

Р. Н. Будагова, канд. хим. наук, вед. науч. сотр.
(Министерство Науки и Образования Азербайджанской Республики
«Институт Катализа и Неорганической Химии
им. акад. М. Нагиева», г. Баку, Республика Азербайджан)

СИНТЕЗ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИОКСИМОВ

Природные и синтетические макроциклические соединения типа порфиринов, фталоцианинов, фуруленов, корринов и различных краун-соединений привлекают к себе особое внимание многих исследователей.

Макроциклические соединения- это уникальные химические соединения, которые благодаря своим структурным особенностям, обладают необычными химическими свойствами, в частности, высокой способностью связывать разнообразные ионы металлов в комплексы, отличающиеся высокой устойчивостью и каталитической активностью. Они успешно применяются в аналитической химии, тонком органическом синтезе, электрохимии, металлургии, медицине, агрономии, межфазном катализе, а также в катализе окислительно-восстановительных и биохимических процессов [1–7]. В литературе отсутствуют данные о синтезе макроциклических соединений на основе диоксимов алициклического ряда [8–11].

Нами была разработана методика получения новых азотсодержащих краун-эфиров реакцией поликонденсации алициклических диоксимов различного строения с этиленхлоргидрином и этиленоксидом в присутствии катализатора, что является вкладом в развитие данной области. Реакцию поликонденсации диоксимов проводили при постоянном добавлении избытка этиленоксида или этиленхлоргидрина в присутствии катализатора эфирата трехфтористого бора в среде растворителя Et_2O при температуре 25–30°C в течении 10–12 ч и с последующей дегидратацией промежуточных диолов ортофосфорной кислотой, приводящей к циклизации с образованием соответствующих азакраун-эфиров (рисунок).

Исследуемые объекты – азотсодержащие краун-соединения на основе диоксимов различного строения и этиленоксида. В качестве исходных диоксимов использовали 1,2-циклогександиондиоксим (ниоксим 1а), 4-метил-1,2-циклогександиондиоксим (4-метилниоксим 1в), 4-изопропил-1,2-циклогександиондиоксим (4-изопропилниоксим 1с), 1,2-циклогептан-1,2-циклогептандиондиоксим (гептоксим 2), диметилглиоксим (реактив Чугаева 3), α',α' -фурилдиоксим (4).

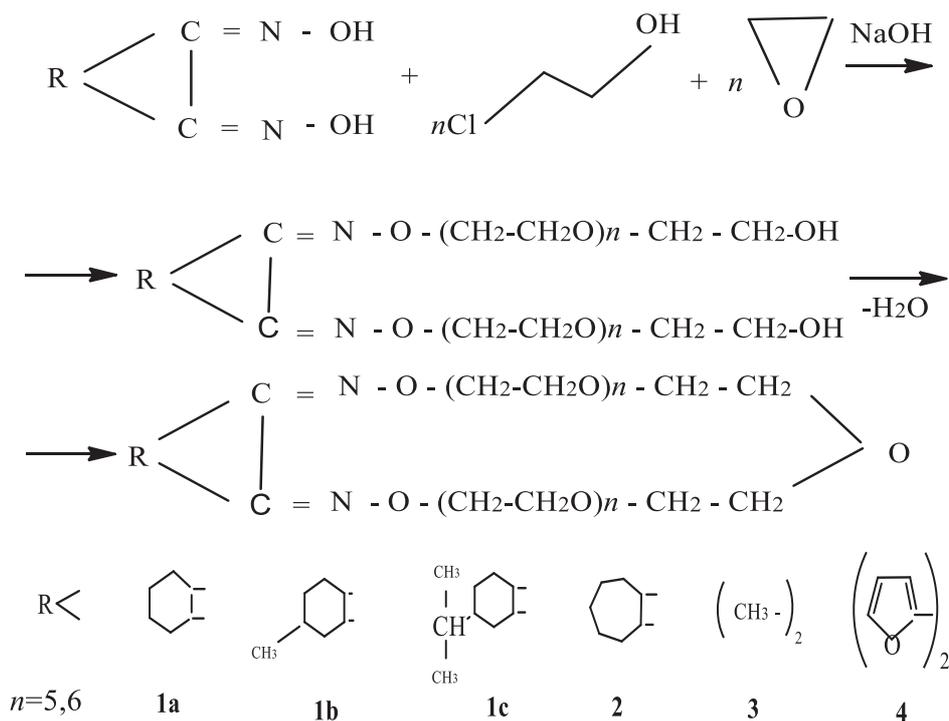


Рисунок – Реакция поликонденсации алициклических диоксимов с этиленоксидом и этиленхлоргидрином

