

УДК 547.7:541.49

## Серосодержащие макроциклические соединения как комплексообразователи и экстрагенты для переходных и тяжелых металлов

А. В. Хорошутин, А. В. Анисимов

*АНДРЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ХОРОШУТИН — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: азот- и серосодержащие макрогетероциклы. E-mail khorosh@petrol.chem.msu.ru*

*АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ АНИСИМОВ — профессор, доктор химических наук, заведующий лабораторией химии углеводов нефти кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: химия сероорганических соединений, их синтез, экстракционная способность, комплексообразование и окисление пероксокомплексами переходных металлов. E-mail anis@petrol.chem.msu.ru*

119992 Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, тел. (495)939-24-48.

### Введение

Несмотря на то, что со времени первого сообщения о синтезе краун-эфиров [1] прошло уже более 30 лет, поиск методов синтеза и изучение химических свойств таких соединений до сих пор привлекает внимание исследователей. В течение прошедших десятилетий развитие химии краун-эфиров происходило, во-первых, в направлении получения их аналогов, содержащих другие (кроме кислорода) гетероатомы в макроцикле. «Классические» кислородсодержащие эфиры образуют устойчивые комплексы с ионами щелочных и щелочноземельных металлов, поэтому предполагалось, что такие аналоги будут давать комплексы с ионами тяжелых и переходных металлов. Во-вторых, значительные усилия были направлены на синтез производных уже известных краун-эфиров с новыми заместителями с целью получения новых материалов для практического применения, например, систем, чувствительных к определенному иону, или перспективных экстракционных систем.

Известно, что краун-соединения образуют устойчивые комплексы не только с катионами, но и с анионами или нейтральными молекулами. В исчерпывающих обзорах Изагга с сотрудниками обобщены сведения о термодинамике и кинетике взаимодействия макроциклических соединений с катионами металлов и различными анионами [2, 3], а также с нейтральными молекулами [3, 4]. Кроме того, имеются и более ранние обзоры, например [5].

Среди других, кроме кислорода, гетероатомов в макроциклах, которые обеспечивают наилучшее комплексообразование с ионами тяжелых и переходных металлов, наибольшее значение имеет сера, атом которой представляет собой электронный аналог кислорода. С другой стороны, в соответствии с классификацией Пирсона [6] она относится к «мягким» элементам так же, как и большинство катионов упомянутых выше металлов, вследствие чего можно ожидать довольно высокое сродство к ним серосодержащих макрогетероциклов.

Цель данного обзора — обобщение имеющихся в литературе за последние 10–15 лет данных о взаимодействии серосодержащих макрогетероциклических соединений с катионами металлов, а также сведений по экстракции последних веществами, имеющими в своих молекулах фрагменты тиакраун-эфиров.

### Взаимодействие ионов тяжелых и переходных металлов с оксатиакраун-эфирами

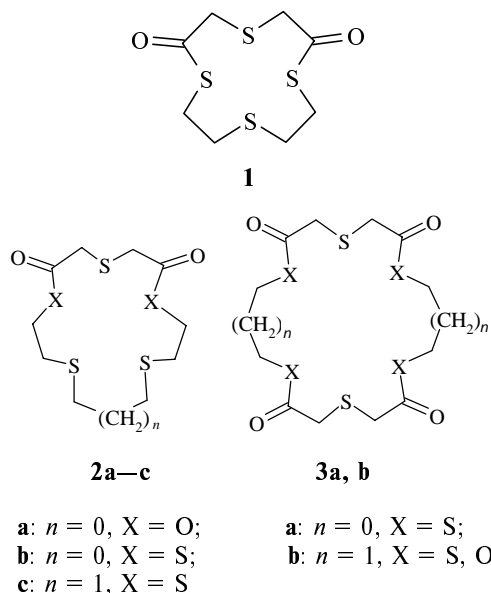
Оксатиакраун-эфиры, молекулы которых содержат два гетероатома с различной жесткостью — кислород и серу, легко образуют устойчивые комплексы со многими переходными и тяжелыми металлами и некоторыми органическими молекулами. Это способствовало развитию работ, направленных на создание ион-селективных реагентов для таких металлов как Ag, Cd, Hg, Cu, на синтез макроциклических лигандов, способных эффективно и селективно извлекать из водных растворов металлы платиновой группы, а также на конструирование сложных надмолекулярных электронотранспортных систем с включением в них фрагментов тиакраун- и оксатиакраун-соединений. Появившиеся в последние годы статьи обзорного характера недостаточно освещают такой важный аспект химии оксатиакраун-соединений, как их взаимодействие с катионами различных металлов и их экстракционную способность. В настоящем обзоре делается попытка восполнить этот пробел.

### Структурные особенности взаимодействия тиакраун-эфиров с ионами тяжелых и переходных металлов

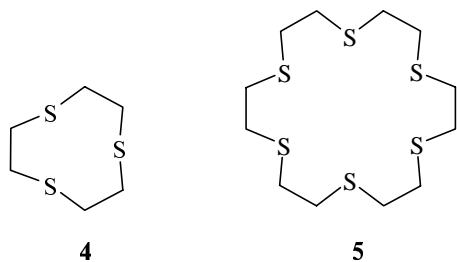
Быстрое развитие новых экспериментальных методов, в особенности с использованием метода ЯМР, позволяет изучать взаимодействие ионов тяжелых и переходных металлов с тиа- и оксатиакраун-эфирами в растворе и получать информацию не только о прочности комплекса, но и о его структуре, а именно, какие конкретно атомы лиганда принимают участие в координации иона и какова наиболее характерная для данных условий конформация лиганда. Большое раз-

витие получили также методики динамического ЯМР, дающие возможность оценивать относительные энергии различных конформеров, а также параметры активации конформационных превращений.

В работе [7] описан синтез тиакраун-эфира с оксо-группами **1**, а также пяти оксагиакраун-соединений **2a–c** и **3a,b** взаимодействием дихлорангидрида тиодигликолевой кислоты с различными  $\alpha,\omega$ -дителиолами и диолами. Исследовано взаимодействие полученных макроциклов с ионами палладия, платины и серебра; наиболее подробно исследовали взаимодействие  $PdCl_2$  и  $PtCl_2$  с соединением **2a**. Методом ЯМР показано, что как палладий, так и платина координируются с двумя вицинальными атомами серы. Согласно данным ЯМР  $^1H$ , полученным для комплексов при различных температурах (от 0 до 120 °C), более устойчивым оказался комплекс платины. Кроме того, для комплекса **2a** с  $PtCl_2$  наблюдается расщепление сигнала метиленовых групп остатка тиодиуксусной кислоты, что свидетельствует о замедлении конформационных превращений в этом фрагменте. Авторы предполагают, что это результат взаимодействия атомов серы и платины.



Существование возможности такого взаимодействия, несмотря на то, что комплексы двухвалентной платины — квадратные, а образование дополнительных координационных связей исключено, показано в работе [8], где приведены данные рентгеноструктурного анализа комплексов состава  $Pt(L^4)_2(An)_2 \cdot CH_3NO_2$ , где  $An = BF_4^-, PF_6^-, OTf^-$  ( $Tf$  — трифлат), а также комплекса состава  $PtL^5 \cdot (BF_4)_2^*$ .



\* Здесь и далее  $L^n$  — лиганд, имеющий номер  $n$ , соответствующий номеру соединения.

