

Рецепторы анионов

Н.А.Ищиксон, Ю.Ю.Моржерин, А.И.Матерн, О.Н.Чупахин

Институт органического синтеза им. И.Я.Постовского

Уральского отделения Российской академии наук

620219 Екатеринбург, ул. С.Ковалевской/Академическая, 22/20, факс (343)374–1189

Уральский государственный технический университет – УПИ

им. первого Президента России Б.Н.Ельцина

620002 Екатеринбург, ул. Мира, 28, факс (343)374–3905

В обзоре обобщены данные о рецепторах для анионов различной геометрии. Особое внимание уделено анализу связывающей способности органических лигандов. Рассмотрены структурные особенности комплексообразователей и их свойства.

Библиография — 147 ссылок.

Оглавление

I. Введение	803
II. Молекулярное распознавание сферических анионов	804
III. Координационная химия несферических анионов	810

I. Введение

Несмотря на то что анионы играют важную роль в различных химических¹ и биологических² процессах, в том числе каталитических,³ и в медицинских исследованиях,⁴ координационная химия этих частиц до настоящего времени не получила должного обобщения, в отличие от химии лигандов, связывающих катионы или нейтральные молекулы.⁵ В последние годы наблюдается стремительный рост числа публикаций, посвященных синтезу и свойствам рецепторов анионов (см., например, обзоры^{6–9} и библиографию в них). Недавно опубликованные обзорные статьи^{10, 11} лишь сумми-

руют сведения по способности определенных классов органических веществ экстрагировать широкий ряд анионов. В настоящем обзоре внимание сфокусировано на функционально-ориентированном дизайне комплексообразователей для анионов. Цель работы — показать, введение в молекулу каких функциональных групп может стать основой для целенаправленного синтеза селективных рецепторов отрицательно заряженных частиц, и систематизировать разрозненные данные по синтезу лигандов, способных к селективной экстракции определенных типов анионов.

Анионы отличаются друг от друга не только величиной заряда, но и размерами и геометрией. Например, галогениды имеют сферическую форму, анионы SCN^- , N_3^- — линейную, COO^- , NO_3^- — плоскую, H_2PO_4^- , HSO_4^- — тетраэдрическую и т.д. Следовательно, для связывания анионов могут быть использованы разнообразные нейтральные и положительно заряженные частицы. Основным критерием рецепторной способности соединения является возможность образовывать с анионами водородные связи.¹² Поэтому структура лиганда, проявляющего рецепторную способность по отношению к анионам, не является строго определенной, в этом качестве могут быть использованы (тио)мочевины,^{13–26} амины,^{27–30} амиды,^{31–39} тиамины,⁴⁰ сульфонамиды,⁴¹ индолы,^{42, 43} пирролы,^{44–50} катионы имидазолия и гуанидина⁵¹ и др. Например, наиболее подходящими рецепторами⁵² для связывания анионов F^- , AsO_4^{3-} , H_2PO_4^- , ClO_4^- , Cl^- , Br^- и I^- являются производные мочевины и тиомочевины, что было доказано как на практических примерах,⁵³ так и расчетами степени сродства данных лигандов к сферическим, тетраэдрическим и плоским анионам.^{54, 55}

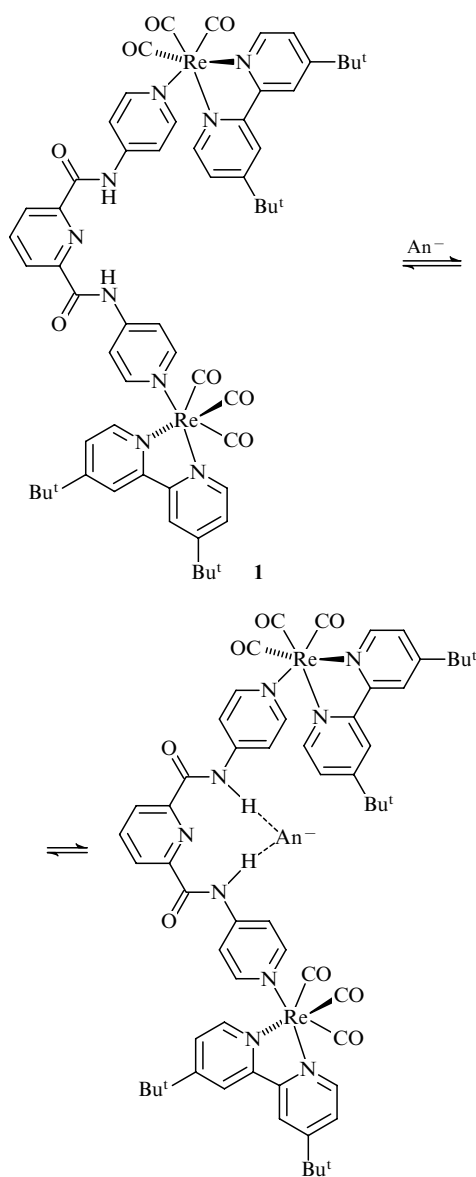
Н.А.Ищиксон. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений ИОС УрО РАН. Телефон: (343)349–3058, e-mail: nadya_i@pisem.net
Ю.Ю.Моржерин. Доктор химических наук, профессор кафедры технологии органического синтеза химико-технологического факультета УГТУ-УПИ. Телефон: (343)375–4818, e-mail: morzherin@mail.ustu.ru
А.И.Матерн. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химико-технологического факультета УГТУ-УПИ. Телефон: (343)375–4895, e-mail: matern@mail.ustu.ru
О.Н.Чупахин. Академик, научный руководитель ИОС УрО РАН. Телефон: (343)371–7445, e-mail: chupakhin@ios.uran.ru
Область научных интересов авторов: химия гетероциклических соединений и макроциклов, в том числе каликсаренов; супрамолекулярная химия.

Дата поступления 14 ноября 2007 г.

II. Молекулярное распознавание сферических анионов

На селективность лигандов по отношению к анионам, как и на стабильность образующихся комплексов, влияют электростатические и структурные факторы. Только соединения, имеющие молекулярную полость, размеры которой соответствуют радиусу сферического аниона, и содержащие функциональные группы, способные к образованию водородных связей, являются подходящими лигандами для отрицательно заряженных частиц.

Одним из примеров анионных рецепторов является ренийевый комплекс пиридилсодержащего лиганда **1** с амидными NH-группами.⁵⁶ Это соединение характеризуется высоким сродством к галогенид-анионам: константы связывания[†] с ионами F⁻, Cl⁻, Br⁻ и I⁻ равны $3.82 \cdot 10^5$, $4 \cdot 10^4$, $4 \cdot 10^4$ и $1.49 \cdot 10^5$ соответственно.



An — анион.

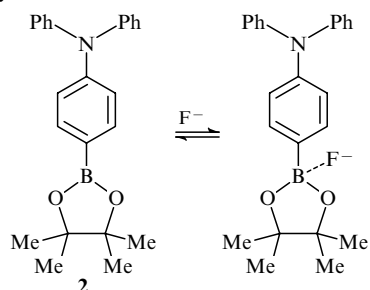
[†] Здесь и далее названия констант связывания (K) и ассоциации ($K_{\text{асс}}$) приведены в соответствии с оригинальными работами, размерность — л · моль⁻¹.

Соединение **1** показывает высокую связывающую способность по отношению к галогенидам благодаря кумулятивному эффекту электростатического притяжения и образования водородных связей, а также наличию подходящей по размеру молекулярной полости.

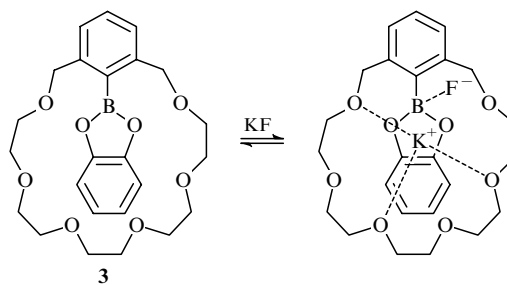
1. Связывание фторид-аниона

Отличительными особенностями фторид-аниона по сравнению с другими галогенидами являются его малый ионный радиус, высокая электроотрицательность атома F и способность к сольватации некоторыми растворителями. Поэтому этот анион рассмотрен нами в отдельном разделе.

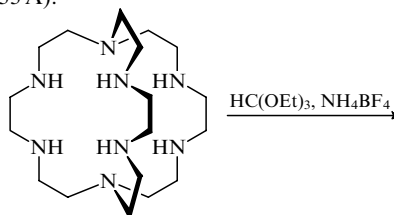
Высокое сродство к фторид-иону атома бора позволяет использовать производные бора в качестве сенсоров на данный анион. Например, весьма перспективным лигандом для этих целей является триариламин **2**, содержащий борэфирную группу.⁵⁷ Его отличают селективность комплексообразования и высокая константа связывания ($K = 10^7$) с фторид-анионом по сравнению с аналогичными параметрами для других галогенов.

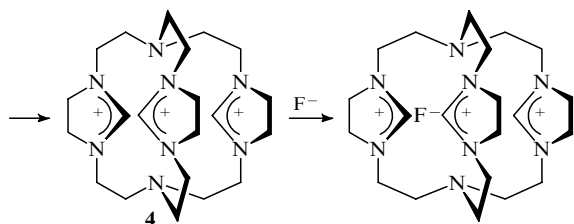


При взаимодействии KF с производным бора **3** происходит самопроизвольная координация катиона калия атомами кислорода краун-эфирного кольца и связывание фторид-аниона атомом бора.⁵⁸ Следует отметить, что данное соединение не может служить дитопным рецептором⁵⁹ для KCl и KBr, поскольку в этих случаях связывает только катион калия.

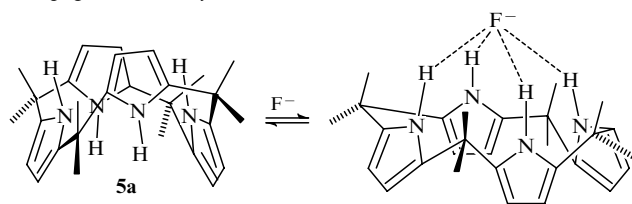


Рецептор **4** на основе трикатиона имидазолидиния проявляет уникальное сродство и высокую селективность при связывании фторид-аниона ($K = 10^{13}$).⁶⁰ Небольшие размеры полости этой молекулы приводят к тому, что внутрь нее может входить только анион с малым ионным радиусом (1.33 Å).





