

УДК 547.1'118:541.49:546

185.546.33:546.34:546

386.546.562:547.233

© 1992 г.

ЦИКЛОПЕНДАНТНЫЕ ЛИГАНДЫ

Бельский Ф. И., Поликарпов Ю. М., Кабачник М. И.

В обзоре описаны многочисленные циклопендантные лиганды, содержащие в молекуле циклический фрагмент с донорными атомами, к которому присоединены группы, способные к координации с катионами. Предпринята попытка систематизировать литературные данные по методам синтеза и изучения свойств циклопендантных лигандов. Приведены собственные результаты авторов по применению метода количественной оценки эффективности и селективности действия лигандов (критерии *A* и *S*).

Показано, что применение циклопендантных лигандов позволяет повысить эффективность и селективность комплексообразования.

Библиография – 182 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	415
II. Первые синтетические циклопенданты	417
III. Циклопенданты – производные кислородных макроциклов (краун-полиэфиров)	419
IV. Циклопенданты на основе краун-полиазаполиэфиров	421
V. Циклопенданты – производные азотистых макроциклов	425
VI. Кислотная диссоциация циклопендантных комплексонов – производных полиазамакроциклов	444
VII. Циклопенданты с большим размером циклического фрагмента	448
VIII. Влияние на эффективность и селективность комплексообразования природы пендантных групп и строения циклического фрагмента циклопендантов	450

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое значение в химии координационных соединений приобрели полидентатные реагенты, способные связываться с катионами с различными координационными полиэдрами. При этом не только суммируется энергия связывания донорных центров лиганда, но и проявляется хелатный эффект (в основном, энтропийного происхождения), полидентатный лиганд получает возможность замыкать несколько хелатных циклов, при этом повышается константа равновесия связывания, т. е. свободная энергия образования комплекса.

Полидентатные реагенты нашли разнообразное применение в аналитической химии, технологии разделения цветных и редких металлов, в процессах флотации, экстракции, в текстильной промышленности (противное крашение) и многих других областях науки и техники.

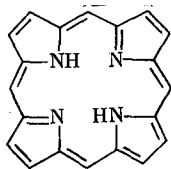
Полидентатные реагенты приобрели большое значение главным образом из-за двух свойств – эффективности связывания катионов (проявляющейся в прочности образующихся комплексов) и селективности комплек-

сообразования. Сказанное в равной мере относится как к нейтральным реагентам, так и к комплексонам, молекулы которых содержат одновременно и основные и кислотные функциональные группы. Большинство комплексонов характеризуется полидентатностью и гибкостью цепи, связывающей донорные комплексообразующие центры, поэтому прочность образуемых комплексов высока, но сравнительно низка селективность.

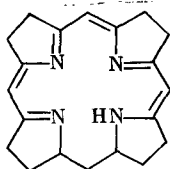
Более высокая селективность у циклических полидентатных лигандов, к которым относятся нейтральные краун-полиэфиры, основные полиазотистые макроциклы, криптанды и некоторые другие соединения. В этой связи представляют интерес циклопендантные лиганды — лиганды, содержащие циклическое (обычно — макроциклическое) ядро, часто включающее донорные центры, к которому присоединены боковые группы — подвески (пендантные, лариатные группы), тоже несущие донорные центры, способные к координации с катионами металлов [1, 2]. Отсюда название — циклопендантные¹.

При одновременном связывании катионов металла с донорными центрами цикла и присоединении подвесок циклопендантные лиганды достигают часто высоких прочностей связывания и селективности, возникающий при этом лигандный контур может соответствовать далеко не каждому катиону.

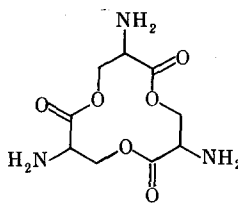
Высокая селективность связывания характерна для природных циклопендантных лигандов. К ним относятся производные порфина, коррина или полиглицидные эфиры, несущие различные пендантные группы. Разнообразие циклопендантов — витаминов, антибиотиков, цитохромов, сидерофоров и др. — обусловлено разнообразием пендантных групп и центрального иона металла.



Порфин



Коррин



Трилактид серина

Присоединение дополнительных пендантных групп к плоскокоординированным металлокомплексам порфина и коррина происходит по типу экстраординации: пендантные заместители занимают апикальное положение на оси z , перпендикулярной плоскости макроцикла [3]. Подобная координация оказывается важнейшим признаком таких соединений, как хлорофилл, гем крови, витамин В-12 и др. При экстраординации донорными атомами пендантных групп селективно связываются катионы различных металлов: гем крови координирует ионы Fe^{3+} с образованием гемина или гематина; хлорофилловые кислоты (a и b) селективно связывают ион Mg^{2+} с образованием хлорофилла; в молекуле витамина В-12 ион Co^{2+} координирован четырьмя атомами азота корринового цикла; в качестве экстралигандов выступают группы CN^- и атом азота бензими-

¹ Происходит от латинского *pendeo* (висеть) и английского *pendant* (подвеска). Иногда такие лиганды называют лариатными от английского *lariat* (лассо или аркан). Нам представляется, что термин «лариатный» по отношению ко всему лиганду исключает нахождение донорных центров в цикле, что встречается часто и отражается в названии циклопендантный. Слово же *pendant* в последнее время получило распространение в англоязычной литературе.

дазола (см. рисунки в [1, 4]); цитохромы имеют в молекуле одинаковый фрагмент железопорфина. Отличия их свойств обусловлены различием пendants заместителей. В комплексе энтеробактина фенольные гидрок-



силы пendants групп $-\text{R}-$ занимают 6 координационных мест катиона Fe^{3+} с образованием устойчивого комплекса [5]. Все природные циклопendants наряду с высокой селективностью комплексообразования обладают и высокой эффективностью действия, образуя с катионами металлов устойчивые комплексы. Большая прочность таких комплексов обусловлена не только высокой энергией связывания, но и полной комплементарностью (пространственным соответствием) их лигандного контура (при наличии экстраординации) координационному полиэдру данного катиона [3].

Здесь необходимо иметь в виду общие принципы комплексообразования. Равновесие этого процесса определяется свободной энергией комплексообразования $A = RT \lg K_{\text{уст}}$, где $K_{\text{уст}}$ — константа устойчивости². Энергия координационной связи ΔH зависит и от свободной энергии и от энтропии. Часто $\lg K_{\text{уст}}$ принимают за меру прочности связывания лиганда и катиона в комплексе. Прочность, естественно, зависит от природы катиона и характера лиганда. Эти вопросы хорошо изучены в химии координационных соединений и в настоящей статье не рассматриваются.

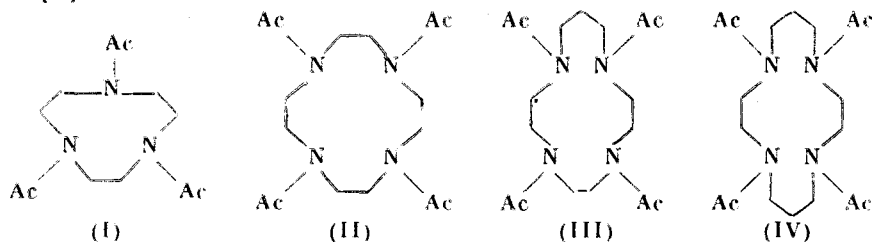
Однако есть другие стороны комплексообразования, связанные в основном с энтропийным фактором. В случае полидентатного лиганда, когда в одной молекуле содержатся несколько центров связывания (донорных центров), важным становится вопрос о комплементарности лиганда координационному полиэдру катиона. Если полидентатный лиганд обладает гибкой цепью атомов, то он без больших энергетических затрат может принять конформацию, отвечающую такой комплементарности, прочность образующегося комплекса будет определяться энергией связывания катиона с донорными центрами. При недостаточной гибкости цепи или при такой структуре, когда заселенность комплексообразующей (для данного катиона) конформации низка, прочность комплекса зависит не только от энергии связывания, но и от комплементарности комплексообразующей конформации, а значит и от энергии ее образования. Если же сравниваются два полидентатных лиганда с одинаковым набором донорных центров, то энергия комплементарности становится определяющей. Ясно, что реагенты с гибкими цепями молекул не могут быть высокоселективными. Введение жестких звеньев в цепь полидентатного лиганда при прочих равных условиях (равенство числа и характера донорных центров) повышает селективность.

II. ПЕРВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЦИКЛОПЕНДАНТЫ

Эти лиганды напоминают природные, так как содержат в молекуле циклический фрагмент с присоединенными к нему пendants группами, могущими выступать как экстралиганды. В 1975 г. Хама и Такамото [6] синтезировали и изучили комплексообразование лиганда (I) с переходными металлами (ПМ), а также с Cd^{2+} и Pb^{2+} . В 1976 г. Стеттер и Франк получили и исследовали комплексообразующую способность комп-

² Использованные в работе значения констант устойчивости комплексов с различными катионами брались, как правило, из справочной литературы, в которой проводился их критический анализ.

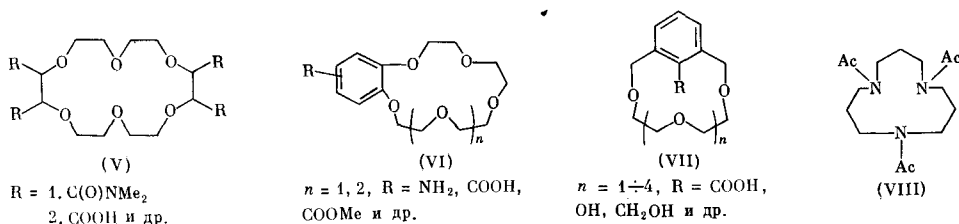
лексанов (II) – (IV) по отношению к щелочноземельным металлам (ЩЗМ) и ПМ [7].



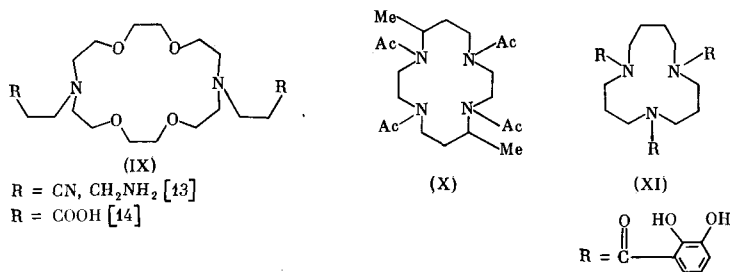
Здесь и далее $\text{Ac}^3 = \text{CH}_2\text{COOH}$.

В том же году Бехр с соавт. синтезировал и исследовал лиганды (V) с ионами NH_4^+ , K^+ , MeNH_3^+ , $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ (25°C , вода) [8]. Изучено комплексообразование лигандов (VI) с ионами Na^+ и K^+ при 25°C в ацетоне [9].

Исследованы экстракционные [10] и комплексообразующие свойства [11] лигандов формулы (VII) по отношению к ионам NH_4^+ и щелочных металлов.



Такахаси и Такамото в 1977 г. получили и исследовали (спектроскопически) комплексы $[\text{ML}]^0$ катионов Fe^{3+} , Cr^{3+} и Co^{3+} с лигандами (I) и (VIII) [12]. В том же году Чанг получил лиганды (IX) [13], а в 1978 г. Такадзи с сотр. синтезировал и изучил комплексообразование лиганда (IX) ($\text{R} = \text{COOH}$) с ионами ЩЗМ и ПМ [14]. Наконец, в 1979 г. синтезированы лиганды (X) и (XI), выделены комплексы (X) с ПМ [15], лиганд (XI) – аналог энтеробактина – эффективно связывает ионы Fe^{3+} [16].



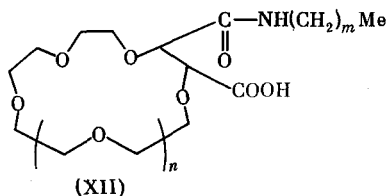
Указанные реагенты – первые представители синтетических циклопентандов. Позже получено множество лигандов с различными группами. Полиалкиленполиамины, краун-полиэфиры и краун-полиазаполиэфиры с рядом модификаций и с разнообразными пendantsными группами входят в состав практически всех новых (синтезированных по 1988 г.) циклопентандных реагентов.

³ Обращаем внимание на то, что символом Ac в литературе обычно обозначают ацетильный остаток $\text{CH}_3\text{CO}-$, здесь же $\text{Ac} = \text{CH}_2\text{COOH}$.

III. ЦИКЛОПЕНДАНТЫ — ПРОИЗВОДНЫЕ КИСЛОРОДНЫХ МАКРОЦИКЛОВ (КРАУН-ПОЛИЭФИРОВ)

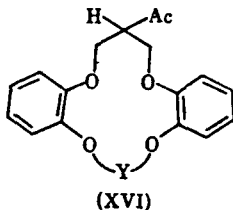
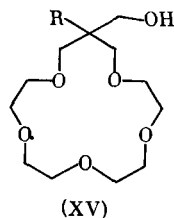
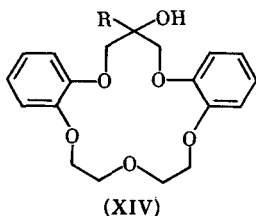
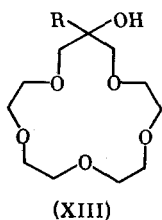
Для лиганда (V.2) определены величины $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов катионов NH_4^+ , K^+ , MeNH_3^+ и $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ в воде при 25°C , которые соответственно равны 3,51; 5,48; 2,88 и 2,41 [8]. Пендантные группы COOH , видимо, участвуют в координации, так как лиганд без этих групп — 18-краун-6 — образует с ионами NH_4^+ и K^+ в воде комплексы с $\lg K_{\text{уст}} = 1,1$ и 2,06 [17].

Исследовано комплексообразование лигандов формулы (XII) при $n = 1$, $m = 7$ и 17; $n = 1$ и 2, $m = 3$ и 13 с ионами Na^+ , K^+ и Rb^+ [18].



Длина углеводородной цепи (изменение m) не влияет на устойчивость комплексов. Увеличение размера цикла (переход от $n = 1$ к $n = 2$) приводит к увеличению всех констант устойчивости и сдвигу максимальной эффективности комплексообразования в сторону катионов большего ионного радиуса.

Синтезированы лиганды (XIII)–(XV) [19]; найдены константы экстракции и ассоциации с пикратами Na^+ и K^+ . Заместители R оказывают электронное и стерическое влияние на процесс экстракции.

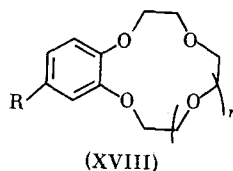
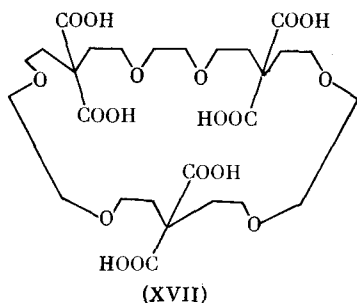


$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, и др.

1. $\text{Y} = \text{CH}_2\text{CH}_2$; 2. $\text{Y} = (\text{CH}_2)_3$; 3. $\text{Y} = \text{CH}_2\text{OCH}_2$;

4. $\text{Y} = \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2$.

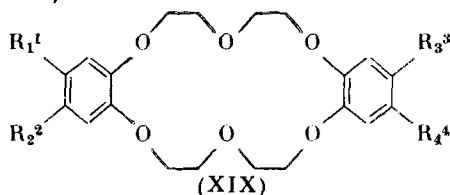
Лиганды (XVI) — эффективные экстрагенты ионов Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ [20]. Для (XVI.3) определены константы устойчивости с Ca^{2+} , Na^+ и K^+ [21].



1. $n=1\div 4$, $R=PPh_2$ [23]; 2. $n=2\div 3$, $R=CH(OH)CH_2NHMe$ [24]; 3. $n=2$, $R=COOH$, CH_2OH и др. [25]; 4. $n=2$, $R=OH$ [26].

Синтезирована кислота (XVII) как реагент на ион UO_2^{2+} [22]. Лиганды (XVIII) содержат в молекуле различное число донорных атомов кислорода и различные пендантные группы R . Для соединений (XVIII.1) (с разным размером цикла) определены константы равновесия экстракции пикратов Li^+ , Na^+ , K^+ и Cs^+ . Для этих соединений с ростом n увеличивается константа равновесия катионов большого ионного радиуса — K^+ и Cs^+ . Пендантные группы лигандов (XVIII.1, 2), по-видимому, не участвуют в координации с этими катионами, так как соответствующие соединения без пендантных групп в молекуле обладают практически такими же экстракционными и комплексообразующими свойствами [23, 24]. Синтезированы 10 лигандов (XVIII.3) с различными пендантными группами [25]. Изучены их экстракционные свойства по отношению к пикратам Li^+ , Na^+ и K^+ . Получены комплексы Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} с лигандом (XVIII.4) составов ML , ML_2 и M_2L [26]. Рентгеноструктурный анализ (РСА) комплекса $[KCNS(L)_2]$ показал, что ион K^+ в нем координирован десятью донорными атомами лиганда; пендантная группа и анион CNS^- не участвуют в координации.

