

# У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLII

1973 г.

Вып. 3

УДК 541.49

## МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ И ИХ КОМПЛЕКСЫ\*

*К. Д. Педерсен и Х. К. Френсдорф*

Самым важным и почти уникальным свойством макроциклических полиэфиров («коронообразных соединений») \*\* является их способность образовывать комплексы с солями щелочных металлов и солями с аналогичными катионами. Эти комплексы образуются за счет электростатического взаимодействия катиона и отрицательного конца С—О диполей. Устойчивость полиэфирных комплексов зависит в первую очередь от того, насколько хорошо катион входит в полиэфирное кольцо; другими факторами являются: плотность заряда катиона, а в растворе — сольватирующая способность среды. Циклические полиэфиры были успешно использованы, между прочим, в экспериментах с ионными соединениями в органических растворителях и при изучении транспорта ионов в биологических системах.

Библиография — 58 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	497
II. Получение и свойства	495
III. Комплексообразование с солями и другими соединениями	492
IV. Комплексообразование в растворе	502
V. Полиэфиры, содержащие другие гетероатомы	506
VI. Применение	508

### I. ВВЕДЕНИЕ

Образование нейтральными молекулами комплексов с катионами натрия, калия и родственными катионами представляет собой необычное явление. Образование устойчивых стехиометрических комплексов наблюдалось только в последнее десятилетие<sup>1, 2</sup> и то лишь с биологическими объектами (см. раздел I, 3). Поэтому некоторые из недавно синтезированных макроциклических полиэфиров<sup>3, 4, 5</sup> вызвали значительный интерес в разных областях химии в связи с их способностью образовывать устойчивые комплексы с солями щелочных и других металлов как в растворе, так и в кристаллическом виде.

Было синтезировано более шестидесяти макроциклических полиэфиров. Они являются нейтральными соединениями, содержащими от четырех до двадцати атомов кислорода, каждый из которых отделен от последующего двумя или большим числом атомов углерода, но найдено, что более эффективные комплексообразующие агенты содержат от пяти до десяти атомов кислорода, разделенных двумя атомами углерода. Эти соединения образуют комплексы соль — полиэфир состава 1 : 1, в которых катион включен в полиэфирное кольцо за счет электростатического взаимодействия с С—О диполями. В некоторых случаях обнаружены<sup>6</sup> комплексы полиэфир : соль типа 2 : 1 и даже 3 : 2. К настоящему времени уже наблюдалось<sup>3</sup> образование комплексов циклических полиэфиров с

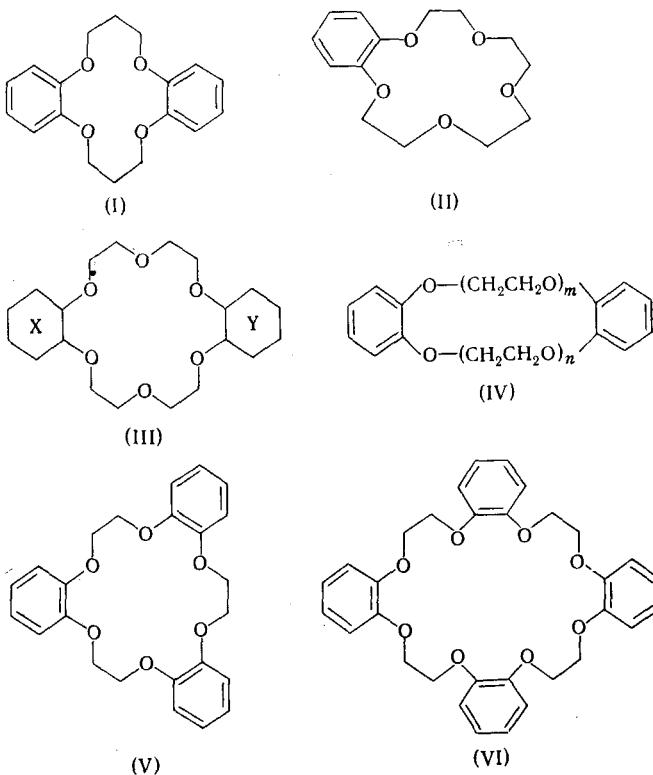
\* Angew. Chem., Int. Ed., 11, 16 (1972), перев. с англ. П. Демьянова под ред. И. П. Белецкой.

\*\* Далее вместо термина «коронообразные соединения» будет использован термин «краун-соединения». (Прим. перев.)

катионами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{RNH}_3^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ra}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Сообщалось<sup>7</sup> лишь о нескольких комплексах переходных металлов.

Этот обзор будет посвящен главным образом получению, химическим и физическим свойствам, структуре и устойчивости этих макроциклических полиэфиров и их солеобразных комплексов (см. схему 1).

Схема 1



### 1. Номенклатура

Макроциклические полиэфиры («краун-соединения») можно назвать однозначно, но очень сложно, применяя правила IUPAC для мостиковых углеводородов (правила A-31 и A-32). Так, соединение (IIIe) [(III),  $\text{X}=\text{Y}=\text{C}_6\text{H}_{10}$ ] называется 2,5,8,15,18,21-гексаоксатрицикло[20.4,0,0<sup>9,14</sup>]гексакозаном, а соединение (V) — 2,5,12,15,22,25-гексаоксатетрацикло[24.4,0,0<sup>6,11</sup>,0<sup>16,21</sup>]триаконта-6(11),7,9,16(21),17,19,26(1),27,29-нонаеном. Правила для конденсированных поликлинических соединений (от A-21 до A-23) также дают однозначные, но более сложные названия. Поэтому была введена<sup>3</sup> система тривиальных названий исключительно с целью легкости идентификации этих соединений. Примеры табл. 1 иллюстрируют, как эти названия указывают на наличие боковых колец; общее количество атомов в полиэфирном кольце и число атомов кислорода в главном кольце. «Краун-названия» просты, но должны использоваться лишь совместно с формулами, так как они не однозначны. Циклогексановые кольца, конденсированные с полиэфирным кольцом, как в соединении (IVB), называются в данном обзоре «пергидробензольными»; более общим, но не однозначным является термин циклогексил.

ТАБЛИЦА 1

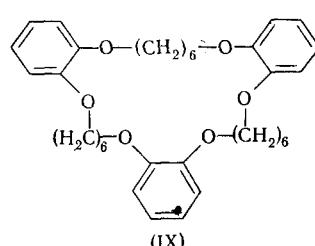
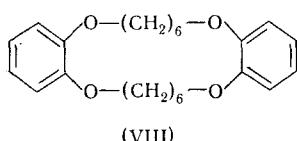
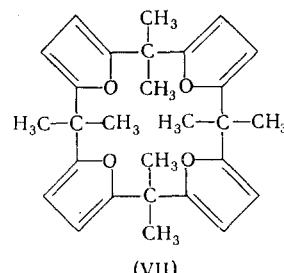
Некоторые представители макроциклических полиэфиров с их «краун»-названиями, методы получения (см. также раздел II, 1) и температуры плавления

Соединение	Краун-название	Синтез		T. пл., °C
		уравнение	выход, %	
(I)	Дибензо[14]краун-4	(3)	27	150—152
(II)	Бензо[15]краун-5	(4)	62	79—79,5
(IIIa), X—нет, Y—нет	[48]краун-6			39—40
(IIIб), X = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , Y—нет	Бензо[18]краун-6	(1)	60	43—44
(IIIв), X = C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> , Y—нет	Пергидробензо[18]краун-6			<25
(IIIг) ≡ (IV а), X = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Y = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Дибензо[18]краун-6	(2)	45	164
(IIIд), X = C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> , Y = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Бензопергидробензо[18]краун-6			<25
(IIIе), X = C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> , Y = C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	Пергидродибензо[18]краун-6			A: 61—62,5 B: 69—70
(IVа) ≡ (III г), m = 2, n = 2	Дибензо[18]краун-6	(2)	45	164
(IVб), m = 2, n = 3	Дибензо[21]краун-7	(3)	36	106,5—107,5
(IVв), m = 3, n = 3	Дибензо[24]краун-8	(2)	38	113—114
(IVг), m = 4, n = 4	Дибензо[30]краун-10	(2)	>6	106—107,5
(IVд), m = 5, n = 9	Дибензо[48]краун-16	(3)	32	<25
(IVе), m = 9, n = 9	Дибензо[60]краун-20	(3)	41	<25
(V)	Трибензо[18]краун-6	(3)	28	190—192
(VI)	Тетрабензо[24]краун-8	(2)	18	150—152

