

УДК 547.89 545.737

М.Г. Васильева, М.Г. Горличенко, к.пед.н., С.В. Шевченко, О.Н. Ласовская,  
Э.В. Ганин, д.х.н.

Одесский государственный экологический университет

## СИНТЕЗ КРАУН-ЭФИРОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КРЕМНЕФТОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

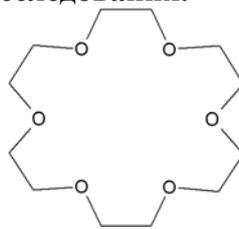
*Инвариантность стабилизации диакватетрафторосиликата 18-краун-6 и синтез комплекса пентафторсилката гидроксония с цис-син-цис-изомером дциклогексано-18-краун-6 при взаимодействии краун-эфиров с растворами диоксида кремния во фтороводородной кислоте выявляют определяющее влияние пространственного строения краун-эфиров на способ комплексообразования.*

**Ключевые слова:** краун-эфиры, кремнефтороводородная кислота, комплексы.

### Введение.

С момента первой публикации Ч. Перерсена (1967 г.) по краун-эфирам – синтетическим макроциклическим полиэфирам получено огромное структурное многообразие этих необычных комплексонов, найдены многочисленные возможные области их практического применения [1]. Одна из таких областей – использование как краун-эфиров, так и соединений включения на их основе при моделировании биоорганических реакций и природных процессов [2]. Конец прошлого и первая декада XXI века демонстрирует подлинный Ренессанс химии краун-эфиров в том числе в направлении поиска удобных методов синтеза краун-эфиров, а также их изучения в плане «структура – свойства», в частности, влияния строения краун-эфиров на результат комплексообразования [3].

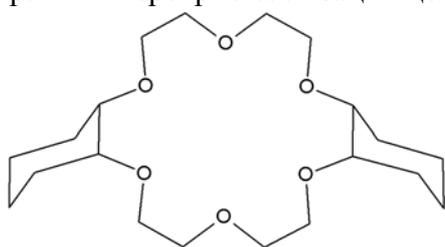
### Материалы и методы их исследования.



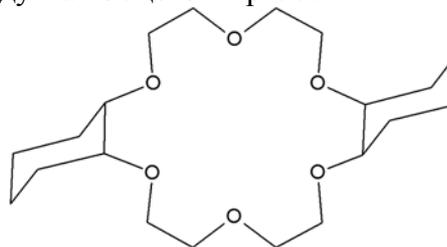
18-К-6

**18-краун-6 (18-К-6).** 3,3 г (0,022 моль) триэтиленгликоля и 4,6 г (0,024 моля) *n*-то-луолсульфохлорида растворяли в 40 мл диоксана и полученный раствор по каплям прибавляли за 1 ч в перемешиваемую суспензию растертой в пудру смеси 5,8 г (0,088 моля) 85%-ного гидроксида калия и 10 г оксида бария (или 7,5 г карбоната калия) в 30 мл диоксана при 40±5°C. Реакционную смесь выдерживали при этой температуре 1 ч, затем нагревали до 65±5°C и в горячем виде фильтровали. Фильтрат упаривали досуха, а полученный белый твердый остаток нагревали при 0,1 мм рт. ст. до 275°C, собирая отгоняющуюся жидкость. К ней добавляли смесь 0,2 г гидроксида натрия и 0,5 г оксида бария, полученную массу нагревали при 0,05 мм рт. ст. до 200°, собирая отгоняющийся 18-краун-6. Выход 1,2—1,3 г (41—46%), т. пл. 38—39°, что соответствует данным работ [1]. Хроматографический контроль чистоты 18-краун-6 осуществляли на приборе ЛХМ-8М (катарометр, 250-275°C, 5 % «Верзамид-900» на

«Инертоне», длина колонки 3 м, скорость гелия 25 мл/мин). Синтез позволяет избежать многократных перекристаллизаций целевого продукта из ацетонитрила.



