

УДК 547.898.07+547.304.1+546.175-323+546.176

С. М. Плужник-ГладырьФизико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, отдел катализа.
Люстдорфская дорога 86, Одесса, 65080, Украина.
E-mail: sergey_pluzhnik@ukr.net**ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕНЗО-15-КРАУН-5,
[3.3]ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 И [4.4]ДИБЕНЗО-24-КРАУН-8
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ**

Рассмотрены особенности нитрования бензо-15-краун-5 (I), [3.3]дибензо-18-краун-6 (II) и [4.4]дибензо-24-краун-8 (III) разбавленной азотной кислотой и смесью HCl-HNO₃ (4:1, «царская водка») при комнатной температуре. Выявлено, что «реакционная способность» изученных краун-эфиров (симбатная/антибатная их гидрофильности/липофильности) изменяется следующим образом: I >> III > II.

Ключевые слова: бензо- и дибензокраун-эфиры, нитрование, азотнокислые растворы, «царская водка», нитропроизводные.

Введение

Введение нитрогруппы в ароматические фрагменты бензо-(БКЭ) и дибензокраун-эфиров (ДБКЭ) – один из популярных и эффективных способов функционализации таких макрогетероциклов. Восстановление полученных нитропроизводных до аминокраун-эфиров [1] является началом цепочки трансформаций последних в краун-соединения различных типов, позволяет получать краун-эфиры (КЭ), содержащие хромофорные группировки [2], полиаминокислоты с фрагментами КЭ [3], делает возможным иммобилизацию КЭ на различные носители [4] и т. п.

Известно, что при нитровании ДБКЭ образуется смесь двух или нескольких структурных изомеров [1,5]. Иногда, как в случае [3.3]дибензо-18-краун-6 ([3.3]ДБ18К6), полученную смесь *цис*- и *транс*-4',4''-динитро-[3.3]ДБ18К6 удается разделить обычной кристаллизацией из N,N-диметилформамида, используя заметную разницу в растворимости изомеров. Например, последовательное восстановление каждого из таких изомеров гидразин-гидратом в присутствии 5%-го палладия на угле и превращение продуктов восстановления по Зандмейеру, позволило авторам работ [6] оригинальным и изящным способом получить индивидуальные изомеры 4',4''-дииод-[3.3]ДБ18К6. Аналогичный подход позже был использован авторами [7] для получения индивидуальных изомеров не только дииод-, но и дихлор- и дибром-[3.3]ДБ18К6.

Из многообразных способов нитрования ароматических соединений, для получения нитропроизводных БКЭ и ДБКЭ обычно используют обработку азотной кислотой (АК) в растворе ледяной уксусной кислоты [6], уксусной кислоты и хлороформа (ХФ) [1,5,8], ацетонитрила [9,10], а также нитратом калия в полифосфорной кислоте [11]. Предпочтение обычно отдается растворителям, которые хорошо смешиваются с водой, что обусловлено необходимостью гомогенизировать реакционную смесь.

БКЭ способны образовывать 3-5%-ные водные растворы, чего вполне достаточно для успешного нитрования. Однако большинство ДБКЭ практически в воде нерастворимы. Вместе с тем, растворимость таких КЭ в кислой водной среде заметно увеличивается – по всей видимости, из-за образования аддуктов с ионами гидроксония [12].

Известно, что многие технологические процессы разделения и концентрирования элементов (в т.ч., нуклидов) начинаются с растворения исходного сырья в АК [13,14]. Полученный раствор смеси элементов, находящихся в различной форме, последовательно обрабатывают экстрагентами либо сорбентами, среди которых определенное место занимают БКЭ, ДБКЭ и их производные [15]. Эти соединения в течение всего процесса находятся в контакте с достаточно «крепким» раствором АК – во всяком случае, ее 3-7 М концентрация, зачастую, не является «экзотической». При этом неизбежно возникает вопрос о потенциальной возможности химических превращений (например, нитрования, окисления, гидролиза и т.п.) БКЭ и ДБКЭ в таких растворах. И если в прикладном аспекте сведения о составе и строении экстрагируемой формы извлекаемого элемента не являются столь значимыми, то для понимания механизмов экстракции, а также для моделирования и оптимизации обсуждаемых процессов, информация о возможных превращениях БКЭ и ДБКЭ в азотнокислых растворах приобретает очевидную актуальность.

