

УДК 541.49 + 547.898.07

УСПЕХИ ХИМИИ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ**Воронков М. Г., Кнутов В. И.**

Систематизированы и обобщены данные по методам синтеза и строению макрогетероциклических сульфидов, а также их комплексов с ионами щелочных и переходных металлов.

Библиография — 185 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1484
II. Макрогетеромоноциклические сульфиды	1485
III. Тиа- и политиациклофаны	1497
IV. Макрогетероциклические ди- и полисульфиды	1507
V. Макрогетеродициклические и макрогетеротрициклические сульфиды	1510

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия макроциклических соединений возникла более полувека тому назад в результате исследований Ружички, осуществившего синтез макроциклических кетонов с целью выявления природы действующего начала душистых веществ с запахом мускуса [1, 2]. Дальнейшему развитию этой области органической химии способствовали выполненные в 1930—1960 гг. фундаментальные работы Циглера [3—7], Хэнсли [8], Прелога [9], Штоля [10, 11], Шемякина [12—14] и других [15—18].

В настоящее время химия макроциклических соединений развивается весьма интенсивно. Это обусловлено недавно обнаруженными широкими возможностями использования макроциклов не только в химической практике, но и в биологии, медицине, технике [19—21]. Большое внимание привлекли синтезы катенанов и ротаксанов, краун-эфиров и криптандов, циклофанов, *анса*-соединений, аннуленов и т. д.

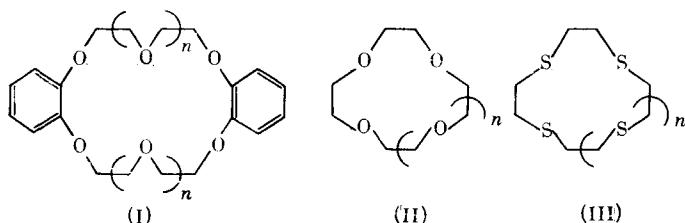
Особое место в химии макроциклов занимают макрогетероциклические соединения — краун-эфиры, криптанды и подобные вещества, изучение которых тесно связано с открытием природных макрогетероциклических соединений. При исследовании природных макрогетероциклов — пептидов, депсипептидов, депсидов — обнаружена их способность образовывать стабильные комплексы с ионами щелочных и щелочноземельных металлов и переносить эти катионы через природные и синтетические мембранны. Такие соединения получили название мембраноактивных комплексонов или ионофоров [19]. Развитие химии синтетических макрогетероциклических комплексонов связано с возможностью получения соединений, которые по своим свойствам аналогичны природным макрогетероциклям. Их можно рассматривать как упрощенные модели природных макрогетероциклических ионофоров. Отдельные представители синтетических макрогетероциклов получены различными группами исследователей [22—27]. Однако стимулом к интенсивному развитию химии макрогетероциклов послужили исследования Педерсена, посвященные синтезу и изучению комплексообразования макрогетероциклических полизифиров с солями щелочных и щелочноземельных металлов [28]. Об интенсивном развитии химии макрогетероциклов свидетельствуют вышедшие за последние годы монографии [19—21, 29, 30] и обзоры как общего характера [31], так и посвященные отдельным классам макрогетероциклов: простым эфирам [32], сложным эфирам [33], аминам [34], сульфидам [35], гетероциклофанам [36] и другим соединениям подобного типа [37—40].

В настоящем обзоре рассмотрены работы по серусодержащим макрогетероциклическим соединениям, опубликованные в 1974—1980 гг. (исследованиям, выполненным ранее, посвящен обзор [35]).

II. МАКРОГЕТЕРОМОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ

1. Макрополитиамоноцикланы

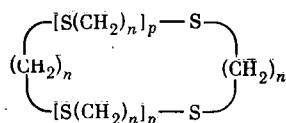
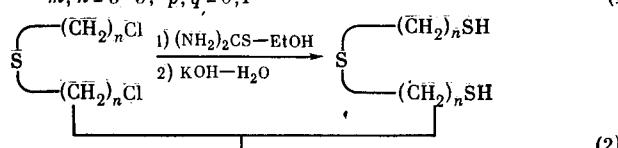
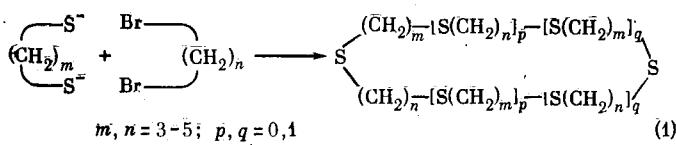
В 1967 г. Педерсен синтезировал ароматические макрогетероциклические полиэфиры (I) и назвал их краун-эфирами [28]. Он обнаружил, что эти соединения образуют устойчивые комплексы с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, а также аммония и серебра. Краун-эфиры получают конденсацией 1,2-диоксиаренов с соответствующими α,ω -дихлорпроизводными в кипящем *n*-бутаноле в присутствии гидрокисей щелочных металлов; выходы в отдельных случаях достигают 62%.



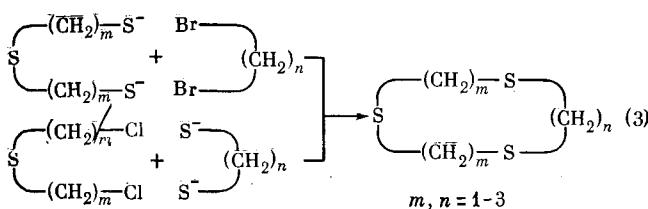
Вместо дихлоридов могут быть использованы дитозильные производные; из них получены гетероциклические полиэфиры типа (II) с выходом 45% [41–43, 57]. Высокие выходы краун-эфиров объясняются «темплейтным» эффектом, возникающим при координации ионов щелочных металлов с атомами кислорода в процессе циклизации полиэфира.

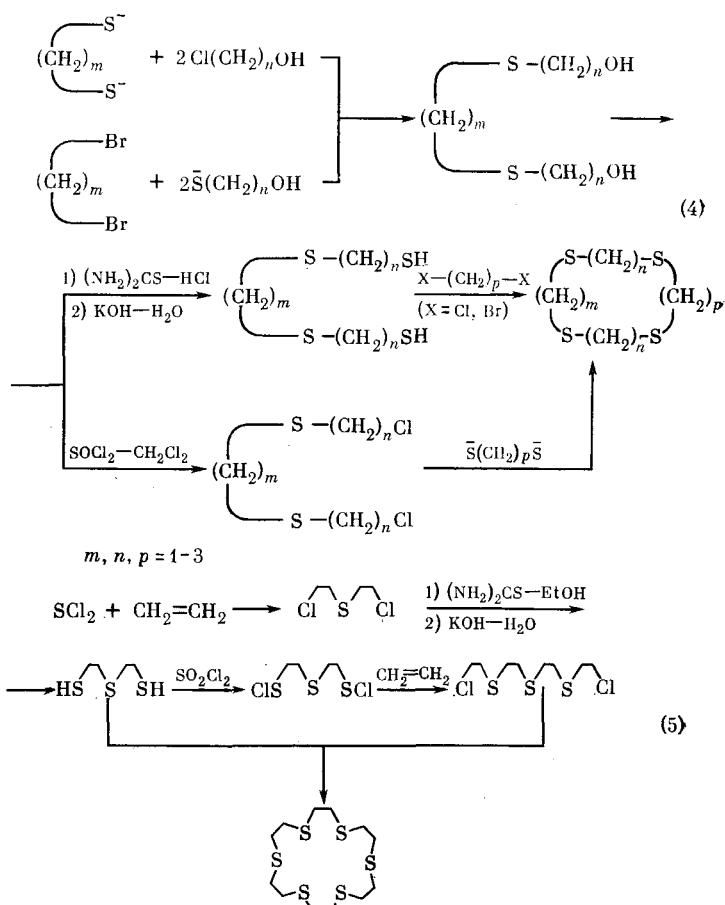
Макрополитиамоноцикланы (III) в аналогичных условиях образуются лишь с незначительным выходом (менее 2%) [44]. Это обусловлено отсутствием «темплейтного» эффекта из-за слабого сродства атомов серы к ионам щелочных металлов [45]. Использование высокого разбавления реакционной смеси позволило усовершенствовать метод получения макрополитиамоноцикланов [45, 46]. Предложенные методики (см. схему 1) позволяют синтезировать макрополитиамоноцикланы с выходом до 35% (табл. 1).

Схема 1



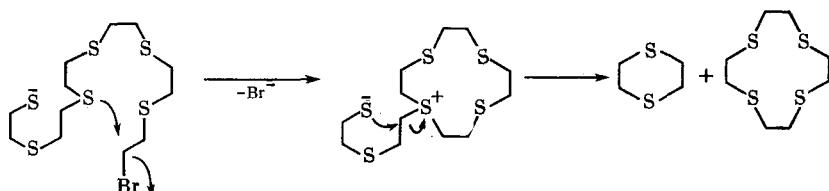
$n = 2 - 4; p = 1, 3$





Наиболее подходящим для синтеза тетратриа- и гексатиациклических соединений, в которых атомы серы разделены тетра- и пентаметиленовыми мостиками, является метод (1). В то же время к максимальным выходам макрополитиациклических соединений, состоящих из чередующихся звеньев SCH_2CH_2 , приводят методы (3) и (5).

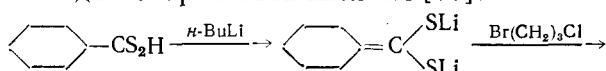
В ходе реакций (1) и (3) наряду с 1,4,7,10,13,16-гексатиациклооктадеканом неожиданно получены 1,4-дитиан и 1,4,7,10-тетратиациклогодекан. Это объясняено образованием циклического иона сульфония в результате внутримолекулярной циклизации [45]:

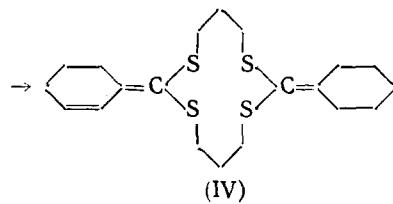


При использовании методов (2), (4), (5) количество побочных продуктов сводится к минимуму.

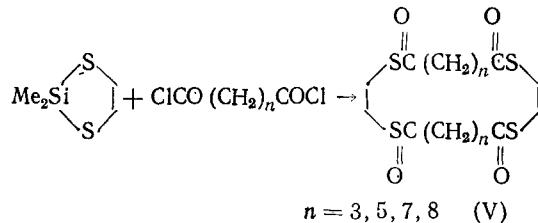
Изучена кинетика комплексообразования иона Cu^{2+} с макрополитиациклическими сульфидами, причем обсуждается влияние растворителя и размера кольца [47—51]. Исследована возможность применения данных соединений в качестве экстрагентов солей серебра и ртути [52—55].

2,8-бис(Циклогексилиден)-1,3,7,9-тетратиациклогодекан-(IV) получен из циклогександитиокарбоновой кислоты [56]:





Для синтеза макрогетероциклических тиолактонов (V) использовано взаимодействие высокореакционноспособного 2,2-диметил-2-сила-1,3-дитиацикlopентана с дихлорангидридами дикарбоновых кислот [57, 58]:

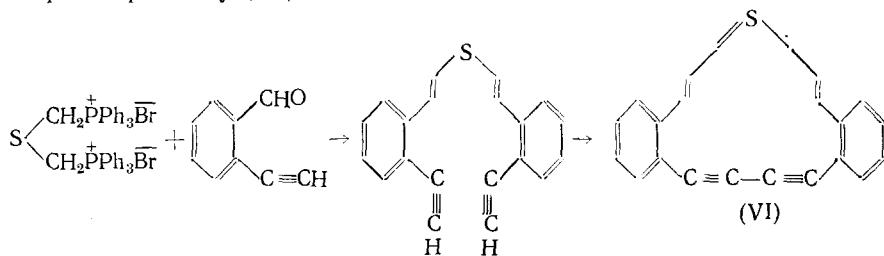


Несколько серусодержащих аннуленов получено реакцией окислительного сочетания диацетиленовых сульфидов [60, 61]. Взаимодействием дигалогенда *bis*[(трифенилfosфонио)метил]сульфида с *o*-этинилбензальдегидом синтезировано соответствующее диацетиленовое производ-

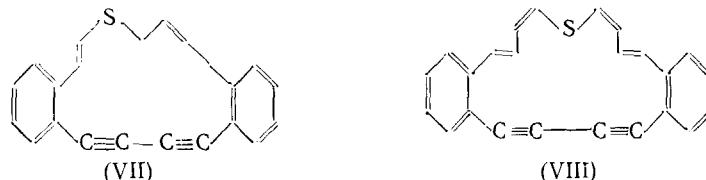
ТАБЛИЦА I
Макрополитиамоноцикланы

Соединение	<i>n</i>	Т. пл., °C	Выход, %	Ссылки
	5 6	81–82,5 77–78	0,8 1,4	[45] [45]
	3 4 5 6	57,5–59 31–32 33–33,5 30–32	19,5 3,9 5,3 3,9	[45, 49–51] [45, 51] [45] [45]
III	1 2 3	224–225 97,5–99 91–93	6,3 11,0 35,0	[45, 46, 49, 50] [45, 46, 49, 50] [45, 55]
	1 3 5	121–122,5 64–65 —	22,1 9,7 —	[45, 49–51, 53, 55] [45, 49] [53, 54]
	3 4 5 6	29–30 67–70 36,5–38 56–59,5	15,1 1,7 6,8 3,2	[45] [45] [45] [45]

ное, окисление которого в присутствии ацетата меди в пиридине приводит к макрогетероциклу (VI):

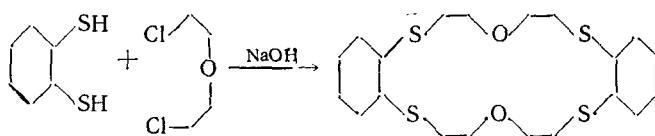


Аналогично получены соединения (VII) и (VIII).