## 2. Историческая справка

До 1967 года имеются лишь отрывочные сведения по макроциклическим полиэфирам. Возможность же их использования в качестве комплексообразующих агентов вообще не исследовалась. К соединениям, о которых сообщалось ранее и родственных краун-полиэфирам, относятся (VII)<sup>8</sup>, (VIII)<sup>9</sup> и (IX)<sup>9</sup>, а также циклические тетрамеры окиси этилена<sup>10</sup> и окиси пропилена<sup>11, 12</sup> (см. схему 2).

Схема 2



Первое краун-соединение, дibenзо [18] краун-6 (IIIг), было получено в качестве неожиданного побочного продукта при синтезе *bis*[2-(*o*-оксифенокси)этилового] эфира из *bis*(2-хлорэтилового)эфира и натриевой соли 2-(*o*-оксифенокси)тетрагидропирана, который содержал небольшое количество пирокатехина<sup>3, 4, 5</sup>. Он был выделен из продуктов реакции в очень незначительном количестве в виде белых волокнистых кристаллов, которые были совершенно нерастворимы в метаноле, но легко растворялись в нем при добавлении натриевых солей. Это явление и привело к открытию комплексообразующей способности краун-соединений и к синтезу других макроциклических полиэфиров.

### 3. Макроциклические антибиотики

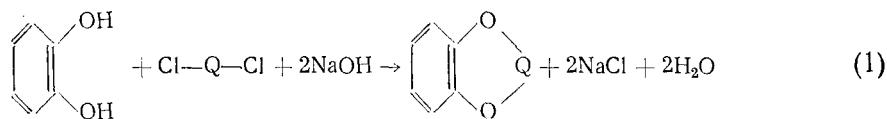
Ряд антибиотиков, таких, как валиномицин и нонактин, которые содержат простую эфирную, сложноэфирную и амидную связи в 32—36-членных кольцах, вызывают интересные биологические эффекты<sup>13</sup>, связанные с тем, что эти вещества влияют на транспорт  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  через поры мембран<sup>14</sup> — один из фундаментальных процессов живых организмов. Образование макроциклическими антибиотиками комплексов с этими катионами, по-видимому, является ответственным за их влияние на транспорт ионов через природные и синтетические мембранны<sup>1, 2, 15</sup>. Недавно появились сообщения о свойствах растворов<sup>1, 2, 16, 17</sup> и рентгеноструктурных исследованиях<sup>18, 19</sup> таких комплексов. С этой точки зрения становится очевидным, что комплексообразующие свойства этих биогенных макроциклических соединений сходны во многих отношениях с комплексообразующими свойствами краун-полиэфиров.

## II. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

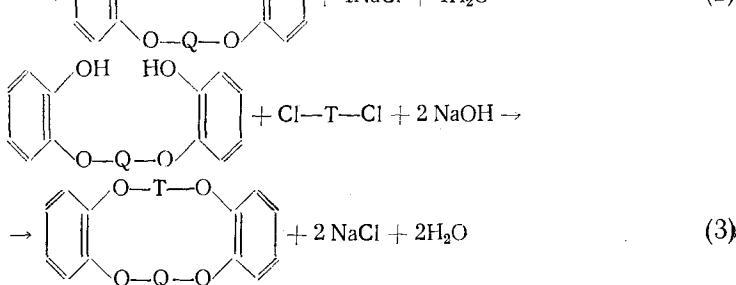
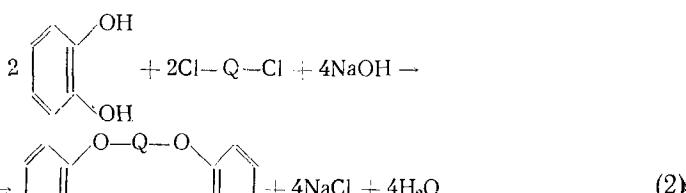
### 1. Методы синтеза

Ароматические краун-полиэфиры получаются простыми методами конденсации<sup>3, 4, 5</sup> в соответствии с уравнениями (1) — (3), где Q и T представляют собой двухвалентные органические группы, обычно типа  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2-$ .

Конденсация обычно проводится в бутаноле-2\* при кипячении в течение 12—24 часов. Метод (1) может быть использован для получения, например, бензо[12]крауна-4 (выход 4%). По методу (2) получают, например, дibenзо[18]краун-6 (IIIг) (см. табл. 1). Исходное соединение для метода (3) получается защитой одной из гидроксильных групп пирокатехина устойчивой к основаниям группировкой, например, бензильной или тетрагидропиридинильной; после этого два моля этого соединения конденсируются с  $\text{Cl}-\text{Q}-\text{Cl}$ , а защитная группа удаляется соответствующим образом. Метод (3) больше подходит для синтеза нечетных полиэфирных колец, например, дibenзо[21]крауна-7 (IVб) (см. табл. 1).



\* В оригинальной работе<sup>3</sup> указано, что реакции проводили в бутаноле-1. (Прим. перев.)



Ароматические макроциклические полиэфиры, содержащие нейтральные заместители, такие, как алкил или хлор, можно получить, используя соответствующим образом замещенные ароматические вицинальные диолы. Конечно, заместители должны быть инертными к гидроокиси натрия и дихлорполиэфиром с открытой цепью.

Насыщенные полиэфиры получаются из соответствующих ароматических полиэфиров катализитическим гидрированием обычно в бутаноле-2 при 100° и 7—100 атм над рутениевым катализатором<sup>3</sup>. Выделение продукта лучше производить на хроматографической колонке с окисью алюминия, причем выходы почти количественные.

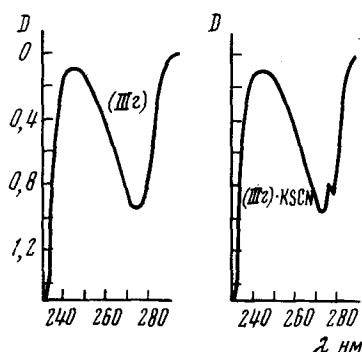
## 2. Свойства

Макроциклические полиэфиры с боковыми ароматическими кольцами — бесцветные кристаллические соединения. Для данного полиэфирного кольца температура плавления повышается с увеличением числа

бензольных колец (см. табл. 1). Эти соединения, особенно соединения, содержащие более одного бензольного кольца почти нерастворимы в воде и плохо растворимы в спиртах и многих других обычных растворителях при комнатной температуре. Однако они легко растворимы в хлористом метилене и хлороформе<sup>3</sup>. Насыщенные полиэфиры — бесцветные вязкие жидкости или твердые вещества с низкой температурой плавления. Они гораздо сильнее растворимы во всех растворителях, чем их ароматические предшественники. Большинство из них растворяются даже в петролейном эфире и проявляют заметную растворимость в воде.

Рис. 1. УФ-спектры дифензо[18]круна-6 (III<sup>г</sup>) и его комплекса с KSCN (1,8·10<sup>-4</sup> моль/л в метаноле, 1 см кювета)

В то время как насыщенные соединения не поглощают выше 220 нм, ароматические соединения имеют полосы поглощения (в метаноле) вблизи 275 нм, которые характерны для пирокатехина и его простых эфиров, с коэффициентами экстинкции примерно 2200 на одно бензольное кольцо.



