

УДК 547.898.1 + 542.61

СИНТЕЗ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСАТИАКРАУН-ЭФИРОВ ИЗ АЛЛИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

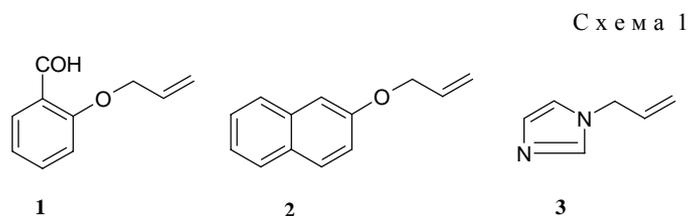
Э.В. Рахманов, А.В. Хорошутин, А.А. Бобылева, Е.В. Луковская, А.В. Анисимов,
А.А. Абрамов

(кафедра химии нефти и органического катализа, кафедра радиохимии)

Взаимодействием 2-(2,3-дибромпропилокси)бензальдегида, 2-(2,3-дибромпропилокси)нафталина, полученных бромированием соответствующих аллиловых эфиров, с 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктанолом синтезированы замещенные 12-членные диоксатиакраун-эфиры. При реакции 2-(2,3-дибромпропилокси)имидазола с тем же дитиолом выделен только 1,8,11,18-тетраокса-4,5,14,15-тетратиаэйкозан – продукт дегидроциклодимеризации исходного дитиола. Двадцатичленный макроцикл преимущественно извлекает катион Ag(I) из пикратного раствора, а 12-членный – из растворов азотной кислоты и нитрата натрия.

Открытие уникальных комплексообразующих свойств краун-эфиров и их гетероаналогов – одно из крупных достижений современной органической химии, положившее начало многочисленным исследованиям, в результате которых появилась новая область – супрамолекулярная химия. На свойства макроциклических лигандов, помимо их размера и типа входящих в них гетероатомов (O, S, N, Se, P, Te), значительное воздействие оказывает характер функциональных групп, связанных непосредственно с макроциклом или находящихся на периферии фрагментов, присоединенных к основе макролиганда различными способами. Наиболее часто используемым методом получения замещенных оксатиакраун-эфиров является макроциклизация содержащих различные заместители исходных реагентов: α, ω – олигоэтилендитиолов, диолов, дитиолатов и дигалогенидов [1–7].

В настоящей работе сделана попытка синтезировать новые замещенные оксатиакраун-эфиры, в том числе содержащие формильную группу в ароматическом фрагменте, на основе аллилароматических соединений. Наличие функциональных групп в краун-эфире создает предпосылки для последующего целенаправленного модифицирования макролиганда и создания селективных хромогенных и фотохромных реагентов и активных экстрагентов ионов тяжелых и переходных металлов. В качестве исходных соединений были выбраны 2-(аллилокси)бензальдегид (1), 2-аллилоксинафталин (2) и N-аллилимидазол (3) (схема 1).



Последний является коммерческим реактивом, а соединения (1) и (2) получали соответственно из салицилового альдегида и β -нафтола в результате их взаимодействия с аллилбромидом.

Непредельные соединения (1)–(3) бромировали диоксандибромидом в хлористом метиле при -50° . Циклизацию полученных дибромидов (4)–(6) проводили взаимодействием с биснуклеофилом (коммерческим 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктаном) по методу [8], применяя в качестве темплатного реагента карбонат лития (схема 2).

Выход оксатиакрауна (7) составил 12%, а соединения (8) – 20%. В обоих случаях реакция сопровождалась по данным масс-спектрометрии дегидробромированием исходных дибромидов с образованием бромвиниловых эфиров (9) и (10) (схема 3).