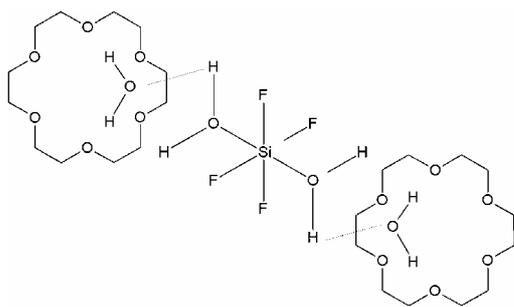
А-ДЦГ-6



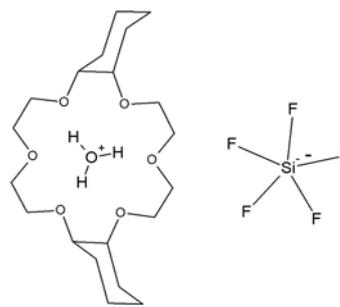
В-ДЦГ-6

**Разделение диастереомеров цис-син-цис- и цис-анти-цис-изомерами дициклогексано-18-краун-6 (А- и В-ДЦГ-6 соответственно).** 20.6 г (0.12 моль) 4-аминобензолсульфамида растворяли при 78 °С в 160 мл этанола, к раствору добавляли 37.2 г (0.1 моль) смеси диастереомеров А- и В-ДЦГ-6, кристаллизовали, затем фильтровали. Выделенные кристаллы комплекса диастереомера В-ДЦГ-6 с 4-аминобензолсульфамидом нагревали с 50 мл 2-пропанола при 82 °С 10 мин, охлаждали до 0 °С, фильтровали, очищенные кристаллы растворяли в 100 мл 5%-ной соляной кислоты при 40 °С и экстрагировали 80 мл хлороформа. Экстракт промывали 100 мл 5%-ной соляной кислоты, затем 2x100 мл воды, хлороформ упаривали, остаток кристаллизовали из 20 мл гексана и получали 18 г (48 %) диастереомера В-ДЦГ-6, т. пл. 69-70 °С. Маточный раствор, оставшийся после фильтрации комплекса, упаривали, добавляли 100 мл хлороформа, фильтровали, фильтрат промывали 100 мл 5%-ной соляной кислоты, 2x100 мл воды, хлороформ упаривали, остаток кристаллизовали из 15 мл диэтилового эфира и получали 12 г (32 %) диастереомера А-ДЦГ-6, т. пл. 61-62 °С.

По литературным данным [1], т. пл. диастереомера В-ДЦГ-6 составляет 69-70 °С, диастереомера А-ДЦГ-6 – 61-62.5 °С. ИК спектры индивидуальных диастереомеров идентичны приведенным в работе [1]. ИК спектры регистрировали на спектрофотометре ИКС 29 в таблетках с бромистым калием. В спектрах ПМР комплексов химические сдвиги ( $\delta$ ) алифатических протонов диастереомеров находятся в области 3,57-3.33 и 1.37-0.90 м. д. Соотношение интенсивностей оксиметиленовых и метиленовых групп протонов А-ДЦГ-6 и В-ДЦГ-6 соответствует приведенным формулам. Спектры ПМР снимали на приборе Tesla BS-467, в дейтероацетоне и трифторуксусной кислоте, внутренний стандарт – ГМДС. ТСХ проводили на пластинах Silufol UV-254 в системе метанол-хлороформ, 1 : 8, с проявлением в УФ свете (для ароматических «гостевых» соединений – гашение) и нингидрином [для аминсоединений – круглые пятна от светло-розового до красного цвета, для диастереомеров А-ДЦГ-6 и В-ДЦГ-6 – удлиненные пятна с Rf 0.41 и 0.49 соответственно]. Синтез исключает использование взрывоопасной хлорной кислоты и перхлоратов тяжелых металлов.



I



II

### Комплексы краун-эфиров с кремнефтороводородной кислотой.

К растворам 264 мг (1 ммоль) 18-К-6, 372 мг (1 ммоль) А- или 372 мг (1 ммоль) В-ДЦГ-6 в 5 мл метанола добавляли 2 г 45%-ной кремнефтороводородной кислоты, добавляли 2 г 48%-ной фтороводородной кислоты. Самопроизвольное испарение смеси проводили при 20°C в тefлоновом эксикаторе над 98%-ной серной кислотой.

Выход комплекса (I) составляет 320 мг (73%), т. пл. 92-94°C (т. пл. 91-92°C [4]); ИК спектр и термогравиграмма полученного нами соединения (I) и описанного в работе [5] идентичны.

Выход комплекса (II) 330 мг (64%), т. пл. 100-102°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3600-3500, 1650 [ $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$ ], 1165-1000 (COC), 875, 785 (SiF). Найдено, %: F 18.39; Si 5.75.  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{F}_5\text{O}_7\text{Si}$ . Вычислено, %: F 18.78; Si 5.49. Потеря комплексом (II) при термодеструкции фрагментов  $\text{H}_3\text{OSiF}_5$  с переходом их в газовую фазу происходит в интервале температур 80–145 °C и сопровождается эндотермическим эффектом.