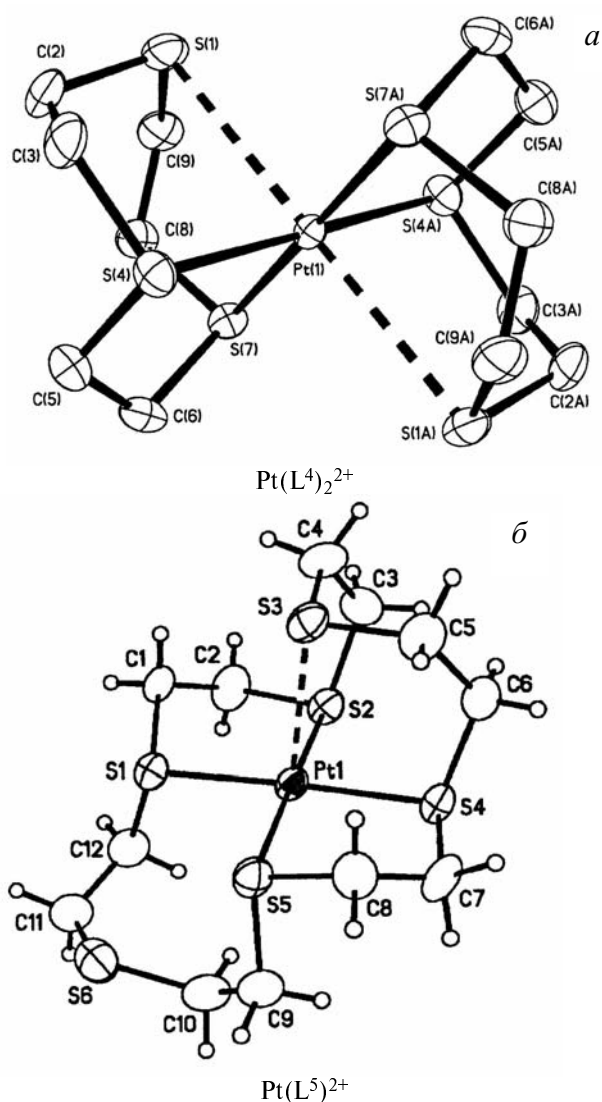


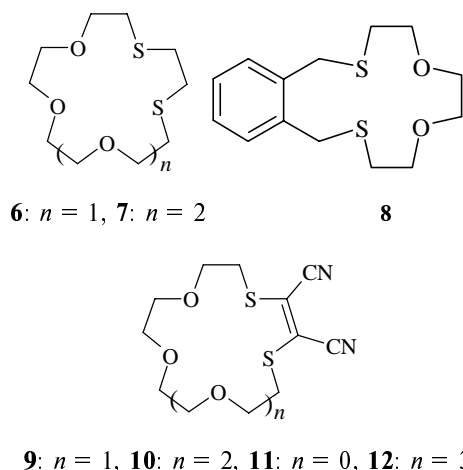
Рис. 1. Различные способы координации тиакраун-эфиров и иона  $Pt(II)$  в зависимости от размера кольца тиакраун-эфира:  $[S_4+S_2]$  (a)  $[S_4+S_1]$  (б) для комплексов с соединениями **4** и **5** соответственно

Рассмотрение комплекса двухвалентной платины с тритиа-9-краун-3-эфиром **4** показывает, что способ координации в этом случае можно представить как  $[S_4+S_2]$  (рис. 1), где четыре атома серы двух лигандов образуют координационные связи с катионом платины с образованием квадратного комплекса, а оставшиеся два атома аксиально взаимодействуют с ионом металла, формируя удлинённый октаэдр. Строение комплекса с гексатиа-18-краун-6-эфиром **5**, напротив, характеризуется схемой  $[S_4+S_1]$ . В этом случае атом платины окружен одной молекулой потенциально гексадентатного лиганда, четыре атома серы образуют квадратный комплекс, и только один из оставшихся атомов серы осуществляет аксиальное взаимодействие с ионом платины.

Синтез и рентгеноструктурный анализ как свободных 1,4-дитиа-7,10,13-триоксаацклопентадекана **6** и 1,4-дитиа-7,10,13,15-тетраоксаацклопентадекана **7**, так и их комплексов с хлоридами ряда переходных металлов исследованы в работах [9–11]. Комплексы синтезиро-

ваны взаимодействием макролиганда с хлоридами двухвалентных платины и палладия, трехвалентного родия и комплекса состава  $RuCl_2(PPh_3)_3$ . Обнаружены следующие структурные особенности. Фрагмент  $SCH_2CH_2S$  принимает *анти*-конформацию в соединении **6** и *гош*-конформацию в соединении **7**, тогда как все фрагменты  $OCH_2CH_2O$  в обоих соединениях находятся в *гош*-конформации. *гош*-Конформация более устойчива для фрагмента  $OCH_2CH_2O$ , чем *транс*-. Атомы серы в макроцикле стремятся занять *экзо*-положение, в результате чего уменьшается неблагоприятное взаимодействие  $S...O$ .

В комплексах рутения различного состава [12] оба лиганда координируются при *экзо*-расположении атомов серы по отношению к макроциклу, и во всех случаях наблюдается величина двугранного угла  $SCH_2CH_2S$ , близкая к  $60^\circ$ . Такое взаимное расположение атомов серы характерно и для комплекса (соединения **6** с палладием) [10]. Подобным образом взаимодействует ион платины(II) с 14-членным оксатиакраун-эфиром **8**. Ион серебра также взаимодействует лишь с атомами серы этого соединения.



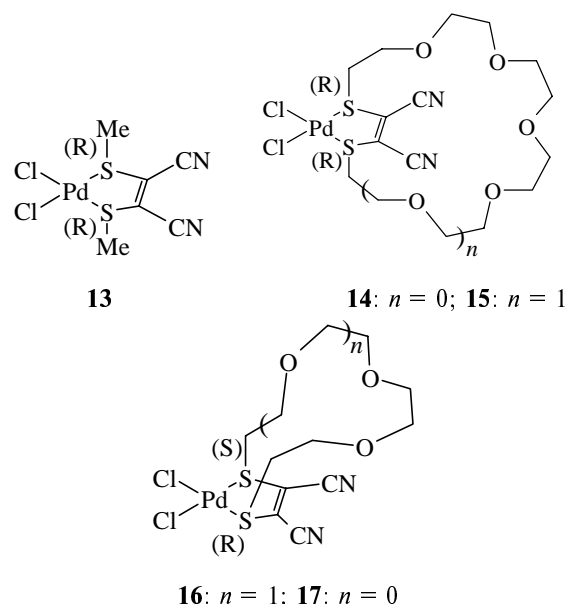
В комплексах соединений **9** и **10** с ионами металла осуществляется такое взаимное расположение атомов лиганда и центрального иона, при котором заместители препятствуют *экзо*-расположению атомов серы, т.е. внутри полости лиганда. Так, в кристаллической полимерной форме структуры комплекса  $AgL^9BF_4$  — сокристаллизата мономерной и полимерной форм — ион серебра с координационным числом 6 окружен двумя атомами серы и тремя атомами кислорода макроцикла [13]. В мономерной форме комплекса шестым атомом является атом фтора из противоиона, а в полимерной — атом азота молекулы лиганда соседнего комплекса. Расстояния между атомом  $Ag$  и каждым из атомов  $O$ ,  $F$ ,  $S$ ,  $N$  находятся в пределах 2,3—2,7 Å.

В аналогичном комплексе  $AgL^{10}BF_4$ , существующем только в полимерной форме, атом серебра также гексакоординирован. Один из атомов серы не участвует во взаимодействии с атомом серебра. Интересно, что невзаимодействующий с металлом атом  $S$  сопряжен через двойную связь с одной из нитрильных групп, которая координируется с атомом серебра соседнего звена координационного полимера. При использовании перхлората в качестве противоиона в образующейся полимерной кристаллической структуре состава  $Ag_2L^9(ClO_4)_2$  [14] наблюдаются два типа ионов

серебра — один находится в полости тиакраун-эфира, тогда как другой координируется с атомами азота нитрильных заместителей.

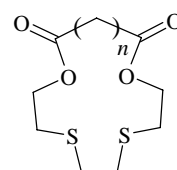
При наличии гексафторфосфата в качестве противоиона полимерные кристаллические структуры наблюдаются лишь для комплекса  $AgL^{12}PF_6$ , а мономерные комплексы имеют состав  $Ag(L^{9-12})_2PF_6$ .

В отличие от иона серебра, ионы металлов платиновой группы с краунами **9—12** образуют координационные соединения. В квадратных комплексах платины(II) и палладия(II) атомы серы занимают *цис*-положения вне зависимости от размера полости. В работе [15] систематически исследовано строение комплексов этих металлов с оксатиакраун-эфирами, имеющими в своем составе малеодинитрильный фрагмент. Для сравнения изучены также комплексы  $PdCl_2$  и  $PtCl_2$  с *цис*-2,3-диметилтиомалеодинитрилом. Установлена (*R,R*)-конфигурация атомов серы как в комплексе с ациклическим лигандом **13**, так и в комплексах состава  $PdCl_2L^{10}$  (**14**) и  $PdCl_2L^{12}$  (**15**). Однако в комплексах  $PdCl_2L^9$  (**16**) и  $PdCl_2L^{11}$  (**17**) структурное напряжение приводит к тому, что атомы серы принимают (*R,S*)-конфигурацию.

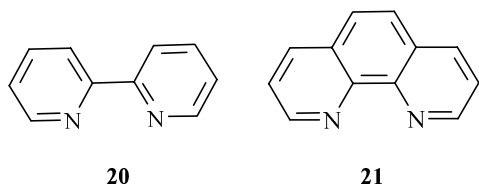


В комплексе  $HgCl_2L^{10}$  атом ртути в основном координирован атомами кислорода, а не серы [16].

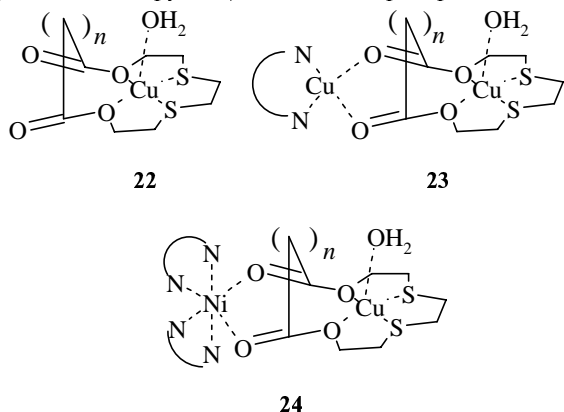
Представляют интерес соединения **18** и **19**. В них, в отличие от соединений **9—12**, в результате мезомерных эффектов соседних групп атомы кислорода, а не атомы серы, имеют пониженную электронную плотность. Соединения **18**, **19** сходны с упомянутыми выше соединениями **1**, **2**, **3** как по методам получения, так и наличием сложноэфирных групп в составе макроцикла.



