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

СИНТЕЗ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСАТИАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ С ФРАГМЕНТАМИ БЕНЗИЛЬНОГО ТИПА

При взаимодействии 1-(2,3-дибромпропил)бензола с 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктаном и 1,11-димеркапто-3,6,9-триоксаундеканом получены 8-бензил-1,4-диокса-7,10-дитиациклододекан и 11-бензил-1,4,7-триокса-10,13-дитиациклопентадекан. Изучена экстракционная способность синтезированных соединений по отношению к ионам Sr²⁺ и Pb²⁺ из водных растворов в присутствии анионов разной степени жесткости с определением содержания металла радиометрическим методом.

Ключевые слова: дитиа-12(15)-краун-4(5)-эфиры, ионы Sr²⁺ и Pb²⁺, комплексообразование, экстракция.

Способность тиакраун-эфиров к образованию комплексов с ионами тяжелых и переходных металлов стимулирует поиски новых эффективных и селективных лигандов этого класса [1]. В последние годы интенсивно изучаются оксатиакраун-эфиры, содержащие различные заместители [2–9]. Однако экстракционная способность подобных соединений практически не изучена. Настоящая работа посвящена разработке метода синтеза новых оксатиакраун-соединений, связанных с ароматическими фрагментами через метиленовый мостик, и изучению их экстракционных свойств; бензооксатиа- и другие аннелированные краун-эфиры не рассматриваются. Суть метода состоит в электрофильном присоединении брома по двойной связи аллильной группы с последующей макроциклизацией полученных соединений с различными дитиолами.

Поскольку одним из наиболее удобных методов получения тиакраунов является взаимодействие соответствующих дигалогенидов или дитозилатов с дитиолами [10, 11], выбранный в качестве исходного соединения аллилбензол (1) был превращен в 1-(2,3-дибромпропил)бензол (2) [12]. В качестве нуклеофилов использованы 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктан (3) и 1,11-димеркапто-3,6,9-триоксаундекан (4), синтезированный по ме-тоду [13].

8-Бензил-1,4-диокса-7,10-дитиациклододекан (5) и 11-бензил-1,4,7-триокса-10,13-дитиациклопентадекан (6) были получены в условиях высокого разбавления в присутствии темплатных реагентов – Li₂CO₃ и Cs₂CO₃ по методу [14]. Особый интерес представляло детальное изучение спектров ЯМР соединений 5 и 6, поскольку это важно для дальнейших конформационных исследований. В спектрах ЯМР ¹³С макроциклов 5 и 6 количество



3, **5** *n* = 1; **4**, **6** *n* = 2; M = Li, Cs

сигналов в алифатической области равно 9 и 11, что ясно подтверждает предполагаемые структуры. Интерпретация химических сдвигов сигналов была сделана на основе двухмерных экспериментов HETCOR и COSY. Последовательный анализ структуры мультиплетов в спектрах ЯМР ¹Н вместе с информацией по кросс-пикам в картах корреляции позволил сделать однозначное отнесение всех сигналов в спектрах ЯМР ¹³С и мультиплетов в ЯМР ¹Н (см. экспериментальную часть). Ключевой информацией для отнесений служили гетеронуклеарные связи ¹³С-¹Н, полученные в экспериментах SESE (spin echo with selective excitation) [15]. Таким образом, стартовой точкой являлось отнесение бензильных сигналов групп CH₂, чьи атомы углерода спиново связаны с ортопротонами фенильных групп в обоих соединениях 5 и 6 [16, 17]. Мультиплеты в спектрах ЯМР ¹Н соединения 5 хорошо разрешены, за исключением единственного очень широкого мультиплета отдаленных протонов H-2 и H-3. Структура мультиплетов в спектрах соединения 6 более сложная. Тем не менее, большинство сигналов можно отнести, кроме отдаленных протонов Н-2, Н-3, Н-5 и Н-6. Химические сдвиги протонов циклических групп CH₂, присоединенных к кислороду и сере, лежат в пределах 3.50-3.86 и 2.40-3.36 м. д. соответственно. Диапазон экранирования отдаленных протонов значительно меньше, чем таковой протонов групп СН₂, присоединенных к сере, что хорошо согласуется с ранее полученными данными для 12-членных тиакраун-эфиров [18]. Примечательно, что в обоих макроциклах наблюдается экранирование псевдо-аксиальных протонов Н-6 (соединение 5) и Н-9 (соединение 6), которые более или менее одинаково подвергаются анизотропному влиянию соседних фенильных заместителей и серы, как показывают наши предварительные исследования (см., например [19]). В общем, наши наблюдения для соединений 5 и 6 показали, что, чем больше расстояние протонов макроциклического лиганда от заместителя, тем меньше его влияние на их химические сдвиги. Это ранее отмечалось для тиакраун-[18], краун- [19] и азакраун-эфиров [20].

