

УДК 547.422 : 542.951.4

© 1990 г.

НЕЙТРАЛЬНЫЕ АЦИКЛИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ КРАУН-ЭФИРОВ,  
КРИПТАНДОВ И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Крон Т. Е., Цветков Е. Н.

В обзоре рассматриваются нейтральные поданды (ациклические аналоги краун-эфиров) различных типов, их структура, комплексообразующие свойства, а также пути их практического использования. Фосфорсодержащие и аналогичные элементоорганические поданды не включены в обзор.  
Библиография — 241 ссылка.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	483
II. Нейтральные ациклические неразветвленные лиганды — моноподанды	484
III. Олиго(поли)поданды	495
IV. Применение нейтральных ациклических комплексообразователей	500

## I. ВВЕДЕНИЕ

Термин «поданды» появился в химической литературе сравнительно недавно — в конце семидесятых годов [1, 2]. Он охватывает различные виды ациклических полиэфирных комплексообразователей. Название происходит от греческого слова «*roodos*» — нога. В молекуле поданда имеется одна или несколько «ног», образованных полиэфирными цепочками с различными концевыми группами. В соответствии с числом таких цепочек поданды делятся на моно-, ди-, три- и полиподанды. Соединения этого типа стали исследоваться задолго до появления самого термина «поданды». Так, простейшие представители моноподандов (диалкиловые эфиры олигоэтиленгликолей — глимы) получили известность в пятидесятых-шестидесятых годах как растворители, сольватирующие катионы щелочных и некоторых других металлов [3, 4]. К тому же виду комплексообразователей относятся открытые и интенсивно исследовавшиеся в пятидесятые-семидесятые годы полиэфирные ациклические антибиотики (нигерицин, моненсин и др.), содержащие в цепи тетрагидроурановые и тетрагидропирановые циклы [5]. Эти соединения осуществляют транспорт щелочных металлов через искусственные и биологические мембранны. При комплексообразовании молекулы ациклических антибиотиков, закручиваясь вокруг катиона, образуют псевдоциклические антибиотики, стабилизированные за счет внутримолекулярного взаимодействия концевых групп.

Целенаправленный синтез подандов как особого класса лигандов стал развиваться, в основном, после открытия Педерсеном в 1967 г. комплексообразующих свойств краун-эфиров [6]. Олиго-, полиэтиленгликоли и глимы стали рассматриваться как разомкнутые аналоги краун-эфиров. На их основе был создан новый тип полидентатных ациклических комплексообразователей [1], нашедших широкое применение в качестве растворителей. Несмотря на определенные успехи, эта область, тем не менее, оставалась на втором плане по сравнению со значительно более развитым и популярным направлением макроциклических комплексообразователей [7, 8]. Однако в последние годы разомкнутые аналоги краун-эфиров привлекают все большее внимание благодаря их доступности, достаточно высокой эффективности и возможности широко регулировать комплексообразующие свойства путем изменения структуры. Исследуются их свойства как межфазных катализаторов [9—12].

экстрагентов [13, 14], компонентов ион-селективных электродов [15]. Отражением растущего интереса к новому классу комплексообразователей являются обзорные работы [1, 16, 17] по этой теме.

Настоящий обзор отличается от существующих значительно более полным охватом литературы (до 1988 г.), попыткой анализа зависимости комплексообразующей способности подандов от строения, обсуждением прикладных аспектов проблемы.

## II. НЕЙТРАЛЬНЫЕ АЦИКЛИЧЕСКИЕ НЕРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ЛИГАНДЫ – МНОГОПОДАНДЫ

### 1. Введение

Специфическая сольватация катионов щелочных и щелочноземельных металлов эфирами этиленгликоля и его олигомеров (глимами) хорошо известна [3, 4]. Именно на этом явлении основано использование таких соединений в качестве растворителей для проведения органических анионных реакций. Широкое распространение получил диглим, являющийся по существу фрагментом молекулы 18-краун-6. С открытием краун-эфиров во второй половине шестидесятых годов внимание химиков снова обратилось к олигоэтиленгликолям и глимам как менее дорогостоящим аналогам, стали интенсивно исследоваться их комплексообразующие свойства в сравнении с краун-эфирами [18–21].

Основным методом синтеза моноподандов общей формулы  $RO(CH_2CH_2O)_nR$  с различными концевыми группами является реакция Вильямсона между соответствующими дигалогенидами и гидроксилсодержащими соединениями в присутствии основания [1].

Индивидуальные олиго- и полиэтиленгликоли, как правило, получают [22] взаимодействием моноалкоголята низшего олигоэтиленгликоля с дигалогенидом соответствующего олигоэтиленгликоля при использовании в качестве металлирующих агентов щелочных металлов или их гидроокисей. Для получения алкоголята низшего гликоля использовали гидроксид натрия с отгонкой образующейся в результате реакции воды [23]. Выходы полиэтиленгликолей при этом не превышают 60%.

Алкилированием соответствующих гликолятов щелочных металлов 1,5–3,0-кратным избытком алкилгалогенида при 50–90°C в среде растворителя или без него получают эфиры олиго(поли)этиленгликолей, которые очищают от солей фильтрацией или с помощью ионообменных смол [24].

Для определения констант комплексообразования подандов с катионами металлов привлекают спектроскопию ЯМР, ИК и УФ, калориметрию, кондуктометрию, потенциометрию, экстракционные методы.

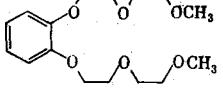
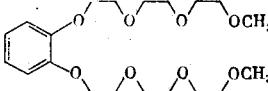
### 2. Олиго(поли)этиленгликоли и глимы

Методом ЯМР обнаружено комплексообразование полиэтиленгликолов (число звеньев  $n=1\div 8$ ) с катионами щелочных и щелочноземельных металлов в аprotонных растворителях [25]. Спектрофотометрически удалось измерить константы комплексообразования глимов с пикратами щелочных металлов в толуоле, которые были сопоставлены с данными для краун-эфиров [26].

Олиго- и полиэтиленгликоли обладают довольно сильной способностью к ион-дипольному взаимодействию с катионами щелочных и щелочноземельных металлов и в полярном протонодонорном растворителе метаноле [27–35], которое, в общем, определяется ионным радиусом катиона и числом гликоловых звеньев. Относительно сильное взаимодействие с большими катионами обусловлено гибкостью молекулы гликоля, способной принимать энергетически выгодную транс-гош-транс-конформацию [36, 37]. Слабое взаимодействие с катионами лития и натрия объясняют [30] сильной сольватацией их метанолом. Однако имеются данные кондуктометрии [38], согласно которым гликоли с

Таблица 1

## Логарифмы констант устойчивости комплексов полиэтиленгликоловых лигандов $R^1O(CH_2CH_2O)_nR^2$ , некоторых других и макроциклов с галогенидами щелочных металлов в метаноле

n	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	lg K <sub>уст</sub>			Ссылки
			Na <sup>+</sup> (Cl <sup>-</sup> )	K <sup>+</sup> (I <sup>-</sup> )	Cs <sup>+</sup> (Cl <sup>-</sup> )	
4	H	H	1,64	—	—	[32]
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1,28	1,72	1,45	[27]
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1,44	1,59	1,43	[33]
5	H	H	—	2,01	1,29	[33]
5	H	CH <sub>3</sub>	—	1,98	1,68	[33]
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1,47	2,20	1,85	[27]
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1,54	2,07	1,76	[33]
6	H	H	2,02	3,05	1,67	[32], 33
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1,60	2,55	2,17	[27]
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1,56	2,55	2,10	[33]
7	H	CH <sub>3</sub>	1,82	—	—	[32]
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1,67	2,87	2,41	[27]
24	H	H	2,88	—	—	[32]
24	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2,55	—	—	[32]
183	H	H	3,70	—	—	[32]
319	H	H	4,08	—	—	[32]
4	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CNH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CNH}_2$	1,25	1,89	1,60	[27]
4	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$	1,34	1,78	1,56	[27]
			1,44	2,15	1,66	[27]
			1,61	2,83	2,29	[27]
15-краун-5			3,25	—	—	[32]
18-краун-6			4,35	6,10	4,62	[32], 41

$n=2 \div 4$  образуют довольно устойчивые комплексы с пикратом лития в изопропаноле состава металл — лиганд 1 : 2 с примерно одинаковыми значениями констант устойчивости ( $\lg K_{\text{уст}} \sim 2,37 - 2,51$ ). Показано [39], что в аprotонном неполярном растворителе — толуоле — низшие гликоли с  $n=2 \div 4$  способны переводить в раствор моно-, ди- и тринитрофеноляты щелочных и щелочноземельных металлов. По данным ЯМР [28, 40] оптимальное число звеньев олигоэтиленгликоля при взаимодействии с катионами натрия и кальция равно шести, для калия, рубидия, цезия, стронция — семи, для катиона бария — пяти — семи. Глимы той же дентатности, как правило, несколько слабее взаимодействуют с катионами натрия и кальция в метаноле, в то время как монометиловые эфиры соответствующих гликолей занимают промежуточное положение [28, 32] (табл. 1). С другой стороны, на большом ряду полиэтиленгликолов и их моно- и диметиловых эфиров методом потенциометрии показано [31, 32], что с увеличением длины полиэфирной цепи наблюдается рост устойчивости комплексов этих лигандов с катионом натрия (табл. 1). При этом не наблюдалось ни максимумов, ни насыщения, ни падения комплексообразующей способности. Константы комплексообразования полиэтиленгликолов и их производных с молекулярной массой 1000—14 000 ( $n=24 \div 319$ ) близки к таковым для 15-крауна-5 и 18-крау-

на-6. Прочность натриевых комплексов полиэтиленгликолей и их эфиров с меньшей массой на 2—3 порядка уступает стабильности комплексов указанных макроциклов [32, 41]. Замена двух концевых метильных групп на группы  $C_2H_5OCOCH_2CH_2$  мало сказывается на величинах констант комплексообразования. Замена центрального этиленгликолового звена на жесткое пирокатехиновое практически не отражается на комплексообразующих свойствах глинов [27, 42] (см. табл. 1). Известны полиэтиленгликоли с 1,2-аценафтеновым фрагментом [43], глины с центральным ферроценовым ядром [44].

Определены константы устойчивости лантанидных комплексов тетраглима в пропиленкарбонате потенциометрическим методом [45]. Стабильность этих комплексов ( $\lg K_{\text{уст}} = 5,05$ ) оказалась на 1,5 порядка ниже, чем в случае 15-крауна-5, и на порядок выше, чем для комплекса 3-трет-бутилбензо-15-крауна-5.

Для олигоэтиленгликолей и их диметиловых эфиров характерны не только ассоциация с катионами металлов в растворах, но и образование кристаллических комплексов. Многочисленные работы посвящены синтезу и исследованию кристаллической структуры комплексов глинов с солями переходных металлов [1]. Согласно принципу жестких и мягких кислот и оснований наиболее устойчивые комплексы с катионами переходных металлов образуют аналоги глинов с атомами азота, серы или их комбинациями [46—54]. Получены кристаллические комплексы олигоэтиленгликолей и их производных с нитратами и перхлоратами лантанидов [55, 56].

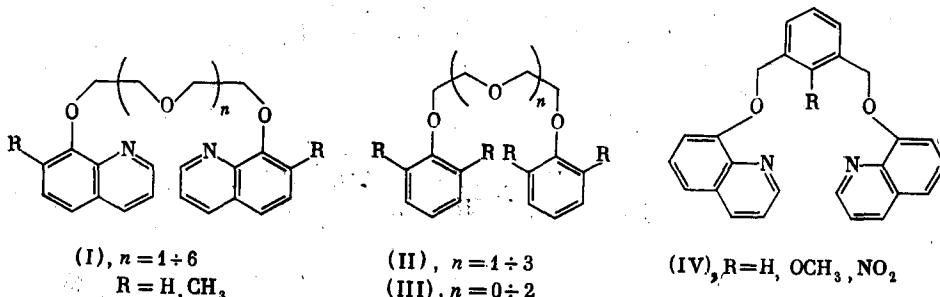
Кристаллические комплексы глинов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов долгое время получить не удавалось [6, 57]. Однако сейчас известно большое число кристаллических комплексов не только глинов, но и гликолов с солями щелочных и щелочноземельных металлов [25, 58—61]. Эти соединения образуют комплексы стехиометрического состава, для получения их использовались, в основном, роданиды металлов. Взаимодействие олигоэтиленгликолей с катионами носит донорно-акцепторный характер, оно подобно комплексообразованию макроциклических полиэфиров [6]. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено строение некоторых комплексов олигоэтиленгликолов [62—64].

