

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 углеводородов 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

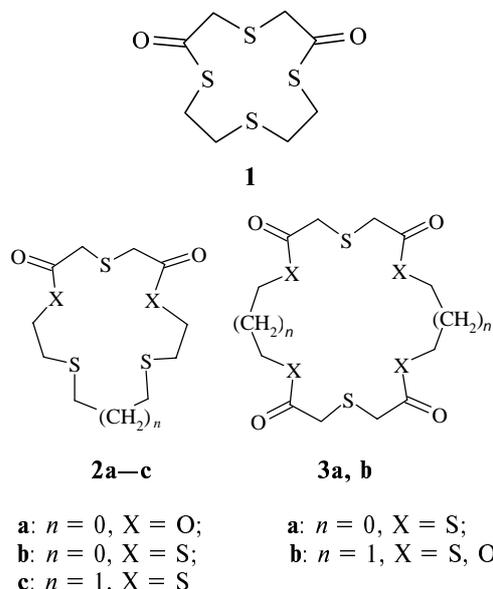
Оксатиакраун-эфиры, молекулы которых содержат два гетероатома с различной жесткостью — кислород и серу, легко образуют устойчивые комплексы со многими переходными и тяжелыми металлами и некоторыми органическими молекулами. Это способствовало развитию работ, направленных на создание ион-селективных реагентов 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

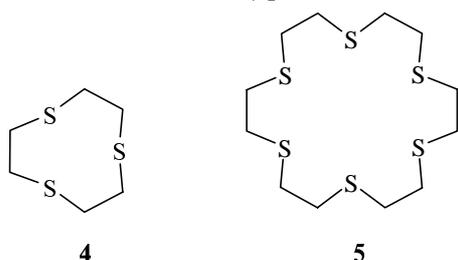
Быстрое развитие новых экспериментальных методов, в особенности с использованием метода ЯМР, позволяет изучать взаимодействие ионов тяжелых и переходных металлов с тиа- и оксатиакраун-эфирами в растворе и получать информацию не только о прочности комплекса, но и о его структуре, а именно, какие конкретно 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 α,ω -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 тиодигликолевой 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.

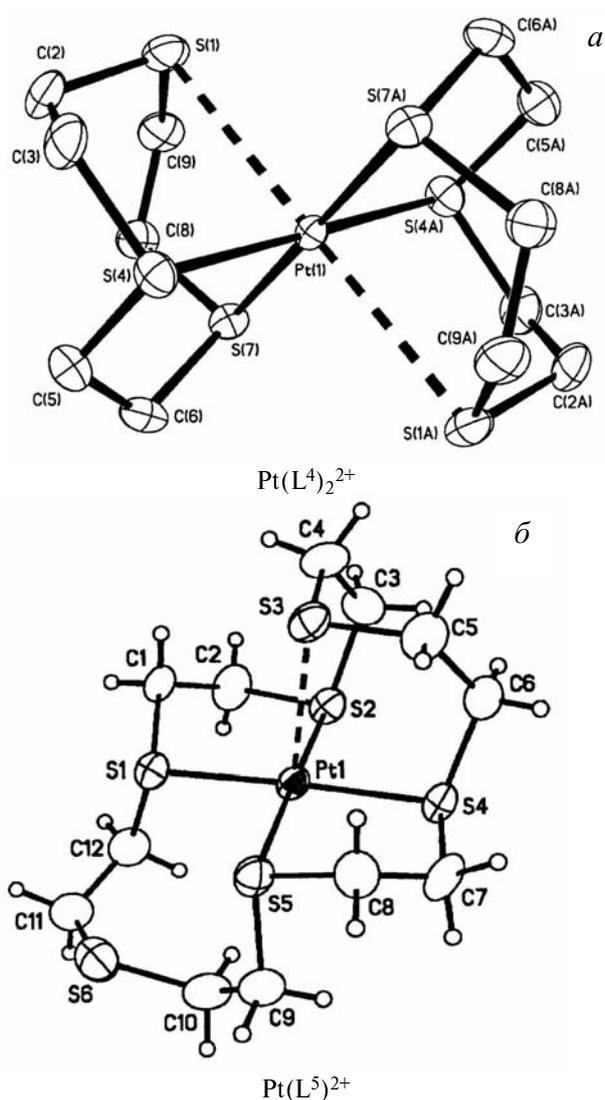


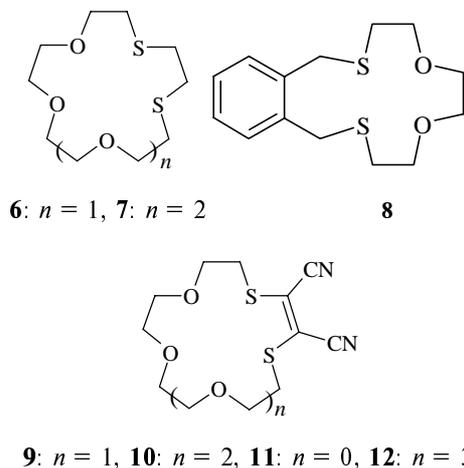
Рис. 1. Различные способы координации тиакраун-эфиров и иона $Pt(II)$ в зависимости от размера кольца тиакраун-эфира: $[S_4+S_2]$ (a) $[S_4+S_1]$ (b) для комплексов с соединениями **4** и **5** соответственно

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 удлиненный 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 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. Обнаружены следующие структурные особенности. Фрагмент $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ принимает *анти*-конформацию в соединении **6** и *гош*-конформацию в соединении **7**, тогда как все фрагменты $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в обоих соединениях находятся в *гош*-конформации. *гош*-Конформация более устойчива для фрагмента $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, чем *транс*-. Атомы серы в макроцикле стремятся занять *экзо*-положение, в результате чего уменьшается неблагоприятное взаимодействие $\text{S}\cdots\text{O}$.