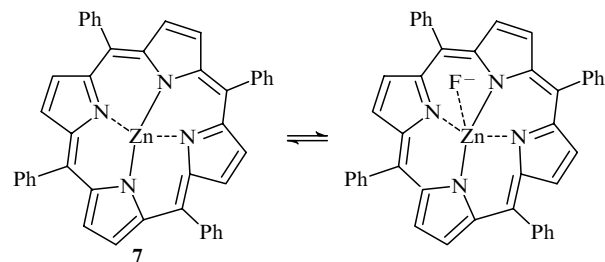
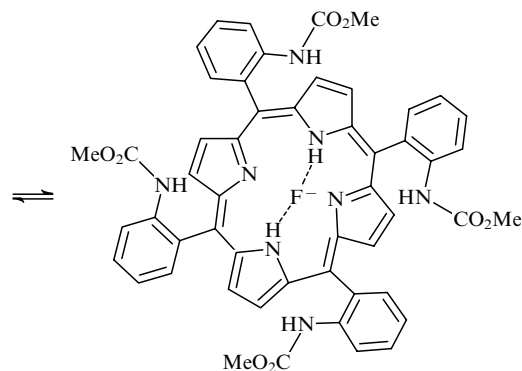
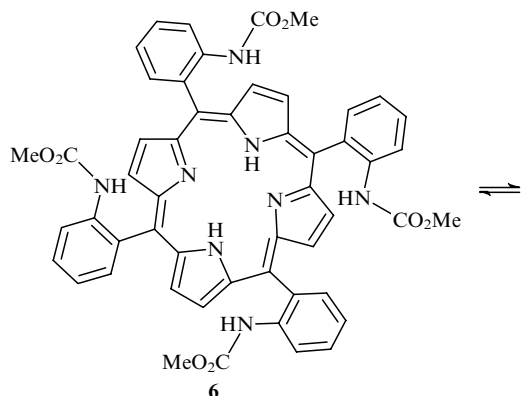
Каликс[4]пирролы — представители другой группы лигандов, способных взаимодействовать с анионом F^- (см.⁴⁸). Показано,^{61, 62} что такое связывание сопровождается образованием сильной водородной связи $NH \cdots F^-$ и изменением пространственной геометрии молекулы каликспиррола **5a** — конформация *1,3-альтернат* превращается в конформацию *конус*.



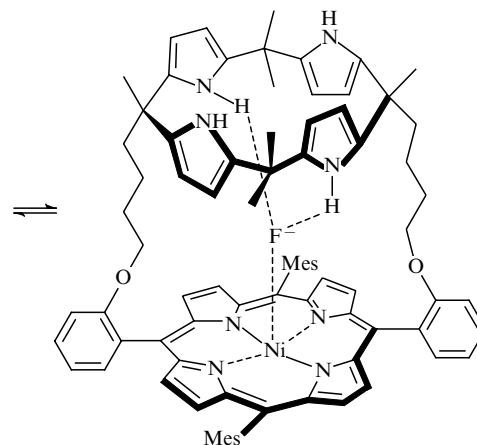
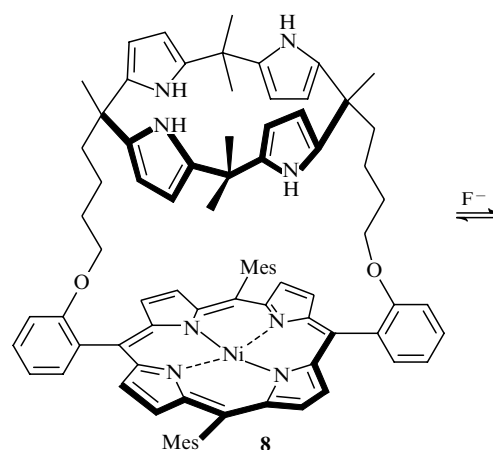
Высокая константа связывания рецептора **5a** с фторид-анионом (10^5) по сравнению с аналогичным параметром для других галогенидов ($10-10^2$) позволяет считать это соединение селективным рецептором на анион F^- . Однако при увеличении числа пиррольных колец и, следовательно, размеров молекулярной полости каликспиррольного макроцикла комплексообразующая способность рецептора по отношению к галогенид-ионам усиливается в ряду $F^- \ll Cl^- < Br^- < I^-$ (см.¹).

Аналогичные димерные⁶³ и гибридные каликсареновые системы, в которых одно или несколько пиррольных колец заменены на родственные гетероциклические фрагменты, такие как тиофен, фуран, битиофен, бициррол, не проявляют селективности при взаимодействии с отрицательно заряженными частицами.⁶⁴ Они связывают анионы не только сферической формы, но и плоские (например, $PhCO_2^-$) и даже тетраэдрические (например, $H_2PO_4^-$).

Найдено, что для связывания фторид-аниона могут быть использованы порфирины и металлопорфирины, причем механизм их взаимодействия зависит от природы и строения порфириновой системы.⁶⁵ Так, порфирин **6** координирует F^- посредством образования водородных связей ($K = 2.6 \cdot 10^4 - 2.5 \cdot 10^5$), в то время как в случае комплекса **7** фторид-анион взаимодействует с катионом цинка по донорно-акцепторному механизму ($K = 7.7 \cdot 10^2$).⁶⁶



Соединение **8**, сочетающее в своей структуре макроциклы каликспиррола (в конформации *1,3-альтернат*) и порфирина, проявляет высокую рецепторную способность по отношению к фторид-иону в присутствии других галогенидов.⁶⁷



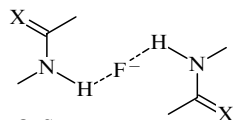
Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.

Соединения, содержащие амидные группы, фрагменты (тио)мочевины или их сочетания, селективно связывают фто-

Таблица 1. Константы связывания фторид-аниона рецепторами **9–18**.

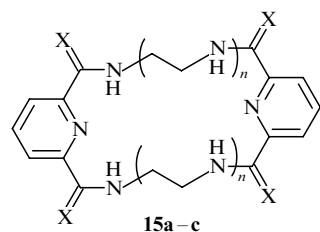
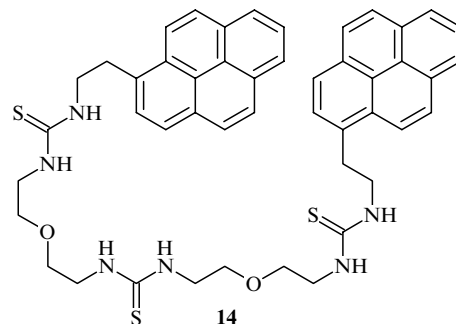
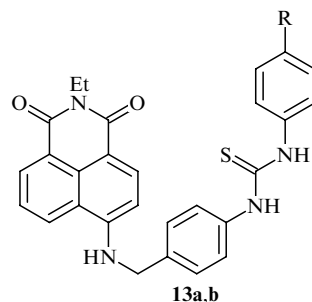
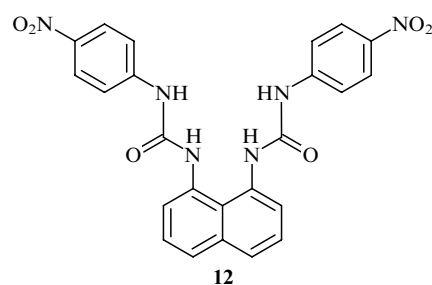
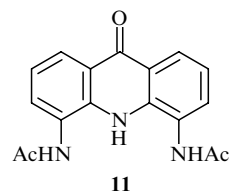
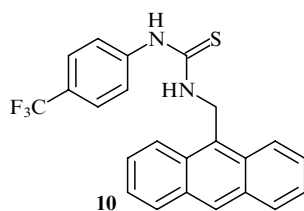
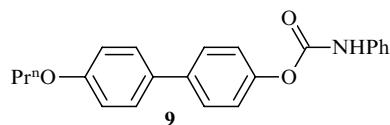
Соединение	K	Ссылки
9	9582	68
10	$2.5 \cdot 10^3$	69, 70
11	—	71
12	—	15
13a	$6 \cdot 10^3$	72
13b	$2.5 \cdot 10^4$	72
14	5111	73
15a	10^4	74
15b	$8 \cdot 10^2$	74
15c	10^3	75
16a–d	$2.0 \cdot 10^1 - 2.3 \cdot 10^2$	76
17	10^2	77

рид-анион за счет образования сильных водородных связей с протонами при атомах азота.

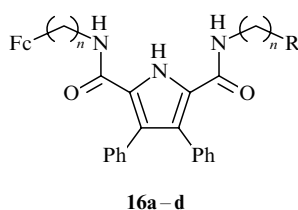


X = O, S.

Этот класс рецепторов представлен соединениями как с линейной (**9–14**), так и с циклической (**15–17**) структурами. Ссылки на оригинальные работы по синтезу таких лигандов и измеренные константы связывания с фторид-анионом приведены в табл. 1.

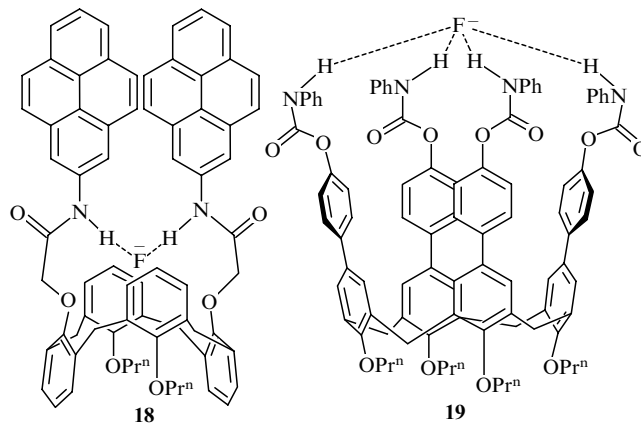


$n = 1$: X = S (**a**), O (**b**); $n = 3$, X = O (**c**).



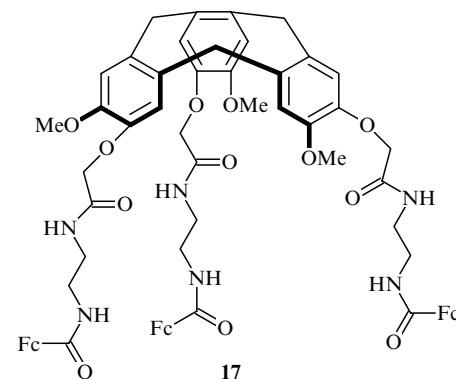
$n = 0$: R = Fc (**a**), Ph (**b**);
 $n = 1$: R = Fc (**c**), Ph (**d**);
Fc — ферроценил.