При циклизации (2,3-дибромпропил)имидазола (6) образование целевого оксатиакрауна (11) наблюдалось лишь в незначительной степени (~1%). Основным продуктом оказался 20-членный макроцикл (12), образовавшийся, по-видимому, в результате дегидроциклодимеризации исходного дитиола (схема 4). Следует отметить, что оксатиакраун

Схема 2

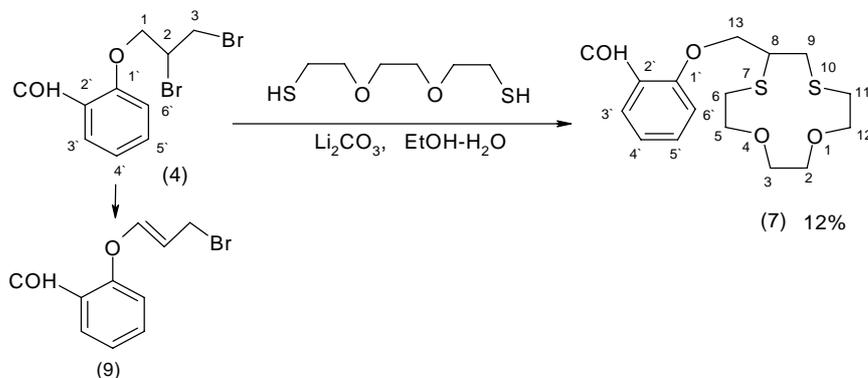


Схема 3

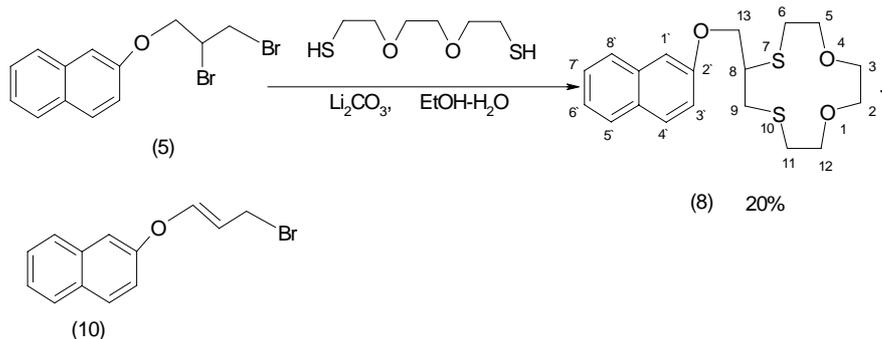
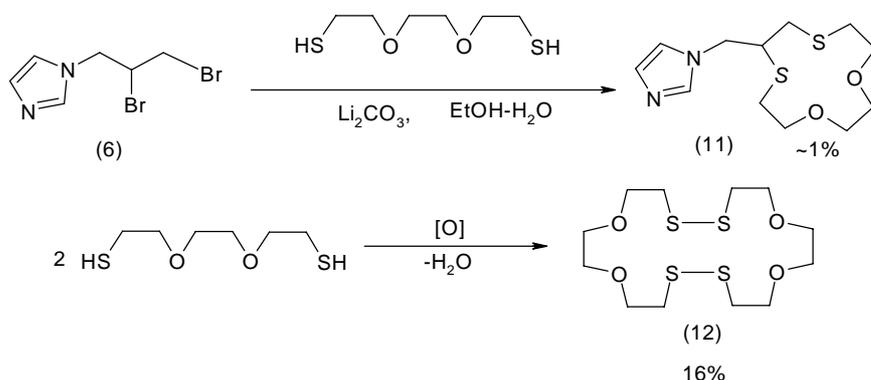


Схема 4



(12) был обнаружен и среди продуктов реакции при синтезе краунов (7) и (8).

Полученные оксатиакрауны (7), (8) и (12) выделяли хроматографированием на колонке с силикагелем, их строение устанавливали методами масс-спектрометрии ЯМР ¹H и ¹³C.

В масс-спектрах макроциклов (7) и (8) были обнаружены пики молекулярных ионов со значениями *m/z*, равными 342 и 364. На схеме представлены основные направления распада соединений (7) и (8) под действием электронного удара, подтверждающие их

строение (схема 5). Строение 20-членного тетраиатетраоксакраун-эфира (12) также доказано спектральными методами. В масс-спектре соединения (12) были обнаружены пик молекулярного иона со значением *m/z*, равным 360 и пики ионов со значениями *m/z*, равными 301, 212, 180, 124 и 103, образование которых можно объяснить следующей схемой распада (схема 6). Данные спектров ЯМР ¹³C и ¹H соединений (7), (8) и (12) приведены ниже.