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 $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$, близкая к 60° . 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.



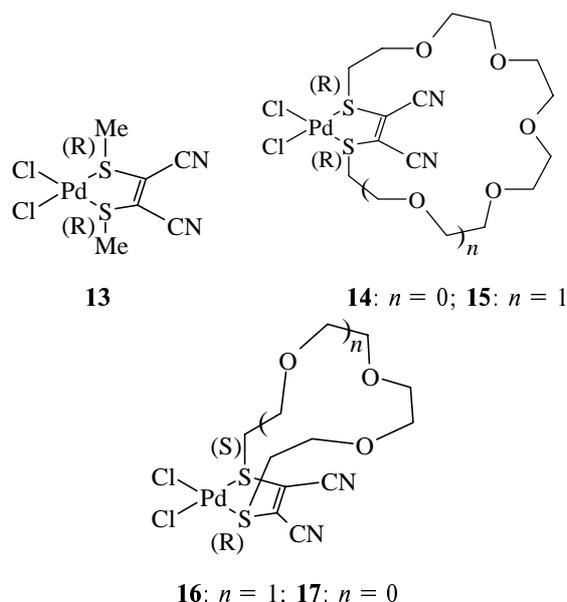
В комплексах соединений **9** и **10** с ионами металла осуществляется такое взаимное расположение атомов лиганда и центрального иона, при котором заместители препятствуют *экзо*-расположению атомов серы, т.е. внутри полости лиганда. Так, в кристаллической полимерной форме структуры комплекса AgL^9BF_4 — 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 $\text{AgL}^{10}\text{BF}_4$, 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 $\text{Ag}_2\text{L}^9(\text{ClO}_4)_2$ [14] наблюдаются два типа ионов

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

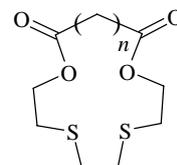
При наличии гексафторфосфата в качестве противоиона полимерные кристаллические структуры наблюдаются лишь для комплекса $\text{AgL}^{12}\text{PF}_6$, а мономерные комплексы имеют состав $\text{Ag}(\text{L}^{9-12})_2\text{PF}_6$.

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 $\text{PdCl}_2\text{L}^{10}$ (**14**) и $\text{PdCl}_2\text{L}^{12}$ (**15**). Однако в комплексах PdCl_2L^9 (**16**) и $\text{PdCl}_2\text{L}^{11}$ (**17**) структурное напряжение приводит к тому, что атомы серы принимают (*R,S*)-конфигурацию.

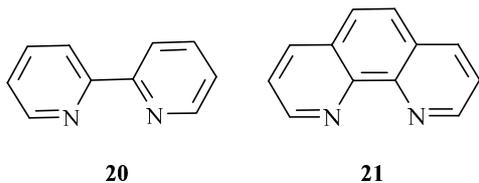


В комплексе $\text{HgCl}_2\text{L}^{10}$ атом ртути в основном координирован атомами кислорода, а не серы [16].

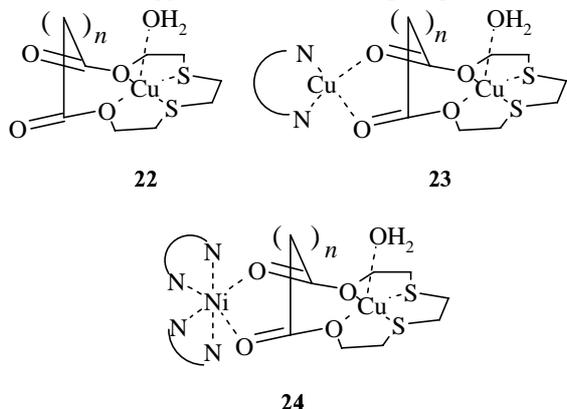
Представляют интерес соединения **18** и **19**. В них, в отличие от соединений **9—12**, в результате мезомерных эффектов соседних групп атомы кислорода, а не атомы серы, имеют пониженную электронную плотность. Соединения **18**, **19** сходны с упомянутыми выше соединениями **1**, **2**, **3** как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



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

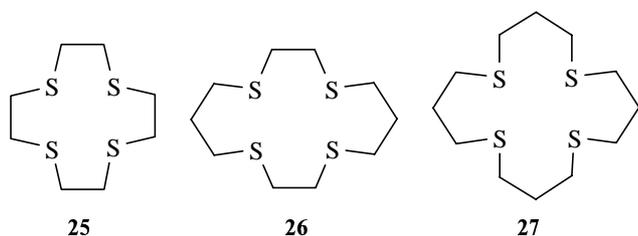


Выделены аддукты этих соединений с медью следующего состава: $\text{CuL}^{18,19} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{ClO}_4$ (**22**) и $\text{Cu}_2\text{L}^{18,19} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{L}^{20,21} \cdot 4\text{ClO}_4$ (**23**). Из результатов экспериментов работы [17] следует, что сначала 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.