В данной работе, на примерах Б15К5 (I), [3.3]ДБ18К6 (II) и [4.4]ДБ24К8 (III), предпринята попытка рассмотреть особенности нитрования БКЭ и ДБКЭ в азотнокислых водных растворах (в т.ч. в «царской водке» (ЦВ)) в отсутствие органических растворителей, а также выявить характер превращений подобных КЭ в зависимости от концентрации АК.

Экспериментальная часть

Все исходные материалы [краун-эфиры I (99,0% Acros Organics), II, III (98,0% Acros Organics), 54%-ная («разбавленная») азотная («хч») и концентрированная соляная («хч») кислоты, гидроксид натрия («хч»), хлороформ («фарм») и этанол («ректификат» 95,6%)] использовались без дополнительной очистки.

ГЖХ-анализ осуществляли на приборе Shimadzu GC 2014. Стеклоанальная капиллярная колонка DB-5, длинна 25 м, диаметр 0,25 мм, жидкая фаза 5% Phenyl-95% dimethylpolysiloxan, толщина слоя 0,5 мкм. Температура испарителя и детектора 350°C, температура колонки программируемая (5°C/мин): 150°C(0 мин) – 300°C(20 мин), Газ носитель – гелий, скорость 3,0 мл/мин, детектор ионизационный пламенный (ДИП). Объем пробы 0,5 мкл, деление потока 1:10.

Температуру плавления (т.пл.) полученных образцов определяли на приборе ПТП-1 в запаянных и открытых капиллярах, скорость нагревания 4°C/мин.

Спектры ¹H ЯМР записаны в CDCl₃ на спектрометре Varian WXP 300 с рабочей частотой 299,95 МГц, внутренний стандарт ТМС.

Масс-спектры с использованием ионизации методом бомбардировки быстрыми атомами (ФАВ) получены на приборе VG 70-70EQ с использованием аргона в качестве источника атомов и *мета*-нитробензилового спирта в качестве матрицы. Масс-спектры с использованием ионизации электронным ударом (EI-Mass) получены на спектрометре MX 1321 с использованием прямого ввода при 200°C, ионизирующее напряжение 70 эВ.

4'-нитробензо-15-краун-5 (IV).

Вариант А. 1,0 г (3,72 ммоль) БКЭ I растворяли в 150 мл воды и добавляли 10 мл АК (115 ммоль), перемешивая при 18-20 °С. Через 48 час реакцию

смесь нейтрализовали порошком гидроксида натрия и через сутки отфильтровали небольшое количество бесцветных пластинчатых кристаллов комплекса $\text{IV} \cdot \text{NaNO}_3$ с т.пл. 183°C . Окрашенный объединенный фильтрат обрабатывали (3x15 мл) ХФ. Твердый остаток, после удаления ХФ, кристаллизовали из минимального количества этанола. Получено 1,06 г (90%) желто-оранжевых кристаллов КЭ **IV**. Т.пл. $94-96^\circ\text{C}$.

Вариант Б. 1,0 г БКЭ **I** растворяли в 40 мл СК (496 ммоль) и добавляли 10 мл АК (115 ммоль) при комнатной температуре. Через 15 час образовавшийся продукт извлекали экстракцией (4x10 мл) ХФ и экстракт промывали (5x25 мл) водой. Остаток, после удаления растворителя, кристаллизовали аналогично предыдущему. Выход КЭ **IV** 1,05 г (90%). Т.пл. $95-97^\circ\text{C}$. Найдено: С 53,72%; Н 6,06%; N 4,52%. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_7$. Вычислено: С 53,67%; Н 6,11%; N 4,47%. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,6–4,4 (м, 16, OCH_2), 6,8 (д, 1, Ha), 7,65 (д, 1, Hc), 7,8 (дд, 1, Hb, $J_{ab} = 9$ Гц, $J_{bc} = 3$ Гц).