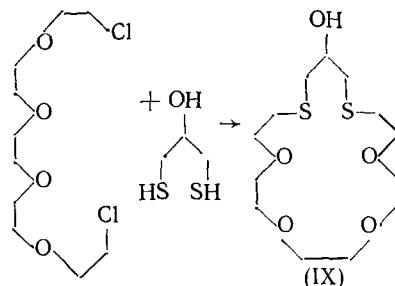
2. Макрооксатиациклоны

Краун-эфиры, содержащие в кольце атомы серы наряду с атомами кислорода, впервые синтезировал Педерсен [59, 62]. Он также показал, что при замене атомов O на атомы S ослабляются комплексообразующие свойства краун-эфиров по отношению к ионам калия или натрия и, наоборот, упрочняются комплексы с ионом серебра. Тиакраун-эфиры получены конденсацией ароматических 1,2-дитиолов или *o*-меркаптофенола с алифатическими α,ω -дигалогенпроизводными. Может также быть использована реакция *o*-дигалогенаренов с алифатическими α,ω -дитиолами. Аналогично ароматическим 1,2-дитиолам реагирует *транс*-1,2-циклогександитиол с β,β' -дихлордиэтиловым эфиром, образуя 2,8,15,21-тетратиа-5,18-диоксатрицикло[20.4.0.0^{9,14}]гексакозан.



Синтезированные тиакраун-эфиры представлены в табл. 2 [62].

Для синтеза тиакраун-эфиров использована и реакция алифатических α,ω -дитиолов с дихлоргидринами (табл. 3) [63]. Например, макрогетероцикл (IX) получен (с выходом 8%) взаимодействием 1,14-дихлор-3,6,9,12-тетраоксатетрадекана с 1,3-димерканто-2-пропанолом:



Получено более двадцати тиакраун-эфиров, содержащих в кольце сложноэфирные группы [64—68]. Серусодержащие макрогетероциклические ди- и тетраоксоэфиры синтезированы взаимодействием олигоэтиленгиликолов или дитиолов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот в условиях высокого разбавления (табл. 3). При этом использованы

ТАБЛИЦА 2
Тиакраун-эфиры

Соединение	T. пл., °C	Выход, %
	92	34
	91	1,0
	*	56
	*	30
	150—153	3,0
	143—144	15
	113,5	5,0
	147	6,0

* Маслообразное состояние.

дихлорангидриды щавелевой, малоновой, янтарной и 3-тиаглутаровой кислот, например:

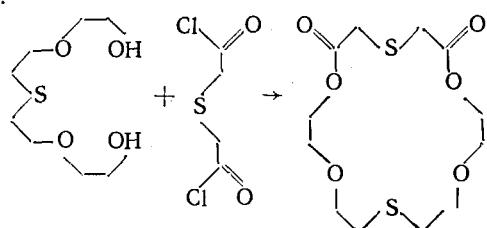


ТАБЛИЦА 3

Серусодержащие ди- и тетраоксокраун-эфиры

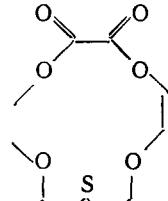
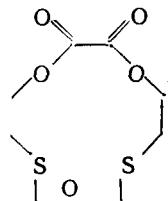
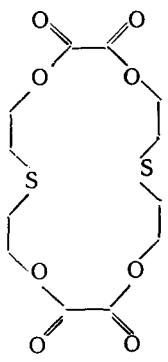
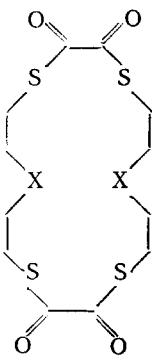
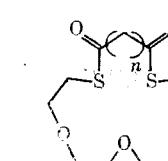
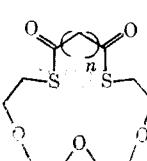
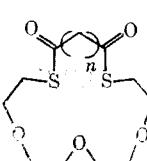
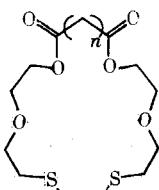
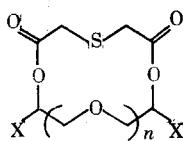
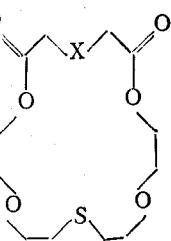
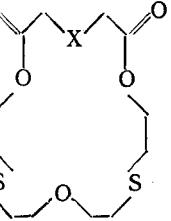
Соединение	<i>n</i>	X	<i>T</i> , пл., °C	Выход, %	Ссылки
	—	—	88—90	5,7	[67]
	—	—	45	7,7	[67]
	—	—	195—203	14	[67]
	—	O	207—210	67	[67]
	—	S	108—109	62	[67]
	1	—	*	—	[64]
	2	—	*	—	[64]

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Соединение	<i>n</i>	X	<i>T</i> , гд., °C	Выход, %	Ссылки
	1	—	*	85	[64]
	2	—	*	80	[64]
	1	H	93,5—94,5	4,8	[65]
	2	H	85,5—86,5	2,3	[65]
	3	H	43,5—44,5	20	[65]
	1	Et	96,5—97,5	6	[68]
	2	Et	121,5—122,5	20	[68]
	—	O	113,5—115	35	[65]
	—	S	106—107	11	[65]
	—	O	36—36,5	20	[65]
	—	S	*	31	[65]

* Маслообразное состояние.

Интерес к макролактонам прежде всего был вызван возможностью их использования в парфюмерии в качестве душистых веществ [33]. В настоящее время в связи с открытием природного макроциклического антибиотика валиномицина, содержащего в кольце карбонильные группы и проявляющего уникальные комплексообразующие свойства по отношению к ионам щелочных металлов [19], эти соединения привлекли к себе внимание в качестве комплексообразователей. Оказалось, что они обладают высокой комплексообразующей активностью по отношению к ионам щелочных и щелочноземельных металлов. Серусодержащие макрогетероциклы данного типа образуют комплексы с ионами Na^+ , K^+ , Ag^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} [69—72].

Реакция диэтиленгликоля или β -тиодигликоля с хлористым тионилом ведет к образованию средних гетероциклов (X) и макрогетероциклов (XI) [73]:

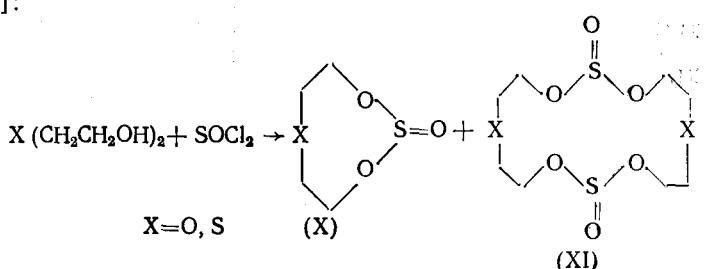
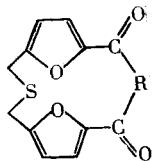


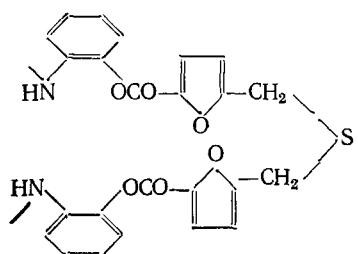
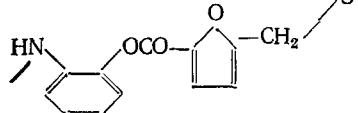
ТАБЛИЦА 4

Макрогетероциклические производные дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты

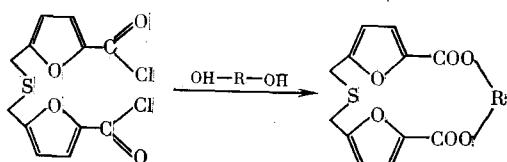


R	T. пл., °C	Выход, %	Ссылки
O(CH ₂) ₂ O	157—158	16	[74]
[O(CH ₂) ₂] ₃ O	212—214	54	[74]
[O(CH ₂) ₂] ₄ O	190—191	13	[74]
[O(CH ₂) ₂] ₅ O	215—217	28	[74]
[O(CH ₂) ₂] ₆ O	218—219	36	[74]
O(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ O	200—201	57	[74]
<i>o</i> -OC ₆ H ₄ O	46—48	77	[74]
<i>m</i> -OC ₆ H ₄ O	69—70	30	[74]
<i>n</i> -OC ₆ H ₄ O	66—68	11	[74]
S(CH ₂) ₂ S	218—220	29	[74]
<i>cis</i> -OCH ₂ CH=CHCH ₂ O	192—193	70	[74]
<i>trans</i> -OCH ₂ CH=CHCH ₂ O	185—186	30	[74]
OCH ₂ C≡CCH ₂ O	216—218	60	[74]
O(CH ₂) ₆ O	212—213	45	[74]
OCH ₂ CH(Me)O	185—186	53	[74]
OCH(Me)CH(Me)O	205—206	50	[74]
OCH(Me)CH ₂ CH ₂ O	214—215	65	[74]
OCH ₂ C(Me) ₂ CH ₂ O	216—217	52	[74]
OCH ₂ CH(Me)OCH(Me)CH ₂ O	218—220	37	[74]
	310—312	57	[87]
OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ C≡CCH ₂ OCH ₂ CH ₂ O	218—220	43	[87]
O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂ O	220—221	36	[87]
O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂ C≡CCH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₃ O	217—218	12	[87]
<i>trans</i> -OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH=CHCH ₂ OCH ₂ CH ₂ O	223—224	40	[87]
<i>trans</i> -O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH=CHCH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂ O	210—211	32	[87]
NH(CH ₂) ₂ NH	210—212	50	[86]
NH(CH ₂) ₃ NH	72—73	22	[86]
NH(CH ₂) ₆ NH	87—88	50	[86]
<i>o</i> -NHC ₆ H ₄ NH	197—198	97	[86]
<i>m</i> -NHC ₆ H ₄ NH	204—205	80	[86]
<i>n</i> -NHC ₆ H ₄ NH	224—225	91	[86]
NH(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ NH	45—46	93	[86]
NPh	184—185	97	[86]
	88—89	62	[86]
	230—231	53	[87]
	218—219	69	[87]

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

R	T. пл., °C	Выход, %	Ссылки
	225—227	83	[87]
			

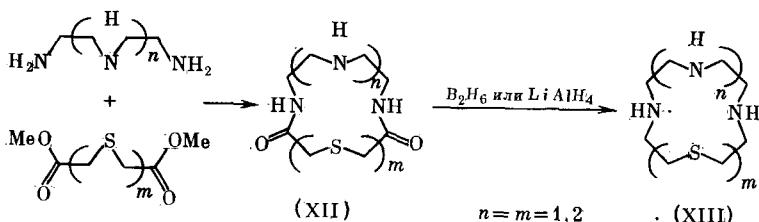
Синтезирован ряд серусодержащих макрогетероциклов с использованием дихлорангирида дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты как ключевого реагента [74]. В качестве второго реагента применялись самые разнообразные диолы (пирокатехин, резорцин, гидрохинон, моно- и триэтиленгликоль, 2,2-диметил-1,3-пропандиол, пропан-1,2-диол, 2,4-диметил-3-окса-1,5-пентадиол, *цис*- или *транс*-2-бутен-1,4-диол, 2-бутил-1,4-диол), а также 1,2-этандитиол (табл. 4):



Реакцию проводят в присутствии гидрида лития в диметилформамиде при длительном кипячении (20 ч); выходы макрогетероциклов 11—77%.

3. Макротиаазацикланы

Общий метод синтеза макротиаазацикланов основан на аминолизе доступных диметиловых эфиров тиаалкан- α , ω -дикарбоновых кислот полиэтиленполиаминаами и дальнейшем восстановлении полученных макрогетероциклических амидов [75]:



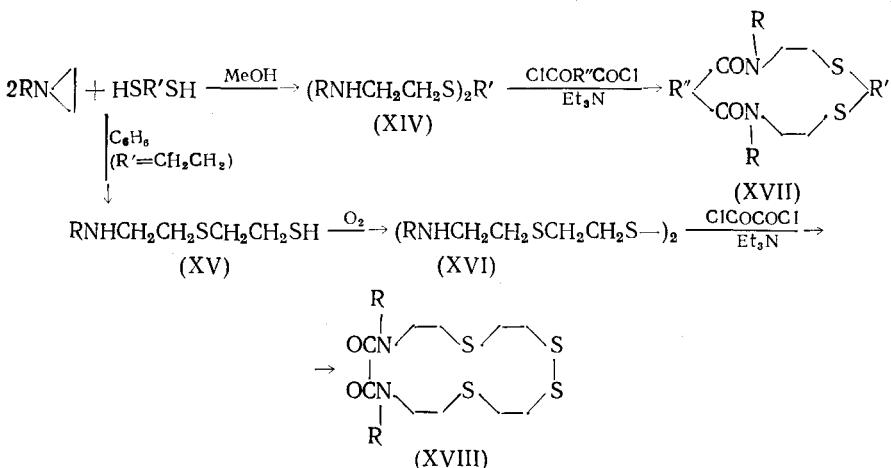
Серусодержащие макрогетероциклические диамиды (XII) получены с выходами 15,4—40,9% нагреванием реагентов в течение трех—семи дней без применения высокого разбавления и защиты вторичной амино-группы. Успешная циклизация протекает благодаря разной реакционной способности групп NH₂ и NH в исходных полиэтиленполиаминах. Восстановление макроциклических диамидов может быть осуществлено алюмогидридом лития или дибораном в тетрагидрофуране с выходами соответствующих макротиаазацикланов (XIII), равными 60—80%.