цо (см. рис. 1). Насыщенные циклические полиэфиры имеют в ИК-спектре полосу поглощения около  $1100\text{ см}^{-1}$  (алифатический простой эфир), которая наблюдается также для ароматических полиэфиров в дополнение к другой, лежащей около  $1230\text{ см}^{-1}$  (жирноароматический простой эфир).

Алифатические краун-соединения с двумя и более циклогексановыми кольцами, конденсированными с главным кольцом, обладают изомерией мостиковой связи. Например, пергидробензо[18]краун-6 (IIIe), полученный гидрированием дibenзо[18]крауна-6 (IIIg), может быть разделен хроматографически<sup>20</sup> на два изомера (A — т. пл. 61—61,5°; B — т. пл. 69—70°). Изучение спектров ЯМР показало<sup>21</sup>, что мостиковые связи обоих изомеров являются *транс*-связями, как и в некоторых других случаях\*.

Макроциклические полиэфиры термически устойчивы; например, дibenзо[18]краун-6 (IIIg) может быть перегнан при 380°. Однако при повышенной температуре их надо предохранять от кислорода. Ароматические краун-соединения реагируют аналогично анизолу или вератролу; например, они могут галоидироваться, нитроваться или конденсироваться с формальдегидом, давая смолы, содержащие полиэфирные кольца.

### III. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С СОЛЯМИ И ДРУГИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Способность образовывать комплексы с солями и некоторыми другими соединениями является самым замечательным свойством циклических полиэфиров. В этом разделе мы рассмотрим ряд явлений, в которых обнаруживается образование комплексов.

#### 1. Комплексообразование в растворе

##### а. Влияние на растворимость

Простейшим, наглядным и потенциально наиболее полезным явлением, в котором обнаруживается комплексообразующая способность полиэфиров, является повышение растворимости ионных соединений в органических растворителях. Во многих случаях добавление полиэфира вызывает растворение солей и родственных соединений в растворителях, в которых они практически нерастворимы<sup>3</sup>. Всего лишь добавлением пергидробензо[18]крауна-6 (IIIe) можно растворить в ароматических углеводородах такие кристаллические вещества, как, например,  $\text{KMnO}_4$ , *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  или  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ .

В ранних исследованиях было найдено, что непосредственное введение соли и полиэфира в растворитель часто оказывалось не очень эффективным и что намного более концентрированные растворы можно приготовить растворением ингредиентов в метаноле, удалением этого растворителя в вакууме с последующим растворением в желаемом растворителе. Позже, однако, было найдено, что метанол часто оченьочно удерживается комплексом, и, вероятно, составляет неотъемлемую его часть. Тот факт, что добавка небольших количеств метанола сильно увеличивает растворимость соли в данном растворителе, содержащем циклические полиэфиры (см. табл. 2), избавляет от необходимости применять описанную выше методику замены растворителя и дает дополнительное доказательство того, что метанол или какое-нибудь аналогичное соединение мо-

\* Новые рентгеноструктурные исследования комплексов этих изомеров привели к совершению противоречивым выводам: М. Р. Труттер (частное сообщение) считает, что изомер B в его комплексе с  $\text{NaBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеет центросимметричную *транс*-конформацию, тогда как в работе<sup>22</sup> делают вывод, что изомер A в его комплексе с  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$  обладает *цис-син-цис*-конформацией.

ТАБЛИЦА 2

Повышение растворимости галогенидов щелочных металлов в органических растворителях за счет добавления 50 мкмоль/л пергидробензо[18]крауна-6 (IIIe)<sup>24</sup>

Растворитель	Метанол, мкмоль/л	Растворимость мкмоль/л*				
		NaCl	NaBr	KCl	KBr	KI
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0	0,01	1,8	0,03	2,3	9,2
	250	0,48	24	8,7	30	46
CCl <sub>4</sub>	0	0,03	2,7	0,6	4,1	0,8
	250	1,1	28	8,8	34	15
CHCl <sub>3</sub>	0	1,8	37	21	41	43
	250	5,7	41	34	44	44
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	1,8	35	17	41	43
	250	5,8	42	33	42	44
Тетрагидрофуран	0	0,02	1,2	0,1	3,6	45
	250	0,04	5	0,4	13	50

\* Концентрация соли после перемешивания раствора полизфира с количеством соли, достаточным для получения раствора в 50 мкмоль/л.

жет входить в состав комплекса, участвуя, возможно, в более полной сольватации сферы катиона или сольватируя анион.

Несмотря на то, что образование комплексного катиона является очевидной предпосылкой для повышения растворимости, важную роль может играть и природа аниона, что иллюстрируется увеличением растворимости с увеличением размера аниона (табл. 2). Комплексный катион окружается органофильными группами и, таким образом, может более или менее легко переходить в неполярную среду. Однако плохое взаимодействие неполярного растворителя и аниона, особенно малых анионов с высокой плотностью заряда и низкой поляризумостью, не благоприятствует растворению соли. Поэтому растворимость солей таких «жестких»<sup>23</sup> анионов, как фторид или сульфат, часто не увеличивается в заметной степени в присутствии циклических полизфиров, тогда как растворимость солей «мягких» анионов, например, иодид-, тиоцианат-, пикрат-анионов и анионов жирных кислот возрастает в значительной степени.

Гидроокись калия или натрия можно растворить в бензole в присутствии пергидробензо[18]крауна-6 (IIIe) либо путем замены растворителя, либо при непосредственном добавлении 1% метанола, в результате чего могут образовываться растворы основания не менее, чем 1N концентрации. Эти растворы, которые, по-видимому, содержат как анионы гидроксила, так и метилат-анионы, способны, например, легко омылять сложные эфиры 2,4,6-триметилбензойной кислоты, которые устойчивы к обычным омыляющим агентам.

Повышение растворимости с помощью полизфира не является просто результатом изменения полярности растворителя (ср. низкую растворимость в тетрагидрофуране, табл. 2), а является, прежде всего, следствием специфической сольватации катиона. Однако в некоторых случаях существенную роль оказывает также специфическая сольватация аниона и конкуренция за катион между растворителем и полизфиром.

#### б. Изменения в ультрафиолетовых спектрах

Все циклические полизфирь, содержащие бензольные кольца, имеют характерный максимум поглощения при 275 нм (в метаноле). Образование комплекса с катионом приводит к характерным изменениям этой полосы — обычно за счет появления второго максимума около 280 нм

(см. рис. 1), в других случаях за счет гипсохромного сдвига и изменения поглощения основной полосы. Поскольку полосы поглощения макроциклического полиэфира и его комплекса перекрываются, то максимум поглощения комплекса для точных количественных измерений использовать нельзя. Тем не менее, наличие его широко использовалось для качественного доказательства комплексообразования<sup>3, 25</sup>.

### в. Изменение электропроводности

Доказательство образования комплексов, а также их стехиометрия могут быть получены просто и убедительно из данных по электропроводности<sup>20</sup>. Результаты, изображенные на рис. 2, указывают на стехиометрию (1:1) комплекса, образовавшегося из хлористого калия и пергидробиензо-[18]крауна-6 (IIIe). Рис. 2 иллюстрирует два противоположных случая: а) в метаноле KCl почти полностью диссоциирован и комплексообразование за счет увеличения размера и, следовательно, уменьшения подвижности катиона снижает электропроводность; б) в смеси хлороформ : метанол (90:10) KCl диссоциирован незначительно, но комплексообразование погашает заряд катиона за счет взаимодействия его с полиэфирным кольцом и увеличивает таким образом диссоциацию ионных пар, приводя к заметному росту электропроводности.