**18:**  $n = 0$ ; **19:**  $n = 1$

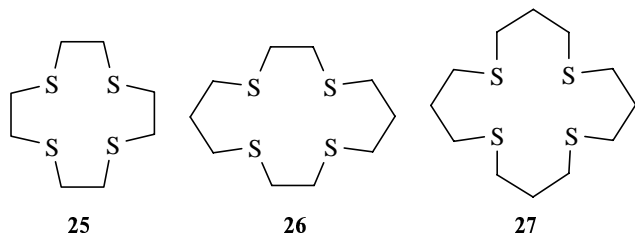


Выделены аддукты этих соединений с медью следующего состава:  $\text{CuL}^{18,19} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{ClO}_4$  (**22**) и  $\text{Cu}_2\text{L}^{18,19} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{L}^{20,21} \cdot 4\text{ClO}_4$  (**23**). Из результатов экспериментов работы [17] следует, что сначала образуются аддукты 1 : 1 (металл—макроцикл), и затем из них при добавлении еще одного эквивалента перхлората меди и азотсодержащего лиганда образуются соединения состава 2 : 1. По данным ЭПР фрагмент комплекса меди **23**, содержащий дипиридил **20** и две карбонильные группы, является тетраэдрическим.



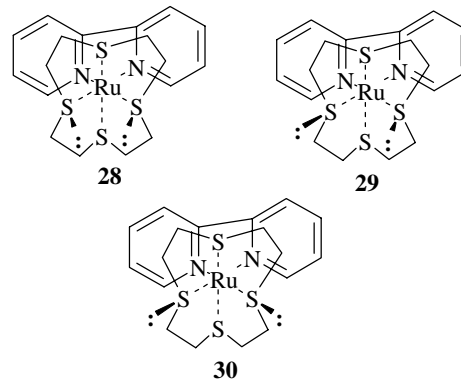
Авторы [17] получили также биядерные комплексы состава  $\text{CuL}^{18,19} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ni} \cdot 2\text{L}^{20,21} \cdot 4\text{ClO}_4$  (**24**). Из двух возможных центров комплексообразования в лигандах **18** и **19** наиболее благоприятный — макроцикл, где содержатся «мягкие» атомы серы. В уже образовавшемся комплексе (например, **22**) возможно вовлечение в процесс комплексообразования других центров — карбонильных атомов кислорода сложноэфирных групп, при этом необходимо участие других лигандов (например, бипиридильного), увеличивающих стабильность таких комплексов.

Особенности взаимодействия рутения с тетрагикаун-эфирами **25—27** были обнаружены в работе [18].



В комплексах состава  $\text{Ru}(\text{bipy})\text{L}^{25-27}$  с помощью ЯМР-спектроскопии обнаружен динамический эффект, связанный с тем, что неподеленная пара электронов атомов серы, не участвующая в координационном взаимодействии с ионом рутения, может располагаться различным образом в пространстве. Данные ЯМР-спектроскопии, полученные с использованием методов COSY и EXSY, и рентгеноструктурный анализ

строения комплексов рутения свидетельствуют о том, что образуются «инвертомеры» **28—30**, а не предполагаемые комплексы с частичным разрывом связи Ru—S или Ru—N. Среди трех инвертомеров **28—30**, присутствующих в растворе, наибольшая концентрация наблюдается для соединения **30**.



Методами динамического ЯМР определены энергетические параметры превращений инвертомеров. Свободные энергии активации для превращений изомера с большим содержанием в смеси в изомер с меньшим содержанием и наоборот составляют для перехода  $\mathbf{30} \rightleftharpoons \mathbf{29}$  (инвертомеры комплекса рутения с **25**)  $73 \pm 2$  и  $71 \pm 2$  кДж/моль ( $37^\circ\text{C}$ ), а для превращения  $\mathbf{31} \rightleftharpoons \mathbf{32}$   $59 \pm 2$  и  $56 \pm 2$  кДж/моль ( $-43^\circ\text{C}$ ) соответственно (схема 1). Из этих данных следует, что при увеличении размера кольца тиакраун-эфира инверсия электронной пары облегчена.

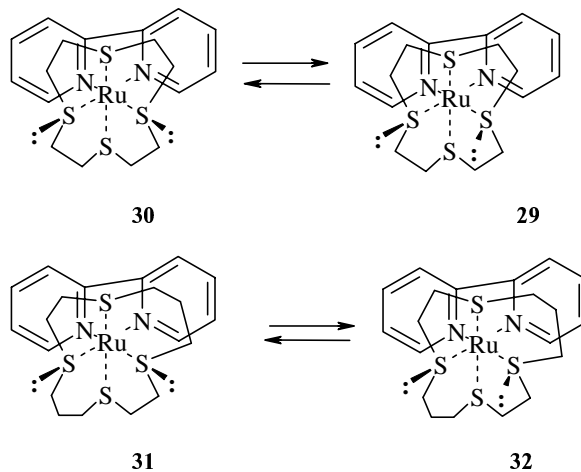


Схема 1

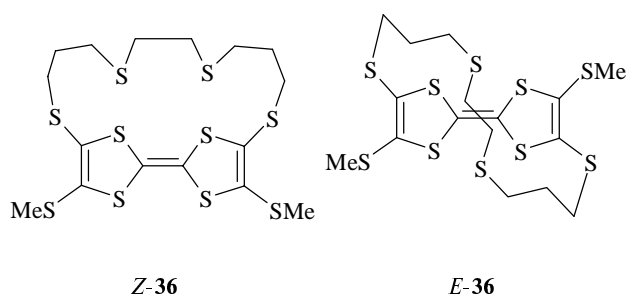
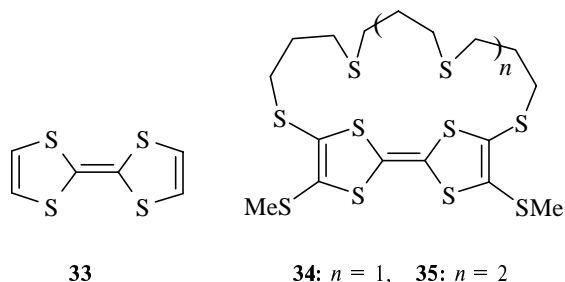
**Тиакраун-эфиры, химически связанные с индикационной группой**

Возможность селективного взаимодействия тиакраун-эфиров с ионами тяжелых и переходных металлов может быть использована для получения на их основе химических сенсоров. Молекулы сенсора, как правило, состоят из распознающей части — в нашем случае это может быть фрагмент тиакраун-эфира — и сигнальной части — фрагмента, обладающего свойствами, которые изменяются в зависимости от того, произошло ли связывание распознающей части с распознаваемой молекулой или ионом. Эти свойства должны лег-

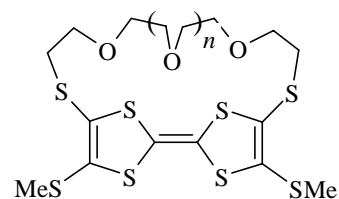
ко обнаруживаться с помощью определенного прибора. Такими свойствами может быть, например, поглощение ультрафиолетового или видимого излучения, а также изменение окислительно-восстановительного потенциала.

Из оксатиакраун-эфиров, синтезированных в последнее время, нужно отметить соединения на основе электрохимически активного тетрагиафульвалена **33**.

В работе [19] описан синтез тиакраун-эфиров **34** и **35**, в которых атомы макроцикла находятся в сопряжении с тетрагиафульваленовой группой, и вследствие этого при комплексообразовании наблюдается значительный электрохимический и оптический отклик. Исследовано взаимодействие этих соединений с ионом серебра, показано, что в комплексообразовании могут участвовать различные части молекулы. Выделены как *Z*-, так и *E*-изомеры комплексов этих тиакраун-эфиров с Ag. Как следует из данных ЯМР-спектров, для соединений **34** и **35** взаимодействие происходит лишь с атомами серы групп MeS, тогда как соединение **36** взаимодействует преимущественно через атомы серы макроцикла. Данные электрохимического титрования, проведенного отдельно для *E*- и *Z*-изомеров соединения **36**, свидетельствуют о том, что катион связывается только с *Z*-изомером. По-видимому, размер полости в *E*-изомере недостаточно велик для того, чтобы вместить ион серебра. Константа ассоциации аддукта  $Ag^+ \cdot 36$  оказалась равной  $10^{3,6}$ .

