

Syntéza dodekakis(5-karboxypentyl)bambus[6]urilu a jeho prekurzorů

Studijní materiál k úloze B2 – Bambusurily – Fanda a nukleofilní acylová substituce

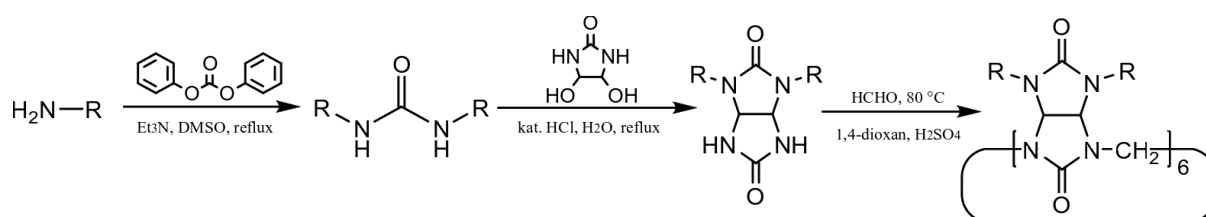
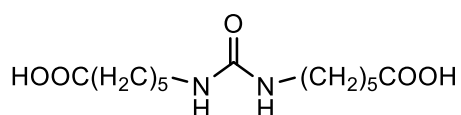


Schéma 1: Syntéza dodekakis(karboxyalkyl)bambus[6]urilu; R = karboxyalkyl

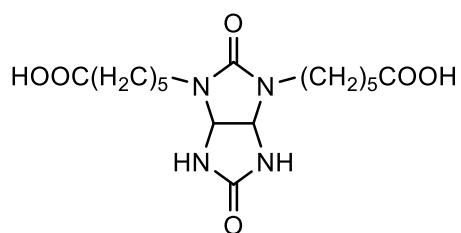
1,3-Bis(5-karboxypentyl)močovina



6-Aminohexanová kyselina (1,26 g) byla smíchána s difenyl-karbonátem (1,00 g) v triethylaminu (2,9 ml) a DMSO (2 ml). Suspenze byla zahřívána k refluxu triethylaminu po dobu 4,5 h. Po zchlazení na laboratorní

teplotu byla reakční směs naředěna solankou (10 ml), vodou (5 ml) a nasyceným roztokem NaHCO_3 (5 ml) a extrahována dichlormethanem (3×15 ml). Vodný roztok byl okyselen 35% HCl na pH 2. Po zchlazení v lednici (4 °C) přes noc byl vysrážený produkt odfiltrován a promyt ledovou vodou (3×5 ml). Po usušení na vzduchu byl produkt promyt diethyletherem (10 ml) a usušen ve vakuu. Byla získána bílá pevná látka v kvantitativním výtěžku (1,35 g). Malé množství triethylammonium chloridu v produktu nemá žádný nepříznivý účinek na následnou reakci.

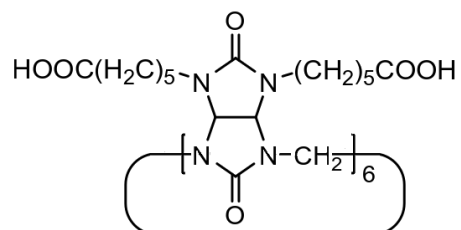
2,4-Bis(5-karboxypentyl)glykoluril



Směs 4,5-dihydroxyimidazolin-2-onu (2,56 g) a 1,3-bis(5-karboxypentyl)močoviny (5,00 g) byla refluxována v H_2O (30 ml), která byla okyselena 35% HCl (0,1 ml). Po 3 h byl ukončen ohřev a z horké reakční směsi bylo filtrací odstraněno malé množství nesubstituovaného glykolurilu. Reakční směs byla ponechána přes noc v lednici, aby se vysrážel produkt. Pevná látka byla

odfiltrována a promyta ledovou vodou (2×10 ml) a acetonem (10 ml). Po usušení ve vakuu byl výtěžek světle žlutého produktu 5,14 g (80 %). Produkt obvykle obsahuje 2-5 % substitovaného hydantoinu, ale může být použit pro makrocyclizaci bez dalšího čištění.

Dodekakis(5-karboxypentyl)bambus[6]uril



Směs 2,4-bis(5-karboxypentyl)glykolurilu (6,00 g) a paraformaldehydu (0,61 g) byla míchána v 1,4-dioxanu (24 ml) při 80 °C. Do teplé směsi byla po 10 min přidána 96% H_2SO_4 (0,7 ml). Reakce byla dále zahřívána a míchána 2,5 h. Po zchlazení na laboratorní teplotu byla směs naředěna 1M KOH (12 ml) a zkoncentrována na rotační vakuové odparce. Olejovitý

materiál byl rozpuštěn v 1M KOH (100 ml), naředěn vodou na objem 300 ml a srážen 1M H₃PO₄ (~100 ml na pH 1-2). Pevný materiál byl odfiltrován a promyt vodou (3×50 ml). Srážení KOH/H₃PO₄ bylo ještě jednou zopakováno. Po druhé filtraci byl produkt promyt vodou (3×50 ml) a po usušení na vzduchu byl promyt diethyletherem (25 ml). Po usušení byla směs (5,60 g) dodekakis(5-karboxypentyl)bambus[6]jurilu a R₈BU[4] (10 %) míchána v acetonu (60 ml) jeden den. Z pevného materiálu se nejprve stane hmota připomínající žvýkačku, ale později ztuhne (velké kousky materiálu byly sonifikovány a rozbity špachtlí). Pevný produkt byl odfiltrován a promyt acetonem (2×10 ml) a diethyletherem (20 ml). Po usušení ve vakuu bílý produkt stále obsahoval R₈BU[4] (4 %). Materiál byl homogenizován mícháním s acetonitrilem (50 ml) a přidáváním vody až do úplného rozpuštění. Roztok byl přefiltrován a odpařen do sucha. Po usušení ve vakuu byl pevný materiál dále míchán v acetonu (60 ml) a další den byl odfiltrován. Po filtraci byl promyt acetonem (2×10 ml) a diethyletherem (20 ml). Po usušení ve vakuu byl získán produkt jako bílá pevná látka (3,84 g, 62 %). ¹H NMR v DMSO-*d*₆ byla určena čistota produktu > 95 %, což odpovídá molekulové hmotnosti ~2395 g mol⁻¹. Příprava byla 2× provedena v menším množství (3,00 g výchozího glykolurilu) za stejných reakčních podmínek. Výtěžky byly (1,87 g, 58 %) a (1,67 g, 52 %). Všechny várky vykazovaly stejné supramolekulární vlastnosti po tom, co byla určena odpovídající molekulární hmotnost. Frakce z promývání acetonem obsahují dodekakis(5-karboxypentyl)bambus[6]juril a R₈BU[4] v poměru přibližně 1:1 a tato směs může být oddělena kolonovou chromatografií (mobilní fáze – THF).

Převzato z článku Havel, V.; Babiak, M.; Šindelář, V.: *Modulation of Bambusuril Anion Affinity in Water. Chemistry – A European Journal*, 2017, 23, 8963-8968, přeloženo z angličtiny, upraveno; <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201701316>