

СЕЛЕКТИВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАУН-ЭФИРОВ С ФТОРОКОМПЛЕКСНЫМИ КИСЛОТАМИ БОРА, КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ, ОЛОВА И СУРЬМЫ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

Природа протонодопорных молекул, стабилизированных в кристаллические комплексы краун-эфиром из равновесных водных растворов фторидов бора, кремния, германия, олова, контролируется строением краун-эфиров.

Ключевые слова: краун-эфир, фторокомплексные кислоты, комплексы.

Введение.

В работе [1] показано, что в нормальных условиях контакт катионов металлов (матриц) с окисью этилена приводит к ее циклоолигомеризации с селективным образованием краун-эфиров в составе кристаллических комплексов. В качестве матриц используют также катион гидроксония $[H_3O]^+$ [2] и нейтральную форму воды – H_2O [3]. Возможность функциональной перестановки элементов пары катион краун-эфир не рассматривалась.

Материалы и методы их исследования.

Все исходные соединения использовали в виде коммерческих образцов (фирм: Acros, Aldrich) без дополнительной очистки.

ИК спектры зарегистрированы на приборе Specord IR-75 в вазелиновом масле, стекла KRS-5. Термогравиметрические комплексы (II–V, VIa, VIII) записаны на дериватографе (QD-102 в температурном интервале 20–500°C, чувствительность записи ДТА и ДТГ – 1/5 от максимальной, скорость нагрева 10 град/мин, платиновые тигли, навески 80–130 мг. Анализ методом ТСХ проводили на пластинах Silufol с элюированием смесью метанол–хлороформ, 1:5, проявление нингидрином. Комплексы при анализе методом ТСХ разлагаются на компоненты со значениями R_f 0 (красно-бурые пятна «гостевых» фторидов) и 0.53, 0.70, 0.82 (белые пятна 18-K-6, А-ДЦГ-6, В-ДЦГ-6) соответственно.

К 264 мг 18-K-6, 372 мг В- или 372 мг А-ДЦГ-6 добавляли соответственно 0.8, 1.5 и 1.5 мл эфира трифторида бора. Смеси оставляли при 20°C в не защищенной от влаги атмосфере. Образовавшиеся кристаллы комплексов (II, III, VIII) отделяли и перекристаллизовывали. Выходы комплексов составляют: (II) – 350 мг (74%), т. пл. 73–75 °C (из этилацетата); (III) – 370 мг (68%), т. пл. 138–139°C (из этилацетата), т. пл. 137–139°C [4]; (VIII) – 450 мг (83%), т. пл. 139–140°C (из смеси ацетон–гексан).

Взаимодействие 264 мг 18-K-6 и 1.5 мл эфира трифторида бора в условиях синтеза ионного комплекса (VIII) [5] при 126°C дает нейтральный комплекс (II) с выходом 330 мг (70%). ИК спектры и термогравиметрические полученные нами соединений (II, III, VIII) и описанных в работах [4–6] идентичны.

К раствору 264 мг 18-K-6 в 10 мл метанола добавляли растворы 105 мг диоксида германия, 179 мг трифторида сурьмы или 195 мг тетрафторида олова в 5, 2 и 2 мл 50%-ной фтористоводородной кислоты соответственно. Полученные смеси оставляли самопроизвольно кристаллизоваться при 20°C: в первом случае – в эксикаторе над 98%-ной серной кислотой, в остальных – на воздухе. Выход комплекса (IV) составлял 460 мг (95%), т. пл. 199–200°C (т. пл. 198–199°C [7]), комплекса (У1а) – 350 мг (84%), т. пл. 215–216°C (т. пл. 215–216°C [8]); ИК спектры и термогравиметрические полученные нами соединений (IV, VIa) и описанных в работах [7, 8] идентичны. Выход комплекса

(V) 410 мг (77%), т. пл. 65–67°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400–3250, 1640 [$\delta(\text{H}_2\text{O})$], 1165–1100 (COC). Найдено, %: С 26.91; Н 6.22; F 15.32. $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{F}_4\text{O}_{10}\text{Sn}$. Вычислено, %: С 27.14; Н 6.07; F 15.06. Потеря комплексом (V) 2 молей внешнесферной воды с переходом ее в газовую фазу происходит в интервале температур 65–90°C и сопровождается эндотермическим эффектом.

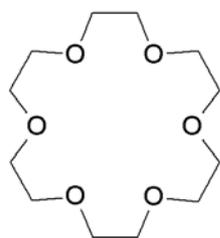
Результаты исследования и их анализ.