Синтезированы и исследованы циклопенданты на основе дибензо-18-краун-6 формулы (XIX):



1. $R_1=R_2=R_3=R_4=H$ [27]; 2. $R_1=R_4=H$, $R_2=R_3=NH_2$ [28];

3. $R_1=R_4=H$, $R_2=R_3=N=CH-$ [28];

4. $R_1=R_2=R_3=R_4=CH_2PPh_2$ [27];

5. $R_1=R_3=H$, $R_2=R_4=CNHP(OH)_2$ [29];

6. $R_1=R_3=H$, $R_2=R_4=NHP$ (A, B = OEt, OBu, OPh) [30];

7. $R_1=R_3=H$, $R_2=R_4=NHP$ (Me) (Ph) [30].

Изучено комплексообразование лигандов (XIX.2, 3) с ионами Cu^{2+} , Co^{2+} и K^+ [28]. Установлено, что в координации с Co^{2+} и Cu^{2+} участвуют обе пендантные группы NH_2 лиганда (XIX.2); атомы кислорода кольца не участвуют в координации с этими катионами. Комплекс $[(\text{L})\text{KI}]$, в котором K^+ находится в полости макроцикла, образует с ионом Co^{2+} хелат такого же спектрального типа (ИКС), что и свободный (XIX.3). В [27] сравнены константы устойчивости комплексов щелочных металлов с лигандом (XIX.4) и дибензо-18-краун-6 (XIX.1). Пендантные группы CH_2PPh_2 мешают координации исследованных катионов с атомами кислорода цикла (табл. 1).

Таблица 1

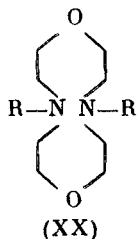
Значения $\lg K_{\text{уст}}$ для комплексов $[\text{ML}]^+$
лигандов (XIX.1,4)
(растворитель — этанол : хлороформ 1 : 1,
 $T = 25^\circ \text{C}$) [27]

Катион	(XIX.1)	(XIX.4)
Li^+	3,48	3,09
Na^+	3,97	3,86
K^+	4,51	3,95
Cs^+	3,49	3,47

Комплексообразующие свойства лигандов (XIX.5—7) не исследовались [29, 30]. В комплексе $[(\text{CoCl}_2)_2\text{KCl}(\text{L})]$ ион K^+ находится в полости макроцикла, а ионы Co^{2+} связаны только с атомами кислорода пендантных групп ($\text{L} = (\text{XIX.4})$) [27]. В качестве экстрагента лиганд (XIX.4) по фактору разделения пары U/Am не уступает лучшему из большой серии реагентов [31].

IV. ЦИКЛОПЕНДАНТЫ НА ОСНОВЕ КРАУН-ПОЛИАЗАПОЛИЭФИРОВ

Эти соединения содержат в молекуле циклический фрагмент краун-полиазаполиэфира, к атомам азота которого присоединены пендантные группы. Синтезированы лиганды (XX) [32]:

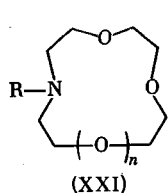


1. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CNMe}_2$
2. $\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{CNMe}_2$
3. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
4. $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOH}$

Рентгеноструктурный анализ свободного лиганда (XX.2) показал, что его донорные атомы (N и O) расположены по вершинам октаэдра. Определены термодинамические параметры ($\lg K_{\text{уст}}$, ΔH° и ΔS°) лигандов (XX.1—3).

с ионами щелочных, щелочноземельных элементов и Ag^+ [32]. Пендантные группы, видимо, участвуют в координации с катионами, так как устойчивость образующихся комплексов сильно зависит от природы этих групп. Так, лиганд (XX.1) образует с данными катионами гораздо более устойчивые комплексы, чем (XX.2, 3). Соединение (XX.4) упомянуто в [33] без ссылок на его синтез и свойства.

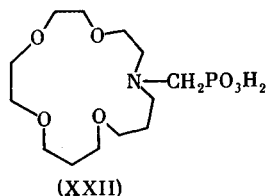
Изучено комплексообразование лиганда (XXI.1) с ионами щелочноземельных металлов [34].



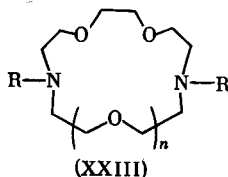
1. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $n = 1$;

2. $\text{R} = \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OH})$, $n = 2, 3$;

3. $\text{R} = \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$, $n = 2$.



Переход от $n=2$ к $n=3$ приводит к изменению селективности экстракции щелочноземельных металлов лигандами (XXI.2) [35]. Комплексообразующая способность лигандов (XXI.3), (XXII) и (XXIII.1) с пендантными группами $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ исследовалась в воде по отношению к иону Na^+ [36].



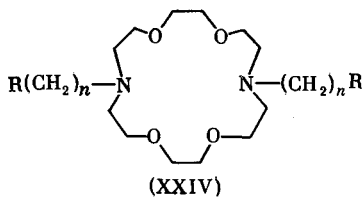
1. $n=2$, $\text{R}=\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ [36];

2. $n=1$, $\text{R}=\text{Ac}$ [38];

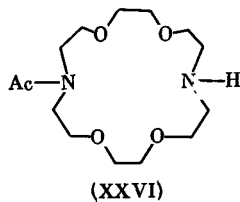
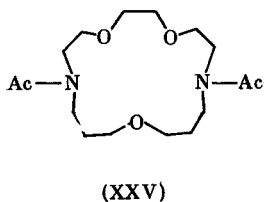
3. $n=2$, $\text{R}=\text{Ac}$ [37, 39];

4. $n=2$, $\text{R}=\text{CH}_2\text{Ac}$ [14];

5. $n = 2$, $\text{R} = \text{H}_2\text{C} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ [43]; и др. [40—42].



$n=1-3$, $\text{R}=\text{PO}_3\text{H}_2$, COOH , NH_2 и др.



Синтез лигандов (XXIV) описан в [37], там же отмечена их способность растворять BaSO_4 .

Значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов [ML] лигандов (XXIII.2–4), (XXV) и (XXVI)

Катион	(XXIII.2)	(XXIII.3)	(XXIII.4)	(XXV)	(XXVI)
K ⁺	1,7	3,9	—	—	—
Mg ²⁺	7,4	—	<2	<2	—
Ca ²⁺	8,7	8,4	4,0	7,7	—
Sr ²⁺	7,9	8,3	4,4	7,7	—
Ba ²⁺	7,3	7,6	3,8	7,7	—
Co ²⁺	13,7	—	См. *	7,0	—
Ni ²⁺	12,2	7,4	—	7,5	5,4
Cu ²⁺	16,0	14,5	~6–7	>14	10,5
Zn ²⁺	14,1	8,4	См. *	8,0	5,4
Cd ²⁺	13,0	11,1	—	—	7,8
Pb ²⁺	12,9	13,6	8,1	—	10,4
La ³⁺	10,1	12,2	—	—	6,6
PЗЭ	10,3–11,9	10,8–12,2	—	—	6,0–7,4

Примечание. Приведенные числа округлены до десятых; условия эксперимента: $t=25^\circ\text{C}$, $\mu=0,1$ (MeCl), растворитель — вода.

* Комплексообразование такое слабое, что при $a>1$ ионы Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} выпадают в виде гидроксидов (a — число эквивалентов щелочи на 1 моль лиганда).

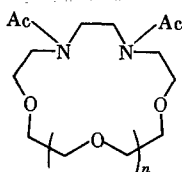
Комплексообразование лигандов (XXIII.2–4) изучено по отношению к большому числу катионов. Константы устойчивости комплексов (XXIII.2–4), (XXV) и (XXVI) приведены в табл. 2. Устойчивость комплексов других лигандов формулы (XXIII) не определялась [40–42].

Увеличение циклического фрагмента при переходе от лиганда (XXIII.2) к лиганду (XV) сопровождается снижением констант устойчивости комплексов всех катионов, кроме самого объемистого из сравниваемых катионов — Ba^{2+} . Снижение констант устойчивости комплексов происходит также при увеличении длины пendantsной группы при переходе от (XXIII.3) к (XXIII.4). Удаление одной пendantsной группы в лиганде (XXVI) по сравнению с (XXIII.3) приводит к существенному снижению устойчивости комплексов. Значит, карбоксильные пendantsные группы принимают участие в координации [44]. Увеличение циклического фрагмента с одновременным включением в него еще одного донорного атома кислорода влечет уменьшение устойчивости комплексов лиганда (XXIII.3) с катионами малого ионного радиуса и увеличение устойчивости комплексов с катионами большего ионного радиуса по сравнению с лигандом (XXIII.2). Для катионов с ионным радиусом $>1,1$ Å и редкоземельных элементов более устойчивы комплексы лиганда (XXIII.3), для всех остальных — более устойчивы комплексы (XXIII.2) с меньшим циклическим фрагментом. Константы устойчивости комплексов РЗЭ с лигандом (XXIII.3) монотонно снижаются от Ce^{3+} до Lu^{3+} с уменьшением ионного радиуса этих катионов [39]. В отличие от этого, комплексообразование с ионами РЗЭ лиганда (XXIII.2) максимально на ионе Eu^{2+} [45]. Редкоземельные элементы большего и меньшего ионного радиуса образуют с этим лигандом менее стабильные комплексы.

Циклопendantsные лиганды на основе краун-полиазаполиэфиров проявляют интересные комплексообразующие свойства. Обычно комплексы Sr^{2+} с классическими комплексонами менее устойчивы, чем комплексы Ca^{2+} . Лиганды (XXIII.3) и (XXV) образуют с Ca^{2+} и Sr^{2+} комплексы практически одинаковой устойчивости, а лиганд (XXIII.4) эффективнее хелатирует Sr^{2+} , чем Ca^{2+} . Лиганд (XXV) показывает очень высокую разницу в константах устойчивости комплексов маленького иона Mg^{2+} и объемистого Ca^{2+} . Интересен факт, что Co^{2+} и Ni^{2+} образуют с лигандами

(XXIII.3), (XXV) и (XXIII.4) комплексы меньшей устойчивости, чем ионы щелочноземельных металлов (см. табл. 2), что также необычно для комплексонов линейного строения. Это может вызываться тем, что ионы переходных металлов имеют меньший ионный радиус, чем ионы щелочноземельных металлов. Константы устойчивости комплексов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} с лигандом (XXV) не зависят от ионного радиуса катиона.

Чанг с соавт. исследовал кинетику диссоциации комплексов лантанидов с лигандами (XXIII.2, 3) [46, 47]. Исследовано комплексообразование ионов РЗЭ с лигандами (XXVII), отличающимися размером циклического фрагмента [48]. Для (XXVII.4) значение $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов монотонно возрастает с уменьшением ионных радиусов от La^{3+} к Lu^{3+} . Увеличение цикла приводит к росту устойчивости комплексов РЗЭ с лигандами (XXVII.1–3), но переход от лиганда (XXVII.3) к (XXVII.4) не вызывает дальнейшего роста $K_{\text{уст}}$ комплексов РЗЭ.



(XXVII)

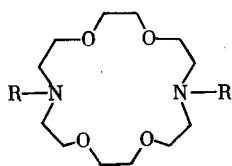
1. $n = 0$
2. $n = 1$
3. $n = 2$
4. $n = 3$

Методом РСА исследован комплекс иона Cu^{2+} с лигандом (XXIII.3) [49]. Найдено, что Cu^{2+} находится в плоскости квадрата, образуемого двумя атомами азота цикла и двумя атомами кислорода карбоксильных групп.

При контроле выведения из организма инкорпорированных ионов Pb^{2+} , важной для медиков характеристикой является фактор селективности лиганда по отношению к ионам Zn^{2+} и Ca^{2+} [50]:

$$\lg K_{\text{уст Pb}^{2+}} / \lg K_{\text{уст Zn}^{2+}} = \varphi_1 \text{ и } \lg K_{\text{уст Pb}^{2+}} / \lg K_{\text{уст Ca}^{2+}} = \varphi_2.$$

Например, для этилендиаминтетрацетата (ЭДТА) величина φ_1 равна всего 1,6. С целью получения реагента с высоким фактором селективности был синтезирован упомянутый выше лиганд (XXIII.5), содержащий в молекуле краун-диазаполиэфирный цикл и пendantsные α -пиридилметильные группы [43]. В табл. 3 приведены значения констант устойчивости для лигандов (XXVIII) с пятью различными пendantsными группами.



(XXVIII)

1. $\text{R} = \text{H}$; 2. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Me}$; 3. $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOH}$;
4. $\text{R} = \text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$; 5. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

Характерной особенностью этих лигандов является их способность эффективно хелатировать катионы большого ионного радиуса. Это приводит к очень высоким значениям φ_1 и φ_2 (в особенности, с пendantsом (4)). Константы устойчивости комплексов небольшого иона Zn^{2+} и объемистых Cd^{2+} и Pb^{2+} резко различаются.

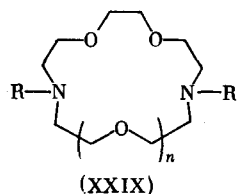
Преимущественное комплексообразование лигандов (XXVIII.1–5) с катионами большого ионного радиуса приводит к тому, что при группах 1, 2 и 4 эффективнее хелатируются ионы Sr^{2+} и Ba^{2+} по сравнению с Ca^{2+} ,

Значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов [ML] лигандов (XXVIII) с различными пендантными группами ($T=25^\circ\text{C}$)

Катион	1	2	3	4	5 *
Ca^{2+}	1,74	3,59	8,39	3,63	7,0
Sr^{2+}	2,60	4,05	8,29	4,87	—
Ba^{2+}	2,97	4,65	7,63	4,99	—
Ni^{2+}	—	—	7,39	8,80	—
Cu^{2+}	6,10	5,97	14,49	13,55	—
Zn^{2+}	3,10	3,00	8,42	6,96	16,3
Cd^{2+}	5,25	7,64	11,07	10,96	22,9
Pb^{2+}	6,80	8,57	13,55	11,67	26,1
La^{3+}	3,00	3,24	12,21	3,58	—

* Для лиганда (XXVIII.5) значения предсказаны авторами работы [43].

что необычно для классических комплексонов и важно в медицинских исследованиях.

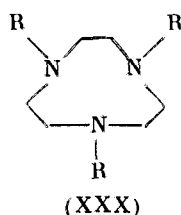


1. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_2\text{COOH}$, $n=2$
2. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}(\text{Me})\text{COOH}$, $n=2$
3. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_2\text{COOH}$, $n=1$
4. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_2\text{COOH}$, $n=2$

Кинетика взаимодействия иона Cu^{2+} с лигандами (XXIX.1–4) изучена в [52].

В. ЦИКЛОПЕНДАНТЫ – ПРОИЗВОДНЫЕ АЗОТИСТЫХ МАКРОЦИКЛОВ

1. Циклопептанды на основе 1,4,7-триазабициклопептана



1. $\text{R} = \text{H}$ [73]
2. $\text{R} = \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ [55, 56]
3. $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{PO}_3\text{H}_2$ [57]
4. $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOH}$ [6, 12]
5. $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{OH}$ [58]
6. $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ [59, 60]
7. $\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ [61]
8. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CHOH}$ [62]
9. $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ [63]
10. $\text{R} = \text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ [64–66]
11. $\text{R} = \text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ [90, 91]

Для (XXX.2) и (XXX.3) константы устойчивости комплексов определены для большого числа катионов, поэтому возможно количественное сравнение эффективности и селективности их комплексообразования.

2. Способ оценки эффективности и селективности лигандов

Количественная оценка комплексообразующей способности лигандов изложена в [67–69]. Эффективность – среднее значение величин $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов состава ML:

$$A = \left(\sum_1^n \lg K_j \right) / n.$$

За меру селективности действия лиганда принята средняя разность (по модулю) $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов ML для всех попарно взятых катионов:

$$S = \left[\sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n (|\lg K_i - \lg K_j|) \right] / n(n-1),$$

где n — число сравниваемых катионов. Простейший алгоритм вычисления следующий [68]:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \lg K_1 - \lg K_2 & & & & \\ \lg K_1 - \lg K_3 & \lg K_2 - \lg K_3 & & & \\ \lg K_1 - \lg K_4 & \lg K_2 - \lg K_4 & \lg K_3 - \lg K_4 & \dots & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \lg K_1 - \lg K_n & \lg K_2 - \lg K_n & \lg K_3 - \lg K_n & \dots & \lg K_{n-1} - \lg K_n \end{vmatrix}$$

Сумма абсолютных величин всех разностей в столбцах

$$\Delta = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n |\lg K_i - \lg K_j|, \quad S = 2\Delta / n(n-1).$$

В литературе приводятся и другие способы оценки селективности. В работах по криптатам и краун-полиэфирам иногда используется фактор селективности, представляющий собой отношение констант устойчивости комплексов двух катионов — K_1/K_2 [70–72]. При этом, естественно, сравниваются только два катиона, выбор их произволен. В работе [72] селективность действия лигандов оценивается отношением констант устойчивости комплексов щелочного металла для ионов NH_4^+ и K^+ . При рассмотрении только двух катионов с константами устойчивости K_1 и K_2 последняя формула преобразуется к виду:

$$S = \lg (K_1/K_2).$$

Разумеется, величины A и S существенно зависят от набора (базы) сравниваемых катионов, поэтому использовать их в качестве характеристики комплексообразующей способности лиганда можно лишь для одинаковой базы катионов. Это необходимо учитывать при оценке эффективности и селективности рассчитанных по справочным данным [73].