Таким образом, олиго(поли)этиленгликоли и их алкиловые эфиры проявляют комплексообразующие свойства по отношению к катионам щелочных, щелочноземельных, переходных и других металлов. Однако по своей комплексообразующей способности эти соединения, в основном, значительно уступают макроциклическим полиэфирам. Лишь полиэтиленгликоли и их алкиловые эфиры с большой молекулярной массой приближаются по эффективности к краун-эфирам.

### 3. Моноподанды с жесткими концевыми группами

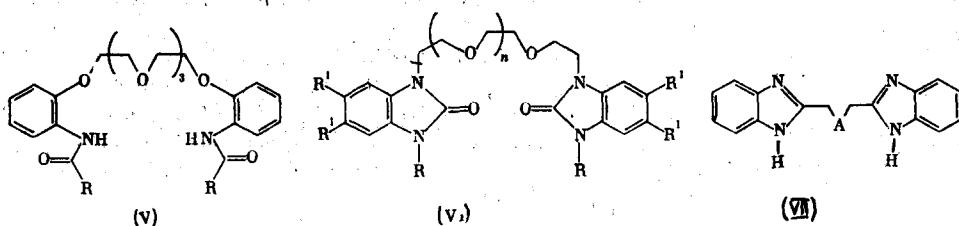
Как было показано выше, только полиэтиленгликоли с большой молекулярной массой могут в какой-то степени конкурировать с краун-эфирами (табл. 1). Согласно концепции концевых групп, предложенной Фегтле [65], введение ароматических заместителей, несущих донорные центры, по концам олигоэтиленгликоловой цепи значительно облегчает комплексообразование. Донорные центры жестких концевых групп при комплексообразовании фиксируют катион металла. Затем вся молекула лиганда может принять конформацию, обеспечивающую координацию донорных центров, включенных в олигоэтиленгликоловую цепь. Фегтле с соавт. в семидесятых годах были синтезированы разнообразные ароматические аналоги эфиров олигоэтиленгликолов с жесткими группами на одном или обоих концах полиэфирной цепи [1]. Именно их работы положили начало новому этапу в развитии подандов. Произошел переход от сольватирующих растворителей к твердым комплексообразователям, используемым как сольватирующие добавки.

Первыми представителями этого типа соединений явились *бис*-(хинолил)олигоэфиры, имеющие на концах олигоэтиленгликоловой цепочки остатки 8-оксихинолина (структура (I)).



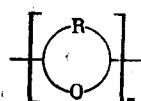
В качестве жестких концевых групп могут выступать фенильная, *o*-окси-, *o*-метокси-, *o*-нитро-, *o*-карбоэтокси- (II), 2,6-диметоксифенильные (III) группы [1, 42]. Гибкие гликоловые звенья в молекулах лигандов могут быть заменены на жесткие ароматические (IV) [57].

Известны [65–69] моноподанды с концевыми амидофенильными (V), бензимидазольными (VI), (VII), замещенными тиадиазольными группами. С целью создания лигандов, способных «приспособливаться» к различным ионам, были синтезированы олигоэтиленгликоли (V), в которых R представляет собой полиэфирный остаток с *o*-нитрофенильной группой на конце [70].



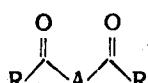
(VI),  $n=0, 1$ ;  $R=R'=H, CH_3$ ;  $R=CH_2CO_2C_2H_5, C(CH_3)=CH_2$ ; (VII),  $A=O, OCH_2CH_2O, S, CH_2SCH_2, 1,2-OC_6H_4O$ .

Особый тип подандов построен исключительно из циклооксаалкановых сегментов [71]. Некоторые из этих лигандов связывают катионы металлов таким же образом, что и краун-эфиры, но, в отличие от последних, они образуют комплексы с широким набором катионов.



Катионсвязывающие свойства этих лигандов особенно отчетливо проявляются, когда средняя длина сегмента достаточна ( $n=6$ ) и циклические звенья имеют *трео*-конфигурацию. Все же в эксперименте по переносу пикратов лития и калия из водного раствора в хлороформ по эффективности 18-краун-6 (63, 74 %) превосходит лиганд с шестью тетрагидрофурановыми звеньями (37, 53 %) (в скобках указано количества перенесенной соли лития и калия соответственно).

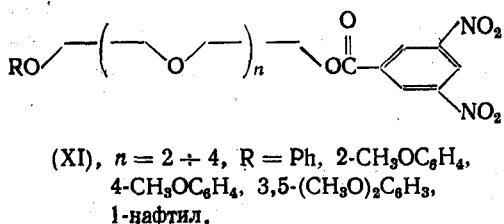
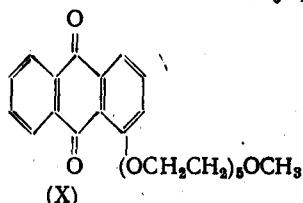
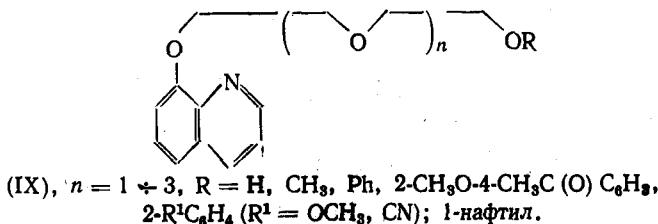
Лиганды со сложноэфирными группами (VIII) были получены действием хлористого бензойла, фенилацетилхлорида или *o*-фенилендиоксидацетилхлорида на спирты, фенолы, олигоэтиленгликоли [1, 16, 72–74].



(VIII),  $A=(OCH_2CH_2)_nO$ , ( $n=1 \div 5$ );  $CH_2OCH_2$ ; *o*- $CH_2OC_6H_4OCH_2$ ;

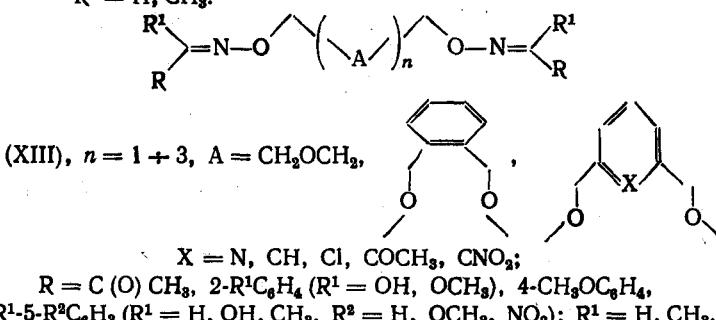
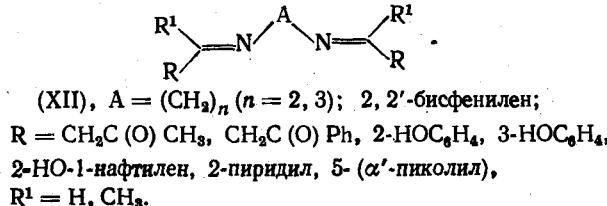
$R=OC_4H_9, (OCH_2CH_2)_2OC_4H_9, 2-R'C_6H_4$  ( $R'=H, OCH_3, NO_2$ ),  
 $3,5-(NO_2)_2C_6H_3, 2,5-(CH_3)_2C_6H_3CH_2$

Осуществлен синтез несимметричных соединений (IX), (X), содержащих комбинации различных концевых групп, иногда сочетание сильного и слабого донорного остатка [42, 65, 75—79].



Описаны [80] полиефиры (XI), сочетающие электронодонорную и электроноакцепторную группировки на концах цепи. При взаимодействии таких соединений с катионами металлов происходит внутримолекулярный перенос заряда. По изменениям в электронных спектрах судят о катионной селективности лигандов.

Для изучения влияния структуры лиганда на комплексообразование получены открытые мультидентатные шиффовы основания (XII) — производные дикетонов, диаминов и ароматических альдегидов, а также лиганды (XIII), в качестве концевых групп в которых выступают остатки оксимов [81, 82].

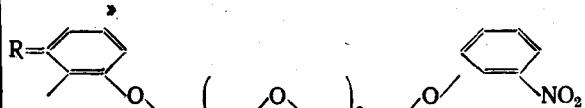
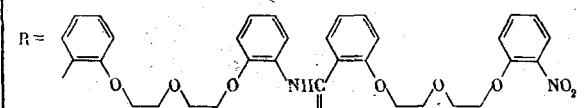
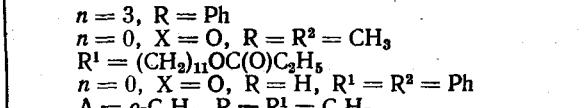


Восстановлением лигандов (XII), имеющих пиридинильные или пиколильные группы на концах, были получены соответствующие тетрааминовые лиганды [83].

Изучено комплексообразование некоторых моноподандов в растворе [70, 75, 80, 84—87]. В табл. 2 приведены логарифмы констант устойчивости комплексов лигандов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов в органических растворителях. Для соединений (I), (II), (IX), (XIX), а также никерицина и 18-крауна-6 использовались роданиды металлов. Комплексообразование лигандов (V) изучали с перхлоратом натрия. В случае соединений (XIV) применялись нитраты лития, магния и кальция, роданиды натрия, калия, рубидия и перхлораты бария.

Таблица 2

## Логарифмы констант устойчивости комплексов моноподандов с солями щелочных и щелочноземельных металлов

Номер соединения	Структура	lg K <sub>уст</sub>								Растворитель	Метод	Ссылки
		Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>			
(I)	$n = 3, R = H$	2,37	3,22	3,54	3,06	2,6	4,99	—	3,87	CH <sub>3</sub> OH	А	[33, 75]
(IIa)	$n = 3, R = R^1 = H$	$\begin{cases} <0 \\ 0,7 \end{cases}$	1,58	0,5	$\begin{cases} <0 \\ 1,93 \end{cases}$	1,75	—	—	—	»	»	[75]
(IIб)	$n = 3, R = H, R^1 = NO_2$	$\begin{cases} <1 \\ 1,43 \end{cases}$	1,59	—	—	—	—	—	—	»	»	[75]
(V)	$R = CH_3$	—	1,85	—	—	—	—	—	—	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	Б	[85]
(V)	»	—	1,53	—	—	—	—	—	—	CH <sub>3</sub> CN	»	[70]
(V)		—	2,25	—	—	—	—	—	—	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	»	[85]
(V)		—	1,07	—	—	—	—	—	—	CH <sub>3</sub> CN	»	[70]
(V)		—	1,90	—	—	—	—	—	—	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	»	[85]
(IX)	$n = 3, R = Ph$	$\begin{cases} <0,7 \\ 1,9 \end{cases}$	1,51	1,87	1,79	1,58	—	—	—	CH <sub>3</sub> OH	А	[75]
(XIV)	$n = 0, X = O, R = R^2 = CH_3$ $R^1 = (CH_2)_{11}OC(O)C_2H_5$	2,1	1,8	1,9	—	3,0	3,3	4,4	—	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	В	[86]
(XIV)	$n = 0, X = O, R = H, R^1 = R^2 = Ph$	$\begin{cases} <1,2 \\ 1,8 \end{cases}$	2,4	2,2	2,1	—	2,4	2,9	4,0	»	»	[86]
(XIX)	$A = o-C_6H_4, R = R^1 = C_6H_5$	1,0	—	—	—	—	—	—	—	CH <sub>3</sub> OH	А	[75]
(XXVIII)	$m = 2, R = R^1 = CH_3, R^2 = C_7H_{15}$	$\begin{cases} 5-6 \\ 3 \end{cases}$	—	—	—	—	—	—	—	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	Б	[87]
(XXVIII)	»	1,4	—	—	—	—	—	—	—	CH <sub>3</sub> CN	»	[87]
(XXVIII)	»	—	4,0	5,7	—	—	—	—	—	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	»	[87]
—	Нигерицин	—	—	—	—	—	—	—	—	CH <sub>3</sub> OH	В	[41]
—	18-Краун-6	—	4,3	6,1	—	4,6	—	—	—	»	»	[41]

Обозначения. А — спектрофотометрия, Б — ЯМР-спектрометрия, В — потенциометрия.