Таблица 1

Краун-	Спо-	Темплатный	2,	Дитиол, г	Объем	
эфир	соб	реагент, г (ммоль)	г (ммоль)	3	3 4 EtC	
5	1	Li ₂ CO ₃ , 0.19 (2.5)	0.14 (0.5)	0.1 (0.55)		200
	2	Cs ₂ CO ₃ , 1.63 (5)	0.28 (1)	0.2 (1.1)		400
6		Cs ₂ CO ₃ , 1.63 (5)	1.4 (5)		1.2 (5.3)	400

Условия синтеза соединений 5 и 6

Таблица 2

	Концентрация М(NO ₃) ₂ , моль/л									
Водная фаза	10 ⁻²		5×10^{-3}		2×10^{-3}		10 ⁻³		10-4	
1	Sr ²	Pb ²⁺	Sr ²	Pb ²⁺	Sr ²	Pb ²⁺	Sr ²	Pb ²⁺	Sr ²	Pb^{2+}
H ₂ O	0.12	-	0.15	-	0.2	-	0.26	_	0.3	-
3 моль/л HNO ₃	0.2	4×10 ⁻³	0.4	6×10 ⁻³	0.5	8×10 ⁻³	0.55	9×10 ⁻³	0.6	0.01
4 × 10 ⁻³ моль/л LiPi	0.3	0.8	0.8	1.2	1	1.6	1.2	1.8	1.5	2.2

Коэффициенты распределения Sr(II) и Pb(II) при экстракции 1.5 × 10⁻² моль/л раствором 8-бензил-1,4-диокса-7,10-дитиациклододекана в дихлорэтане

Таблица З

Коэффициенты распределения Sr(II) и Pb(II) при экстракции 1.5 × 10⁻² моль/л раствором 11-бензил-1,4,7-триокса-10,13-дитиациклопентадекана в дихлорэтане

		Концентрация М(NO ₃) ₂ , моль/л								
Водная фаза	5×10^{-3}		2×10^{-3}		10 ⁻³		10-4			
I	Sr ²	Pb ²⁺	Sr ²	Pb ²⁺	Sr ²	Pb ²⁺	Sr ²	Pb ²⁺		
H ₂ O	0.2	-	0.25	_	0.27	-	0.42	-		
3 моль/л HNO ₃	0.8	6×10^{-3}	1.2	7×10^{-3}	1.5	9×10^{-3}	2.2	15×10^{-3}		
4 × 10 ⁻³ моль/л LiPi	0.6	0.45	1	0.68	1.5	0.95	2	1.35		

Что касается изучения комплексообразования с использованием дитиа-12(15)-краун-4(5)-эфиров, то известно, что незамещенный 15-членный макроцикл образует устойчивые комплексы с Ag(I) [21] и с ионами металлов платиновой группы [22]. В первом случае осуществляется координация иона металла как с атомами серы, так и кислорода, а во втором - только с атомами серы. Сообщалось также [22], что 12-членный макроцикл, иммобилизированный через сложноэфирную группу на SiO₂, является эффективным комплексообразующим адсорбентом для ионов Ag(I), Au(III), Hg(II) [8]. Экстракционную способность синтезированных в настоящей работе соединений 5 и 6 изучали на примере "жесткого" катиона Sr(II) и "промежуточного" Pb(II). Экстракцию проводили из растворов азотной кислоты и пикрата лития (LiPi). Как было показано ранее [23, 24], литий не является конкурентом стронцию и свинцу в данных условиях, а использование соли, а не пикриновой кислоты является предпочтительным, так как соль практически нацело диссоциирует в водном растворе, поставляя в качестве противоиона пикрат-анион.