## 2. Кристаллические комплексы

### а. Получение

Многочисленные ярко выраженные, четко плавающиеся кристаллические комплексы солей и циклических полиэфиров были получены простыми методами, т. е. смешиванием ингредиентов в одном растворителе, в двух несмешивающихся растворителях, в среде, в которой растворяется один из них или, наконец, в сухом состоянии<sup>3, 6</sup>. Хотя соли с высокой энергией решетки, такие как фториды, нитраты и карбонаты образуют в спиртовом растворе комплексы с циклическими полиэфирами, их нельзя выделить в твердом состоянии, так как либо один, либо другой из не вошедших в комплекс компонентов выпадает в осадок при концентрировании раствора. Некоторые типичные кристаллические комплексы представлены в табл. 3. Как показывают некоторые примеры табл. 3, не всегда образуются комплексы состава 1:1, некоторые пары полиэфир — катион имеют тенденцию к образованию комплексов состава 2:1 и даже 3:2. Как правило, это происходит в том случае, когда катион слишком велик для того, чтобы он мог поместиться в полости полиэфирного кольца (см. табл. 4). Для этих комплексов предполагается «сэндвичеобразная» структура<sup>6\*</sup>.

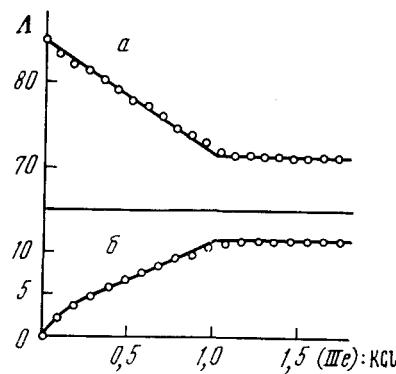


Рис. 2. Кондуктометрическое титрование KCl пергидробиензо[18]крауном-6 (IIIg): а — в метаноле; б — в смеси хлороформ : метанол (90:10).

Концентрация KCl  $10^{-3}$  моль/л<sup>20</sup>

\* Если диаметр катиона слишком мал по сравнению с диаметром полиэфирного кольца, то вполне вероятны случаи, когда в отверстие кольца может входить более одного катиона. Так, Фентон с сотр.<sup>26</sup> недавно получили и исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа комплекс катион — полиэфир состава 2:1. В этом комплексе два иона  $K^+$  размещаются в полости одной молекулы дибензо[24]крауна-8. (Прим. перев.)

ТАБЛИЦА 3

Типичные кристаллические комплексы полиэфир-соль<sup>1,6</sup> (формулы полиэфиров см. в таблице 1)

Полиэфир	Т. пл., °C	Соль	Т. пл., °C	Полиэфир:соль, моль/моль	Т. пл. комплекса, °C
(I)	150—152	LiSCN	—	1:1	300
(II)	79—79,5	AgNO <sub>3</sub>	210	1:1	134—135
(II)	79—79,5	NaSCN	323	1:1	162—165
(II)	79—79,5	KSCN	175	2:1	176
(II)	79—79,5	NH <sub>4</sub> SCN	149	2:1	131—132
(III <sub>b</sub> )	<25	Ba(SCN) <sub>2</sub>	—	1:1	282
(III <sub>c</sub> )	164	NaNO <sub>2</sub>	271	1:1	154—157
(III <sub>c</sub> )	164	KI	685	1:1	232—234
(III <sub>c</sub> )	164	RbSCN	195	1:1	184—185
(III <sub>c</sub> )	164	RbSCN	195	2:1	175—176
(III <sub>c</sub> )	164	CsSCN	—	2:1	146—147
(III <sub>c</sub> )	164	CsSCN	—	3:2	145—146
(IV <sub>c</sub> )	106—107,5	KSCN	175	1:1	176—178

Подобно большинству комплексов, комплексы, образованные KSCN и дibenzo[18]краун-6 (III<sub>c</sub>) устойчивы в воде, содержащей избыток соли, но разлагаются в чистой воде. Однако некоторые комплексы, например, KI<sub>3</sub>-пергидробензо[18]-краун-6, устойчивы в присутствии воды.

ТАБЛИЦА 4

Размеры полиэфирных колец и диаметры ионов

Полиэфирное кольцо	Диаметр отверстия, Å	Ион	Диаметр иона в кристалле, Å
[14]краун-4	1,2—1,5	Li <sup>+</sup>	1,36
[15]краун-5	1,7—2,2	Na <sup>+</sup>	1,94
[18]краун-6	2,6—3,2	K <sup>+</sup>	2,66
[21]краун-7	3,4—4,3	Rb <sup>+</sup> Cs <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Ag <sup>+</sup> Ba <sup>2+</sup>	2,94 3,34 2,86 2,52 2,68

<sup>a</sup> См.<sup>6</sup> Нижний предел диаметра получен из атомных моделей Кори—Полинга—Кольтунса, верхний предел—из моделей Фишера—Хиршфельдера—Тейлора

сильную склонность Na<sup>+</sup> завершать до конца свою сольватную оболочку (ср. с разделом III, I, a).

В обоих натриевых комплексах катион находится в центре почти плоского кольца, образованного эфирными атомами кислорода. Вода и бромид-ион координированы с натрием в направлении, перпендикулярном полиэфирному кольцу, но иодид-ион непосредственно с ионом натрия не взаимодействует.

Комплекс RbSCN состава 3:2 имеет очень интересную структуру, хотя сэндвич и не постулируется<sup>27, 28</sup>. Элементарная ячейка содержит 4 молекулы комплекса RbSCN—дibenzo[18]краун-6 состава 1:1 и две кристаллизационные молекулы полиэфира. Rb<sup>+</sup> находится в центре приблизительно на 1 Å ниже плоскости эфирных атомов кислорода (см. рис. 3), а SCN-группа расположена примерно перпендикулярно эфирному коль-

### б. Структура

Трутер с сотр.<sup>27—30</sup> определили с помощью дифракции рентгеновских лучей структуру четырех кристаллических комплексов: NaBr—(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>—дibenzo[18]-краун-6; NaI—H<sub>2</sub>O—бензо[15]-краун-5; (RbSCN)<sub>2</sub>—(дibenzo[18]краун-6)<sub>3</sub>; KI—дibenzo[30]-краун-10. Оба натриевых комплекса содержали кристаллизационную воду, хотя вода специально не добавлялась к метанолу, в котором они были получены<sup>29, 30</sup>. Этот результат подтверждает

цу. В молекулах полиэфира, которые не входят в комплекс, атомы кислорода не полностью копланарны.

До сих пор не опубликованы данные по рентгеноструктурному анализу какого-либо комплекса полиэфир-катион состава 2:1. Однако, в связи с тем, что эти комплексы содержат слишком большой катион, чтобы он мог поместиться в полости полиэфирного кольца, можно ожидать, что они будут иметь структуру «сэндвича» с катионом, расположенным между двумя параллельными полиэфирными кольцами.

Особый интерес представляют комплексы полиэфиров с очень большим размером колец, которые, являясь более гибкими и имея достаточное количество атомов кислорода, могут полностью окружать катионы, как это наблюдалось в макроциклических антибиотиках и их комплексах<sup>16-19</sup>. Недавно был осуществлен<sup>29, 30</sup> рентгеноструктурный анализ одного из таких комплексов: KI — дibenзо[30]краун-10. Найдено, что этот комплекс действительно обладает структурой, где катион полностью «окутан» молекулой полиэфира за счет координации его с десятью атомами кислорода (см. рис. 3).