По мере усиления электронодонорных свойств концевых групп лигандов (I), (IIa, б), (IX) с тетраэтиленгликоловой цепочкой возрастает прочность образуемых ими комплексов, о чем свидетельствуют величины констант устойчивости. Дифениловый эфир тетраэтиленгликоля (IIa) проявляет очень слабую тенденцию к комплексообразованию с катионами щелочных металлов, за исключением калия. Величина константы устойчивости комплекса с калием сравнима с таковыми для лигандов (IIб), (IX). Авторы полагают, что поскольку  $\pi$ -электронное взаимодействие с ионом металла слабо стабилизирует псевдоцикл, размер координационной сферы определяет наиболее выгодная конформация этиленгликоловой цепи. С заменой одного фенильного кольца на хинолиновую группу (лиганд (IX)) величина константы устойчивости возрастает, особенно для больших катионов рубидия и цезия. При этом селективность на калий сохраняется, однако менее выраженная, чем в случае лиганда (IIa). Введение в фенильный заместитель *o*-нитрогруппы заметно улучшает комплексообразующие свойства поданда. Преимущественное комплексообразование лиганда (IIб) с большими катионами авторы объясняют электростатическим отталкиванием концевых *o*-нитрофенильных групп. Соединение с двумя хинолиновыми концевыми группами (I) проявляет наилучшие комплексообразующие свойства. Частичное стэккинг-взаимодействие хинолиновых групп стабилизирует псевдоциклическую конформацию комплекса [88]. Таким образом, дополнительные донорные центры жестких концевых групп играют важную роль в упрочнении комплексов.

Получены кристаллические комплексы моноподандов с ионами щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, лантанидов, актинидов, катионом аммония [1, 55, 72, 77]. Комплексы образуются, как правило, точно стехиометрического состава, даже в присутствии большого избытка одного из компонентов.

Для аналогов соединений (I)–(III), в которых хинолиновые и ортометоксифенильные концевые группы соединены длинной углеводородной цепочкой из восьми или десяти углеродных атомов, не удалось получить кристаллические комплексы [65, 89, 90]. Кристаллические комплексы не были получены и для аналогов лигандов (II) с мета-метоксигруппами [89]. Гликоли с концевыми фенильными группами (II) образуют кристаллические комплексы только при наличии не менее пяти атомов кислорода в цепи [65, 75]. Соединения с ароматическими мостиками, несущими заместители (VII), также не дают твердых комплексов [57, 65].

Открытоцепные мультидентатные шиффовы основания с различными жесткими концевыми группами (XII) способны образовывать кристаллические комплексы с ионами переходных металлов [81, 82].

Соединения (XIII) с концевыми оксифенильными или метоксифенильными группами, а также лиганды, содержащие диацетилмонооксимные звенья на концах олигоэтиленгликоловой цепи, имеют *E*-конформацию и не образуют кристаллических комплексов. Некоторые из них могут переводить перманганат натрия или калия в органическую среду [82].

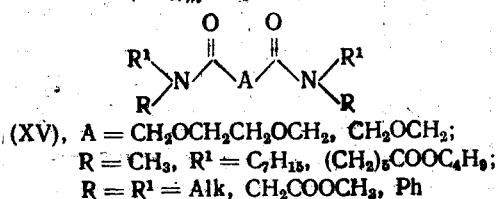
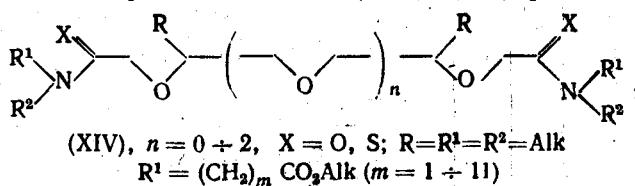
Методом рентгеноструктурного анализа были получены данные о строении комплексов моноподандов с ионами щелочных и щелочноземельных металлов [1, 88, 91–94]. Поданды, будучи открытоцепными лигандами, не имеют готовой полости, в которую мог бы поместиться катион металла. Однако в процессе комплексообразования они формируют ее тем или иным образом. Молекула поданда может закручиваться в кольцо или спираль вокруг катиона:

Поданды образуют кристаллические комплексы с нейтральными молекулами аналогично комплексам краун-эфиров типа «гость — хозяин» [17, 95–97].

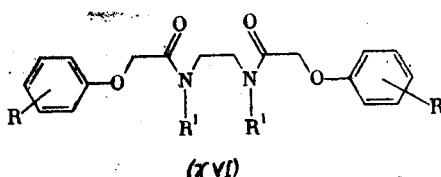
#### 4. Мембрано-активные моноподанды

Способность подандов взаимодействовать с катионами металлов используется в мембранных процессах. Однако прямой зависимости между эффективностью комплексообразователя и его мембранотропными свойствами нет. Лиганды, являющиеся эффективными комплексообразователями для катионов щелочных и щелочноземельных металлов, не всегда оказываются хорошими переносчиками ионов через мембранны. Транспорт ионов может осуществляться при условии, что процесс комплексообразования носит селективный и динамический характер. Показано [98], что существует область оптимальных значений констант устойчивости комплексов для наилучшего транспорта катионов. Выше и ниже этой области скорость переноса быстро падает. Для ряда катионов щелочных и щелочноземельных металлов транспорт ионов мал или даже полностью отсутствует, если логарифм константы комплексообразования в метаноле менее 3,5—4,0 единиц.

Селективными переносчиками ионов щелочных и щелочноземельных металлов через жидкие мембранны являются открытоцепные лиганды амидного типа с ароматическими или углеводородными заместителями с длинной цепочкой при атомах азота (XIV), (XV) [15, 16, 86, 99—105].



Известны симметричные лиганды (XVI), содержащие амидные и эфирные группы [106].



Катионная селективность таких ионофоров, главным образом, определяется природой и числом координационных центров, природой заместителя у атомов азота. Увеличение полярности молекулы лиганды приводит к предпочтительному комплексообразованию с катионами малых радиусов. Этиленгликолевые лиганды (XIV) с  $\omega$ -карбозетоксидецильными,  $\omega$ -карбозетоксиундецильными или фенильными заместителями являются селективными лигандами по отношению к катионам щелочноземельных металлов [15, 17, 86, 104] (см. табл. 2, 3). Введение к атомам азота высших алкильных радикалов, таких, как гексил, октил, децил, ундецил, гептадецил приводит к преимущественному взаимодействию с катионом кальция [99, 106]. С повышением липофильности ионофорные свойства этих соединений исчезают из-за кинетически лимитирующей обменной реакции между водной фазой и мембраной. Диоксадитиоамид (XIV) с бутильными заместителями у азота является высокоселективным ионофором для иона кадмия [15]. Потенциометрический ряд селективности для этого лиганды имеет вид  $\text{Cd}(1) > \text{Li}(1 \cdot 10^{-3}) > \text{K}(8 \cdot 10^{-4}) >$

Таблица 3

Потенциометрический коэффициент селективности ( $K_{M_i M_j}^{\text{пот}}$ ) электродов с жидкостными мембранами, содержащими нейтральные лиганда

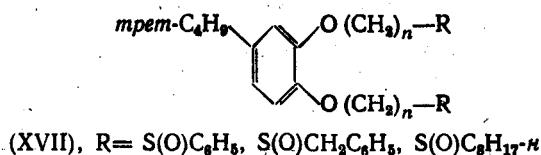
Структура	Среда мембранны	$M_j$									Ссылки
		H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	
(XIV)											
$n = 0, X = O, R = H,$ $R^1 = R^2 = C_6H_{13}$	<i>o</i> -Нитрофенилоктиловый эфир	20	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	1	$3 \cdot 10^{-1}$	[99]
$n = 0, X = O, R = H,$ $R^1 = (CH_2)_{10}CO_2C_2H_5$ $R^2 = CH_3$	<i>n</i> -Нитроэтилбензол	—	$3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-5}$	1	$8 \cdot 10^{-3}$	[15]
$n = 0, X = O, R = R^2 = CH_3$ $R^1 = (CH_2)_{11}CO_2C_2H_5$	<i>o</i> -Нитрофенилоктиловый эфир	—	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	1	$1 \cdot 10^{-3}$	[86]
$n = 0, X = O, R = H$ $R^1 = R^2 = CH_2Ph$	То же	1	—	1	$2 \cdot 10^{-1}$	—	—	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	[17]
$n = 0, X = O, R = H$ $R^1 = R^2 = Ph$	»	—	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-2}$	1	[86]
$n = 1, X = O, R = H$ $R^1 = R^2 = Ph$	»	$9 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-4}$	1	[104]
$n = 0, X = O, R = H$ $R^1 = C_8H_7, R^2 = m\text{-}p\text{-}et-C_6H_5$	»	10	—	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	—	—	$3 \cdot 10^{-4}$	1	$8 \cdot 10^{-3}$	[17]

Таблица 3 (окончание)

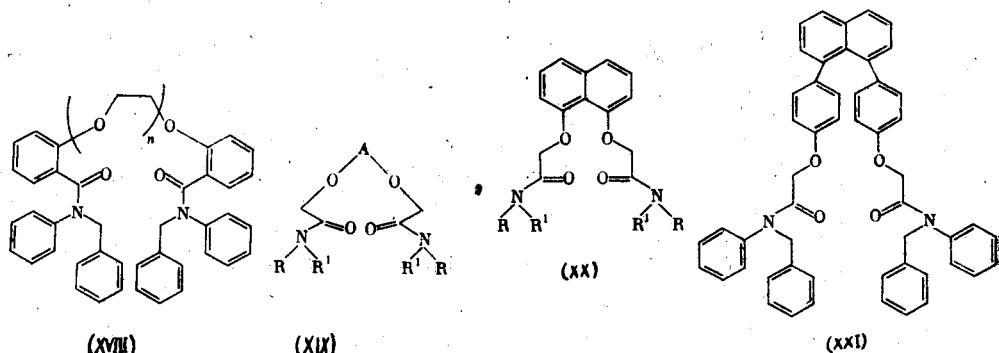
Структура	Среда мембранны	$M_j$									Ссылки
		H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	
(XVII)											
$n = 2$ , R=S(O)CH <sub>2</sub> Ph	o-Нитрофенилоктиловый эфир	2,6	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	—	—	$6,8 \cdot 10^{-3}$	1	—	[102]
$n = 3$ , R=S(O)Ph	То же	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	$8,5 \cdot 10^{-3}$	1	—	[102]
(XX)											
$R = \text{цикло-}C_6H_{11}$ , $R^1 = Ph$	бис-(1-Бутилпентил)адипинат	—	4	1	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	[101]
(XXVIII)											
$m = 1$ , R=CH <sub>3</sub> , $R^1 = C_7H_{15}$ , $R^2 = C_2H_5$	o-Нитрофенилоктиловый эфир	$2 \cdot 10^{-1}$	2,8	1	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	[15]
$m = 2$ , R=R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , $R^1 = C_7H_{15}$	Дибензиловый эфир	—	1	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	[104]
$m = 2$ , R=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , $R^1 = C_7H_{15}$ , R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	Соевый липид	—	1	$7 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	[110]
Нонилфениловый эфир поли- этиленгликоля · [Ba(Ph <sub>4</sub> B) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	n-Нитроэтилбензол	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	—	—	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	1	[15]
Дибензо-18-краун-6	»	—	—	$4,1 \cdot 10^{-2}$	1	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	[5]
Валиномицин	Дифениловый эфир	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	1	1,9	$4 \cdot 10^{-1}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	—	[5]

$>Cs(3 \cdot 10^{-4}) > Na(1 \cdot 10^{-4}) = Rb(1 \cdot 10^{-4}) > Ca(5 \cdot 10^{-5}) = Ba(5 \cdot 10^{-5}) > Mg(1,5 \cdot 10^{-5})$ . Из приведенных данных следует, что с помощью ион-селективного электрода, содержащего данный лиганд, можно определить содержание ионов кадмия в смеси с другими катионами, концентрация которых на 3—5 порядков выше.  $N,N,N^1,N^1$ -Тетрациклогексилзамещенный диамид (XV) с  $A=CH_2OCH_2$  проявляет избирательные свойства по отношению к иону кальция в присутствии ионов магния с фактором разделения  $10^4$  [100].