В последние годы все чаще появляются сведения о синтезе макрогетероциклов, содержащих у атомов азота или углерода алкильные, аралкильные или функциональные группы [32, 40]. Такие соединения использовались для образования комплексов с ионами щелочных и щелочно-земельных металлов, изучения кинетики комплексообразования, транспорта ионов через природные и синтетические мембранны, катализа межфазового переноса. На основе функционально-замещенных макрогетеро-

циклов синтезированы криптанды и их полимакрогетероциклические аналоги. Макрогетероциклы с функциональными группами исследовались в качестве биологически-активных веществ. Иммобилизованные на полимерных материалах, такие гетероциклы используются как новые гетерогенные катализаторы. Наконец, эти макрогетероциклы могут быть применены в качестве реакционноспособных реагентов в органическом синтезе.

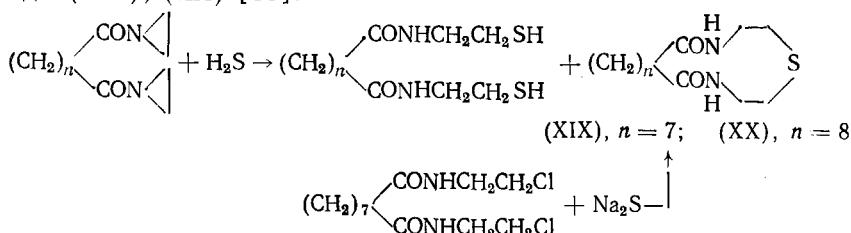
Авторами работ [76—80] найден новый подход к синтезу аралкильных функционально-замещенных открытого-цепных и макрогетероциклических диаминов. Получение N-замещенных открытого-цепных диаминов основано на реакции N-замещенных азиридинов с α,ω -дитиолами. При 60° в метаноле α,ω -дитиолы реагируют с двумя молями азиридина, образуя открытые-цепные диамины (XIV). Аналогичная реакция в среде аprotонного растворителя, например, бензола, приводит к моноаддуктам (XV), которые окисляются кислородом воздуха в соответствующие дисульфины (XVI) (схема 2):

Схема 2



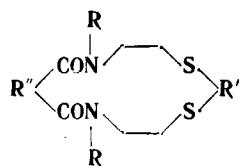
С целью синтеза макрогетероциклических соединений, содержащих у атомов азота аралкильные и функциональные группы, изучена циклизация диаминов (XIV) и (XVI) с дихлорангидридами дикарбоновых кислот. Реакция проводится в сухом бензоле в условиях высокого разбавления. Полученные N-незамещенные макрогетероциклы, а также макрогетероциклические соединения (XVII), (XVIII), содержащие фенэтильные, карбметоксиэтильные, цианоэтильные группы представлены в табл. 5.

При реакции бис-N-этиленамидов азелаиновой и себациновой кислот с избытком сероводорода наряду с бис(β -меркаптоэтил)диамида соответствующих дикарбоновых кислот выделены и макроциклические сульфины (XIX), (XX) [81]:



Макроциклические соединения, по-видимому, являются продуктами внутримолекулярного раскрытия азиридиновых колец меркаптогруппой в промежуточных N,N-этилен-N'-(β -меркаптоэтил)диамидах азелаиновой и себациновой кислот. Циклический сульфид (XIX) синтезирован также взаимодействием бис(β -хлорэтил)диамида азелаиновой кислоты с сульфидом натрия.

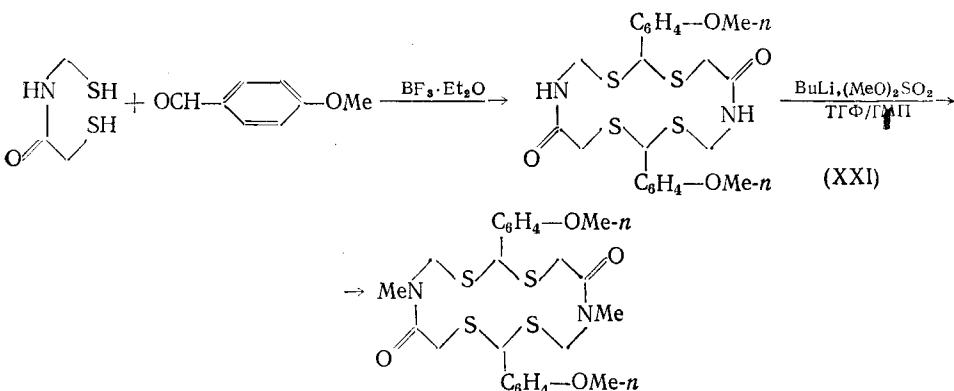
Серусодержащие макрогетероциклические диамиды



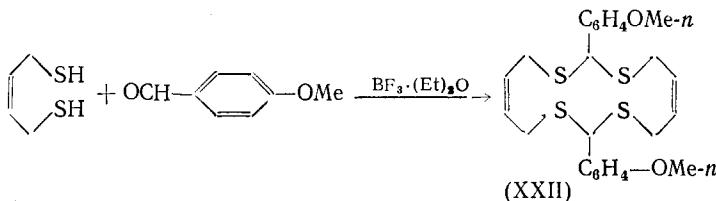
R	R'	R''	Т. пл., °C	Выход, %	Ссылки
H	CH ₂ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂	170—171	65	[80]
PhCH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂	134—135	70	[80]
MeOCOCH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂	105—107	68	[80]
NCC ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂	184—185	70	[80]
H	CH ₂ CH ₂	o-C ₆ H ₄	181—182	66	[76—78]
PhCH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	o-C ₆ H ₄	190—191	70	[80]
MeOCOCH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	o-C ₆ H ₄	*	70	[76—78]
NCC ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	o-C ₆ H ₄	*	70	[80]
H		o-C ₆ H ₄	135—136	50	[79]
MeOCOCH ₂ CH ₂		o-C ₆ H ₄	72—73	55	[79, 80]
MeOCOCH ₂ CH ₂		CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂	*	60	[80]
H	CH ₂ CH ₂	—	135	80	[76—78]
MeOCOCH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂ SSCH ₂ CH ₂	—	*	60	[80]

* Маслообразное состояние.

Реакция N-(меркаптометил)амида тиогликолевой кислоты с аниловым альдегидом приводит к образованию макроцикла (XXI) [82]:

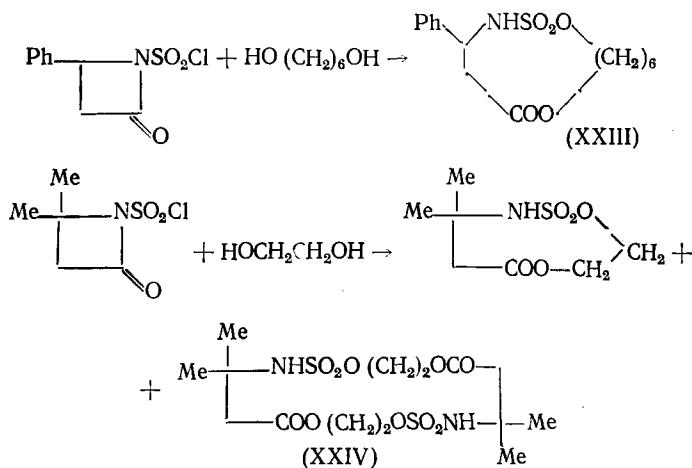


Аналогично, взаимодействием 1,4-димеркапто-2-бутена с аниловым альдегидом получен макрогетероцикл (XXII):

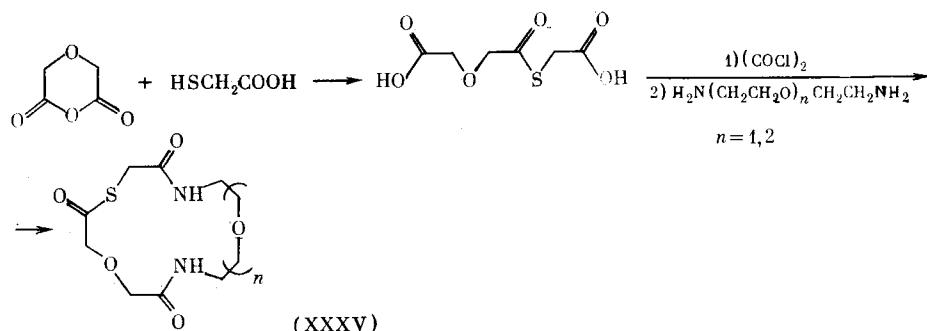


4. Макрооксатиаазациклы

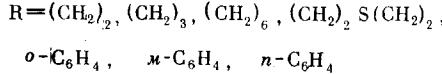
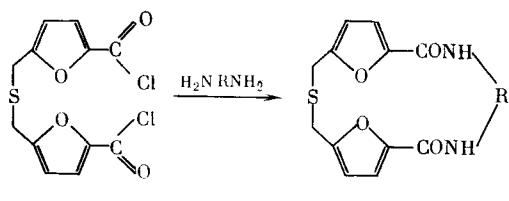
Реакция N-хлорсульфонил- β -лактамов с гликолями приводит к образованию новых макрогетероциклов (XXIII), (XXIV) [83, 84]:

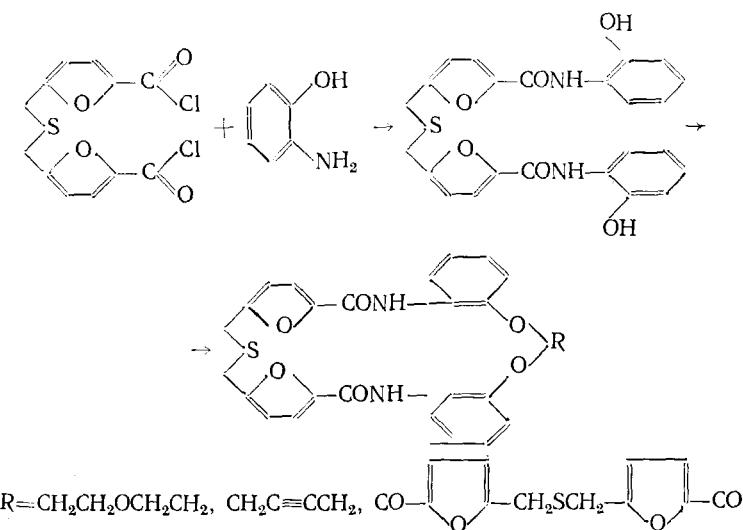


Кислород- и азотсодержащие макрогетероциклические сульфины синтезированы на основе 5-оксо-3-окса-6-тиагександикарбоновой кислоты, являющейся продуктом взаимодействия ангидрида дигликолевой кислоты с тиогликолевой кислотой [85]. Полученная дикислота превращена под действием оксалилхлорида в соответствующий дихлорангидрид, который при реакции с 3-окса-1,5-диаминопентаном или 3,6-диокса-1,8-диаминооктаном в условиях высокого разбавления образует макрогетероциклы (XXXV), с выходом 30—35%:



Аналогичным образом с более высокими выходами получены макрогетероциклические амиды при использовании дихлорангидрида дифурофурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты и алифатических или ароматических диаминов (табл. 4) [86].





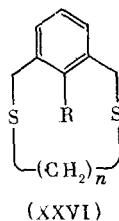
Реакция дихлорангидрида дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты с *o*-аминофенолом приводит к соответствующему диамиду, который далее при взаимодействии с дихлоридами (кипячение в присутствии гидроокиси калия в течение 25—30 ч) образует серусодержащие макрогетероциклы с выходами 53—83% (см. табл. 4) [87].

III. ТИА- И ПОЛИТИАЦИЛОФАНЫ

1. Серусодержащие циклофаны

К циклофанам относят циклические соединения, содержащие одно или несколько бензольных колец, соединенных полиметиленовыми мостиками в *ортото*-, *мета*- или *пара*-положениях. Интерес к таким соединениям возник в связи с возможностью изучения стерического взаимодействия заместителей, трансаннулярных эффектов, зависимости барьера вращения бензольных ядер от длины метиленового мостика и т. д.

Осуществлен синтез большого ряда дитиациклофанов (XXVI), содержащих в каждом алифатическом мостике от 3 до 12 метиленовых групп, включающих самые разнообразные интрааннулярные заместители в бензольном кольце (табл. 6).