Каликсареновая матрица является удобной основой для создания предорганизованных рецепторов на различные анионы. Модифицирование амидными фрагментами нижнего или верхнего обода каликсаренового макроцикла приводит к селективным комплексообразователям фторид-аниона. Отметим, что каликсарены могут находиться как в конформации *1,3-альтернат* (соединение **18**), так и в конформации *конус* (**19**).^{68, 78}

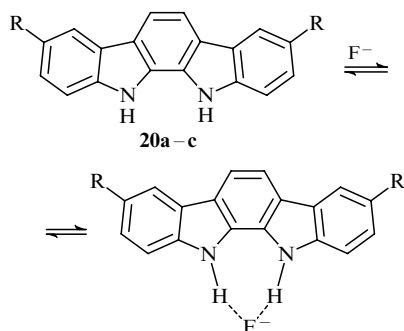


Лиганды для эффективного связывания фторид-аниона получают и при сочетании в одной молекуле краун-эфирного и каликсаренового макроциклов.⁷⁹

Добиться фиксированного положения NH-групп в пространстве можно созданием полициклических систем на основе азотсодержащих гетероциклов. Например, производ-



ные индоло[2,3-*a*]карбазола **20a–c** связывают фторид-анион с образованием комплексов состава 1 : 1.⁴²

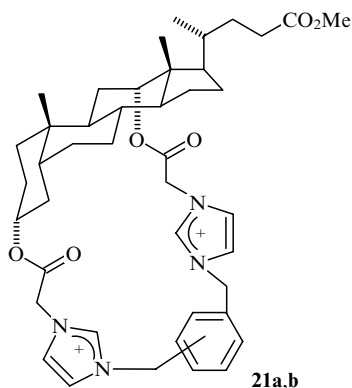


R = H (**a**), Me (**b**), Br (**c**).

Константа ассоциации практически не зависит от природы заместителя в карбазольном цикле:

Соединение	20a	20b	20c
lg K_{ass}	4.7	4.7	5.0

Новые циклические рецепторы **21a,b** со стероидным скелетом, содержащие два соединенных мостиком имидазольных кольца, проявляли селективность в отношении фторид- или хлорид-аниона.⁸⁰

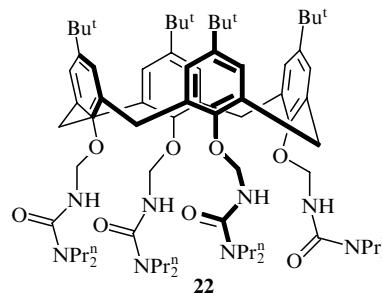


Изомеры: *мета* (**a**), *пара* (**b**).

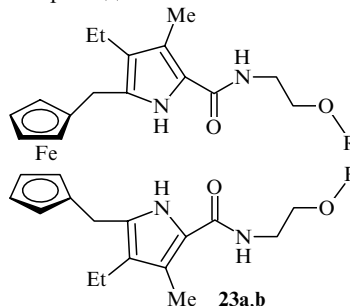
В данном случае решающую роль играет структура фенилового заместителя. Так, лиганд **21a** — производное *м*-ксилола — связывает фторид-анион, а использование изомерного *п*-ксилола позволяет получить рецептор хлорид-аниона. Однако для последнего известен⁸¹ нециклический нестероидный рецептор на основе димидазольного производного *м*-ксилола.

2. Связывание хлорид-, бромид- и иодид-анионов

В основе направленного дизайна рецепторов других галогенид-ионов лежат следующие требования: размер молекулярной полости лиганда должен быть сопоставим с радиусом аниона, в молекуле должны присутствовать группировки, способные к образованию сильных водородных связей. Небольшое различие ионных радиусов (0.181 и 0.196 нм для анионов Cl^- и Br^- соответственно), а также величин свободной энергии делает задачу селективного распознавания хлорид- и бромид-анионов трудноразрешимой.⁸² Так, константы ассоциации этих анионов с рецептором **22** — величины одного порядка (230 и 221 для анионов Cl^- и Br^- соответственно).



В литературе описан⁸³ пример связывания карбоксамид-замещенными ферроценами **23a,b** хлорид-аниона в присутствии бромидов.

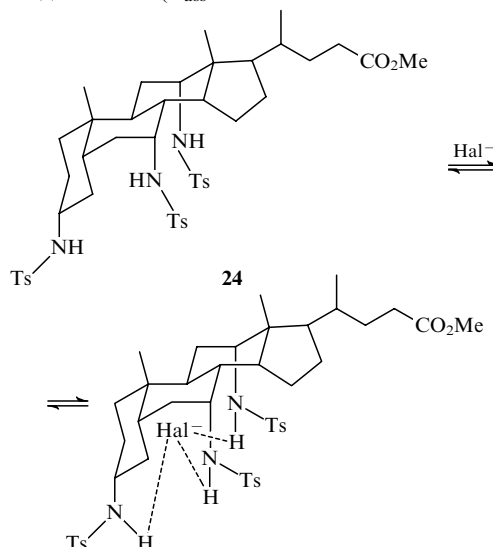


R – R = $(\text{CH}_2)_2$ (**a**), R = Me (**b**).

Однако и в этом случае возможно образование комплексов с обоими анионами, а селективность определяется полярностью растворителя, существенно влияющей на константу ассоциации (см. данные работ^{48, 76, 83}). Авторами работы⁸³ были измерены константы ассоциации ионов Cl^- и Br^- рецепторами **23a,b** в ацетонитриле:

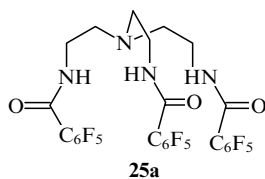
Соединение	K_{ass}	
	Cl^-	Br^-
23a	9031	857
23b	1260	66

Найдено,⁸⁴ что стероидоподобный лиганд **24** также более склонен к взаимодействию с хлорид-анионом по сравнению с бромид-анионом ($K_{\text{ass}} = 10^6$ и $9.2 \cdot 10^4$ соответственно).

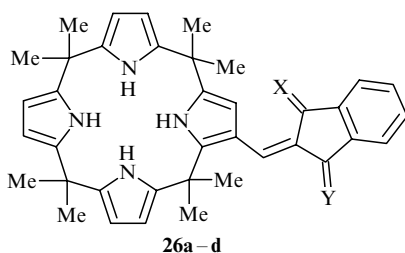


Hal = Cl, Br.

Подобное расположение в пространстве NH-групп в триподальном лиганде **25a** является удобным для связывания галогенид-анионов.⁸⁵

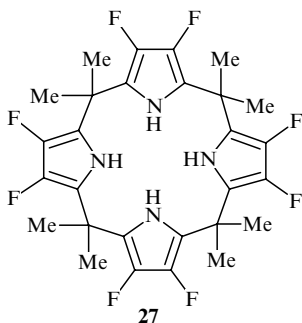


Описаны примеры связывания хлорид-аниона макроциклами, содержащими не только амидные, но и пиррольные фрагменты.^{47, 86} Так, распознающая способность 2-метилиденоктаметилкаликс[4]пирролов **26a–d** по отношению к хлорид-аниону в 50 раз больше, чем в случае незамещенного каликсспиррола.⁸⁷



X = 2 H, Y = C(CN)₂ (**a**); X = Y = O (**b**); X = O, Y = C(CN)₂ (**c**);
X = Y = C(CN)₂ (**d**).

Аналогичное улучшение комплексообразующих свойств наблюдали и в случае фторированного производного каликс[4]пиррола **27**.⁸⁸

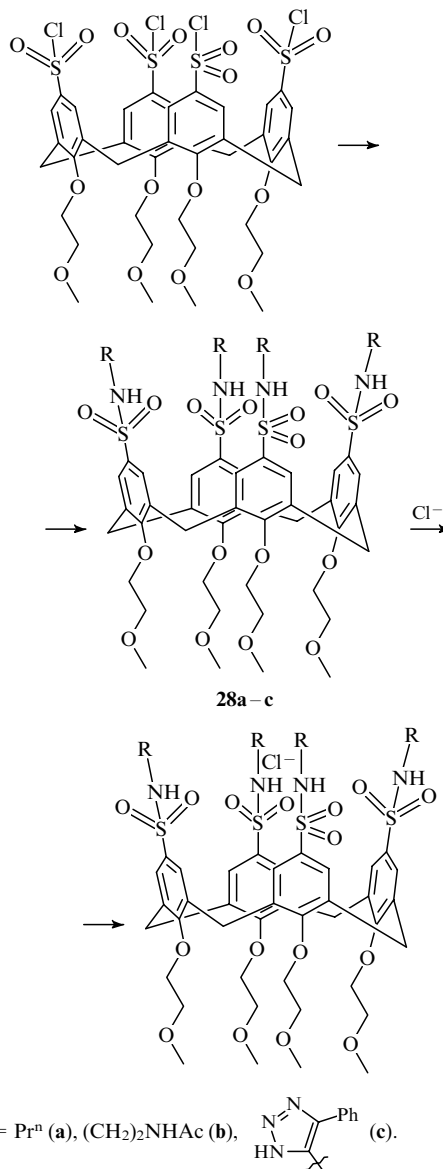


Недавно синтезированные⁸⁹ каликсспирролы, содержащие в молекуле амидные группы, эффективно связывают галогенид-ионы. Отметим, что при их взаимодействии с фторид-анионом образуются исключительно комплексы состава 1:1, с хлорид-анионом — составов 1:1 и 2:1, а в случае более объемного бромид-аниона — только комплексы состава 2:1.

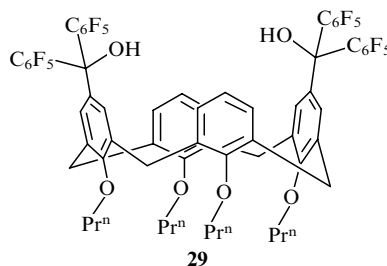
Сами каликсарены также являются хорошими рецепторами по отношению к анионам Cl[−] и Br[−]. Модифицирование макроциклов по верхнему ободу функциональными группами, способными к образованию водородных связей, открывает новые возможности для молекулярного дизайна анионных комплексообразователей.