В работе [1] показано, что в нормальных условиях контакт катионов металлов (матриц) с окисью этилена приводит к ее олигомеризации с селективным образованием краун-эфиров в составе кристаллических комплексов. В качестве матриц используют также катион гидроксония $[\text{H}_3\text{O}]^+$ [2,3] и нейтральную форму воды – H_2O [4,9,10]. Возможность функциональной перестановки элементов пары катион краун-эфир не рассматривалась.

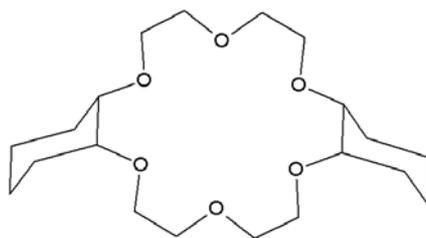
Для выявления возможности применения краун-эфиров («хозяев») в качестве матриц для селективной стабилизации протонодонорных молекул («гостей») в составе комплексов «гость–хозяин» [11] мы использовали гидролитически нестабильные фториды ряда *p*-элементов, генерирующих в присутствии воды равновесные смеси нейтральных и заряженных двух- и трех-протонодонорных «гостевых» молекул соответственно [12], способных к образованию кристаллических молекулярных комплексов с краун-эфирами [13]. В работе [14] установлено, что характер стабилизации «гостевых» компонентов из равновесного водного раствора тетра-, пента- и гексафторидов кремния (кремнийфтороводородной кислоты) в составе кристаллических молекулярных комплексов (I) [14–16], (VII) [14] контролируется строением кислородсодержащих краун-эфиров. Этот вывод подтверждается взаимодействием этих же краун-эфиров (18-К-6, А- и В-ДЦГ-6) с эфиром трифторида бора, последовательно генерирующим в присутствии влаги воздуха следующие протонодонорные компоненты: $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{O}^+ [\text{BF}_4]^-$, H_3BO_3 [12]. Так, согласно данным работы [14], краун-эфиры 18-К-6 и В-ДЦГ-6, имеющие эквивалентно стерически-экранированные стороны плоскости гетероцикла, стабилизируют нейтральный гидрат трифторида бора с образованием комплексов (II) [6], (III) [4], а неэквивалентно стерически-экранированная полость гетероцикла А-ДЦГ-6 «тесной» стороной связывает в комплекс тетрафтороборат гидроксония, образуя комплекс (VIII) [5]. Инвариантность образования комплексов (II, VIII) при 20 и 100°C дополнительно подтверждает вывод работы [14]. Зависимость имеет более общий характер, что подтверждается данными о составе и строении продукта взаимодействия 18-К-6 с равновесным водным раствором тетра-, пента- и гексафторидов германия (раствором диоксида германия в 50%-ной фтороводородной кислоте) [соединение (IV)] [7] и согласуется с результатами, полученными при взаимодействии названного краун-эфира с раствором тетрафторида олова во фтороводородной кислоте [комплекс (V)]. Видно, что комплексы (IV, V) являются полными аналогами диакватетрафторсиликатного комплекса (I). Отметим, что германатный комплекс (IV) аналогично силикатному комплексу (I) получается как при самопроизвольном испарении реакционной смеси 18-К-6 с раствором диоксида германия во фтороводородной кислоте при нормальных условиях по методике [7], так и при повышении атомарного соотношения фтора к германию добавлением в реакционную смесь избытка фтороводородной кислоты с последующим ее концентрированием. Гидролитически более стабильный трифторид сурьмы при взаимодействии с кислородсодержащими краун-эфирами не претерпевает существенных изменений и как в метаноле [8], так и в 50%-ной фтороводородной кислоте дает негидратные комплексы (VIa–в). Ниже приведено строение исследованных комплексов «гость–хозяин».

Нейтральные комплексы. $[\text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 18\text{-К-6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (I) [14-16], $[(\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \cdot 18\text{-К-6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (II) [6], $[(\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{В-ДЦГ-6}]$ (III) [4], $[\text{GeF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 18\text{-К-6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (IV) [7], $[\text{SnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 18\text{-К-6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (V), $[\text{SbF}_3\text{КЭ}]$ (VIa–В) [8] (КЭ = 18-К-6 (а), А-ДЦГ-6 · CH₃OH (б), В-ДЦГ-6 (в)).