3. Эффективность и селективность комплексонов производных триазаациклонона

В табл. 4 приведены значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов, A и S комплексообразования лигандов (XXX.2), (XXX.3) и (I). Для остальных лигандов формулы (XXX) величины констант устойчивости комплексов с приведенными катионами в воде не определялись.

Селективность действия комплексонов (I), (XXX.2) и (XXX.3) объяснена с помощью представления о пространственном соответствии лигандного контура (в энергетически выгодной конформации) стереохимическим требованиям катиона [1, 57]. При координации катион металла попадает в формируемую лигандом полость, как в корзинку, дном которой служит азотистый гетероцикл, а стенками — пendantsкие группы. По-

Значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов [ML] и величин A и S

Катион	(XXX.2)	(XXX.3)	(I)	Катион A, S	(XXX.2)	(XXX.3)	(I)
Be ²⁺	11,5	13,4	—	Zn ²⁺ *	24,9	17,00	18,3
Mg ²⁺ *	11,01	6,10	9,69	Cd ²⁺ *	19,7	15,83	16,0
Ca ²⁺ *	6,38	<1	8,92	Hg ²⁺ *	23,0	—	—
Sr ²⁺ *	5,34	<1	6,83	Pb ²⁺ *	22,1	См. *	16,6
Ba ²⁺ *	4,37	<1	5,10	Fe ³⁺ *	29,6	—	—
Mn ²⁺ *	16,6	12,77	14,3	La ³⁺ *	14,3	—	—
Co ²⁺ *	19,7	13,38	17,5	A **	6,8	—	7,6
Ni ²⁺ *	19,4	9,20	—	S **	3,5	—	2,6
Cu ²⁺ *	21,3	21,3	19,8	A ***	20,4	16,1	17,2
				S ***	3,6	4,1	2,7

* Нерастворимый в воде комплекс.

** Для базы катионов: Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺.*** Для базы катионов: Mg²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺.

меститься в полости корзинки может лишь катион подходящего ионного радиуса, этим и определяется наблюдаемая селективность комплексобразования данных лигандов. Существование структуры корзинки было подтверждено данными РСА комплекса (XXX.2) с ионом Fe³⁺, имеющим очень высокую устойчивость ($\lg K_{\text{уст}}=29,6$ [56]). Fe³⁺ (ионный радиус $r=0,64$ А) в комплексе состава [FeH₃L]⁰ действительно находится в полости этого лиганда, как в корзинке [74].

Комплексон (XXX.2) селективен при прочих равных условиях к катионам малого ионного радиуса⁴ — Mg²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, с которыми он образует устойчивые комплексы. При переходе к катионам большего ионного радиуса — Ca²⁺, Cd²⁺, La³⁺ — устойчивость комплексов уменьшается на много порядков [56]. Он показывает большую разницу в величинах $K_{\text{уст}}$ комплексов Mg²⁺ и Ca²⁺. Обычно комплексы Ca²⁺ более устойчивы, чем комплексы Mg²⁺ с небольшим различием в значениях их констант устойчивости. Редко встречаются случаи, когда комплексонат Mg²⁺ устойчивее комплексоната Ca²⁺, а их константы устойчивости различаются в пределах одного — двух порядков. И только N-окись нитрилотриметилфосфоновой кислоты эффективнее хелатирует ион Mg²⁺, разность величин $K_{\text{уст}}$ при этом составляет 2,6 лог. ед. [76]. Различие же около 5 порядков, наблюдаемое для (XXX.2), беспрецедентно. Также он показывает самую высокую из всех комплексонов разность констант устойчивости комплексов Zn²⁺ и Cd²⁺ [73].

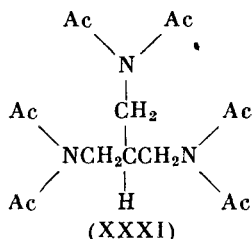
Катионы большого ионного радиуса образуют достаточно прочные комплексонаты с кислотой (XXX.2). Расчет методом молекулярной механики показал, что для этого лиганда возможна еще одна низкоэнергетическая конформация: «ковш», при которой две пendantsные группы как бы продолжают формировать внутреннюю полость лиганда, а одна откинута подобно ручке ковша. Полость ковша больше и может принять крупные катионы, заняв при этом 5 их координационных мест. Если для катиона характерна октаэдрическая координация, то шестое место занимает прочим однодентантным лигандом.

Ион Cu²⁺ также небольшого радиуса, но он склонен к пентакоординации и образует с (XXX.2) комплекс в виде ковша (данные РСА).

Величину полости корзинки комплексона, в которую попадает катион металла, можно варьировать либо изменением размера циклического фрагмента, либо изменением длины пendantsных групп. Для изучения этого эффекта был синтезирован комплексон (XXX.3) с диоксифосфорилэтиль-

⁴ Величины ионных радиусов приведены в [75].

ными пendantsными группами, в молекуле которого атомы азота и фосфора разделены этиленовыми мостиками. Эффективность комплексообразования этого комплексона ниже, чем (XXX.2). Это, видимо, связано с меньшей устойчивостью шестичленных хелатных циклов, образуемых его пendantsными группами по сравнению с пятичленными, образуемыми диоксифосфорилметильными пendantsными группами комплексона (XXX.2). Однако для катиона меди, требующего лигандного контура в виде тетрагональной пирамиды, константы устойчивости у обоих комплексонов равны (см. табл. 4). Селективность действия нового циклопеданта по отношению ко второй группе катионов выше, чем у кислоты (XXX.2). Комплексоны (XXX.2) и (XXX.3) имеют одинаковый набор донорных центров, поэтому различия в комплексообразовании с разными ПМ нельзя объяснить неодинаковостью энергии ковалентного связывания. Значит главенствующая роль принадлежит пространственному фактору. Очень велика разность в устойчивости комплексов Co^{2+} и Ni^{2+} с (XXX.3). Обычно комплексы Ni^{2+} несколько устойчивее комплексов Co^{2+} и имеют небольшую разность констант устойчивости [73]. Максимальную разность величин $K_{\text{уст}}$ этих катионов показывает комплексон (XXXI): $\lg K_{\text{уст}} [\text{CoL}] = 13,8$; $\lg K_{\text{уст}} [\text{NiL}] = 18,0$ [77]. Комплексон (XXX.3) дает такую же разность констант устойчивости, но для него комплекс Co^{2+} устойчивее комплекса Ni^{2+} .



Удлинение цепочки, связывающей атомы азота и фосфора в (XXX.3), увеличивает размер корзинки, ответственной за селективность комплексообразования, по сравнению с комплексоном (XXX.2). Наиболее характерный для Co^{2+} октаэдр требует большего объема полости, чем тетраэдр, характерный для Ni^{2+} (при почти одинаковых ионных радиусах). В результате комплексон (XXX.3) лучше соответствует иону Co^{2+} , чем Ni^{2+} , и это различие приводит к наблюдаемой селективности действия. С ионом Mg^{2+} комплексон (XXX.3) образует много менее устойчивый хелат, чем (XXX.2); Mg^{2+} слишком мал для полости лиганда (XXX.3). Ион Ca^{2+} , напротив, видимо, слишком велик для корзинки этого лиганда, не говоря уже о более объемистых ионах Sr^{2+} и Ba^{2+} (связывание здесь, несомненно, ионное). Для (XXX.2) константы устойчивости комплексов Co^{2+} и Cd^{2+} не различались, а для нового комплексона комплекс более объемистого иона Cd^{2+} заметно стабильнее комплекса Co^{2+} (см. табл. 4). Разность констант устойчивости небольшого иона Zn^{2+} и большого Cd^{2+} для (XXX.2) очень велика, а для (XXX.5) гораздо меньше. Объемистый ион Mn^{2+} образует более устойчивый комплекс, чем Ni^{2+} ; это приводит к нарушению ряда Ирвинга — Вильямса [78], характерного для традиционных комплексонов. Отсюда видно, что размер корзинки комплексона (XXX.3) несколько больше, чем (XXX.2).

Авторы работы [58], исследовавшие комплексообразование лигандов (XXX.1) и (XXX.3) с ионами Cu^{2+} и Zn^{2+} в воде, указывают, что обычно гидроксипропиловые заместители, хотя и не участвуют в координации, но за счет своего электронного и стерического влияний снижают комплексообразующую способность аминов. Поскольку в случае лиганда (XXX.5) образуются комплексы, не уступающие по устойчивости комплексу сво-

Таблица 5

Термодинамические параметры комплексообразования
комплексона (I) с некоторыми катионами ($T=25^\circ\text{C}$)

Катион	$\lg K_{\text{уст}}$	ΔH° , ккал/моль	ΔS° , ккал/(моль·К)
Mg^{2+}	9,69	+0,4	45
Ca^{2+}	8,92	-5,9	21
Sr^{2+}	6,83	-2,1	24
Ba^{2+}	5,10	-1,38	18,6
Cu^{2+}	21,63	-13,4	54

Таблица 6

Параметры кристаллических решеток комплексов
лиганда (I) с некоторыми катионами по данным РСА
[84, 86]

Катион	φ (схема 1), град	Средняя длина связи, Å	
		M—N	M—O
Ni^{3+}	53,1	1,93	1,91
Ni^{2+}	48,0	2,04	2,08
Cr^{3+}	49,0	2,06	1,96
Cu^{2+}	26,6	2,12	2,07
Fe^{3+}	25,0	2,18	1,96

бодного амина (XXX.1), следует заключить, что вопрос об участии гидроксэтильных пendants групп в координации с катионами остается открытым.

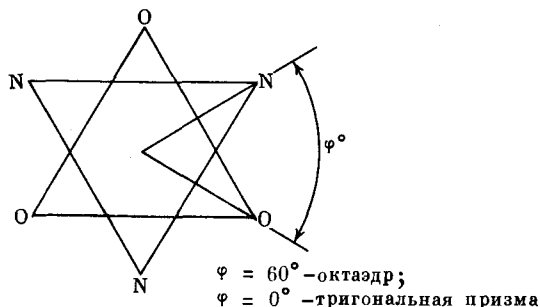
Термодинамика комплексообразования комплексона (I) с ионами Mg^{2+} , ЩЗЭ и Cu^{2+} исследована в [81] (табл. 5).

Большая устойчивость комплекса (I) с Mg^{2+} по сравнению с Ca^{2+} обусловлена чисто энтропийным фактором. Можно думать, что и для комплексона (XXX.2) большая устойчивость комплекса Mg^{2+} по сравнению с Ca^{2+} вызвана также энтропийным фактором, когда конформация свободного лиганда идеально подходит для координации небольшого иона Mg^{2+} .

По данным РСА, комплексы лиганда (I) имеют конформацию корзинки, дном которой служит 1,4,7-триазациклононан, а стенками — пendants карбоксильные группы.

В 1982 г. Вигхарт с сотр. получил большую серию комплексов состава $[\text{M}^{\text{III}}\text{L}]$ и $\text{Na}[\text{M}^{\text{II}}\text{L}]$, где $\text{L}=(\text{I})$, $\text{M}^{\text{III}}=\text{Al}^{3+}$, Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} и Co^{3+} ; $\text{M}^{\text{II}}=\text{Mn}^{2+}$, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} [84]. В этой же работе авторы провели РСА комплексов $[\text{Cr}^{3+}\text{L}]$, $[\text{Fe}^{3+}\text{L}]$, $\text{Na}[\text{Cu}^{2+}\text{L}]2\text{NaBr}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Показано, что лишь в комплексе с VO^{2+} лиганд (I) пятидентатен (в координации не участвует одна карбоксильная группа). Во всех остальных комплексах в координации участвуют все донорные атомы лиганда (схема 1)

Схема 1

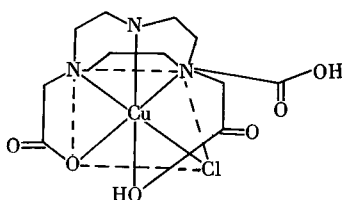


В дальнейшем был проведен PCA комплексов (I) с ионами Ni^{2+} и Ni^{3+} [86]. Взаимодействие (I) с Ni^{2+} происходит даже в разбавленной HNO_3 . Из этого раствора был выделен комплекс $[\text{NiL}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (кристаллический), PCA которого показал, что все атомы азота и кислорода карбоксильных групп координированы к иону Ni^{2+} , а ион гидроксония отделен от комплексного аниона. Голубой комплекс $[\text{Ni}^{2+}\text{L}]\text{H}_3\text{O}$ в разбавленной HNO_3 переходит в розовый комплекс трехвалентного никеля $[\text{Ni}^{3+}\text{L}]$ (табл. 6).

Таким образом, геометрия комплексов Ni^{3+} и Cr^{3+} с (I) ближе к тетраэдру, а геометрия комплексов лиганда (I) с ионами Cu^{2+} и Fe^{3+} ближе к тригональной призме. Протонированный комплекс $[\text{CuCHLH}_2]$ имеет конформацию ковша [87].

Одна протонированная пendentная группа лиганда (I) отвернута в сторону. В экваториальной плоскости к иону Cu^{2+} координированы два атома азота, один атом хлора и один атом кислорода депротонированной карбоксильной группы (схема 2).

Схема 2



В аксиальной позиции с более длинными связями находятся атом азота цикла и атом кислорода одной из протонированных карбоксильных групп. Такое строение комплекса Cu^{2+} с комплексом (I) может вызываться стерическими препятствиями, возникающими при координации к иону Cu^{2+} фрагмента 1,4,7-триазабициклонона. Так, методом PCA было установлено [88, 89], что в комплексах (XXX) с CuCl_2 и CuBr_2 в экваториальной плоскости расположены 2 атома азота и 2 атома галогена, а пятую аксиальную позицию занимает третий атом азота с большей длиной координационной связи. По данным PCA, в комплексе $[\text{CoL}](\text{ClO}_4)_3$ с лигандом (XXX.6) ион Co^{3+} находится в плоскости лиганда, как в корзинке, основанием которой служит азотистый трицикл, а стенами — пendentные этиламиногруппы [59]. Комплексы Co^{3+} и Ni^{2+} состава $[\text{CoL}]\text{Br}_3$ и $[\text{NiL}]\text{Br}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ с лигандом (XXX.7), содержащим в молекуле пendentные пропиламиногруппы, имеют (по данным PCA) строение правильных октаэдров [61].

Вигхарт с сотр. синтезировал большое число комплексов лиганда (XXX.14) с ИМ, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} [90]. Проведен PCA комплексов $[\text{NiL}](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{MnL}](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{PdL}](\text{PF}_6)_2$ и $[\text{FeL}](\text{ClO}_4)_2$ с этим лигандом [90, 91]. Комплексы ионов Mn^{2+} , Fe^{2+} и Ni^{2+} с (XXX.14) координированы тремя атомами азота цикла и тремя атомами азота α -пиридилметильных пendentных групп; ион Pd^{2+} пятикоординирован: одна пendentная группа не участвует в хелатировании.

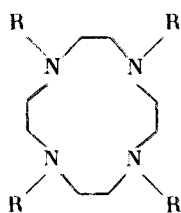
В комплексе состава $\text{Na}[\text{NiL}\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I=XXX.9) ион Ni^{2+} имеет искаженно-октаэдрическое строение: в плоскости квадрата находятся 3 атома азота цикла и атом кислорода группы $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$, аксиальные позиции заняты второй группой $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ и молекулой воды. Одна пendentная группа не координирована к Ni^{2+} . Комплекс иона меди состава $\text{Na}[\text{CuL}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — искаженная пирамида, в основании находятся два атома азота цикла и два атома кислорода групп $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$, в вершине пирамиды — третий атом азота, связанный с некоординированной к Cu^{2+} пendentной группой [63]. Протонированный комплекс (XXX.2) состава

$[\text{CuH}_4\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, по данным РСА [92], имеет такое же строение, как и комплекс Cu^{2+} с лигандом (XXX.9). В основании квадратной пирамиды находятся два атома азота и два атома кислорода групп $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}^-$, в апикальной позиции — третий атом азота цикла, связанный с протонированной пendantsкой группой. Как видно, для протонированных комплексов лигандов (I) и (XXX.2) и комплекса (XXX.9) с ионом Cu^{2+} характерна конформация ковша, при которой одна пendantsкая группа этих комплексов откинута в сторону и не участвует в хелатировании.

Координация 1,4,7-триазаациклонона с ионом Cu^{2+} происходит, как правило, таким образом. В экваториальной плоскости располагаются два атома азота циклического фрагмента, а третий атом азота занимает апикальную позицию. Координация всех трех атомов азота цикла в одной плоскости, видимо, встречает стерические препятствия и не имеет места.

4. Циклопанданты на основе циклена

Известны следующие циклопандантные комплексоны, содержащие в молекуле фрагмент 1,4,7,10-тетраазаациклодекана (циклена):



(XXXII)

1. $\text{R} = \text{H}$ [73];
2. $\text{R} = \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ [67];
3. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ [93];
4. $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOH}$ [94, 95];
5. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ [96, 97];
6. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ [149].

