

В. В. Литвинова, А. В. Анисимов

## ТИАКРАУН-СОЕДИНЕНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

(ОБЗОР)

Обобщены данные за последние 15 лет по синтезу и свойствам тиакраун-соединений различного строения, содержащие от двух до восьми атомов серы в макроцикле.

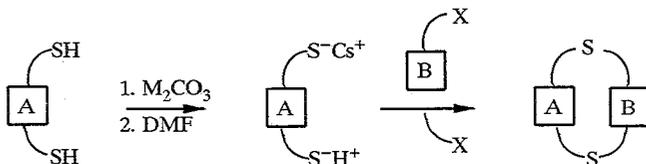
Открытие чрезвычайно интересных и уникальных комплексообразующих свойств краун-эфиров, их азотистых и сернистых аналогов является одним из крупных достижений современной органической химии. Селективность макроциклов по отношению к ионам различных металлов может регулироваться размером цикла, типом, числом и положением гетероатомов в кольце, а также наличием функциональных групп в кольце и на его периферии. Из многочисленных методов, используемых в синтезе краун-эфиров и их сернистых аналогов — тиакраунов, наиболее результативным является взаимодействие дигалогенпроизводных с гликолями и дитиолами, с помощью которого можно целенаправленно воздействовать на основные факторы, определяющие избирательность действия макроцикла. На основе этой реакции разработаны методы получения многочисленных серосодержащих гетероциклических соединений.

Различные классы макрогетероциклов представляют большой интерес в качестве реагентов, позволяющих экстрагировать металлы с целью разделения их смесей и последующего определения индивидуальных элементов. Серосодержащие макрогетероциклы и их открытоцепные аналоги, называемые подандами, занимают важное место в супрамолекулярной химии, обладая способностью селективно связывать ионы переходных и тяжелых металлов, например  $\text{Cu(II)}$ . Использование этих типов соединений создает возможность моделирования биологических систем и процессов, в которых участвуют сероорганические соединения. Очень перспективным оказалось использование макроциклов как активных компонентов мембран ионоселективных электродов и молекулярных рецепторов.

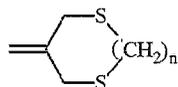
В настоящем обзоре предпринята попытка систематизировать достижения последних 10—15 лет в химии тиакраун-соединений, содержащих в качестве гетероатома только атомы серы. В нем не затрагивается обширный материал по получению и свойствам макрогетероциклов, включающих азот, кислород и другие гетероатомы.

### 1. ТИАКРАУН-СОЕДИНЕНИЯ С ДВУМЯ АТОМАМИ СЕРЫ

Стратегия темплатного синтеза тиакраун-соединений, иллюстрируемая приведенной ниже схемой, дает хорошие результаты при использовании в качестве катиона металла цезия и в качестве растворителя ДМФА [1]:

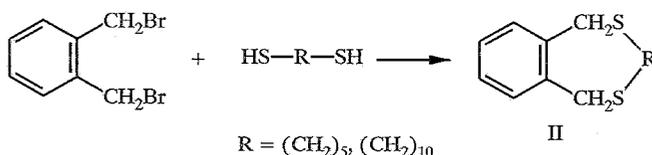


Роль катиона цезия заключается в ускорении циклизации промежуточно образующихся нуклеофильных линейных тиолатов за счет создания центра координации. Этому способствуют большой ионный радиус данного катиона по сравнению с ионами других щелочных металлов, низкая плотность поверхностного заряда, высокая поляризуемость, а также слабая сольватируемость в ДМФА. Этот подход распространяется на получение макроциклических соединений с изобутенильной группой в качестве повторяющегося звена цепи:

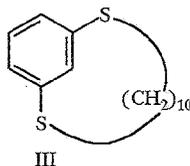


$n = 5$  (60%),  $10$  (87%),  $12$  (75%),  $16$  (60%)

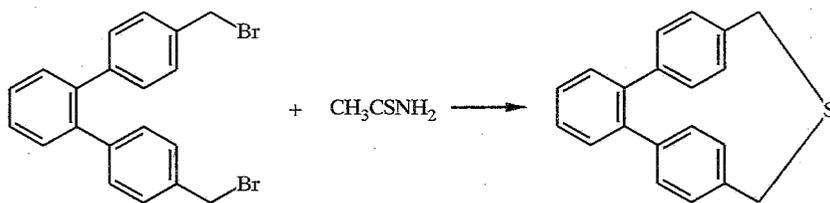
Этот метод с успехом был также использован для получения циклофановых соединений из оксидендибромида [2]:



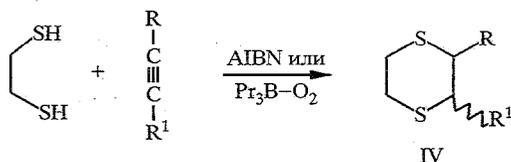
В присутствии солей цезия из 1,3-димеркаптобензола был синтезирован 2,4-бензо-1,5-дитиациклопентадец-2-ен (III) с выходом 95% [3]:



Реакция 1,2-бис(4-бромметилфенил)бензола с тиоацетамидом в присутствии карбоната цезия приводит к циклофану с одним атомом серы в цикле [4]:



Аналогичный метод « сборки » 2-членных замещенных тиакраун-соединений демонстрирует методика конструирования 1,4-дитиановых колец гомолитическим циклоприсоединением 1,2-этандитиола к алкинам [5]:



$R^1 = H, R = CMe_2OH, n-C_6H_{13}, Me, CH_2OH, CH_2Cl, CH_2OAc;$

$R = R^1 = Me, C_2H_5, CH_2Cl, CH_2OAc$

Реакция  $\alpha, \alpha'$ -дитиацианато-*o*-ксилола с 1,3-дибромпропаном в ТГФ дает возможность получить тиакраун с двумя атомами серы — 1,6-дитиа-3,4-бензоциклононан (V) [6]:



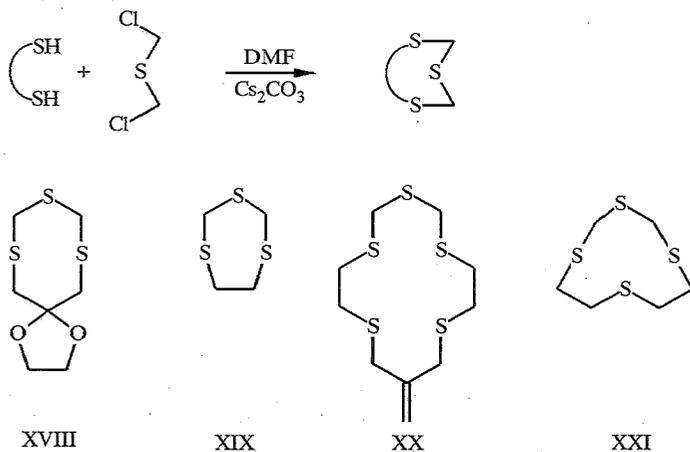


с использованием Re-комплексов были получены новые полиселеномакроциклы: 3,3,7,7-тетраметил-1,5-диселенациклооктан, 3,3,7,7,11,11-гексаметил-1,5,9-триселенациклододекан и 3,3,7,7,11,11,15,15-окстаметил-1,5,9,13-тетраселенациклогексадекан [24].

Реакцией  $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{NCMe})$  и  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{NCMe})$  с 3-метилтиетаном  $(\text{SCH}_2\text{CHMeCH}_2)$  были получены новые соединения  $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{SCH}_2\text{CHMeCH}_2)$  и  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{SCH}_2\text{CHMeCH}_2)$ , которые реагируют с 3-метилтиетаном с образованием 3,7,11-триметил-1,5,9-тритиациклододекана с достаточно высокими выходами. Процесс макроциклизации включает индуцируемую металлом циклоолигомеризацию с раскрытием кольца трех молекул 3-метилтиетана. 3,7,11-Триметил-1,5,9-тритиациклододекан образуется в виде двух изомеров — *цис, транс, транс*-3,7,11-триметил-1,5,9-тритиациклододекана и *цис, цис, цис*-3,7,11-триметил-1,5,9-тритиациклододекана — вследствие различной ориентации метильных заместителей в кольце. В процессе реакции образуются также небольшие количества высших макроциклов общей формулы  $(\text{SCH}_2\text{CHMeCH}_2)_n$  ( $n > 3$ ). Сравнение двух катализаторов показало, что ренийевый комплекс проявляет более высокую активность и селективность в образовании 3,7,11-триметил-1,5,9-тритиациклододекана, чем вольфрамовый [25].

В связи с необходимостью систематического изучения конформационных эффектов в тиакраун-соединениях возникла потребность в разработке методов получения макроциклов, содержащих фрагмент  $-\text{SCH}_2\text{S}-$ . Хорошо известно [26], что наличие таких одноуглеродных мостиков налагает на систему определенную жесткость, приводящую преимущественно к *цис*-конформации атома серы по отношению к макроциклу. Однако, кроме простых систем, таких, как 1,3,5-тритиан и 1,3-дитиан, не было предпринято никаких серьезных попыток получения тиакраунов, содержащих фрагмент  $-\text{SCH}_2\text{S}-$ .

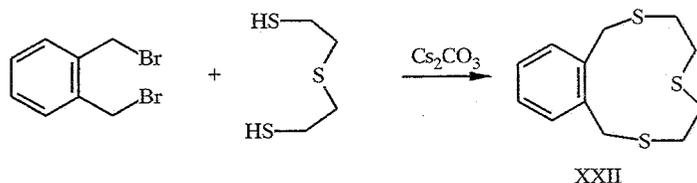
Реакция бис(хлорметил)сульфида с  $\alpha, \omega$ -цезийдитиолатами приводит к образованию целого ряда новых тиакраунов, имеющих метиленовые «распорки» между гетероатомами:



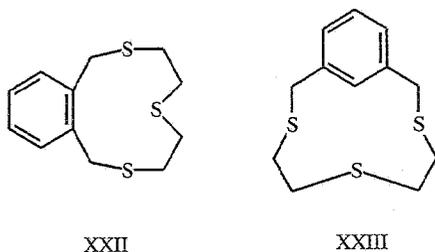
Физические свойства синтезированных соединений хорошо отражают высокую степень «жесткости» молекул при наличии фрагмента  $-\text{SCH}_2\text{S}-$ . Низкая растворимость 1,3,5-тритиана и 1,3-дитиана в хлороформе, хлористом метиле, этаноле предполагает и низкую растворимость гомологичного им 1,4-дитиана в основных органических растворителях. По аналогии, соединения XIX и XXI плохо растворяются в органических растворителях; более того, краун-соединение XIX разрушается без плавления при 150 °С. Системы с более крупными кольцами — XVIII и

XX — растворимы в толуоле и хлористом метиле, что облегчает их хроматографическую очистку [27].