ИК спектры зарегистрированы на приборе Specord M-80 в вазелиновом масле, стекла KPS-5. Термогравиграммы комплексов (I) и (II) записаны на дериватографе QD-1000 в интервале температур 20–500 °C, чувствительность записи ДТА и ДТГ – 1/5 от максимальной, скорость нагрева 10 град/мин, навески 120 и 30 мг соответственно. ТСХ проводили на пластинах Silufol с элюированием смесью метанол—хлороформ, 1:5, проявление нингидрином. Комплексы (I) и (II) при ТСХ разлагаются на компоненты со значениями  $R_f$  0 (красные пятна кремнийфторидов) ~ 0.53 и 0.70 (белые пятна краун-эфиров) соответственно.

По данным рентгеноструктурного анализа уточненная (при 200 К) кристаллическая структура (I) соединения  $\text{SiF}_4 \cdot 18\text{K}6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  представляет собой молекулярный комплекс [(*транс*- $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) •  $8\text{K}6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], в котором молекулы воды и *транс*- $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  связаны между собой и молекулами краун-эфира в полимерную цепь системой водородных связей  $\text{OH} \dots \text{O}$ .

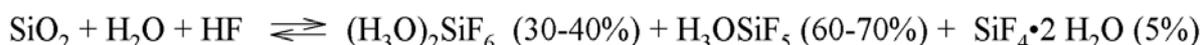
Структура комплекса (II) образована из катионов [А-ДЦГ-6 •  $\text{H}_3\text{O}^+$ ] и анионов  $\text{SiF}_5^-$ , связанных электростатическими взаимодействиями, В катионе реализуются три Н-связи типа  $\text{OH} \dots \text{O}$  между ионом  $\text{H}_3\text{O}^+$  и каждым вторым атомом кислорода А-ДЦГ-6. Тригонально-бипирамидальный анион  $\text{SiF}_5^-$  разупорядочен: атом кремния занимает одну, а атомы фтора – две равновероятные позиции.

SIF – файлы, исчерпывающе описывающие структуры: (I) – YORRIG, YORRIG01 и (II) – LITNAD депонированы в Cambridge Crystallographic Data Centre < <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/deposit/> >.

Авторы признательны Ю.А. Симонову и М.С. Фонарь (Кишинев, Молдова) за помощь в расшифровке структур.

### Результаты исследования и их анализ.

Взаимодействие тетрафторида кремния в присутствии влаги воздуха 18-краун-6 (18-К-6), *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомерами дициклогексано-18-краун-6 (А- и В-ДЦГ-6 соответственно) было исследовано в работе [4]. В работе [5] в атмосфере воздуха изучены аналогичные реакции 45%-ной кремнефтороводородной кислоты, представляющей собой лабильную, равновесную смесь [6]  $\text{SiF}_6^{2+}$  (30-40%),  $\text{SiF}_5^-$  (60-70%),  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5%). Схематично:



В этих случаях лишь 18-краун-6 образует нейтральный молекулярный комплекс состава [(*транс*- $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) •  $18\text{K}6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] (I).

Для выявления возможности связывания в комплекс 18-членными кислородсодержащими краун-эфирами лабильных форм гексакоординированных фторидов кремния и выяснения влияния строения краун-эфира на характер их

стабилизации мы провели взаимодействие 18-К-6, А-, В-ДЦГ-6 и 45%-ной кремнефтороводородной кислоты с повышением атомарного соотношения фтора к кремнию добавлением избытка фтороводородной кислоты. Реакционные смеси сконцентрировали в «активной» атмосфере (тефлоновый эксикатор с серной кислотой, поглощающей в первую очередь воду).

Из 18-К-6 получен тот же комплекс (I), В-ДЦГ-6 во взаимодействие не вступил, с А-ДЦГ-6 аналогично борному [7] выделен ионный комплекс состава  $\{[A\text{-ДЦГ-6}\cdot\text{H}_3\text{O}]^+ \text{SiF}_5^-\}$  (II). Получение того же продукта (I), что и в работах [4,5], и образование нового комплекса (II) с А-ДЦГ-6 подтверждают существенное влияние пространственного окружения электронодонорной макроциклической полости «хозяина», отмеченное в работе [8], и топологической соразмерности компонентов [9] при образовании комплексов типа «гость–хозяин».

Видно, что комплекс (I), на основе пространственно не затрудненного 18-К-6 образуется вне зависимости от окружающей атмосферы, а комплекс (II) лишь в «активной» атмосфере, поглощающей воду.