Для комплексона (XXX.2) с девятичленным циклом наблюдалось образование более устойчивых комплексов с катионами небольшого ионного радиуса. В (XXXII.2) размер циклического фрагмента больше, поэтому можно ожидать сдвига максимальной эффективности комплексообразования в сторону катионов с большим ионным радиусом. Действительно, общая тенденция в комплексообразующей способности этого комплексона — образование устойчивых хелатов с катионами относительно большого размера. В отличие от (XXX.2) соединение (XXXII.2) дает более устойчивый комплекс с Ca^{2+} , чем с Mg^{2+} . Для катионов с ионным радиусом, меньшим 0,7 Å, более устойчивы комплексы лиганда (XXX.2), ионы с ионным радиусом 0,7–0,8 Å образуют комплексы примерно одинаковой устойчивости, а катионы большего размера образуют более прочные комплексы с (XXXII.2) (табл. 7). Исключение составляет ион Cu^{2+} (небольшого размера), дающий весьма устойчивый комплекс с этим комплексом.

Все циклопандантные фосфорорганические комплексоны, имеющие в молекуле фрагмент тетраазамина — циклена и 1,5,8,12-тетраазаациклотетрадекана (циклама) — образуют с ионом Cu^{2+} особо прочные комплексы, возможно, при квадратной координации с четырьмя атомами азота цикла. К таким высоким величинам констант устойчивости комплексов с Cu^{2+} , видимо, приводит одновременное присутствие в молекулах этих комплексонов циклического фрагмента тетраамина и пendantsких алкилфосфоновых групп, так как карбоксилсодержащие аналоги — лиганды (II) и (IV) — дают с ионом Cu^{2+} комплексы с $\lg K_{\text{уст}}$ соответственно 19,0 и 18,6 [94]. Незамещенные циклен и циклам образуют с Cu^{2+} комплексы с $\lg K_{\text{уст}}$, равными соответственно 23,3 и 26,5 [96], т. е. пendantsкие As^- группы как бы мешают координации. Комплекс (XXXII.2) с объемистым ионом La^{3+} намного превосходит по устойчивости комплекс его с комплексом (XXX.2). Возможно, этому способствует реализация координационного числа 8, свойственного La^{3+} . По-видимому, лиганд (XXXII.2)

Значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов [ML] циклопентантных комплексонов и ЭДТА, А и S

Катион, А, S	(XXXII.2)	(XXXII.3)	(II)	ЭДТА
Be ²⁺	—	15,9	13,6	9,2
Mg ²⁺	7,3	<2	11,0	8,8
Ca ²⁺	10,3	<2	15,9	10,6
Sr ²⁺	9,8	<1	12,8	8,7
Ba ²⁺	8,8	<1	11,3	7,8
Mn ²⁺	16,9	12,4	17,8	13,8
Co ²⁺	20,8	14,8	18,4	16,3
Ni ²⁺	19,0	12,0	17,3	18,5
Cu ²⁺	25,4	27,1	19,0	18,7
Zn ²⁺	24,8	24,6	18,9	16,4
Cd ²⁺	22,9	20,8	19,0	16,4
Hg ²⁺	25,1	29,6	—	21,5
Pb ²⁺	23,3	16,3	19,9	17,9
A *	9,0	—	12,8	9,0
S *	1,7	—	2,7	1,6
A **	21,9	18,3	18,6	17,0
S **	3,8	7,0	1,0	2,0

* Для базы катионов: Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺.** Для базы катионов: Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺.

имеет большой размер полости, что приводит к увеличению расстояния металл — азот при расположении катиона над плоскостью атомов азота (внутри плоскости катионы не помещаются). Отсюда его способность к образованию высокопрочных комплексов с такими катионами, как Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, La³⁺.

Константы устойчивости комплексов Zn²⁺, Cd²⁺ и Hg²⁺ комплексона (XXXII.3) с этиленфосфоновыми пendantsкими группами значительно отличаются от констант устойчивости комплексов Mn²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺ того же комплексона. Такого большого различия не дает ни один из известных комплексонов [73]. Этот лиганд образует самый устойчивый среди всех циклопентантных фосфорорганических комплексонов комплекс с ионом Cu²⁺. Он не образует комплексов с Mg²⁺ и щелочноземельными элементами, тогда как фосфорорганические комплексоны линейного строения с числом фосфоновых групп в молекуле 4 и более образуют с Mg²⁺ и Ca²⁺ довольно устойчивые комплексы [98]. Комплексон (XXXII.3) дает самый устойчивый из известных комплексов с ионом Hg²⁺. По селективности комплексообразования он значительно превосходит все изученные ранее комплексоны (см. табл. 7).

Сравнение комплексообразующей способности лигандов (XXX.2), (XXX.3), (XXXII.2, 3) и др. показывает, что вопрос об участии стерического фактора при хелатировании различных катионов достаточно сложен: он не сводится только к влиянию ионного радиуса катиона и проявляется на фоне влияния электронных факторов. Так, лиганд (XXX.3) показывает очень высокую разницу в константах устойчивости комплексов близких по размерам ионов Co²⁺ и Ni²⁺ [75], но различаются по устойчивости образуемых ими полиэдров (октаэдр, тетраэдр, плоский квадрат). Комплексон (XXXII.3) образует высокоустойчивый комплекс с Zn²⁺ — более устойчивый, чем с Co²⁺ и Ni²⁺, причем все три обладают близкими ионными радиусами. А с большими катионами Hg²⁺ и Pb²⁺, резко превосходящими по размеру Zn²⁺, лиганд (XXXII.3) (как, впрочем, и (XXXII.2)) дает высокопрочные комплексы, особенно с ионом Hg²⁺ ($\lg K_{\text{уст}}=29,6$).

При координации комплексонов (XXX.3) и (XXXII.3) основное зна-

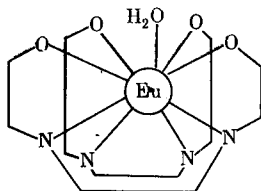
Значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов [ML]
($T=20^\circ\text{C}$, $\mu=1,0$, NaCl)

Катион	(II)	ЭДТА	ДТПА
Eu^{3+}	28,2	17,3	22,4
Tb^{3+}	28,6	17,9	22,7
Lu^{3+}	29,2	19,8	22,4

чение имеет энергия ковалентного связывания катиона металла с донорными центрами лиганда, которая, конечно, сильно зависит от природы катиона. Кроме этого, сильное влияние оказывает и строение координационного полиэдра катиона. Лиганды с диоксифосфорилэтильными пентадантными группами, видимо, могут подстраиваться под стехиометрические требования определенных катионов, что и вносит свой вклад в наблюдаемую высокую селективность этих комплексонов. Энергия связывания, по-видимому, в основном и обуславливает очень высокую разность констант устойчивости комплексов лигандов (XXX.3) и (XXXII.3) с ионом Cu^{2+} по сравнению с другими переходными металлами, имеющими близкие ионные радиусы.

Карбоксилсодержащий циклопентадантный комплексон (II) превосходит по эффективности и селективности взаимодействия с ионом Mg^{2+} и щелочноземельными элементами фосфорорганические комплексоны, но значительно уступает в селективности комплексообразования с ПМ, Cd^{2+} , Pb^{2+} не только фосфорорганическим комплексонам, но и ЭДТА — комплексону линейного строения (см. табл. 7). В отличие от фосфорорганических циклопентадантных комплексонов, производных циклена, кислота (II) образует высокопрочные растворимые в воде комплексы с РЗЭ. В табл. 8 приведены константы устойчивости комплексов (II) с ионами РЗЭ, а также ЭДТА и диэтилентриаминпентауксусной кислотой (ДТПА) [99, 100].

Методами РСА и ПМР [101] исследован комплекс (II) с ионом Eu^{3+} состава $\text{Na}[\text{Eu}^{3+}\text{L}\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в котором Eu^{3+} девятикоординирован: 4 координационных связи от атомов азота, лежащих в основании призмы со средней длиной 2,71 Å, 4 — от атомов кислорода карбоксильных групп со средней длиной 2,34 Å и одна связь с молекулой воды с длиной 2,48 Å. Ион Eu^{3+} находится в корзинке из восьми донорных атомов лиганда (II). Длины связей больше, чем в комплексах других лигандов с ПМ.



Авторы работы [101] называют такой координационный полиэдр искаженной квадратной антипризмой. Методами ИК- и видимой спектроскопии исследованы комплексы следующего состава: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})]$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L})]$, $\text{M}[\text{Cu}(\text{L})]$ и $\text{M}[\text{Ni}(\text{L})]$ ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}) [102]. В этой же работе проведен РСА двух первых комплексов. Показано, что они имеют октаэдрическое строение. В вершинах плоского квадрата находятся два атома азота и два атома кислорода карбоксильных групп; на оси, перпендикулярной плоскости квадрата, расположены два атома азота цикла. Две протонированные группы CH_2COOH не участвуют в координа-

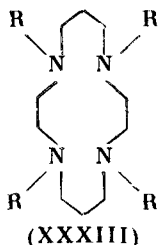
дии. Проведен PCA комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [103]. Два иона Cu^{2+} в этом комплексе имеют различную координационную сферу. Один из них координирован так же, как и в мономерном комплексе $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})]$: в вершинах плоского квадрата — два атома азота и два атома кислорода. На оси, перпендикулярной плоскости квадрата, находятся два атома азота лиганда (II). Второй ион Cu^{2+} имеет квадратно-пирамидальное окружение — в основании пирамиды лежат четыре атома кислорода групп CH_2COO^- , в вершине пирамиды находится молекула воды.

Комплексон (II) является лучшим сдвигающим реагентом среди лигандов (I), (IV) и др., использующихся для количественного определения Eu^{3+} методом ЯМР в воде [104, 105]. В [106] изучена кинетика взаимодействия (II) с Mg^{2+} , ЩЗЭ , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} в воде в широком диапазоне pH.

Проведен PCA комплексов $[2\text{Li}(\text{L})] \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Na}(\text{L})] \cdot \text{CNS}$, $[\text{K}(\text{L})] \cdot \text{SCN}$ и $[(\text{L})\text{H}_2\text{O}]$ с лигандом (XXXII.5) [107]. В координации с этими катионами участвуют 4 атома азота циклена и пendantsкие гидроксипентильные группы: для Li^+ одна, для Na^+ три и для K^+ все четыре. В моногидрате этого лиганда молекула воды связана с двумя атомами азота цикла и двумя атомами кислорода пendantsких групп.

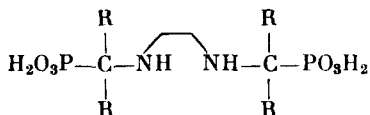
5. Циклопентаденты на основе циклама

Известны следующие лиганды, имеющие в молекуле фрагмент 1,5,8,12-тетраазаациклотетрадекана (циклама):



1. $\text{R} = \text{H}$ [73]; 2. $\text{R} = \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ [69]; 3. $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOH}$ [94]; 4. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ [108]; 5. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ [109–114]; 6. $\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ [112]; 7. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ [113]; 8. $\text{R} = \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{C}_6\text{H}_4$ [114, 115]; 9. $\text{R} = \text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ [116]; 10. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ [116].

Комплексон (XXXIII.2) на основе циклама значительно уступает по эффективности комплексообразования аналогичному комплексопу (XXXII.2) на основе циклена. Со всеми катионами (кроме Cu^{2+}) наблюдается резкое снижение констант устойчивости комплексов. Такое же снижение устойчивости комплексов наблюдается и у карбоксилсодержащих комплексонов при переходе от комплексона (II) к (IV) [94]. Видимо, причина снижения констант устойчивости комплексонов в обоих случаях связана с размером и конформациями тетраазаациклов. Можно думать, что циклический фрагмент комплексонов (XXXIII.2) и (IV) (циклам) является конформационно более гибким, чем фрагмент циклена. Если сравнить константы устойчивости комплексов ML комплексона (XXXIII.2) и этилендиамин-N,N'-диметилфосфоновой кислоты (ЭДМФ) [117] (табл. 9), которая представляет собой ациклический фрагмент комплексона (XXXIII.2), то нетрудно увидеть синхронное изменение этих величин (за исключением $K_{\text{уст}}$ комплексов Cu^{2+}). Но ЭДМФ — комплексон высокой гибкости



$\text{R} = \text{H}$ (ЭДМФ), $\text{R} = \text{Me}$ (ЭДИФ),

где ЭДИФ — этилендиамин-N,N'-диизопропилфосфоновая кислота.

Таблица 9

Значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов [ML] некоторых катионов

Катион	(XXXIII.2)	ЭДМФ
Mn ²⁺	10,8	7,55
Co ²⁺	15,3	10,8
Ni ²⁺	15,6	12,0
Zn ²⁺	17,6	12,0
Cd ²⁺	16,7	10,9
Cu ²⁺	26,6	18,6
Катионы щелочноземельных металлов	<2	<2

Таблица 10

Значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов [ML] соединений (XXX.2), (IV) и (XXXII.4)

Катион, A, S	(XXXIII.2)	(IV)	(XXXII.4)
Mg ²⁺	<2	3,0	1,86
Ca ²⁺	<2	9,5	—
Sr ²⁺	<2	6,2	—
Ba ²⁺	<2	4,3	—
Mn ²⁺	10,8	11,2	—
Co ²⁺	15,3	15,0	6,10
Ni ²⁺	15,6	15,3	7,31
Cu ²⁺	26,6	18,6	15,69
Zn ²⁺	17,6	15,8	6,43
Cd ²⁺	16,7	15,5	9,38
Hg ²⁺	—	—	17,94
Pb ²⁺	15,5	14,7	6,28
A *	16,9	14,7	—
S *	5,1	2,4	—
A **	17,9	15,8	8,53
S **	4,3	1,5	3,88

* Для базы катионов: Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺.

** Для базы катионов: Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺.

Наблюдаемое снижение величин констант устойчивости комплексов, по-видимому, энтропийного происхождения.

Комплекс (XXXIII.2) образует близкие по устойчивости комплексы со всеми исследованными катионами (табл. 10). Видимо, размер циклического фрагмента этого лиганда достаточно велик и цикл достаточно гибок, чтобы удовлетворить стерические требования любого катиона, что и определяет отсутствие селективности действия.

Селективность комплексообразования по отношению к иону меди (Cu²⁺) можно оценить по разности

$$\Delta \lg K_{\text{уст}} = \lg K_{\text{уст}}(\text{Cu}^{2+}) - \lg K_{\text{уст}}(\text{Ni}^{2+}).$$

В табл. 11 приведены эти величины для циклопендантных фосфорорганических комплексонов и для лучших в этом отношении циклопендантов (XXXII.4) [108], а также для линейного комплексона ЭДИФ [117].

Как следует из приведенных данных, лиганд (XXXIII.2) и особенно (XXX.3) и (XXXII.3) значительно превосходят другие по эффективности (A) и селективности (S) связывания иона Cu²⁺.

Значения $\lg K_{уст}$ и $\Delta \lg K_{уст}$ комплексов $[ML]$ Cu^{2+} и Ni^{2+}

Катион, $\Delta \lg K_{уст}$	(XXX.2)	(XXXII.2)	(XXXIII.2)	(XXXII.3)	(XXX.3)	(XXXIII.4)	ЭДИФ
Cu^{2+}	21,3	25,4	26,6	27,1	21,3	15,69	20,35
Ni^{2+}	19,4	19,0	15,6	12,0	9,2	7,31	11,13
$\Delta \lg K_{уст}$	1,9	6,4	11,0	15,1	12,1	8,38	9,22

Исследованы комплексы лиганда (IV) состава $[Mn_2L]$ ($M=Ni^{2+}, Cu^{2+}$ и Zn^{2+}) [102]. РСА биядерного комплекса $[Cu_2(L)] \cdot 6H_2O$ показывает, что оба иона Cu^{2+} имеют квадратно-пирамидальную конформацию. В основании пирамиды находятся два атома азота и два атома кислорода группы COO^- . В вершине пирамиды расположены для одного иона Cu^{2+} молекула воды, для другого — группа COO^- . Карбоксилсодержащие циклопанданты (II) и (IV) в отличие от своих фосфорных аналогов образуют растворимые в воде комплексы с РЗЭ. Величины $K_{уст}$ этих комплексов возрастают от 14,5 (Nd^{3+}) до 16,6 (Yb^{3+}) [99]. Установлено, что комплексы $[ML]^-$, где $M=Tb^{3+}, Yb^{3+}, Pr^{3+}$ и Lu^{3+} , $L=(IV)$ конформационно очень жесткие [119].

Хей с сотр. [108] исследовал комплексообразование лиганда (XXXIII.4) (табл. 10) с ионами Cu^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} . Величины $\lg K_{уст}$ комплексов хорошо согласуются с найденными ранее [118]. РСА комплекса этого лиганда с ионом Ni^{2+} показывает, что окружение Ni^{2+} — почти правильный октаэдр. По вершинам квадрата расположено четыре атома азота цикла, в перпендикулярной позиции — атомы кислорода группы CH_2CH_2OH . Одна пendentная группа в комплексе с Ni^{2+} депротонирована.

Лиганд (XXXIII.5) имеет в молекуле 8 донорных мест и образует, как правило, биядерные комплексы $[M_2L]$. Найдены константы протонирования этого лиганда и константы устойчивости комплексов иона Cu^{2+} составов $[CuH_2L]^{4+}$ и $[Cu_2L]^{4+}$ ($T=25^\circ$, $\mu=0,5$, $0,5$ M $NaNO_3$) [120].