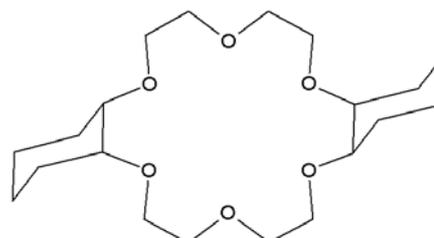
Ионные комплексы. $\{[\text{А-ДЦГ-6} \cdot \text{H}_3\text{O}]^+ [\text{SiF}_5]^- \}$ (VII) [14], $\{[\text{А-ДЦГ-6} \cdot \text{H}_3\text{O}]^+ [\text{BF}_4]^- \}$ (VIII) [5], $\{[\text{А18-К-6Н} \cdot \text{H}_2\text{O}]^+ [\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^- \cdot \text{H}_2\text{O} \}$ (IX) [17], $\{[\text{ДА18-К-6Н}_2]^{2+} [\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-} \}$ (X) [17], $\{[\text{ДА15-К-5Н}_2]^{2+} [\text{SiF}_6]^{2-} \}$ (XI) [18], $\{[\text{ДА18-К-6Н}_2]^{2+} [\text{GeF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-} \}$ (XII) [7].



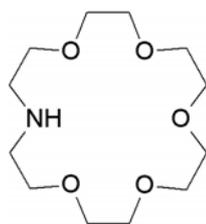
18-К-6



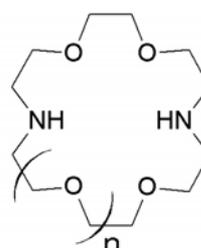
А-ДЦГ-6



В-ДЦГ-6



А18-К-6Н



ДА15-К-5
ДА18-К-6

18-К-6 – 18-краун-6, А-ДЦГ-6 – *цис-син-цис*-изомер дициклогексано-18-краун-6, В-ДЦГ-6 – *цис-анти-цис*-изомер дициклогексано-18-краун-6, А18-К-6 – аза-18-краун-6, ДА15-К-5 – диаза-15-краун-5 ($n = 1$), ДА18-К-6 – диаза-18-краун-6 ($n = 2$).

Наличие в азкараун-эфирах основного атома азота предопределяет его протонирование в рассматриваемых взаимодействиях и стабилизацию «гостевой» компоненты в комплексы «гость–хозяин» в ионной форме. Однако и в этих случаях прослеживается контролирующее влияние строения полости краун-эфира в выборе протонодонорной «гостевой» молекулы. Так, при взаимодействии 45%-ной кремнийфтороводородной кислоты с А18-К-6, ДА18-К-6 и ДА15-К-5 в первых двух случаях в комплексе «гость–хозяин» стабилизированы аквапентафторосиликатные анионы – комплексы (IX, X) [17], в последнем – гексафторосиликатный анион – соединение (XI) [18]. Это дополнительно подтверждается стабилизацией ДА18-К-6 аквапентафторогерманатного аниона из раствора диоксида германия во фтористоводородной кислоте в составе комплекса «гость–хозяин» (XII) [7], изоструктурного кремниевому комплексу (X) [17].

Изложенное подчеркивает детерминирующую, матричную роль строения краун-эфиров при взаимодействии с равновесными водными растворами перечисленных фторидов р-элементов с образованием комплексов «гость–хозяин». Видно, что по критерию «стабилизация аниона» комплексы (VII, VIII) демонстрируют то, что шесть малоосновных простых эфирных групп, структурно организованных макроциклической полостью А-ДЦГ-6 (в присутствии воды), функционально аналогичны высокоосновному атому азота в азкараун-эфирах (А18-К-6 и ДА18-К-6). В рамках принятой концепции моделирования краун-эфирами макрополостей природных

молекул [11] стабилизация нейтральной, гидратной воды [комплексы (I–V)] и катиона гидроксония [соединения (VII, VIII)] из растворов, содержащих альтернативные ее формы, подчеркивает контролирующее влияние молекулярных макрополостей на механизм вовлечения заряженных и нейтральных форм воды в природные процессы.

Вывод

Принципиальная допустимость функциональных перестановок элементов пары краун-эфир – катион, т.е. использования их как в виде матриц, так и продуктов синтеза, позволяет рассматривать пару в качестве возможной перспективы химической основы моделирования механизмов последовательных самоорганизационных темплатных превращений, в том числе поведение воды: $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{O}^+$ при контакте равновесных кислых растворов с природными полостями.

