

Solid Phase Synthesis of Crown Ether's Complexes with Potassium Chlorochromate

Sergei M. Pluzhnik-Gladyr and Sergei A. Kotlyar[@]

A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Odessa, 65080, Ukraine
^{@Corresponding author E-mail:} kotlyar_sk@mail.ru

In the conditions of mechanochemical activation and without the solvent cis-syn-cis-isomer of dicyclohexano-18-crown-6, 4'-bromobenzo-18-crown-6, 5,5'-dibromoderivatives of proximal [0.6]biphenyl-20-crown-6 and [1.5]dibenzo-18-crown-6 form complexes with potassium chlorochromate ($KCrO_3Cl$) with ratio of 1:1 and 87-99% yields. At the same time, reactivity of the cis-anti-cis-isomer of dicyclohexano-18-crown-6 is considerably lower: the yield of the (1:1) complex in the similar conditions is only 10%, and benzo-18-crown-6 and [3.3]dibenzo-18-crown-6 do not take part in the reaction.

Keywords: Dicyclohexano-18-crown-6, benzo- and dibenzocrown ethers, potassium chlorochromate, solid phase synthesis, mechanochemical activation.

Твердофазный синтез комплексов краун-эфиров с хлорохроматом калия

С.М. Плужник-Гладырь, С.А. Котляр[@]

Физико-химический институт им. А.В. Богатского Национальной академии наук Украины, Одесса, 65080, Украина
^{@E-mail:} kotlyar_sk@mail.ru

В условиях механохимической активации в отсутствие растворителя, цис-син-цис-изомер дициклогексано-18-краун-6, 4'-бромбензо-18-краун-6, 5,5'-дибромпроизводные проксимальных [0.6]бифенил-20-краун-6 и [1.5]дибензо-18-краун-6 образуют комплексы с хлорохроматом калия ($KCrO_3Cl$) состава 1:1 с выходами 87–99%. В то же время, реакционная способность цис-анти-цис-изомера дициклогексано-18-краун-6 существенно ниже: выход комплекса (1:1) в аналогичных условиях составляет лишь 10%, а бензо-18-краун-6 и [3.3]дибензо-18-краун-6 в обсуждаемую реакцию не вступают.

Ключевые слова: Дициклогексано-18-краун-6, бензо- и дибензокраун-эфиры, хлорохромат калия, твердофазный синтез, механохимическая активация.

Введение

Интенсификация превращения веществ является одной из главных задач современной химии. Механохимия – сложная и бурно развивающаяся область современной химической науки, ее процессы и явления протекают при механической активации твердофазных смесей. Как известно, в результате такой обработки, возрастает реакционная способность твердых веществ, ускоряются химические реакции между твердофазными компонентами, либо сама твердофазная реакция протекает в момент механохимического воздействия.^[1-8] Замена жидкостных технологий на «сухие», не требующие использования различного рода растворителей и их последующего удаления и регенерации, актуальна

не только в малотоннажном органическом синтезе, но и при получении комплексных соединений.

Осуществляя поиск новых эффективных путей синтеза комплексов краун-эфиров (КЭ) типа «хозяин-гость» (см., например^[9-22]), мы использовали метод механохимической активации для изучения комплексообразования этих макроциклов с хлорохроматом калия $KCrO_3Cl$. Комплексы последнего с различными алифатическими, цикло- и дициклоалифатическими, бензо- и дибензоКЭ ранее получены нами в кислых водных растворах, двухфазных системах либо в среде органических растворителей. Строение и состав многих из них, часто являющихся оригинальными супрамолекулярными объектами, установлены с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА).

В настоящем сообщении изложены первые результаты исследований, проведенных в последнее время.

Экспериментальная часть

Твердофазный синтез проводили в электромеханической герметичной вибраторной агатовой ступке «КМ-1» (Германия). УФ спектры снимали на приборе VSU 2P, в диапазоне 360–380 нм, кювета толщиной 0,2 см.