Экстракция является наиболее распространенным способом выделения и концентрирования радио-

Схема 5

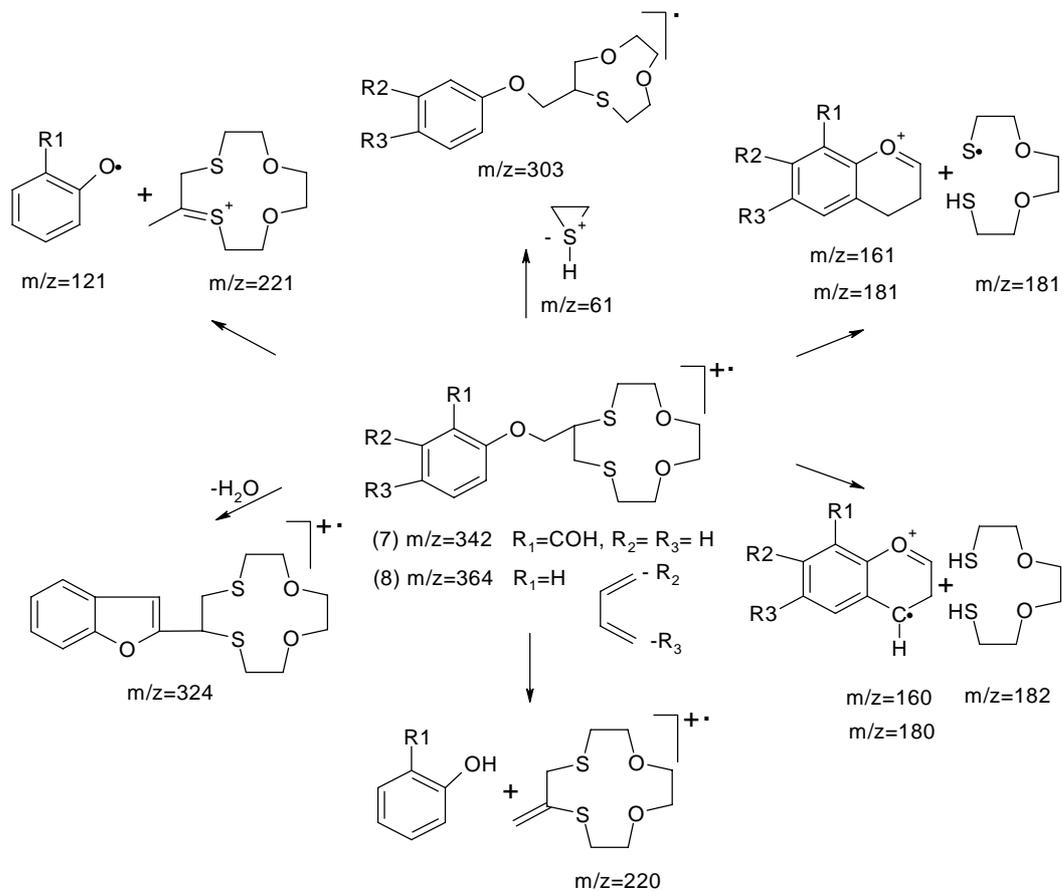
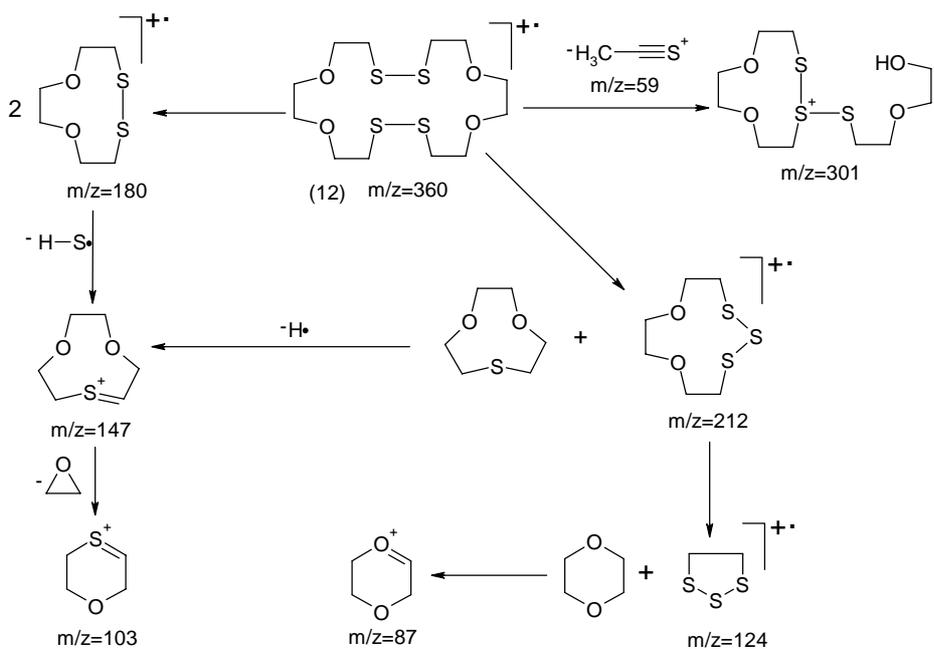
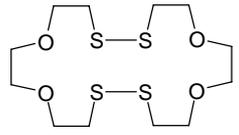
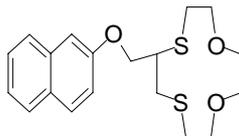