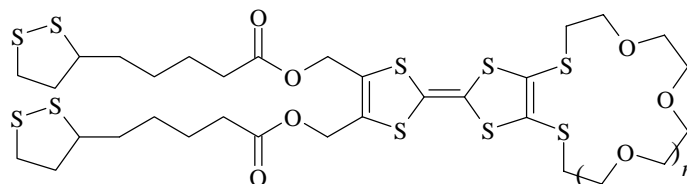


В работе [20] описан синтез тиакраун-эфиров **37**–**39**. Соединения также образуются в виде смесей *Z*- и *E*-изомеров, которые удалось разделить кристаллизацией. Проведено определение констант ассоциации этих соединений с ионами  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ . Константы ассоциации были определены различными методами (ЯМР-, УФ-спектроскопия, циклическая вольтамперометрия), которые дали хорошую сходимость результатов ( $K^0 = 10^{3,4}$  —  $Sr^{2+}$ ;  $K^0 = 10^{3,7}$  —  $Pb^{2+}$ ;  $K^0 = 10^{3,5}$  —  $Ba^{2+}$ ). Получены также кристаллы комплексов *Z*-**38** с  $Pb(ClO_4)_2$  и *Z*-**39** с  $Ba(ClO_4)_2$  в ацетонитриле [20].



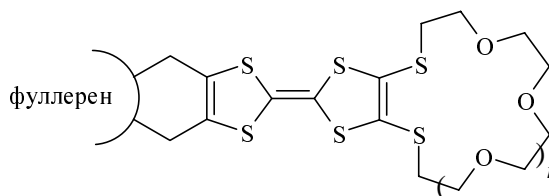
**37: n = 1; 38: n = 2; 39: n = 3**

Приготовленные электроды на основе тетрагиафульваленовых производных **40** и **41**, содержащих фрагменты 1,4-дитиа-15-краун-5- и 1,4-дитиа-21-краун-7-краун-эфира соответственно [21], показали значительную чувствительность по отношению к ионам серебра. Однако чувствительность по отношению к ионам щелочных металлов меняется в зависимости от размера макроцикла. Так, электрод с соединением **40** оказался нечувствительным к добавлению гексафторфосфатов лития, натрия или калия, тогда как электрод с соединением **41** чувствителен по отношению к ионам натрия и калия.

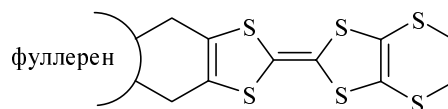


**40: n = 1; 41: n = 3**

В качестве сигнальной части сенсора исследованы диады фуллерен—тетрагиафульвален, для чего были синтезированы соединения **42** и **43** [22]. Для сравнения использовали соединение **44**, которое не способно на специфическое комплексообразование с ионами металлов.



**42: n = 1; 43: n = 3**

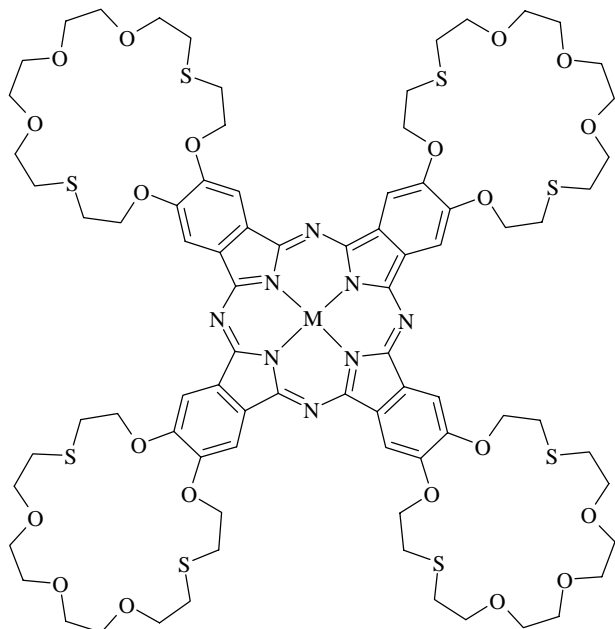


**44**

В соединениях **42**, **43** комплексообразование с ионами металлов влияет исключительно на потенциалы окисления тетрагиафульваленового фрагмента, причем потенциалы восстановления фуллерена не меняются, вероятно из-за большого расстояния краун-эфир—фуллерен.

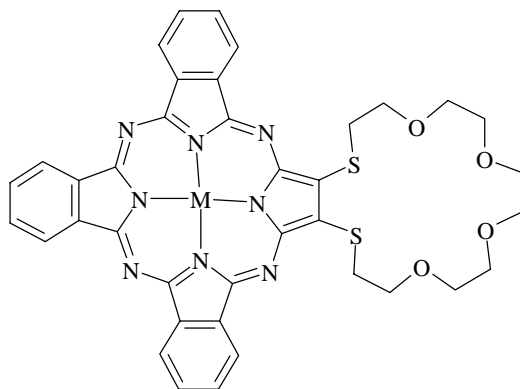
Тогда как порфирины и фталоцианины, содержащие фрагменты краун-эфиров, хорошо известны [23, 24], фталоцианины, содержащие фрагменты окса-

тиакраун-эфиров, синтезированы сравнительно недавно [25]. Получены безметалльное соединение, краун-фталоцианин **45**, и его производные с ионами меди и никеля. Эти соединения представляют определенный интерес как потенциальные сенсоры на ионы переходных металлов, поскольку в них спектрально активная часть — фталоцианин — сопряжена с фрагментом тиакраун-эфира.



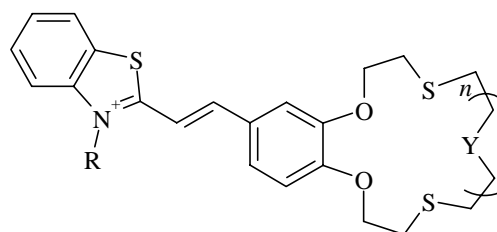
M = H<sub>2</sub>, Cu, Ni  
**45**

Соединения ряда порфиразина, **46** и **47**, в составе которых присутствует только одна молекула краун-эфира, описаны в работе [26]. Исследованы спектры поглощения в УФ-области соединений, содержащих или не содержащих ион металла. Показано, что соединение **46** (M = Ni) образует комплексы преимущественно с ионами серебра, тогда как соединение **47** (M = Ni) — с ионами ртути, меди(I, II) и серебра(I) и не взаимодействует с ионами таллия(I), палладия(II) и кадмия (II).



**46**: M = Mg, H<sub>2</sub>, Ni

Еще одна индикационная группа, способная давать информацию о взаимодействии катиона с макрогетероциклом, описана в работах [27–30]. Это фрагмент стирильного красителя Ag—CH=CH—, связанный с бензотиакраун-эфиром. На основе тиа-15-краун-5- и тиа-18-краун-6-эфиров синтезированы соединения **48**, **49** и детально исследовано их взаимодействие с катионами щелочных, щелочноземельных и переходных металлов [27, 28]. В зависимости от того, происходит или нет взаимодействие фрагмента тиакрауна с ионом металла, характеристичная полоса поглощения группы стирильного красителя в спектре смещается (или не смещается в отсутствие такого взаимодействия) в гипсохромную область. Так, было показано [29], что ионы щелочных и щелочноземельных металлов не приводят к изменению спектров поглощения стирильного красителя, тогда как при добавлении перхлоратов ртути и серебра длинноволновая полоса поглощения красителя сдвигается на величину от 8 до 18 нм.



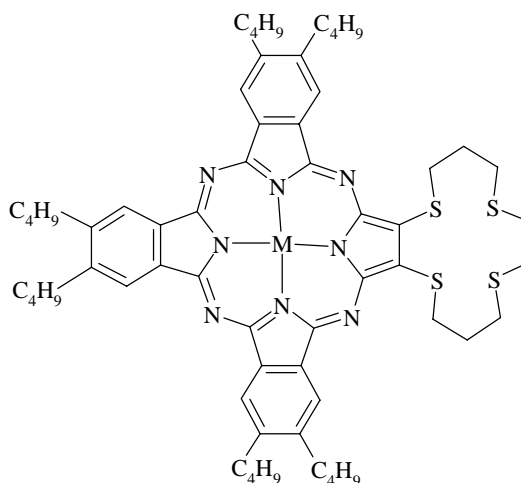
**48**: n = 0, **49**: n = 1

Y = O, S

R = CH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COO<sup>-</sup>,  
(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

В случае, когда R = CH<sub>3</sub>, противоион — ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

Следует отметить, что кислородные аналоги соединений **48** дают соответствующий сдвиг полосы поглощения при добавлении к их растворам ионов щелочных и щелочноземельных металлов. Атомы серы в соединениях **48** взаимодействуют преимущественно с ионами тяжелых и переходных металлов и не включены в общую π-систему. Вследствие этого сдвиг длин-



**47**: M = Mg, H<sub>2</sub>, Ni, Cu

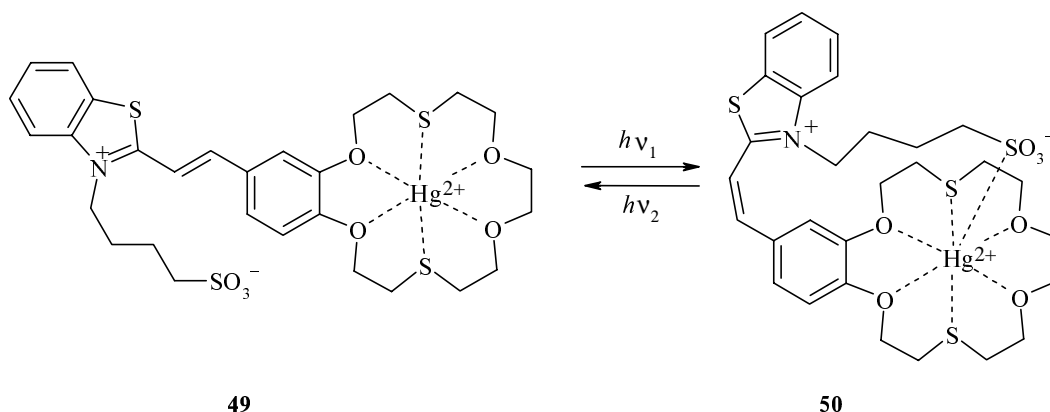


Схема 2

новолновой полосы поглощения тиосодержащих соединений **48** не такой сильный, как в случае взаимодействия их кислородных аналогов с ионами щелочных металлов.