Показано, что сульфонидакаликс[4]арены **28a–c** образуют стабильные комплексы с анионом Cl[−]. Так, в случае соединения **28a** константа связывания равна 3.6 · 10², а присутствие в верхнем ободу каликсаренового макроцикла алкиламидных или триазольных фрагментов приводит не

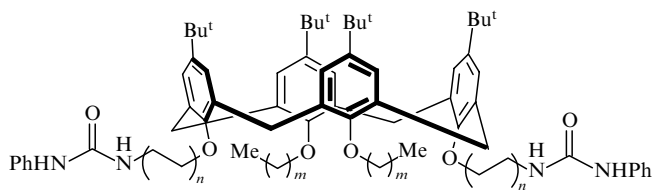
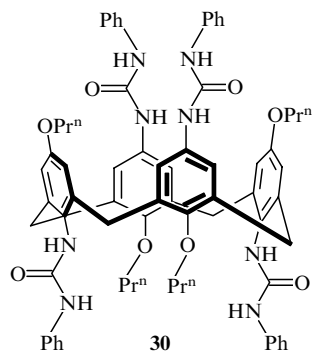
только к увеличению молекулярной полости, но и влияет на константы устойчивости образующихся комплексов ($K = 0.9 \cdot 10^3$ и $1.25 \cdot 10^3$ для каликсаренов **28b,c**).^{90, 91}



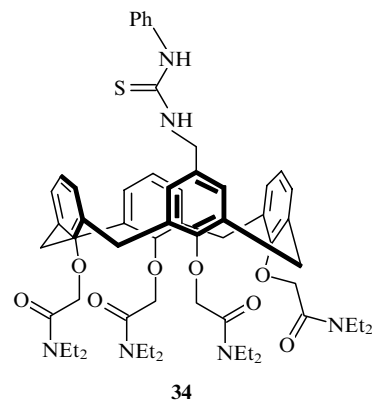
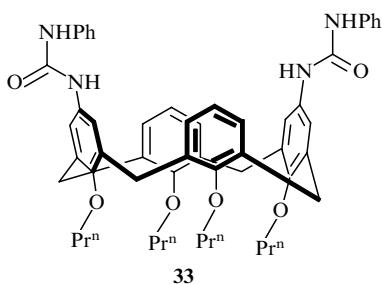
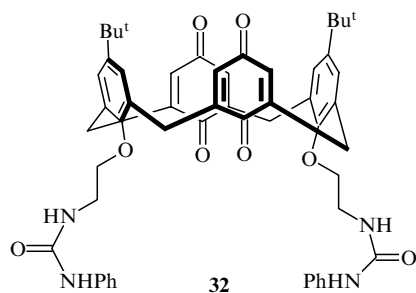
Селективный рецептор бромид-аниона был получен при модифицировании верхнего обода каликсареновой матрицы перфторарильными заместителями.⁹² Константа ассоциации рецептором **29** аниона Br[−] составляет 480, в то время как ацетат-аниона — всего 90.



Введение в каликсарены фрагментов мочевины или тиомочевины — наиболее распространенный способ синтеза лигандов для галогенид-ионов. Известны такие рецепторы на



$n = m = 2$ (a); $n = 1, m = 0$ (b).



основе каликс[4]аренов различной структуры — как в конформации *1,3-альтернат* (соединение **30**),⁹³ так и в конформации *конус*, содержащие (тио)уреидные группы в нижнем (**31**, **32**)^{94–96} или верхнем (**33**, **34**)^{93,97} ободе. Хотя уреидокаликсарены обладают высокой распознающей способностью, они не селективны по отношению к конкретным анионам (табл. 2).

В литературе описаны интересные примеры связывания галогенид-ионов соединениями, не имеющими молекулярной полости. Так, *N,N'*-дибутил-4,6-дигидроксиизофталимид селективно взаимодействует с Cl^- и может быть использован для транспорта этого аниона через ЕУРС-липосомы.⁹⁸ Сульфамид **35** в растворе проявляет способность к распознаванию галогенид-ионов;⁹⁹ его константы связывания с

анионами Cl^- , Br^- и I^- составляют 30 ± 3 , 20 ± 2 и 34 ± 6 соответственно.

Из-за большого ионного радиуса (0.220 нм) и низкой электроотрицательности атома иода для аниона I^- известно небольшое число рецепторов. Одним из немногих лигандов, проявляющих селективную связывающую способность по отношению к иодид-аниону ($K = 2.5 \cdot 10^4$), является каликс[6]фирин.¹⁰⁰ Каликс[4]арен **31c**, содержащий в нижнем ободе уреидные фрагменты, легко образует водородные связи с иодид-анионом и может быть успешно использован в качестве дитопного рецептора для одновременного распознавания ионов Li^+ и I^- (см.¹⁰¹).

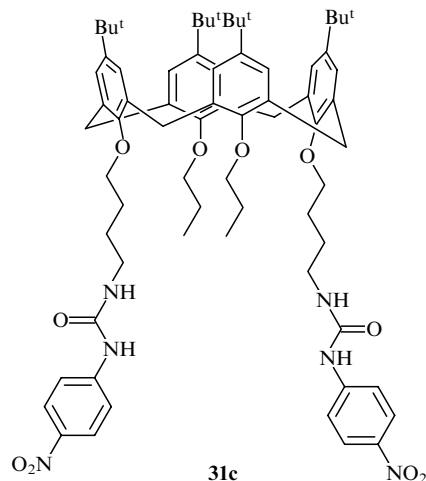
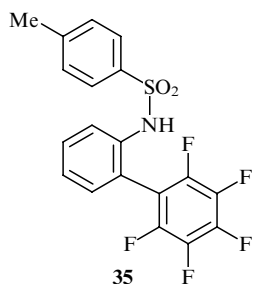
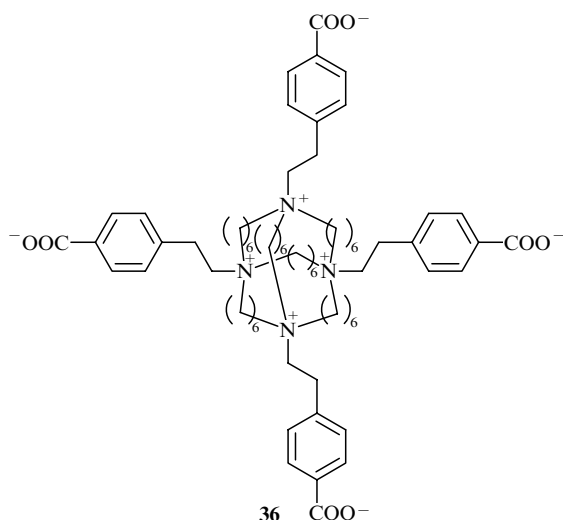


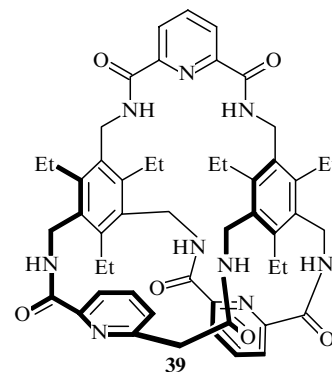
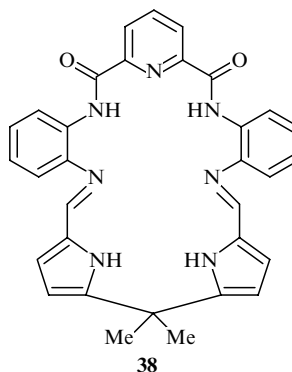
Таблица 2. Константы устойчивости комплексов уреидокаликсаренов **30**–**34** с галогенид-анионами.

Соединение	K		Ссылки
	Cl^-	Br^-	
30	$4.7 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^3$	93
31a	$7.1 \cdot 10^3$	$2.6 \cdot 10^3$	94
31b	$2.5 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^3$	95
32	$8.3 \cdot 10^2$	$2.8 \cdot 10^2$	95, 96
33	$4.6 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^3$	93
34	160	< 5	97

Высокое сродство к иодид-аниону ($K = 6.5 \cdot 10^3$) проявляет также полиамин **36**, имеющий молекулярную полость подходящего размера.¹⁰²



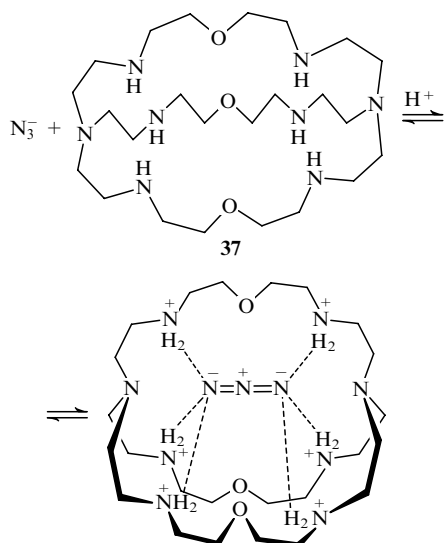
лигандами **38**,¹⁰⁴ **39**,¹⁰⁵ содержащими 2,6-пиридилдикарбоксимидный фрагмент. Например, константа связывания иона CN^- комплексом **1** равна $8.8 \cdot 10^5$ (см.⁵⁶), а соединениями **38** и **39** — $1.2 \cdot 10^4$ и $1.15 \cdot 10^2$ соответственно.



III. Координационная химия несферических анионов

1. Связывание линейных анионов

Комплементарность линейных анионов (например, CN^- , N_3^-) и энергии их связывания зависят от свойств анионов и расположения связывающих сайтов в молекуле «хозяина». Например, криптанд **37** не является предорганизованным лигандом, однако он подвергается конформационным превращениям при связывании азид-аниона.¹⁰³



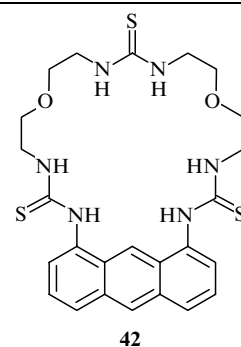
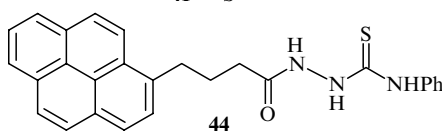
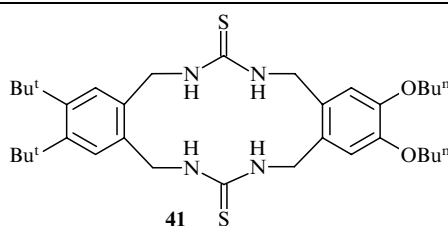
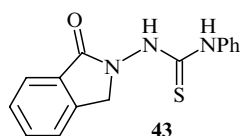
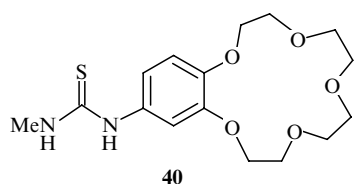
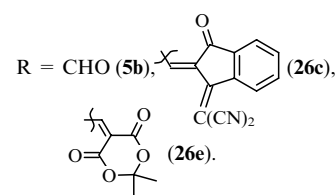
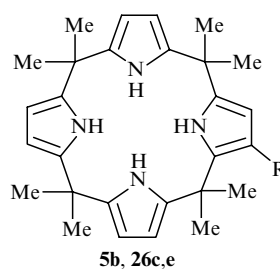
Описано несколько примеров образования комплексов с цианид-анионом как открытоцепными,⁵⁶ так и циклическими

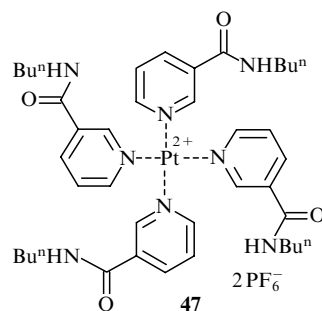
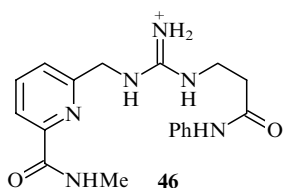
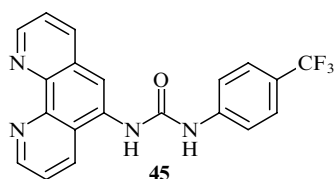
2. Распознавание плоских анионов

В биологических процессах значительную роль играют плоские анионы — карбоксилаты и нитраты, — поэтому дизайн рецепторов для таких анионов представляется очень важным. Ацетаты могут быть связаны открытоцепными и циклическими соединениями, содержащими одну или несколько (тио)амидных группы и фрагментов (тио)мочевины (например, соединения **40–44**), в том числе в сочетании с азотистыми гетероциклами (пирролами и пиридинами) (**1**, **13a,b**, **15a,b**, **38**, **39**, **45–47**).