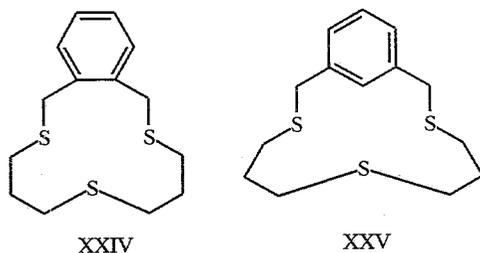
Координационная химия 1,4,7-триацклононана является объектом серьезных исследований, и в настоящее время известно большое количество комплексов этого тиакрауна с переходными металлами. Последние исследования по синтезу различных тиакраун-соединений показали, что с выходом 90% может быть синтезирован 2,5,8-триа[9]-*о*-бензофан (XXII) [28—30]:



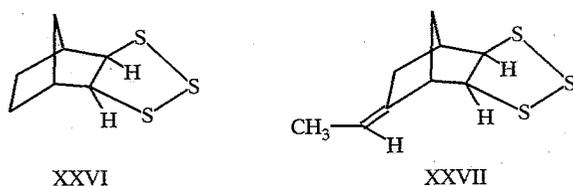
При использовании трициклофанов различного строения были получены тиакрауны с тремя атомами серы и *орто*- XXII и *мета*-замещением XXIII бензольного кольца [31]:



Хотя показано [32], что обе эти молекулы имеют экзодентантную конформацию, однако *орто*- и *мета*-замещенные структуры обладают различными координирующими способностями. Этими же авторами с выходами 80 и 90% соответственно были получены 2,6,10-триа[11]-*о*-циклофан (XXIV) и 2,6,10-триа[11]-*м*-циклофан (XXV) [28, 30, 33, 34]:

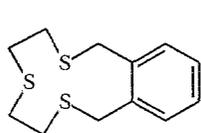
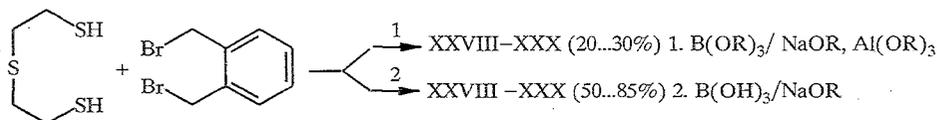


Распространение известной реакции олефинов с элементарной серой на норборнены и норборнодиены привело к получению 3,4,5-триа[5]-норборанов XXVI и XXVII [35]:

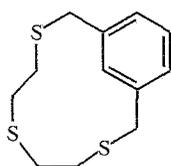


В более поздней работе [33] описано взаимодействие с серой различных норборненов и норборнадиенов, результатом которого было образование полициклических соединений, содержащих три и более атомов серы в одном цикле.

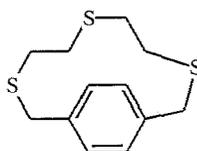
Реакция дитиола с  $B(OH)_3$  и основанием в метиловом спирте с последующим добавлением дибромидов *o*-, *m*- и *p*-ксилилена приводит селективно к образованию соответствующего *орто*- XXVIII, *мета*- XXIX или *пара*-циклофана XXX с хорошими выходами (70...86%) [7]:



XXVIII

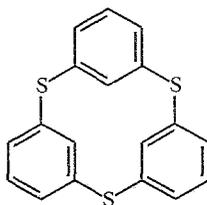


XXIX



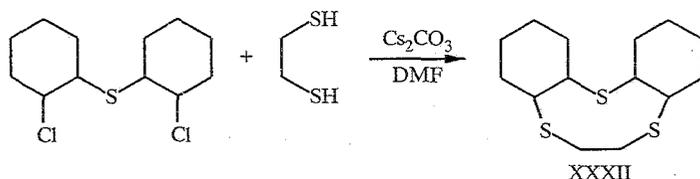
XXX

Тиакрауны с различным размером кольца и числом атомов серы в макроцикле выделены в качестве побочных продуктов при получении полифениленсульфида из дигалогенбензолов и сульфида натрия [37]. При использовании в поликонденсации 1,3-дигалогенбензолов удалось выделить циклический тример XXXI:

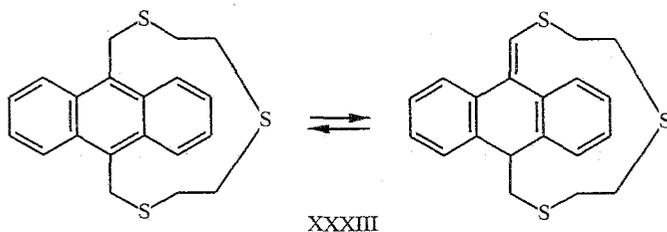


XXXI

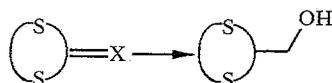
В результате взаимодействия бис(2-хлорциклогексил)сульфида с 1,2-этанedithиолом получен 2,3,8,9-дидиклогексано-1,4,7-тритиациклононан (XXXII) [38]:



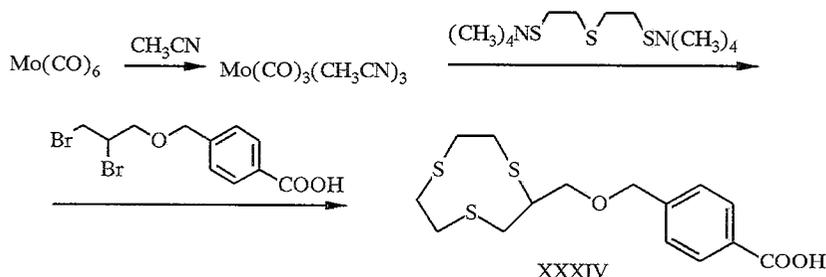
Взаимодействием 2-меркаптоэтилсульфида с 9,10-бис(хлорметил)антраценом с выходом 54% получен 2,5,8-тритиа [9](9,10)антраценофан (XXXIII), существующий в двух таутомерных формах [39]:



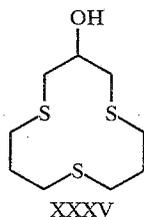
При использовании тиакраун-соединений в качестве комплексообразующих агентов возникает уникальная возможность функционализации макроциклов. Так, введение алкилиденной или кетогруппы открывает путь к гидроксилзамещенным производным тиакраунов [40]:



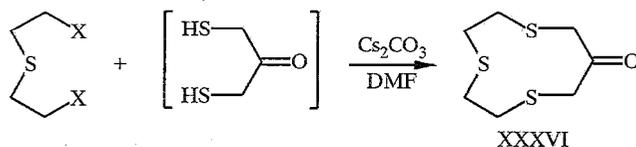
Этим методом с выходом 8% был получен 2-(4-карбоксифенокси)-1,4,7-тритиациклононан (XXXIV), впоследствии нашедший применение в радиодиагностике [41]:



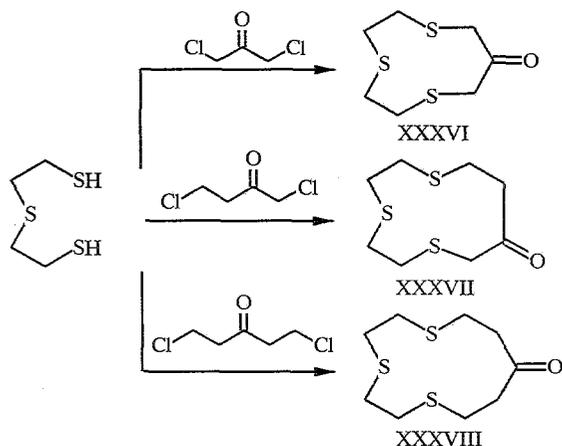
Реакцией 2-меркаптоэтилсульфида с 1,3-дихлорпропаном был получен 1,4,7-тритиетан-9-ол (XXXV) с выходом 41% [42]:



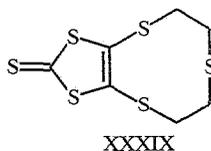
Введение карбонильной группы создает возможности для функционализации тиакраун-соединений посредством реакций Виттига, Гриньяра или альдольной конденсации. Использование алкановых фрагментов для изменения молекулярной периферии макроциклов проводили при помощи 1,3-дихлор-2-пропанола, 1,4-дихлор-2-бутанола и 1,5-дихлор-3-пентанола. Существенным недостатком этого метода является необходимость использования определенного дитиола на конечной стадии замыкания кольца. Альтернативный метод введения 2-пропанового фрагмента в тиакраун-соединения заключается в использовании 1,3-димеркаптоацетона как синтона [43]:



Эти же авторы [40] сообщили о новом синтезе циклических тиакраунов XXXVI—XXXVIII, в которые включены различные алкановые фрагменты:



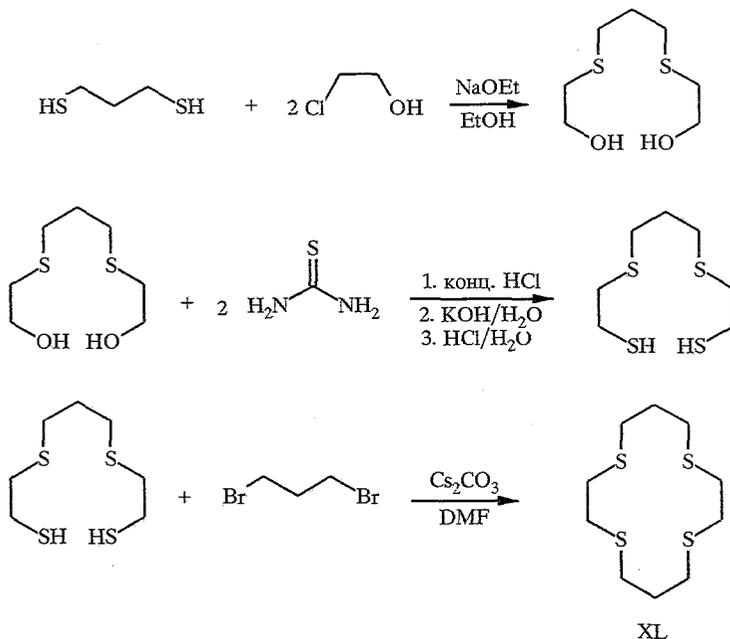
Интересный класс тиакраунов с тремя атомами серы — 2,5,8,10,12-пента-тиабицикло[7.3.0]додека-1(9)-ен-11-тион (XXXIX) — был получен реакцией динатрий-1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолата и бис(2-бромэтил)сульфида [44]:



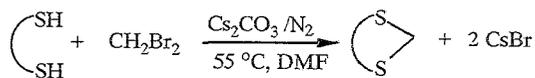
В качестве растворителей при этом были использованы как полярные — ацетонитрил и метанол, так и неполярные соединения — толуол и бензол [45, 46].

### 3. ТИАКРАУН-СОЕДИНЕНИЯ С ЧЕТЫРЬМЯ И ПЯТЬЮ АТОМАМИ СЕРЫ

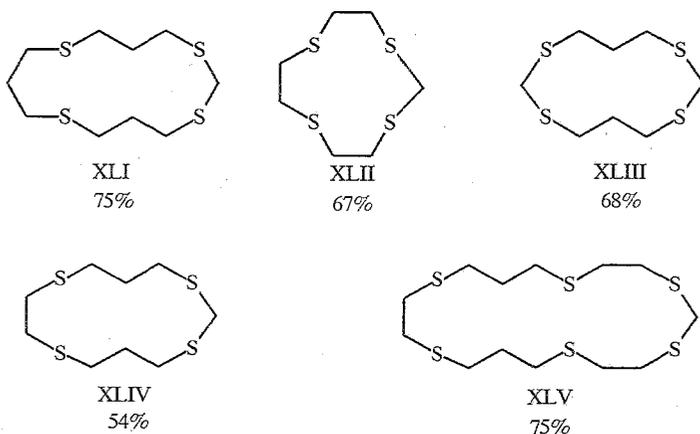
Классический метод синтеза макроциклических сульфидов с четырьмя атомами серы был впервые описан в 1967 г. [47]. Образование 1,4,8,11-тетра-тиациклотетрадекана (XL) с общим выходом 60% протекало в три стадии с использованием карбоната цезия в качестве темплатного средства:



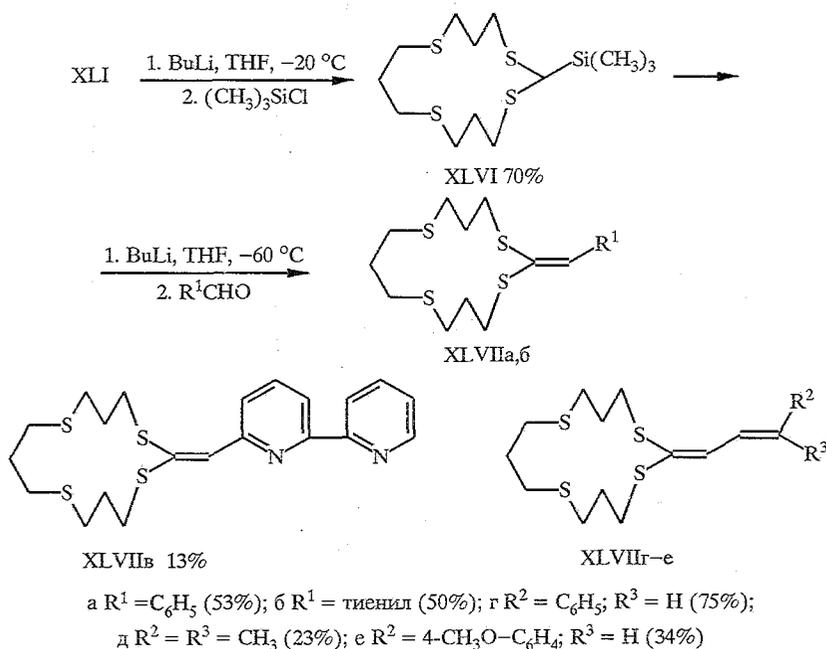
Темплатный метод был использован для синтеза тиакраунов, содержащих тиоацетальные связи [48], что открывает широкие возможности функционализации описываемых соединений [49]:



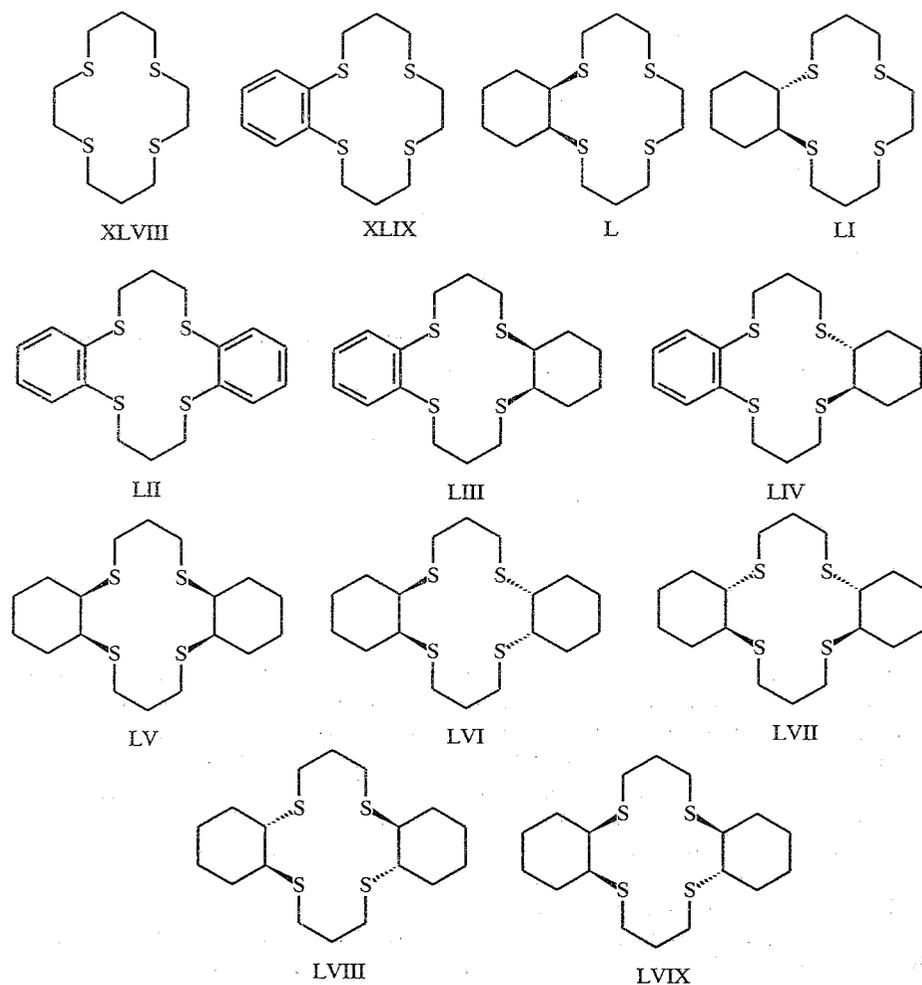
По предложенной авторами [49] схеме получены соединения XLI—XLV:



С целью функционализации тиакраунов соединение XLI было подвергнуто силилированию и обработке BuLi с последующим добавлением альдегида, что привело к образованию соединений XLVIIa—д:



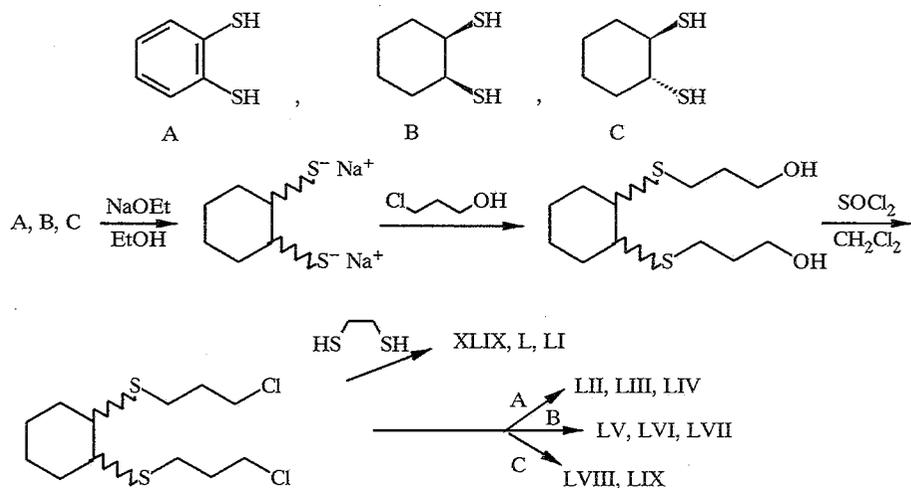
Работа [50] посвящена получению всех 11 из возможных производных 14-членных макроциклических тетратиоэфиров 1,4,8,11-тетратиоциклотетрадекана, в которых одна или обе этиленовые связи замещены 1,2-фениленом и/или *цис*- или *транс*-1,2-циклогексеном. Описаны и охарактеризованы все возможные комбинации заместителей, которые могут способствовать преимущественному существованию макроциклов в *эндо*-конформации XLVIII—LIX.



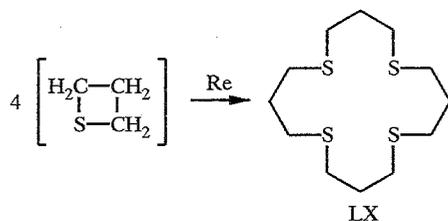
Представленная на следующей странице схема иллюстрирует общую стратегию синтеза.

Классическая конденсация Вильямсона бис(натрийтиолатов) с 3-хлорпропанолом приводит к бис(3-гидроксипропил)сульфидам, которые, в свою очередь, под действием хлористого тионила превращаются в бис(хлорпропил)сульфиды с практически количественными выходами.

$\gamma$ -Хлорсульфиды в отличие от  $\beta$ -хлорсульфидов не обладают высокой токсичностью и значительно менее реакционноспособны. Эта их особенность позволяет получать в условиях темплатного синтеза взаимодействием 1,2-дитиолов и бис(3-хлорпропил)сульфидов в большом объеме ДМФА макроциклы наименьшего размера, легко отделяемые хроматографически от высокомолекулярных соединений [51].

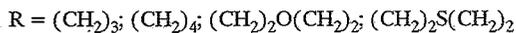
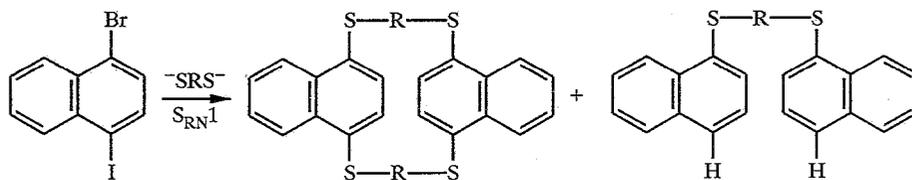


Другим удобным методом синтеза макроциклов является превращение тиетанов в присутствии ренийских катализаторов [16]:

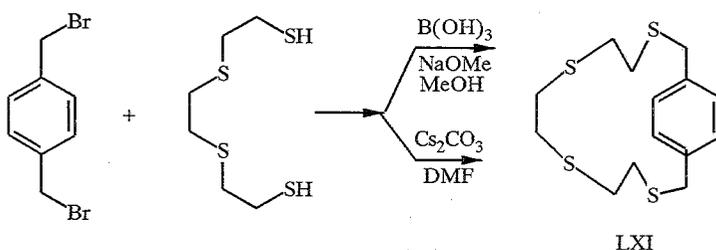


В качестве катализатора использовался триренийвый кластер  $\text{Re}_3(\text{CO})_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\mu\text{-H}_3)$ , способствующий циклоолигомеризации тиетана в политиамакроцикл. В результате реакции  $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{NCMe})$  с 3,3-диметилтиетаном  $(\text{SCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)$  получен комплекс  $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)$ , который, как было обнаружено [52], реагирует, в свою очередь, с 3,3-диметилтиетаном с образованием 3,3,7,7,11,11-тритагексаметил-1,5,9-тритаацклододекана, 3,3,7,7,11,11,15,15-октаметил-1,5,9,13-тетратаацклогексадекана и 3,3,7,7,11,11,15,15,19,19-декаметил-1,5,9,13,17-пентаацклоэйкозана.