Подробно исследовались также изменения флуоресцентных и электрохимических свойств индикаторной группы при комплексообразовании с катионами металлов [30] в связи с рассмотрением фотохромных свойств тиакраунсодержащих соединений.

Фотохромные свойства этих соединений могут быть вызваны разными причинами. Во-первых, для комплексов «ион металла—лиганд» состава 1 : 1 может происходить фотопревращение *транс*-изомера в *цис*-изомер. Вследствие того, что дополнительная координация анионной группы возможна лишь в *цис*-изомере, константа устойчивости, например, комплекса **50** на порядок больше константы устойчивости комплекса **49** (схема 2) [28].

Во-вторых, при фотооблучении комплексов состава 2 : 2 протекает реакция [2+2]-циклоприсоединения, так как двойные связи разных лигандов в нем оказываются сближенными в пространстве. На примере соединения **48** было показано [29], что такой комплекс образуется лишь в присутствии ионов тяжелых металлов, в результате фотоциклизация образующегося комплекса **51** приводит к циклобутановому производному **52**. В отсутствие иона металла циклизация не происходит (схема 3).

Тиакраун-эфиры **53**—**55**, привитые на поверхность угольных композиционных электродов, были использованы в проточно-инжекционных системах для обнаружения Pd(II) и Au(III). Наилучшие характеристики показал тиакраун **55** [31]. Двенадцатичленный оксатиакраун-эфир **53** оказался наиболее результативным при обнаружении иридия(IV) в аналогичных условиях [32].

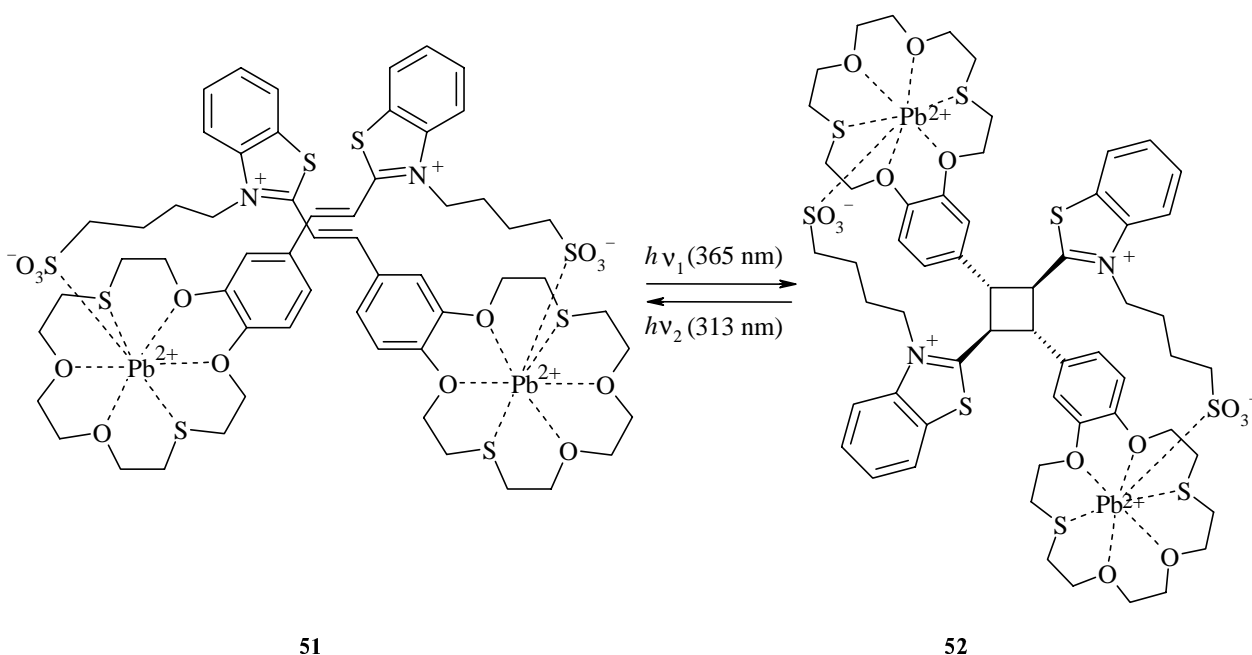
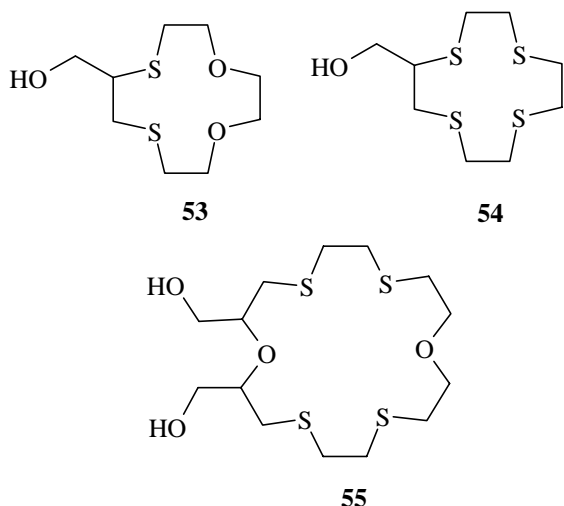


Схема 3

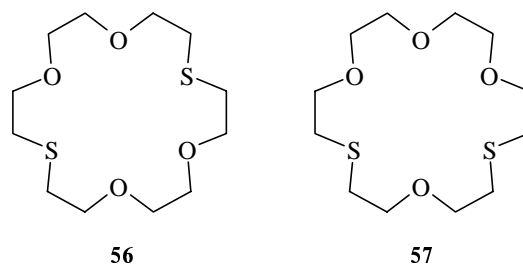


**Взаимодействие ионов тяжелых и переходных металлов с тиакраун-эфирами в составе кристаллов**

Соединения CuX образуют необычные полимерные кристаллы с тиакраун-эфирами **56** и **57** в присутствии и в отсутствие ионов щелочных металлов.

При взаимодействии CuI с 1,10-дителиа-18-крауном-6 **56** в отсутствие ионов щелочных металлов образуются кристаллы, в которых наблюдаются слоистые структуры [33, 34]. В кристалле состава CuI · **56** каждый слой является двумерным полимером (схема 4, структура А). CuI образует ромбы А состава (CuI)<sub>2</sub>, которые связаны между собой бидентатными лигандами — молекулами тиакраун-эфира. Каждый такой ромб связывает четыре молекулы тиакраун-эфира, так как

атом меди находится в тетраэдрическом окружении двух атомов иода и двух атомов серы из разных фрагментов 1,10-дителиа-18-крауна-6. Каждый атом серы взаимодействует лишь с одним атомом меди.



Взаимное расположение структурных элементов в кристалле, полученном с использованием CuI и 1,7-дителиа-18-крауна-6 (**57**), значительно отличается от случая, рассмотренного выше. То, что атомы серы расположены в макроцикле не в *para*-, а в *meta*-положении, приводит к образованию одномерных спиралей (см. схему 4, Б) [34]. Удивительно, что спиральный мотив сохраняется при добавлении в кристалл довольно больших ионов калия и цезия, меняется лишь строение фрагмента А — в этих случаях он состоит из субъединиц Cu<sub>6</sub>I<sub>8</sub>A<sub>1</sub> (схема 4, В).