В табл. 3 приведены ссылки на оригинальные работы по синтезу таких рецепторов и указаны константы их связывания с ацетат-ионами.

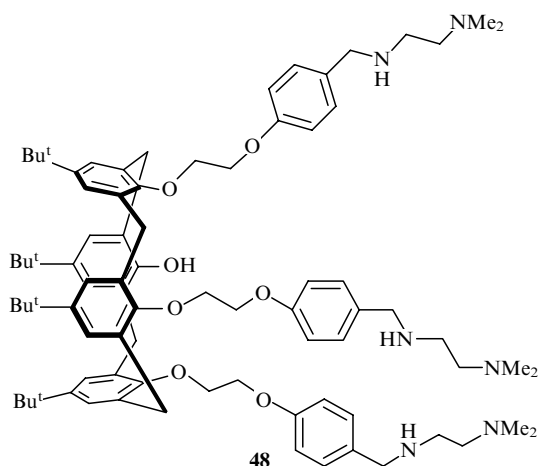
Пространственно предорганизованные макроциклы являются подходящими лигандами для распознавания аниона AsO_4^{3-} . Порфирины и их аналоги демонстрируют высокую способность координировать карбоксилатные анионы как в растворе, так и в твердом состоянии.^{65, 66, 113} Например, измеренные¹¹⁴ для тетрапиррольных макроциклов **5b**, **26c** и **26e** константы связывания с ацетат-анионом составляют $5.0 \cdot 10^2$, $1.2 \cdot 10^3$ и $1.4 \cdot 10^3$ соответственно.



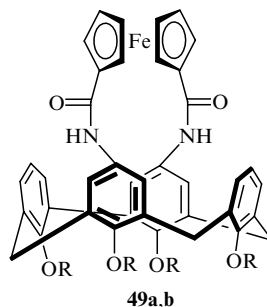
Таблица 3. Константы связывания аниона AcO^- .

Соединение	K	Ссылки
1	$6.3 \cdot 10^2$	56
13a	$7.9 \cdot 10^3$	74
13b	$1.0 \cdot 10^4$	74
15a	$1.4 \cdot 10^4$	74
15b	$2.6 \cdot 10^6$	74
38	$3.8 \cdot 10^4$	104
39	$3.0 \cdot 10^2$	105
40	$2.2 \cdot 10^3$	106
41	$2.2 \cdot 10^3$	107
42	$1.2 \cdot 10^5$	73
43	$2.7 \cdot 10^5$	108
44	—	109
45	$1.5 \cdot 10^5$	110
46	$4.8 \cdot 10^2$	111
47	$5.6 \cdot 10^2$	112

Для комплексования ацетат-аниона часто применяют каликс[4]арены, содержащие такие функциональные группы, как полиаминная цепь,¹¹⁵ тиомочевинный фрагмент,¹¹⁶ формильный остаток,¹¹⁷ амидная группа,⁷⁷ амидоферроценовый сайт и др. Так, для каликс[4]арена **28c** константа связывания равна $5.0 \cdot 10^2$ (см.⁹⁰), а для производного **48** — $1.9 \cdot 10^3$ (см.¹¹⁵).



Соединения **49a,b** выступают в качестве электрохимического сенсора для карбоксилат-анионов, селективно связывая их в присутствии H_2PO_4^- и Cl^- (см.¹¹⁸).

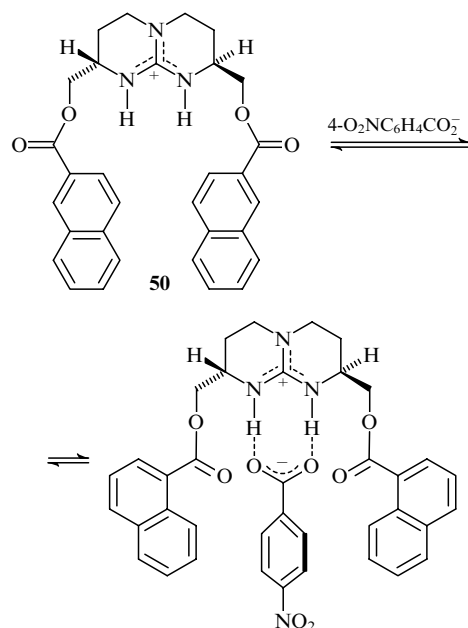


R = Me (a), CH_2COEt (b).

Отметим, что константы связывания бензоат- и ацетат-анионов рецепторами **49a,b** зависят от природы алкоксильной группы в нижнем ободе каликсарена.

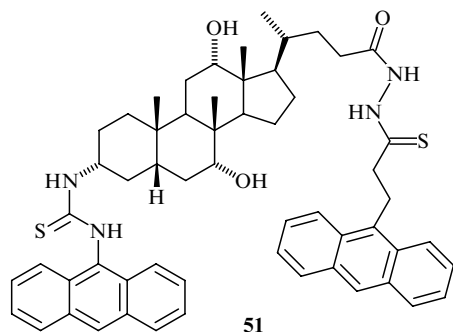
Соединение	R	
	PhCO_2^-	AcO^-
49a	$5.4 \cdot 10^2$	$8.26 \cdot 10^2$
49b	10^3	$1.2 \cdot 10^3$

Описаны интересные примеры связывания карбоксилат-анионов лигандами, содержащими гуанидиниевый фрагмент. Например, при взаимодействии катиона **50** с *n*-нитробензоатом образуется хелатная структура.¹¹⁹



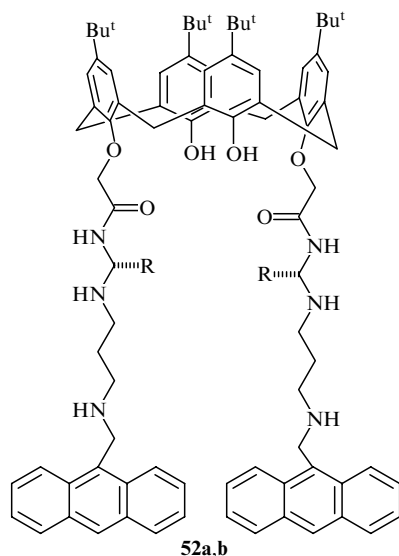
Протонированные формы *N*-замещенных гуанидинокарбонилпирролов являются эффективными рецепторами карбоксилатных анионов аминокислот ($K > 10^3$).¹²⁰

В последнее время в литературе часто встречаются примеры создания рецепторов для связывания анионов двух- и трехосновных карбоновых кислот. Так, для стероида **51** обнаружена¹²¹ высокая степень связывания с анионами различных многоосновных органических кислот.



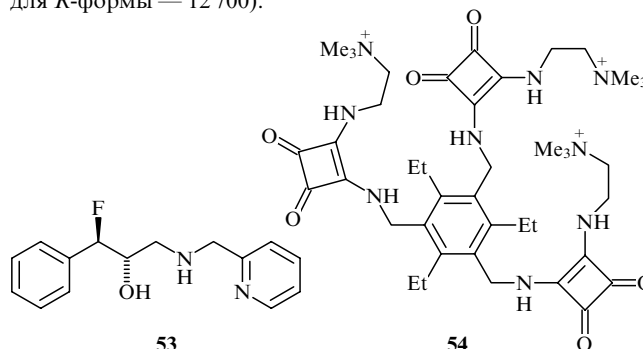
Анион	<i>K</i>	Анион	<i>K</i>
Малонат	$9.9 \cdot 10^4$	Изофталат	$2.2 \cdot 10^4$
Сукцинат	$1.7 \cdot 10^5$	Терефталат	$1.3 \cdot 10^5$
Глутарат	$2.9 \cdot 10^5$	Цитрат	$1.5 \cdot 10^5$
Адипинат	$5.6 \cdot 10^5$	<i>N</i> -Ацетил-L-глутамат	$1.0 \cdot 10^6$
Сахарат	$1.9 \cdot 10^5$	L-Глутамат	$5.6 \cdot 10^6$
Себацинат	$6.5 \cdot 10^5$		

Для распознавания энантиомеров дикарбоксилат-анионов могут быть успешно использованы производные сапфина.¹²² Модифицирование нижнего обода каликсарена оптически активным фрагментом (соединения **52a,b**) приводит к энантиоселективному распознаванию L-изомера малата (дианиона гидроксипантеновой кислоты).¹²³ Отношение констант связывания D- и L-форм малата для соединения **52a** составляет 4.34, а для производного **52b** — 10.41.



R = Me (a), Bn (b).

Лиганд **53**, несмотря на относительно простое строение, проявляет высокую рецепторную способность к энантиомерам миндальной кислоты (для *S*-энантиомера $K = 7100$, для *R*-формы — 12 700).¹²⁴



Показано,¹²⁵ что рецептор **54**, содержащий три заряженные аминные группы, может быть использован для распознавания трикарбоксилат-аниона — цитрата.