Ациклические полиэфиры (XVII) с сульфинильными группами проявляют избирательность по отношению к катиону кальция [102] (табл. 3).

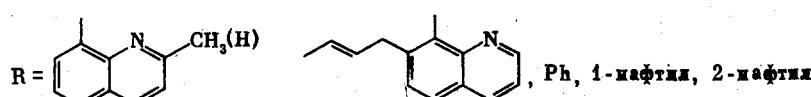
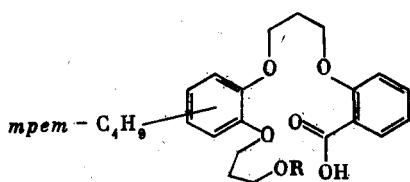


Получены [101, 103, 107] лиганды с жесткими звеньями между концевыми амидными группами (XVIII)–(XXI), обладающие натриевой селективностью при совместном присутствии ионов натрия и калия (фактор разделения 20).



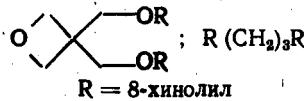
(XVIII),  $n = 0, 1$ ; (XIX),  $A = 1,2\text{-фенилен}; 2, 2'\text{-бисфенилен};$   
 $2,3\text{-нафтилен}; R = \text{цикло-}C_6H_{11}$ ;  $Ph; R' = (CH_3)_{11}CO_2C_2H_5$ ;  
 $\text{цикло-}C_6H_{11}$ ;  $CH_2C_6H_5$ ; (XX),  $R = R' = \text{цикло-}C_6H_{11}$ ;  
 $R = Ph; R^1 = CH_2C_6H_5$ .

Ациклических лигандов, селективных на ионы лития относительно ионов натрия, известно мало [15, 108, 109]. Создание липофильных ионофоров для лития является трудной задачей потому, что ион лития имеет наименьший радиус среди щелочных металлов и обладает очень высокой способностью к гидратации. В основном, это лиганда кислотного характера.



Получены этиленовые, три- и тетраметиленовые производные [87, 110]. Лучшую литиевую селективность проявляют лиганда с двумя три-метиленовыми звеньями.

Недавно реакцией 3,3-бис(хлорметил)оксетана или других дигалогенидов с 8-хинолинолами получена серия ионофоров с высокой литиевой селективностью [111].



Коэффициент селективности по литию в сравнении с натрием для оксетана с 8-оксихинолиновыми группами равен 110. Это лучший из известных переносчиков лития.

Параметры мембранных электродов, в которых использованы нейтральные комплексообразователи, приведены в табл. 3.

На избирательность комплексообразования оказывает влияние среда мембранны. С увеличением полярности среды устойчивость комплексов падает [87].

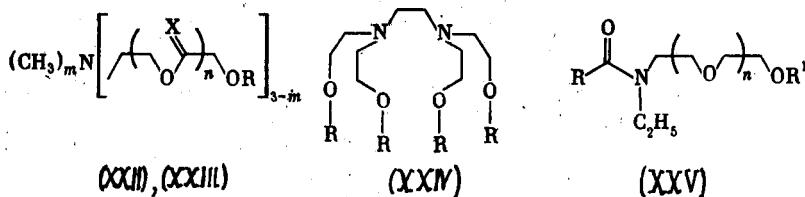
Методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  показано [107, 112], что в растворе амидные лиганды типа (XIV) образуют комплексы состава лиганд: металл 1:1 и 2:1. В координации с катионом участвуют амидные и эфирные атомы кислорода, а в комплексах состава 1:1, как правило, карбонильные группы. Кристаллические комплексы с солями щелочноземельных и переходных металлов стабилизированы молекулами воды [103].

Моноподанды с жесткими концевыми группами по своим комплексообразующим свойствам занимают промежуточное положение между олигоэтиленгликолями и глилами и краун-эфирами. Простой метод синтеза моноподандов, который не требует высокого разбавления, применения матричного метода, высокие выходы продуктов — все это выгодно отличает открытоцепные лиганды от их циклических аналогов.

### III. ОЛИГО(ПОЛИ)ПОДАНДЫ

## 1. Ациклические аналоги криптандов

Высокая комплексообразующая способность бициклических азотсодержащих полиэфиров — криптантов [113] — послужила стимулом к созданию их ациклических аналогов [66, 114—119], представляющих собой открытоцелевые лиганды с несколькими полиэфирными цепочками, отходящими от центрального атома азота. Лиганды подобного типа объединены под общим названием олиго(поли)подандов [2]. Олигоэтиленгликолевые цепочки этих соединений имеют различные концевые группы. Известны лиганды на основе этаноламинов с концевыми гидроксильными группами. Алкильные группы в полиподандах могут быть заменены на жесткие фенильные, хинолильные, трополоновые группировки (XXII)–(XXV).



(XXII),  $m = 1, n = 0, X = H_2$ ; (XXIII),  $m = 0, n = 0 \div 3, X = H_2, O$ ;

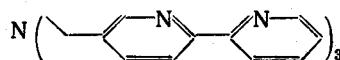
(XXII)–(XXIV), R = H, Alk, Ph, 2-R<sup>1</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>);

2, 6-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 8-хинолил, 2-трополонил,

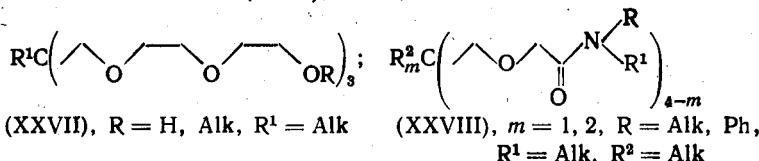
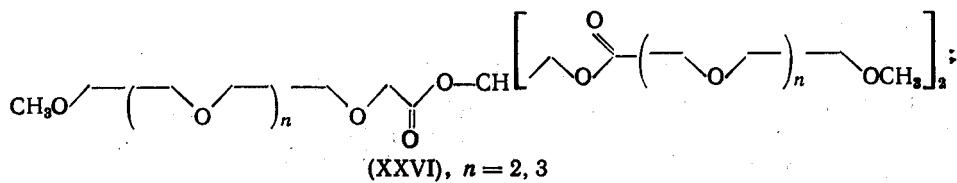
(XXV),  $n = 0, 2$ , R = Alk,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OC}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}' = \text{Alk}$ .

Синтезированы три- и тетраподанды, содержащие в качестве комплексообразующих фрагментов 4-аминометилен-2,2'-бипиридильные групп-

пы [120].



Центральный атом азота в соединениях типа (XXII)–(XXV) может быть заменен на углерод (XXVI)–(XXVIII) или серу [85, 121–124].



Для ряда открытоцепных криптандов методами спектрофотометрии [65, 75] и потенциометрии [115, 125, 126] определены константы устойчивости комплексов, образуемых ими с катионами щелочных, щелочноzemельных металлов и лантанидов. Наиболее прочные комплексы эти лиганды образуют с катионами больших радиусов — натрием, калием, стронцием и барием. Логарифм константы устойчивости бариевого комплекса триподанда (XXIII),  $n=1$  с 8-оксихинолиновыми концевыми группами равен 4 единицам [127]. Концевые группы играют значительную роль в комплексообразовании. Так, лиганды с трополоновыми группировками образуют более прочные комплексы, чем аналоги с хинолильными группами (табл. 4). Для лигандов с одинаковым числом звеньев в олигоэтиленгликолевой цепочке прочность комплексов возрастает по мере усиления донорной способности концевых групп в ряду  $\text{C}_6\text{H}_5 < 2-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \leqslant \text{CH}_3 < 2-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \leqslant 8\text{-хинодил}$  [127]. Интересно, что тетраподанды (XXIV) образуют более устойчивые комплексы, чем аналогичные диподанды (XXII), но менее устойчивые, чем триподанды (XXIII). Это связывают со стерическими препятствиями, которые могут создавать четыре объемные концевые группы.

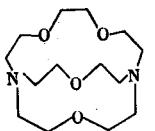
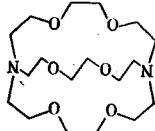
Из сопоставления комплексообразующих свойств (табл. 4) триподанда (ХХIII) и тетраэтиленгликолевого моноподанда с хинолиновыми концевыми группами (I), имеющих одинаковое число донорных атомов, видно, что в ряду щелочных металлов этот лиганд только в случае катиона натрия незначительно превосходит моноподанд (I). Что касается других ди-, три- и тетраподандов, то все они образуют менее прочные комплексы с катионами щелочных металлов, чем моноподанд (I). На основании этого можно заключить, что для катионов щелочных металлов более простые моноподанды являются и более эффективными. Следует отметить, что бициклические азотсодержащие лиганды (криптанды) образуют очень прочные комплексы с катионами щелочных и щелочноземельных металлов [125], однако они являются труднодоступными веществами.

В отличие от азотсодержащих подандов, комплексообразующие свойства углеродных лигандов выражены значительно слабее [85, 87]. Логарифмы констант устойчивости комплексов лигандов (XXVI),  $n=2$  и (XXVII) с перхлоратом натрия в пиридине равны 2,0 и 1,3 соответственно.

Для открытоцепных аналогов криптандов получены многочисленные кристаллические комплексы с солями щелочных, щелочноземельных, переходных и других металлов [51, 127—129]. Триподанд (ХХIII),  $n=1$  с метилхинолильными группами образует кристаллические комплексы с нейтральными молекулами, такими, как мочевина, 4-нитрофенилгидразин, вода [17, 130].

Таблица 4

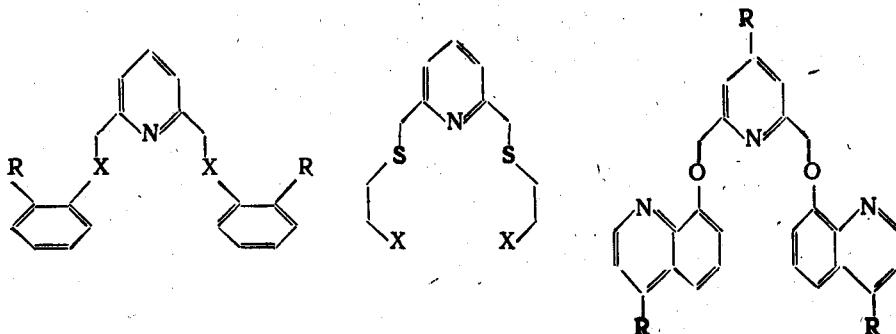
## Логарифмы констант устойчивости комплексов полиподандов с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов

Номер соединения	R	n	$\lg K_{уст}$				Растворитель	Ссылки
			$\text{Li}^+/\text{Na}^+$	$\text{K}^+/\text{Cs}^+$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$		
(XXIIa)	8-Хинолил	—	$<2/<2$	$<2/<2$	$<2/<2$	$<2/<2$	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (88:12)	[115]
(XXIIб)	2-Трополонил	—	$<2/2,0$	$<2/<2$	$<2/2,1$	$2,5/2,6$	»	[115]
(XXIII)	8-Хинолил	0	$<2/2,7$	$2,0/<2$	$2,06/2,14$	$2,7/3,2$	»	[115]
(XXIII)	8-Хинолил	0	$2,18/3,69$	$2,58/1,57$	—	—	$\text{CH}_3\text{OH}$	[75]
(XXIII)	2-Трополонил	0	$<2/<2$	$<2/<2$	$<2/<2$	$3,3/3,6$	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (88:12)	[115]
(XXIV)	8-Хинолил	0	$<2/2,1$	$2,1/<2$	$<2/<2$	$2,1/2,8$	»	[115]
(XXIV)	2-Трополонил	0	—/2,5	—	—/2,7	$3,0/3,1$	»	[115]
(I) *	8-Хинолил	3	$2,37/3,22$	$3,51/2,6$	$4,99/—$	—	$\text{CH}_3\text{OH}$	[65, 75]
—	 	—	$7,58/6,08$	$2,24/<2$	$4,0/4,34$	$2,9/<2$	$\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (95:5)	[125]
—		—	$1,8/7,21$	$9,75/3,54$	$<2/7,6$	$11,5/12$	»	[125]

\* В качестве солей использовались роданиды металлов.