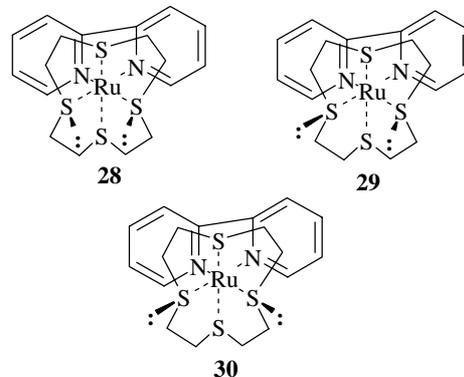
Авторы [17] получили также биядерные комплексы состава $\text{CuL}^{18,19} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ni} \cdot 2\text{L}^{20,21} \cdot 4\text{ClO}_4$ (**24**). Из двух возможных центров комплексообразования в лигандах **18** и **19** наиболее благоприятный — макроцикл, где содержатся «мягкие» 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 тетрагиакраун-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 предполагавшиеся 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 ± 2 и 71 ± 2 кДж/моль (37°C), а для превращения $\mathbf{31} \rightleftharpoons \mathbf{32}$ 59 ± 2 и 56 ± 2 кДж/моль (-43°C) соответственно (схема 1). Из этих данных следует, что при увеличении размера кольца тиакраун-эфира инверсия электронной пары облегчена.

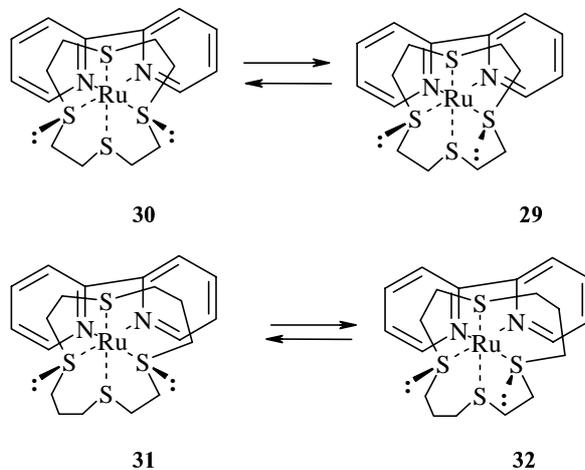
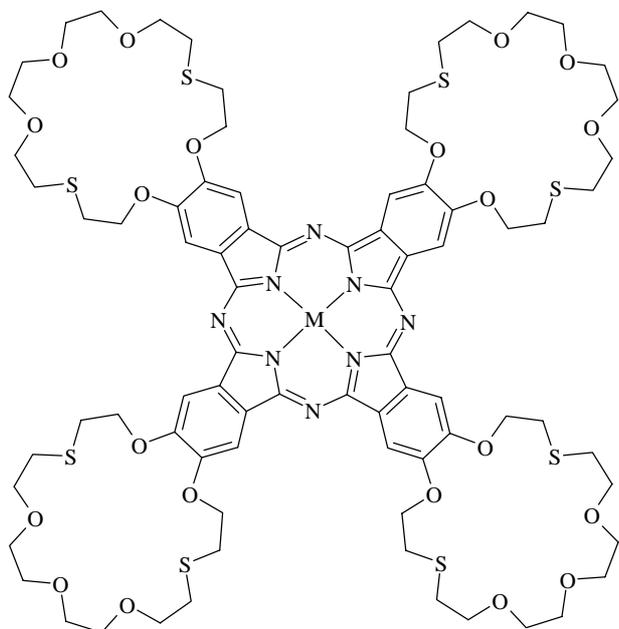


Схема 1

Тиакраун-эфиры, химически связанные с индикационной группой

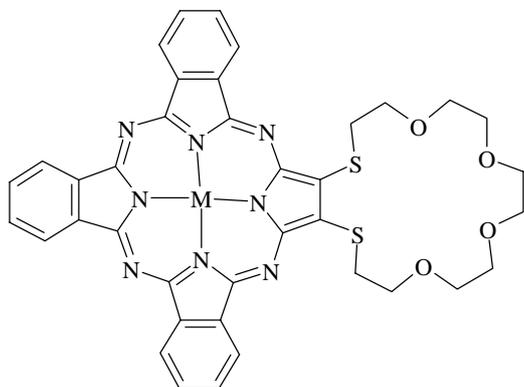
Возможность селективного взаимодействия тиакраун-эфиров с ионами тяжелых и переходных металлов может быть использована для получения на их основе химических сенсоров. Молекулы сенсора, как правило, состоят из распознающей части — в нашем случае это может быть фрагмент тиакраун-эфира — и сигнальной части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

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.



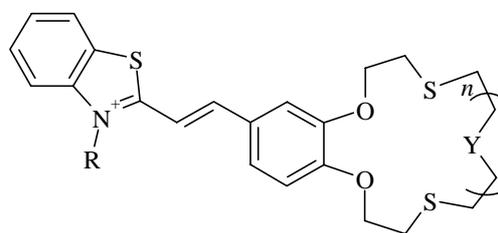
M = H₂, Cu, Ni
45

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, H₂, 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.