Нитрование [3.3]дибензо-18-краун-6 (II).

Вариант А. 1 г (2,77 ммоль) ДБКЭ **II** помещали в 100 мл 27% водного раствора АК (497 ммоль) и перемешивали 50 часов. За это время наблюдалось частичное растворение исходного КЭ, а затем количество осадка увеличилось. Осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Полученный образец (1,03 г) начинает плавиться при 204°C . и, по данным **EI-mass спектроскопии и ГЖХ анализа** (сравнение относительных времен удерживания компонентов образца и ранее полученных нитропроизводных **II** [16]; сопоставление площадей их хроматографических пиков), он представляет собой смесь 4'-нитро[3.3]ДБ18К6 (**V**) и смеси (1:10) «цис,транс»-изомеров 4',4''(5'')-динитро[3.3]ДБ18К6 (**VI**).

Вариант Б. 1 г **II** помещали в 40 мл СК (496 ммоль) и добавляли 10 мл АК (115 ммоль). Реакционная смесь окрашивалась в зеленовато-серый цвет, который через сутки стал коричнево-красным. Осадок отфильтровывали, а фильтрат обрабатывали (4x25 мл) ХФ. Осадок и хлороформный экстракт промывали водой до нейтральной реакции. После удаления ХФ остаток объединили, высушили и получили 1,24 г красно-желтого порошка, который по данным ГЖХ и **EI-mass спектроскопии** (аналогично вышеописанному) является смесью **II**, **V** и **VI** (1:2:1).

Смесь «цис-» и «транс-»изомеров 4',4''(5'')-динитро[4.4]дибензо-24-краун-8 (VIII).

Вариант А. К 1 г (2,23 ммоль) ДБКЭ **III** прибавляли 50 мл воды и перемешивали при комнатной температуре до практически полного (~15 мин) его растворения. Затем, при перемешивании прибавляли 50 мл (248 ммоль) 27%-ной АК и через ~10 мин раствор приобретал соломенную окраску, а через 30 мин становился отчетливо желто-оранжевым. Через 15 час выпавший осадок отфильтровывали, промывали 1%-ним водным раствором NaHCO_3 и сушили. Получено 0,745 г (62%) бледно желтых кристаллов образца **VIII** с т.пл. 143°C .

Вариант Б. 1,0 г (2,23 ммоль) **III** помещали в 40 мл (496 ммоль) СК и добавляли 10 мл (115 ммоль) АК. Через 15 час образовавшийся кристаллический осадок отфильтровывали, обрабатывали (4x20 мл) ХФ, объединенные вытяжки промывали водой до нейтральной реакции. Растворитель удаляли, остаток и отфильтрованный осадок кристаллизовали из смеси ХФ–этанол 1:10. Получено 1,08 г (90%) бесцветных кристаллов смеси **VIII** с т.пл. $149-151^\circ\text{C}$. Найдено: С 53,40%; Н 5,83%; N 5,15%. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{12}$. Вычислено: С 53,53%; Н 5,62%; N 5,2%; ^1H NMR (CDCl_3) δ , м.д.: 3,81 (с, 8, OCH_2); 3,98 (м, 8, OCH_2), 4,23 (м, 8, OCH_2), 6,88 (д, 2 $J = 5,6$ Гц, Ar), 7,73 (с, 2, Ar), 7,88 (д, 2, $J = 5,6$ Гц, Ar).