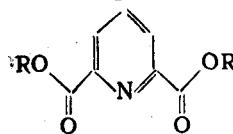
Отдельную группу ациклических мультидентатных лигандов — диподандов — составляют соединения, характерными структурными элементами которых являются центральные пиридиновые и пиридиноксидные звенья. Общий метод синтеза соединений с одним пиридиновым звеном (XXX) — (XXXII) заключается во взаимодействии 2,6-ди(галогенметил)пиридинина с фенолами или тиолами в присутствии основания [57, 84, 114, 131]. Окислением их перекисью водорода могут быть получены соответствующие N-окиси [132].

Синтезированы пиридиновые лиганды со сложнозифирными группами (XXXIII) [72]. Известны [132—134] соединения, содержащие два пиридиновых или пиридиноксидных звена (XXXIV), (XXXV).



(XXX), X=O, S; R=H, Hal, (XXXI), X=H, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, OAlk, CO<sub>2</sub>Alk

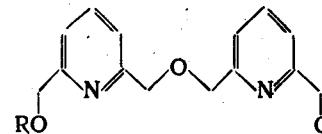
(XXXII), R=H, Cl  
CH<sub>3</sub>O, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



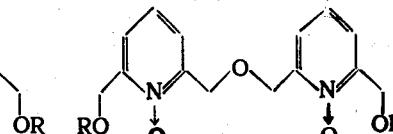
(XXXIII), R=Alk,

CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,

(XXXIV), (XXXV), R=H, OH, OAc, 8-хинолил, 8-(2-метилхинолил), 2-H<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 2, 6-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>



(XXXIV)



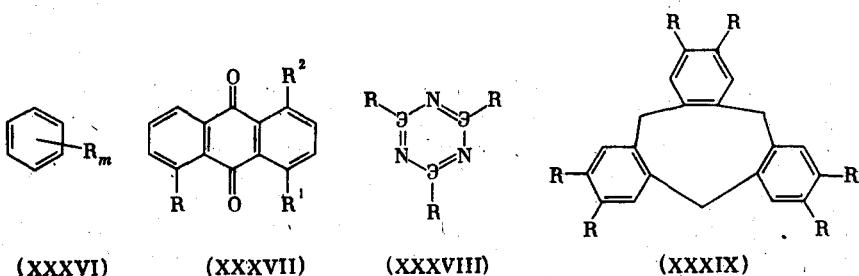
(XXXV)

Представители этого типа соединений очень легко образуют кристаллические комплексы с ионами щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов [15, 57, 72, 84]. Лиганды с пиридиноксидными звеньями имеют пониженную комплексообразующую способность по отношению к катионам щелочных металлов [132]. Введение пиридиновых звеньев в полизифирную цепь придает лигандам жесткость, что значительно улучшает их избирательность по отношению к катионам щелочных металлов [75, 84]. Интересно, что классические лиганды для ионов переходных металлов, такие как бипиридин, терпиридин и фенантролин образуют устойчивые комплексы с солями щелочных и щелочноземельных металлов [135, 136]. Лиганды сложнозифирного типа (XXXIII) комплексы с тяжелыми металлами не образуют [72]. Некоторые соединения с пиридиновыми и пиридиноксидными звеньями дают кристаллические комплексы с мочевиной, тиомочевиной, малодинитрилом, водой [132, 137].

## 2. «Спрутообразные» полиподанды

Число олигоэфирных цепочек полиподандов может быть увеличено путем объединения их каким-либо связующим центром. Таким образом были получены лиганды с шестью и более мультидентатными цепочками, донорные центры которых представлены атомами кислорода, серы, селена, азота. В качестве связующего фрагмента использовалось бензольное ядро (XXXVI) [66, 138—140]. Эти лиганды получены действием соответствующего фенола, тиола или селенола на гекса(бромметил)бензол в

присутствии основания.



(XXXVI),  $R = \text{CH}_2X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{Alk(Ph)}$ ,  $X = \text{O, S, Se}$ ,  $n = 0 \div 3$ ,  $m = 2 \div 6$ ;

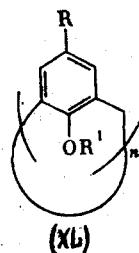
(XXXVII),  $R=R^1=O(CH_2CH_2O)_5CH_3$ ,  $R^2=H$ ,  $R=R^2=O(CH_2CH_2O)_3CH_3$ ,  $R^1=H$ ;

(XXXVIII),  $\exists = \text{C, P(V)}$ ,  $\text{R} = \text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Alk}]_2$ ,  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OAlk}$

(XXXIX),  $R = (OCH_2CH_2)_3Alk$

Обработкой 1,5- или 1,8-дихлорантрахинона монометиловым эфиром триэтиленгликоля в присутствии гидрида натрия синтезированы поданы [414] с антрахиноновым звеном (XXXVII).

Полиэфирные цепочки могут содержаться в триазиновой или циклофосфазеновой (XXXVIII), цикловератриленовой (XXXIX) системах [123, 142]. Олигоэтиленгликолевые звенья могут быть объединены в матрице, образованной циклическими олигомерами, полученными в условиях основного катализа [143, 144]. Мультидентатные цепочки в эти соединения вводятся вместо гидроксильных групп через тозилаты соответствующих целлозользов [145—148]. Такие макроциклические соединения получили название сферандов, или каликс-аренов (XL).



(XL),  $n = 4, 6, 8$ ; R = H, Alk; R<sup>1</sup> = Alk,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{Alk}$ .

Поскольку комплексообразующая способность этих лигандов, в основном, определяется строением боковых цепочек, несущих донорные центры, их можно рассматривать как разновидность подандов.

Комплексообразующая способность лигандов (XXXVI)–(XXXIX) убывает с уменьшением их дентатности. Соединения (XXXVI) с шестью короткими цепочками, заканчивающимися тиофенильными или тиоциклоалкановыми группами, не взаимодействуют с ионами металлов, но образуют соединения включения с нейтральными органическими молекулами [140, 149]. «Спрутобразные» полиподанды, цепочки которых заканчиваются жесткими донорными группами, образуют кристаллические комплексы с производными мочевины, пиридина, амидов, нитрилов, диглином, краун-эфирами [150]. Тризамещенные бензолы не дают соединений включения [139]. Для тризамещенного бензола с амидными группами выделены кристаллические комплексы с роданидами кальция и бария [66].

Полиподанды на основе циклической олигомерной матрицы — сферанды (XL) — проявляют комплексообразующие свойства по отношению к катионам щелочных металлов. Методом ЯМР-спектроскопии обнаружено комплексообразование этих соединений с перхлоратами и пикратами лития и натрия [151, 152]. Выделен натриевый комплекс каликс[4]-аренов [153].

на ( $R^1=CH_3$ ), в котором ион натрия взаимодействует со всеми четырьмя атомами кислорода [153]. Показана высокая селективность сферандов на основе анизола с  $n=6$  на ионы лития и натрия в ряду щелочных металлов [154]. Имеются данные по хорошей экстракционной способности сферандов с  $n=6$  и 2-метоксиэтоксигруппами в ароматических кольцах по отношению к гуанидину [147]. Однако эти соединения по комплексообразующей способности значительно уступают своим аналогам, в которых  $R^1$  представляет собой сложноэфирные или амидные группы [148, 153, 155—157].

Таким образом, увеличение дентатности лигандов путем включения в молекулы подандов дополнительных олигоэтиленгликоловых цепочек является еще одним способом повышения их комплексообразующих свойств. Замена эфирных донорных атомов кислорода на другие гетероатомы или группы, обладающие повышенной нуклеофильностью, также позволяет улучшить комплексообразующую способность подандов. Однако усложнение структуры таких лигандов делает их менее доступными.

#### IV. ПРИМЕНЕНИЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ АЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

В настоящее время число работ, посвященных практическому использованию подандов, невелико, однако эти соединения обладают большими потенциальными возможностями применения в химии и технологии. Наиболее широко изучена такая область использования подандов как межфазный катализ, который является перспективным способом осуществления химических реакций [9—12]. Олиго- и полиэтиленгликоли ускоряют реакции нуклеофильного замещения у атома углерода между анионами и нерастворимыми в воде нейтральными органическими соединениями в двухфазных системах. Исследованы системы, включающие различные соли калия, хлорангидриды карбоновых и сульфокислот, галогеналкилы [29, 32, 76, 158—165] (табл. 5). Эффективность олиго- и полиэтиленгликолов и их эфиров возрастает с повышением концентрации, увеличением молекулярной массы лиганда. Полиэтиленгликоли с молекулярной массой более 400 могут использоваться как катализаторы межфазного переноса (табл. 5), активность которых зависит от конкретной системы. Увеличение скорости нуклеофильных реакций в присутствии полиэтиленгликолов объясняется кооперативной сольватацией катионов щелочных металлов атомами кислорода, приводящей к активации анионов [166].

Использование в качестве межфазных катализаторов моноподандов на основе пирокатехина с хинолиновыми концевыми группами более чем в 2—3 раза повышает выход продукта (см. табл. 5). Применение «спуртообразных» лигандов (XXXVI) в реакциях алкилгалогенидов с цианидом калия увеличивает выход в 10 раз [167]. Производные 1,3,5-триазина (XXXVIII) оказались эффективными катализаторами в любых анионных реакциях [123, 142]. Активность этих лигандов возрастает с увеличением дентатности олигоэтиленгликоловых цепочек, а также длины алкильных радикалов на их концах. Триазиновые лиганды по своим катализитическим свойствам подобны тетраалкилфосфониевым солям. Сравнение каталитической активности краун-эфиров, криптандов, глимов и полиэтиленгликолов показало, что самым эффективным является криптанд 2.2.2. Декаглим не уступает 18-крауну-6 и тетрабутиламмонийперхлорату, полиэтиленгликоль (карбовакс-20М) аналогичен по эффективности дibenзо-18-крауну-6 [163] (табл. 6).

Катализитическая активность глимов с  $n=1\div 4, 10, 21$  в реакции аминолиза сложных эфиров [168] выше, чем краун-эфиров с таким же числом атомов кислорода (табл. 6).

Полиэтиленгликоли и их эфиры могут использоваться как катализаторы межфазного переноса в реакциях N- и S-алкилирования [169—172].

Таблица 5

Выходы продуктов в некоторых реакциях нуклеофильного замещения при использовании подандов в качестве катализаторов фазового переноса

Катализатор	Структура	Условия реакции	Выход, %	
$C_6H_5Br + KI \rightarrow C_6H_5I + KBr$ [159]				
—	—	1,5 ч, кипячение, вода	13	
HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> OH	—	»	27	
ПЭГ-1000	—	»	50	
ПЭГ-2000	—	»	96	
ПЭГ-6000	—	»	96	
Дибензо-18-краун-6	—	»	45	
$C_6H_5CH_2Br + CH_3COOK \rightarrow C_6H_5CH_2OCOCH_3 + KBr$ [164]				
H <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	—	CH <sub>3</sub> CN, 1 ч, 20°C	96	
18-Краун-6	—	CH <sub>3</sub> CN, 2 ч, 25°C	100	
$C_6H_5CH_2Cl + CH_3COOK \rightarrow C_6H_5CH_2OCOCH_3 + KCl$ [76]				
—	—	CH <sub>3</sub> CN, 2 ч кипячение	29	
$n-C_8H_{17}Br + KI \rightarrow n-C_8H_{17}I + KBr$ [123, 142]				
(XXVII)		R=CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH; R <sup>1</sup> =CH <sub>2</sub> OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub> R=n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> R <sup>1</sup> =CH <sub>2</sub> OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H <sub>2</sub> O, 72 ч, 60°C	87
»			H <sub>2</sub> O, 10 ч, 80°C	<1
(XXXVIII) Э=C		[n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> N	H <sub>2</sub> O, 72 ч, 60°C	82
»		[n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> N	H <sub>2</sub> O, 3 ч, 60°C	85
(XXXVIII) Э=P(V)		n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O	»	42
»		n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O, 8 ч, 80°C	88
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> PBrg		—	H <sub>2</sub> O, 3 ч, 60°C	72

Триподанды (XXIII),  $n=1$ ,  $m=0$ ,  $X=H_2$  представляют собой новый класс катализаторов фазового переноса в системе твердое тело—жидкость [173].