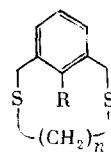
$n=3-12$; $R=\text{Ph}, \text{I},$

$\text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{OH}, \text{OMe},$

$\text{SMe}, \text{SOMe}, \text{SO}_2\text{Me}$

Получены также циклофаны с атомами кислорода и серы в полиметиленовых мостиках [88—91, 111, 117]. Методом ЯМР показано, что пространственные требования группы NO_2 в этих макроциклических соединениях несколько меньше, чем группы Me . Группы CO_2Me и SO_2Me более объемисты, нежели NO_2 и SMe , но группа SMe превосходит по объему группу OMe . Группа SOMe занимает промежуточное положение между группами SO_2Me и SMe ; группа NH_2 по объему близка к гидроксильной. Оба эти заместителя (NH_2 и OH) объемистее ароматически связанных атома фтора, но заметно меньше, чем атом хлора или группы SMe и NO_2 . Общие пространственные требования для ароматически связанных

Дитиаметациклофраны

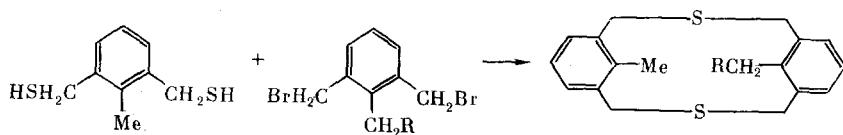


n	R	T. пл., °C	Выход, %	Ссылки	n	R	T. пл., °C	Выход, %	Ссылки
3	NO ₂	145—148	4	[88]	8	CO ₂ Me	80—82	34	[88]
4	NO ₂	102	45	[88]	9	CO ₂ Me	*	39	[88]
5	NO ₂	97	21	[88]	10	CO ₂ Me	*	57	[88]
6	NO ₂	116	42	[88]	11	CO ₂ Me	*	46	[88]
7	NO ₂	94	20	[88]	12	CO ₂ Me	*	49	[88]
8	NO ₂	80	48	[88]	4	SMe	100—103	3	[88]
9	NO ₂	41—43	13	[88]	6	SMe	101—104	15	[88]
10	NO ₂	78—80	2	[88]	8	SMe	*	44	[88]
8	I	44—47	17	[91]	9	SMe	*	53	[88]
9	I	<20	9	[91]	10	SMe	*	38	[88]
10	I	<20	11	[91]	4	SOME	154—156	29	[89]
6	OH	113—114	4	[91]	6	SOME	148—150	38	[89]
7	OH	108—110	5	[91]	8	SOME	128—130	19	[89]
4	NH ₂	94—95	39	[91]	9	SOME	124—125	37	[89]
5	NH ₂	76—77	56	[91]	10	SOME	112—114	22	[89]
6	NH ₂	79—80	67	[91]	11	SOME	97—100	11	[89]
7	NH ₂	77—78	60	[91]	4	SO ₂ Me	144—147	5	[88]
8	NH ₂	42—44	55	[91]	6	SO ₂ Me	118—120	29	[88]
9	NH ₂	<16	73	[91]	8	SO ₂ Me	177—180	11	[88]
6	NHAc	161—164	60	[91]	10	SO ₂ Me	154—156	10	[88]
8	NHAc	110	98	[91]	11	SO ₂ Me	128—130	19	[88]
9	NHAc	90—91	89	[91]	12	SO ₂ Me	80—82	18	[88]
8	N(Ac) ₂	126	94	[91]	4	Ph	133—134	22	[88]
9	N(Ac) ₂	110—111	96	[91]	5	Ph	109—110	23	[88]
6	CO ₂ Me	102—103	30	[88]	6	Ph	126—127	9	[88]
				—	7	Ph	*	22	[88]
					8	Ph	62—64	18	[88]
					10	Ph	44—46	11	[88]
					12	Ph	*	11	[88]

* Маслообразное состояние.

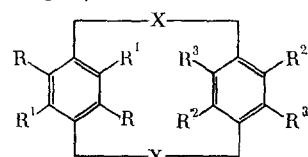
го атома иода больше, чем для атомов хлора или брома, но сравнимы с группой SMe [88—91].

Синтезированы дитиаметациклофраны, содержащие в бензольном кольце интрааннулярные алкильные, алкенильные и алcoxильные группы [92, 93]. Они получены взаимодействием 2,6-бис(меркаптометил)толуола с 2,6-бис(бромметил)замещенными бензолами; выходы макрогетероциклов (XXVII) составляют 53—80%:



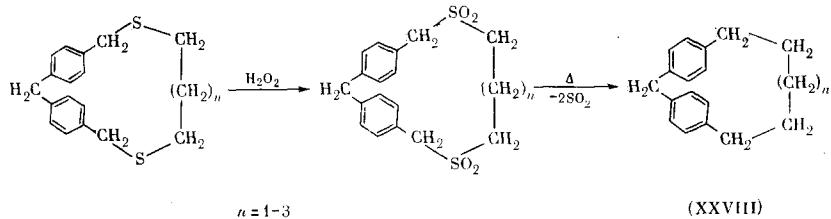
R = n - Pr, CH₂CH=CH₂, CH₂OMe (XXVII)

Дитиапарациклофраны, содержащие в бензольных кольцах атомы брома, метоксильные или нитрильные группы, синтезированы при взаимодействии соответствующих 1,4-бис(меркаптометил)бензолов с 1,4-бис(бромметил)бензолами [94, 95].



$X = S, SO_2; R = R^1 = R^2 = R^3 = H; X = S, SO_2;$
 $R = R^2 = H, R^1 = CN, R^3 = OMe; X = S, SO_2;$
 $R = R^3 = H, R^1 = CN, R^2 = OMe; X = S; R = Br,$
 $R^1 = R^2 = OMe, R^3 = H;$

В последние годы для синтеза циклофанов широко применяется пиролиз циклических сульфонов. Этим путем осуществлен синтез стерически затрудненных парациклофанов (XXVIII) [96]:



Получен ряд циклофанов, содержащих в своей молекуле два или три бензольных кольца [97—101]. Основным способом синтеза исходных дитиациклофанов является реакция соответствующих дигалогенидов с дитиолами (табл. 7):

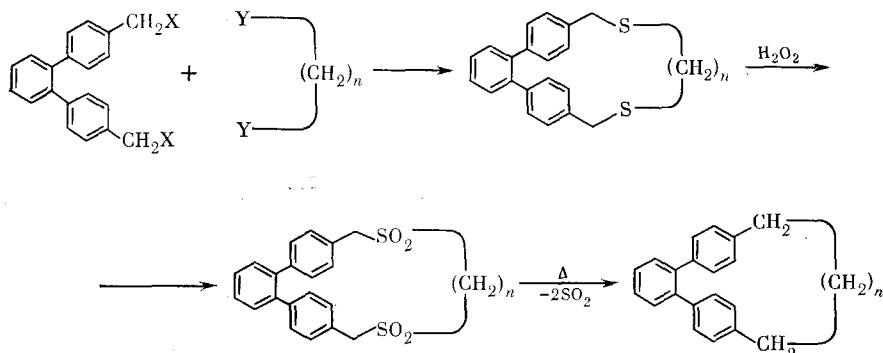
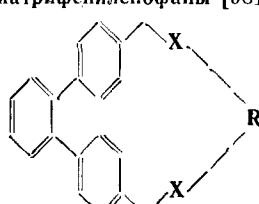


ТАБЛИЦА 7

Дитиатрифениленофаны [98]

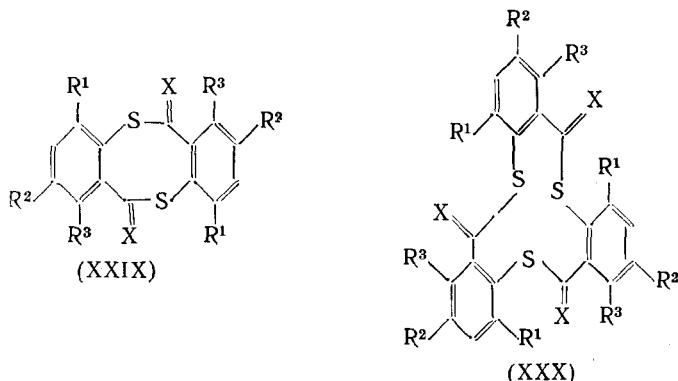


R	T. пл., °C	Выход, %	T. пл., °C	Выход, %
$CH_2CH_2OCH_2CH_2$	X=S 157—159	14	X=SO ₂ 297—299	90
$CH_2(CH_2OCH_2)_2CH_2$	117—118	19	232—234	60
$CH_2(CH_2OCH_2)_3CH_2$	110—112	7	235—238	87
$CH_2CH_2SCH_2CH_2$	110—111	9	—	—
$CH_2CH_2SO_2CH_2CH_2$	—	—	330—332	80
<i>o</i> - $CH_2C_6H_4CH_2$	192—195	12	355*	80
<i>m</i> - $CH_2C_6H_4CH_2$	175—177	17	323—324	73
2- $CH_2C_6H_3(NO_2)CH_2$ -6	190—193	9	295*	74
2- $CH_2C_6H(Me_2-1,3,5)CH_2$ -6	241—242	19	350*	80
<i>n</i> - $CH_2C_6H_4CH_2$	172—175	17	337—338	82

* Температура разложения.

Аналогичный метод использован для получения дитиабифенилофанов [102—105], дитиабифенилнафтилофанов [123—131], дитиафенантренофанов, дитиафенантренонафтилофанов [136—138] (табл. 8).

Гомоциклизация *o*-меркаптобензилхлорида при действии гидроокиси натрия, а также метилзамещенных *o*-меркаптобензойных кислот под влиянием P_4O_{10} в условиях высокого разбавления протекает с образованием как среднециклических дитиаортациклофанов (XXIX), так и макроциклических тритиаортациклофанов (XXX) (выход 6,4—10%) [107, 116, 122].

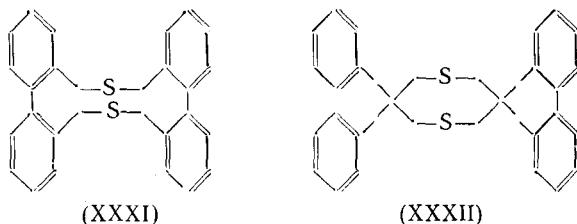


$X = H_2$, $R^1 = R^2 = R^3 = H$; $X = O$, $R^1 = Me$, $R^2 = R^3 = H$;

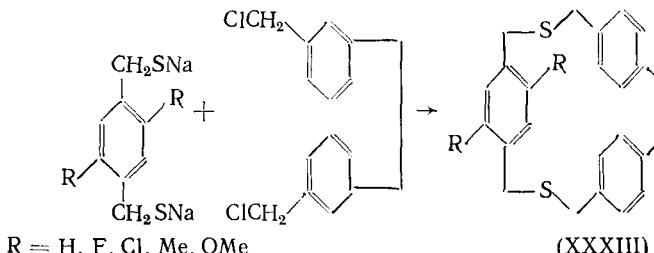
$X = O$, $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = Me$;

$X = O$, $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Me$; $X = O$, $R^1 = R^3 = Me$, $R^2 = H$.

Циклоконденсация $(o\text{-BrCH}_2C_6H_4)_2$ с $(o\text{-HSCH}_2C_6H_4)_2$ приводит к образованию смеси серусодержащих макротетероциклов (XXXI) и (XXXII) [108]:



С целью изучения эффектов внутреннего вращения бензольных колец в макроциклофанах получены дитиа-*трис*-парациклофаны (XXXIII) с различными заместителями в *пара*-положении бензольного кольца [109]:



Для их синтеза использовалась реакция дитиолятов натрия с 1,2-бис(4-хлорметилфенил)этаном в бензольно-спиртовом растворе в условиях высокого разбавления; выходы дитиациклофанов (XXXIII) составляют 15—55%.

ТАБЛИЦА 8

Серусодержащие бифенило-, нафталино- и антраценофаны

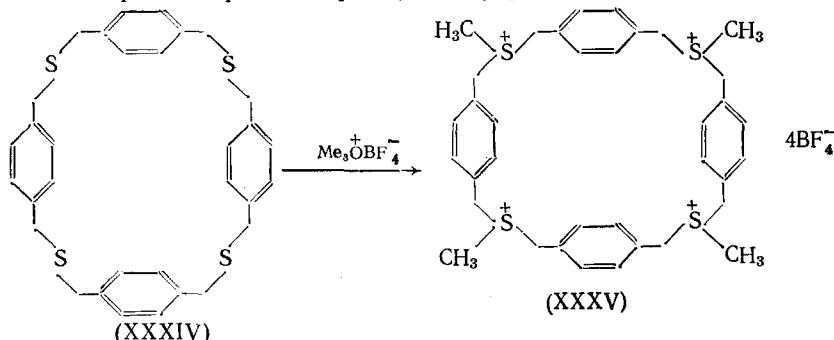
Соединение	X	R	T. пл., °C	Выход, %	Ссылки
	S S SO ₂	H Me H	213–215 180–181 >300	49 63 100	[102] [102] [102]
	S ⁺ SMeBF ₄ – SO ₂	— — —	234–235 >300 >350	49 — —	[103, 123] [103, 123] [103]
	S ⁺ SMeBF ₄ – SO ₂	— — —	266–268 >300 >300	74 — —	[104] [104] [104]
	S ⁺ SMeBF ₄ – SO ₂	— — —	249–251 205–207* 320	73 ~100 95	[105] [105] [105]
	S ⁺ SMeBF ₄ – SO ₂	— — —	240–244 >210 >300	— 93 89	[124, 137] [124] [124]
	S S ⁺ SMeBF ₄ – ⁺ SMeBF ₄ – SO ₂	H Me H Me H	239–241 245–246 >340 >360 >340	50 55 ~100 ~100 97	[125, 126] [125, 126] [125, 126] [125, 126] [125]

ТАБЛИЦА 8 (окончание)

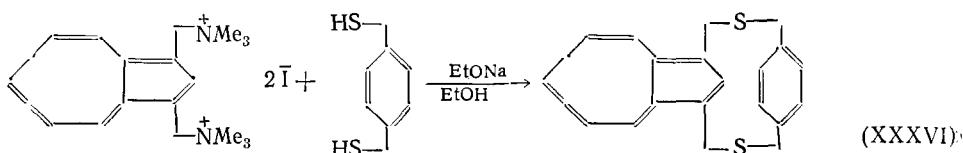
Соединение	X	R	T. пл., °C	Выход, %	Ссылки
	—	—	281—283	6	[129]
	—	—	190—192	56	[131]
	S +SMeBF4- SO2 S +SMeBF4-	H H H Me Me	248—250 >300 >300 208—210 300*	52 ~100 26 36 90	[136, 137] [137] [137] [137] [137]
	S +SMeBF4-	— —	249—250 >300	60 94	[138] [138]

* Температура разложения.