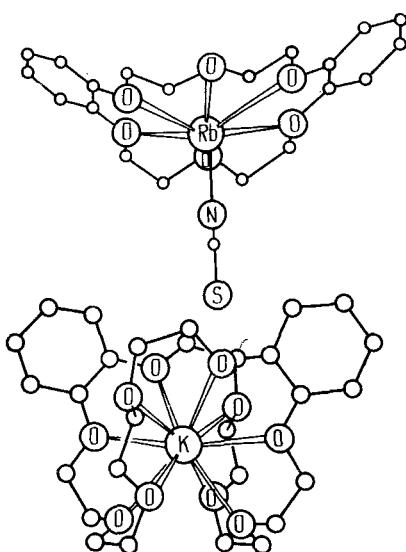


Рис. 3. Структуры типичных комплексов<sup>27-30</sup>. Вверху — тиоцианат рубидия: дibenзо[18]краун-6 (свободная молекула полиэфира не показана); внизу — иодистый калий: дibenзо[30]краун-10 (анион не показан)

### 3. Комплексы аминосоединений и тиомочевин

Так как по заряду и размеру ион аммония сходен с ионом  $K^+$ , то не удивительно, что он тоже образует комплексы с циклическими полиэфирными (см. табл. 3). С другой стороны, аммиак и неионизированная гидроокись аммония не образуют комплексов, поскольку они не несут заряда. Вообще, соединения, содержащие группу  $NH_3^+$  образуют комплексы, тогда как соединения, содержащие группы  $NH_2^+$  и  $NH^+$  и четвертичные аммониевые ионы их не образуют<sup>3</sup>. Вероятно, группа  $NH_3^+$  может в значительной степени входить в полость полиэфирного кольца, в то время как другие группы слишком велики для этого.

Найдено, что тиомочевина и родственные соединения, такие как тиосемикарбазид, а также некоторые их производные образуют с циклическими полиэфирными комплексами, имеющие четкие температуры плавления<sup>31</sup>. Стехиометрию этих комплексов предсказать нельзя (от 1:1 до 6:1 тиосоединение : полиэфир), а их природа еще не выяснена. По-видимому, их не следует считать комплексами включения вследствие того, что соотношение тиосоединение : полиэфир мало. Одна из возможностей состоит в том, что, по крайней мере, одна молекула соединения, содержащего серу, образует комплекс в виде цвиттериона,  $-S-C=\bar{N}H_2^+$ , тогда как другие просто заполняют кристаллическую решетку.

## IV. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРЕ

## 1. Константы устойчивости

Константы устойчивости комплексов полиэфир — катион являются непосредственной мерой комплексообразующей способности в растворе. Они определяются как константы равновесия (в л/моль) реакций (4) и (5), где  $M^+$  и  $P$  — незакомплексованные катион и полиэфир;  $PM^+$  и  $P_2M^+$  — комплексы состава 1 : 1 и 2 : 1, соответственно



Эти константы устойчивости были измерены калориметрическим титрованием<sup>32, 33</sup>, потенциометрическими измерениями с помощью селективных к иону электродов<sup>34</sup>, спектроскопическими методами<sup>35</sup> и, кроме того, вычислены косвенным образом из данных по электропроводности и измерений потенциалов бимолекулярных фосфолипидных мембран<sup>36, 37</sup>.

## а. Комплексообразование в водных растворах

В табл. 5 приведены константы устойчивости нескольких циклических полиэфиров с различными катионами. Нельзя получить данные для ароматических полиэфиров вследствие их низкой растворимости в воде. Стабильность комплексов[18]краун-6 полиэфиров с катионами щелочных металлов при увеличении радиуса катиона изменяется. Она увеличивается при переходе от  $Li^+$  к  $Na^+$  и  $K^+$  и далее снижается для  $Rb^+$  и  $Cs^+$ . Это можно объяснить конкуренцией между гидратацией и комплексообразованием, так как катион должен быть, по крайней мере, частично десольватирован для того, чтобы он мог войти в полость полиэфирного кольца. Хотя самые маленькие катионы с их высокой плотностью заряда сильно взаимодействуют как с водой, так и с полиэфиром, их склонность к гидратации чрезвычайно велика, чтобы полиэфир мог успешно конкурировать. С другой стороны, очень большие катионы имеют сравнительно низкую плотность заряда и потому слабо взаимодействуют и с эфиром, и с во-

ТАБЛИЦА 5

Константы устойчивости комплексов полиэфир — катион в воде при 25°;  $K_1$  в л/моль<sup>a</sup>; см. уравнение (4).

Полиэфир	lg $K_1$								
	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Rb^+$	$Cs^+$	$NH_4^+$	$Ag^+$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
Пергидробензо[15] краун-5	<1,0	<0,3	0,6	—	—	—	—	—	—
Пергидробензо[18] краун-6 (III в)	<0,7	0,8	1,9	—	0,8	1,1	1,8	—	—
Пергидродибензо[18] краун-6 (III е) (изомер А)	0,6	1,7	2,2	1,5 <sup>b</sup>	1,2	1,4	2,3	3,2 <sup>b</sup>	3,6 <sup>b</sup>
Пергидродибензо[18] краун-6 (III е) (изомер В)	—	1,4	1,8	0,9 <sup>b</sup>	0,9	0,8	1,8	2,6 <sup>b</sup>	3,3 <sup>b</sup>
Пергидродибензо[21] краун-7	—	—	—	—	1,9	—	—	—	—

<sup>a</sup> Данные из работы<sup>34</sup>, если не указано особо.

<sup>b</sup> Данные из работы<sup>33</sup>.

дой. Кроме того,  $Rb^+$  и  $Cs^+$  слишком велики, чтобы они могли войти в полость кольца [18]крауна-6 и занять положение в плоскости эфирных атомов кислорода, которому соответствует максимальная плотность заряда. В связи с этим способность этих катионов к образованию комплексов уменьшается. Сравнительно большие константы устойчивости для двухвалентных катионов  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  отражают их высокие плотности зарядов, тогда как относительно большая величина константы устойчивости для  $Ag^+$  является следствием его слабой тенденции к гидратации.

Изменения энталпии при комплексообразовании в воде, измеренные калориметрически Изаттом с сотр.<sup>32, 33</sup>, малы. Для реакции (4) эти величины составляют  $-2 \div -6$  ккал/моль. Они могут быть даже близкими к нулю для некоторых ионов, как, например  $Na^+$ , для которого эти же авторы нашли, что изменения теплоты реакции не наблюдается<sup>32, 33</sup>, тогда как потенциометрический метод определению указывает на образование комплексов<sup>34</sup>.

### б. Комплексообразование в метаноле

Метанол является особенно удачным растворителем для изучения комплексообразования и позволяет провести детальное изучение влияния размера кольца полиэфира и заместителей на комплексообразующую способность<sup>34</sup> (см. табл. 6). Сравнение данных табл. 5 и 6 показывает, что константы устойчивости в метаноле на три-четыре порядка выше, чем в воде, очевидно, вследствие того, что метанол является намного более слабой сольватирующей средой и потому в меньшей степени конкурирует с полиэфиром за катион (ср. с разделом 4,1,а).

С увеличением размера полиэфирного кольца константа устойчивости для каждого катиона проходит через максимум: между [15]крауном-5 и [18]крауном-6 для  $Na^+$ ; для [18]крауна-6 с  $K^+$ ; между [18]крауном-6 и [21]крауном-7 для  $Cs^+$ . Эти оптимальные размеры кольца обеспечивают наиболее полное соответствие между диаметром катиона и «отверстия» кольца (см. табл. 4). В табл. 6 приведены также три системы, для которых найдено явное доказательство образования в растворе комплексов.