В работе [110] проведен РСА комплекса состава $[Cu_2L(ClO_4)_2] \cdot (ClO_4)_2$. Окружение обоих ионов Cu^{2+} квадратно-пирамидальное. В основании пирамиды лежат четыре атома азота, в апикальной позиции — атом кислорода группы ClO_4^- с большей длиной связи. Комплекс такого же строения с лигандом (XXXIII.5) образует и ион Ni^{2+} — $[Ni_2L(ClO_4)_2] \cdot (ClO_4)_2$ [111]. Комплекс $[Cu_2L] \cdot Br(ClO_4)_3$ имеет цепочечное строение и атом брома служит мостиком между ионами Cu^{2+} , имеющими квадратно-пирамидальное строение за счет координации с двумя атомами азота цикла и двумя атомами азота пendentных аминоэтильных групп. Атом галогена способен, находясь в вершине, дотраивать структуру квадратной пирамиды в комплексах Cu^{2+} цепочечного строения. Найдены константы присоединения иона галогенида к комплексу $[Cu_2L]$ [112, 120]

$[Cu_2L]^{4+} + X^- = [Cu_2LX]^{3+}$, $K_{уст} = [Cu_2LX]^{3+} / [Cu_2L]^{4+} [X^-]$,
которые для ионов F^- , Cl^- , Br^- , N_3^- , CN^- , OH^- и I^- составляют 2,6–5,1.

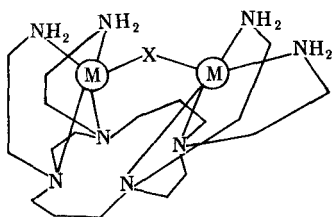
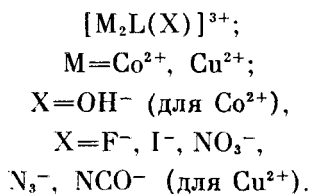


Схема 3

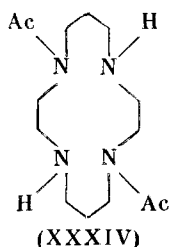


По данным РСА, комплексы Cu^{2+} [121] и Co^{2+} [122] с лигандом (XXXIII.5) состава $[\text{M}_2\text{L}(\text{X})] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ такого строения, при котором каждый ион металла имеет квадратно-пирамидальное окружение (схема 3). В основании этой пирамиды расположены 2 атома азота цикла и 2 атома азота пendentных этиламиногрупп в вершине пирамиды — анион X^- — общий для обоих атомов металла.

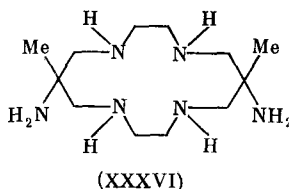
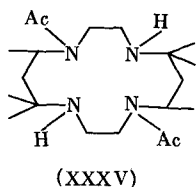
Проведен РСА комплекса $[\text{Ni}_2\text{LCl}] \cdot \text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [109]. В этом комплексе ионы Ni^{2+} не равноценны. Один имеет плоско-квадратную координацию с двумя атомами азота от цикла и двумя от пendentных аминоэтильных групп. Второй ион Ni^{2+} в комплексе имеет квадратно-пирамидальное окружение с ионом Cl^- в апикальной позиции.

Удлинение пendentных групп приводит к изменению комплексобразования. Так, комплекс (XXXIII.6) с Ni^{2+} имеет квадратно-пирамидальное строение; в основании пирамиды лежат четыре атома азота цикла, в апикальной позиции — NH_2 — от пendentной аминопропильной группы [112].

Хей и Бэмби [113] синтезировали и исследовали комплекс иона Cu^{2+} с лигандом (XXXIII.7). В комплексе $[\text{CuL}(\text{NCS})] \cdot (\text{NCS})$ ион Cu^{2+} имеет квадратно-пирамидальное окружение. В плоскости пирамиды находятся четыре атома цикла, в апикальной позиции — группа NCS . Пendentные цианоэтильные группы не участвуют в координации. Для лиганда (XXXIII.8) получены и исследованы методом РСА комплексы состава $[\text{Cu}_2\text{LBr}_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ [123] и $[\text{Ru}(\text{HL})] \cdot (\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [124]. В первом комплексе ион Cu^{2+} координирован двумя атомами азота пendentных α -пиридилметильных групп и атомом брома, находящимся на оси, перпендикулярной плоскости квадрата, в вершинах которого лежат атомы азота. Во втором комплексе ион Ru^{2+} имеет искаженно-октаэдрическое окружение тремя атомами азота цикла и тремя атомами азота α -пиридилметильных групп. Одна пendentная группа в этом комплексе протонирована и не участвует в координации.



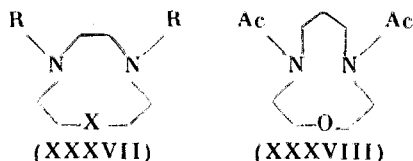
Лиганд (XXXIV) не был выделен в свободном виде, так как он немедленно превращается в соответствующий лактам. Однако авторам работы [125] удалось получить кристаллический комплекс состава $[\text{Cu}^{2+}(\text{L})]$, РСА которого показывает, что он имеет октаэдрическое строение. В плоскости квадрата расположены четыре атома азота цикла, в перпендикулярной позиции находятся два атома кислорода пendentных групп.



В комплексе состава $[\text{Ni}(\text{L})] \cdot \text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ион Ni^{2+} координирован (правильный октаэдр) шестью донорными атомами лиганда (XXXV) (данные РСА) [126]. Исследовано комплексобразование лиганда (XXXVI) с ионами Co^{3+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} . По данным РСА, в комплексе с Cu^{2+} пendent-

ные группы NH_2 не участвуют в координации [148]. Комплекс Co^{3+} с этим лигандом — почти правильный октаэдр с очень короткими длинами координационных связей — $1,94\div 1,95 \text{ \AA}$ за счет хелатирования атомов азота цикла и пendentных групп. Комплекс иона Ni^{2+} также октаэдрический, но с большим тетрагональным искажением. При протонировании пendentные группы NH_2 присоединяют протон и перестают участвовать в координации. Октаэдрические комплексы Co^{3+} и Ni^{2+} переходят при этом либо в плоско-квадратные, либо в трансдиаквакатион.

6. Несимметричные полиазамакроциклические циклопанданты



1. $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{X} = \text{NH}$; 2. $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{X} = \text{O}$; 3. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{X} = \text{NH}$;
 4. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{X} = \text{S}$; 5. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$, $\text{X} = \text{O}$; 6. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$,
 $\text{X} = \text{O}$.

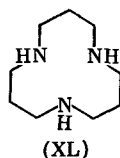
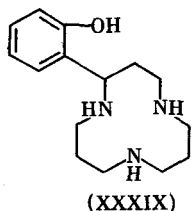
Для лигандов (XXXVII.2) и (XXXVIII) определены термодинамические параметры комплексообразования [85]. Увеличение размера циклического фрагмента при переходе лиганда от (XXXVII.2) к (XXXVIII) приводит к снижению устойчивости комплексов исследованных катионов — Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} .

Для потенциально пятидентатных лигандов (XXXVII.1, 2) получены комплексы $[\text{VO}(\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{L}=1$, и $[\text{VO}(\text{L})]$, где $\text{L}=2$, в которых ванадий четырехвалентен. Окислением первого комплекса получен третий комплекс, в котором ванадий пятивалентен: $[\text{VO}_2(\text{L})\text{H}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [128]. Методом РСА показано, что первый и третий комплексы имеют искаженно-октаэдрическое строение.

Окружение иона VO^{2+} — квадратно-пирамидальное. В вершине пирамиды расположен атом азота с длиной координационной связи $2,31 \text{ \AA}$. В основании пирамиды лежат два атома азота и два атома кислорода. В третьем комплексе одна протонированная пendentная группа CH_2COOH не участвует в координации с ионом VO_2^{+} . Короткие длины связей $\text{V}=\text{O}$ ($1,61 \text{ \AA}$ в первом; $1,63$ и $1,64 \text{ \AA}$ в третьем комплексах) характерны для двойной связи в ванадил-ионах.

Окислением соответствующих комплексов Co^{2+} с лигандами (XXXVII.3, 4) были получены комплексы состава $[\text{Co}^{3+}\text{LCl}] \cdot (\text{ClO}_4)_2$. Показано, что комплексы Co^{3+} с этими лигандами существуют в виде двух изомеров, в которых атом хлора занимает либо экваториальное, либо апикальное положение [129]. При координации лигандов (XXXVII.3, 4) с ионами VO^{2+} и Co^{3+} один атом азота цикла занимает апикальное положение, т. е. расположение всех трех атомов азота цикла в одной плоскости, видимо, встречает стерические трудности, что наблюдается и для комплексов Cu^{2+} с лигандами (XXX.2), (I) и (XXX.9) на основе 1,4,7-триазациклонона. Ион VO^{2+} имеет координационное число 5, так как при координации с лигандом (I) одна дентатность этого комплексона оказалась незадействованной. Лиганды (XXXVII.5, 6) оказывают физиологическое влияние на центральную нервную систему мышей [130]. Комплексообразующие свойства этих соединений не изучены.

Для соединений (XXXIX) и (XL) определены константы устойчивости комплексов ПМ (табл. 12).



Протонирование комплексов лиганда (XXXIX), при котором атом кислорода пendantsкой гидроксифенильной группы перестает участвовать в координации, указывает на то, что эта группа принимает активное участие в связывании катионов. Лиганд (XXXIX) образует гораздо более устойчивые комплексы, чем свободный амин. По данным РСА, комплекс этого лиганда с ионом Zn^{2+} имеет тригонально-бипирамидальное строение

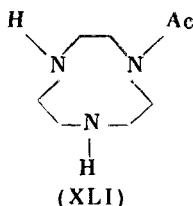
Таблица 12

Значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов [ML]
($T=25^\circ\text{C}$, $\mu=0,1$)

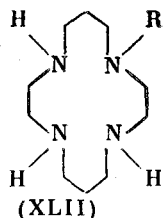
Катион	(XXXIX) [79]	(XL) [80]
Co^{2+}	11,4	—
Ni^{2+}	14,0	10,93
Cu^{2+}	18,4	12,63
Zn^{2+}	12,6	8,75

ние [82]. В экваториальной плоскости (треугольник) расположены два атома азота цикла и атом кислорода фенольного гидроксила с очень короткой длиной координационной связи (что указывает на сильное связывание). В апикальных позициях расположены атом азота цикла и молекула воды с большими длинами связей.

Синтезирован лиганд (XLI) [131]. Его комплексообразующие свойства не изучены.



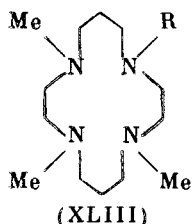
Исследованы комплексы Ni^{2+} и Cu^{2+} с лигандами



1. $R = H$; 2. $R = CH_2COOH$; 3. $R = CH_2CH_2COOH$;
4. $R = (CH_2)_5COOH$; 5. $R = CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$;
6. $R = CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ [131].

В координации участвуют пendantsкая карбоксильная группа лигандов (XLII.2, 5); пendantsкие группы лигандов (XLII.3, 4, 6) не участвуют в координации. При понижении pH карбоксильные группы COO^- протонируются и перестают участвовать в комплексообразовании с M^{2+} .

Авторы работы [133] синтезировали комплексы Ni^{2+} и Cu^{2+} с лигандами (XLIII.1–8):



1. $\text{R} = \text{H}$; 2. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CN}$; 3. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; 4. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$;
 5. $\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$; 6. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CNH}_2$; 7. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe}$;
 8. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; 9. $\text{R} = \text{Me}$; 10. $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOMe}$;
 11. $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOEt}$; 12. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$; 13. $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2$;
 14. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$; 15. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})(\text{OH})$;
 16. $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOH}$; 17. $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$; 18. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$;
 19. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$.

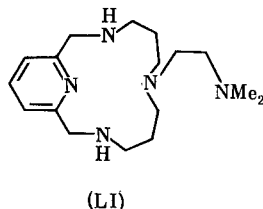
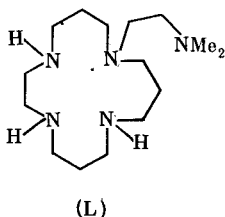
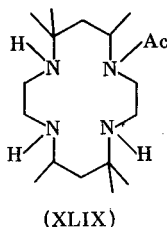
В комплексах ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} с лигандами (XLIII.1–8) состава $[\text{ML}] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ пendantsкая группа участвует в координации, так как по спектральным данным эти катионы пятикоординированы. Цианэтильная пendantsкая группа и протонированные этил- и пропиламиногруппы не участвуют в комплексообразовании с Ni^{2+} и Cu^{2+} .

Наконец, были получены и исследованы лиганды той же общей формулы, но с другими пendantsкими заместителями (XLIII.9–19) [134].

Спектрофотометрическим методом установлено, что пendantsкие группы лигандов (XLIII.10–18) координируют ион Cu^{2+} в аксиальной позиции (в вершине квадратной пирамиды).

РСА комплексов состава $[\text{HL} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{HBr}$; $[\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{Br}$ и $[\text{NiL}(\text{NCS})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ показал, что ион Ni^{2+} в этих комплексах координирован (октаэдрическое окружение) пятью донорными атомами лиганда (XLIX) и одной молекулой воды или группой NCS [135].

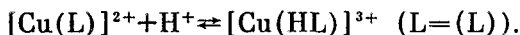
Комплексы Ni^{2+} и Cu^{2+} с лигандами (L) и (LI), также содержащие одну пendantsкую группу, получены Алкуком с сотр. [136]



В нейтральной среде комплексы лигандов (L) и (LI) с ионами Ni^{2+} и Cu^{2+} имеют тригонально-бипирамидальную структуру, которая переходит в плоско-квадратную при низких pH. При этом протонируется пendantsкая группа, которая перестает участвовать в координации. РСА комплекса $[\text{Ni}(\text{L})] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ показал, что он имеет тригонально-бипирамидальное строение [136].

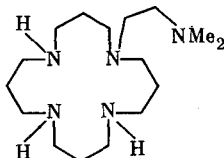
Получены и исследованы комплексы Ni^{2+} состава $[\text{Ni}(\text{L})(\text{NCS})] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Ni}(\text{LH})(\text{NCS})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ [137].

Одна или две (случай, когда пendantsкая группа протонируется и не участвует в координации) группы NCS^- занимают апикальное положение в шестикоординированных комплексах Ni^{2+} . Рассчитаны термодинамические параметры реакции протонирования комплекса Cu^{2+} с лигандом (L).



Синтезированы также комплексы лигандов (L) и (LI) с ионом Zn^{2+} состава $[\text{Zn}(\text{L})] \cdot (\text{NO}_3)_2$. Показано, что и в комплексах лигандов с Zn^{2+} в координации участвует пendantsкая диметиламиноэтильная группа.

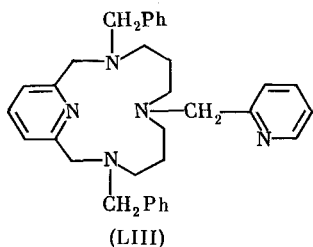
Алкук с сотр. [138] синтезировали и изучили комплексообразующие свойства лиганда (LII) по отношению к ионам Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+}



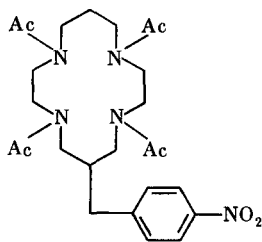
(LII)

Установлено, что ионы Ni^{2+} , Co^{2+} и Cu^{2+} пятикоординированы, т. е. пendentная группа участвует в координации. Вопрос об участии пendentной группы лиганда (LII) в координации с ионами Zn^{2+} и Cd^{2+} остался нерешенным. При подкислении комплекса $[\text{Ni}(\text{L})] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ он полностью разрушается; квадратно-пирамидальный комплекс $[\text{Cu}(\text{L})] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ при подкислении HClO_4 переходит в плоско-квадратный $[\text{Cu}(\text{HL})] \cdot (\text{ClO}_4)_3$, в котором протонированная пendentная группа перестает участвовать в координации; ($\text{L} = (\text{LII})$).

Те же авторы синтезировали и исследовали лиганд (LIII), имеющий пendentную α -пиридилметильную группу [139]. Обнаружено, что в комплексах $[\text{M}(\text{L})] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ и Zn^{2+}) в координации участвует пendentная группа. Подкисление голубого пятикоординированного комплекса (LIII) с Ni^{2+} приводит к желтому комплексу $[\text{NiHL}] \cdot (\text{ClO}_4)_3$, в котором протонированная пendentная группа не участвует в координации.



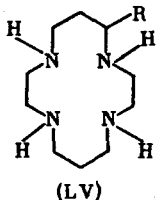
(LIII)



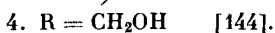
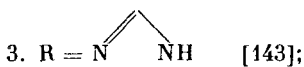
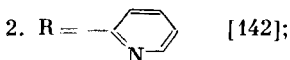
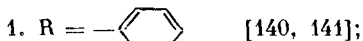
(LIV)

Методом РСА изучен комплекс Cu^{2+} с лигандом (LIV) [140], в котором ион Cu^{2+} имеет октаэдрическое окружение за счет атомов азота цикла и двух карбоксильных пendentных групп. Атомы азота цикла не лежат в одной плоскости, как это наблюдалось ранее для комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})]$ с лигандом (II) [102].