Из полученных данных видно, что исследованные оксатиакраун-эфиры 5 и 6 преимущественно извлекают катион свинца из пикратных растворов. Это может свидетельствовать о том, что наличие атомов серы в гетероцикле способствует извлечению "промежуточных" и, по-видимому, "мягких" катионов металлов. Это в первом приближении соответствует концепции Пирсона и экспериментальным данным, полученным ранее в нашей лаборатории [25, 26]. Следует отметить и другой интересный факт. Во всех исследованных экстракционных системах наблюдается концентрационная зависимость коэффициентов распределения катионов металлов. Это явление известно в литературе [27, 28] и связано с диссоциацией экстрагируемых соединений в полярных растворителях, к которым относится и дихлорэтан. Диссоциация комплексов в органической фазе может привести к взаимному влиянию катионов металлов на экстракцию друг друга [27, 28], и тогда селективность выделения радионуклида будет зависеть от нескольких факторов, варьируя которые можно будет определять оптимальные условия для разделения радиоактивных изотопов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С регистрировали на спектрометре Varian XR-400 (400 и 100 МГц соответственно). Использовали 25% растворы образцов в CDCl₃, внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.) (¹Н), и 30–50% растворы образцов в CDCl₃ (¹³C). Спектры оксатиакраун-эфиров идентифицировали методами COSY и HETCOR. Масс-спектры получали на приборе Finnigan MAT 112S с прямым вводом образца в ионный источник, ионизирующее напряжение 70 эВ. Контроль за ходом реакции и чистотой соединений проводили методом TCX на пластинах Silufol UV-254 в системах эфир–гексан, 1:1, и этилацетат–петролейный эфир, 1:1.

1-(2,3-Дибромпропил)бензол (2). К раствору 20 г (0.17 моль) аллилбензола **1** в 125 мл СНСІ₃ по каплям при перемешивании добавляют 28 г (0.175 моль) брома при 0–5 °С. Остаток после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 44.2 г соединения **2**, т. кип. 126–128 °С (4 мм рт. ст.). Выход 94%. (Т. кип. 137–138 °С (8 мм рт. ст.) [29]). Массспектр: *m/z* (*I*_{0тн}, %): 278 [M]⁺ (3), 199 (12), 118 (11), 91 (100), 65 (3.5), 58 (2). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3.09 (1H, д. д, *J* = 13.21, *J* = 5.43, CH₂); 3.45 (1H, д. д, *J* = 13.23, *J* = 5.52, CH₂); 3.58 (1H, д. д, *J* = 11.44, *J* = 9.11, CH₂Br); 3.77 (1H, д. д, *J* = 11.44, *J* = 3.08, CH₂Br); 4.31 (1H, м, CHBr); 7.25 (5H, м, C₆H₃H).

1,11-Димеркапто-3,6,9-триоксаундекан (4). Смесь 17.9 г (0.056 моль) 1,11-дибром-3,6,9-триоксаундекана, 8.9 г (0.12 моль) тиомочевины и 40 мл ЕtOH кипятят 12 ч. Раствор охлаждают и осторожно по каплям добавляют 96 мл 20% КОН. Смесь кипятят 4 ч. По окончании реакции смесь подкисляют разбавленной HCl до pH 2–3, затем растворяют в ней 25 г NaCl. Образуется масляная пленка. Вещество экстрагируют эфиром, эфирную вытяжку сушат CaCl₂. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 4.5 г бесцветной жидкости, т. кип. 142–143 °C (2 мм рт. ст.). Выход 36%. Массспектр: m/z ($I_{\text{отн}}$ %): 167 (2), 133 (1), 107 (34), 61 (100), 45 (30). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 1.60 (1H, т, J = 7.26, SH); 2.68 (4H, д. д, J = 10.23, J = 7.26, CH₂SH); 3.62 (12H, м, CH₂O).

8-Бензил-1,4-диокса-7,10-дитиациклододекан (5) и 11-бензил-1,4,7-триокса-10,13дитиациклопентадекан (6) (общая методика). К кипящему раствору Li₂CO₃ или Cs₂CO₃ в водном спирте, 1:1, при перемешивании в токе аргона одновременно прибавляют растворы дибромида 2 и дитиола 3 или 4 в 10 мл этанола каждый (количества и молярные соотношения реагентов приведены в табл. 1). Реакционную смесь кипятят 50 ч, упаривают, остаток экстрагируют горячим этилацетатом. Экстракты сушат CaCl₂. Растворитель удаляют, остаток хроматографируют на силикагеле в системе EtOAc-петролейный эфир, 1:1.