Результаты и их обсуждение

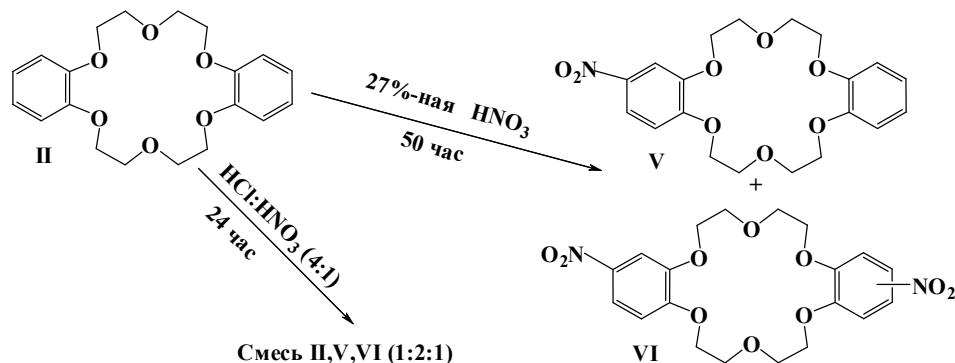
Согласно изложенному выше, нитрование БКЭ I многократным избытком разбавленной (3,3%) АК при комнатной температуре приводит к почти количественному выходу моонитропроизводного IV (схема 1). EI масс-спектры полученного образца БКЭ IV и ранее синтезированного [16] 4'-нитробензо-15-краун-5 оказались идентичными. FAB масс-спектр комплекса состава $IV \cdot NaNO_3$ содержит интенсивный сигнал катиона $[IV \cdot Na]^+$ с $M^+/z = 336$, а БКЭ IV – интенсивный сигнал молекулярного иона с $M^+/z = 313$. Примечательно, что во всех полученных образцах БКЭ IV и его нитратного комплекса не зафиксированы примеси как исходного БКЭ I, так и его динитро-производного. Отметим также, что и в ЦВ нитрование БКЭ I до БКЭ IV (схема 1) проходит успешно и с высоким выходом, с тем лишь отличием, что процесс протекает заметно быстрее.

Схема 1



Можно было ожидать, что результаты нитрования [3.3]ДБ18К6 (II) (существенно хуже растворимого в воде, в сравнении с БКЭ I) в подобных приведенным выше условиях, будут заметно иными. Действительно (схема 2), за 50 час перемешивания при комнатной температуре суспензии II в заведомом избытке 27%-ной АК (см. эксперим. часть), получить индивидуальное моонитро-производное V и «индивидуальную смесь» изомеров динитропроизводного VI не удается.

Схема 2

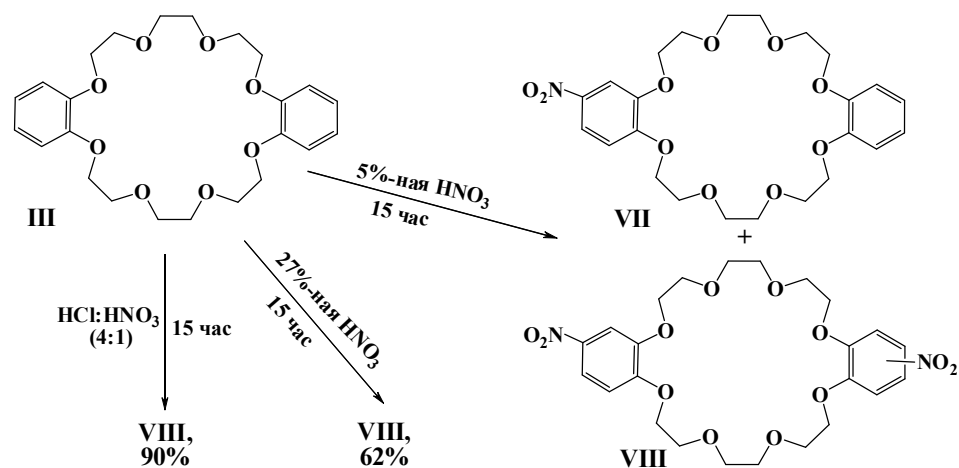


ДБКЭ II растворяется в ЦВ несколько лучше, чем в АК, но также не полностью. Выделенный через 24 час перемешивания коричнево-красный осадок (схема 2) представляет собой смесь четырех веществ – исходного II; моонитро-[3.3]ДБ18К6 (V) и двух изомеров динитро-[3.3]ДБ18К6 (VI).