В рамках моделей самоорганизации естественных равновесных систем [2,3] образование комплекса (II) иллюстрирует то, что катион гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) может быть стабилизирован водородными связями «тесной» стороной А-ДЦГ-6 в соединении включения из обратимой равновесной «гостевой» системы –  $\text{SiF}_6^{2-}$  (30-40%),  $\text{SiF}_5^-$  (60-70%),  $\text{SiF}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5%) – в «засушливой» атмосфере. Результаты могут быть учтены в качестве химической основы при моделировании природных взаимодействий кислотных жидких фаз с большими протоноакцепторными полостями.

#### **Выводы:**

Исследования подтверждают инвариантность стабилизации катиона гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) водородными связями А-ДЦГ-6 в соединении включения в систему «гость-хозяин».

Перспективой дальнейшего исследования в данном направлении есть использование в качестве химической основы при моделировании природных взаимодействий кислотных жидких фаз с протоноакцепторными полостями больших размеров.

### **Список литературы**

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. – М.: Мир, 1986. – 363 с.
2. Химия комплексов «гость-хозяин» / под. ред. Ф. Фегтле, Э. Вебера. – М.: Мир, 1988. – 512 с.
3. *Comprehensive supramolecular chemistry* / eds.: J-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Wogtle, Oxford – New York – Tokyo: Pergamon, 1996. – Vol. 1-11.
4. Simonov Y.A., Ganin E.V., Dvorkin A.A., et al. Stabilization of silicon tetrafluoride by crown ether complexation. Crystal and molecular structure of the host:guest complex 1:1:2 between trans-tetrafluorobis(aqua)silicon, 18-crown-6 and water // *Supramol. Chem.* – 1994. – Vol. 3. – P. 185-189.
5. Gel'mbol'dt, V. O., Ganin, E. V., Simonov, et al. Specific solvation of silicon diaquatetrafluoro complex with crown ethers in fluorosilicic acid solutions // *Russ. J. Coord. Chem.* – 1995. – Vol. 21, No 3. – P.173-180.

6. Буслаев Ю.А., Петросянц С.П. О составе фторокомплексов алюминия и кремнефтороводородной кислоты в водных растворах // Коорд. химия. – 1979. – Т.5, № 2. – С.163-170.
7. Gel'mbol'dt, V. O., Ganin, E. V., Simonov, Yu. A., et al. Synthesis, crystal and molecular structure of a hydroxonium tetrafluoroborate complex with the cis-syn-cis isomer of dicyclohexane-18-crown-6 // Zh. Neorg. Khim. – 1995. – Vol. 40, No 4. – P. 594-600.
8. Ganin, E. V., Makarov, V. F., Kotlyar, S. A., Luk'yanenko, N. G. Isolation and separation of cis-syn-cis and cis-anti-cis diastereomers of dicyclohexano-18-crown-6 complexes with organic NH-acids // Zh. Obshch. Khim. – 1988. – Vol. 58, No 6. – P. 1309-1313.
9. Simonov, Yu. A., Ganin, E. V., Fonar, M. S., et al. Crystal and molecular structure of a 1:2 complex of cis-anti-cis diastereomer of dicyclohexano-18-crown-6 with 4-acetylaminobenzenesulfamide // Zh. Strukt. Khim. – 1990. – Vol. 31, No 4. – P. 106-110.

**Синтез краун-етерів і їхня взаємодія з кремнійфлуороводневою кислотою**

**Васильєва М.Г., Горличенко М.Г., Шевченко С.В., Ласовська О.М., Ганин Е.В.**

*Інваріантність стабілізації діакватетрафлуоросилікату 18-краун-6 і синтез комплексу пентафлуоросилікату гідроксонію з цис-син-цис-ізомером дициклогексано-18-краун-6 при взаємодії краун-етерів з розчинами діоксиду кремнію в флуороводневій кислоті виявляють визначальний вплив просторової будови краун-етерів на спосіб комплексоутворення.*

**Ключові слова:** краун-етери, кремнійфлуороводнева кислота, комплекси.

**Synthesis of crown-ethers and their interaction with fluorosilicic acid**

**Vasileva M.G., Gorlichenko M.G., Shevchenko S.V., Lasovskaya O.N., Ganin E.V.**

*Invariance of stabilization diaquafluorosilicate by 18-crown-6 and synthesis of a complex pentafluorosilicate of hydroxonium with cis-syn-cis isomer dicyclohexane-18-crown-6 at interaction of crown-ethers with solutions of dioxide of silicon in fluorhydric acid reveal dominant influence of a spatial constitution of crown-ethers on an expedient of a complexing.*

**Key words:** crown-ethers, fluorosilicic acid, complexes.