При действии $\text{Me}_3\overset{+}{\text{O}}\text{BF}_4^-$ на тетрасульфид (XXXIV) выделен водорас-творимый тетратиапарациклофан (XXXV) [110].

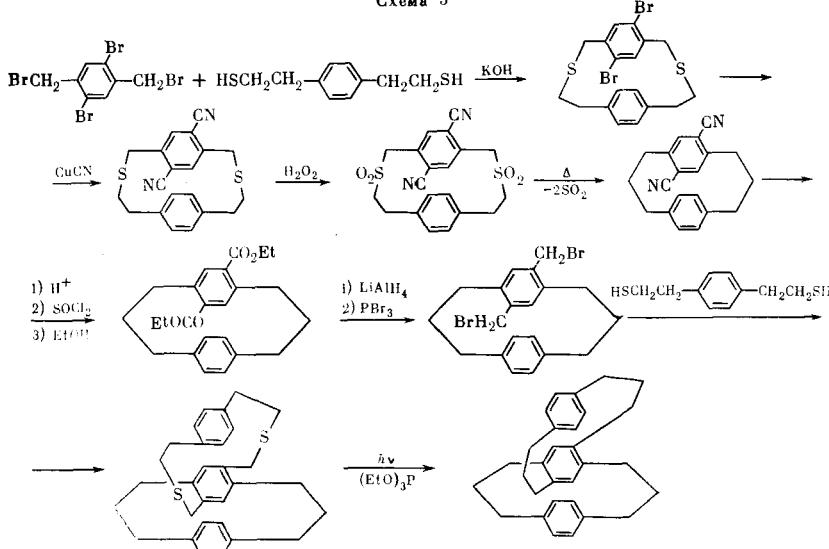


С использованием техники высокого разбавления синтезирован дитиа-азулено[4.4]парациклофен (XXXVI) взаимодействием диiodида 1,3-бис(три-метиламмониометил)азулена с 1,4-бис(меркаптометил)бензолом (выход 40%): [114]:

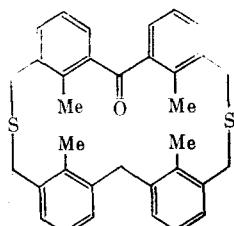


Двухслойные и трехслойные циклофаны получены с целью изучения трансаннулярного взаимодействия между π-электронами бензольных колец [106, 112, 113, 118—120, 149]. Метод их синтеза основан на пиролизе бис-сульфонов или фотоэкструзии серы из бис-сульфидов. Трехслойные парациклофаны приготовлены по схеме 3.

Схема 3

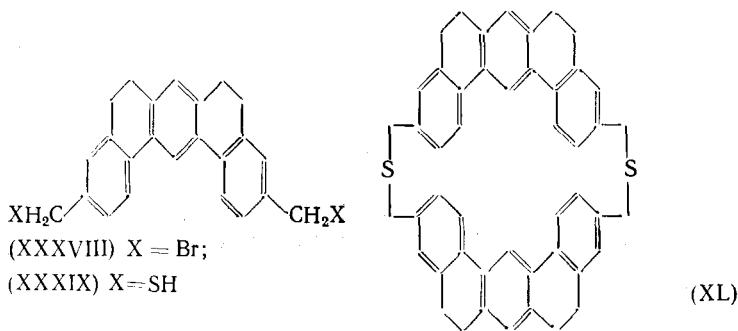


Тетраметилдитиаметациклофан (XXXVII) получен циклизацией *bis*(3-бромметил-2-метил)бензофенона с *bis*(3-меркаптометил-2-метил-фенил)метаном с выходом 80% [121].



(xxxvii)

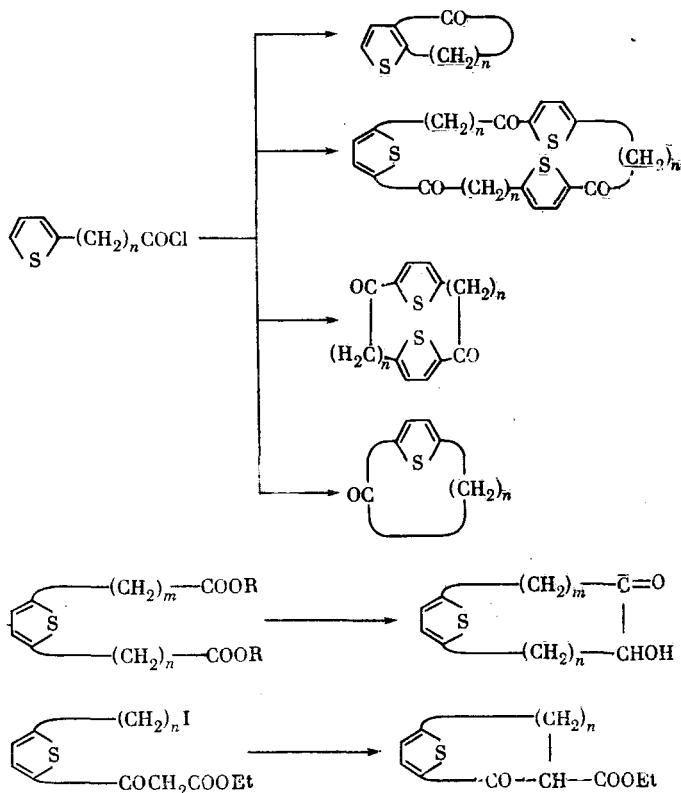
Описаны серусодержащие антрацено- и антрахинонофаны, пентафенилофаны [132—135]. Дитиадибензантрацен (XL) получен взаимодействием *bis*(бромметил)дибензантрацена (XXXVIII) с *bis*(меркаптометил)дибензантраценом (XXXIX) (выход 55%) [139].



2. Тиофенофаны

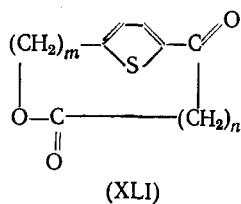
Для синтеза макроциклических соединений, включающих тиофеновый цикл, разработаны методы, основанные на внутримолекулярном и межмолекулярном ацилировании хлорангидридов ω -тиенилалканкарбоновых кислот, ацилоиновой конденсации 2,5-бис(карбалкоксиалкил)тиофенов, внутримолекулярном алкилировании ω -галогеналкилзамещенных β -кетоэфиров ряда тиофена [29, 140, 144, 145, 150—152, 155, 156] (схема 4).

Схема 4

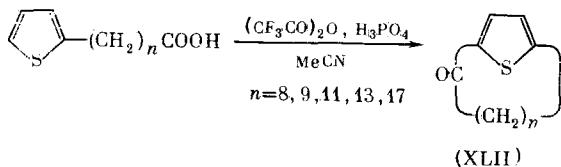


Этим исследованиям посвящен обзор [35].

Рентгенографическое определение геометрических и конформационных параметров изомерных *анса*-кетолактонов общего формулы (XL1), включающих тиофеновое кольцо [141—143, 146—148], позволило объяснить различную легкость образования макроциклических кетолактонов в зависимости от положения сложноэфирной группы в составе *анса*-моностика, а также особенности их спектров, физических и химических свойств.

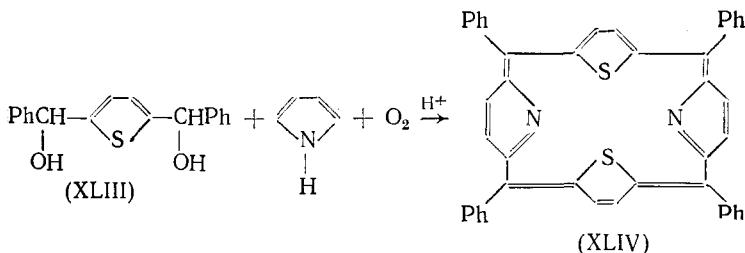


Синтез (2,5)-тиофенофан-1-онов (XLII) осуществлен циклизацией ω -(2-тиенил)алканкарбоновых кислот в присутствии 85%-ной фосфорной кислоты и ангидрида трифтормукусной кислоты в сухом ацетонитриле [153, 154]:



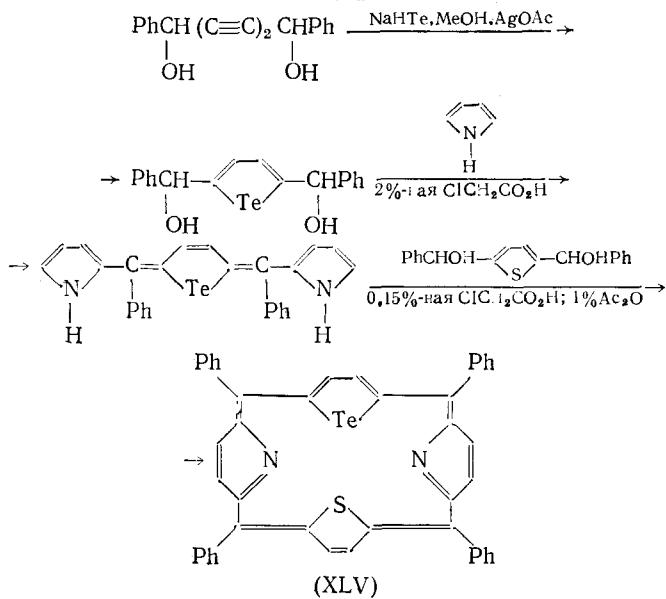
Выходы макроциклов (XLII) возрастают от 9 до 66% при увеличении длины полиметиленового мостика.

Тетрафенил-21,23-дитиапорфирина (XLIV) получен взаимодействием 2,5-бис(α -оксибензил)тиофена (XLIII) с пирролом (выход 10%) [157]:



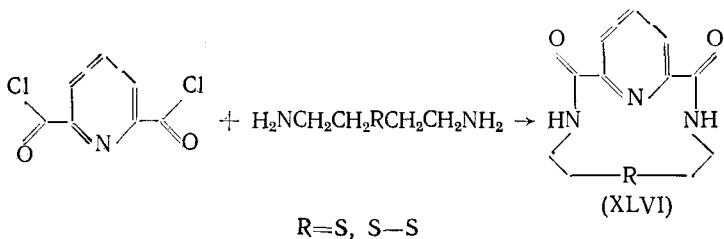
Новый тетрафенилпорфирин (XLV), содержащий наряду с атомами азота атомы серы и теллура, синтезирован по схеме 5 [185].

Схема 5



3. Серусодержащие пиридинофаны

Синтез пиридинофанов осуществлен взаимодействием 2,6-бис(бромметил)пиридина с различными α , ω -дитиолами (табл. 9). Пиридинофани (XLVI), содержащие диамидные группы, получены взаимодействием дихлорангидрида 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты с диаминами [158]:



Синтезированные серусодержащие пиридинофаны образуют кристаллы-
6 Успехи химии, № 9 1505

Серусодержащие пиридинофаны

ТАБЛИЦА 9

Соединение	X	T. пл., °C	Выход, %	Ссылки
	S SO SCH ₂ CH ₂ S S—S N—Me SH ₂ C 	162—163 171—174 131—133 151—153 * 67—69 213—216 **	50 26 38 13 11 19	[158] [158] [158] [158] [158] [158]
	CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₃ (CH ₂) ₆ (CH ₂) ₈ H ₂ C—C ₆ H ₄ —CH ₂ 	263 197 173 127 156 125 210 281	— — — — — — — —	[160] [160] [160] [160] [160] [160] [160] [160]
	(CH ₂) ₈ CH ₂ CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₃	71 205	— —	[160] [160]

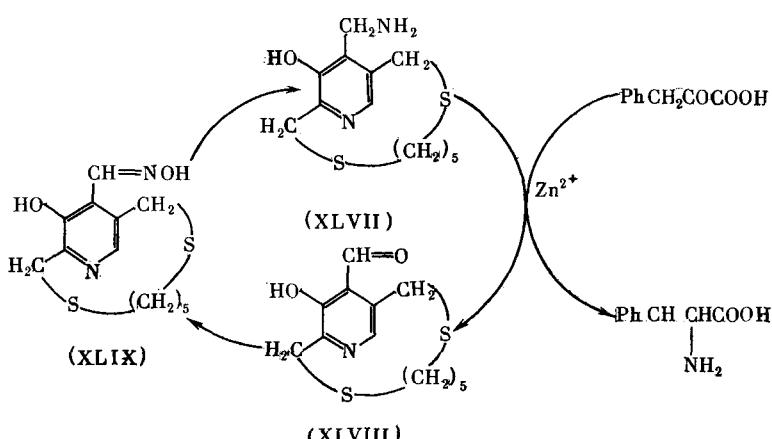
* Возгонка.

** Температура разложения.

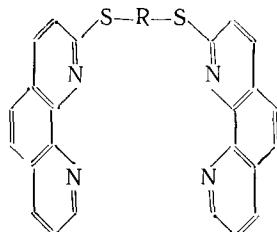
ческие комплексы с ионами переходных металлов Ag^+ , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} , Pt^{4+} (выход 39—96%).