Важной областью использования подандов является экстракция. Так, полиэтиленгликоли с числом звеньев более 23 проявляют сильные экстракционные свойства по отношению к калию, сравнимые с 18-крауном-6 [174, 175] (табл. 7). Полиэтиленгликоли с молекулярной массой от 400 до 4000 являются более эффективными экстрагентами для свинца и стронция, чем дибензо-18-краун-6 и дибензо-24-краун-8, однако уступают 18-крауну-6 [176, 177]. Олигоэтиленгликоли с нитрильными концевыми группами могут быть использованы для извлечения щелочных металлов из буровых вод в присутствии большого избытка щелочноземельных элементов [178]. Серосодержащий поданд 1,12-ди-2-тиенил-2,5,8,11-тетратиадодекан количественно извлекает ионы серебра из разбавленных водных растворов [179]. Несимметричный моноподанд, на концах олигоэтиленгликолевой цепочки ( $n=11$ ) которого имеются замещенные арильные группы, экстрагирует катионы щелочных и щелочноземельных металлов с образованием комплексов 1 : 1 [180].

Другое возможное направление использования подандов связано с их способностью солюбилизировать соли в малополярных органических растворителях. Это позволяет проводить целый ряд реакций в гомогенных условиях в неполярных средах. Азотсодержащие триподанды (XXIII)

Таблица 6  
Каталитическая активность различных катализаторов

Катализатор	Относительная скорость реакции
$KSCN + n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow[\text{+ KBr [163]}]{\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}} n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SCN} +$	
18-Краун-6	1,44
Бензо-18-краун-6	1,23
Дибензо-18-краун-6	1,00
Дициклогексил-18-краун-6	1,65
Криптан-2.2.2	5,10
Декаглим	1,41
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$	1,29
Карбовакс 20 М	0,88
$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}n + \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow[\text{+ CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_5 [168]}{\text{PhCl}} n\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 +$	
$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$	
$n=1$	1
$n=2$	4,9
$n=3$	11
$n=4$	14
$n=10$	37
$n=22,3$	76
6-Краун-2	0,52
9-Краун-3	2,8
12-Краун-4	5,2
15-Краун-5	8,8
	0,29

Таблица 7  
Экстракционная способность некоторых лигандов по отношению к солям щелочных металлов в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [174, 175]

Лиганд	$c_L, \text{M}$	% в $\text{CH}_2\text{Cl}_2$		
		Na пикрат $0,85 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	K пикрат $0,95 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	KSCN 1,0 M
15-Краун-5	0,00058	0,7	0,7	—
18-Краун-6	0,00058	1,5	1,7	—
ПЭГ-400	0,02	2,4	17,3	—
ПЭГ-600	0,02	—	—	6
ПЭГ-1000, $n=23$	0,00047	2,0	8,2	—
»	0,00181	3,9	14,5	—
»	0,02	—	—	27
ПЭГ-4000	0,02	—	—	100
ПЭГ-6800	0,00027	3,6	19,2	—
»	0,00036	4,7	20,8	—

намного легче переводят перманганат калия и пикраты щелочных металлов в органическую фазу, чем дибензо-18-краун-6 [118]. В присутствии полиэтиленгликолей удается растворить металлический калий в бензоле [181], перманганат калия в органических растворителях [182], окислить олефины перманганатом калия [160, 161].

Ряд путей применения подандов связан с их мембранный активностью. Некоторые из них могут использоваться в катион-чувствительных мембранных электродах, специфичных к ионам щелочных и щелочноземель-

иных металлов (см. табл. 3). Так, комплекс  $\text{Ba}(\text{BPh}_4)_2$  с нонилфениловым эфиrom полиэтиленгликоля ( $n=30$ ) используется в барий-чувствительном электроде [15]. В кальций-селективном электроде применяется нейтральный ациклический диамид (XIV),  $n=0$ ,  $\text{X}=\text{O}$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=(\text{CH}_2)_{10}\text{COOC}_2\text{H}_5$  [5]. Известно много полидентатных лигандов, таких, как окса-аналоги диамидов пробковой и азелаиновой кислот (XIV), являющихся селективными переносчиками ионов лития и натрия в присутствии протонов, ионов кальция, стронция и бария [15, 17, 86, 99–101, 104, 108, 183]. Исследование мембранный активности тетраэтиленгликоля с хинолиновыми концевыми группами показало, что этот лиганд селективно переносит аммониевые катионы через жидкую мембрану в присутствии ионов щелочных металлов [184]. Триподанд (XXIII),  $n=1$ ,  $\text{X}=\text{H}_2$  проявил эффективные и специфические транспортные свойства для ионов серебра [119]. Поданды типа сферандов (XL) также могут использоваться в мембранах [144].

Большое разнообразие структур нейтральных ациклических полидентатных лигандов позволяет в широких пределах изменять их катионную избирательность. Способность подандов образовывать комплексы с нейтральными органическими молекулами может представить фармакологический интерес, особенно в случае мочевины. Кроме того, доступность этих соединений делает их перспективными комплексообразователями, которые могут найти применение в разных областях химии и народного хозяйства.

\* \* \*

За время подготовки рукописи к печати появились новые работы по синтезу подандов, исследованию их комплексообразующих свойств, применению в органическом синтезе. Так, эти вопросы обсуждаются в книге [185]. Синтезированы новые шиффовы основания, способные одновременно комплексовать катионы переходных и щелочных или щелочноземельных металлов [186–188]. Получены поданды с имидазольными звенями, исследованы их транспортные свойства по отношению к катионам щелочных металлов и аммония [189–191]. Развивается синтез хиральных подандов, производных углеводов [192–194], 2,3:6,7-дibenзобицикло [3,3,1] nona-2,6-диенового фрагмента [195]. Предложен хиральный лиганд, координирующий катион лития [196]. Новые триподанды типа (XXVII) являются селективными комплексообразователями по отношению к катионам малого радиуса [197]. Моноподанды с различными концевыми группами получены путем раскрытия эпоксидных циклов у диглицидиновых эфиров полиэтиленгликолей [198]. Описан синтез новых сульфонамидных подандов [199], соединений на основе 1,4-бензодиоксона [200], циклогексана [201], фосфазеновой матрицы [202], разомкнутых аналогов бензо-краун-эфиров [203]. Опубликовано сообщение о синтезе нового класса разветвленных полиэфиров, так называемых дендримеров и арборолов [204]. Дендримеры имеют шарообразную пространственную олигомерную структуру. Некоторые из них (арборолы) содержат большое число терминальных  $\text{OH}$ -групп.

Различными физико-химическими методами продолжается изучение комплексообразования олиго- и полиэтиленгликолов и их эфиров с ионами щелочных металлов и аммония [205, 206], триподандов с центральным атомом углерода с катионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  [207]. Установлены структуры комплексов тетраглима с катионом оксония [208], пента- и гексаглимов с тиоцианатами  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$  [209, 210], триэтиленгликоля с хлоридами лантанидов [211]. Исследуются комплексообразующие свойства их серосодержащих аналогов [212, 213]. Интенсивно изучается взаимодействие аминопроизводных олигоэтиленгликолов с ионами щелочноземельных и переходных металлов [214–219]. Получены новые данные о поведении в растворе полиаминов с различными концевыми группами в присутствии катионов переходных и других металлов [220–223]. Синтезированы и охарактеризованы их комплексы с лантанидами [224],  $\text{Re}(\text{V})$  [225].

Исследуются свойства подандов различных типов как катализаторов межфазного переноса. В присутствии полиэтиленгликолей и их производных ускоряются реакции нуклеофильного замещения [226—228], окисления циклических кетонов [229], растворения металлов [230], промотируются окислительно-восстановительные процессы [231]. Имеются новые примеры использования лигандов типа (XXXVIII) [232], каликс-аренов (XL) с олигоэтиленовыми цепочками в реакции образования простых эфиров [233].

Экстракционные свойства гидрофобных диалкиловых эфиров олигоэтиленгликолей [234], их аналогов с донорными атомами S, N [235—237] по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов изучаются в сравнении с таковыми макроциклических лигандов.

Ведется поиск подандов, которые могут быть использованы в качестве электродоактивных компонентов мембран ионоселективных электродов [238, 239].

Описан метод получения твердых комплексов магнийорганических соединений с *трис*-(диокса-3,6-гептил)амином [240]. Отмечено первое фотофизическое изучение комплексов подандов, коронандов и криптандов в реакциях переноса фотоэлектронов [241].

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Vögtle F., Weber E.*//*Angew. Chem. Int. Ed.* 1979. V. 18. P. 753.
2. *Weber E., Vögtle F.*//*Inorg. Chim. acta*. 1980. B. 45. S. L65.
3. *Шатенштейн А. И., Петров Э. С.*//*Успехи химии*. 1967. Т. 34. С. 269.
4. *Шварц М.* Ионы и ионные пары в органических реакциях. М.: Мир, 1975.
5. *Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М.* Мембрano-активные комплексоны. М.: Наука, 1974.
6. *Pedersen C. J.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1967. V. 89. P. 7017.
7. *Хираока М.* Краун-соединения. Свойства и применения. М.: Мир, 1986.
8. *Яцимирский К. Б., Кольчинский А. Г., Павлищук В. В., Таланова Г. Г.* Синтез макроциклических соединений. Киев: Наук. думка, 1987.
9. *Яновская Л. А., Юфит С. С.* Органический синтез в двухфазных системах. М.: Химия, 1982.
10. *Вебер В., Гокель Г.* Межфазный катализ в органической химии. М.: Мир, 1980.
11. *Юфит С. С.* Механизм межфазного катализа. М.: Наука, 1984.
12. *Демлов Э., Демлов З.* Межфазный катализ. М.: Мир, 1987.
13. *Ласкорин Б. Н., Якишин В. В.*//*Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева*. 1985. Т. 30. С. 579.
14. *Lithium. Current applications in science, medicin, and technology*/Ed. Bach R. O. N. Y. ets.: John Wiley and Sons, 1985.
15. *Ammann D., Morf W. E., Anker P. et al.*//*Ion-selective Electrode Rev.* 1983. V. 5. P. 3.
16. *Маркович И. С., Дзиомко В. М.*//*Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева*, 1985. Т. 30. С. 562.
17. *Vögtle F., Sieger H., Müller W. M.*//*Host Quest Complex Chem.* 1. Berlin, 1981. P. 107.
18. *Takaki U., Smid J.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1974. V. 96. P. 2588.
19. *Chan L. L., Smid J.*//*Ibid.* 1967. V. 89 P. 4547.
20. *Chan L. L., Wong K. H., Smid J.*//*Ibid.* 1970. V. 92. P. 1955.
21. *Helgeson R. C., Weisman G. R., Toner J. L. et al.*//*Ibid.* 1979. V. 101. P. 4928.
22. *Forayce R., Lovell E. L., Hibbert H.*//*Ibid.* 1939. V. 61. P. 1905.
23. *Богатский А. В., Ганин Э. В., Котляр С. А., Лукьяненко Н. Г.*//IV Всесоюз. симп. по органическому синтезу. Тез. докл. М., 1984. С. 108.
24. *Белова Н. А., Булыгин Б. Н., Лебедев В. С., Медведев С. С.*//*Там же*. С. 105.
25. *Yanegida S., Takahashi K., Okahara M.*//*Bull. Chem. Soc. Japan*. 1978. V. 51. P. 3111.
26. *Xu W.-Y., Smid J.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 3790.
27. *Chaput G., Jeminet G., Juillard J.*//*Can. J. Chem.* 1975. V. 53. P. 2240.
28. *Yanagida S., Takahashi K., Okahara M.*//*Bull. Chem. Soc. Japan*. 1978. V. 51. P. 1294.
29. *Töke L., Szabo G. T.*//*Acta chim. Acad. Sci. Hung.* 1977. Т. 93. № 3—4. P. 421.
30. *Ono K., Konami H., Murakami K.*//*J. Phys. Chem.* 1979. V. 83. P. 2665.
31. *Töke L., Szabo G. T., Aranyosi K.*//*Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 1979. Т. 100. № 1—4. P. 257.
32. *Gokel G. W., Goli D. M., Shults R. An.*//*J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 2837.
33. *Buschmann H.-J.*//*Z. Phys. Chem. (BRD)* 1984. B. 139. S. 113.
34. *Buschmann H.-J.*//*Polyhedron*. 1985. V. 4. P. 2039.
35. *Buschmann H.-J.*//*Makromol. Chem.* 1986. B. 187. S. 423.
36. *Connor T. M., McLauchlan K. A.*//*J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. P. 1888.
37. *Tabeta R., Saito H.*//*Bull. Chem. Soc. Japan*. 1985. V. 58. P. 3215.
38. *Poonia N. S., Sarad S. K., Jayakumar A., Chandra K. G.*//*J. Inorg. Nucl. Chem.* 1979. V. 41. P. 1759.