Реакцию поликонденсации диоксимов проводили при постоянном добавлении избытка этиленоксида в присутствии катализатора эфирата трехфтористого бора (0,01% от реакционной массы) в среде растворителя Et₂O при температуре 25–30°C в течении 10–12 ч и с последующей дегидратацией промежуточных диолов ортофосфорной кислотой, приводящей к циклизации с образованием соответствующих краун-эфиров.

Полученные азакраун-эфиры выделяют перекристаллизацией из н-гептана в виде кристаллов, выходы которых зависят от строения исходных диоксимов. При избытке этиленоксида в присутствии эфирата бора реакция протекает с образованием полиалкилпроизводных разной молекулярной массы и последующей внутримолекулярной циклизацией с образованием различных азакраун-соединений.

Известно, что оксимы, в отличие от спиртов, обладают более подвижным атомом водорода. Это вызвано структурными особенностями диоксимов. Вследствие наличия в структуре двойной связи и атома азота, происходит смещение электронной плотности от атома водорода гидроксильной группы, что ускоряет присоединение этиленоксида. Как показали предварительные опыты с диоксимами, в реакции внутримолекулярной циклизации участвуют бифункциональные исходные вещества, приводящие к образованию олигомеров.

Синтезированные соединения в зависимости от мольного соот-

ношения исходных компонентов дают возможность получения азокраун-эфиров с различным количеством оксиэтиленовых групп ($n=5\div 16$).

Контроль хода реакции и идентификацию, а также чистоту веществ, состав и строение осуществляли методами ^1H , ^{13}C ЯМР-, ИК, масс-спектропии и элементным анализом. Определены физико-химические показатели синтезированных соединений. Полученные соединения перспективны для дальнейшего исследования их в качестве экстрагентов ионов металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федорова О. А. Супрамолекулярная химия. – М: Москва, 2010. – 204 с.
2. Сид Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия, ИКЦ «Академкнига». – М: Москва, 2007. – Т. 1, 2. – 895 с.
3. Gokel G. W., Leevy W. M., Weber M. E. Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models // *Chem. Rev.* 19. – 2004. – Vol. 104, № 5. – P. 2723–2750.
4. Богатский А. В. Достижения и новые тенденции в химии синтетических макроциклических комплексонов // *Биоорганическая химия*, 1983, 9 (11). – С. 1445–1482
5. Gromov S. P., Alfimov M. V. Supramolecular organic photochemistry of crown-ether-containing styryl dyes // *Russ Chem Bull*, 1997. – Vol. 46. – С. 611–636.
6. Ushakov E. N., Gromov S. P., Fedorova O. A., Alfimov M. V. Crown-containing styryl dyes. Complexation and cation-induced aggregation of chromogenic aza-15-crown-5 ether O.A. et al. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 1997. – Vol. 46. – P. 463–471.
7. Фегтле Ф. А., Вебер Э. Э. Химия комплексов «гость-хозяин»: синтез, структуры и применение. – М.: Мир, 1988. – 512 с.
8. Яцемирский К. Б., Кольчинский А. Г., Павлищук В. В., Таланова Г. Г. Синтез макроциклических соединений. – Киев: Наукова Думка, 1987. – 277 с.
9. Хираока М. А. Краун соединения. – М: Мир, 1986. – 345 с.
10. Pedersen C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts In *Nobel Lectures in Chemistry*. [Ed. B.Malmstrom] // *Wold Scientific Publishing Co. Singapore.* – 1993. – 495 p.
11. Будагова Р. Н., Зейналов С. Б., Садыхова С. К. Эпоксиды и краун-эфиры. Синтез, свойства и применение эпоксиды и краун-эфиров // *Lap Lambert Akademik Publishing.* – Vol. 67. – 2017.