Схема 6



Коэффициенты распределения Ag(I) при экстракции оксатиакраун-эфирами (8) и (11), растворенными в хлороформе

Состав водной фазы Экстрагент	Концентрация, М					
	HNO ₃		NaNO ₃		LiPi	
	1	3	3	5	3,84·10 ⁻³	10 ⁻²
 (12)	0,32	0,52	2,85	–	5,85	–
 (8)	280	150	100	–	5,25	–

нуклидов как при переработке ядерного горючего, так и при концентрировании осколочных изотопов из различных объектов окружающей среды. Для экстракционного выделения радионуклидов используются различные органические соединения, в том числе и макроциклические лиганды. Среди последних в качестве экстрагентов наиболее подробно изучены кислородсодержащие краун-эфиры, содержащие 4, 5, 6 и 8 атомов кислорода, оксааза- и азакраун-эфиры, меньше данных по серосодержащим макроциклам [9, 10].

В соответствии с концепцией Пирсона [11], кислородсодержащие краун-эфиры относятся к так называемым “жестким” лигандам, тиакраун-эфиры – к “мягким”, а азакраун-эфиры занимают промежуточное положение. В случае макроциклов, содержащих различные гетероатомы, такое отнесение сделать сложнее.

С тех же позиций можно классифицировать катионы металлов и противоионы. Так, катионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также нитрат-анион считаются “жесткими”, а катионы переходных металлов и пикрат-анион – “мягкими”.

Синтезированные в настоящей работе оксатиакраун-соединения (8) и (11) содержат в макроцикле атомы кислорода и атомы серы, поэтому следует ожидать, что они могут занимать, в соответствии с концепцией Пирсона, промежуточное положение между “мягкими” и “жесткими” лигандами. Для изучения

их способности к комплексообразованию был выбран “мягкий” катион серебра (I).

Экстракцию проводили из растворов азотной кислоты, пикрата лития (LiPi) и нитрата натрия. Как было показано ранее [12], литий в данных условиях не является конкурентом серебра. Использование литиевой соли, а не самой пикриновой кислоты является предпочтительным, так как соль практически не диссоциирует в водном растворе, поставляя в качестве противоиона пикрат-анион.

Коэффициент распределения определяли радиометрически как отношение регистрируемой активности в органической фазе к регистрируемой активности в водной фазе (за вычетом фона):

$$D = I_{(o)} / I_{(в)}.$$

В таблице приведены значения коэффициентов распределения Ag(I) при его экстракции из водных растворов разного состава.