(—)-15-Аминометил-14-окси-2,8-дитиа[9](2,5)пиридинофан (XLVII) использован как переаминирующий агент в реакции с фенилпировиноградной кислотой [115, 159]. В качестве катализатора применялись соли цинка. Пиридоксамин (XLVII) получен из пиридинофана (XLVIII) обработкой $\text{NH}_2\text{OH—HCl—AcONa—EtOH}$ с последующим восстановлением оксима (XLIX) действием NaBH_2S_3 в ТГФ. Реакция переаминирования осуществляется при перемешивании смеси пиридинофана (XLVII), натриевой соли фенилпировиноградной кислоты и $\text{ZnClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре в течение 20 ч в ацетонитриле (схема 6); максимальный выход фенилаланина составляет 83%:

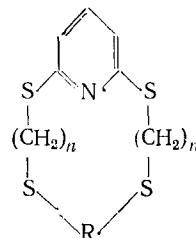
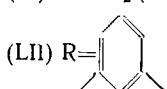
Схема 6



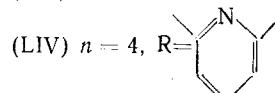
Макрогетероциклические фенантролины и дипиридины (см. табл. 9), в которых мостиковые атомы серы непосредственно связаны с пиридиновыми кольцами, синтезированы взаимодействием 2,9-дихлор-1,10-фенантролина и 6,6'-дихлор-2,2-бипиридила с α,ω -дитиолятами в 3-метилбутаноле-1 [160]. Эти макрогетероциклы не образуют кристаллических комплексов с ионами щелочных или щелочноземельных металлов, а в случае тяжелых металлов дают комплексы только с ионами серебра и ртути. Использованные для сравнения открытые лиганды (L) — (LII) легко образуют комплексы с Co^{2+} . Предполагается, что слабая координирующая способность синтезированных макрогетероциклических лигандов связана с экранирующим действием мостиковых цепочек [160].



(L) $R=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{XCH}_2\text{CH}_2$ ($X=\text{O}, \text{S}$);
(LII) $R=\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2$ ($n=3, 4, 9$);



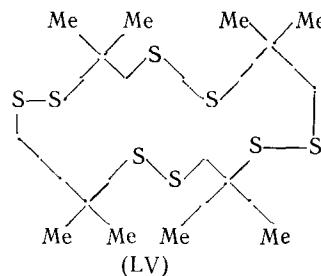
(LIII) $n=2$, $R=\text{CH}_2\text{CH}_2$;



Взаимодействием 2,6-дигалогенипиридинов с α,ω -дитиолами получены пиридинофаны (LIII) и (LIV) [161].

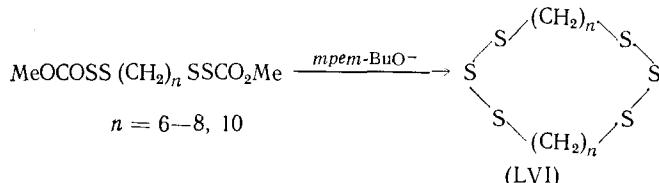
IV. МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИ- И ПОЛИСУЛЬФИДЫ

Описан синтез 16-членного полидисульфида (LV) действием раствора гидросульфида натрия в спирте на аддукт изобутилена с монохлоридом серы [162].



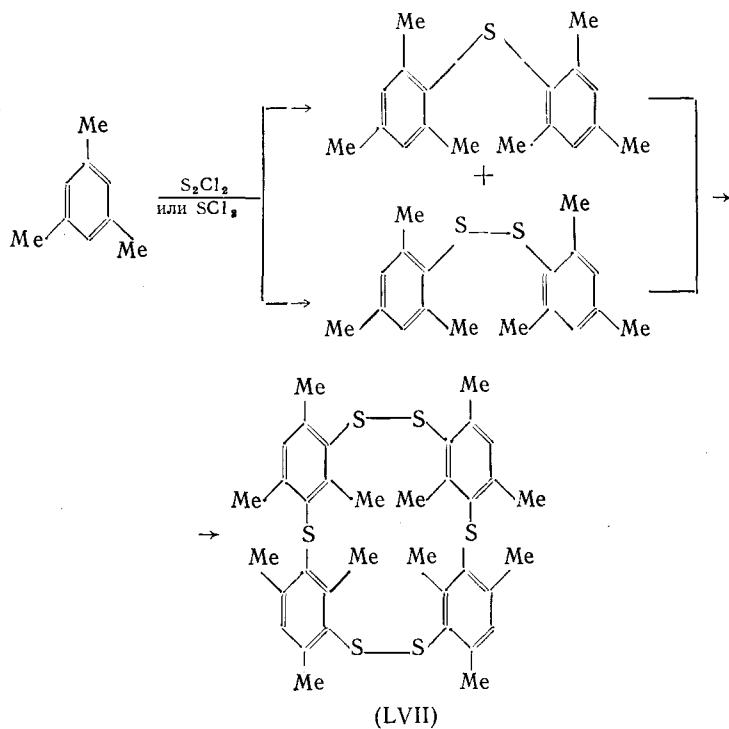
Это же вещество образуется при взаимодействии 2-хлор-2-метилпропильтрисульфида, металлильдисульфида или металлилтиосульфата натрия с гидросульфидалом натрия; максимальный выход (LV) составляет 45%.

Макрогетероциклические трисульфиды образованы в результате разложения полиметилен-бис-сульфенилтиокарбонатов аллоксидами [163]:

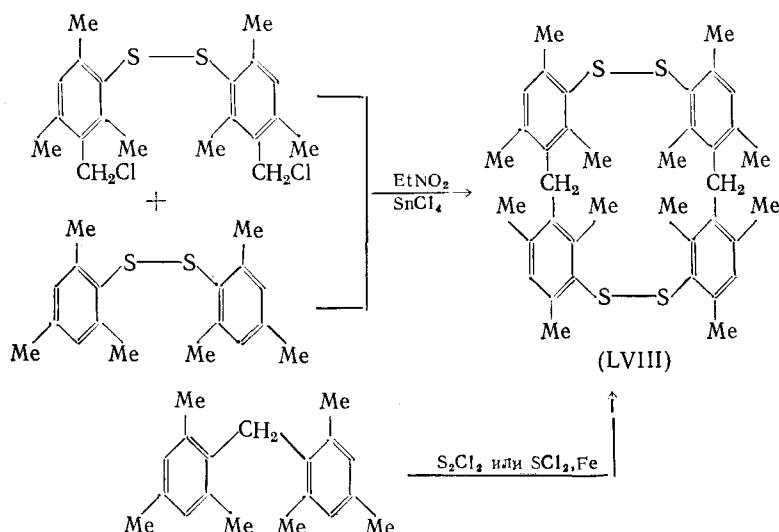


Выходы трисульфидов (LVI) возрастают с увеличением длины цепи бис-сульфенилтиокарбонатов. Так, при $n=6, 7, 8$ и 10 выход равен 16, 22, 50 и 86% соответственно.

Синтез полисерусодержащего макрогетероцикла (LVII) осуществлен прямой сульфуризацией мезитилена однохлористой или двуххлористой серой [164]:

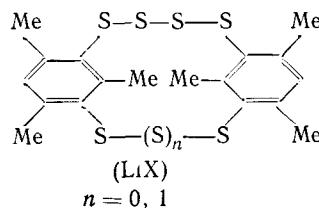


Реакция протекает при кипячении смеси реагентов в хлороформе в присутствии железного порошка. При использовании однохлористой серы выход (LVII) достигает 18%, тогда как с двуххлористой серой он не превышает 3%. В аналогичных условиях исследовано взаимодействие димезитилметана с однохлористой серой и выделен тетратиати[2,1,2,1]метациклофан (LVIII) с чередующимися дисульфидными и метиленовыми связями (выход 15%); с двуххлористой серой образуется (LVIII) с выходом 3% [165]:

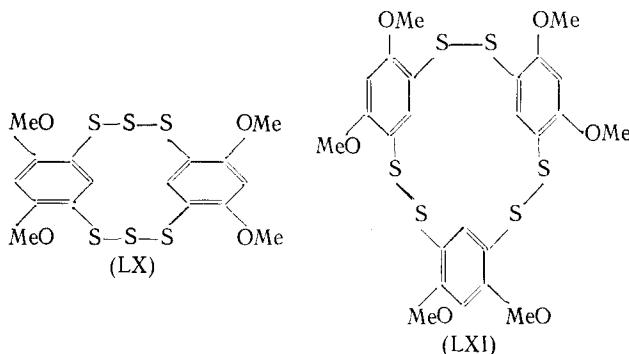


Полной неожиданностью явилось образование несимметричных макрогетероциклических полисульфидов (LIX) при реакции мезитилен-2,4-

дитиола с хлоридами серы [166]. Их строение подтверждено данными рентгеноструктурного анализа и ЯМР-спектроскопии.

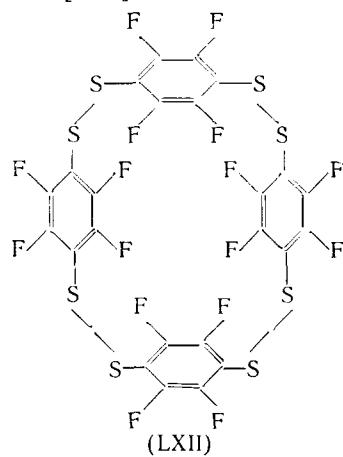


Взаимодействие 1,3-диметоксибензола с хлоридами серы, катализируемое железом, исследовано при нормальном разбавлении и с применением техники высокого разбавления [167—169]. В первом случае получены линейные полисульфиды, а в условиях высокого разбавления образуется смесь двух макрогетероциклов (LX) и (LXI) с выходами 6 и 1,5% соответственно.



Одним из методов синтеза макрогетероциклических полисульфидов является окисление дитиолов. Ранее указывалось, что окисление 1,4-бензидитиолов приводит к образованию полимерных дисульфидов [170—172]. Однако действием иодом в условиях высокого разбавления синтезированы макрогетероциклические соединения с выходом 30% [173]. Окисление 1,4-нафталиндитиола в присутствии феррицианидов щелочных металлов также приводит к макрогетероциклическому соединению [174].

При окислении тетрафтор-1,4-бенздитиола в диметилсульфоксиде получен макрогетероциклический тетрадисульфид (LXII) с выходом 95% [175]. Легкость превращения тетрафтор-1,4-бенздитиола в макроциклический полисульфид (LXII) является уникальной. Напротив, при попытке окислить 1,4-бенздитиол, 2,5-диметокси- и тетраметил-1,4-бенздитиолы в аналогичных условиях выделены лишь полимерные продукты. Исследовано окисление тетрахлор-1,4-бенздитиола, однако определить молекулярный вес синтезированного продукта не удалось из-за его плохой летучести и растворимости [175].

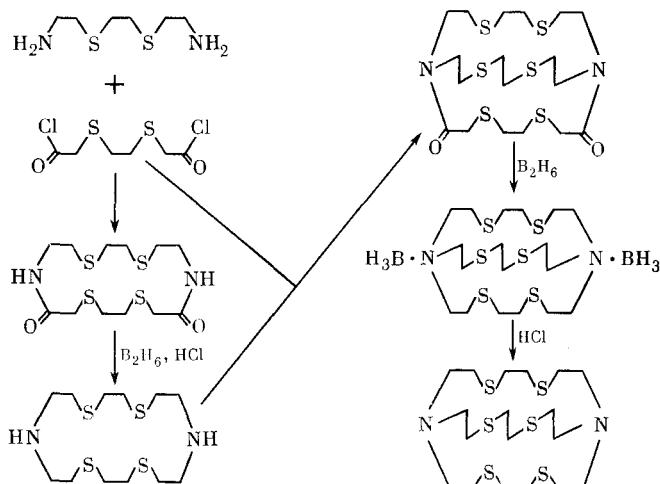


V. МАКРОГЕТЕРОДИЦИКЛИЧЕСКИЕ И МАКРОГЕТЕРРИЦИКЛИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ

В 1969 г. авторы работ [176, 177] синтезировали серию макробициклических полiamиноэфиров, получивших название криптандов. Главной особенностью соединений этого типа является исключительная устойчивость их комплексов с широким кругом катионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} и т. д.). Крипраты — комплексы макробициклических полiamиноэфиров, хорошо растворимы в воде и органических средах и по своей устойчивости превосходят комплексы с макромоногидридами полiamиноэфирами.

Серусодержащие криптаны получены следующим способом (схема 7) [178]. Соответствующие дихлорангидриды окса- или тиадикарбоновых кислот вводились в конденсацию с 3,6-дитиа-1,8-диаминооктаном в условиях высокого разбавления. Выделенные диамиды восстанавливались дигораном и, после гидролиза соляной кислотой, превращались в моноциклические диамины. Последние вновь конденсировались с дихлорангидридами дикарбоновых кислот, а образовавшиеся бициклические диамиды аналогично моноциклическим превращены в макробициклические серусодержащие полiamиноэфиры (схема 7)

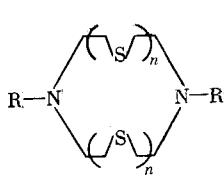
Схема 7



Макрополициклические лиганды могут образовывать полиядерные крипраты, включая два или более катионов металла во внутреннюю полость молекулы. Такие системы в настоящее время представляют большой интерес как модели полиядерных биологических комплексов, а также в качестве полиядерных катализаторов. В [183, 184] разработан общий синтетический метод для построения цилиндрических макротрициклических систем, которые содержат разные по размеру внутренней полости и количеству гетероатомов циклы, а также изучено их комплексообразование с солями одновалентной и двухвалентной меди.

Серусодержащий тетраамид (LXX) синтезирован конденсацией макрогетероцикла (LXVI), содержащего реакционноспособные заместители при атомах азота, с макрогетероциклом (LXIII). Дальнейшее восстановление тетраамида (LXX) дигораном приводит к образованию цилиндрического макротрициклического политиатетраамина (LXXI). Аналогично получены серусодержащие макротрициклические соединения (LXXII) — (LXXV) [183, 184].