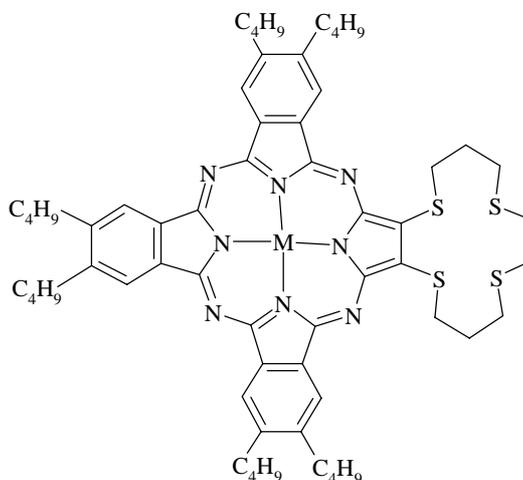
48: n = 0, **49**: n = 1

Y = O, S

R = CH₃, (CH₂)₃COO⁻, (CH₂)₄COO⁻,
(CH₂)₄SO₃⁻

В случае, когда R = CH₃, противоион — ClO₄⁻

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, H₂, Ni, Cu

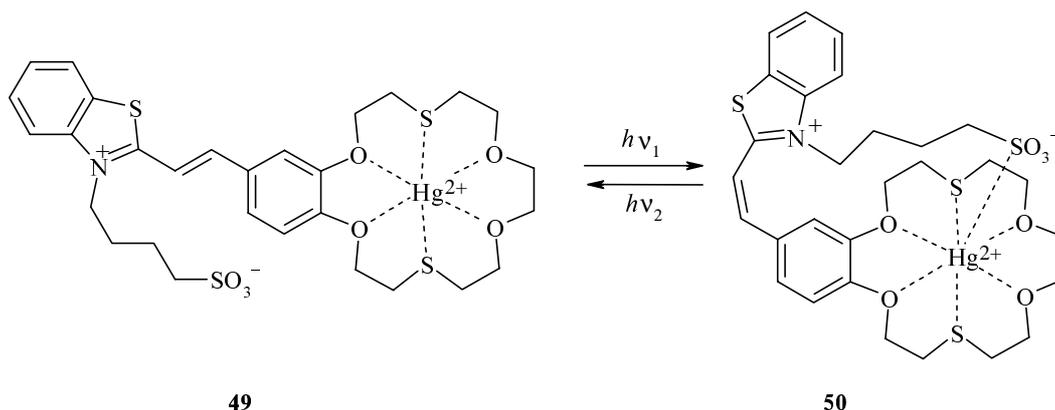


Схема 2

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].

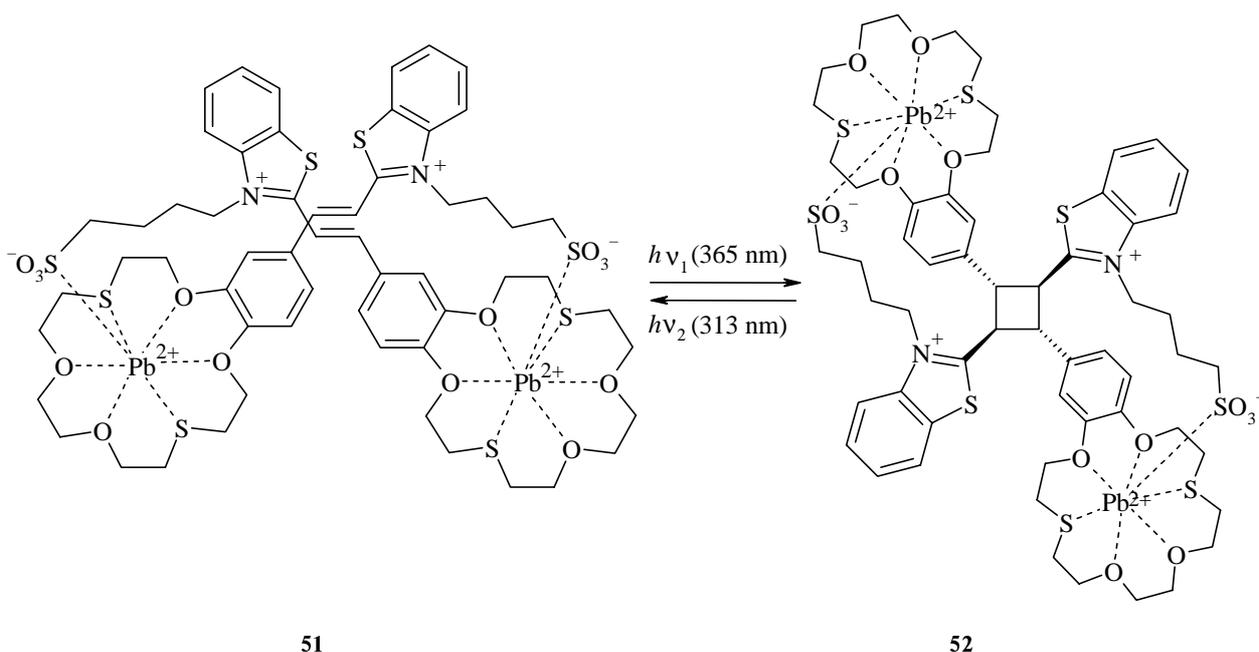
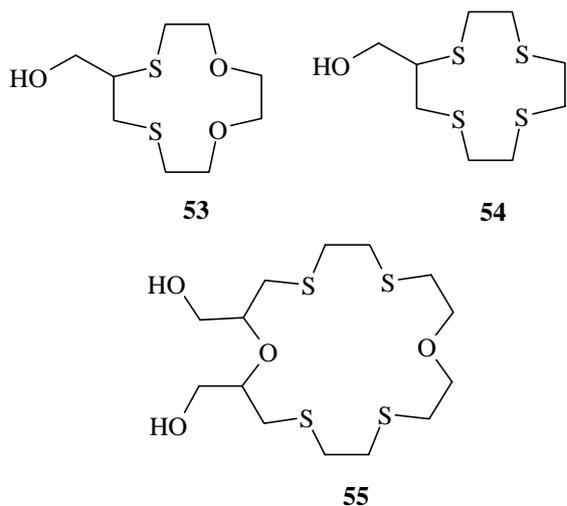