ТАБЛИЦА 6

Константы устойчивости комплексов полиэфир-катион в метаноле при 25° С;  $K_1$  в л/моль<sup>34</sup>; см. уравнения (4) и (5)

Полиэфир	lg $K_1$			Полиэфир	lg $K_1$		
	$Na^+$	$K^+$	$Cs^+$		$Na^+$	$K^+$	$Cs^+$
Тетраметил[12]краун-4	1,4	—	—	Пергидробензо[18]-краун-6 (изомер В) (III е)	3,7	5,4	3,5
Пергидробензо[14]-краун-4	2,2	1,3	—	Дибензо[18]краун-6 (III г)	4,4	5,0	3,6 <sup>6</sup>
Пергидробензо[15]краун-5 [18]краун-6 (III а)	3,7	3,6 <sup>a</sup>	2,8 <sup>a</sup>	Дибензо[21]краун-7 (IV б)	2,4	4,3	4,2
Пергидробензо[18]краун-6 (III в)	4,3	6,1	4,6	Дибензо[24]краун-8 (IV в)	—	3,5	3,8
Пергидробензо[18]краун-6 (изомер А) (III е)	4,1	5,9	4,3	Дибензо[30]краун-10 (IV г)	2,0	4,6	—
				$CH_3(OCH_2CH_2)_5OCH_3$	1,5	2,2	—

<sup>a</sup>Полиэфир: катион = 2:1;  $lg K_2 = 1,9$ .

<sup>b</sup>Полиэфир: катион = 2:1;  $lg K_2 = 2,9$ .

состава 2 : 1 — пергидробензо[15]крауном-5 с  $K^+$  и  $Cs^+$ , а также дiben-  
зо[18]крауном-6 с  $Cs^+$ . Это как раз те случаи, когда катион слишком ве-  
лик по сравнению с «отверстием» кольца и для которых состав кристал-  
лических комплексов соответствует 2 : 1.

Сравнение различных производных [18]крауна-6 (табл. 6) показыва-  
ет, что влияние заместителей в полиэфирном кольце на комплексообра-  
зование относительно мало и не поддается обобщению. Например, ди-  
бензо[18]краун-6 образует с  $Na^+$  гораздо более прочный комплекс, чем  
незамещенный [18]краун-6 или гидрированные аналоги, а для  $K^+$  и  $Cs^+$   
справедливо обратное положение.

Как видно из последней строки табл. 6, константы устойчивости по-  
лиэфира с открытой цепью на три-четыре порядка ниже констант его цик-  
лического аналога, [18]крауна-6. Очевидно, энтропийные факторы пре-  
пятствуют полному «окутыванию» катиона нециклическим полиэфиром.

### в. Комплексообразование в других растворителях

Имеется очень мало данных для растворителей менее полярных, чем метанол\*. Поскольку конкурентная сольватация катиона этими растворителями должна становиться меньше, следует ожидать, что константы устойчивости будут выше, особенно для очень маленьких катионов. Однако результаты будут осложняться более или менее интенсивным образованием ионных пар, так что более заметным станет влияние аниона.

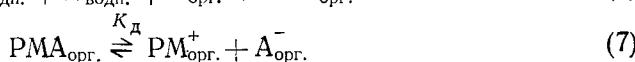
Вонг, Конизер и Смид<sup>35</sup> сообщили о некоторых константах устойчивости с катионами щелочных металлов флуоренильных производных в тетрагидрофуране, измеренных спектроскопическими методами. Эти авторы нашли, что константа устойчивости для флуоренилнатриевой ионной пары превышает  $10^6$  л/моль с пергидробензо[18]крауном-6 (IIIe) и ди(метилбензо)[18]крауном-6, в то время как с дibenзо[14]крауном-4 (I) и  $CH_3(OCH_2CH_2)_5OCN_3$  она равна 150 и 450 л/моль, соответственно. Авторы нашли, что флуоренилнатрий образует более прочные комплексы в тетрагидрофуране, чем калиевый аналог, тогда как в оксетеане наблюдается обратный порядок.

## 2. Распределение между фазами

Вследствие того, что комплексы полиэфиров проявляют заметную ра-  
створимость в некоторых органических растворителях, если часто можно  
перевести экстракцией из водных растворов в органические растворите-  
ли, содержащие полиэфиры. Экстракция эффективна только в случае  
больших и сильно поляризуемых анионов как, например, пикрат-аниона,  
который имеет дополнительное преимущество — его максимум поглоще-  
ния лежит вблизи 360 нм, что облегчает анализ. Поэтому экстракция пи-  
кратов широко использовалась для количественного определения относи-  
тельной комплексообразующей способности<sup>4, 5, 25</sup>. Данные табл. 7 показы-  
вают, насколько экстракция рассматриваемого катиона более эффективна  
с полиэфиром, имеющим такой размер кольца, для которого константа  
устойчивости указывает на оптимальную комплексообразующую спо-  
собность.

\* См., однако, <sup>38</sup>. (Прим. перев.)

Если данные по экстракции в широкой области концентраций доступны, то их можно описать следующими равновесиями<sup>20</sup>:



где  $M^+$  — катион,  $A^-$  — экстрагируемый анион,  $P$  — полиэфир,  $PM^+$  — комплексный катион и  $PMA$  — комплексная ионная пара, а индексы обозначают фазу. Константы равновесия для некоторых систем приведены в табл. 8. В условиях, указанных в табл. 7, экстракция катиона не очень

ТАБЛИЦА 7

Экстракция пикратов в хлористый метилен, содержащий полиэфир<sup>25</sup>. Начальные концентрации: гидроокиси щелочного металла — 0,1 моль/л; пикрата щелочного металла —  $7 \times 10^{-5}$  моль/л; полиэфира —  $7 \times 10^{-5}$  моль/л. Объемы воды и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  равны. Экстракция катиона не наблюдается при отсутствии как пикрата, так и полиэфира

Полиэфир	Экстрагировано пикрата, %			
	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cs}^+$
Ди (трет.-бутилпергидробензо) [14]- краун-4	1,1	0	0	0
трет.-Бутилпергидробензо[15]краун-5	1,6	19,7	8,7	4,0
Дибензо [18]краун-6	0	1,6	25,2	5,8
Пергидробензо [18]краун-6	3,3	25,6	77,8	44,2
Пергидробензо [21]краун-7	3,1	22,6	51,3	49,7
Пергидробензо [24]краун-8	2,9	8,9	20,1	18,1

ТАБЛИЦА 8

Константы равновесия экстракции пикратов органическими растворителями, содержащими полиэфир<sup>20</sup>; см. уравнения (6) и (7)

Полиэфир	Катион	Раствори-тель	$K_e$ , (л/моль) <sup>2</sup>	$K_d$ , моль/л
Пергидробензо [18]краун-6 (III e)	$\text{K}^+$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$2 \times 10^6$	$4 \times 10^{-5}$
Пергидробензо [18]краун-6 (III e)	$\text{K}^+$	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$4 \times 10^3$	$< 1 \times 10^{-6}$
Дибензо [18]краун-6 (III г)	$\text{K}^+$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$7 \times 10^5$	$4 \times 10^{-6}$
Пергидробензо [18]краун-6 (III e)	$\text{Na}^+$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$1,5 \times 10^4$	$1 \times 10^{-4}$

эффективна, так как процесс лимитируется низкими концентрациями пикратов и полиэфиров. Константы равновесия можно использовать для предсказания того, насколько более эффективной будет экстракция при более высоких концентрациях. Интересно заметить, что эти эксперименты по экстракции позволяют найти константы диссоциации  $K_d$  и что полученные результаты указывают на заметную диссоциацию комплексных ионных пар в хлористом метилене при очень низких концентрациях. Это согласуется с данными по электропроводности (см. раздел III, 1, в) в аналогичных растворителях.

Эффективность экстракции зависит не только от комплексообразующей способности, но и от растворимости всех компонентов в обеих фазах. Это показано на примере очень низкой степени экстракции пикрата натрия дибензо[18]крауном-6 (III г) по сравнению с экстракцией пергидробензо[18]крауном-6 (III e) (табл. 7), хотя константа устойчивости для ароматического полиэфира даже выше, по крайней мере, в метаноле

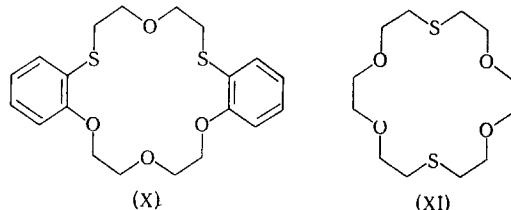
(табл. 6). Для того чтобы более явно показать влияние растворимости, экстракционная константа равновесия  $K_e$  выражалась через константу устойчивости в воде и парциальные коэффициенты для полиэфира и комплекса<sup>20</sup>. Этот анализ показал, что последний парциальный коэффициент является наиболее важным фактором и изменяется по величине на несколько порядков.