Разработан одностадийный метод синтеза макробициклических сульфидов [179]. Макробициклы (LXXVI) — (LXXX) получены взаимодействием 1,3,5-три(меркаптометил)- или 1,3,5-три(меркаптоэтил)бензола с



(LXIII): $n = 1$, $R = H$;

(LXIV): $n = 1$, $R = Me$;

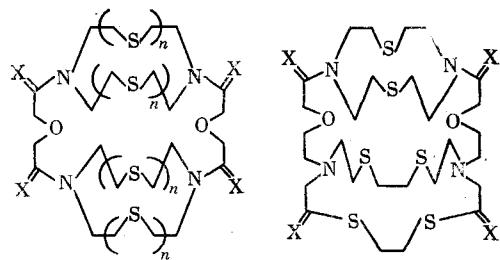
(LXV): $n = 1$, $R = COCH_2OCH_2COOH$;

(LXVI): $n = 1$, $R = COCH_2OCH_2COOC_6H_4NO_2-n$;

(LXVII): $n = 2$, $R = Me$;

(LXVIII): $n = 2$, $R = COCH_2OCH_2COOH$;

(LXIX): $n = 2$, $R = COCH_2OCH_2COOC_6H_4NO_2-n$



(LXX): $n = 1$, $X = O$;

(LXXI): $n = 1$, $X = H_2$;

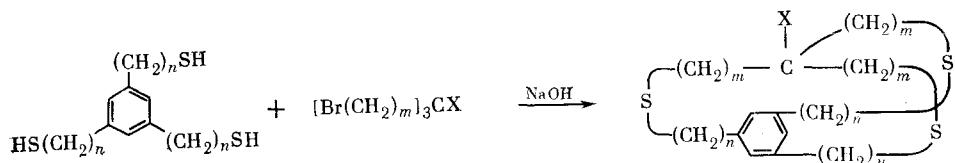
(LXXII): $n = 2$, $X = O$;

(LXXIII): $n = 2$, $X = H_2$

(LXXIV): $X = O$;

(LXXV): $X = H_2$

трист(бромалкил) метаном или трист(бромалкил)этаном в присутствии гидроокиси натрия:



(LXXVI): $n = 1$, $m = 3$, $X = H$;

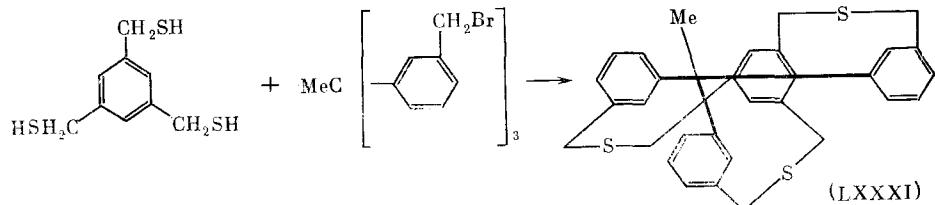
(LXXVII): $n = 1$, $m = 2$, $X = H$;

(LXXVIII): $n = 2$, $m = 3$, $X = H$;

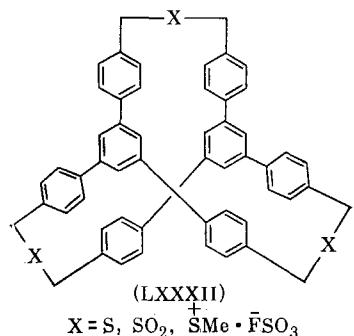
(LXXIX): $n = 2$, $m = 2$, $X = H$;

(LXXX): $n = 2$, $m = 1$, $X = Me$

1,3,5-*трист*(Меркаптометил) бензол применен также для синтеза симметричного трехмостикового [2,2,2]циклофана (LXXXI) [180]:

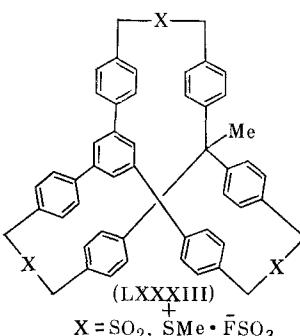


Синтезированы трехмостиковые политиациклофаны (LXXXII) — (LXXXV) [181]. Реакцией 1,3,5-*трист*[(*n*-меркаптометил)фенил]бензола с 1,3,5-*трист*[(*n*-бромуатометил)фенил]бензолом образован тритиатрифенилбензенофан с выходом 31%.



(LXXXII)

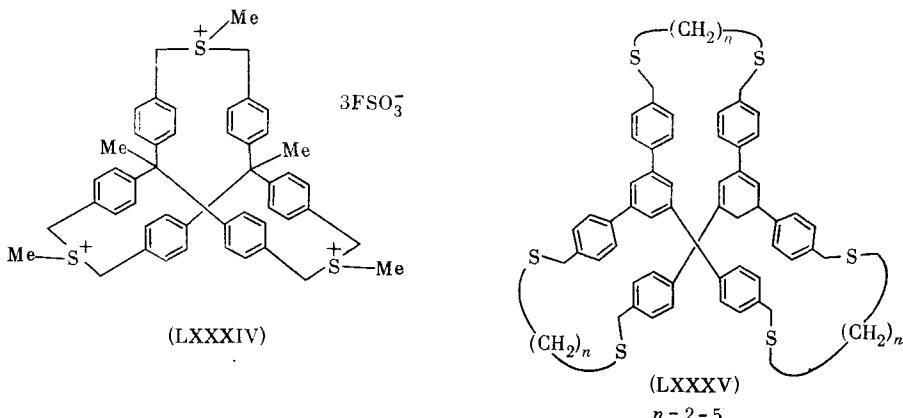
$X = S, SO_2, SMe \cdot FSO_3$



(LXXXIII)

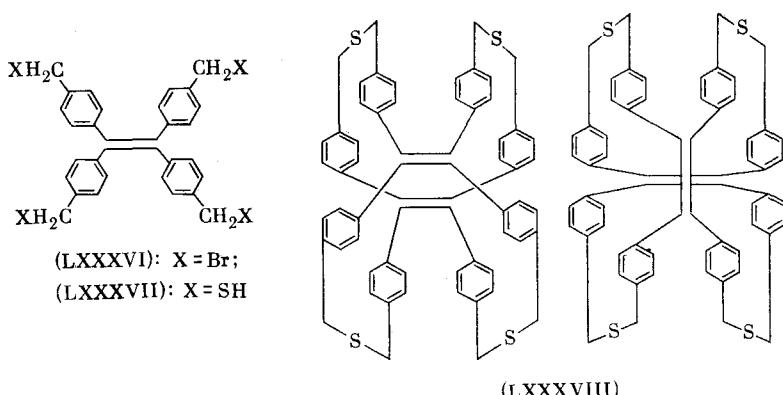
$X = SO_2, SMe \cdot FSO_3$

Соединения (LXXXV) получены взаимодействием 1,3,5-трис-[(*n*-бромметил)фенил]бензола с различными α,ω -дитиолами.



Реакция эквивалентных количеств тетрабромида (LXXXVI) и тетратиола (LXXXVII) в условиях высокого разбавления приводит к соединению (LXXXVIII) с четырехсторонней мостиковой тетрафениленовой системой в виде смеси двух стереоизомеров с параллельной и с ортогональной ориентацией центральной двойной связи (схема 8) [182]; выход (LXXXVIII) составляет 4 %.

Схема 8



* * *

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что химия серусодержащих макрогетероциклов в последние годы является предметом все возрастающего внимания исследователей. Это вызвано в первую очередь возможностью использования макрогетероциклических сульфидов в качестве комплексообразователей и экстрагентов тяжелых металлов. Новые исследования в этой области несомненно будут способствовать их более широкому практическому применению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ruzicka L. Helv. Chim. Acta, 1926, v. 9, p. 715.
2. Ruzicka L. Ibid., 1928, v. 11, p. 496.
3. Ziegler K., Eberle H., Ohlinger H. Ann. Chem., 1933, B. 504, S. 94.
4. Ziegler K., Luttinghaus A. Ibid., 1934, B. 511, S. 1.
5. Ziegler K., Weber K. Ibid., 1934, B. 512, S. 164.
6. Ziegler K., Aurnhammer R. Ibid., 1934, B. 513, S. 43.
7. Ziegler K., Hechelhammer W. Ibid., 1937, B. 528, S. 144.
8. Hansly V. L. Пат. США 2228268 (1941); C. A., 1941, v. 35, 2534.
9. Prelog V., Frankiel L., Koblt M., Barman P. Helv. Chim. Acta, 1947, v. 30, p. 1741.
10. Stoll M., Hulstkamp J. Ibid., 1947, v. 30, p. 1815.
11. Stoll M., Ronve A. Ibid., 1947, v. 30, p. 1822.

12. Бергельсон Л. Д., Молотковский Ю. Г., Шемякин М. М. Ж. общ. химии, 1962, т. 32, с. 58.
13. Bergelson L. D., Molotkovsky Y. A., Shemyakin M. M. Chem. Ind., 1969, p. 558.
14. Бергельсон Л. Д., Молотковский Ю. Г., Шемякин М. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1960, с. 1139.
15. Wethell H. R., Hendrickson M. J., McIntyre A. K. J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4517.
16. House H. O., Babad H. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 90.
17. Mori T., Nakahara T., Nozaki H. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 3266.
18. Nozaki H., Mori T., Noyori R. Tetrahedron Letters, 1967, p. 779.
19. Очинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкраб А. М. Мембрено-активные комплексы. М.: Наука, 1974.
20. Шилл Г. Катенаны, ротаксаны и узлы. М.: Мир, 1973.
21. Melson G. A. (Ed.). Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds. New York: Plenum Press, 1979.
22. Ackmann R. G., Brown W. H., Wright D. F. J. Org. Chem., 1955, v. 20, p. 1147.
23. Adams R., Whitehill L. N. J. Am. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 2073.
24. Barg K. H., Herrmann H. D., Rehling H. Makromol. Chem., 1968, v. 111, p. 181.
25. Down J. Z., Lewis J., Moore B., Wilkinson G. W. J. Chem. Soc., 1959, p. 3767.
26. Rose J. B. Ibid., 1956, p. 542.
27. Wong K. H., Konizer G., Smid J. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 666.
28. Pedersen C. J. Ibid., 1967, v. 89, p. 2495.
29. Гольдфарб Я. Л. (ред.) Новые направления химии тиофена. М.: Наука, 1976.
30. Гэрбэлэу Н. В. Реакции на матрицах. Кишинев: Штиинца, 1980.
31. Christensen J. J., Eatough D. J., Izatt R. M. Chem. Rev., 1974, v. 74, p. 351.
32. Bradshaw J. S., Stott P. E. Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 461.
33. Bradshaw J. S., Maas G. E., Izatt R. M., Christensen J. J. Chem. Rev., 1979, v. 79, p. 37.
34. Busch D. H. Acc. Chem. Res., 1978, v. 11, p. 392.
35. Bradshaw J. S., Hui J. Y. K. J. Heterocycl. Chem., 1974, v. 11, p. 649.
36. Newkome G. R., Sauer J. D., Roper J. M., Hager D. C. Chem. Rev., 1977, v. 77, p. 513.
37. Gokel G. W., Durst H. D. Synthesis, 1976, p. 168.
38. Izatt R. M., Christensen J. J. (Ed.). Progress in Macroyclic Chemistry, v. 1, New York: Wiley, 1979.
39. Яцмировский К. Б., Лампека Я. Д. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 2032.
40. Дашибова С. Л., Барабанов В. А. Координац. химия, 1980, с. 823.
41. Dale J., Kristiansen P. O. Chem. Commun., 1971, p. 670.
42. Dale J., Krane J. Ibid., 1972, p. 1012.
43. Dale J., Kristiansen P. O. Acta Chem. Scand., 1972, v. 26, p. 1471.
44. Reid E. E. Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, v. 3, New York: Chem. Publ. Co., 1960.
45. Ochrymowycz L., Ching-Pong Mak, Michna J. D. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 2079.
46. Gerber D., Chongsawangvirod P., Leung A. K., Ochrymowycz L. A. Ibid., 1977, v. 42, p. 2644.
47. Jones T. E., Zimmer L. L., Diaddario L. L., Rorabacher D. B., Ochrymowycz L. A. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 7163.
48. Jones T. E., Rorabacher D. B., Ochrymowycz L. A. Ibid., 1975, v. 97, p. 7485.
49. Dockal E. R., Jones T. E., Sokol W. F., Engerer R. J., Rorabacher D. B., Ochrymowycz L. A. Ibid., 1976, v. 98, p. 4322.
50. Diaddario L. L., Zimmer L. L., Jones T. E., Sokol W., Cruz R. B., Yee E. L., Ochrymowycz L. A., Rorabacher D. B. Ibid., 1979, v. 101, p. 3511.
51. Jones T. E., Sokol L. S. W. L., Rorabacher D. B., Glick M. D. Chem. Commun., 1979, p. 140.
52. D. Sedvic. Proceeding International Solvent Extraction Conference. v. 3, p. 2733—2744 (1974); C. A., 1975, v. 83, 153296.
53. Sevdic D., Meider H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, v. 39, p. 1403.
54. Sevdic D., Meider H. Ibid., 1977, v. 39, p. 1409.
55. Sevdic D., Fekete L., Meider H. Ibid., 1980, v. 42, p. 885.
56. Ziegler F. E., Chan C. M. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 3065.
57. Cinquini M., Tundo P. Synthesis, 1976, p. 516.
58. Shanzer A., Schwartz E. Tetrahedron Letters, 1979, p. 5019.
59. Pedersen C. J. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 254.
60. Wada K., Kanazawa K., Kusaki K., Nakagawa Y., Ojima Y. Koen Yoshishu-Hibenzenkei Hokozoku Kagaku Toronkai [yojib] kozo Yuki Kagaku Toronkai, 1979, v. 12, p. 129; C. A., 1980, v. 93, p. 7987.
61. Ojima J., Kusaki K., Wada K., Nakagawa Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 1127.
62. Pedersen C. J. Пат. США 3856813 (1974); РЖХим., 1975, 21H194.
63. Bradshaw J. S., Reeder R. A., Thompson M. D., Flander E. D., Carruth K. L., Izatt R. M., Christensen J. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 134.
64. Bradshaw J. S., Bishop C. T., Nielsen S. F., Asay R. E., Masihdas D. R. K., Flanders E. D., Hansen L. D., Izatt R. M., Christensen J. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, p. 2505.
65. Maas G. E., Bradshaw J. S., Izatt R. M., Christensen J. J. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 3937.