Схема 3

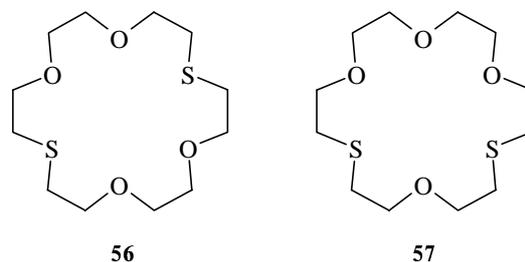


Взаимодействие ионов тяжелых и переходных металлов с тиакраун-эфирами в составе кристаллов

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)₂, 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 Cu₆I₈A₁ (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[Cu₅I₆L⁵⁶ · CH₃CN] (**58**) и K[Cu₄I₅(L⁵⁶)₂], в структуре которых также наблюдаются двумерные листы. Однако в данном случае они состоят из лент, обра-

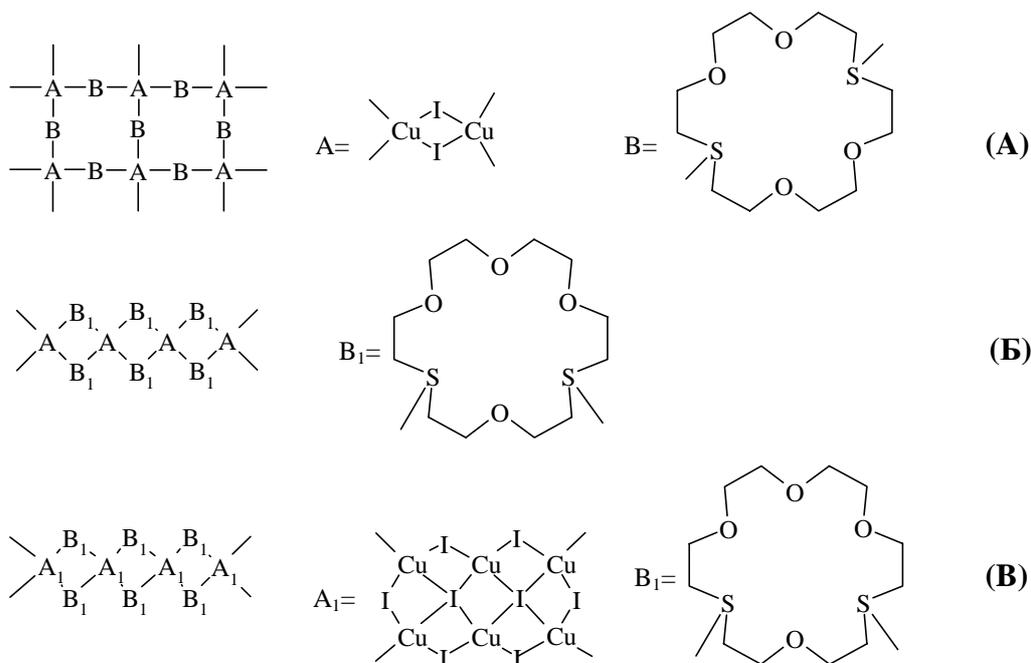


Схема 4

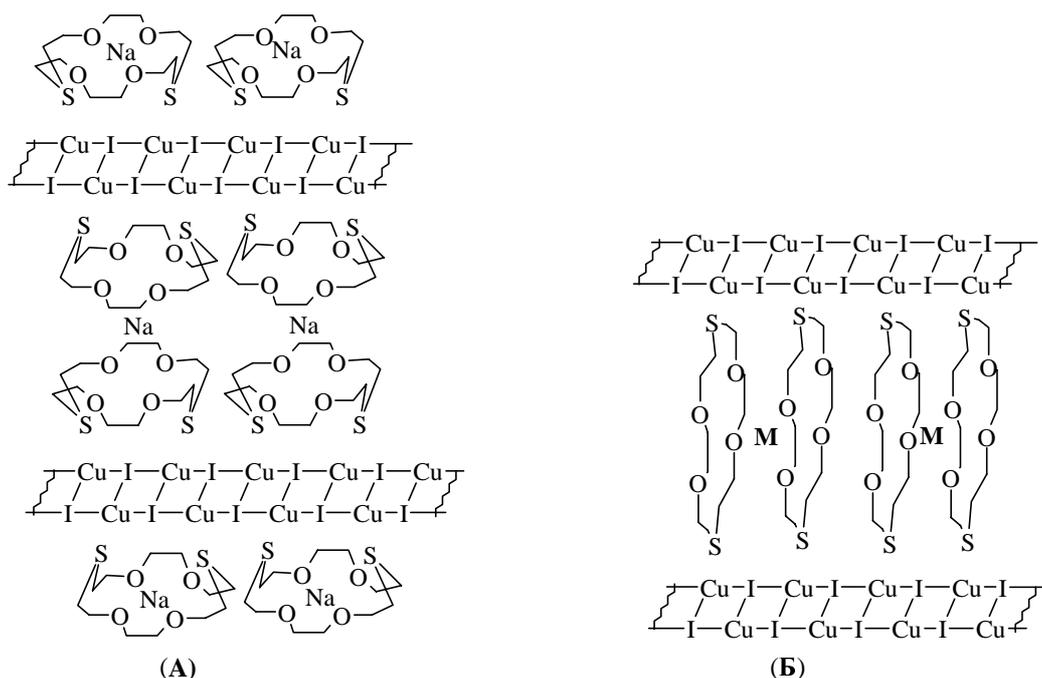


Схема 5. Различные способы связывания лент CuI 1,10-дитиа-18-краун-6 эфирам в присутствии ионов Na (А) и ионов К, Rb (Б).

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	56	—	CuI L^{56}	[33]
CuI	56	Na	Na[Cu ₅ I ₆ L ⁵⁶ · CH ₃ CN]	[33]
CuI	56	K	Na[Cu ₄ I ₅ (L ⁵⁶) ₂]	[33]
CuI	56	Rb	Rb[Cu ₄ I ₅ (L ⁵⁶) ₂]	[35]
CuI	56	Cs	Cs[Cu ₄ I ₅ (L ⁵⁶) ₂]	[35]
CuCN	56	—	(CuCN) ₂ L ⁵⁶	[35]
CuCN	56	K	K ₂ Cu ₁₂ (CN) ₁₄ (L ⁵⁶) ₃	[35]
CuCN	56	Hg	(CuCN) ₄ Hg(CN) ₂ L ⁵⁶	[36]
CuSCN	56	—	(CuSCN) ₂ L ⁵⁶	[37]
CuSCN	56	K	K[Cu ₂ L ⁵⁶ (SCN) ₃ CH ₃ CN]	[37]
CuSCN, CuI	56	Na	Na[Cu ₄ I ₄ (SCN)L ⁵⁶ (CH ₃ CN) ₂]	[37]
CuSCN	56	Ba	BaCu(SCN) ₃ L ⁵⁶	[37]
CuI	57	—	(CuI) ₂ L ⁵⁷	[34]
CuI	57	K	K[Cu ₃ I ₄ L ⁵⁷]	[34]
CuI	57	K	K[Cu ₃ I ₄ L ⁵⁷]	[34]
CuI	57	Cs	Cs[Cu ₃ I ₄ L ⁵⁷]	[34]
CuI	57	Na	[{Na(CH ₃ CN) ₂ }{(CuSCN) ₂ L ⁵⁷ }] [Cu(SCN) ₂]	[34]