Соединение 5. Способ 1: выход 15%. Способ 2: выход <1%. Масс-спектр: m/z ($I_{отн}$, %): 298 [M]⁺ (47), 265 (2), 238 (14), 207 (22), 176 (14), 148 (41), 117 (100), 91 (52), 61 (47), 45 (37). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д. (J, Γ ц): 2.40 (1Н, д. д. д. J = 15.17, J = 8.24, J = 3.24, H-6_a); 2.61 (1Н, д. д. д. J = 13.50, J = 10.55, H-9_{*cis*}); 2.64 (1Н, д. д. J = 14.02, J = 9.04, CH₂(a)C₆H₅); 2.66 (1H, д. д. д. J = 14.02, J = 9.04, CH₂(a)C₆H₅); 2.66 (1H, д. д. д. J = 15.17, J = 8.24, J = 3.24, H-6_a); 2.61 (1H, д. д. J = 15.07, CH₂(b)C₆H₅); 3.36 (1H, д. J = 13.55, J = 4.17, H-9_{*trans*}); 3.50–3.60 (6H, м, H-2, H-3, H-5a, H-8); 3.70 (1H, д. т, $J_0 = 10.55$, $J_m = 5.30$, H-12_a); 3.74 (1H, д. д. J = 10.48, J = 5.68, J = 3.27, H-5b); 3.87 (1H, д. т, J = 10.52, J = 4.76, H-12b); 7.20–7.28 (5H, м, C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м. д.: 31.11 (C₍₆₎), 31.55 (C₍₁₁₎), 38.13 (C₍₉₎), 39.63 (CH₂C₆H₅), 47.24 (C₍₈₎), 70.27 и 70.47 (C₍₂₎, C₍₃₎), 73.41 (C₍₁₂₎), 73.51 (C₍₅₎), 126.07 (p-C₆H₅), 127.95 (m-C₆H₅), 129.60 (o-C₆H₅), 139.34 (*ipso*-C₆H₅). Найдено, %: C 60.15; H 7.45. C₁₅H₂₂O₂S₂. Вычислено, %: C 60.36; H 7.43.

Соединение 6. Выход 16%. Масс-спектр: *m/z* (*I*_{отн}, %): 342 [M]⁺ (52), 282 (5), 251 (0), 225 (7), 176 (31), 148 (38), 117 (100), 91 (35), 45 (35). Спектр ЯМР ¹Н, 8, м. д. (*J*, Гц): 2.53 (1H, д. т, *J* = 14.47, *J* = 6.4, H-9a); 2.63–2.82 (5H, м, H-9b, H-12_{trans}, H-14, CH₂(a)C₆H₅); 3.11 (1H, д. д, *J* = 13.68, *J* 4.33, H-12_{cis}); 3.24 (1H, д. д, *J* = 15.04, *J* = 4.55, CH₂(b)C₆H₅); 3.27 (1H, м. H-11); 3.56–3.71 (10H, м. H-2, 3, 5, 6, 8); 3.74 (2H, т, *J* = 6.30, H-15); 7.26 (5H, м. C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³С, 8, м. д.: 30.92 (C₍₉₎), 32.11 (C₍₁₄)), 38.22 (C₍₁₂)), 39.34 (CH₂C₆H₅), 47.20 (C₍₁₁)), 70.12 и 70.24 (C₍₂₎, C₍₆₎), 71.05 и 71.06 (C₍₃₎, C₍₅₎), 72.20 (C₍₈),72.26 (C₍₁₅₎), 126.21 (*p*-C₆H₅), 128.01 (*m*-C₆H₅), 129.49 (*o*-C₆H₅), 139.01 (*ipso*-C₆H₅). Найдено, %: C 59.79; H 7.63. C₁₇H₂₆O₃S₂. Вычислено, %: C 59.61; H 7.63.

Экстракция катионов Sr(II), Pb(II). Определение коэффициентов распределения Sr(II) и Pb(II) проводили радиометрически на жидкостном сцинтилляционном счетчике Canberra–Packard-2700, используя изотопы ⁸⁹Sr ($T_{1/2} = 50.5$ дн, $E_{\beta^- max} = 1.492$ M₃B) и ²¹⁰Pb ($T_{1/2} = 22.3$ года, $E_{\beta^- max} = 0.063$ M₃B) [16]. Поскольку максимальная энергия β -частиц Pb-210 низкая, то его регистрацию проводили по дочернему Bi-210 ($T_{1/2} = 5$ дн, $E_{\beta^- max} = 1.16$ M₃B). Для установления радиоактивного равновесия между материнским Pb-210 и дочерним Bi-210 образцы для регистрации активности выдерживали приблизительно 25 дн от момента приготовления до начала регистрации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта научной программы "INTAS" (Grant 03-514696).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. M. G. Voronkov, V. I. Knutov, Sulfur Reports, 6, 13 (1986).
- 2. A. Anantanarayan, P. Dutton, T. Fyles, M. J. Pitre, J. Org. Chem., 51, 752 (1986).
- 3. M. One, K. Akama, K. Kimura, K. Tanaka, T. Shono, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 1*, 1675 (1989).