В литературе имеются единичные примеры связывания нитрат-аниона, например, лигандами на основе гуанидина¹²⁶ или бициклическими циклофановыми рецепторами.¹²⁷

3. Рецепторы для тетраэдрических анионов

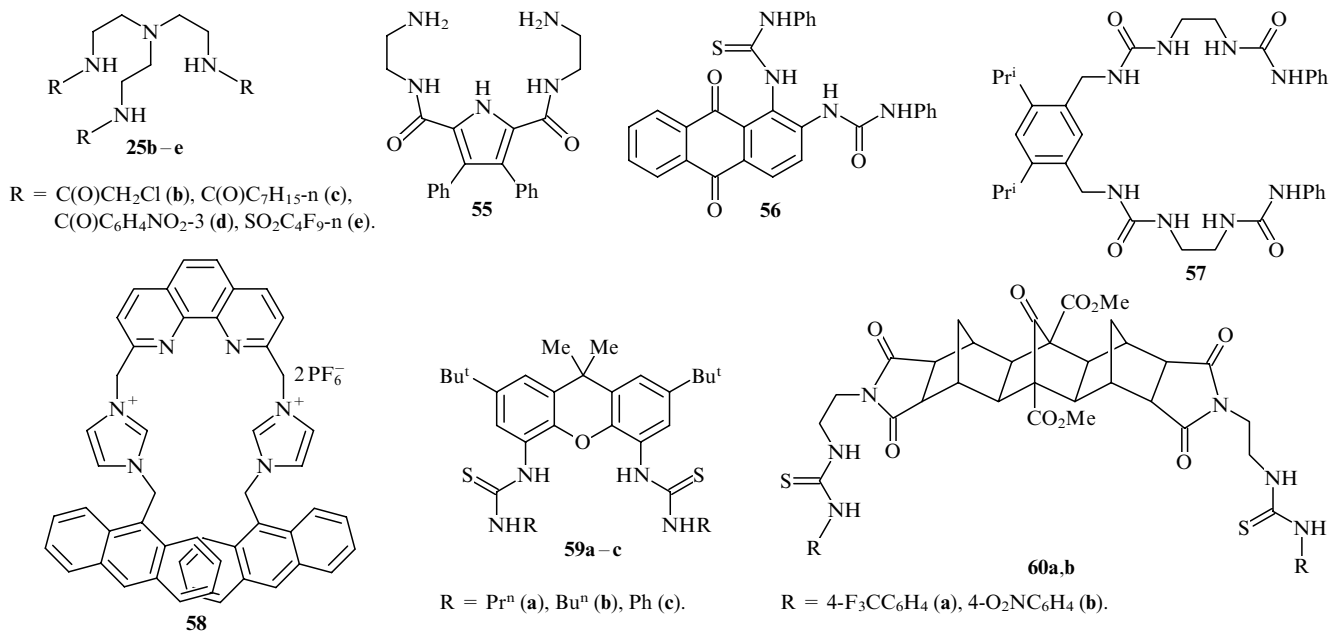
В настоящей главе представлены только недавно полученные данные, так как большинство ранних работ обобщено в опубликованном в 2006 г. обзоре¹²⁸, который посвящен связыванию тетраэдрических оксианионов.

Фосфаты и дигидрофосфаты, как и карбоксилаты, координируются полифункциональными лигандами с подходящей по размеру молекулярной полостью, содержащими амидные группы либо фрагменты (тио)мочевины и др., которые способны к образованию сильной водородной связи.¹⁰³ Кроме соединений **13**, **15**, **38**, **41**, рассмотренных в предыдущих разделах, в качестве рецепторов для связывания дигидрофосфат-анионов используют соединения **25b–e**, **55–60** (табл. 4).

В литературе описан пример распознавания иона H_2PO_4^- ферроценсодержащими рецепторами.¹³⁶ Благодаря образованию водородной связи $\text{NH} \cdots \text{O}^-$ способностью связывать дигидрофосфат-анион обладают свободные порфирины (K находится в интервале 10^3 – 10^4).^{65,66} В соответствии с

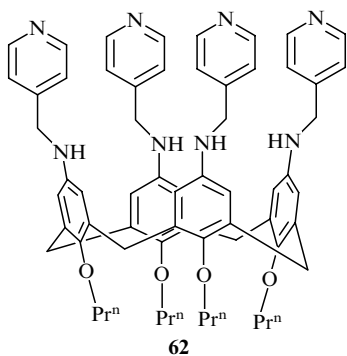
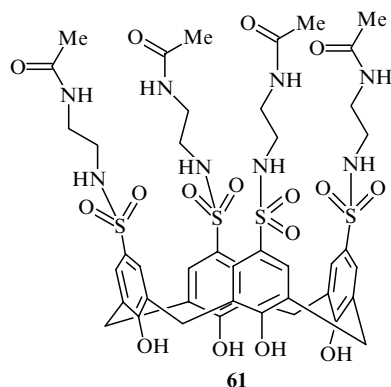
Таблица 4. Константы связывания аниона H_2PO_4^- .

Соединение	<i>K</i>	Ссылки
13a	$8 \cdot 10^2$	74
13b	$5 \cdot 10^3$	74
15a	$4 \cdot 10^3$	74
15b	$2 \cdot 10^3$	74
25b–e	10^3 – 10^4	129, 130
38	$3.4 \cdot 10^5$	103
41	$5 \cdot 10^7$	74
55	$2 \cdot 10^3$	86
56	—	131
57	$1.2 \cdot 10^4$	106
58	$2.2 \cdot 10^5$	132
59a	$1.5 \cdot 10^5$	133
59b,c	$1.9 \cdot 10^5$	134
60	10^4	135

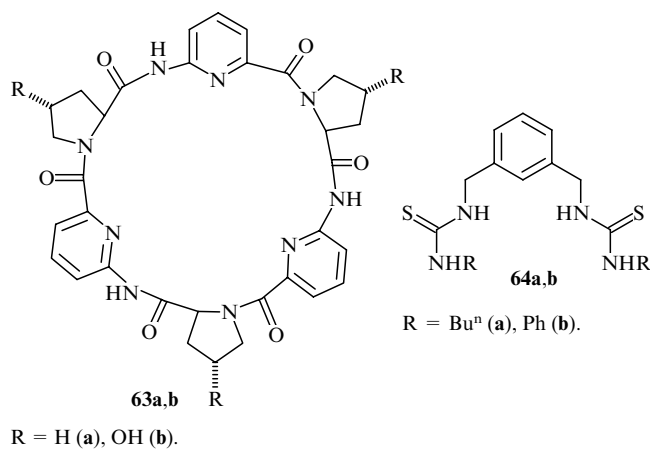


данными спектроскопии ЯМР ^1H , в ацетонитриле и ДМФА незамещенный каликс[4]пиррол взаимодействует с H_2PO_4^- с образованием комплексов состава 1 : 1.¹³⁷

В последнее время увеличилось число известных высоко-селективных рецепторов дигидрофосфат-аниона. Например, сульфонамилкаликс[4]арен **61** проявляет в 100 раз большую связывающую способность по отношению к аниону H_2PO_4^- по сравнению с ионами Cl^- и NO_3^- (см.⁸⁸). Для этой же цели может быть использован и каликсарен **62**, содержащий в верхнем ободе пиридилметиламинные фрагменты. Методом УФ-спектроскопии установлено,¹³⁸ что это соединение образует устойчивый комплекс с дигидрофосфат-анионом состава 1 : 1 ($K = 1770$ M).



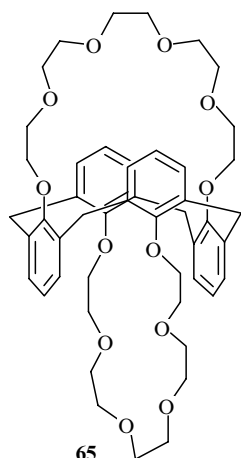
Число примеров связывания иона SO_4^{2-} весьма ограничено. Наиболее подходящими рецепторами для этого аниона являются циклопептиды **63a,b** и их димеры, имеющие $K > 10^5$ (см.^{139, 140}). Однако соединения с более простой структурой, модифицированные тиюреидными фрагментами (например, производные **64a,b**) также могут быть использованы в качестве эффективных лигандов для связывания аниона SO_4^{2-} ($K = 10^5 - 10^6$).¹⁴¹



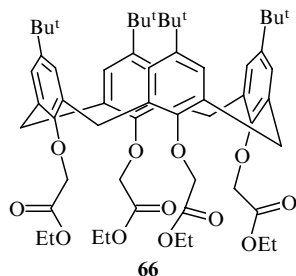
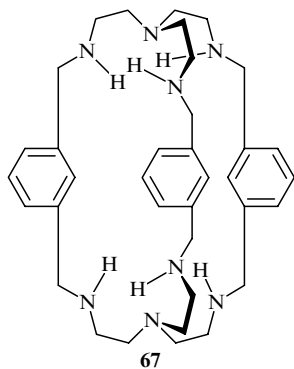
Каликсарены, функционализированные по верхнему ободу амидными или аминными заместителями, являются подходящими субстратами для координирования дихромат-аниона последствием образования четырех водородных связей.^{142, 143}

В последние годы увеличилось количество публикаций, посвященных связыванию пертехнетатов и перренатов. Это обусловлено актуальностью проблемы утилизации техногенных отходов. Для этой цели могут быть успешно использованы каликсарены различного строения. Показано,¹⁴⁴ что каликсарен **65** в конформации *1,3-альтернат* легко экстрагирует из растворов пертехнетат-анионы. А замещенный каликсарен **66**, существующий в конформации *конус* и содержащий сложноэфирные группы, эффективен для селективного распознавания ReO_4^- и TcO_4^- в присутствии целого

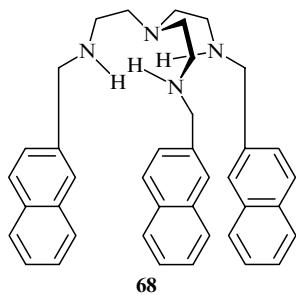
ряда других анионов — Cl^- , Br^- , AcO^- , H_2PO_4^- и NO_3^- (см.^{145, 146}).



Полиамины также способны к связыванию перренат- и пертехнетат-анионов. Методом спектроскопии ЯМР показано,²⁹ что протонированная форма полимакроциклического амина **67** взаимодействует с перренат- и перхлорат-анионами, причем $K(\text{ReO}_4^-) > K(\text{ClO}_4^-)$, а триамин **68** эффективно связывает ион TcO_4^- .

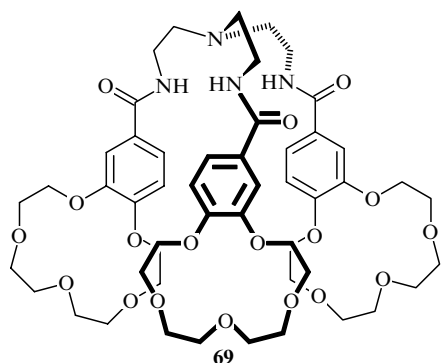


66



68

Триподальный лиганд — трис(амидобензо-15-краун-5-эфир) **69** — может быть использован в качестве гетеротопного рецептора для распознавания перренат-аниона совместно с катионом натрия.¹⁴⁷



* * *

В настоящее время распознавание анионов синтетическими рецепторами является одной из наиболее быстро развивающихся направлений химической науки. Это обусловлено в

первую очередь фундаментальной ролью анионов в химических и биологических процессах. В данном обзоре показано, что связывание лиганда с анионом происходит в основном благодаря образованию водородной связи, электростатическим взаимодействиям, гидрофобным эффектам и координации с ионами металлов. Дизайн селективного анионного рецептора должен учитывать в первую очередь геометрию целевого аниона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 05-03-32085, 05-03-33112а, 07-03-96119), Уральского научно-образовательного центра «Перспективные материалы» (грант CRDF и Министерства образования РФ REC-005), Программы поддержки Ведущих научных школ (грант ГК 02.445.11.73.80).