При выращивании кристаллов в присутствии солей натрия и калия картина значительно усложняется. При сокристаллизации иодида меди с иодидом натрия (или иодидом калия) и соединением **56** в ацетонитриле образуются кристаллы состава Na[Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub>L<sup>56</sup> · CH<sub>3</sub>CN] (**58**) и K[Cu<sub>4</sub>I<sub>5</sub>(L<sup>56</sup>)<sub>2</sub>], в структуре которых также наблюдаются двумерные листы. Однако в данном случае они состоят из лент, обра-

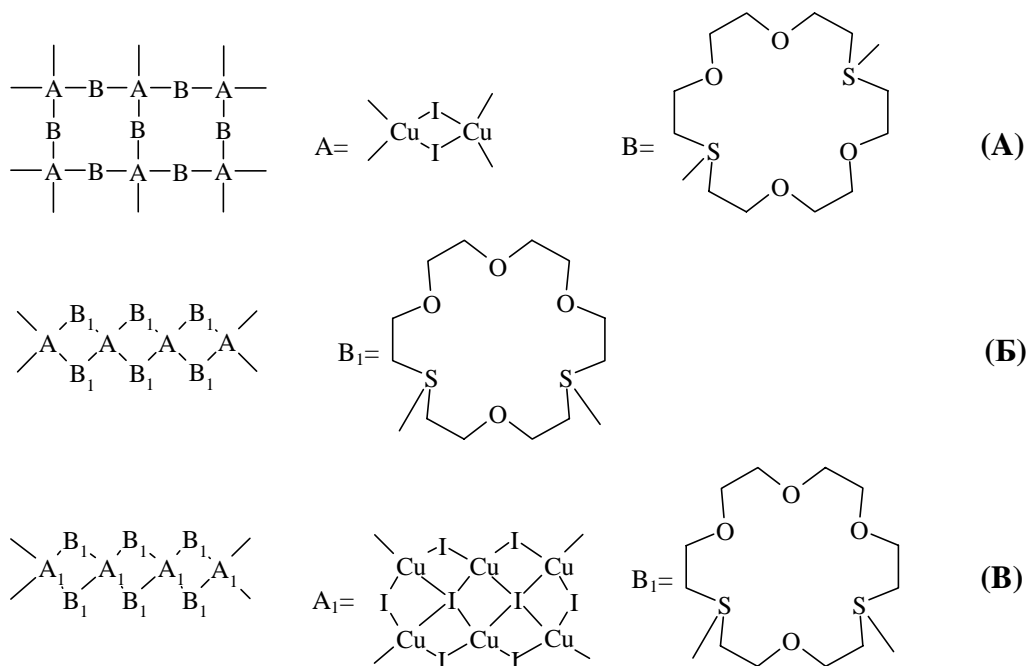


Схема 4



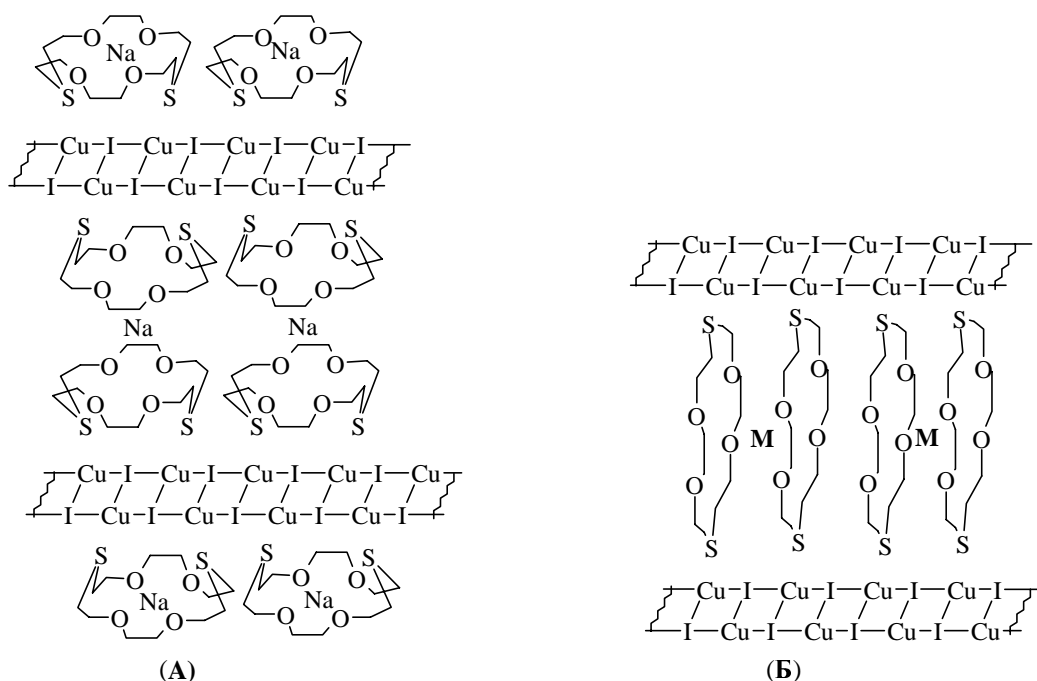


Схема 5. Различные способы связывания лент CuI 1,10-дитиа-18-краун-6 эфиром в присутствии ионов Na (А) и ионов К, Rb (Б).

зованных координированными друг с другом атомами меди и иода, которые сшиты между собой посредством молекул **56**, способных координироваться как с атомами меди, так и с атомами щелочного металла.

Описаны такие кристаллы с различными катионами щелочных металлов [35]. Число молекул тиакраун-

эфира в них на единицу длины лент, образованных атомами меди и иода, а также расположение краун-эфира зависят от размера катиона. В случае натрия оба атома серы одного тиакраун-эфирного фрагмента координируются с атомами меди, относящимися к одной и той же ленте (схема 5, А). В случае же калия

Таблица

Состав сокристаллизатов тиакраун-эфиров **56**, **57** и **59** с одновалентной медью и солями различных металлов

Соль	Краун-эфир	Катион металла	Состав кристалла	Литература
CuI	<b>56</b>	—	CuI $L^{56}$	[33]
CuI	<b>56</b>	Na	Na[Cu <sub>5</sub> I <sub>6</sub> L <sup>56</sup> · CH <sub>3</sub> CN]	[33]
CuI	<b>56</b>	K	Na[Cu <sub>4</sub> I <sub>5</sub> (L <sup>56</sup> ) <sub>2</sub> ]	[33]
CuI	<b>56</b>	Rb	Rb[Cu <sub>4</sub> I <sub>5</sub> (L <sup>56</sup> ) <sub>2</sub> ]	[35]
CuI	<b>56</b>	Cs	Cs[Cu <sub>4</sub> I <sub>5</sub> (L <sup>56</sup> ) <sub>2</sub> ]	[35]
CuCN	<b>56</b>	—	(CuCN) <sub>2</sub> L <sup>56</sup>	[35]
CuCN	<b>56</b>	K	K <sub>2</sub> Cu <sub>12</sub> (CN) <sub>14</sub> (L <sup>56</sup> ) <sub>3</sub>	[35]
CuCN	<b>56</b>	Hg	(CuCN) <sub>4</sub> Hg(CN) <sub>2</sub> L <sup>56</sup>	[36]
CuSCN	<b>56</b>	—	(CuSCN) <sub>2</sub> L <sup>56</sup>	[37]
CuSCN	<b>56</b>	K	K[Cu <sub>2</sub> L <sup>56</sup> (SCN) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CN]	[37]
CuSCN, CuI	<b>56</b>	Na	Na[Cu <sub>4</sub> I <sub>4</sub> (SCN)L <sup>56</sup> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]	[37]
CuSCN	<b>56</b>	Ba	BaCu(SCN) <sub>3</sub> L <sup>56</sup>	[37]
CuI	<b>57</b>	—	(CuI) <sub>2</sub> L <sup>57</sup>	[34]
CuI	<b>57</b>	K	K[Cu <sub>3</sub> I <sub>4</sub> L <sup>57</sup> ]	[34]
CuI	<b>57</b>	K	K[Cu <sub>3</sub> I <sub>4</sub> L <sup>57</sup> ]	[34]
CuI	<b>57</b>	Cs	Cs[Cu <sub>3</sub> I <sub>4</sub> L <sup>57</sup> ]	[34]
CuI	<b>57</b>	Na	[{Na(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> }{(CuSCN) <sub>2</sub> L <sup>57</sup> }] [Cu(SCN) <sub>2</sub> ]	[34]
CuI	<b>59</b>	K	K[Cu <sub>3</sub> I <sub>4</sub> L <sup>59</sup> CH <sub>3</sub> CN]	[36]
CuCN	<b>59</b>	Hg	(CuCN) <sub>4</sub> · Hg(CN) <sub>2</sub> L <sup>59</sup>	[36]

и рубидия [35] эти атомы координируются с разными лентами, атомы щелочного металла находятся между двух молекул тиакраун-эфира в кристалле (см. схему 5, Б). В случае иона еще большего размера иона — цезия, в координации участвуют две молекулы краун-эфира всеми своими двенадцатью координационными центрами.

Следует отметить, что рассматриваемые структуры достаточно прочны. Так, например, кристалл **58** теряет молекулы ацетонитрила при 180 °С, однако сеть связей в слое сохраняет целостность вплоть до 230 °С. Такие структуры обладают хорошей селективностью и поэтому перспективны в качестве ионообменников. Например, кристалл, приготовленный на основе  $\text{CuCN}$ ,  $(\text{CuCN})_2 \cdot \text{L}^{56}$ , способен включать в себя до 31%  $\text{KNO}_3$  в расчете на два фрагмента **56** без потери целостности кристалла [35].