CuI	59	K	K[Cu ₃ I ₄ L ⁵⁹ CH ₃ CN]	[36]
CuCN	59	Hg	(CuCN) ₄ · Hg(CN) ₂ L ⁵⁹	[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 CuCN , $(\text{CuCN})_2 \cdot \text{L}^{56}$, способен включать в себя до 31% 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 Na^+ , K^+ , 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% CsNO_3 с сохранением своей целостности.

При совместной кристаллизации солей CuI , KI и 1,7,13-трита-18-крауна-6 **59** ионы одновалентной меди и иода кристаллизуются как искаженный фрагмент куба состава Cu_3I_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).

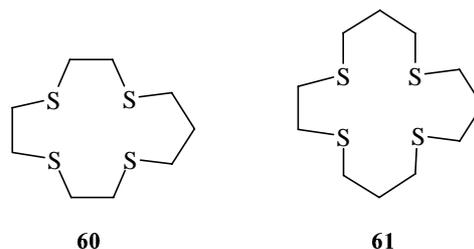
В большинстве этих примеров тиакраун-эфиры взаимодействуют с ионами металлов двумя способами, образуя совместно с подструктурами «медь-анион» двумерные или одномерные координационные полимеры. При этом атомы серы взаимодействуют преимущественно с атомами меди. Симметрия расположения серы в макроцикле 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 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 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 AgL^{62} , так и частиц $\text{Ag}_2(\text{L}^{62})_2$. Вследствие этого удалось оценить логарифм константы экстракции только для ионов меди. Он

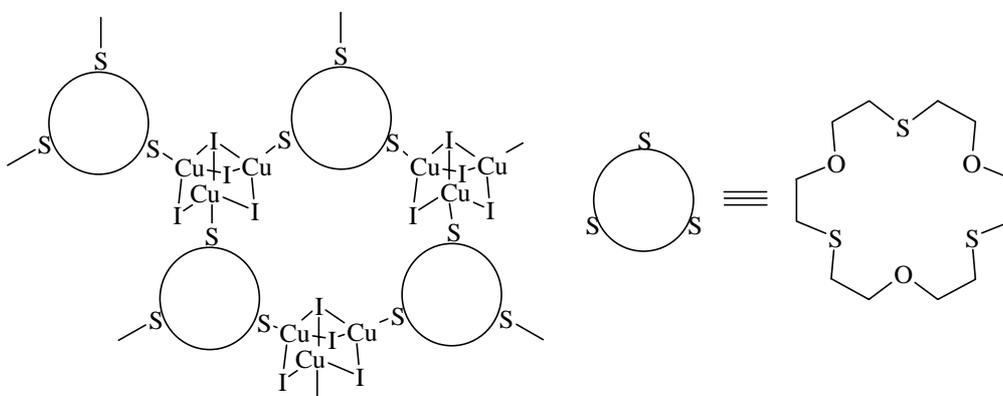
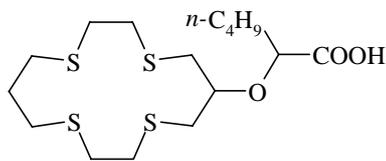


