

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КРАУН-ЭФИРОВ С ХРОМАТАМИ И ГАЛОГЕНОХРОМАТАМИ

Жовтяк О.Ю.¹, Курияк А.В.², Зубатюк Р.И.³

¹Одесский национальный политехнический университет

²Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
chem@tm.odessa.ua

³Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины
shishkin@xray.kharkov.net

Впервые синтезированы стабильные кристаллические комплексы алифатических - 12-краун-4 (12К4), 15-краун-5 (15К5), 18-краун-6 (18К6), циклоалифатических - циклогексано-12-краун-4 (ЦГ12К4), дициклоалифатических - *цис-син-цис*- и *цис-анти-цис*-дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6) краун-эфиров (КЭ) с галогенохроматами общей формулы $M\text{CrO}_3\text{X}$ (**I**, $M = \text{Li, Na, K, Cs}$; $\text{X} = \text{F, Cl}$) и хроматами $M_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ ($M = \text{Li, Na, K, NH}_4$; **II**, $n = 1$; **III**, $n = 2$; **IV**, $n = 3$).

Строение и состав полученных комплексов установлены титриметрически, а также с помощью рентгеноструктурного анализа. Выявлены и обсуждаются особенности связывания катиона с лигандом и анионом, обусловленные их природой и координационными требованиями. Тетра- и пентадентатные алифатические КЭ с $M\text{CrO}_3\text{X}$ ($M = \text{Na, Cs}$) образуют комплексы **I** "сэндвичевой" структуры (2:1), в которых анион расположен во внешней координационной сфере и связан с комплексным катионом слабыми межмолекулярными водородными связями. Лишь в комплексе $15\text{K5}:\text{NaCrO}_3\text{Cl}$ (2:2) анион служит мостиком, связывающим два комплексных катиона. Необычен состав комплекса $15\text{K5}:\text{LiCrO}_3\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}$ (3:2:2), содержащего свободный лиганд, координирующийся исключительно с молекулами воды. В кристалле комплекса ЦГ12К4: KCrO_3Cl (2:1) лиганды ориентированы "голова к голове" либо "голова к хвосту", в отличие от аналогичного натриевого комплекса, где лиганды расположены только "голова к голове". Установлено, что в "сэндвичевых" комплексах 15К5 (тип **I**) величины длин связей катион...атомы кислорода макроцикла увеличиваются с возрастанием размера катиона. Комплексы гексадентатных КЭ с ди- и трихроматами калия состава 2:1 обычно содержат одну либо две молекулы воды, координирующихся с катионом и играющих важную роль в организации комплекса. В то же время, вода не входит в состав комплекса $12\text{K4}:\text{Na}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ (4:1), полученного из равновесного (дихромат \rightleftharpoons трихромат) кислого водного раствора. В кристалле комплекса $15\text{K5}:\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}$ (2:1:2, синтезирован из дигидрата дихромата лития в среде безводного CH_2Cl_2) находятся 6 независимых комплексных катионов и 3 независимых аниона.

Обнаружено, что комплексы 15К5 и *цис-син-цис*-ДЦГ18К6 с трихроматом калия (тип **IV**), в среде кипящего CH_2Cl_2 , быстро и селективно окисляют исследованные спирты (бензиловый, аллиловый, фурфуроловый, *n*-октиловый и циклогексанол) до соответствующих карбонильных соединений. По своим свойствам комплексы **IV** сравнимы с наиболее активными реагентами-окислителями - комплексами галогенохроматов калия с теми же лигандами (исследованными нами ранее), а также широко используемым в органическом синтезе хлорохроматом пиридиния (реагентом Кори). Сопоставлены свойства комплексов **II** - **IV** при окислении бензинового спирта (БС) до бензальдегида (БА). Обнаружено, что **IV** намного активней **III**, а **II** с БС не реагируют.

Аналогичная картина наблюдается и при межфазном окислении БС суспензией хроматов **II-IV** ($M = \text{K}$), а также (наиболее активного в условиях реакционной серии) тетрахромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ (**V**) в CH_2Cl_2 .

Установлен ряд каталитической активности КЭ различной природы при окислении БС **V** в двухфазной системе "твердое тело-органический растворитель".