Из полученных данных видно, что макроцикл (12), содержащий 4 атома серы и 4 атома кислорода, привлекает катион Ag(I) преимущественно из пикратного раствора. Это может свидетельствовать о том, что наличие атомов серы в гетероцикле способствует извлечению “мягкого” катиона Ag(I) из раствора с “мягким” пикрат-анионом и в первом приближении находится в соответствии с концепцией Пирсона и

экспериментальными данными, полученными ранее [10]. В случае использования краун-эфира (8), в макроцикле которого имеется два атома серы и два – кислорода, наблюдается обратная зависимость – катион серебра (I) извлекается преимущественно из растворов азотной кислоты и нитрата натрия. Возможно, такое поведение краун-эфира (8) обусловлено наличием третьего эфирного атома кислорода на периферии макроцикла.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “*Varian XR-400*” с рабочей частотой 400 МГц. Использовали 25% растворы образцов в дейтерохлороформе. В качестве внутреннего стандарта применяли гексаметилдисилоксан (ГМДС). Спектры ЯМР ^{13}C для 30–50% растворов образцов в дейтерохлороформе регистрировали на спектрометре “*Varian XR-400*” с рабочей частотой 100 МГц. Химические сдвиги ^{13}C измеряли относительно хлороформа.

Хроматомасс-спектрометрический анализ проводили на приборе “*Finnigan MAT 112S*” в режиме электронного удара при энергии ионизирующих электронов 70 эВ с кварцевой капиллярной колонкой, $l = 60$ м, $d = 0,25$ мм с неподвижной фазой DB-1, и в режиме программирования температуры, газ-носитель – гелий. Анализ методом ТСХ проводили на пластинках “*Silufol*” в различных системах элюентов.

Для выделения и очистки исходных веществ и продуктов реакции использовали методы вакуумной перегонки, перекристаллизации и жидкостной колонной хроматографии. В качестве сорбентов применяли силикагель марки “*Merk*” и силикагель марки “*Acros*”, состав элюентов подбирали отдельно для каждой анализируемой смеси.

Методика определения коэффициентов распределения (D) Ag(I) при экстракции макроциклами (8) и (12)

Коэффициент распределения (D) Ag(I) при экстракции оксатиакраун-эфирами определяли радиометрически, используя в качестве радиоактивной метки серебро-110m, испускающее при изомерном переходе γ -кванты. Для определения D проводили три параллельных опыта. В экстракционные пробирки приливали по 2 мл водного раствора серебра определенного состава и органической фазы – раствора макроцикла в хлороформе. К смеси добавляли дозатором 0,02 мл раствора радиоактивной метки, затем про-

бирки встряхивали в течение 15 мин. Как показали предварительные опыты, этого времени достаточно для установления экстракционного равновесия.

После встряхивания пробирки выдерживали до расслаивания фаз, и из каждой отбирали в счетные пробирки по 1 мл водной и органической фазы. Определение скорости счета пробирок (регистрируемая активность I) проводили на сцинтиляционном детекторе с кристаллом NaI (Te).

2-(Аллилокси)бензальдегид (1). Смесь 30 г (0,246 моль) салицилового альдегида, 26,9 г (0,222 моль) аллилбромиды, 45 мл ацетона и 30,7 г (0,222 моль) K_2CO_3 кипятили в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 8 ч. При этом выпадал осадок KBr. После охлаждения добавляли 25 мл воды. Извлекали продукт реакции эфиром. Эфирный раствор промыли 20%-м раствором NaOH. Сушили над прокаленным MgSO_4 . После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме. Получили 20,2 г 2-(аллилокси)бензальдегида (1) в виде бесцветной прозрачной жидкости, $T_{\text{кип}} = 90\text{--}95^\circ$ (1 мм рт. ст.), $n_{\text{D}}^{20} = 1,5510$. Выход 56%. Лит. данные: $T_{\text{кип}} = 130^\circ$ (10 мм рт. ст.), $n_{\text{D}}^{20} = 1,5500$ [13].