## V. ПОЛИЭФИРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ДРУГИЕ ГЕТЕРОАТОМЫ

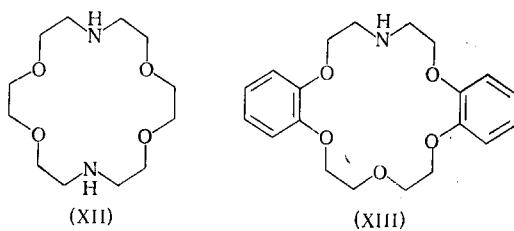
## 1. Моноклинические полиэфиры, содержащие азот и серу

a. *Получение*

Уже сообщалось более чем о дюжине циклических полиэфиров, в которых один или большее число атомов кислорода замещены атомами серы<sup>39-41</sup>. Они получены методами конденсации, аналогичными тем, которые использовались для обычных полиэфиров. Синтез во многих случаях облегчается большей реакционной способностью тиольных групп по сравнению с фенольными.



Упоминалось также о нескольких циклических полиэфирах, в которых кислород замещен на одну или две NH- или NR- группы<sup>34, 42</sup>. Синтез этих соединений проводится обычно взаимодействием диамина [например,  $(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ ] с хлорангидридом двусосновной кислоты [например,  $(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COCl})_2$ ] с последующим восстановлением полученного циклического диамида<sup>43 \*</sup>.

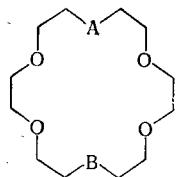


## 6. Комплексообразующие свойства

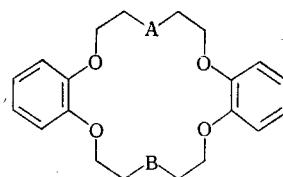
Из данных по влиянию солей на УФ-спектры полиэфиров и данных по экстракции пикратов следует, что комплексообразование с щелочными и щелочноземельными катионами сильно снижается при замене в полиэфирном кольце кислорода на серу, тогда как комплексообразование с  $\text{Ag}^+$  либо увеличивается, либо остается неизменным<sup>41</sup>. Такие выводы подтверждены образованием кристаллических комплексов с нитратом серебра и неудачными попытками получить комплексы  $\text{KSCN}$  с полиэфира-ми, содержащими серу.

\* См. также <sup>44</sup>. (Прим. перев.)

Аналогичные результаты наблюдались, когда один или два атома кислорода заменялись на атомы азота, как это количественно показано для  $K^+$  с помощью констант устойчивости (см. табл. 9), которые уменьшаются в том же порядке, что и электроотрицательность:  $O > NR > NH > S^{34}$ . Другими словами, электростатическое взаимодействие между катионом и гетероатомом ослабляется с уменьшением отрицательного заряда на последнем.



(Тип I)



(Тип II)

Введение азота резко усиливает комплексообразование с  $Ag^+$  (см. табл. 9), как это отмечено для серы. Очевидно, основными силами, прояв-

ТАБЛИЦА 9

**Влияние замещения кислорода на азот и серу в полиэфирном кольце на комплексообразующие свойства<sup>34</sup>;  $K_1$  в л/моль**

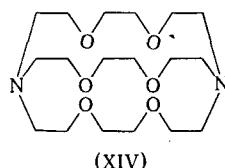
Полиэфир				$lg K_1$		Полиэфир				$lg K_1$	
Тип	А	В	Формула	$K^+$ в ме-	$Ag^+$ в во-	Тип	А	В	Формула	$K^+$ в ме-	$Ag^+$ в воде
I	O	O	(III а)	6,4	1,6	II	NH	O	(XIII)	3,2	—
II	O	O	(III г)	5,0	—	I	NH	NH	(XII)	2,0	7,8
II	NR <sup>a</sup>	O		4,1	—	II	NH	NH		4,6	—
I	NH	O		3,9	3,3	I	S	S	(XI)	1,2	4,3

<sup>a</sup> R =  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ .

ляющимися здесь, являются не просто электростатические силы, а скорее происходит ковалентное связывание, аналогичное тому, которое наблюдается в многочисленных и хорошо известных комплексах  $Ag^+$  с аминами и другими азотсодержащими соединениями. Действительно, аминосоединения с открытой цепью имеют величины констант устойчивости с  $Ag^+$  такого же порядка, как и соответствующие циклические аминополиэфиры<sup>45</sup>.

## 2. Бициклические аминополиэфиры

Недавно появилось сообщение<sup>42</sup> о синтезе бициклических полиэфиров (XIV), содержащих аминные мостиковые атомы. Их можно синтезировать по методу, описанному для получения макроциклических аминополиэфиров<sup>42</sup> (см. раздел V, 1, а) или по аналогии с получением бициклических аминов Симмонсом и Парком<sup>46</sup>.



(XIV)

Эти бициклические соединения обладают превосходными комплексообразующими свойствами, что иллюстрируется их константами устойчи-

вости в воде. Предварительные результаты<sup>42, 47, 48</sup>, полученные «рН — метрическим» методом для соединения (XIV) таковы:  $\text{Ba}^{2+}$  ( $\lg K_1 = 9,5$ ),  $\text{Sr}^{2+}(8,0)$ ,  $\text{K}^+(5,4)$ ,  $\text{Ca}^{2+}(4,4)$ ,  $\text{Rb}^+(4,4)$ ,  $\text{Na}^+(3,9)$ , т. е. на два или более порядка выше, чем для производных [18]крауна-6, несмотря на наличие атомов азота в кольцах. Доказательство комплексообразования было получено также с помощью ЯМР, повышением растворимости в хлороформе и образованием кристаллических комплексов<sup>42, 47-49</sup>.

Бициклические аминополиэфиры образуют комплексы с теми же катионами, что и циклические полиэфиры. Комплексы, которые называются «криптиатными»<sup>42</sup>, образуются «закапсулированием» катиона в полости соединения, что показано с помощью рентгеноструктурного анализа кристаллического комплекса с  $\text{KSCN}$ <sup>49</sup>. Очевидно, катион удерживается в полости за счет отрицательных зарядов шести атомов кислорода и двух атомов азота. Комплексообразование в растворе чувствительно к изменению рН, поскольку протонирование аминных атомов азота препятствует образованию комплекса, вероятно, из-за отталкивания между двумя положительно заряженными атомами азота и катионом. Интересно отметить, что «закапсулирование» катионов бициклическими полиэфирными аминами имеет аналогию с «закапсулированием» анионов бициклическими аминами, которые не содержат атомов кислорода<sup>50</sup>.

## VI. ПРИМЕНЕНИЕ

### 1. Органическая химия

Многие соли или солеобразные соединения щелочных и щелочноземельных металлов используются в органическом синтезе часто в неблагоприятных условиях: низкие концентрации или двухфазные операции, — вследствие их ограниченной растворимости в органических растворителях. Очевидно, что краун-полиэфиры могут помочь во многих случаях преодолеть эти трудности не только за счет повышения растворимости солей, но и за счет увеличения диссоциации ионных пар (см. раздел III, I, в) с образованием высокореакционноспособных, несolvватированных анионов. Родственный эффект, но более тонкий, чем полная диссоциация ионных пар, заключается в превращении контактных ионных пар в ионные пары, разделенные растворителем. Было убедительно показано, что это может быть осуществлено с помощью краун-полиэфиров<sup>35, 51</sup>.