39. Poonia N. S., Kumar G. C., Jayakumar A. et al.//*Ibid.* 1981. V. 43. P. 2159.
40. Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е., Ушанов В. Ж., Салтыбаева С. С.//Высоко-молекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. С. 169.
41. Frensdorff H. K.//*Amer. Chem. Soc.* 1971. V. 93. P. 600.
42. Lin W. O., Bastos M. C., Louza V.//*Monatsheft. Chem.* 1981. B. 112. S. 253.
43. Левандовская Т. И., Аникин В. Ф., Розынов Б. В. и др.//*Журн. орган. химии.* 1989. Т. 25. С. 372.
44. Akabori S., Ohtomi M., Sato M., Ebine S.//*Bull. Chem. Soc. Japan.* 1983. V. 56. P. 1455.
45. Barthelemy P. P., Desreux J. F., Massaux J.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986. P. 2497.
46. Smith G. F., Margerum D. W.//*Chem. Commun.* 1975. P. 807.
47. Циадзе А. Ю., Тульчинский М. А., Бочаров С. В.//*Журн. неорган. химии.* 1986. Т. 31. С. 2915.
48. Worrell J. H., Chesky P. J.//*Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 1986. V. 16. P. 577.
49. Haymore B. L., Lamb J. D., Izatt R. M., Christensen J. J.//*Inorg. Chem.* 1982. V. 21. P. 1598.
50. Gampp H.//*Helv. Chim. acta* 1984. B. 67. S. 2164.
51. Yasui T., Shikiji T., Koine N. et al.//*Bull. Chem. Soc. Japan.* 1987. V. 60. P. 595.
52. Diaddario L. L., Dockal E. R., Glick M. D. et al.//*Inorg. Chem.* 1985. V. 24. P. 356.
53. Konefal E., Loeb S. J., Stephan D. W., Willis C. J.//*Ibid.* 1984. V. 23. P. 538.
54. Barbucci R., Barone V., Ferruti P., Delfini M.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980. P. 253.
55. Bünzli J.-C. G., Wessner D.//*Coord. Chem. Rev.* 1984. V. 60. P. 191.
56. Premlatha C., Soundararajan S.//*J. Less-Common Metals.* 1980. V. 75. P. 223.
57. Weber E., Vögtle F.//*Tetrahedron Lett.* 1975. P. 2415.
58. Sieger H., Vögtle F.//*Angew. Chem. Int. Ed.* 1978. V. 17. P. 198.
59. Sieger H., Vögtle F.//*Tetrahedron Lett.* 1978. P. 2709.
60. Delduca P. G., Jaber A. M. Y., Moody G. J., Thomas J. D. R.//*J. Inorg. Nucl. Chem.* 1978. V. 40. P. 187.
61. Hughes D. L., Wingfield J. N.//*Chem. Commun.* 1978. P. 1001.
62. Ohmoto H., Kai Y., Yasuoka N., Kasai N.//*Bull. Chem. Soc. Japan.* 1979. V. 52. P. 1209.
63. Singh T. P., Reinhardt R., Poonia N. S.//*Inorg. Nucl. Chem. Letters.* 1980. V. 16. P. 293.
64. Wei Y. Y., Tinant B., Declerco J. P. et al.//*Acta Cryst.* 1987. V. C43. P. 1279.
65. Vögtle F., Sieger H.//*Angew. Chem. Int. Ed.* 1977. V. 16. P. 396.
66. Sieger H., Vögtle F.//*Lieb. Ann. Chem.* 1980. N 3. S. 425.
67. Meth-Cohn O., Smith D. I.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1982. P. 261.
68. Clegg W., Lockhart J. C., Musa F. H.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986. P. 47.
69. Pappalardo S., Bottino F., Tringali C., Fronczek F. R.//*J. Org. Chem.* 1987. V. 52. P. 3409.
70. Grandjean J., Laszlo P., Offermann W., Rinaldi P. L.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 1380.
71. Schultz W. J., Etter M. C., Pocins A. V., Smith S.//*Ibid.* 1980. V. 102. P. 7981.
72. Lin W. O., Bastos V. S. M. C. de, Altoe A. P., Alt H. G.//*Monatsheft Chem.* 1983. B. 114. S. 359.
73. Bayer E., De-Qing W., Geckeler K.//*Chem. Ber.* 1984. B. 117. S. 1994.
74. Sakamoto K., Oki M.//*Bull. Chem. Soc. Japan.* 1976. V. 49. P. 3159.
75. Tümmler B., Maas G., Vögtle F. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 2588.
76. Hiratani K., Reuter P., Manecke G.//*Isr. J. Chem.* 1979. V. 18. № 3—4. P. 208.
77. Hiratani K., Aiba S., Nakagawa T.//*Chem. Lett.* 1980. P. 477.
78. Morgan C. R., Gustowski D. A., Cleary T. P. et al.//*J. Org. Chem.* 1984. V. 49. P. 5008.
79. Gustowski D. A., Delgado M., Gatto V. J. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 7553.
80. Söhr H.-G., Vögtle F.//*Chem. Ber.* 1985. B. 118. S. 914.
81. Matsumoto N., Asakawa M., Nogami H. et al.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985. P. 1001.
82. Rasshofer W., Müller W. M., Oepen G., Vögtle F.//*J. Chem. Research (Synop.).* 1978. P. 72.
83. Newkome G. R., Fure Y. A., Fronczek F. R., Gupta V. K.//*Inorg. Chem.* 1985. V. 24. P. 101.
84. Tümmler B., Maass G., Weber E. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 4683.
85. Offermann W., Weber E.//*Chem. Ber.* 1984. B. 117. S. 234.
86. Kirsch N. L., Simon W.//*Helv. Chim. acta* 1976. B. 59. S. 357.
87. Olsner U., Elgavish G. A., Jagur-Grodzinski J.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 3338.
88. Saenger W., Suh I.-H., Weber G.//*Isr. J. Chem.* 1979. V. 18. P. 253.
89. Rasshofer W., Oepen G., Vögtle F.//*Chem. Ber.* 1978. B. 111. S. 419.
90. Heimann U., Vögtle F.//*Ibid.* 1979. V. 112. S. 3034.
91. Chacko K. K., Saenger W.//*Naturforsch.* 1980. B. 35B. S. 1533.
92. Hilgenfeld R., Saenger W.//*Fresenius Z. anal. Chem.* 1980. V. 304. S. 277.
93. Suh I.-H., Weber G., Saenger W.//*Acta Cryst.* 1980. V. 36B. P. 946.
94. Suh I.-H., Weber G., Kaftory M. e al.//*Naturforsch.* 1980. B. 35B. S. 352.
95. Oepen G., Dix J. P., Vögtle F.//*Lieb. Ann. Chem.* 1978. S. 1592.
96. Weber G., Saenger W.//*Acta Cryst.* 1980. V. 36B. P. 424.

97. Кирсанов А. В., Кудря Т. Н., Штепанек А. С.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 2452.
98. Lamb J. D., Christensen J. J., Oscarson J. L. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 6820.
99. Bissig R., Oesch U., Pretsch E. et al.//Helv. Chim. Acta. 1978. B. 61. S. 1531.
100. Fretsch E., Ammann D., Osswald H. F. et al.//Helv. Chim. Acta. 1980. B. 63. S. 191.
101. Vögtle F., Kleiner T., Leppkes R. et al.//Chem. Ber. 1983. B. 116. S. 2028.
102. Sugihara H., Okada T., Hiratani K.//Chem. Communns. 1985. P. 957.
103. Lin W. O., Altoe A. P.//Monatsheft. Chem. 1982. B. 113. S. 101.
104. Simon W., Pretsch E., Ammann D. et al.//Pure and Appl. Chem. 1975. V. 44. P. 613.
105. Ammann D., Bissig R., Guggi M. et al.//Helv. Chim. Acta. 1975. B. 58. S. 1535.
106. Lin W. O., Azeredo F. J. A. de, Alt H. G.//Monatsheft. Chem. 1985. B. 116. S. 217.
107. Büchi R., Pretsch E., Simon W.//Tetrahedron Lett. 1976. P. 1709.
108. Hiratani K.//Chem. Letters. 1982. P. 1021.
109. Hiratani K., Taguchi K., Sugihara H., Iio K.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. P. 1976.
110. Shanzez A., Samuel D., Korenstein R.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3815.
111. Hiratani K., Taguchi K., Sugihara H., Okada T.//Chem. Lett. 1986. P. 197.
112. Büchi R., Pretsch E.//Helv. Chim. Acta. 1977. B. 60. S. 1141.
113. Dietrich B., Lehn J. M., Sauvage J. P.//Tetrahedron Lett. 1969. P. 2885.
114. Vögtle F., Siebert A.//Chem. Ber. 1985. B. 118. S. 1556.
115. Vögtle F., Müller W. M., Buhleter E., Werner W.//Ibid. 1979. B. 112. S. 899.
116. Vögtle F.//Chimia. 1979. B. 33. S. 239.
117. Craine L. H., Greenblatt J., Woodson S. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7252.
118. Vögtle F., Müller W. M., Wehner W., Buhleter E.//Angew. Chem. Int. Ed. 1977. V. 16. P. 548.
119. Tsukube H., Takagi K., Higashiyama T. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1987. P. 1697.
120. Lehn J.-M., Ziessel R.//Chem. Communns. 1987. P. 1292.
121. Newkome G. R., Zhong-qi Yao, Baker G. R., Gupta V. K.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 2003.
122. Steiner R. A., Oehme M., Ammann D., Simon W.//Anal. Chem. 1979. V. 51. P. 351.
123. Fornasier R., Montanari F., Podda G., Tundo P.//Tetrahedron Lett. 1976. P. 1381.
124. Цивадзе А. Ю., Тульчинский М. Л., Бочаров С. В. и др.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. С. 1396.
125. Lehn J. M., Saewage J. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 6700.
126. Arnaud-Neu F., Loufouitou E. L., Schwing-Weill M. J.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. P. 2629.
127. Heimann U., Herzhoff M., Vögtle F.//Chem. Ber. 1979. B. 112. S. 1392.
128. Weber G., Sheldrick G. M.//Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 45. P. 35.
129. Miller J. M., Brown S. J., Theberge R., Clark J. H.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. P. 2525.
130. Vögtle F., Müller W. M.//Chem. Ber. 1980. B. 113. S. 2081.
131. Teixidor F., Escrivé L., Casalo J. et al.//Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 4060.
132. Vögtle F., Oepen G., Rasshofer W.//Lieb. Ann. Chem. 1979. S. 1577.
133. Newcomb M., Gokel G. W., Cram D. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 6810.
134. Newcomb M., Timco J. M., Walba D. M., Cram D. J.//Ibid. 1977. V. 99. P. 6392.
135. Vögtle F., Müller W. M., Rasshofer W.//Isr. J. Chem. 1979. V. 18. P. 246.
136. Kanders J. A., Stouten P. F. W., Vijaywargia V., Poonia N. S.//Polyhedron. 1987. V. 6. P. 1833.
137. Oepen G., Vögtle F.//Lieb. Ann. Chem. 1980. S. 512.
138. Hardy A. D. U., MacNicol D. D., Wilson D. R.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1979. P. 1011.
139. McNicol D. D., Swanson S. J.//Chem. Res. (S). 1979. P. 406.
140. Freer A., Gilmore C. J., McNicol D. D., Swanson S.//Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 205.
141. Delgado M., Gustowski D. A., Yoo H. K. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 119.
142. Corda L., Anchisi C., Podda G. et al.//Heterocycles. 1986. V. 24. P. 2821.
143. Gutsche C. D., Dhawan B., No K. H., Muthukrishnan R.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3782.
144. Izatt S. R., Hawkins R. T., Shristensen J. J., Izatt R. M.//Ibid. 1985. V. 107. P. 63.
145. Bocchi V., Foina D., Pochini A. et al.//Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 373.
146. Cram D. J., Kaneda T., Helgeson R. H., Lein G. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 6752.
147. Dradi E., Pochini A., Ungaro R.//II Int. Symp. Clatrat Compds. and Mol. Inclusion. Phenom., Parma, 1982. P. 84.
148. Chang S.-K., Cho I.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1986. P. 211.
149. Freer A., Gilmore C. J., McNicol D. D., Wilson D. R.//Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 1159.
150. Weber E., Müller W. M., Vögtle F.//Ibid. 1979. P. 2335.
151. Cram D. J., Lein G. M., Kaneda T. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 6228.
152. Cram D. J., Lein G. M.//Ibid. 1985. V. 107. P. 3657.
153. Bott S. G., Coleman A. W., Atwood J. L.//Ibid. 1986. V. 108. P. 1709.
154. Kollman P. A., Wipff G., Singh U. C.//Ibid. 1985. V. 107. P. 2212.