66. Izatt R. M., Lamb J. D., Asay R. E., Maas G. E., Bradshaw J. S., Christensen J. J., Moore S. S. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6134.
 67. Fore P. E., Bradshaw J. S., Nielsen S. F. J. Heterocycl. Chem., 1978, v. 15, p. 269.
 68. Jolley S. T., Bradshaw J. S. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 3554.
 69. Lamb J. D., Izatt R. M., Swain C. S., Christensen J. J. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 475.
 70. Lamb J. D., Izatt R. M., Robertson P. A., Christensen J. J. Ibid., 1980, v. 102, p. 2452.
 71. Lamb J. D., Christensen J. J., Oscarson J. L., Nielsen B. L., Asay B. W., Izatt R. M. Ibid., 1980, v. 102, p. 6821.
 72. Lamb J. D., Izatt R. M., Swain C. S., Bradshaw J. S., Christensen J. J. Ibid., 1980, v. 102, p. 479.
 73. Guimaraes A. C., Robert J. B., Cazaux L., Picard C., Tisnes P. Tetrahedron Letters, 1980, p. 1039.
 74. Вартанян С. А., Акопян Т. Р., Пароникян Е. Г., Авакинян Д. А. Арм. хим. ж., 1979, т. 32, с. 19.
 75. Tabushi I., Okino H., Kuroda Y. Tetrahedron Letters, 1976, p. 4339.
 76. Кнутов В. И., Бутин М. К., Воронков М. Г. XV Научная сессия по химии и технологии органических соединений серы. Тезисы докл., Уфа, 1979, с. 97.
 77. Кнутов В. И., Бутин М. К., Чудесова Л. М., Усов В. А., Воронков М. Г. Новое в химии азотсодержащих гетероциклов. Рига: Зиннатне, 1979, с. 63.
 78. Воронков М. Г., Кнутов В. И., Усов В. А., Бутин М. К., Банникова О. Б. Химия гетероциклических соединений. Уфа: УГИС, 1979, с. 1474.
 79. Кнутов В. И., Бутин М. К., Воронков М. Г. Там же, 1980, с. 123.
 80. Воронков М. Г., Кнутов В. И., Бутин М. К., Банникова О. Б. Там же, 1981, с. 1228.
 81. Ямонтайте А. А., Красильникова Г. К., Кильдышева О. В. Там же, 1974, с. 510.
 82. Cynkier J., Gronowitz S., Hope H., Lidert Z. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 4699.
 83. Vorbruggen H. Tetrahedron Letters, 1968, p. 1631.
 84. Vorbruggen H., Kłotkiewicz K. Chem. Ber., 1975, B. 108, S. 2137.
 85. Лукьяненко Н. Г., Богатский А. В., Попков Ю. А. Химия гетероциклических соединений. Уфа: УГИС, 1980, с. 306.
 86. Вартанян С. А., Акопян Т. Р., Пароникян Е. Т. Арм. хим. ж., 1978, т. 31, с. 349.
 87. Акопян Т. Р., Пароникян Е. Т., Саркисян Т. П. Там же, 1979, т. 32, с. 716.
 88. Vogtle F., Grutze J., Natscher R., Wieder W., Weber E., Grun R. Chem. Ber., 1975, B. 108, S. 1694.
 89. Vogtle F., Natscher R. Ibid., 1976, B. 109, S. 994.
 90. Weber E., Wieder W., Vogtle F. Ibid., 1976, B. 109, S. 1002.
 91. Wieder W., Natscher R., Vogtle F. Ann. Chem., 1976, S. 924.
 92. Harris T. D., Neuschwander B., Boekelheide V. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 7272.
 93. Yuh-lin Mao, Boekelheide V. Ibid., 1980, v. 45, p. 2746.
 94. Rebařka W., Staab H. A. Angew. Chem., 1974, B. 86, S. 234.
 95. Hacnel M. W., Flatow A., Taglieber V., Staab H. A. Tetrahedron Letters, 1977, p. 1733.
 96. Ruland A., Staab H. A. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 2997.
 97. Vogtle F., Grutze J. Angew. Chem., 1975, B. 87, S. 543.
 98. Grutze J., Vogtle F. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 1978.
 99. Atzmüller M., Vogtle F. Ibid., 1978, B. 111, S. 2547.
 100. Atzmüller M., Vogtle F. Ibid., 1979, B. 112, S. 138.
 101. Hammerschmidt E., Vogtle F. Ibid., 1980, B. 113, S. 1125.
 102. Jessup P. J., Reiss J. A. Austral. J. Chem., 1976, v. 29, p. 1267.
 103. Jessup P. J., Reiss J. A. Ibid., 1976, v. 29, p. 173.
 104. Leach D. N., Reiss J. A. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 2481.
 105. Leach D. N., Reiss J. A. Austral. J. Chem., 1980, v. 33, p. 823.
 106. Otsubo T., Boekelheide V. Tetrahedron Letters, 1975, p. 3881.
 107. Ollis W. D., Stoddart J. F., Nogradi M. Angew. Chem., 1975, B. 87, S. 168.
 108. Bestmann H. J., Schaper W. Tetrahedron Letters, 1975, p. 3511.
 109. Imaishi F., Oda M., Iida T., Yoshida Z., Tabushi I. Ibid., 1976, p. 371.
 110. Tabushi I., Sasaki H., Karoda J. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 5727.
 111. Danieli R., Ricci A., Ridd J. H. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1976, p. 290.
 112. Doomen E., Beard R. M. Tetrahedron Letters, 1976, p. 1243.
 113. Longone D. T., Kusejoglu S. H., Gladysz J. A. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 2787.
 114. Fukazawa Y., Aoyagi M., Ito S. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1067.
 115. Komatsu T., Ando M., Sugawara F., Kuzuhara H. Koen Yoshishu-Tennen Yuki Kagobutsu Toronkai, 1979, p. 627; C. A., 1980, v. 93, p. 26407.
 116. Ollis W. D., Stephanatou J. S., Stoddart J. F., Nogradi M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1979, p. 1421.
 117. Forster H., Vogtle F. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 443.
 118. Givens R. S., Olsen R. J., Wylie P. L. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 1608.
 119. Haenel M., Flatow A. Chem. Ber., 1979, B. 112, S. 249.
 120. Otsubo T., Kohda T., Misumi S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 512.
 121. Mitohell R. H., Hing Lai Y. Tetrahedron Letters, 1980, p. 2633.
 122. Guise G. B., Ollis W. D., Peacock J. A., Stephanatou J. S., Stoddart J. E. Ibid., 1980, p. 4203.
 123. Jessup P. J., Peiss J. A. Ibid., 1975, p. 1453.
 124. Davy J. R., Reiss J. A. Austral. J. Chem., 1976, v. 29, p. 163.
 125. Davy J. R., Iskander M. N., Reiss J. A. Tetrahedron Letters, 1978, p. 4085.
 126. Davy J. R., Iskander M. N., Reiss J. A. Austral. J. Chem., 1979, v. 32, p. 1067.
 127. Bieber W., Vogtle F. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 1653.

128. Hammerschmidt E., Bieber W., Vogtle F. Ibid., 1978, B. 111, S. 2445.
129. Haenel M. W. Tetrahedron Letters, 1974, p. 3053.
130. Givens R. S., Wylie P. L. Ibid., 1978, p. 865.
131. Kemp D. S., Gazst M. E., Harper R. W., Cox D. D., Carlson D., Denmark S. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 4469.
132. Vogtle F., New P. K. T. Angew. Chem., 1978, B. 90, S. 58.
133. Buhllier E., Vogtle F. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 2729.
134. Wingen R., Vogtle F. Ibid., 1980, B. 113, S. 676.
135. Hammerschmidt E., Vogtle F. Ibid., 1980, B. 113, S. 3550.
136. Craig J. T., Halton B., Lo Siong-Fong. Austral. J. Chem., 1975, v. 28, p. 913.
137. Jessup P. J., Reiss J. A. Ibid., 1977, v. 30, p. 843.
138. Jessup P. J., Reiss J. A. Ibid., 1977, v. 30, p. 851.
139. Diederich F., Staab H. Angew. Chem., 1978, B. 90, S. 383.
140. Тайц С. З. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М. ИОХ АН СССР, 1975.
141. Таиходжаев Б., Воронцова Л. Т., Алашев Ф. Д. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1278.
142. Таиходжаев Б., Воронцова Л. Т., Чижов О. С. Там же, 1977, с. 2347.
143. Таиходжаев Б., Воронцова Л. Т., Алашев Ф. Д. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 394.
144. Алашев Ф. Д., Тайц С. З., Гольдфарб Я. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 2343.
145. Алашев Ф. Д., Булгакова В. Н., Гольдфарб Я. Л., Тайц С. З. Там же, 1977, с. 147.
146. Таиходжаев Б., Воронцова Л. Г., Алашев Ф. Д. Там же, 1976, с. 2475.
147. Таиходжаев Б., Воронцова Л. Г., Алашев Ф. Д. Там же, 1976, с. 2246.
148. Таиходжаев Б., Воронцова Л. Г., Алашев Ф. Д. Ж. структ. химии, 1976, т. 17, с. 941.
149. Brink M. Synthesis, 1975, p. 807.
150. Гольдфарб Я. Л., Тайц С. З., Беленъкий Л. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1957, с. 1262.
151. Беленъкий Л. И., Тайц С. З., Гольдфарб Я. Л. Докл. АН СССР, 1961, т. 139, с. 1356.
152. Гольдфарб Я. Л., Тайц С. З., Беленъкий Л. И. Ж. общ. химии, 1959, т. 29, с. 3564.
153. Galli C., Ippolitati G., Mandolini L. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 311.
154. Cationi G., Galli C., Mandolini L. Ibid., 1980, v. 45, p. 1906.
155. Гольдфарб Я. Л., Тайц С. З., Булгакова В. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, с. 1299.
156. Тайц С. З., Гольдфарб Я. Л. Там же, 1960, с. 1968.
157. Ulman A., Manassen J. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6540.
158. Weber E., Vogtle F. Ann. Chem., 1976, S. 891.
159. Kuzuhara H., Komatsu T., Emoto S. Tetrahedron Letters, 1978, p. 3563.
160. Buhleir E., Vogtle F. Ann. Chem., 1977, p. 1080.
161. Newkome G. R., Danesh-Khoshboo F., Nayek A., Benton W. H. J. Org. Chem., 1979, v. 43, p. 2685.
162. Braid M., Kokotailo G. T., Landis P. S., Lawton S. L., Okorodudu A. O. M. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6160.
163. Harpp D. N., Granata A. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 4144.
164. Bottino F., Foti S., Pappalardo S. Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 337.
165. Bottino F., Foti S., Pappalardo S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, p. 1652.
166. Bottino F., Foti S., Pappalardo S., Bresciani-Pahor N. Tetrahedron Letters, 1979, p. 1171.
167. Bottino F., Foti S., Pappalardo S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1979, p. 1712.
168. Bottino F., Pappalardo S. Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 3095.
169. Tam Tim-Fat, Wong Po-Cheong, Sin Tak-Wai, Chan Tze-Lock. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 1289.
170. Leuckart R. J. prakt. Chem., 1890, B. 41, S. 179.
171. Zincke T., Frohnburg W. Ber., 1909, B. 42, S. 2727.
172. Parekh V. C., Guha P. C. J. Indian Chem. Soc., 1934, v. 11, p. 95.
173. Wong D. T., Marvel C. S. J. Polym. Sci., 1976, v. 14, p. 1637.
174. Marschalk C. Bull. soc. chim. France, 1952, p. 147.
175. Raach M. S. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 2629.
176. Dietrich B., Lehn J. M., Sauvage J. P. Tetrahedron Letters, 1969, p. 2885.
177. Dietrich B., Lehn J. M., Sauvage J. P. Ibid., 1969, p. 2889.
178. Lehn J. M. Пат. США 3966766 (1976); C. A., 1976, v. 85, 160192.
179. Ricci A., Danieli R., Rossini S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, p. 1691.
180. Nakazaki M., Yamamoto K., Toyama T. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 2553.
181. Hohner G., Vogtle F. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 3052.
182. Vogtle F., Wester N. Ann. Chem., 1978, S. 545.
183. Alberts A. H., Annuziata R., Lehn J. M. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 8502.
184. Louis R., Agnus Y., Weiss R. Ibid., 1978, v. 100, p. 3604.
185. Ulman A., Manassen J., Frolow F., Rabinovich D. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1885.