Литература

1. G.Cafeo, F.H.Kohnke, G.L.La Torre, A.J.P.White, D.J.Williams. *Chem. Commun.*, 1207 (2000)
2. Y.-D.Wu, D.-F.Wang, J.L.Sessler. *J. Org. Chem.*, **66**, 3739 (2001)
3. J.Scheele, P.Timmerman, D.N.Reinhoudt. *Chem. Commun.*, 2613 (1998)
4. J.L.Sessler, P.I.Sansom, R.A.Andrievsky, V.Král. In *Supramolecular Chemistry of Anions*. (Eds A.Bianchi, K.Bowman-James, E.Garcia-España). Wiley-VCH, New York, 1997. P. 355
5. J.-M.Lehn. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*. VCH, Weinheim, 1995
6. V.Amendola, L.Fabbrizzi, M.Licchelli, C.Mangano, P.Pallavicini, L.Parodi, A.Poggi. *Coord. Chem. Rev.*, **190**, 649 (1999)
7. P.A.Gale. *Coord. Chem. Rev.*, **199**, 181 (2000)
8. P.A.Gale. *Coord. Chem. Rev.*, **213**, 79 (2001)
9. P.A.Gale. *Coord. Chem. Rev.*, **240**, 191 (2003)
10. S.Kubik, C.Reyheller, S.Stüwe. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **52**, 137 (2005)
11. R.Martínez-Máñez, F.Sancenón. *J. Fluoresc.*, **15**, 267 (2005)
12. B.P.Hay, D.A.Dixon, J.C.Bryan, B.A.Moyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 182 (2002)
13. S.-i.Kondo, M.Nagamine, Y.Yano. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 8801 (2003)
14. K.C.Nam, S.O.Kang, S.W.Ko. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 953 (1999)
15. E.J.Cho, B.J.Ryu, Y.J.Lee, K.C.Nam. *Org. Lett.*, **7**, 2607 (2005)
16. S.Nishizawa, R.Kato, T.Hayashita, N.Teramae. *Anal. Sci.*, **14**, 595 (1998)
17. G.Xu, M.A.Tarr. *Chem. Commun.*, 1050 (2004)
18. D.Jimenez, R.Martínez-Máñez, F.Sancenón, J.Soto. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 2823 (2002)
19. S.K.Kim, J.Yoon. *Chem. Commun.*, 770 (2002)
20. R.Kato, S.Nishizawa, T.Hayashita, N.Teramae. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5053 (2001)
21. S.J.Brooks, P.A.Gale, M.E.Light. *Chem. Commun.*, 4344 (2006)
22. Y.-J.Kim, H.Kwak, S.J.Lee, J.S.Lee, H.J.Kwon, S.H.Nam, K.Lee, C.Kim. *Tetrahedron*, **62**, 9635 (2006)
23. V.Amendola, M.Boiocchi, B.Colasson, L.Fabbrizzi. *Inorg. Chem.*, **45**, 6138 (2006)
24. V.Amendola, D.E.Gomez, L.Fabbrizzi, M.Licchelli. *Acc. Chem. Res.*, **39**, 343 (2006)
25. D.E.Gomez, L.Fabbrizzi, M.Licchelli, E.Monzani. *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 1495 (2005)
26. M.Boiocchi, L.Del Boca, D.E.Gomez, L.Fabbrizzi, M.Licchelli, E.Monzani. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16507 (2004)
27. J.M.Llinares, D.Powell, K.Bowman-James. *Coord. Chem. Rev.*, **240**, 57 (2003)
28. S.L.Tobey, E.V.Anslyn. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10963 (2003)

29. D.Farrell, Kar.Gloe, Ker.Gloe, G.Goretzki, V.McKee, J.Nelson, M.Nieuwenhuizen, I.Pal, H.Stephan, R.M.Town, K.Wichmann. *Dalton Trans.*, 1961 (2003)
30. P.Morehouse, M.A.Hossain, J.M.Llinares, D.Powell, K.Bowman-James. *Inorg. Chem.*, **42**, 8131 (2003)
31. C.R.Bondy, S.J.Loeb. *Coord. Chem. Rev.*, **240**, 77 (2003)
32. S.Otto, S.Kubik. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7804 (2003)
33. S.O.Kang, J.M.Llinares, D.Powell, D.van der Velde, K.Bowman-James. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10152 (2003)
34. K.Choi, A.D.Hamilton. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10241 (2003)
35. M.A.Hossain, S.O.Kang, D.Powell, K.Bowman-James. *Inorg. Chem.*, **42**, 1397 (2003)
36. S.-S.Sun, A.J.Lees, P.Y.Zavalij. *Inorg. Chem.*, **42**, 3445 (2003)
37. S.Camiolo, P.A.Gale, M.B.Hursthouse, M.E.Light. *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 741 (2003)
38. X.Zhang, L.Guo, F.-Y.Wu, Y.-B.Jiang. *Org. Lett.*, **5**, 2667 (2003)
39. S.Camiolo, P.A.Gale, M.B.Hursthouse, M.E.Light, C.N.Warriner. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 1367 (2003)
40. M.A.Hossain, S.O.Kang, J.M.Llinares, D.Powell, K.Bowman-James. *Inorg. Chem.*, **42**, 5043 (2003)
41. F.Hettche, R.W.Hoffman. *New J. Chem.*, **27**, 172 (2003)
42. D.Curiel, A.Cowley, P.D.Beer. *Chem. Commun.*, 236 (2005)
43. K.-J.Chang, D.Moon, M.S.Lah, K.-S.Jeong. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 7926 (2005)
44. P.A.Gale, P.Anzenbacher Jr., J.L.Sessler. *Coord. Chem. Rev.*, **222**, 57 (2001)
45. K.A.Nielsen, W.-S.Cho, J.O.Jeppesen, V.M.Lynch, J.Becher, J.L.Sessler. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16296 (2004)
46. J.L.Sessler, E.Katayev, G.D.Pantos, P.Scherbakov, M.D.Reshetova, V.N.Khrustalev, V.M.Lynch, Yu.A.Ustynyuk. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11442 (2005)
47. J.L.Sessler, S.Camiolo, P.A.Gale. *Coord. Chem. Rev.*, **240**, 17 (2003)
48. P.A.Gale. *Chem. Commun.*, 3761 (2005)
49. E.A.Katayev, G.Dan Pantos, M.D.Reshetova, V.N.Khrustalev, V.M.Lynch, Yu.A.Ustynyuk, J.L.Sessler. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 7386 (2005)
50. P.Anzenbacher Jr., R.Nishiyabu, M.A.Palacios. *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 2929 (2006)
51. J.Yoon, S.K.Kim, N.J.Singh, K.S.Kim. *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 355 (2006)
52. B.P.Hay, T.K.Firman, B.A.Moyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1810 (2005)
53. C.R.Bondy, P.A.Gale, S.J.Loeb. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5030 (2004)
54. D.A.Jose, A.Singh, A.Das, B.Ganguly. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 3695 (2007)
55. S.Bryantsev, B.P.Hay. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2035 (2006)
56. S.-S.Sun, A.J.Lees. *Chem. Commun.*, 1687 (2000)
57. M.Nicolas, B.Fabre, J.Simonet. *Electrochim. Acta*, **46**, 3421 (2001)
58. M.T.Reetz, C.M.Niemeyer, K.Harms. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1472 (1991)
59. M.T.Reetz, B.M.Johnson, K.Harms. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 2525 (1994)
60. B.-G.Zhang, P.Cai, C.-Y.Duan, R.Miao, L.-G.Zhu, T.Niitsu, H.Inoue. *Chem. Commun.*, 2206 (2004)
61. P.A.Gale, J.L.Sessler, V.Král, V.Lynch. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5140 (1996)
62. P.A.Gale, J.L.Sessler, W.E.Allen, N.A.Tvermoes, V.Lynch. *Chem. Commun.*, 665 (1997)
63. W.Sato, H.Miyaji, J.L.Sessler. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 6731 (2000)
64. J.L.Sessler, D.An, W.-S.Cho, V.Lynch, D.-W.Yoon, S.-J.Hong, C.-H.Lee. *J. Org. Chem.*, **70**, 1511 (2005)
65. S.D.Starnes, S.Arungundram, C.H.Saunders. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 7785 (2002)
66. Y.-H.Kim, J.-I.Hong. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 4419 (2000)
67. P.K.Panda, C.-H.Lee. *Org. Lett.*, **6**, 671 (2004)
68. X.H.Sun, W.Li, P.F.Xia, H.-B.Luo, Y.Wei, M.S.Wong, Y.-K.Cheng, S.Shuang. *J. Org. Chem.*, **72**, 2419 (2007)
69. T.Gunnlaugsson, A.P.Davis, M.Glynn. *Chem. Commun.*, 2556 (2001)
70. T.Gunnlaugsson, A.P.Davis, G.M.Hussey, J.Tierney, M.Glynn. *Org. Biomol. Chem.*, **2**, 1856 (2004)
71. C.Lin, V.Simov, D.G.Drueckhammer. *J. Org. Chem.*, **72**, 1742 (2007)
72. T.Gunnlaugsson, P.E.Kruger, T.C.Lee, R.Parkesh, F.M.Pfeffer, G.M.Hussey. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 6575 (2003)
73. A.Dahan, T.Ashkenazi, V.Kuznetsov, S.Makievski, E.Drug, L.Fadeev, M.Bramson, S.Schokoroy, E.Rozenshine-Kemelmakher, M.Gozin. *J. Org. Chem.*, **72**, 2289 (2007)
74. Y.Inoue, T.Kanbara, T.Yamamoto. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 5167 (2003)
75. I.V.Korendovych, M.Cho, P.L.Butler, R.J.Staples, E.V.Rybak-Akimova. *Org. Lett.*, **8**, 3171 (2006)
76. S.J.Coles, G.Denault, P.A.Gale, P.N.Horton, M.B.Hursthouse, M.E.Light, C.N.Warriner. *Polyhedron*, **22**, 699 (2003)
77. O.Reynes, F.Maillard, J.-C.Moutet, G.Royal, E.Saint-Aman, G.Stanciu, J.-P.Dutasta, I.Gosse, J.-C.Mulater. *J. Organomet. Chem.*, **637–639**, 356 (2001)
78. S.K.Kim, J.H.Bok, R.A.Bartsch, J.Y.Lee, J.S.Kim. *Org. Lett.*, **7**, 4839 (2005)
79. M.N.Lee, D.T.Quang, H.S.Jung, J.Yoon, C.-H.Lee, J.S.Kim. *J. Org. Chem.*, **72**, 4242 (2007)
80. V.K.Khatri, S.Upreti, P.S.Pandey. *Org. Lett.*, **8**, 1755 (2006)
81. S.In, S.J.Cho, K.H.Lee, J.Kang. *Org. Lett.*, **7**, 3993 (2005)
82. V.I.Boyko, A.V.Yakovenko, I.F.Tsybal, V.I.Kalchenko. *Mendeleev Commun.*, **16**, 24 (2006)
83. M.Scherer, J.L.Sessler, A.Gebauer, V.M.Lynch. *Chem. Commun.*, 85 (1998)
84. A.P.Davis, J.J.Perry, R.P.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1793 (1997)
85. P.S.Lakshminarayanan, I.Ravikumar, E.Suresh, P.Ghosh. *Inorg. Chem.*, **46**, 4769 (2007)
86. A.L.Sisson, J.P.Clare, L.H.Taylor, J.P.H.Charmant, A.P.Davis. *Chem. Commun.*, 2246 (2003)
87. R.Nishiyabu, P.Anzenbacher Jr. *Org. Lett.*, **8**, 359 (2006)
88. J.L.Sessler, W.-S.Cho, D.E.Gross, J.A.Shriver, V.M.Lynch, M.Marquez. *J. Org. Chem.*, **70**, 5982 (2005)
89. C.-H.Lee, J.-S.Lee, H.-K.Na, D.-W.Yoon, H.Miyaji, W.-S.Cho, J.L.Sessler. *J. Org. Chem.*, **70**, 2067 (2005)
90. Yu.Yu.Morzherin, D.M.Rudkevich, W.Verboom, D.N.Reinhoudt. *J. Org. Chem.*, **58**, 7602 (1993)
91. Yu.Yu.Morzerin, T.A.Pospelova, T.V.Gluhareva, A.I.Matern. *ARKIVOC*, (xi), 31 (2004)
92. N.Pelizzi, A.Casnati, R.Ungaro. *Chem. Commun.*, 2607 (1998)
93. J.Budka, P.Lhotak, V.Michlova, I.Stibor. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 1583 (2001)
94. J.Scheerder, J.F.J.Engbersen, A.Casnati, R.Ungaro, D.N.Reinhoudt. *J. Org. Chem.*, **60**, 6448 (1995)
95. K.C.Nam, S.O.Kang, H.S.Jeong, S.Jeon. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 7343 (1999)
96. H.S.Jeong, E.M.Choi, S.O.Kang, K.C.Nam, S.Jeon. *J. Electroanal. Chem.*, **485**, 154 (2000)
97. N.Pelizzi, A.Casnati, A.Friggeri, R.Ungaro. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1307 (1998)
98. P.V.Santacroce, J.T.Davis, M.E.Light, P.A.Gale, J.C.Iglesias-Sanchez, P.Prados, R.Quesada. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1886 (2007)
99. O.B.Berryman, F.Hof, M.J.Hynes, D.W.Johnson. *Chem. Commun.*, 506 (2006)
100. C.Bucher, R.S.Zimmerman, V.M.Lynch, V.Kral, J.L.Sessler. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2099 (2001)
101. A.Błazejczyk, M.Szczupak, W.Wieczorek, P.Cmoch, G.B.Appetecchi, B.Scrosati, R.Kovarsky, D.Golodnitsky, E.Peled. *Chem. Mater.*, **17**, 1535 (2005)