Кимура с соавт. синтезировали и исследовали комплексы лигандов (LV.1-4):



(LV)



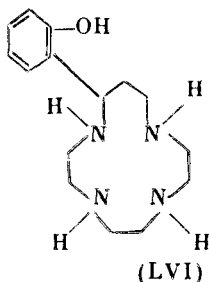
Для лиганда (LV.1) найдены константы устойчивости комплексов Fe^{2+} и Fe^{3+} [140]. РСА комплекса с ионом Ni^{2+} [141] показывает, что

Ni^{2+} находится в плоскости четырех атомов азота цикла, а в вершине квадратной пирамиды находится атом кислорода фенольного гидроксила, который занимает в этом комплексе апикальное положение с очень короткой длиной координационной связи. При $\text{pH} > 6$ фенольный атом кислорода протонируется и перестает участвовать в координации.

По данным РСА, конформация комплекса иона Cu^{2+} с лигандом (LV.2) квадратно-пирамидальная. В плоскости пирамиды расположены четыре атома азота кольца, в вершине — атом кислорода фенольной группы. $K_{\text{уст}}[\text{CuL}] = 1 \cdot 10^{32}$ дм³/моль, а протонированного комплекса с пendantsкой группой, не участвующей в координации, $K_{\text{уст}}[\text{CuHL}] = 2,5 \cdot 10^{29}$ дм³/моль. Отсюда видно, что пendantsкая *o*-оксифенильная группа вносит вклад в устойчивость образующегося комплекса [145].

Для лиганда (XXXIX) на основе триазациклододекана разность величин $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов $[\text{CuL}]$ и $[\text{CuHL}]$ с *o*-оксифенильной пendantsкой группой, не участвующей в координации, составляет 5,8 [79].

Уменьшение размера цикла лиганда (LVI) по сравнению с (LV.1) приводит к изменению структуры образующегося комплекса с ионом Ni^{2+} .



Октаэдрический комплекс Ni^{2+} имеет следующее строение. В вершине квадратного сечения находятся три атома азота цикла и молекула воды. Перпендикулярно этому квадрату расположены атом цикла и атом кислорода фенольной группы. При понижении pH протонированная пendantsкая группа перестает участвовать в координации и голубой высокоспиновый октаэдрический комплекс Ni^{2+} переходит в желтый плоско-квадратный низкоспиновый комплекс [147].

Изучен комплекс лиганда (LV.2) с пиридиновым заместителем с ионом Ni^{2+} состава $[\text{Ni}(\text{L})\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{ClO}_4)_2$. По данным РСА, высокоспиновый комплекс имеет октаэдрическое строение [142]. В вершинах квадрата расположены четыре атома азота цикла, на перпендикулярной оси — атом пиридинового кольца и молекула воды. Данные по РСА комплексов с описанными лигандами обобщены в [132]. Проведен РСА комплекса иона Ni^{2+} с лигандом (LV.3), имеющий в молекуле имидазольный заместитель [143]. В этом комплексе ион Ni^{2+} имеет октаэдрическое окружение. В вершинах квадрата находятся четыре атома азота, на перпендикулярной оси — атом азота имидазола и атом кислорода группы ClO_4^- .

Определены константы устойчивости комплекса $[\text{NiL}]$ с лигандом (LV.2) [147].

Установлено, что в комплексе лиганда (LV.4) с NiCl_2 в координации с ионом Ni^{2+} участвуют четыре атома азота цикла и пendantsкая гидроксиметильная группа [146].

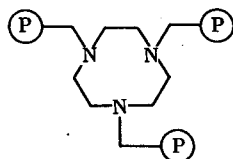
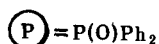
7. Полиазаациклопелданты с дифенилфосфорильными пendantsкими группами

Лиганды (XXX.10), (XXXII.6), (XXXIII.9) и (XXXIII.10) содержат в молекуле циклические фрагменты полиалкиленполиамина, рассмотренные выше, и пendantsкие дифенилфосфорилметильные и -этильные груп-

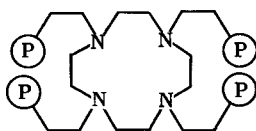
Значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов $[ML]^+$ ($T=25^\circ$, ТГФ : CHCl_3 4 : 1)
и A и S комплексообразования для базы Li^+ , Na^+ , K^+ и Cs^+ [149]

Катион, A , S	(XXX.10)	(XXXII.6)	(XXXIII.9)	(XXXIII.10)	(XIX.1)
Li^+	5,6	5,91	4,7	6,2	4,06
Na^+	4,5	6,29	3,8	5,9	5,60
K^+	3,2	5,04	3,0	4,9	4,66
Cs^+	2,2	3,60	2,3	4,1	3,30
A	3,9	5,21	3,5	5,3	4,41
S	1,9	1,49	1,3	1,2	1,25

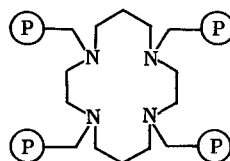
ны. Эти лиганды образуют комплексы с ионами щелочных, щелочноземельных и переходных элементов в неводных средах за счет участия в координации атомов азота циклического фрагмента и атомов кислорода групп



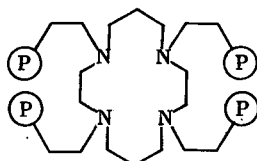
(XXX.10) [64-66]



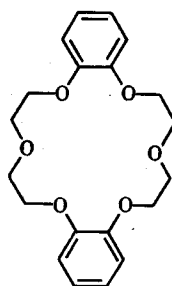
(XXXII.6) [149]



(XXXIII.9) [116]



(XXXIII.10) [116]



(XIX.1) [149]

В табл. 13 приведены константы устойчивости комплексов этих лигандов, а также (для сравнения) дибензо-18-краун-6 (XIX.1) с щелочными металлами. Селективность лигандов с диоксидифенилфосфорильными пendantsкими группами уменьшается с уменьшением конформационной жесткости.

Соединения (XXX.10), (XXXII.6) и (XXXIII.10) образуют с ионом Li^+ комплексы, превышающие по устойчивости комплексы со всеми известными до 1988 г. лигандами [150].

Значения pK_a циклических аминов и их линейных аналогов

Соединение	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	Ссылки
 (XXX.1)	<2	6,82	10,42	—	[83]
 (XXXII.1)	4,23	9,02	9,84	—	[73]
 (XXXIII.1)	<1	<2	9,7	10,7	[152]
 (XXXII.1)	3,25	6,56	9,08	9,74	[73]
 (XXXIII.1)	1,0	1,7	10,2	11,5	[152]
 (XXXII.1)	6,02	7,28	9,50	10,25	[73]

Установлено, что в образовании комплексов представленных лигандов с ионами ЦМ, ЦЗМ и ПМ принимают участие атомы азота цикла и кислорода пendants групп $P(O)Ph_2$ [64, 65, 151]. В отличие от (XXX.2) с диоксифосфорильными пendants группами лиганд (XXX.10) не является специфичным комплексообразователем на ион Mg^{2+} , он образует с Ca^{2+} более устойчивый комплекс, чем с Mg^{2+} [64]. В комплексах $Co(SCN)_2$ с лигандами (XXX.10) и (XXXIII.10) в координации с ионом Co^{2+} в зависимости от состава участвует либо все, либо только часть донорных атомов этих лигандов [65, 151].

VI. КИСЛОТНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ЦИКЛОПЕНДАНТНЫХ КОМПЛЕКСОНОВ — ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАЗАМАКРОЦИКЛОВ

Для фосфорил- и карбоксилсодержащих комплексонных соединений, в молекулах которых находятся фрагменты циклических полиалкиленполиаминов триаза- и циклонона, циклена и циклама исследован механизм кислотной диссоциации. В отличие от полиаминов линейного строения с высокоосновными атомами азота в циклическом фрагменте циклопедантных комплексонных соединений основность атомов азота изменяется в очень широких пределах, и бетаиновая структура реализуется лишь с частью атомов азота.

В табл. 14 приведены значения pK_a циклических аминов и их линейных аналогов.

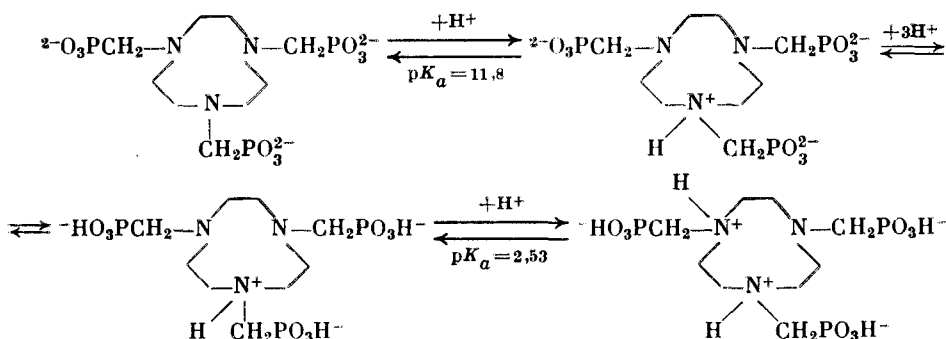
В циклопентантных комплексонах с рассмотренными циклическими полиалкиленполиаминами в молекуле отщепление протонов при диссоциации может происходить как от кислотных (PO_3H_2 или COOH) групп, так и от аммониевых атомов азота циклического фрагмента, так как они имеют близкие значения pK_a .

Комплексоны с диоксифосфорилалкильными пентаантными группами имеют другую схему кислотной диссоциации, нежели соединения с карбоксильными группами. Фосфоновая группа имеет две ступени диссоциации. Величина pK_1 ($\text{PO}_3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{PO}_3\text{H}^- + \text{H}^+$) ниже, а pK_2 ($\text{PO}_3\text{H}^- \rightleftharpoons \text{PO}_3^{2-} + \text{H}^+$) выше, чем pK_a карбоксильной группы [98, 153]. В процессе диссоциации фосфоновая группа оказывает разное электронное влияние на атомы азота циклического фрагмента комплексона.

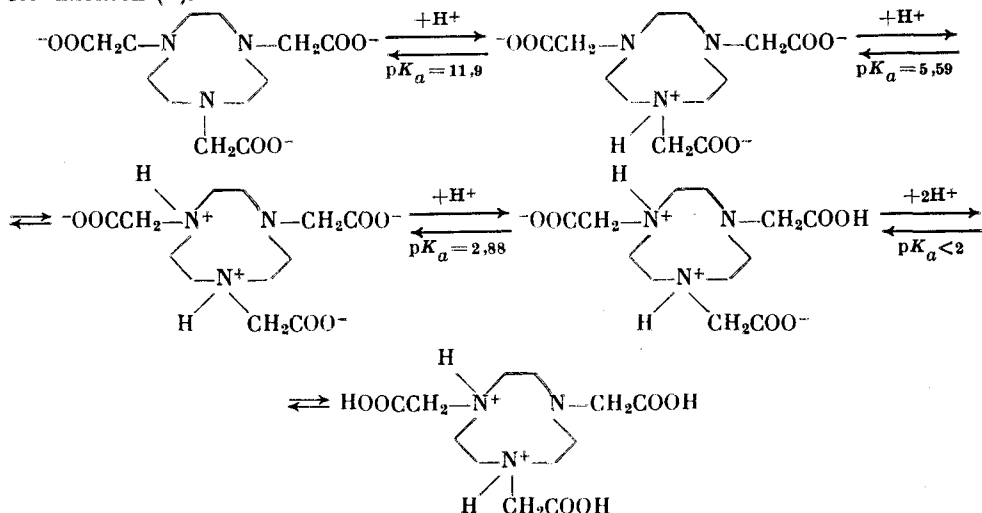
Последовательность диссоциации фосфорорганических комплексона (XXX.2), (XXXII.2) и (XXVIII.2) изучалась методом ИКС в воде и тяжелой воде [56, 155]; комплексоны (XXX.3) и (XXXII.3) исследовались методом спектроскопии ЯМР ^{31}P в воде. Для изучения протонирования карбоксилсодержащих комплексона (I), (II) и (IV) использовались методы ЯМР ^1H и ИКС (D_2O) [154] и ЯМР ^1H и ^{13}C [156].

Предложены следующие схемы протонирования.

Комплексон (XXX.2):

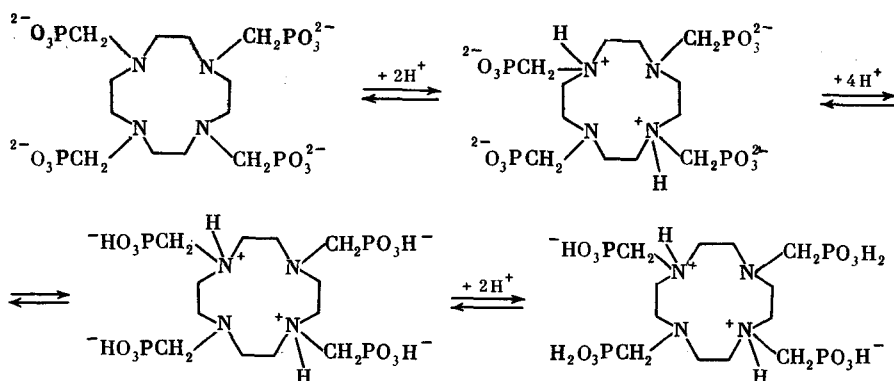


Комплексон (I):



Атомы азота цикла лиганда (I) протонируются только при очень низком pH.

Комплексон (XXXII.2):



Таким образом, комплексон (XXXII.2) имеет в растворе структуру двойного бетайна; бетайновые протоны диссоциируют в последнюю очередь при высоких значениях pH (pK_7 и pK_8 в табл. 15).

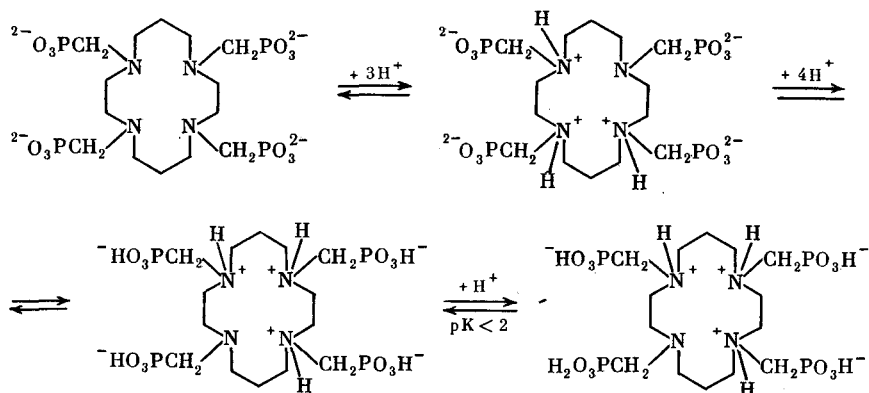
Таблица 15

Значения pK_a диссоциации фосфорил- и карбоксилсодержащих циклопентантных комплексон (T = 25°, $\mu = 1,0$) [56, 57, 81, 154, 93]

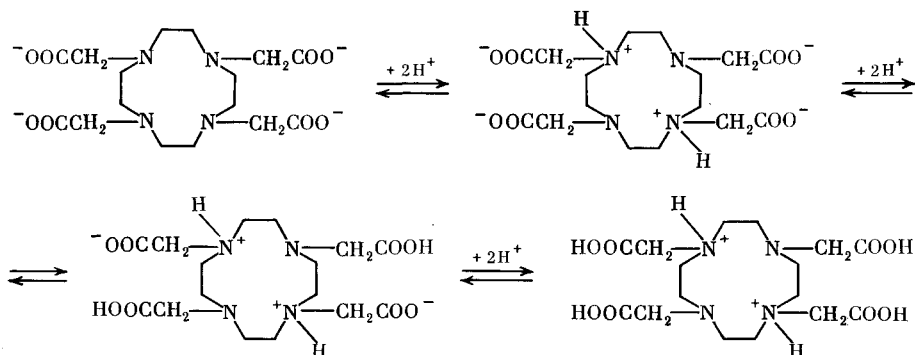
№	Комплексон	R	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5	pK_6	pK_7	pK_8
1		$CH_2PO_3H_2$	<2	2,53	5,38	7,09	8,65	11,8	—	—
2		CH_2COOH	3,16	6,03	10,77	—	—	—	—	—
3		$CH_2PO_3H_2$	<1	<2	4,88	5,73	7,28	8,46	11,5	12,1
4		CH_2COOH	4,18	4,24	9,23	11,08	—	—	—	—
5		$CH_2PO_3H_2$	<2	4,96	6,27	7,67	9,16	11,8	12,8	13,5
6		CH_2COOH	3,38	4,05	10,18	11,56	—	—	—	—
7		$(CH_2)_2PO_3H_2$	<2	5,38	6,21	6,97	8,85	12,3	—	—
8		$(CH_2)_2PO_3H_2$	<2	2,30	6,21	6,84	7,63	8,34	11,2	12,3

Примечание. Для комплексон № 2, 4 и 6 найдены величины pK_7 и pK_8 — присоединение протона к карбоксильным группам соответствующего бетайна.