ЯМР ^1H спектр: $\delta = 4,64$ (ддд, 2H, J = 5.2, 1.4, 1.3, H-1'), 5.31(ддд, 1H, J = 10.6, 2.8, 1.6, H-3'), 5.44 (ддд, 1H, J = 17.3, 2.8, 1.6, H-3'), 6.06(м, 1H, J=17.2, 10.4, 5.2, H-2'), 6.96(д, 1H, J = 8.6, H-3), 7.01(м, 1H, J = 7.5, H-5), 7.51(ддд, 1H, J = 8.4, 7.4, 1.9, H-4), 7.82(дд, 1H, J = 7.8, 1.9, H-6), 10.52(с, 1H, СОН).

2-(2,3-дибромпропилокси)бензальдегид (4). К 6,67 г (40 ммоль) 2-(аллилокси)бензальдегида (1), растворенного в 25 мл CH_2Cl_2 , при -50° по каплям добавили 10 г (40 ммоль) диоксандибромиды, в 25 мл CH_2Cl_2 . Растворитель удалили. Получили 14 г кристаллов, загрязненных красным маслом. Кристаллы два раза промыли 60 мл смеси эфир–гексан (1:2), а затем 50 мл воды. Полученные кристаллы сушили в вакууме. Получили 8,3 г 2-(2,3-дибромпропилокси)бензальдегида (4) в виде белых кристаллов. Выход 65%, $T_{\text{пл}} = 86^\circ$.

ЯМР ^1H спектр: $\delta = 3.92$ (м, 2H, H-3'), 4.49(м, 3H, H-1', H-2'), 6.99 (д, 1H, J = 8.4, H-3), 7.11(м, 1H, H-5), 7.56(м, 1H, H-4), 7.87(дд, 1H, J = 7.69, 2.04 H-5), 10.53 (с, 1H, СОН).

2-Аллилоксиафталин (2). Смесь 105,1 г (0,73 моль) β -нафтола, 80 г (0,66 моль) аллилбромиды

да, 150 мл ацетона и 91,2 г (0,66 моль) K_2CO_3 кипятили в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 8 ч. После охлаждения добавили воду. Продукт реакции экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промыли 20% раствором NaOH. Сушили над прокаленным $MgSO_4$. После отгонки растворителя остаток перегнали в вакууме. Получили 82,6 г 2-аллилоксинафталина. $T_{кип} = 155-160^\circ$ (4 мм рт. ст.). Выход 68%. Лит. данные: $T_{кип} = 175-180^\circ$ (12 мм рт. ст.) [13].

Масс-спектр (m/z , $I_{отн}$ %): 184[M^+] (100), 169 (50), 141 (11), 128 (16), 91 (7), 82 (10), 63 (6), 39 (2).

ЯМР 1H спектр 4.42 (д, 2H, H-1), 5.12-5.34 (дд, 2H, H-3), 5.94 (м, 1H, H-2), 6.8-7.8 (м, 7H, H-Ar).

2-(2,3-дибромпропилокси)нафталин (5). К 6,67 г (40 ммоль) 2-(аллилокси)нафталина (2), растворенного в 25 мл CH_2Cl_2 , при -50° по каплям добавили 10 г (40 ммоль) диоксандибромида в 25 мл CH_2Cl_2 . Растворитель удалили в вакууме. Получили 6,9 г 2-(2,3-дибромпропилокси)нафталина (5) в виде белых кристаллов. Выход 75%.

ЯМР 1H спектр: 3.69 (дд, 1H, H-3), 3.92 (дд, 1H, H-3), 4.10 (дд, 1H, H-1), 4.22 (м, 1H, H-2), 4.30 (дд, 1H, H-1), 7.15 (дд, 1H, H-3'), 7.25 (дд, 1H, H-6'), 7.41 (дд, 1H, H-8'), 7.45 (дд, 1H, H-7'), 7.60 (дд, 1H, H-5'), 7.82 (д, 1H, H-5'), 7.99 (д, 1H, H-4').