Краун-соединения **1–7** и KCrO_3Cl содержали не менее 98% основного вещества. Физико-химические характеристики продуктов твердофазного синтеза **8–12** сопоставляли с таковыми для комплексов-свидетелей, полученных в среде этилацетата.^[13–16,23] Элементный анализ (определение C и H) проводили на приборе Perkin–Elmer 2400, серии II, содержание хрома(VI) в комплексах **8–12** определяли прямым титрованием солью Мора либо спектрофотометрически, содержание хлора – титриметрически.

цис-син-цис-Дициклогексано-18-краун-6- KCrO_3Cl (1:1), 8: Смесь *цис*-изомера **1** (234 мг, 0,63 ммоль) и KCrO_3Cl (100 мг, 0,57 ммоль) подвергали (2 ч) механохимической обработке в электромеханической вибраторной ступке, амплитуда – 14. Смесь перемешивали с 5 мл *n*-гексана, фильтровали, твердый остаток промывали 3 мл сухого холодного этилацетата, осадок отфильтровывали, сушили при пониженном давлении до постоянной массы. Выход 310 мг (99%). т. разл. 149–150 °C (лит. 148–151 °C^[12]). Найдено, %: C 43,99, H 6,58, Cl 6,57, Cr 9,64. $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{ClCrK}$. Вычислено, %: C 43,91, H 6,63, Cl 6,48, Cr 9,50.

цис-анти-цис-Дициклогексано-18-краун-6- KCrO_3Cl (1:1), 9: Выход 32 мг (10%). т. разл. 165–168 °C (лит. 165–168 °C^[23]). Найдено, %: C 44,02, H 6,60, Cl 6,53, Cr 9,60. $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{ClCrK}$. Вычислено, %: C 43,91, H 6,63, Cl 6,48, Cr 9,50.

4'-Бромбензо-18-краун-6- KCrO_3Cl (1:1), 10: Выход 277 мг (99%). т. разл. 166–167 °C (лит. 162–165 °C^[14]). Найдено, %: C 34,05, H 4,11, Cr 9,25 %. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BrClCrK}$. Вычислено, %: C 33,97, H 4,10, Cr 9,19.

5,5'-Дибром[0.6]бифенил-20-краун-6- KCrO_3Cl (1:1), 11: Выход 218 мг (87%). т. разл. 146–147 °C. Найдено, %: C 36,80, H 3,77, Cr 7,10, Cl 4,88 %. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{ClO}_9\text{CrK}$. Вычислено, %: C 36,66, H 3,64, Br 22,17, Cr 7,21, Cl 4,92.

5,5'-Дибром[1.5]дибензо-18-краун-6- KCrO_3Cl (1:1), 12: Выход 312 мг (93%). т. разл. 192–194 °C. Найдено, %: C 34,57, H 3,11, Cr 7,38; Cl 5,02. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{ClO}_9\text{CrK}$. Вычислено, %: C 34,68, H 3,20, Cr 7,51; Cl 5,12.

Синтез комплексов 8–12 в среде этилацетата. При перемешивании, к насыщенному раствору KCrO_3Cl (2 ммоль) в сухом этилацетате прибавляли раствор краун-соединения **1–5** (2 ммоль) в этилацетате (20 °C). Перемешивали 10 мин; образовавшийся желто-оранжевый кристаллический осадок отделяли фильтрацией, последовательно промывали 2–3 мл холодного этилацетата и 2–3 мл холодного эфира, сушили при пониженном давлении до постоянной массы. Комплексы **8–12** получены с выходами 74–96%.

Обсуждение результатов

Авторам не известны примеры использования механохимической обработки (активации) для получения комплексов КЭ с соединениями хрома(VI).