Комплексон (XXXIII.2):



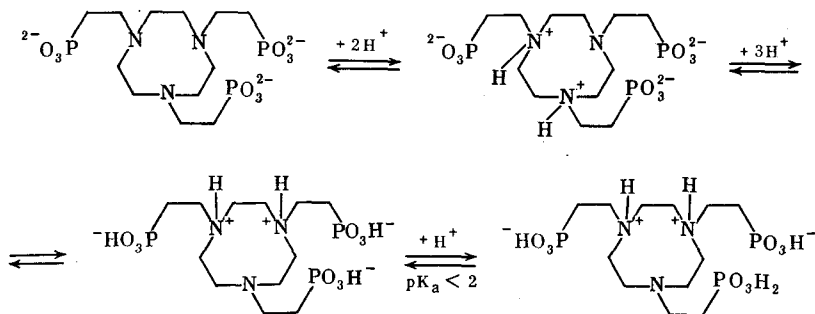
Комплексон (XXXIII.2) имеет в растворе структуру тройного бетаина, причем все бетаиновые протоны отщепляются в последнюю очередь в одной буферной области при очень высоких pH (pK_6 , pK_7 , pK_8 в табл. 15). Для карбоксилсодержащих комплексонов (II) и (IV) размер циклического фрагмента слабее влияет на диссоциацию. Комплексоны на основе циклена и циклама имеют одинаковый механизм диссоциации, поэтому приведенная ниже схема протонирования относится как к комплексону (II), так и к (IV):



С повышением кислотности протонируются сначала два атома азота, а затем две карбоксильные группы, связанные с непротонированными атомами азота. Затем протонируются оставшиеся карбоксильные группы. Комплексоны (II) и (IV) — первые кислоты, в молекулах которых атомы азота менее основны, чем группы COOH [154].

Механизм кислотной диссоциации комплексонов (XXX.3) и (XXXII.3) исследовался методом спектроскопии ЯМР ^{31}P — $\{^1\text{H}\}$ в воде. При диссоциации аминофосфоновых кислот, отщепление протонов от группы PO_3H_2 сопровождается незначительным снижением величины химического сдвига (δ) в спектрах ЯМР ^{31}P [157]. Диссоциация протона от атома азота (бетаинового протона), напротив, приводит к увеличению δ . Это объясняется [158] сильным различием гибридизации атомов азота при переходе от аммониевого к аминному и вследствие этого, изменением экранирования атома фосфора. Резкое возрастание δ (сдвиг в слабое поле) при отщеплении связанного с атомом азота протона (бетаинового) наблюдался при диссоциации нитрилотриметилфосфоновой (НТФ) [159] и иминодиметилфосфоновых кислот [160].

Последовательность протонирования комплексона (XXX.3) была представлена так:



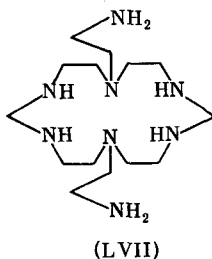
Замена диоксифосфонилметильных пendants групп на диоксифосфинилэтильные приводит к некоторому изменению механизма диссоциации комплексона (XXX.3) по сравнению с (XXX.2). Он имеет структуру двойного бетаина; протоны, связанные с атомами азота цикла, отщепляются последними.

Как видно, кислотная диссоциация циклопедантных полифосфоновых комплексонов (равно как и полифосфоновых комплексонов с открытой цепью) происходит в очень широкой области pK — от <1 до 13,5. В связи с этим для них характерно образование комплексов в широких пределах кислотности среды, при этом в кислой среде образуются устойчивые «водородные» комплексы с неполным вытеснением катионом металла протонов кислотных групп. Также характерно образование гомо- и гетероядерных комплексонов, когда часть протонов вытесняется одним катионом, а часть — другим [161–171]. Все это — характерные свойства, специфичные для полифосфоновых комплексов.

Комплексон (XXXII.2) имеет такой же порядок отщепления протонов как и (XXXII.3).

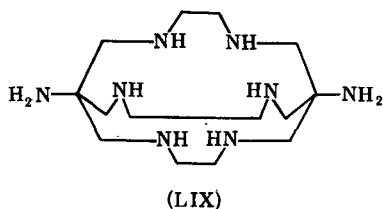
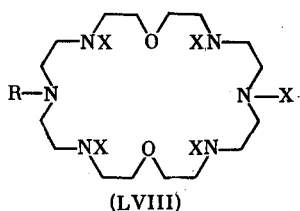
VII. ЦИКЛОПЕДАНТЫ С БОЛЬШИМ РАЗМЕРОМ ЦИКЛИЧЕСКОГО ФРАГМЕНТА

Эти лиганды содержат в циклическом фрагменте более 4 атомов азота. PCA комплексов (LVII) состава $[\text{La}(\text{L})(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2]^+$ и $[\text{Yb}(\text{L})(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)]^{2+}$, показал, что ион La^{3+} десятикоординирован восемью донорными атомами азота лиганда и двумя атомами кислорода групп CF_3SO_3^- [162].

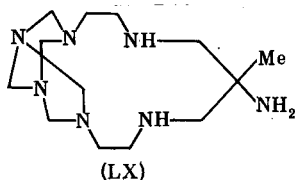


Ион Yb^{3+} в комплексе с этим лигандом девятикоординирован: восемь мест от атомов N лиганда и одно от группы CF_3SO_3^- (атом кислорода). Средние длины связей $\text{M}-\text{N}$ -цикла 2,5–2,6 Å; $\text{M}-\text{N}$ пendants групп 2,5 Å — много больше, чем в комплексах циклопедантов с переходными металлами. Это же наблюдалось и ранее при изучении комплекса Eu^{2+} с лигандом (II) [101].

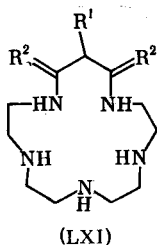
Синтезированы лиганды (LVIII), содержащие в молекуле циклический фрагмент с донорными атомами азота и кислорода и различными пendants группами — $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, PO_3H_2 и др. ($\text{X}=\text{H}$ или Ts) [52, 53].



Пендантные группы NH_2 лиганда (LIX) не участвуют в координации. Шестикоординированные комплексы Co^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} и др. образованы атомами азота цикла [173]. Были получены комплексы ионов Ni^{2+} и Ni^{3+} с лигандом (LX).



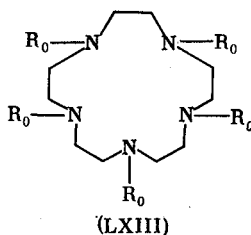
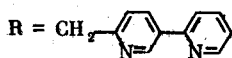
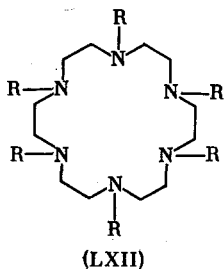
В координации участвуют 4 атома азота цикла, расположенные по вершинам квадрата. Пятый атом азота цикла и пендантная группа NH_2 не участвуют в координации [174]. Установлено, что (LXI.1) не образует комплексов с ионами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} [175]. Пендантная группа R_1' лиганда (LXI.2) участвует в координации с Ni^{2+} . Найдена константа устойчивости комплекса Ni^{2+} с этим лигандом [176].

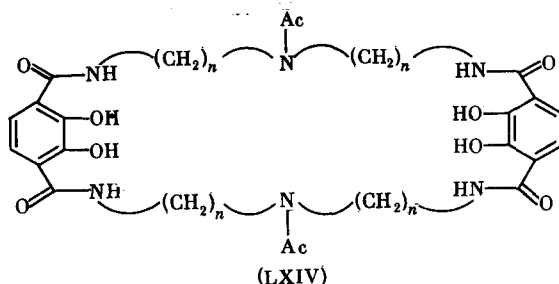


1. $\text{R}^1 = (\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, $\text{R}^2 = \text{H}_2$;

2. $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$; $\text{R}^2 = \text{O}$.

Комплексообразование лигандов (LXII) и (LXIII) с метилбипиридиновыми и гидроксиэтильными пендантными группами в молекуле не изучено [177, 178]. Мартелли с сотр. исследовали комплексообразующую способность лигандов (LXIV.1, 2) с ионом Fe^{3+} [172, 179]. Значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов $[\text{ML}]$ ($T=25^\circ\text{C}$, $\mu=0,1$ (KNO_3)) составляют для (LXIV.1) и (LXIV.2) соответственно 37,6 и 36,0.



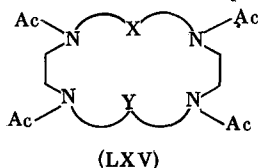


1. $n = 2$
2. $n = 3$

VIII. ВЛИЯНИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДЫ ПЕНДАНТНЫХ ГРУПП И СТРОЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКОГО ФРАГМЕНТА ЦИКЛОПЕНДАНТОВ

Большинство исследованных лигандов содержат в молекуле в качестве кислотных либо фосфоновые, либо карбоксильные группы, поэтому интересно сравнить эффективность и селективность комплексообразования фосфорил- и карбоксилсодержащих комплексонов, имеющих одинаковый углеродный скелет. Такие сопоставления проводились и ранее, но без использования критериев A и S [180].

В табл. 16 приведены величины A и S комплексообразования, рассчитанные по константам устойчивости комплексов, приведенным в [67, 69, 105, 180, 181]. В отличие от своих карбоксилсодержащих аналогов фосфорорганические комплексоны с двумя группами PO_3H_2 образуют малоустойчивые комплексы с Mg^{2+} и щелочноземельными элементами. По отношению к переходным металлам фосфорорганические комплексоны превосходят карбоксилсодержащие и по эффективности и по селективности комплексообразования. Для группы Mg^{2+} и щелочноземельных элементов мало данных, и сделать вывод о превосходстве тех или других комплексонов пока трудно. В целом ациклические фосфорорганические комплексоны по селективности превосходят свои карбоксилсодержащие аналоги, в среднем на порядок, а циклопедантные — на 2 порядка.



На эффективность и селективность комплексообразования циклопедантных комплексонов оказывают влияние изменения размеров и конформационной жесткости циклических фрагментов. В работе [94] изучено комплексообразование соединений (LXV.1–8) с одинаковыми педантными группами и различным циклическим фрагментом. В табл. 17 приведены значения A и S для двух баз катионов. Наиболее резко на A и S влияет изменение размера циклического фрагмента. При переходе от лиганда 1 к 2 и 3, а также от 6 к 7 эффективность резко падает; селективность может при этом расти и уменьшаться. Введение алкильных заместителей в мостик отрицательно сказывается на селективности действия по отношению к катионам второй группы, в равной мере уменьшается и эффективность связывания. При использовании ПМ такой закономерности нет, хотя и здесь увеличение объема алкильных заместителей в мостике снижает эффективность комплексообразования (сравните лиганды 4, 5 и 6 в табл. 17).

**Значения *A* и *S* комплексобразования фосфорорганических
и карбоксилсодержащих комплексонов**

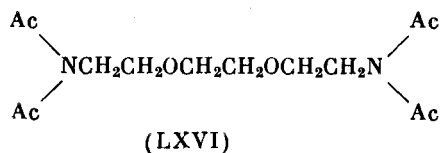
Таблица 16

Комплексон	X	A	S	A	S	A	S
		Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺		Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺		Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	
$\begin{array}{c} \text{XCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{X} \\ \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$	PO ₃ H ₂ COOH	См. * —	См. * —	12,2 11,9	4,6 4,1	— —	— —
$\begin{array}{c} \text{Me} \qquad \qquad \text{Me} \\ \qquad \qquad \\ \text{XCNHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCX} \\ \qquad \qquad \\ \text{Me} \qquad \qquad \text{Me} \end{array}$	PO ₃ H ₂ COOH	См. * —	См. * —	12,8 9,9	5,4 3,2	— —	— —
$\begin{array}{c} \text{XCH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2\text{X} \\ \diagdown \qquad \diagup \\ \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} \\ \diagup \qquad \diagdown \\ \text{XCH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2\text{X} \end{array}$	PO ₃ H ₂ COOH	— 9,0 6,9	— 11,4 0,6	17,6 16,7 14,2	4,7 2,4 3,9	— 16,6 —	— 2,0 —
$\begin{array}{c} \text{XCH}_2\text{NCH}_2\text{X} \\ \\ \text{CH}_2\text{X} \end{array}$	PO ₃ H ₂ COOH	(7,1) ** 5,4	(0,9) ** 0,9	10,6	2,5	10,5	2,2
$\begin{array}{c} \text{XCH}_2\text{—N} \qquad \text{N—CH}_2\text{X} \\ \diagdown \qquad \diagup \\ \qquad \text{N} \qquad \diagdown \qquad \diagup \\ \\ \text{CH}_2\text{X} \end{array}$	PO ₃ H ₂ COOH	6,8 7,6	3,5 2,6	20,4 —	3,7 —	20,7 17,1	3,4 2,4
$\begin{array}{c} \text{XCH}_2\text{—N} \qquad \text{N—CH}_2\text{X} \\ \diagdown \qquad \diagup \\ \qquad \text{N} \qquad \diagdown \qquad \diagup \\ \qquad \text{N} \qquad \diagdown \qquad \diagup \\ \qquad \qquad \\ \text{XCH}_2\text{—N} \qquad \text{N—CH}_2\text{X} \end{array}$	PO ₃ H ₂ COOH	9,1 12,8	1,7 2,7	21,4 18,3	4,6 0,9	22,4 18,8	3,7 0,8
$\begin{array}{c} \text{XCH}_2\text{—N} \qquad \text{N—CH}_2\text{X} \\ \diagdown \qquad \diagup \\ \qquad \text{N} \qquad \diagdown \qquad \diagup \\ \qquad \text{N} \qquad \diagdown \qquad \diagup \\ \qquad \text{N} \qquad \diagdown \qquad \diagup \\ \qquad \qquad \\ \text{XCH}_2\text{—N} \qquad \text{N—CH}_2\text{X} \end{array}$	PO ₃ H ₂ COOH	См. * 5,8	См. * 3,6	17,2 15,2	6,8 3,1	17,1 15,1	5,8 2,7

* lg K_{уст} комплексов Mg²⁺ и щелочноземельных элементов < 2.

** Данные [144].

Комплексоны (LXV.1–8) проявляют интересные комплексообразующие свойства. (LXV.1) образует самый устойчивый из известных комплексонов комплекс с ионом Ca²⁺ (lg K_{уст}=15,9). (LXV.3) дает максимальную разницу констант устойчивости комплексов Mg²⁺ и Ca²⁺ (значения lg K_{уст} для данных комплексов соответственно 3,0 и 9,5). Лучший в этом отношении линейный комплексон (LXVI) образует с катионами Mg²⁺ и Ca²⁺ комплексы с lg K_{уст} соответственно 5,21 и 10,97 [182].



Значения *A* и *S* комплексообразования соединений (LXV. 1—8)

№ лиганда в (LXV)	X в (LXV)	Y в (LXV)	A	S	A	S
			Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺		Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	
1	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	12,8	2,7	19,0	0,6
2	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂	8,1	2,2	15,8	1,5
3	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂	5,8	3,6	15,9	1,7
4	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CHCH ₂	9,3	2,5	17,5	0,6
		Me				
5	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CHCH ₂	6,8	1,2	13,8	1,8
		Et				
6	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CCH ₂	4,0	0,7	7,5	0,9
		Me Me				
7	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₂ CCH ₂	2,8	0,4	7,5	1,8
		Me Me				
8	(CH ₂ CH ₂) ₂ N Ac	(CH ₂ CH ₂) ₂ N Ac	7,4	1,5	15,2	0,7

Увеличение дентатности лиганда 8 не приводит к росту величины *A*, но это соединение образует с ионом Ba²⁺ более устойчивый комплекс, чем с Ca²⁺ и Sr²⁺, что также необычно для классических (линейных) комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабачник М. И. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1984. № 29. С. 272.
2. Schultz R. A., Dishong D. M., Gokel G. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 625.
3. Березин Б. Ф. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 465 с.
4. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир, 1983. 493 с.
5. Bergeron R. D. // Chem. Rev. 1984. V. 84. P. 587.
6. Hama H., Takamoto S. // Nippon Kagaku Kaighi. 1975. P. 1182.
7. Stetter H., Frank W. // Angew. Chem. 1976. V. 15. P. 686.
8. Behr J.-P., Lehn J.-M., Viering P. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. P. 621.
9. Ungaro R., Haj B. E., Smid J. // Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 5198.
10. Newcomb M., Cram D. J. // Ibid. 1975. V. 97. P. 1257.
11. McKervey M. A., Mulholland D. L. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977. P. 438.
12. Takahashi M., Takamoto S. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1977. V. 50. P. 3413.
13. Chang C. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2819.
14. Takagi M., Tazaki M., Veno K. // Chem. Lett. 1978. P. 1179.
15. Häfliger H., Kaden T. A. // Helv. Chim. Acta. 1979. V. 62. P. 683.
16. Weill F. L., Raymond K. N. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2728.
17. Яцимирский К. Б., Кресс Е. Е., Геляздовская В. Л. Константы устойчивости комплексов металлов с биолигандами. Киев: Наук. думка, 1979. 284 с.
18. Frederick L. A., Fyles T. M. et al. // Can. J. Chem. 1981. V. 59. P. 1724.
19. Puglia M. J., Knudsen B. E. et al. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 541.
20. Strzelbicki J., Bartsch R. A. // Anal. Chem. 1981. V. 53. P. 2251.
21. Chang C. A., Twu J., Bartsch R. A. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 396.
22. Tabushi I., Kobuke Y. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 5947.
23. Okano T., Iwahara M. et al. // J. Organomet. Chem. 1988. V. 346. P. 267.
24. Fenton D. E., Parkin D., Newton R. F. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Part I. 1981. P. 449.
25. Haines A. H., Hodgkinson I., Smith C. // Ibid. 1983. P. 311.
26. Weber E., Czugler M. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 61. P. 33.
27. Яцимирский К. Б., Кабачник М. И., Цымбал Л. В. и др. // Журн. неорганической химии. 1985. Вып. 30. С. 976.