N-(2,3-Дибромпропил)имидазол (3). К 10 г (93 ммоль) N-аллилимидазола (3), растворенного в 50 мл CH_2Cl_2 , при -50° по каплям добавили 23 г (93 ммоль) диоксандибромида в 50 мл CH_2Cl_2 . После отгонки растворителя в вакууме получили 24 г N-(2,3-дибромпропил)имидазола в виде красно-коричневого масла. Выход 63%.

Масс-спектр (m/z , $I_{отн}$ %): 268[M^+] (8), 226 (2), 185 (7), 106 (18), 51 (4), 41 (100).

ЯМР 1H : 3.80 и 4.01 (м, 2H, H-3), 4.30 и 4.67 (дд, 2H, H-1), 5.00 (м, 1H, H-2), 7.15 (м, 1H, H-5'), 7.20 (м, 1H, H-4'), 7.42 (с, 1H, H-2').

2-(1,4-Диокса-7,10-дитиациклододекан-8-илметокси)бензальдегид (7). К кипящему раствору 1,63 г (22 ммоль) карбоната лития в 250 мл смеси $EtOH-H_2O$ (1:1) при перемешивании одновременно прибавили растворы 2,35 г (7,3 ммоль) дибромида (4) и 1,33 г (7,3 ммоль) 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктана в 10 мл $EtOH$ каждый. Реакционную смесь кипятили 50 ч, после охлаждения растворитель отгоняли в вакууме, остаток экстрагировали горячим этилацета-

том. Органические экстракты упарили в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент – этилацетат–петролейный эфир (1:1). Получили 0,25 г диоксатиакраун-эфира (7). Выход 12%.

Масс-спектр (m/z , $I_{отн}$ %): 342[M^+] (18), 324 (9), 289 (3), 220 (16), 161 (100), 133 (13), 121 (24), 101 (35), 73 (72), 61 (49), 45 (77), 41 (38).

ЯМР 1H спектр: $\delta = 2.42-3.01$ (м, 5H, H-6, H-9, H-11^a), 3.34-3.39(дд, 1H, H-11^b), 3.49-3.83(м, 11H, H-2, H-3, H-5, H-8, H-12, H-13), 6.98(д, 1H, J = 8.5, H-3'), 7.02(м, 1H, J = 7.5, H-5'), 7.53(м, 1H, H-4'), 7.82(дд, 1H, J = 7.8, 1.9, H-6), 10.52(с, 1H, СОН).

ЯМР ^{13}C : 30.89, 31.47(C_6, C_9); 34.85 (C_{11}); 44.98(C_8); 69.40, 69.55(C_2, C_3); 73.00, 73.72(C_5, C_{12}); 74.05(C_{13}); 112.43(C_3); 118.28(C_5); 124.16(C_1); 127.60(C_6); 131.76(C_4); 1160.56(C_2); 188.66($C=O$).

1,4-Диокса-7,10-дитиациклододекан-8-илметил 2-нафтиловый эфир (8). Аналогичным образом получили дитиациклододекан эфир (8) из 2 г (5,8 ммоль) дибромида (5) и 1,06 г дитиола (5,8 ммоль) в присутствии 1,29 г (17,48 ммоль) карбоната лития. Выделили 0,42 г соединения (8) в виде вязкого масла с выходом 20%.

Масс-спектр (m/z , $I_{отн}$ %): 364[M^+] (12), 303 (2), 301 (3), 221 (9), 220 (2), 182 (30), 181 (27), 180 (40), 169 (12), 61 (100), 44 (70).

ЯМР 1H спектр: $\delta = 2.53-2.78$ (м, 2H, H-6), 2.91–3.01(м, 4H, H-11, H-9), 3.56-3.82(м, 11H, H-2, H-3, H-5, H-8, H-12, H-13), 7.26–7.76(м, 7H, H-Ar).

ЯМР ^{13}C : 29.18, 29.64(C_6, C_9); 39.09, 40.20(C_{11}, C_8); 68.35, 69.45(C_2, C_3); 70.24, 70.32, 70.57(C_5, C_{12}, C_{13}); 109.58(C_1); 118.01(C_3); 124.38, 126.72, 128.42, 128.69, 129.88, 132.81, 133.09($C-Ar$); 152.81(C_2).