- 4. J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt, L. Brus, B. J. Tarbet, *J. Heterocycl. Chem.*, **27**, 347 (1990).
- 5. J. Buter, R. M. Kellog, F. van Bolhuis, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 910 (1991).
- J. W. Sibert, S. J. Lange, D. J. Williams, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffmann, D. J. William, *Inorg. Chem.*, 34, 2300 (1995).
- 7. H.-J. Drexler, H. Reinke, H.-J. Holdt, Chem. Ber., 129, 807 (1996).
- E. I. Troyansky, M. S. Pogosyan, N. M. Samoshina, G. I. Nikishin, V. V. Samoshin, L. K. Shpigun, N. E. Kopytova, P. M. Kamilova, *Mendeleev Commun.*, 9 (1996).
- 9. S. Karaböcek, I. Değirmencioğlu, N. Karaboĉek, Trans. Metal Chem., 28, 529 (2003).
- 10. C. S. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 89, 7017 (1967).
- 11. C. S. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 92, 391 (1970).
- 12. D. Pressman, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 66, 705 (1944).
- 13. B. C. Cossar, J. O. Fournier, D. L. Fields, D. D. Reynolds, J. Org. Chem., 27, 93 (1962).
- О. А. Федорова, А. И. Ведерников, О. В. Ещеулова, П. В. Цапенко, Ю. В. Першина, С. П. Громов, Изв. АН, Сер. хим., 1881 (2000).
- В. А. Чертков, Е. К. Добрецова, Д. В. Гремячинский, С. С. Голотвин, Н. А. Симонов, Л. П. Ватлина, В. В. Самошин, *XTC*, 41 (1997).
- 16. L. Ernst, V. Wray, V. A. Chertkov, N. M. Sergeyev, J. Magn. Reson., 25, 125 (1977).
- 17. P. E. Hansen, Prog. NMR Spectroscopy, 14, 175 (1981).
- V. V. Samoshin, E. I. Troyansky, D. V. Ditmchuk, R. F. Ismagilov, V. A. Chertkov, S. V. Lindeman, V. N. Khrustalyov, Y. T. Struchkov, *J. Phys. Org. Chem.*, **11**, 241 (1998).
- 19. M. Sirish, V. A. Chertkov, H.-Y. Schneider, Chem.-Eur. J., 1181 (2002).
- A. K. Shestakova, V. A. Chertkov, H.-J. Schneider, K. A. Lysenko, Org. Lett., 3, 325 (2001).
- R. M. Izatt, R. E. Terry, L. D. Hansen, A. G. Avondet, Y. S. Bradshow, N. L. Daily, T. E. Jensen, J. J. Christensen, B. D. Haymore, *Inorg. Chim. Acta*, 30, 1 (1978).
- 22. A. J. Blake, G. Reid, M. Schröder, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3839 (1990).
- Б. И. Фан, Э. Х. Эрнандес, А. А. Абрамов, Б. З. Иофа, Вестн. МГУ, 32, сер. 2, 475 (1991).
- 24. G. G. Talanova, N. S. A. Elkarim, R. E. Hanes, H. S. Hwang, R. D. Rogers, R. A. Bartech, *J. Anal. Chem.*, **71**, 672 (1999).
- 25. А. А. Абрамов, А. В. Анисимов, А. А. Бобылева, ХГС, 243 (2002).
- A. A. Kalmykov, A. V. Arhipov, A. A. Abramov, N. A. Ivanova, B. Z. Iofa, O. P. Pronina, Y. A. Sapoznikov, A. V. Anisimov, *J. Radioanal. Chem.*, 228, 33 (1998).
- 27. А. А. Абрамов, Вестн. МГУ, 41, сер. 2, 3 (2000).
- 28. А. А. Абрамов, С. В. Волкова, О. В. Дубовая, Б. З. Иофа, Н. А. Резекина, *Журн. неорган. химии*, **48**, 865 (2003).
- 29. D. Pressman, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 66, 705 (1944).

Московскиий государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва 119899, Россия e-mail: anis@petrol.chem.msu.ru Поступило в редакцию 29.11.2004