Примерами использования краун-полиэфиров в органической химии для повышения растворимости и увеличения реакционной способности являются реакции омыления с помощью  $\text{KOH}$  в бензole (ср. с разделом III, I, а) и окисления под действием  $\text{KMnO}_4$  в бензole<sup>3, 52</sup>. Было также найдено, что циклические полиэфиры оказывают большое влияние на ход ряда реакций, включающих ионные пары катион щелочного металла — карбанион<sup>53-56</sup>.

Большое значение имеет обнаружение растворения металлических калия и цезия в тетрагидрофуране и диэтиловом эфире в присутствии пергидридано[18]крауна-6<sup>57</sup>, что обещает сильно расширить ряд растворителей, в которых могут быть получены сольватированный электрон и родственные частицы.

Все эти примеры, опубликованные совсем недавно, являются как бы предзнаменованием толчка, который краун-полиэфиры, несомненно вызовут в органической химии при изучении механизмов реакций и в синтезах, включающих такие реагенты, как литийорганические соединения, реагенты Гриньяра, щелочные соли карбанионов и щелочные металлы.

## 2. Биофизика

Открытие комплексообразующих свойств краун-полиэфиров вызвало большой интерес среди исследователей явлений транспорта ионов вследствие аналогичных свойств макроциклических антибиотиков (см. раздел I, 3). В первое время для систематического изучения структурных эффектов были доступны синтетические материалы. Краун-полиэфиры, как было найдено, действительно влияют на транспорт катионов через бимолекулярные мембранны<sup>15</sup>, хотя это влияние в некоторой степени отличается от влияния антибиотиков. Кроме того, методы, разработанные для изучения циклических полиэфиров в растворе, т. е. экстракция пикратов (см. раздел IV, 2), были с успехом применены к антибиотикам<sup>58</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Stelanac, W. Simon, *Microchem. J.*, **12**, 125 (1967).
2. L. A. R. Pioda, H. A. Wachter, R. E. Dohner, W. Simon, *Helv. chim. acta*, **50**, 1373 (1967).
3. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
4. C. J. Pedersen, *Там же*, **89**, 2495 (1967).
5. C. J. Pedersen, *Там же*, **92**, 391 (1970).
6. C. J. Pedersen, *Там же*, **92**, 386 (1970).
7. A. C. L. Su, J. F. Weihger, *Inorg. Chem.*, **7**, 176 (1968).
8. R. G. Ackman, W. H. Brown, G. F. Wright, *J. Org. Chem.*, **20**, 1147 (1955).
9. A. Luttinghaus, I. Sichert-Modrow, *Makromol. Chem.*, **18**—**19**, 511 (1956).
10. D. G. Stewart, D. Y. Waddan, E. T. Borrow, *Англ. пат.* 785229 (Окт. 23, 1957); *C. A.*, **52**, 5038h (1958).
11. J. L. Down, J. Lewis, B. Moore, G. W. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc.*, **1957**, 209.
12. J. L. Down, J. Lewis, B. Moore, G. W. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3767.
13. W. McMurray, R. W. Begg, *Arch. biochem. biophys.*, **84**, 546 (1959).
14. G. Moore, B. C. Pressman, *Biochem. a. Biophys. Res. Commun.*, **15**, 562 (1964).
15. Symposium on Biological and Artificial Membranes, *Fed. Proc.*, **27**, 1269 (1968).
16. J. H. Prestegard, S. I. Chan, *Biochem.*, **8**, 3921 (1969).
17. J. H. Prestegard, S. I. Chan, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4440 (1970).
18. B. T. Kilbourn, J. Dunitz, L. A. R. Pioda, W. Simon, *J. Mol. Biol.*, **30**, 559 (1967).
19. M. Pinkerton, L. K. Steinrauf, P. Dawkins, *Biochem. a. Biophys. Res. Commun.*, **35**, 512 (1969).
20. H. K. Frensorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4684 (1971).
21. E. C. Brame, будет опубликовано.
22. N. K. Dalley, Don E. Smith, R. M. Izatt, J. J. Christensen, *Chem. Commun.*, **1972**, 90.
23. R. G. Pearson, *Science*, **151**, 172 (1966).
24. H. K. Frensorff (неопубликованные данные).
25. C. J. Pedersen, *Fed. Proc.*, **27**, 1305 (1968).
26. D. E. Fenton, M. Mercer, N. S. Poonia, Mary R. Truter, *Chem. Commun.*, **1972**, 66.
27. D. Bright, M. R. Truter, *Nature*, **225**, 176 (1970).
28. D. Bright, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. (B)*, **1970**, 1544.
29. M. A. Bush, M. R. Truter, *Chem. Commun.*, **1970**, 1439.
30. M. A. Bush, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. (B)*, **1971**, 1440.
31. C. J. Pedersen, *J. Org. Chem.*, **36**, 1690 (1971).
32. R. M. Izatt, J. H. Ryting, D. P. Nelson, B. L. Haymore, J. J. Christensen, *Science*, **164**, 443 (1969).
33. R. M. Izatt, J. H. Ryting, D. P. Nelson, B. L. Haymore, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1619 (1971).
34. H. K. Frensorff, *Там же*, **93**, 600 (1971).
35. K. H. Wong, K. Konizer, J. Smid, *Там же*, **92**, 666 (1970).
36. S. G. A. McLaughlin, G. Szabo, G. Eisenman, S. Ciani, *Biophysical Soc. Abstr.*, **10**, 96a (1970).
37. D. Vasquez, *Symposium on Molecular Mechanisms of Antibiotic Action on Protein Biosynthesis and Membranes*, Springer Verlag (в печати).
38. E. M. Arnett, T. C. Moriarity, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4908 (1971).

39. J. R. Dann, P. P. Chiesa, J. W. Gates, мл., J. Org. Chem., **26**, 1991 (1961).  
40. L. Montillaro, M. Russo, L. Credali, G. DeChecci, J. Chem. Soc. (C), 1966, 428.  
41. C. J. Pedersen, J. Org. Chem., **36**, 254 (1971).  
42. B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, Tetrahedron Letters, **1969**, 2885, 2889.  
43. H. Stetter and J. Marx, Ann. Chem., **607**, 59 (1957).  
44. F. Wudl, F. Caeta, Chem. Commun., **1972**, 107.  
45. J. R. Lotz, B. P. Block, W. C. Fernelius, J. Phys. Chem., **63**, 541 (1959).  
46. H. E. Simmons, C. H. Park, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2428 (1968).  
47. J. M. Lehn, J. P. Sauvage, B. Dietrich, там же, **92**, 2916 (1970).  
48. J. M. Lehn, J. P. Sauvage, B. Dietrich, Chem. Commun., **1971**, 440.  
49. B. Metz, D. Moras, R. Weiss, Chem. Commun., **1970**, 217.  
50. C. H. Park, H. E. Simmons, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2431 (1968).  
51. T. E. Hogen Esch, J. Smid, Там же, **91**, 4580 (1969).  
52. Chem. Eng. News, **48**, № 9, 26 (1970).  
53. G. Fraenkel, E. Pechhold, Tetrahedron Letters, **1970**, 153.  
54. D. J. Cram, Abstracts of the 21st Nat. Organic Chem. Symposium, Salt Lake City, June 1969, стр. 7.  
55. J. Almy, D. C. Garwood, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4321 (1970).  
56. S. W. Staley, J. P. Erdman, Там же, **92**, 3832 (1970).  
57. J. L. Dye, M. G. DeBacker, V. A. Nicely, Там же, **92**, 5226 (1970).  
58. G. Eisenman, S. Ciani, G. Szabo, J. Membrane Biol., **1**, 294 (1969).

Лаборатория химических эластомеров  
отд. экспериментальных исследований  
компании Дю Пон, Вилмингтон,  
штат Делавар, США