1,8,11,18-тетраокса-4,5,14,15-тетратиациклоэйкозан (12). При получении оксатиакрауна (12) из дибромида (6) и 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктана выделили только продукт дегидроциклодимеризации последнего – 1,8,11,18-тетраокса-4,5,14,15-тетратиациклоэйкозан (12) с выходом 16% в виде вязкого масла.

Масс-спектр (m/z , $I_{отн}$ %): 360[M^+] (100), 301 (28), 257 (4), 212 (45), 180 (29), 147 (25), 124 (70), 103 (75), 45 (72).

ЯМР 1H спектр: $\delta = 2.96$ (м, 8H, H-6, H-9, H-16, H-19), 3.67 (м, 8H, H-2, H-3, H-12, H-13), 3.75(м, 8H, H-5, H-10, H-15, H-20).

ЯМР ^{13}C : 38.69(C_6, C_9, C_{16}, C_{19}); 69.01, 69.95($C_2, C_3, C_5, C_{10}, C_{12}, C_{13}, C_{15}, C_{20}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anantanarayan A., Dutton P., Fyles T., Pitre M.J. // J. Org. Chem. 1986. **51**. P. 752.
2. Bradshaw J. S., Reeder R. A., Thompson M. D., Flanders E. D., Carruth R. L., Izatt R. M., Christensen J. J. // J. Org. Chem. 1976. **41**. P. 134.
3. Younes M. R., Chaabouni M. M. // Synth. Commun. 1999. **29**. P. 3939.
4. Natatsuji J., Mizuno T., Okahara M. // J. Heterocycl. Chem. 1982. **19**. P. 733.
5. One M., Akama K., Kimura K., Tanaka K., Shono T. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1989. P. 1675.
6. Sibert J. W., Lange S. J., Williams D. J., Barrett A. G. M., Hoffmann B. M. // Inorg. Chem. 1995. **34**. P. 2300.
7. Bradshaw J. S., Krawiec M., Izatt R. M., Brus L., Tarbet B. J. // J. Heterocycl. Chem. 1990. **27**. P. 347.
8. Федорова О.А., Ведерников А.И., Ещелова О.В., Цапенко П.В., Першина Ю.В., Громов С.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 11 С. 1881.
9. Макроциклические соединения в аналитической химии / Под ред. Ю.А. Золотова, Н.М. Кузьмина. М., 1993.
10. Абрамов А. А., Анисимов А. В., Бобылева А. А. // ХГС. 2002. № 3. С. 291.
11. Persol R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1963. **85**. P. 3533.
12. Фаи Б.И., Эрнандес Э.Х., Абрамов А.А., Иофа Б.З. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1991. **32**. С. 475.
13. Claisen L., Eistleb K. // Lieb. Ann. Chem. 1913. **401**. S. 21.

Поступила в редакцию 20.09.04

SYNTHESIS AND EXTRACTION PROPERTIES OF OXATHIACROWN-ETHERS BASED ON ALLYLAROMATIC PRECURSORS

E.V. Rakhmanov, A.V. Khoroshutin, A.A. Bobylyova, E.V. Lukovskaya, A.V. Anisimov,
A.A. Abramov

(Division of Petroleum and Organic Catalysis, Division of Radiochemistry)

12-Membered substituted dioxadithiocrown ethers were synthesized by reaction of 2-(2,3-dibrompropyloxy)benzaldehyde, 2-(2, 3-dibrompropyloxy)naphthalene obtained by bromination of corresponding allyl ethers, with 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctanol. However, 2-(2,3-dibrompropyloxy)imidazole reacts with the same dithiol to form the product of dehydrocyclodimerization of the dithiol - 1,8,11,18-tetraoxa-4,5,14,15-tetrathiacycloicosane. 20-membered macrocycle extracts Ag(I) cation from picrate solution, whereas 12-membered one does from nitric acid and sodium nitrate solutions.