В работах [34, 36] исследованы также кристаллические структуры на основе тиоцианата меди(I) с ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и без них (табл. 1).

Наличие мотива «одномерного полимера» (в отличие от двумерно-полимерных листов) способно значительно увеличить ионообменную емкость кристалла. Такие кристаллы, например  $(\text{CuI})_2\text{L}^{57}$ , способны вмещать до 90%  $\text{CsNO}_3$  с сохранением своей целостности.

При совместной кристаллизации солей  $\text{CuI}$ ,  $\text{KI}$  и 1,7,13-трита-18-крауна-6 **59** ионы одновалентной меди и иода кристаллизуются как искаженный фрагмент куба состава  $\text{Cu}_3\text{I}_4^-$ , способный координироваться с тремя атомами серы. Третиакраун **59** выступает как тридентатный лиганд, и две этих структурных единицы образуют слой в кристалле. Разные слои соединяются ионами калия, причем калий окружен всеми донорными атомами тиакраун-эфира и тремя атомами иода, относящимися к соседнему слою (схема 6).

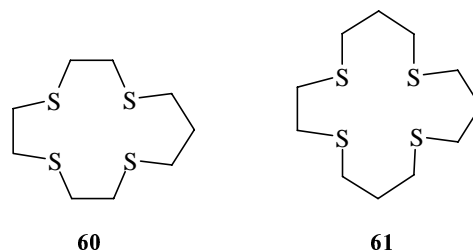
В большинстве этих примеров тиакраун-эфиры взаимодействуют с ионами металлов двумя способами, образуя совместно с подструктурами «медь-анион» двумерные или одномерные координационные полимеры. При этом атомы серы взаимодействуют преимущественно с атомами меди. Симметрия расположения серы в макроцикле полностью определяет *n*-мерность полимера и тип «паркета», которым заполняется воображаемая плоскость координационно-полимерного слоя. Атомы щелочных и щелочнозе-

мельных металлов в зависимости от размера взаимодействуют либо только с атомами кислорода, либо во взаимодействие с ними включаются все гетероатомы макроцикла.

### Экстракция ионов тяжелых и переходных металлов серосодержащими макроциклическими соединениями

К настоящему времени экстракция ионов тяжелых и переходных металлов простейшими тиакраун- и оксатиакраун-эфирами хорошо изучена. Поэтому основным направлением исследований по улучшению способов извлечения ионов металлов из растворов стало использование замещенных оксатиакраун- и тиакраун-эфиров, а также подбор условий и соэкстрагентов, обеспечивающих более эффективную экстракцию иона металла.

Авторы работ [38—40] систематически изучали экстракцию ионов тяжелых и переходных металлов тетраиаэфирами в присутствии различных противоионов, например используя тетрафенилборат [38]. Изучено экстрагирование иона  $\text{Cu}^{2+}$  соединениями **25—27** и **60, 61**. При увеличении размеров кольца степень извлечения ионов меди увеличивалась, наилучшими лигандами оказались **27** и **61**. Используя их, можно отделять ионы меди(II) от ионов марганца(II), кобальта(II), никеля(II), цинка(II) и кадмия(II).



В качестве реагента для экстракции ионов меди(II) и серебра(I) испытывали также 2-(3,6,10,13-тетраациклотетрадецил-1-окси)гексановую кислоту **62** [38]. Определены константы экстракции этих ионов из водной фазы в органическую (октанол-1 или дихлорметан). В октанол-1 ионы  $\text{Cu}^{2+}$  извлекаются в виде частиц  $\text{Cu}(\text{L}^{62})_2$  ( $\lg K_{\text{ex}} = -7,42$ ), тогда как серебро экстрагируется как в виде частиц  $\text{AgL}^{62}$ , так и частиц  $\text{Ag}_2(\text{L}^{62})_2$ . Вследствие этого удалось оценить логарифм константы экстракции только для ионов меди. Он

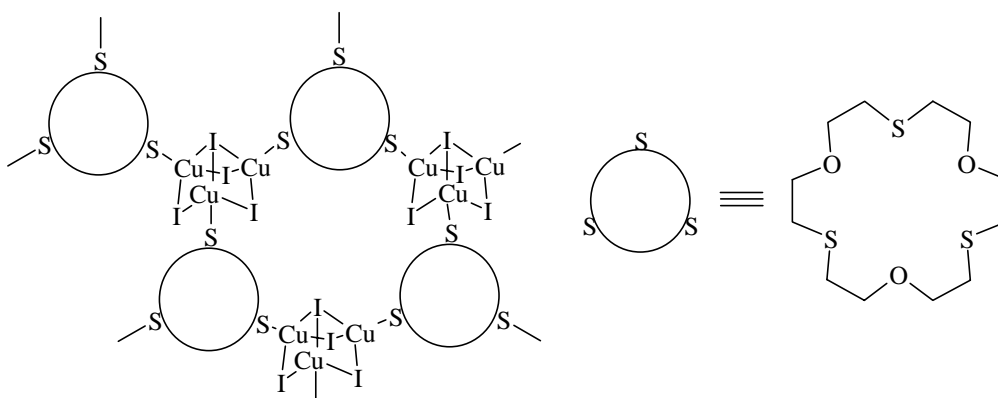
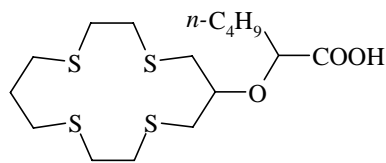


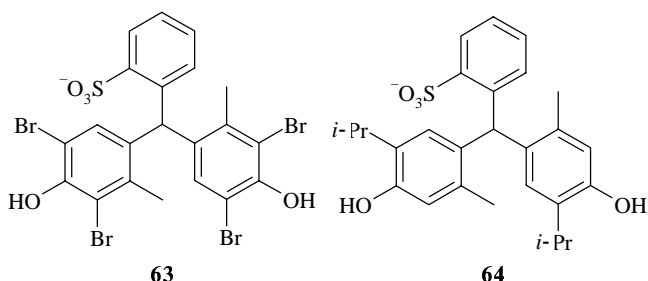
Схема 6

оказался равным  $-0,49$ . В 1,2-дихлорэтан серебро извлекается с константой экстракции  $-2,24$ .



62

Соединения **25—27** использовались также для извлечения платины, причем в качестве противоиона наряду с широко применяемым пикратом испытаны анионы бромтимолового зеленого **63** и тимолового голубого **64**. Первый из них оказался лучшим анионом для экстракции [40]. Добавлением тиомочевины удалось повысить скорость экстракции платины, при этом ионы этого металла извлекаются из водного раствора тиакраун-эфиром **27** количественно в течение 5 ч.

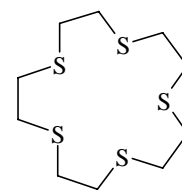


63

64

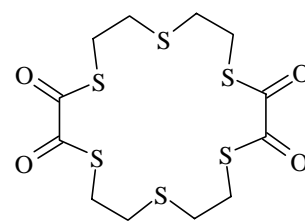
Анион **63** использовали и для количественного определения ртути методом экстракции в присутствии пентаиакраун-эфира **65** и гексатиакраун-эфира **5** [41]. При определении ртути с помощью краун-эфира **65**

наблюдается небольшое мешающее влияние ионов кадмия и меди(II), которое устраняют использованием вместо **65** краун-эфира **5**.



65

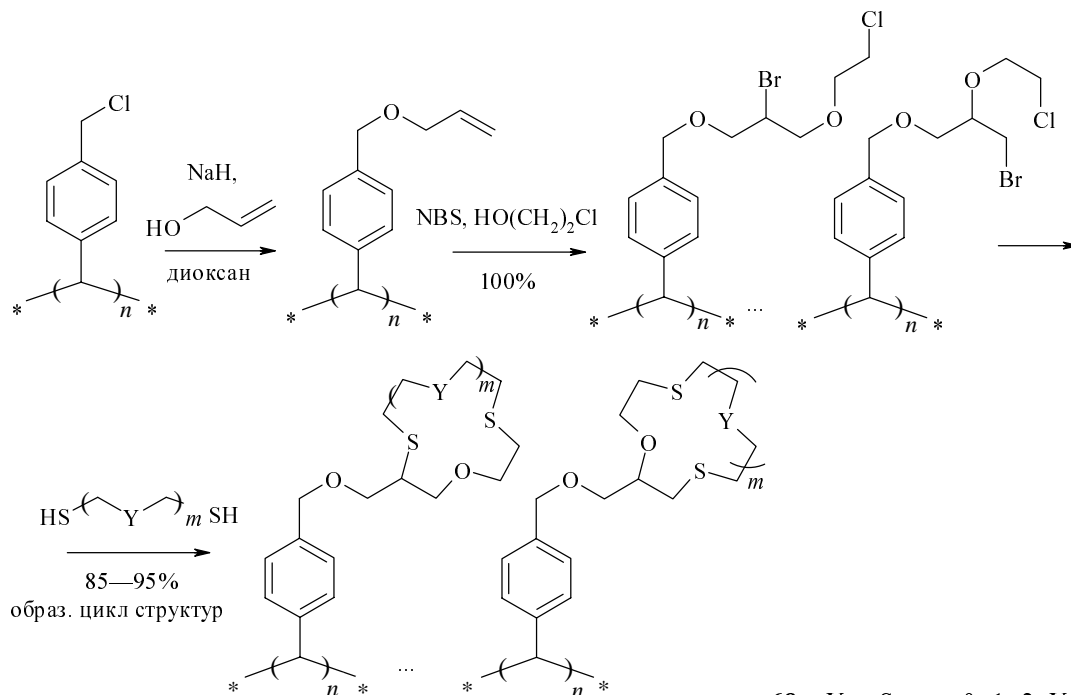
Количественное извлечение ртути из растворов, содержащих ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  продемонстрировано для мембраны из кремнезема, поверхность которой была модифицирована тетраоксогексатиа-18-крауном-6 **66** [42]:



66

Показано, что при использовании в качестве органической фазы *n*-нонилфенола отпадает необходимость в объемных противоионах для количественного извлечения ионов меди(II) и свинца(II) в присутствии тиакраун-эфира **26** [43].