Мы исследовали и сопоставили реакционную способность различных по своей природе кристаллических краун-соединений, а именно, *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-изомеров дициклогексано-18-краун-6 (**1**, **2** соответственно), бензо-18-краун-6 (**6**), [3.3]дибензо-18-краун-6 (**7**), 4'-бромбензо-18-краун-6 (**3**), а также 5,5'-дибромпроизводных проксимальных [0.6]бифенил-20-краун-6 (**4**) и [1.5]дибензо-18-краун-6 (**5**) (Схема 1).

Обнаружено, что твердофазный синтез можно успешно использовать при получении комплексов КЭ с KCrO_3Cl , а исследованные макроциклы заметно различаются по своей реакционной способности.

Так, в описанных условиях, *цис-син-цис*-изомер **1**, за 2 ч практически с количественным выходом образует с KCrO_3Cl комплекс **8** состава 1:1, содержащий более 99% основного вещества. В то же время, реакционная способность *цис-анти-цис*-изомера **2** заметно ниже, что позволяет изолировать соответствующий комплекс **9** (содержит 98,2% основного вещества) состава 1:1 с выходом, не превышающим 10%. Напомним, что комплексы **8** и **9** ранее синтезированы нами в среде этилацетата, а их строение и состав установлены РСА.^[12,23]

Аналогично описанному выше, макроцикл **3** с количественным выходом образует комплекс **10** (состав 1:1), физико-химические характеристики которого идентичны таковым у комплекса, полученного встречным

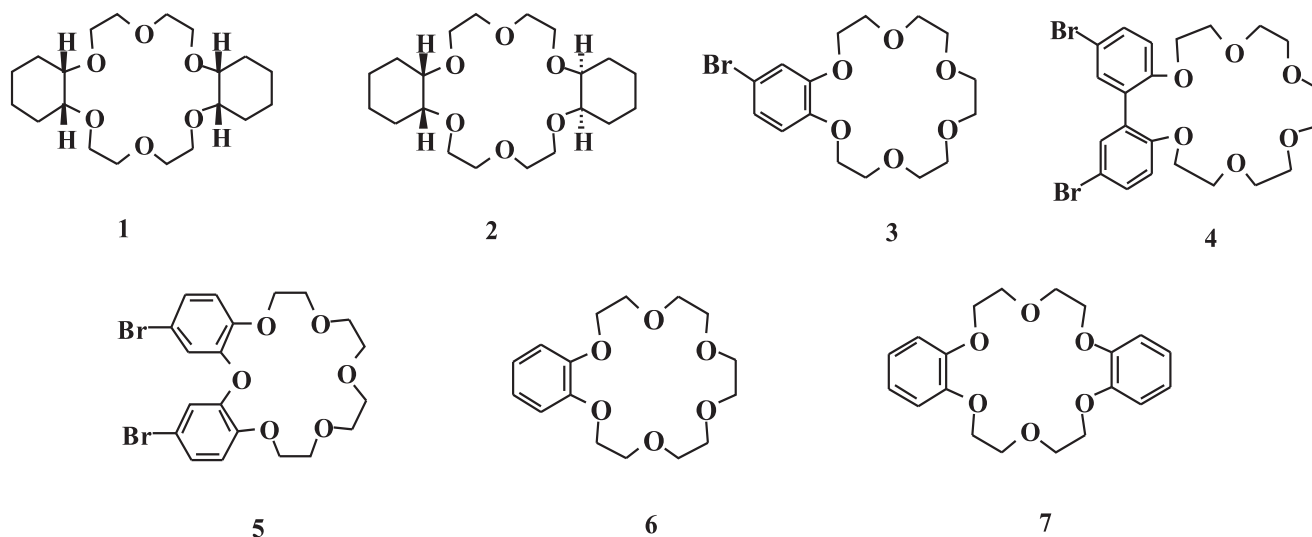


Схема 1.

синтезом и идентифицированным РСА.^[14] Комплексы **11**, **12** состава 1:1 с выходами 97 и 93%, соответственно, получены впервые из дибромпроизводных **4** и **5**.