155. McKervey M. A., Seward E. M., Ferguson G. et al.//*Chem. Commun.* 1985. P. 388.
156. Arduini A., Pochini A., Reverberi S. et al.//*Tetrahedron*. 1986. V. 42. P. 2089.
157. Calestani G., Uguzzoli F., Arduini A. et al.//*Chem. Commun.* 1987. P. 344.
158. Мовсумзаде М. М., Шабанов А. Л., Агаев Ф. Х., Обдуллабеков И. М.//*Журн. органической химии*. 1976. Т. 12. С. 2477.
159. Kitazume T., Ishikawa N.//*Chem. Lett.* 1978. P. 283.
160. Hira A., Nakahama S., Takahashi M., Yamasaki N.//*Macromol. Chem.* 1978. V. 179. P. 915.
161. Lee D. G., Chang V. S.//*J. Org. Chem.* 1978. V. 43. P. 1532.
162. Balasubramanian D., Sukumar P., Chandani B.//*Tetrahedron Lett.* 1979. P. 3543.
163. Stott P. E., Bradshaw J. S., Parish W. E.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 4810.
164. Lehmkuhl H., Rabet F., Hauschild K.//*Synthesis*. 1977. P. 184.
165. Филиппова О. Е., Тончева И. Н., Луценко В. В., Зубов В. П.//*Высокомолекулярные соединения*. 1984. Т. 26A. С. 404.
166. Yamazaki N., Hira A., Nakahama S.//*J. Macromol. Sci. Chem.* 1979. V. 13A. P. 321.
167. Ohtomi M., Yoneyama S., Arari K., Akabori S.//*Nippon Kagaku Kaishi. J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem.* 1976. P. 1878.
168. Hogan J. C., Gandour R. D.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 2865.
169. Sukata K.//*Bull. Chem. Soc. Japan*. 1983. V. 56. P. 280.
170. Davidson R. S., Patel A. M., Safdar A.//*J. Chem. Research. (Synop.)*. 1984. P. 88.
171. Sukata K.//*Bull. Chem. Soc. Japan*. 1984. V. 57. P. 613.
172. Trotta F., Tundo P., Moraglio G.//*J. Org. Chem.* 1987. V. 52. P. 1300.
173. Soula G.//*Ibid.* 1985. V. 50. P. 3717.
174. Yanagida S., Takahashi K., Okahara M.//*Bull. Chem. Soc. Japan*. 1977. V. 50. P. 1386.
175. Harris J. M., Hundley N. H., Shanon T. G., Struck E. C.//*J. Org. Chem.* 1982. V. 47. P. 4789.
176. Назаренко А. Ю., Пятницкий И. В.//*Журн. неорганической химии*. 1987. Т. 32. С. 1006.
177. Назаренко А. Ю., Крониковский О. И., Сухан В. В.//*Там же*. 1987. Т. 32. С. 2231.
178. Мовсумзаде Э. М., Алиев Г. Р., Кульбекова Д. А.//*IV Всесоюз. симп. по органическому синтезу*. Тез. докл. М., 1984. С. 100.
179. Lachowicz E., Krajewski A., Golinski M.//*Anal. chim. acta*. 1986. В. 188. С. 239.
180. Sakai Y., Shinmura M., Otsuka H., Takagi M.//*Bull. Chem. Soc. Japan*. 1987. V. 60. P. 545.
181. Panayotov I. M., Petrova D. T., Tsvetanov Ch. B.//*Makromol. Chem.* 1975. В. 176. С. 815.
182. Lee D. G., Karaman H.//*Can. J. Chem.* 1982. V. 60. P. 2456.
183. Wierenga W., Evans B. R., Woltersen J. A.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 1334.
184. Tsukube H.//*Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. P. 2109.
185. Химия комплексов «гость — хозяин». Синтез, структуры, применения: Пер. с англ./Под ред. Ф. Фертле, Э.-М. Вебера. М.: Мир, 1988.
186. Beer P. D., Crane C. G.//*Polyhedron*. 1988. V. 7. P. 2649.
187. Лозицкая Р. Н., Гавсевич Ю. В., Камалов Г. Л.//*III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроциклических соединений*. Тез. докл. Иваново. 1988. Ч. 1. С. 155.
188. Van Veggel F., Harkema S., Bos M. et al.//*J. Org. Chem.* 1989. V. 54. P. 2351.
189. Navarro P., Rodriguez-Franco M. I., Foces-Foces C. et al.//*Ibid.* 1989. V. 54. P. 1391.
190. Zimmerman S. C., Cramer K. D., Galan A. A.//*Ibid.* 1989. V. 54. P. 1256.
191. Potvin P. G., Man Hung Wong//*Chem. Commun.* 1987. P. 672.
192. Жданов Ю. А., Алексеев Ю. Е., Алексеева В. Г. и др.//*Докл. АН СССР*. 1987. Т. 297. С. 617.
193. Жданов Ю. А., Коган В. А., Алексеев Ю. Е., Харьковский В. М.//*Там же*. 1989. Т. 306. С. 112.
194. Эльперина Е. А., Абылгазиев Р. И., Стручкова М. И., Серебряков Э. П.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1988. С. 627.
195. Naemura K., Fukunaga R., Komatsu M.//*Bull. Chem. Soc. Japan*. 1989. V. 62. P. 83.
196. Barr D., Berrisford D. J., Jones R. V. H. et al.//*Angew. Chem. Int. Ed.* 1989. V. 28. P. 1044.
197. Dale J.//*XIII Int. Symp. Macrocycl. Chem.*, Hamburg. 1988. P. 34; РЖХим. 1989. 12Б 2010.
198. Лебедев В. С., Костенко Т. И., Белова Н. А. и др.//*III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроциклических соединений*. Тез. докл. Иваново. 1988. Ч. 1. С. 76.
199. Дзионко В. М., Маркович И. С., Циркина О. А. и др.//*Там же*. 1988. Ч. 1. С. 142.
200. Togo H., Hashimoto K., Morihashi K., Kikuchi O.//*Bull. Chem. Soc. Japan*. 1988. V. 61. P. 3026.
201. Shirodkar S. M., Weisman G. R.//*Chem. Commun.* 1989. P. 236.
202. Landini D., Maccioni A., Maia A., Pödda G.//*XIII Symp. Macrocycl. Chem.*, Hamburg. 1988. P. 332; РЖХим. 1989. 10Б 4044.
203. Töke E., Bitter I., Agai B. et al.//*Lieb. Ann. Chem.* 1988. N 8. S. 761.
204. Padua A. B., Hall H. K., Tomalia D. A., McConnell J. R.//*J. Org. Chem.* 1987. V. 52. P. 5305.
205. Buncel E., Shin H. S., Truong Ng. et al.//*J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. P. 4176.
206. Исламгуловна С. С., Джумадилов Т. К., Бакауова З. Х. и др.//*Изв. АН КазССР. Сер. хим.* 1989. С. 32.
207. Tor Y., Libman J., Shanzer A.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 6518.
208. Neumann R., Assael I.//*Chem. Commun.* 1989. P. 547.
209. Wei Y. Y., Tinant B., Declercq J.-P. et al.//*Acta Cryst.* 1987. V. C43. P. 1270.
210. Wei Y. Y., Tinant B., Declercq J.-P. et al.//*Ibid.* 1987. V. C43. P. 1274.

211. Rogers R. D., Voss E. J., Etzenhouser R. D.//Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 533.
212. Яцимирский К. Б., Павлищук В. В., Стрижак П. Е.//Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 1465.
213. Bouwhuis E., Day R., Driessens W. L. et al.//Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 4614.
214. Белова Н. А., Булыгин Б. М., Лебедев В. С. и др.//III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроциклических соединений. Тез. докл. Иваново. 1988. Ч. 1. С. 31.
215. Цивадзе А. Ю., Тульчинский М. Л.//Там же. 1988. Ч. 1. С. 117.
216. Цивадзе А. Ю., Тульчинский М. Л.//VI Всесоюз. совещ. по химии неводных растворов неорганических комплексов. Тез. докл. Ростов н/Д. 1987. С. 108.
217. Миначева Л. Х., Тульчинский М. Л., Садиков Г. Г. и др.//Дифракционные методы в химии. Всесоюз. совещ. Тез. докл. Сузdal'. 1988. С. 177.
218. Тульчинский М. Л., Демина Л. И., Линдеман С. В., Цивадзе А. Ю.//I Всесоюз. совещ. по химии и практическим применениям металлокомплексов с краун-лигандами. Тез. докл. Батуми. 1989. С. 14.
219. Битиев Ш. Г., Чивадзе В. Г., Цивадзе А. Ю.//Там же. 1989. С. 18.
220. Tsukube H., Yamashita K., Iwachido T., Zenki M.//J. Chem. Research (Suppl.). 1988. P. 104.
221. Burgess J., Hubbard C. D.//Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 2548.
222. Schmidt N. E., Pan J. H., Philip R. H.//J. Electroanal. Chem. 1988. V. 241. P. 281.
223. Basak A. K., Martell A. E.//Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 1948.
224. Smith P. H., Reyes Z. E., Chi-Woo Lee, Raymond K. N.//Ibid. 1988. V. 27. P. 4154.
225. Parker D., Roy P. S.//Ibid. 1988. V. 27. P. 4127.
226. Sukata K., Akagawa T.//J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 1476.
227. Jian-Ping Lin, Fu-Chu Liu, Yan-Lai Zhao//Acta Chim. sin. 1987. V. 45. P. 606.
228. Janout V., Masar B., Hrudkova H., Cefelin P.//Chem. Commun. 1989. P. 213.
229. Osowska-Pacewiczka K., Alper H.//J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 808.
230. Base A. K., Mangiaracina P., Thomas A., Manhas M. S.//Abstr. Pap., 194th ACS Natl. Meet. (Amer. Chem. Soc.), New Orleans, 1987. C. 911; РЖХим. 1989. 3B 42.
231. Inone H., Sato M.//Chem. Express. 1987. V. 2. P. 361.
232. Podda G.//Gazz. Chim. Ital. 1988. V. 118. P. 397.
233. Taniguchi H., Nomura E.//Chem. Lett. 1988. P. 1773.
234. Gloe K., Merkwitz H., Mühl P., Beger J.//Z. Chem. 1987. B. 27. S. 376.
235. Gloe K., Mühl P., Beger J.//Int. Solvent Extr. Conf. Moscow, 1988. V. 1. P. 180.
236. Gloe K., Mühl P., Rüstig H., Beger J.//Solv. Extr. and Ion Exch. 1988. V. 6. P. 417.
237. Bochenska M., Biernat J. F., Lindell G. C. et al.//XIII Int. Symp. Macrocycl. Chem., Hamburg Book Abstr. 1988. P. 346; РЖХим. 1989. 9B 300.
238. Пятова Е. Н., Копытин А. В., Цивадзе А. Ю. и др.//I Всесоюз. совещ. по химии и практическим применениям металлокомплексов с краун-лигандами. Тез. докл. Батуми, 1989. С. 45.
239. Попова В. А., Великанова Т. В., Подгорная И. В.//Там же. 1989. С. 50.
240. Boudin A., Cerveau G., Chuit C. et al.//Tetrahedron. 1989. V. 45. P. 171.
241. Dürr H., Zengerle K., Trierweiler H.-P.//Z. Naturforsch. 1988. B. B43. S. 361.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова, Москва  
Институт физиологически активных веществ  
АН СССР, Черноголовка