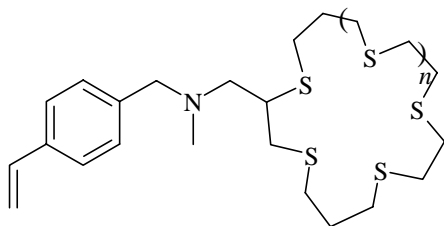
Эффективными экстрагентами для ионов ртути являются также тиакраун-эфиры, являющиеся частью



68 Y = S,  $m = 0, 1, 2$ ; Y = O,  $m = 1, 2, 3$

Схема 7

полимерного носителя. В работах [44, 45] для синтеза такого носителя провели сополимеризацию дивинилбензола и мономера **67**, полученный полимер использовали для количественного определения ртути.



**67**

Для получения тиакраун-эфиров на полимерном носителе — хлорметилованном полистироле — проведена его модификация, включающая на последней стадии реакцию макроциклизации (схема 7) [46].

Полученные шесть сорбентов сравнивали между собой по емкости в отношении к ионам благородных, тяжелых и других металлов. Щелочной ( $K^+$ ) и щелочноземельный ( $Mg^{2+}$ ) металлы не сорбируются. Средние величины емкости получены по отношению к ионам  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{4+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Hg^{2+}$ . Наибольшие величины емкости определены для полимеров по отношению к ионам  $Ag^+$  и  $Au^{3+}$ . Необходимо отметить, что полимерный тиакраун-эфир **68** ( $Y = S$ ,  $n = 2$ ) практически количественно извлекает  $Au^{3+}$  из его смесей с  $Pd^{2+}$  или с  $Pt^{4+}$ .

### Заключение

Рассмотренные здесь данные показывают, что тиакраун- и оксатиакраун-соединения перспективны для решения различных задач — количественного извлечения ионов тяжелых и переходных металлов, их обнаружения и определения, создание новых ионообменных материалов большой емкости. Накопление данных о взаимодействии этих соединений, обладающих гибкостью макроцикла и наличием гетероатомов S и O различной природы, со щелочными, щелочноземельными, а также тяжелыми и переходными металлами позволит сформулировать принципы создания новых ионообменных, фотохромных и других материалов и сенсорных систем на их основе с широкой областью их применения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Pedersen C.J. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 26, p. 7017.
2. Izatt R.M., Pawlak K., Bradshaw J.S., Bruening R.L. Chem. Rev., 1991, v. 91, p. 1721.
3. Izatt R.M., Pawlak K., Bradshaw J.S., Bruening R.L. Ibid., 1995, v. 95, № 7, p. 2529.
4. Izatt R.M., Bradshaw J.S., Pawlak K. e. a. Ibid., 1992, v. 92, № 6, p. 1261.
5. de Jong F., Reinboudt D.N. Adv. Phys. Org. Chem., 1980, v. 17, p. 279.
6. Pearson R.G. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 22, p. 3533.
7. Lukas C.R., Liu S. Inorg. Chim. Acta, 1995, v. 230, p. 133.
8. Grant G.J., Chen W.N., Goforth A.M. Eur. J. Inorg. Chem., 2005, № 3, p. 479.
9. Dalley N.K., Larson S.B., Smith J.S. e. a. J. Heterocycl. Chem., 1981, v. 18, p. 463.

10. Blake A.J., Reid G., Schroeder M. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1990, v. 1990, № 12, p. 3849.
11. Blake A.J., Gould R.O., Radek C., Schroeder M. J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1994, p. 985.
12. Bell M.N., Blake A.J., Gould R.O. e. a. Transition Met. Chem., 1995, v. 20, p. 600.
13. Sibert J.W., Lange S.J., Hoffman B.M. e. a. Inorg. Chem., 1995, v. 34, p. 2300.
14. Drexler H.-J., Grothahn M., Kleinpeter E., Holdt H.-J. Inorg. Chim. Acta, 1999, v. 285, p. 305.
15. Drexler H.-J., Starke I., Grothahn M. e. a. Ibid., 2001, v. 317, № 1—2, p. 133.
16. Sibert J.W., Lange S.J., Strern C. e. a. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1994, p. 1751.
17. Karaboecek S., Degirmencioglu I., Karaboecek N., Serbest K. Transition Met. Chem., 2003, v. 28, p. 529.
18. Adams H., Amado A.M., Felix V. e. a. Chem.-Eur. J., 2005, v. 11, № 7, p. 2031.
19. Le Derf F., Mazari M., Mercier N. e. a. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1999, № 15, p. 1417.
20. Le Derf F., Mazari M., Mercier N. e. a. Chem. Eur. J., 2001, v. 7, № 2, p. 447.
21. Liu H., Liu S., Echegoyen L. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1999, № 16, p. 1493.
22. Liu S.-G., Echegoyen L. Eur. J. Org. Chem., 2000, № 7, p. 1157.
23. Толкачёва Е.О., Дёмина Л.И., Цивадзе А.Ю. и др. Ж. неорг. химии, 1995, т. 40, № 3, с. 449.
24. Толкачёва Е.О., Цивадзе А., Бутиев С.Г. и др. Там же, 1995, т. 40, № 6, с. 984.
25. Degirmencioglu I., Karaboecek S., Karaboecek N. e. a. Monat. Chem., 2003, v. 134, p. 875.
26. Lange S.J., Sibert J.W., Barrett A.G.M., Hoffmann B.M. Tetrahedron 2000, v. 56, p. 7371.
27. Громов С.П., Фёдорова О.А., Ведерников А.И. и др. Изв. АН, Сер. хим., 1997, № 5, с. 1007.
28. Алфимов М.В., Ведерников А.И., Громов С.П. и др. Там же, 1997, № 12, с. 2213.
29. Alfimov M.V., Gromov S.P., Fedorov Y.V. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1999, v. 121, № 21, p. 4992.
30. Fedorova O.A., Fedorov Y.V., Vedernikov A.I. e. a. J. Phys. Chem. A., 2002, v. 106, № 25, p. 6213.
31. Шнигуи Л.К., Копытова Н.Е. Ж. аналит. химии, 1997, т. 52, № 9, с. 981.
32. Шнигуи Л.К., Копытова Н.Е. Там же, 1997, т. 52, № 12, с. 1281.
33. Rottgers T., Sheldrick W.S. J. Solid. State Chem., 2000, v. 152, p. 271.
34. Heller M., Sheldrick W.S. Z. Anorg. Allg. Chem., 2003, v. 629, № 9, p. 1589.
35. Rottgers T., Sheldrick W.S. Ibid., 2002, v. 628, № 6, p. 1305.
36. Heller M., Sheldrick W.S. Ibid., 2004, v. 630, № 8—9, p. 1191.
37. Rottgers T., Sheldrick W.S. Ibid., 2001, v. 627, № 8, p. 1976.
38. Saito K., Murakami S., Muromatsu A., Sekido E. Anal. Chim. Acta, 1994, v. 294, № 3, p. 329.
39. Saito K., Taninaka I., Murakami S., Muromatsu A. Talanta, 1998, v. 46, № 5, p. 1187.
40. Saito K., Taninaka I., Yamamoto Y. e. a. Ibid., 2000, v. 51, № 5, p. 913.
41. Saad B., Sultan S.M. Ibid., 1995, v. 42, № 10, p. 1349.
42. Yamini Y., Alizadeh N., Shamsipur M. Anal. Chim. Acta, 1997, v. 355, p. 69.
43. Ikeda K., Abe S. Ibid., 1998, v. 363, № 2—3, p. 165.
44. Baumann T.F., Reynolds J.G., Fox G.A. J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1998, v., № 16, p. 1637.
45. Baumann T.F., Reynolds J.G., Fox G.A. React. Funct. Polym., 2000, v. 44, № 2, p. 111.
46. Zong Z., Dong S., Hu Y. e. a. Eur. Polym. J., 1998, v. 34, № 5/6, p. 761.