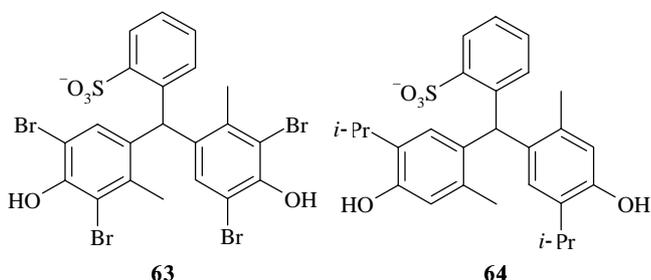
Схема 6

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.

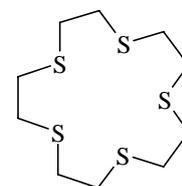


63

64

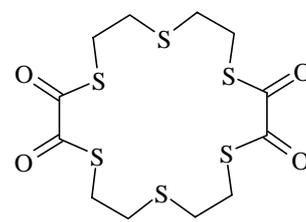
Анион **63** использовали и для количественного определения ртути методом экстракции в присутствии пентаиакраун-эфира **65** и гексаиакраун-эфира **5** [41]. При определении ртути с помощью краун-эфира **65**

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



65

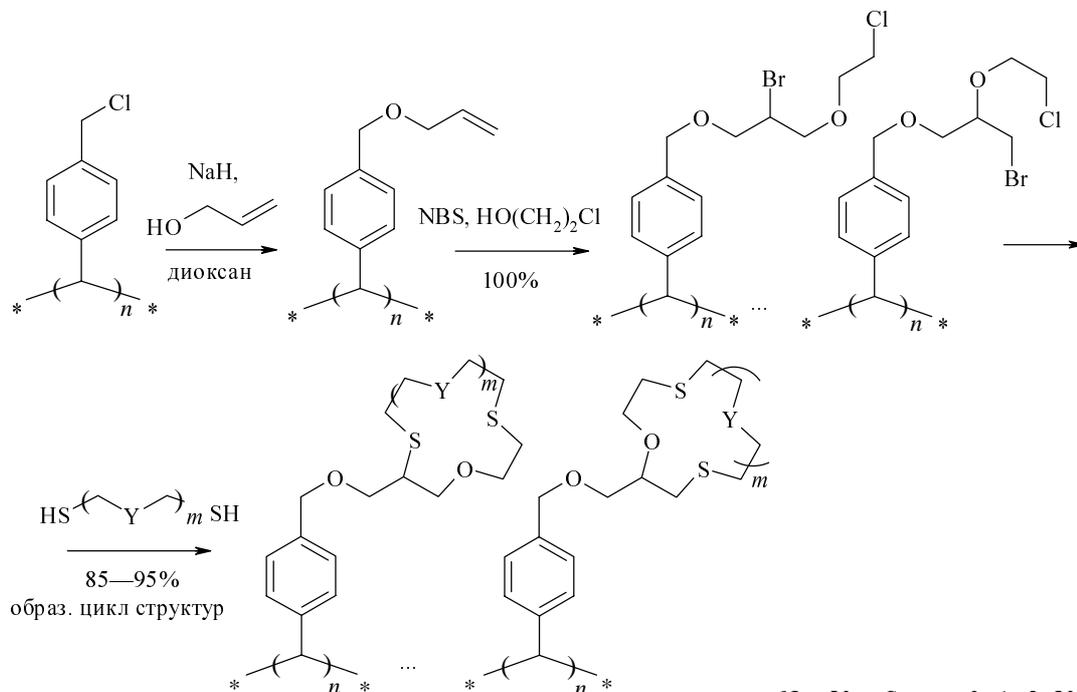
Количественное извлечение ртути из растворов, содержащих ионы Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} продемонстрировано для мембраны из кремнезема, поверхность которой была модифицирована тетраоксогексатиа-18-крауном-6 **66** [42]:



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].