Таким образом, ДБКЭ **II** нитруется значительно медленнее, чем БКЭ **I**, а наличие первого в продуктах его нитрования в ЦВ, можно объяснить образованием плотной корки этих продуктов на поверхности волокон исходного **II**. В препаративном плане, такой способ нитрования ДБКЭ **II**, представляется нам мало-перспективным.

Нитрование [4.4]ДБ24К8 (**III**) было проведено в избытке 5%-ной и 27%-ной АК, а также в ЦВ. В первом случае навеска исходного ДБКЭ почти полностью растворяется в воде (см. эксперим. часть) при комнатной температуре за ~15 мин, а прибавление АК гомогенизирует раствор, из которого через 15 час получен желто-оранжевый осадок, оказавшийся смесью (схема 3) моонитропроизводного **VII** и «цис, транс»-изомеров динитропроизводного **VIII** в соотношении 1:10.

Схема 3



В 27%-ной АК осадок начинает образовываться уже через 20-30 мин, а выделенные через 15 час бледно-желтые кристаллы с т. пл. 149-151°C представляют собой достаточно «чистую» смесь изомеров динитропроизводного **VIII**, полученную с выходом 62%. Вместе с тем, больший выход (90%) изомерной смеси ДБКЭ **VIII** удаётся получить (см. эксперим. часть) при нитровании [4.4]ДБ24К8 в ЦВ.

Таким образом, в случае нитрования ДБКЭ **III** при комнатной температуре в избытке АК, скорость и селективность реакции, а также выходы соответствующих продуктов оказались «чувствительными» как к концентрации АК, так и к присутствию «активирующей добавки» (HCl).

Ранее сообщалось [17], что БКЭ и ДБКЭ способны образовывать «ониевые» комплексы при взаимодействии с золотохлористоводородной кислотой (ЗХВК) в избытке ЦВ. Причем, в концентрированных растворах последней образуются её комплексы не с исходными КЭ, а с продуктами их нитрования (в случае **I** и **III**) или хлорирования (в случае **II**). Аналогичное мы наблюдали при взаимодействии Б18К6 с раствором ЗХВК в ЦВ [18] – в ряде случаев образовывалась смесь гидроксониевых комплексов ЗХВК с исходным БКЭ и продуктом его хлорирования 4'-хлор-Б18К6. Было высказано предположение, что в подобных случаях хлорид золота(III), как кислота Льюиса, может играть ключевую роль в хлорировании БКЭ и ДБКЭ. Описанные в настоящем сообщении результаты подтверждают это

предположение – согласно данным ГЖХ, а также EI- и FАM-масс-спектрометрии, ни в одном из полученных образцов продуктов нитрования КЭ I-III в ЦВ не наблюдалось даже следов продуктов хлорирования этих КЭ.

Заключение

Нитрование Б15К5 (I) в разбавленных водных азотнокислых растворах при комнатной температуре приводит к почти количественному выходу моонитропроизводного IV, образцы которого не содержат примесей исходного БКЭ и его динитропроизводных. Аналогичный результат получен в ЦВ, с тем лишь отличием, что процесс протекает в 2-3 раза быстрее. Выявлено, что при нейтрализации реакционной смеси порошком едкого натра, в небольших количествах выделяется комплекс состава IV•NaNO₃.

Нитрованием в аналогичных условиях ограниченно растворимого в воде ДБ18К6 (II) как в избытке 27%-ной АК, так и в ЦВ, получить индивидуальные моонитропроизводное V, а также смесь «цис,транс»-изомеров динитропроизводного VI этого ДБКЭ не удаётся. Вместе с тем, в случае более растворимого в воде ДБ24К8 (III), при повышении концентрации АК от 5% до 27%, выход подобной смеси динитропроизводного (VIII) составляет 62%, а в ЦВ выход VIII повышается до 90%. При этом, аналогично [9,10], доминантными продуктами нитрования ДБКЭ II и III являются соответствующие динитро-производные VI и VIII. Примечательно, что «реакционная способность» в азотнокислых растворах изученных КЭ симбатна/антибатна их гидрофильности/липофильности. Так, согласно величинам липофильности (LogP, [19]), наблюдается следующий ряд: I(1,07) >> III(2,45) > II(2,76).