28. Яцимирский К. Б., Синявская Э. И., Цымбал Л. В. и др. // Там же. 1983. Вып. 28. С. 946.
29. Лукьянов Н. В., Ванькин Г. И., Журавлева Л. В. и др. // Биол. мембраны. 1985. № 2. С. 71.
30. Кудря Т. Н., Тоцилкина Л. М., Казаченко В. П. и др. // Журн. орган. химии. 1985. Вып. 55. С. 2021.
31. Бодрин Г. В., Кабачник М. И., Кочеткова Н. Е., Мясоедов Б. Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1841.
32. Matthes K. E., Parker D. et al. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 5573.
33. Delgado R., Frausto J. J. R., Vaz M. C. et al. // Polyhedron 1987. № 6. P. 29.
34. Calverley M. J., Dale J. // Acta Chem. Scand. 1982. B. 36. P. 241.
35. Nakamura H., Sakka H. et al. // Chem. Lett. 1981. P. 1305.
36. Tazaki M., Nita K., Takagi M., Ueno K. // Ibid. 1982. P. 571.
37. Jong F., Zon A., Reinhoudt D. N. et al. // Recueil. 1983. V. 102. P. 164.
38. Chang C. A., Ochaya V. O. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 355.
39. Chang C. A., Rowland M. E. // Ibid. 1983. V. 22. P. 3866.
40. Richardson N. M., Sutherland I. O. // Tetrahedron Letters. 1985. V. 26. P. 3739.
41. Yamashita T., Nakamura H. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. V. 53. P. 1550.
42. Thöm V. J., Shaikjee M. S., Hancock R. D. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 2992.
43. Damu K. V., Shaikjee M. S., Michael J. P. et al. // Ibid. P. 3879.
44. Chang C. A., Chang P. H.-L., Manchanda et al. // Ibid. 1988. V. 27. P. 3786.
45. Chang C. A., Ochaya V. O., Sekhar V. C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985.- P. 1724.
46. Sekhar V. C., Chang C. A. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 2061.
47. Chang C. A., Sekhar V. C. // Ibid. 1987. V. 26. P. 1981.
48. Chang C. A., Chang P. A.-L., Qin S.-Y. // Ibid. 1988. V. 27. P. 944.
49. Uechi T., Ueda I., Tazaki M. et al. // Acta Cryst. 1982. B. 38. P. 433.
50. May P. M., Bulman R. A. // Progr. Med. Chem. 1983. V. 20. P. 226.
51. Robert D., Hancock R. D. // Pure and Appl. Chem. 1986. V. 58. P. 1445.
52. Kasprzyk S. P., Wilkins R. G. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 1834.
53. Hosseini M. W., Lehn J.-M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 397.
54. Hosseini M. W., Blacker A. J., Lehn J.-M. // Ibid. P. 596.
55. Поликарпов Ю. М., Щербakov Б. К., Бельский Ф. И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 1669.
56. Кабачник М. И., Медведь Т. Я., Поликарпов Ю. М. // Там же. 1984. С. 835.
57. Медведь Т. Я., Кабачник М. И., Горюнова И. Б. и др. // Там же. 1988. С. 2107.
58. Sayer B. A., Michael J. P., Hancock R. D. // Inorg. Chim. Acta. 1983. V. 77. P. 63.
59. Hammershoi A., Sargeson A. M. // Ibid. V. 22. P. 3554.
60. Taylor S. G., Snow M. R., Hambley T. W. // Aust. J. Chem. 1983. V. 36. P. 2359.
61. Bushell G. W., Fortier D. G., McAuley A. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 2626.
62. Robb J., Peacock R. D. // Ibid. 1986. V. 25. P. 15.
63. Wiegardt K., Bossek, Guttman M., Weiss J. // Z. Naturforsch. 1983. № 38B. P. 81.
64. Яцимирский К. Б., Синявская Э. И., Цымбал Л. В. и др. // Журн. неорганич. химии. 1984. Вып. 29. С. 888.
65. Константиновская М. А., Синявская Э. И., Яцимирский К. Б. и др. // Там же. 1985. Вып. 30. С. 2571.
66. Яцимирский К. Б., Кабачник М. И., Синявская Э. И. и др. // Там же. 1984. Вып. 29.
67. Кабачник М. И., Медведь Т. Я., Бельский Ф. И., Писарева С. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 844.
68. Бельский Ф. И. Изучение комплексообразующих свойств новых фосфорорганических комплексов: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1985. С. 35.
69. Писарева С. А., Бельский Ф. И., Медведь Т. Я., Кабачник М. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 413.
70. Dietrich B., Lehn J.-M., Sauvage J. P. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973. P. 15.
71. Lehn J.-M., Sauvage J. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 6700.
72. Graf E., Kintzinger J.-P., Lehn J.-M., LeMoigne J. // Ibid. 1982. V. 104. P. 1672.
73. Martell A. E., Smith R. M. // Critical stability constants. N. Y.; L.: Plenum Press. 1974-1982. V. 15.
74. Антипин М. Ю., Баранов А. П., Кабачник М. И., Медведь Т. Я. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Вып. 287. С. 130.
75. Weast R. C. Handbook of chemistry and physics. 55th Edition. CRS Press, 1974. P. 198-199.
76. Carter R. P., Crutchfield M. M., Irani R. R. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 943.
77. Moriguchi Y., Miyazaki M., Ueno K. // Bull. Chem. Soc. 1968. V. 41. P. 1344.
78. Irving H., Williams R. J. P. // J. Chem. Soc. 1953. P. 3192.
79. Kimura E., Yamaoka M., Moriguchi M., Koike T. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 3883.
80. Yang R., Zompa L. J. // Ibid. 1978. V. 17. P. 2531.
81. Bevilacqua A., Gelb R. I., Hebard W. B., Zompa L. J. // Ibid. 1987. V. 26. P. 2699.
82. Kimura E., Koike T., Toriumi M. // Ibid. 1988. V. 27. P. 3687.
83. Zompa L. J. // Ibid. 1976. V. 15. P. 1499.
84. Wiegardt K., Bossek U., Chaundhuri P. et al. // Ibid. 1982. V. 21. P. 4308.

85. Ewin G., Hill J. O. // J. Chem. Res. (S). 1985. № 11. P. 334.
86. Merwe M. J., Boeyens J. C. A., Hancock R. D. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 3489.
87. Merwe M. J., Boeyens J. C. A., Hancock R. D. // Ibid. 1985. V. 24. P. 1208.
88. Bereman R. D., Churchill P. et al. // Ibid. 1979. V. 18. P. 3122.
89. Schwindinger W. F., Fawcett T. G., Lalancette R. A. // Ibid. 1980. V. 19. P. 1379.
90. Wieghardt K., Schaffmann E., Nuber B., Weiss J. // Ibid. 1986. V. 25. P. 4877.
91. Christiansen L., Hendrickson D. N. et al. // Ibid. 1986. V. 25. P. 2813.
92. Кабачник М. И., Антунин М. Ю., Щербakov Б. К. и др. // Координац. химия. 1988. Т. 14. С. 536.
93. Поликарпов Ю. М., Бельский Ф. И., Писарева С. А., Кабачник М. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 9. С. 2112.
94. Stetter H., Frank W., Mertens R. // Tetrahedron. 1981. V. 37. P. 767.
95. Delgado R., Frausto da Silva J. J. R. // Talanta. 1982. V. 29. P. 815.
96. Thöm V. J., Hosken G. D., Hancock R. D. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 3378.
97. Hay R. W., Clark D. M. S. // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 83. P. 23.
98. Кабачник М. И., Медведь Т. Я., Дятлова Н. М., Рудомино М. В. // Успехи химии. 1974. Вып. 43. С. 1554; 1988. Вып. 57. С. 1353.
99. Loncin M. F., Desreux J. F., Nerciny E. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 2646.
100. Cacheris W. P., Nickle S. K., Sherry A. D. // Ibid. 1987. V. 26. P. 958.
101. Spirlet M.-R., Rebizant J., Desreux J. F., Loncin M.-F. // Ibid. 1984. V. 23. P. 359.
102. Reisen A., Zehnder M., Kaden T. A. // Helv. Chim. Acta. 1986. V. 69. P. 2067.
103. Reisen A., Zehnder M., Kaden T. A. // Ibid. P. 2074.
104. Bryden C. C., Reilly C. N. // Anal. Chem. 1982. V. 54. P. 610.
105. Bryden C. C., Reilly C. N., Desreux J. F. // Ibid. 1981. V. 53. P. 1418.
106. Kaspzyk S. P., Wilkins R. G. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 3349.
107. Buoen S., Dale J., Groth P., Krane J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 1172.
108. Hay R. W., Pujari M. R., Moodie W. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. P. 2605.
109. Mikuriya M., Kida S., Murase J. // Ibid. P. 1261.
110. Murase J., Mikuriya M., Sonoda H., Kida S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984.
111. Murase J., Mikuriya M., Sonoda H. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. P. 953.
112. Kida S., Murase J., Harada C. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1986. V. 59. P. 2595.
113. Hay R. W., Bembi R. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 65. P. 227.
114. Alcock N. W., Balakrishnan K. P., Moore P. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986.
115. Che C.-M., Tang W.-T., Mak T. C. W. // Ibid. 1988. P. 2879.
116. Яцимирский К. Б., Кабачник М. И., Синяевская Э. И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 9. С. 2088.
117. Дятлова Н. М., Кабачник М. И., Медведь Т. Я. и др. // Докл. АН СССР. 1965. Вып. 161. С. 607.
118. Madeyski C. M., Michael J. P., Hancock R. D. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 1487.
119. Desreux J. F., Loncin M. F. // Ibid. 1986. V. 25. P. 69.
120. Moi M. K., Yanuck M. et al. // Ibid. 1987. V. 26. P. 3458.
121. Evers A., Hancock R. D., Murase I. // Ibid. 1986. V. 25. P. 2160.
122. Mikuriya M., Kida S., Murase I. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1987. V. 60. P. 1355, 1681.
123. Mikuriya M., Kida S., Konzuma T., Murase I. // Ibid. 1988. V. 61. P. 2666.
124. Alcock N. W., Balakrishnan K. P., Moore P. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986.
125. Che C.-M., Tang W.-T., Mak T. C. W. // Ibid. 1988. P. 2879.
126. Helps I. M., Parker D., Chapman J. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988.
127. Xu J.-D., Ni S.-S., Lin Y.-J. // Inorg. Chim. Acta. 1986. V. 111. P. 61.
128. Neves A., Walz W., Wieghardt K. et al. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 2484.
129. Gahan L. R., Lawrence G. A., Sargeson A. M. // Aust. J. Chem. 1982. V. 35. P. 1119.
130. Mikiciuk E., Kotelko B., Szadowska A., Kaminska A. // Acta Pol. Pharm. 1983. V. 40. P. 435.
131. Studer M., Kaden T. A. // Helv. Chim. Acta. 1986. V. 69. P. 2081.
132. Kimura E. // Pure Appl. Chem. 1986. V. 58. P. 1461.
133. Barefield E. K., Foster K. A., Freeman G. M., Hodges K. D. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 4663.
134. Tschudin D., Basar A., Kaden T. A. // Helv. Chim. Acta. 1988. V. 71. P. 100.
135. Jide X., Shisheng N., Yujnan X. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 4651.
136. Alcock N. W., Kingston R. G., Moore P., Pierpoint C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. P. 1937.
137. Alcock N. W., Moore P., Pierpoint C. // Ibid. P. 2371.
138. Alcock N. W., Cuzzon E. H., Moore P. et al. // Ibid. 1985. P. 1361.
139. Alcock N. W., Balakrishnan K. P., Moore P. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 1731.
140. Kimura E., Koike T., Takahashi M. // Ibid. P. 385.
141. Iitaka Y., Koike T., Kimura E. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 402.
142. Kimura E., Koike T., Nada H., Iitaka Y. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986.
143. Kimura E., Shionoya M., Mita T., Iitaka Y. // Ibid. 1987. P. 1712.
144. Wagler T. R., Burrows C. J. // Ibid. P. 277.
145. Kimura E., Koike T., Uenishi K. et al. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 2975.

146. Kimura E., Uenishi K., Koike T., Iitaka Y. // Chem. Letters. 1986. P. 1137.
147. Kimura E., Koike T., Nada H., Iitaka Y. // Ibid. 1988. V. 27. P. 1036.
148. Curtis N. F., Gainford G. J., Hambley T. W. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 295.
149. Синявская Э. И., Цымбал Л. В., Яцимирский К. Б. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 176.
150. Rooni N. S., Bajaj A. V. // Chem. Rev. 1979. P. 389.
151. Яцимирский К. Б., Константиновская М. А., Синявская Э. И. и др. // Журн. неорганической химии. 1987. Вып. 32. С. 710.
152. Kodama M., Kimura E. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976. V. 116. P. 1720.
153. Кабачник М. И., Медведь Т. Я., Дятлова Н. М. и др. // Успехи химии. 1968. Вып. 37. С. 1161.
154. Desreux J. F., Merciny E., Loncin M. F. // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 987.
155. Пасечник М. П., Солодовников С. П., Матросов Е. И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 9. С. 2080.
156. Gerald C. F. G. C., Alpoim M. C., Marques M. P. M. et al. // Inorg. Chem. 1985. V. 24.
157. Appleton T. G., Hall J. R., Harris A. D. et al. // Aust. J. Chem. 1984. V. 37. P. 1833.
158. Carter R. P., Carroll R. L., Irani R. R. // Inorg. Chem. 1967. № 6. P. 939.
159. Moedritzer K., Irani R. R. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 1603.
160. Бельский Ф. И., Горюнова И. Б., Петровский П. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 103.
161. Медведь Т. Я., Кабачник М. И., Бельский Ф. И., Писарева С. А. // Там же. 1988. № 9. С. 103.
162. Smith P. H., Raymond K. N. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 3469.
163. Linden W., Anderegg G. // Helv. Chim. Acta. 1970. V. 53. P. 569.
164. Moriguchi Y., Miyazaki M., Ueno K. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1968. V. 41. P. 1344.
165. Wiers B. H. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 2581.
166. Uchtman V. A. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 1304.
167. Григорьев А. И., Никитина Л. В., Дятлова Н. М. // Журн. неорганической химии. 1974. № 19. С. 4834.
168. Воронезева Н. И., Григорьев А. И., Дятлова Н. М. // Там же. 1976. № 21. С. 2051.
169. Grabenstetter R. J., Cilley W. A. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 676.
170. Гросс Г., Медведь Т. Я., Новак С. и др. // Журн. общ. химии. 1985. Вып. 67. С. 734.
171. Дятлова Н. М., Медынцева В. В., Медведь Т. Я., Кабачник М. И. // Там же. 1968. Вып. 38. С. I-III, 1065, 1071, 1076.
172. Sun Y., Martell A. E., Motekaitis R. J. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 4343.
173. Maytin L. L., Hagen K. S., Hauger A. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 1313.
174. Bernhardt P. V., Lawrance G. A., Sangster D. F. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 4055.
175. Fujioka H., Kimura E., Kodama M. // Chem. Letters. 1982. P. 737.
176. Kimura E., Machida R., Kodama M. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5497.
177. Lehn J.-M., Ziessel R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 1292.
178. Buoen S., Dale J., Krane J. // Acta Chem. Scand. 1984. B. 38. P. 773.
179. Sun Y., Martell A. E., Motekaitis R. J. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 4780.
180. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. // Комплексоны. М.: Химия, 1970. С. 186-189.
181. Ассортимент органических комплексонов: Справочник ИРЕА. М., 1981. 63 с.
182. Schwarzenbach G., Senn H., Anderegg G. // Helv. Chim. Acta. 1957. V. 40. P. 1886.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

CYCLOPENDANT LIGANDS

Belskii F. I., Polikarpov Yu. M., Kabachnik M. I.

The review covers the numerous cyclopendant ligands containing cyclic fragments with the donor atoms and side chains, the latter able to coordinate the metal cations. The attempt is made to classify the literature data on the methods of synthesis and properties of the cyclopendant ligands. The quantitative analysis: efficiency (*A*) and selectivity (*S*) of the different ligands is given.

The high efficiency and selectivity values in the complex formation of the cyclopendant ligands were shown.

The bibliography includes 182 references.