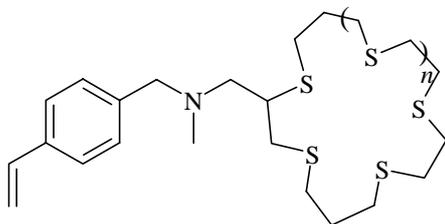
Эффективными экстрагентами для ионов ртути являются также тиакраун-эфиры, являющиеся частью



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

- Pedersen C.J. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 26, p. 7017.
- Izatt R.M., Pawlak K., Bradshaw J.S., Bruening R.L. Chem. Rev., 1991, v. 91, p. 1721.
- Izatt R.M., Pawlak K., Bradshaw J.S., Bruening R.L. Ibid., 1995, v. 95, № 7, p. 2529.
- Izatt R.M., Bradshaw J.S., Pawlak K. e. a. Ibid., 1992, v. 92, № 6, p. 1261.
- de Jong F., Reinboudt D.N. Adv. Phys. Org. Chem., 1980, v. 17, p. 279.
- Pearson R.G. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 22, p. 3533.
- Lukas C.R., Liu S. Inorg. Chim. Acta, 1995, v. 230, p. 133.
- Grant G.J., Chen W.N., Goforth A.M. Eur. J. Inorg. Chem., 2005, № 3, p. 479.
- Dalley N.K., Larson S.B., Smith J.S. e. a. J. Heterocycl. Chem., 1981, v. 18, p. 463.
- Blake A.J., Reid G., Schroeder M. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1990, v. 1990, № 12, p. 3849.
- Blake A.J., Gould R.O., Radek C., Schroeder M. J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1994, p. 985.
- Bell M.N., Blake A.J., Gould R.O. e. a. Transition Met. Chem., 1995, v. 20, p. 600.
- Sibert J.W., Lange S.J., Hoffman B.M. e. a. Inorg. Chem., 1995, v. 34, p. 2300.
- Drexler H.-J., Grothahn M., Kleinpeter E., Holdt H.-J. Inorg. Chim. Acta, 1999, v. 285, p. 305.
- Drexler H.-J., Starke I., Grothahn M. e. a. Ibid., 2001, v. 317, № 1—2, p. 133.
- Sibert J.W., Lange S.J., Strern C. e. a. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1994, p. 1751.
- Karaboecek S., Degirmencioglu I., Karaboecek N., Serbest K. Transition Met. Chem., 2003, v. 28, p. 529.
- Adams H., Amado A.M., Felix V. e. a. Chem.-Eur. J., 2005, v. 11, № 7, p. 2031.
- Le Derf F., Mazari M., Mercier N. e. a. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1999, № 15, p. 1417.
- Le Derf F., Mazari M., Mercier N. e. a. Chem. Eur. J., 2001, v. 7, № 2, p. 447.
- Liu H., Liu S., Echegoyen L. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1999, № 16, p. 1493.
- Liu S.-G., Echegoyen L. Eur. J. Org. Chem., 2000, № 7, p. 1157.
- Толкачёва Е.О., Дёмина Л.И., Цивадзе А.Ю. и др. Ж. неорг. химии, 1995, т. 40, № 3, с. 449.
- Толкачёва Е.О., Цивадзе А., Бутиев С.Г. и др. Там же, 1995, т. 40, № 6, с. 984.
- Degirmencioglu I., Karaboecek S., Karaboecek N. e. a. Monat. Chem., 2003, v. 134, p. 875.
- Lange S.J., Sibert J.W., Barrett A.G.M., Hoffmann B.M. Tetrahedron 2000, v. 56, p. 7371.
- Громов С.П., Фёдорова О.А., Ведерников А.И. и др. Изв. АН, Сер. хим., 1997, № 5, с. 1007.
- Алфимов М.В., Ведерников А.И., Громов С.П. и др. Там же, 1997, № 12, с. 2213.
- Alfimov M.V., Gromov S.P., Fedorov Y.V. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1999, v. 121, № 21, p. 4992.
- Fedorova O.A., Fedorov Y.V., Vedernikov A.I. e. a. J. Phys. Chem. A., 2002, v. 106, № 25, p. 6213.
- Шнигуи Л.К., Копытова Н.Е. Ж. аналит. химии, 1997, т. 52, № 9, с. 981.
- Шнигуи Л.К., Копытова Н.Е. Там же, 1997, т. 52, № 12, с. 1281.
- Rottgers T., Sheldrick W.S. J. Solid. State Chem., 2000, v. 152, p. 271.
- Heller M., Sheldrick W.S. Z. Anorg. Allg. Chem., 2003, v. 629, № 9, p. 1589.
- Rottgers T., Sheldrick W.S. Ibid., 2002, v. 628, № 6, p. 1305.
- Heller M., Sheldrick W.S. Ibid., 2004, v. 630, № 8—9, p. 1191.
- Rottgers T., Sheldrick W.S. Ibid., 2001, v. 627, № 8, p. 1976.
- Saito K., Murakami S., Muromatsu A., Sekido E. Anal. Chim. Acta, 1994, v. 294, № 3, p. 329.
- Saito K., Taninaka I., Murakami S., Muromatsu A. Talanta, 1998, v. 46, № 5, p. 1187.
- Saito K., Taninaka I., Yamamoto Y. e. a. Ibid., 2000, v. 51, № 5, p. 913.
- Saad B., Sultan S.M. Ibid., 1995, v. 42, № 10, p. 1349.
- Yamini Y., Alizadeh N., Shamsipur M. Anal. Chim. Acta, 1997, v. 355, p. 69.
- Ikeda K., Abe S. Ibid., 1998, v. 363, № 2—3, p. 165.
- Baumann T.F., Reynolds J.G., Fox G.A. J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1998, v. № 16, p. 1637.
- Baumann T.F., Reynolds J.G., Fox G.A. React. Funct. Polym., 2000, v. 44, № 2, p. 111.
- Zong Z., Dong S., Hu Y. e. a. Eur. Polym. J., 1998, v. 34, № 5/6, p. 761.