102. K.Worm, F.D.Schmidtchen. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 65 (1995)
103. B.Dietrich, J.Guilhem, J.-M.Lehn, C.Pascard, E.Sonveaux. *Helv. Chim. Acta*, **67**, 91 (1984)
104. J.L.Sessler, E.Katayev, G.Dan Pantos, Yu.A.Ustynyuk. *Chem. Commun.*, 1276 (2004)
105. A.P.Bisson, V.M.Lynch, M.-K.C.Monahan, E.V.Anslyn. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 2340 (1997)
106. H.R.Wilson, R.J.P.Williams. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1885 (1987)
107. S.-i.Sasaki, M.Mizuno, K.Naemura, Y.Tobe. *J. Org. Chem.*, **65**, 275 (2000)
108. J.-S.Wu, H.J.Kim, M.H.Lee, J.H.Yoon, J.H.Lee, J.S.Kim. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 3159 (2007)
109. W.-X.Liu, Y.-B.Jiang. *Org. Biomol. Chem.*, **5**, 1771 (2007)
110. C.M.G.dos Santos, T.McCabe, T.Gunnlaugsson. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 3135 (2007)
111. R.J.Fitzmaurice, F.Gaggini, N.Srinivasan, J.D.Kilburn. *Org. Biomol. Chem.*, **5**, 1706 (2007)
112. C.R.Bondy, P.A.Gale, S.J.Loeb. *Chem. Commun.*, 729 (2001)
113. J.L.Sessler, H.Furuta, V.Král. *Supramol. Chem.*, 209 (1993)
114. W.Dehaen, P.A.Gale, S.E.Garcia-Garrido, M.Kostermans, M.E.Light. *New J. Chem.*, **31**, 691 (2007)
115. T.Tuntulani, P.Thavornnyutikarn, S.Poompradub, N.Jaiboon, V.Ruangpornvisuti, N.Chaichit, Z.Asfari, J.Vicens. *Tetrahedron*, **58**, 10277 (2002)
116. G.Tumcharern, T.Tuntulani, S.J.Coles, M.B.Hursthouse, J.D.Kilburn. *Org. Lett.*, **5**, 4971 (2003)
117. E.Botana, K.Nattinen, P.Prados, K.Rissanen, J.de Mendoza. *Org. Lett.*, **6**, 1091 (2004)
118. B.Tomapatanaget, T.Tuntulani, O.Chailapakul. *Org. Lett.*, **5**, 1539 (2003)
119. H.Furuta, D.Magda, J.L.Sessler. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 978 (1991)
120. C.Schmuck, V.Bickert. *Org. Lett.*, **5**, 4579 (2003)
121. S.-Y.Liu, L.Fang, Y.-B.He, W.-H.Chan, K.-T.Yeung, Y.-K.Cheng, R.-H.Yang. *Org. Lett.*, **7**, 5825 (2005)
122. J.L.Sessler, A.Andrievsky, V.Král, V.Lynch. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9385 (1997)
123. G.-Y.Qing, Y.-B.He, Z.-H.Chen, X.-J.Wu, L.-Z.Meng. *Tetrahedron: Asymmetry*, **17**, 3144 (2006)
124. F.Cuevas, P.Ballester, M.A.Pericas. *Org. Lett.*, **7**, 5485 (2005)
125. A.Frontera, J.Morey, A.Oliver, M.N.Pina, D.Quinonero, A.Costa, P.Ballester, P.M.Deya, E.V.Anslyn. *J. Org. Chem.*, **71**, 7185 (2006)
126. P.Blondeau, J.Benet-Buchholz, J.de Mendoza. *New J. Chem.*, **31**, 736 (2007)
127. L.F.Capitan-Vallvey, E.Arroyo-Guerrero, M.D.Fernandez-Ramos, F.Santoyo-Gonzalez. *Anal. Chem.*, **77**, 4459 (2005)
128. E.A.Katayev, Yu.A.Ustynyuk, J.L.Sessler. *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 3004 (2006)
129. C.Raposo, M.Almaraz, M.Nartin, V.Weinrich, L.Mussons, V.Alcazar, C.Caballero, J.R.Mosan. *Chem. Lett.*, **24**, 759 (1995)
130. P.S.Lakshminarayanan, E.Suresh, P.Ghosh. *Inorg. Chem.*, **45**, 4372 (2006)
131. D.A.Jose, D.K.Kumar, B.Ganguly, A.Das. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 5343 (2005)
132. Z.Xu, S.Kim, K.-H.Lee, J.Yoon. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 3797 (2007)
133. K.Shigemori, S.Nishizawa, T.Yokobori, T.Shioya, N.Teramae. *New J. Chem.*, **26**, 1102 (2002)
134. P.Bühlmann, S.Nishizawa, K.P.Xiao, Y.Umezawa. *Tetrahedron*, **53**, 1647 (1997)
135. F.M.Pfeffer, T.Gunnlaugsson, P.Jensen, P.E.Kruger. *Org. Lett.*, **7**, 5357 (2005)
136. Q.Tan, L.Wang, H.Yu, L.Deng. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 3904 (2007)
137. A.F.D.de Namor, M.Shehab. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 7324 (2004)
138. R.Cacciapaglia, A.Casnati, L.Mandolini, D.N.Reinhoudt, R.Salvio, A.Sartori, R.Ungaro. *J. Org. Chem.*, **70**, 624 (2005)
139. S.Kubik, R.Kirchner, D.Nolting, J.Seidel. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12752 (2002)
140. Z.Rodriguez-Docampo, S.I.Pascu, S.Kubik, S.Otto. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11206 (2006)
141. T.Shioya, S.Nishizawa, N.Teramae. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11534 (1998)
142. И.В.Гейде, Д.В.Солдатов, О.А.Крамаренко, А.И.Матерн, Ю.Ю.Моржерин. *Журн. структ. химии*, **46**, S30 (2005)
143. A.Yilmaz, B.Tabakci, E.Akceylan, M.Yilmaz. *Tetrahedron*, **63**, 5000 (2007)
144. P.Thuéry, M.Nierlich, Z.Asfari, J.Vicens, J.-F.Doazol. *Polyhedron*, **19**, 1749 (2000)
145. И.С.Антипин, С.Е.Соловьева, И.И.Стойков, И.С.Вершинина, Г.А.Прибылова, И.Г.Тананаев, Б.Ф.Мясоедов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 124 (2004)
146. Z.Zhou, Y.Xing, Y.Wu. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **34**, 221 (1999)
147. P.D.Beer, P.K.Hopkins, J.D.McKinney. *Chem. Commun.*, 1253 (1999)

RECEPTORS FOR ANIONS

N.A.Itsikson, Yu.Yu.Morzherin, A.I.Matern, A.I.Chupakhin

*I.Ya.Postovsky Institute of Organic Synthesis, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences
22/20, Ul. S.Kovalevskoi/Akademicheskaya, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation,
Fax +7(343)374-1189*

B.N.Yeltsin Urals State Technical University — UPI

28, Ul. Mira, 620002 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)374-3905

The published data on receptors for anions with different geometry are generalised. Special attention is given to the analysis of binding abilities of organic ligands. Structural features of complex-forming agents and their properties are considered.

Bibliography — 147 references.

Received 14th November 2007