Список литературы

1. Dale J., Daasvatn K. Selective preparation of cation-complexing cyclic oligoethers from ethylene oxide by a template effect // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1976. – N 8. – P.295-296.
2. Яцимирский К. Б., Кольчинский А. Г., Павлищук В.В., Таланова Г.Г. Синтез макроциклических соединений. – Киев: Наукова думка, 1987. – 280 с.
3. Simonov Y.A., Fonari M.S., Ganin E.V. et al. Crystal structure of the molecular complex between water and 18,19-benz-1,16-diaza-4,7,10,13-tetraoxacycloeicosa-17,20-dione // Supramolec. Chem. – 1996. – V.7. – P.101-105.
4. Fonari M.S., Simonov Yu.A., Ganin E.V. et al. Trifluoride boron hydrates: Stabilization by the crown ethers // Crystallography of Supramolecul Compounds. A NATO Advanced Study Institute. Erice, 1995. – P.104
5. Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В., Симонов Ю.А. и др. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура комплекса тетрафторобората гидроксония с цис-син-цис-изомером дициклогексано-18-краун-6 // Журн. неорганич. химии. – 1995. – Т.40, № 4. – С. 594-600.
6. Симонов Ю.А., Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В., и др. Новый пример стабилизации аквакомплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в соединении типа “гость-хозяин” $[(\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \cdot 18\text{-краун-6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ // Коорд. хим. – 1995. – Т. 21, № 10. – С. 760-765.
7. Gelmboldt V.O., Ganin E.V., Ostapchuk L.V., et al. Stabilization of Germanium (IV) aquafluorocompounds in host-guest type complexes with crown ethers. Synthesis, crystal structure and IR spectra of the complexes $[(\text{GeF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{-1,10-diaza-18-crown-6}]$ and $[(\text{trans-GeF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 18\text{-crown-6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ // J. Inclusion Phenomena. – 1996. – V. 24. – P. 287-299.
8. Lipkowski J., Fonar' M.S., Kravtsou V.Ch., et al. Antimonu (III) fluoride: inclusion complexes with crown-ethers // J. Chem. Cryst. – 1996. – V. 26, N 12. – P. 823-833.
9. Аникин В.Ф., Ганин Э.В., Розынов Б.В. и др. Об особенностях взаимодействия N,N'-замещенных дифталимида с аминами // Химия гетероцикл. соединений. – 1982. – № 2. – С. 246-249.
10. Simonov Y.A., Fonar' M.S., Ganin E.V., et al. Crystal structure of the 1:1 molecular complex between water and 18,19-benz-1,16-diaza-4,7,10,13-tetraoxacycloeicosa-17,20-dione // Supramol. Chem. – 1996. – V. 7. – P. 101-105.
11. Химия комплексов «гость-хозяин» / под. ред. Ф. Фегтле, Э. Вебера. – М.: Мир, 1988. – 512 с.
12. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. – М.: Изд. МХТИ, 1990. – 161 с.
13. Ганин Э.В. Комплексы краун-эфиров "гость-хозяин". Требования к протонодонорной молекуле // Журн. общей химии. – 1997. – Т. 67, № 6. – С. 891-892.

14. Ганин Э.В. Взаимодействие 18-членных краун-эфиров с кремнефтористоводородной кислотой // Журн. общей химии. – 1997. – Т.67, № 6. – С. 889-890.
15. Simonov Y.A., Ganin E.V., Dvorkin A.A., et al. Stabilization of silicon tetrafluoride by crown ether complexation. Crystal and molecular structure of host:guest complex 1:1:2 between *trans*-tetrafluoro-bis(aqua)silicon, 18-crown-6, and water // Supramolec. Chem. – 1994. – V.3. – P.185-189.
16. Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В., Симонов Ю.А., и др. Специфическая сольватация диаквотетрафторокомплекса кремния краун-эфирами в растворах кремнефтороводородной кислоты // Коорд. хим. – 1995. – Т.21, № 3. – С. 183-190.
17. Гельмбольдт В.О., Симонов Ю.А., Ганин Э.В., и др. Первый пример стабилизации аквопентафторосиликатного аниона в комплексах типа "гость-хозяин" на основе азакраун-эфиров // Коорд. химия. – 1996. – Т.22, № 1. – С.21-32.
18. Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В., Остапчук Л.В., и др. Синтез, кристаллическая структура и колебательные спектры гексафторосиликата дипротонированного диаза-15-краун-5 // Журн. неорганич. химии. – 1996. – Т.41, № 6. – С.1041-1046.

Селективні взаємодії краун-етерів із фторокомплексними кислотами бора, кремнію, германія, олова й сурми в присутності води.

Васильєва М.Г., Герасименко Г.І., Шевченко В.Ф., Ганін Е.В.

Природа протонодопорних молекул, стабілізованих у кристалічні комплекси краун-етерами з рівноважних водяних розчинів флуоридів бора, кремнію, германія, олова, контролюється будовою краун-етерів.

Ключові слова: краун-етери, флуорокомплексні кислоти, комплекси.

Selective interactions of crown-ethers with a acids of fluorinecomplex of boron, silicon, germanium, tin and antimony at the presence of water.

Vasileva M.G., Gerasimenko G.I., Shevchenko V.F., Ganin E.V.

The structure of protonodonor molucas stabilized in crystalline complexes by crown-ethers from equilibrium water solutions of fluorides of boron, silicon, germanium, tin, is determined by a structure of crown-ethers.

Key words: crown-ethers, acids of fluorinecomplex, complexes.