В то же время, исследованные незамещенные бензо- (**6**) и дибензоКЭ (**7**) с KCrO_3Cl в реакцию комплексообразования не вступают.

Отметим, что процедура выделения продуктов реакции в чистом виде, проста и эффективна. По окончании процесса формирования комплекса, твердую реакционную смесь при комнатной температуре либо небольшим нагреве обрабатывают *n*-гексаном, при этом полностью удаляется непрореагировавший лиганд. После фильтрации твердый остаток обрабатывают этилацетатом, в котором хорошо растворим не связанный в комплекс хлорохромат. Поскольку целевые комплексы практически не растворимы в указанных растворителях, предложенный способ выделения позволяет получать продукты реактивной чистоты, даже в случае незначительного выхода (комплекс **8**).

Состав комплексов **8–12** определяли элементарным анализом, температуры разложения комплексов **8–10** хорошо совпадают с литературными данными, а комплексов **11**, **12** – с физико-химическими характеристиками соединений, полученных встречным синтезом.

Выводы

В отличие от твердофазного синтеза, все макроциклы **1–7** легко и с хорошими выходами образуют с KCrO_3Cl комплексы в среде этилацетата. Предложенный нами ранее способ получения комплексов КЭ с KCrO_3Cl в гомогенных условиях смешением этилацетатных растворов лиганда и хлорохромата при комнатной температуре,^[14–16,23] по всей видимости, является достаточно универсальным, поскольку позволяет легко получать и выделять комплексы алифатических, циклоалифатических, незамещенных краун-эфиров, а также бензо- и дибензоткраун-эфиров.

После смешения растворов лиганда и «гостя», уже в течение 2–5 минут происходит образование объемного осадка, представляющего собой практически чистый целевой комплекс. Отметим, что выходы комплексов не зависят от природы лиганда и различаются незначительно, изменяясь в интервале 75–90%.

С учетом вышеизложенного, синтез в твердой фазе может иметь перспективу для изучения реакционной способности КЭ в терминах «структура–свойство».

В то же время, каждый из сложных процессов механохимической активации (или их сочетания) могут инициировать химические превращения, результаты которых также могут быть различными. Известны^[3–6] такие макроскопические следствия активации, как смешение компонентов, уменьшение размеров частиц (дробление, диспергирование) и связанное с ним увеличение поверхности твердых фаз, рост числа контактов между частицами.

Кроме того, под действием механохимической активации в кристаллических фазах могут происходить фазовые переходы и накопление различного рода дефектов структур. По современным представлениям,^[3–6,8] именно образование дефектов

является главным фактором, вызывающим изменение реакционной способности твердого вещества и самопротекание механохимических реакций.

Очевидно, что для выявления особенностей обсуждаемой реакции, следует не только расширить круг исследуемых в твердофазных превращениях краун-соединений, но и вовлечь в процесс другие соединения шестивалентного хрома (бромохроматы, ди-, три- и тетраchromаты).