Благодарность

Автор считает необходимым выразить благодарность к.х.н. Ракипову И. М. и к.х.н. Лобачу А. В. за масс- и ГЖХ анализ соответственно, а также академику НАН Украины Камалову Г. Л. за советы по оформлению рукописи.

Литература

1. Feigenbaum W.H. Novel polyamides from macrocyclic ethers / W. H. Feigenbaum, R. H. Michel // J. Polymer Sci. – 1971. – А-1, V. 9, Is 3, – P. 817-820.
2. Синтез, кристаллическая структура и колебательные спектры азометинового производного бензо-15-краун-5, N-(4'-бензо-15-краун-5)-2-(амино-N-тозил)фенилальдимида / Л. Х. Миначева, И. С. Иванова, А. В. Дорохов, А. В. Бичеров, А. С. Бурлов, А. Д. Гарновский, В. С. Сергиенко, А. Ю. Цивадзе // Доклады Академии Наук.– 2004.– Т. 398, No1.– С. 62-67.
3. Полиамино-кислоты, содержащие краун-эфирные группировки. / Сюй Чжон, Г. В. Попова, В. В. Киреев, В. В. Якшин, Н. А. Царенко // ВМС. – 2003. – А, 45, 5, С. 1332-1336.
4. Extraction of biogenic amines using sorbent materials containing immobilized crown ethers. / Mardiana Saaid, Bahrudin Saad, Ismail Ab Rahman, Abdussalam Salhin, Mohamed Ali, Muhammad Idris Saleh // Talanta. – 2010. – V.80 (3). – P.1183-1190.
5. Shchori E. Kinetics of Complexation of Macrocyclic Polyethers with Sodium Ions by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. II. Solvent Effects / E. Shchori, J. Jagur-Grodzinski, M. Shporer // J. Amer. Chem. Soc. – 1973. – V. 95, – P. 3842-3846.
6. Klyatskaya S.V. Synthesis and chemical properties of polyacetylenic derivatives of benzo- and dibenzo- crown ethers / S.V. Klyatskaya, E.V. Tretyakov, S.F. Vasilevsky // Arkivoc – 2003. – V. 13. – P 21 – 34.
7. Козинская Л.К. Новый способ получения дигалогенпроизводных дибензо-18-краун-6 / Л.К. Козинская, Д.В. Кузнецов. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013» / Отв. ред. А. И. Андреев, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, К. К. Андреев, М. В. Чистякова. [Электронный

- ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2013. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. – Систем. требования: ПК с процессором 486+; Windows 95; дисковод DVD-ROM; Adobe Acrobat Reader. М., 8-13 апреля 2013 г, С. 444.
8. *Ungaro R. Substituent Effects on the Stability of Cation Complexes of 4'-Substituted Monobenzo Crown Ethers / R. Ungaro, B. El Haj, J. Smid // J. Amer. Chem. Soc. – 1976. – V. 98. P. 5198-5202.*
 9. *А.с. 1198075 СССР МКИ С 07 D 323/00 Способ получения динитропроизводных дибензо-18-краун-6 / В. С. Калишевич, А. И. Грень, О. С. Тимофеев (СССР). – № 3617297/23-04; заявл. 01.06.83; Опубл. 15.12.85, Бюл. № 46.*
 10. *А.с. 1544774 СССР МКИ С 07 D 323/00 Способ получения моонитробензокраун-эфиров / О. В. Иванов, И. С. Маркович, Л. И. Блохина, С. П. Николаенко, М. П. Филатова, Г. В. Васильченко (СССР). – № 4334699/23-04. Заявл. 22.10.87; Опубл. 23.02.90, Бюл. №7.*
 11. *Нитрование бензокраун-эфиров нитратом калия в полифосфорной кислоте / А.Д. Гребенюк, С.А. Андреев, И.А. Стемпневская, М.Г. Левкович, А.К. Ташмухамедова // ХГС. – 2000. – № 12 – С. 1688-1696.*
 12. *Роль макроциклического эффекта в процессах экстракции металлов краун-соединениями, содержащими дифенилоксидные спейсеры. / В. В. Якшин, О. М. Вилкова, С. А. Котляр, Г. Л. Камалов. // Докл. АН России. – 2007. – Т. 416, № 5. – С. 642-646.*
 13. *Зеликман А.Н. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. – М.: Metallurgizdat, 1961. – 380 с*
 14. *Землянухин В.И., Ильченко Е.И., Кондратьев А.Н., Лазарев Л.Н., Царенко А.Ф., Царицына Л.Г. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 232 с.*
 15. *Демин С.В. Экстракция редкоземельных элементов из кислых растворов алкильными производными дибензо- и дициклогексано-18-краун-6 / С.В. Демин, В.И. Жилов, А.Ю. Цивадзе, В.В. Якшин, О.Н. Вилкова, Н.А. Царенко // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51, N 10. – с. 1782-1785.*
 16. *Плузник-Гладырь С.М. Синтез, структура и свойства галогензамещенных бензокраун-эфиров: дисс. ... кандидата хим. наук : 02.00.03 / Плузник-Гладырь Сергей Михайлович. – Одесса, 2009. – 190 с.*
 17. *Oxonium Ions from Aqua Regia: Isolation by Hydrogen Bonding to Crown Ethers / M. Calleja, K. Johnson, W. J. Belcher, J. W. Steed. // Inorg. Chem. – 2001.–V. 40. – P. 4978 – 4985.*
 18. *Halogen impact into new oxonium benzo-crown ether complexes with tetrachloro- and tetrabromoaurates(III) / S.M. Pluzhnik-Gladyr, V.Ch. Kravtsov, M.S. Fonari, G.L. Kamalov // JCS Dalton Trans., 2014. – 43. – P 7087-7095.*
 19. *Андреева Е.П. Расчёт липофильности органических соединений на основе структурного сходства и молекулярных физико-химических дескрипторов / Е.П. Андреева, О.А. Раевский // Хим. фарм. журнал. – 2009. – Т. 43, №5. – С. 28-32.*

Стаття надійшла до редакції 23.01.14

С. М. Плузник-Гладир

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, відділ каталізу.
Люстдорфська дорога 86, Одеса, 65080, Україна.

ПЕРЕТВОРЕННЯ БЕНЗО-15-КРАУН-5, [3.3]ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 І [4.4]ДИБЕНЗО-24-КРАУН-8 У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ

Розглянуті особливості нітрації бензо-15-краун-5 (**I**), [3.3]дібензо-18-краун-6 (**II**) і [4.4]дібензо-24-краун-8 (**III**) розбавленою азотною кислотою і сумішшю HCl-HNO₃ (4:1, «царська вода») при кімнатній температурі. Виявлено, що «реакційна здатність» вивчених краун-етерів (сінбатна/антисбатна їх гидрофільності/ліпофільності) змінюється таким чином: **I** >> **III** > **II**.

Ключові слова: бензо- і дібензокраун-етери, нітрація, «царська вода», азотнокислі розчини.

S. M. Pluzhnik-Gladyr

A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine,
Department of Catalysis.
Lustdorfskaya Doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine.

TRANSFORMATIONS OF BENZO-15-CROWN-5, [3.3]DIBENZO-18-CROWN-6 AND [4.4]DIBENZO-24-CROWN-8 IN AQUEOUS SOLUTIONS OF NITRIC ACID

Peculiarities of benzo-15-crown-5 (**I**), [3.3]dibenzo-18-crown-6 (**II**), and [4.4]dibenzo-24-crown-8 (**III**) nitration by the dilute nitric acid and the mixture HCl-HNO₃ (4:1, «aqua regia») at room temperature are discussed. It was revealed that the «reactivity» of studied crown ethers (sympatically/antisymbatic to their hydrophilicity/lipophilicity) is variated as follows: **I >> III > II**.

Keywords: benzo- and dibenzo-crownethers, nitration, nitrate solutions, «aqua regia», nitro derivatives.