Список литературы

References

1. Simonescu K., Oprel K. *Mekhanokhimia Vysokomolekulyarnykh Soedinenii* [Mechanochemistry of High Weight Molecular Compounds]. Moskva, Mir, **1970**, 614 p. (in Russ.).
2. Hinix H. *Tribochimia* [Tribochemistry]. Moskva, Mir, **1987**, 582 p. (in Russ.).
3. Avvakumov Y.G. *Mekhanokhimicheskie Metody Aktivatsii Khimicheskikh Processov* [Mechanical Methods of Activation of Chemical Processes]. Novosibirsk, Nauka, **1986**, 305 p. (in Russ.).
4. Boldyrev V.V. Mechanochemistry of Inorganic Solids, in *Advances in Solid State Chemistry* (Rao C. N. R., Ed.). New Delhi, Indian National Science Academy, **1986**, 400–417.
5. Boldyrev V.V. *Zh. Vseross. Khim. Obsch. im. D. I. Mendeleeva* **1988**, 33, 374–383. (in Russ.).
6. Volkov V.V., Myakishev K.G., Sokolov M.N., Fedin V.P., Gushchin L.A., Ilyinchik Y.A. *Khimiya v Interesakh Ustoichivogo Razvitiya* **2005**, 13, 155–164. (in Russ.).
7. Kalinovskaya I.V., Karasev V.Y. *Zh. Neorg. Khim.* **2000**, 45, 1488–1490. (in Russ.).
8. Petrova L.A., Makhaev V.D. *Zh. Neorg. Khim.* **2005**, 52, 933–938. (in Russ.).
9. Kotlyar S.A., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V., Chuprin G.N., Kiriya A.V., Kamalov G.L. *Acta Crystallogr.* **2004**, E60, m907–m909.
10. Kotlyar S.A., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V., Chuprin G.N., Kiriya A.V., Kamalov G.L. *Acta Crystallogr.* **2004**, E60, m1015–m1016.
11. Kotlyar S.A., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V., Chuprin G.N., Kiriya A.V., Kamalov G.L. *Acta Crystallogr.* **2005**, E61, m293–m295.
12. Kotlyar S.A., Zubatyuk R.I., Zhigalko M.V., Shishkin O.V., Chuprin G.N., Kiriya A.V., Kamalov G.L. *Acta Crystallogr.* **2004**, E60, m1847–m1848.
13. Kotlyar S.A., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V., Chuprin G.N., Kiriya A.V., Kamalov G.L. *Acta Crystallogr.* **2005**, E61, m2163–m2165.
14. Kotlyar S.A., Shishkina S.V., Shishkin O.V., Pluzhnik-Gladyr S.M., Kiriya A.V., Chuprin G.N., Kamalov G.L. *Acta Crystallogr.* **2006**, E62, m120–m122.
15. Kotlyar S.A., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V., Kiriya A.V., Pluzhnik-Gladyr S.M., Kamalov G.L. *Acta Crystallogr.* **2006**, E62, m1790–m1792.
16. Kotlyar S.A., Shishkina S.V., Shishkin O.V., Pluzhnik-Gladyr S.M., Kiriya A.V., Chuprin G.N., Kamalov G.L. *Acta Crystallogr.* **2006**, E62, m1988–m1989.
17. Kotlyar S.A., Shishkina S.V., Shishkin O.V., Grygorash R. Ya., Pluzhnik-Gladyr S.M., Kamalov G.L. *Acta Crystallogr.* **2007**, E63, o2904.
18. Kotlyar S.A., Fonari M., Simonov Yu.A., Bocelli G., Shishkin O.V., Shishkina S.V., Tkachuk V.V., Grygorash R. Ya., Kamalov G.L. *J. Inclusion Phenom.* **2005**, 52, 75–84.

19. Yakshin V.V., Vilkova O.M., Kotlyar S.A. *Dokl. Ross. Akad. Nauk* **2000**, 374, 214–217. (in Russ.).
20. Yakshin V.V., Vilkova O.M., Kotlyar S.A., Grigorash R.Ya. *Dokl. Ross. Akad. Nauk* **2001**, 379, 80–82. (in Russ.).
21. Kamalov G.L., Kotlyar S.A., Grygorash R.Ya., Tkachuk V.V., Chuprin G.N., Shishkin O.V., Konup I.P., Konup L.A. In *Oxygen and Sulfur Containing Heterocycles* (Kartsev V. G., Ed.) Moscow, IBS PRESS, **2003**, 238–244.
22. Kotlyar S.A., Pluzhnik-Gladyr S.M. *Macroheterocycles* **2008**, 1, 85–89.
23. Chuprin G.N. *Avtorefer. Diss. Kand. Khim. Nauk.* A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, **2007**, Odessa, 24 p.

Received 18.11.2008

Accepted 05.12.2008

First published on the web 04.02.2009