Принципиально новый способ получения макроциклов предложен в 1996 г. [53]. 18-, 20- и 22-Членные гетероароматические макроциклы были получены в одну стадию четырехцентрковой  $\text{S}_{\text{RN}}1$  реакцией между 1-иодо-4-бромнафталином и бидентатными сульфанионами  $\text{SRS}^-$ :



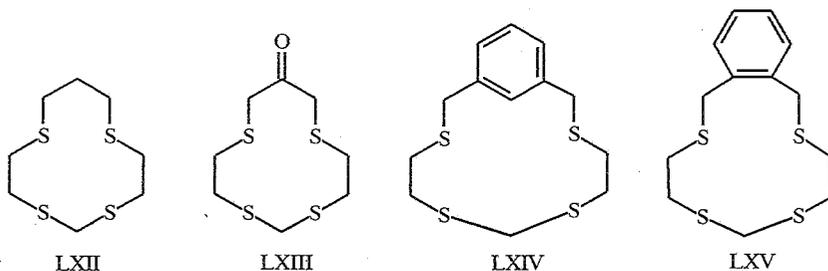
Реакцией *n*- $\alpha,\alpha'$ -ксилилендибромида с 3,6-дитиа-1,8-оксандитиолом с выходом 69% синтезирован ранее не известный S<sub>4</sub>-циклофан LXI, строение которого установлено сравнением со спектральными данными образца, полученного темплатным синтезом [7]:



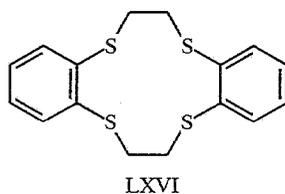
Отметим, что в большинстве случаев использование темплатного метода для синтеза серосодержащих макрогетероциклов не дает такого большого эффекта, как в случае кислород- и азотсодержащих соединений [44, 45].

С выходом 84% был получен тетратиа-12-краун-4 [56] путем прибавления раствора 3,6-дитиаоктано-1,8-дитиола и 1,2-дибромэтана в атмосфере азота к суспензии карбоната цезия в ДМФА.

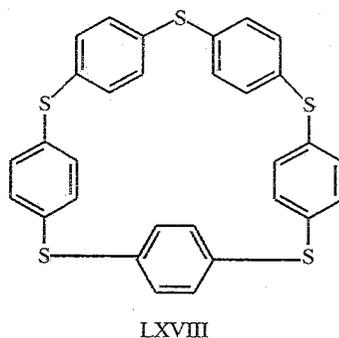
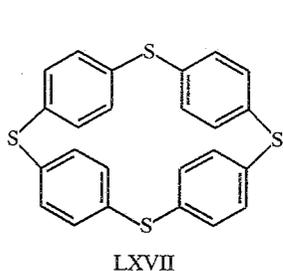
Реакция 3,5-дитиа-1,7-гептандитиола с различными  $\alpha,\omega$ -дигалогенпроизводными, катализируемая цезиевыми солями, приводит к соответствующим циклическим тиоэфирам LXII—LXV с выходами 50...70% [57]:



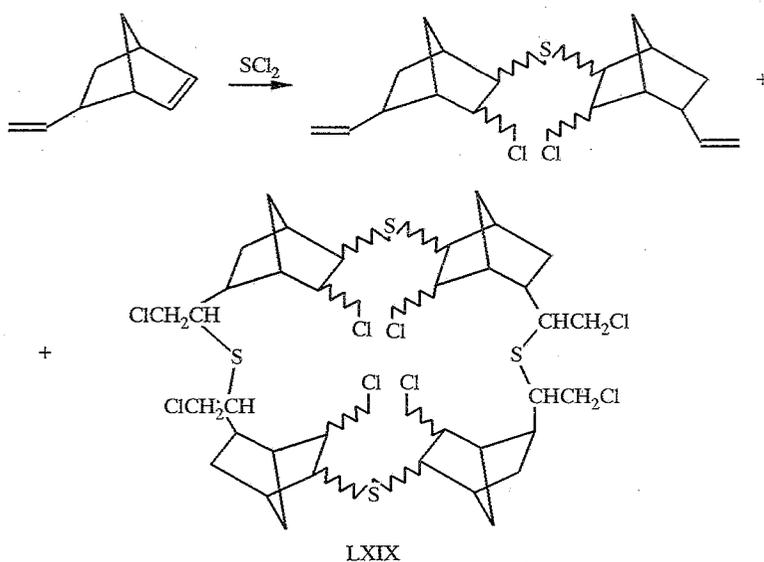
Алкилирование комплекса  $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3]$  с 1,2-дитиобензолом действием 1,2-ди-бромэтана в ДМФА приводит к смеси тиакраун-соединений различного строения, из которых было выделено соединение LXVI [58]:



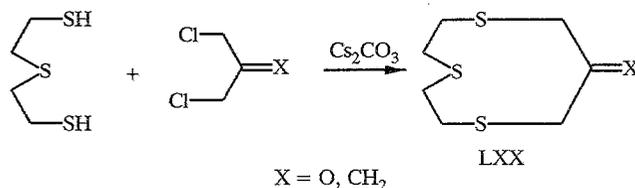
При изучении реакции поликонденсации 1,4-дихлорбензола с сульфидом натрия из реакционной смеси методом дробной экстракции и кристаллизации были выделены индивидуальные макроциклические фениленсульфиды LXVII и LXVIII следующего строения [37]:



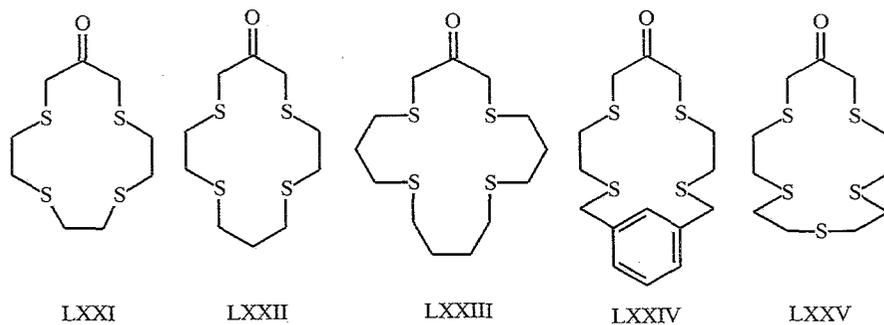
При исследовании взаимодействия галогенидов серы с различными непредельными соединениями обнаружено, что присоединение дихлорида серы к эндо-2-винилнорборнену приводит к смеси соединений, одним из которых является циклоолигоаддукт — тиакраун LXIX [59]:



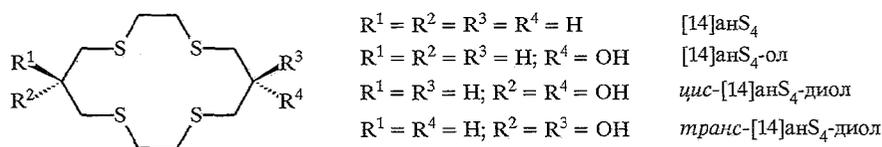
При использовании 1,3-дихлоро-2-пропанола, 1,4-дихлоро-2-бутанола, 1,5-дихлоро-3-пентанола был получен целый ряд функционализированных сульфидов LXX [40]:



По той же схеме синтезированы тиакрауны LXXI—LXXV следующего строения:

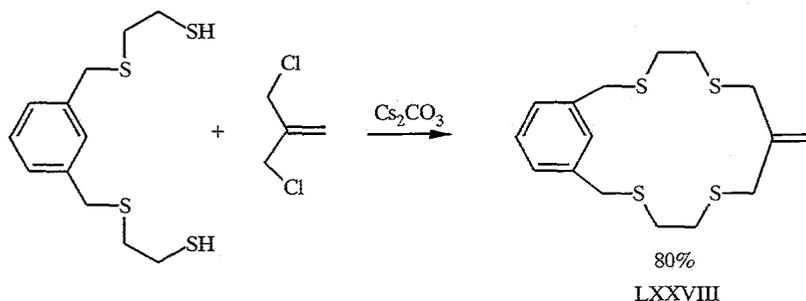


Большой интерес представляют водорастворимые производные 14-членных макроциклических тиакраунов, например 1,4,8,11-тетратиациклотетрадекана. Ранее было показано [60], что из всех акваметаллических ионов только Cu(II), Pd(II), Ag(I) и Hg(II) имеют сродство к циклическим тетратиакраун-соединениям в водных растворах. Поэтому синтез 1,4,8,11-тетратиациклотетрадеканола и -диола представляет собой возможность расширить границы применения тиакраун-соединений как экстрагирующих средств. Искомые вещества были получены замещением полипропиленовых связей при  $\beta$ -углеродном атоме в 1,4,8,11-тетратиациклотетрадекане ([14]анS<sub>4</sub>) на гидроксигруппу с образованием [14]анS<sub>4</sub>-ола (LXXVI) и [14]анS<sub>4</sub>-диола (LXXVII) соответственно [61]:

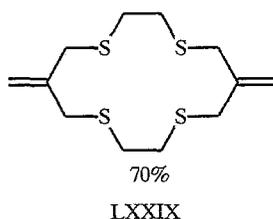


LXXVI, LXXVII

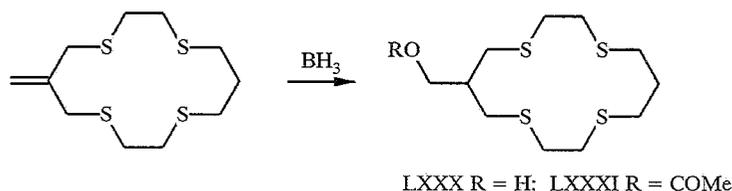
Введение функциональных групп в процессе синтеза тиакраунов с четырьмя атомами серы открывает путь к получению новых макроциклов LXXVIII [1]:



Таким же образом синтезировано соединение LXXIX:

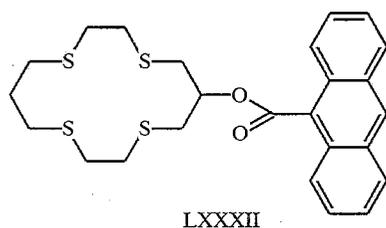


Гидроборирование 3-метилен-1,5,8,12-тетратиациклотетрадекана, последующее окисление пероксидом водорода и ацетилирование приводят к получению макроцикла с гидроксигруппой в боковой цепи LXXX и LXXXI:

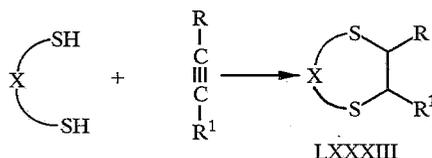


Свойства первого из полученных спиртов необычны: он умеренно растворим в воде, в то время как его незамещенные аналоги вообще не растворяются; это же свойство относится и к его соли с Cu(II). Если же вкратце суммировать исследования [1] и [61], можно отметить, что умеренная растворимость в воде является общим свойством гидроксизамещенных тиакраун-эфиров. Это, в свою очередь, повышает их практическую значимость для экстракции ионов тяжелых металлов из водных растворов.

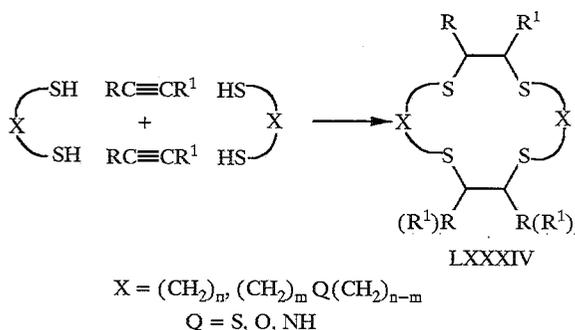
Новый тип тиакраун-соединений со сложноэфирной группой в боковой цепи был получен при обработке 1,4,8,11-тетратиациклотетрадекан-6-ола гидридом натрия в ДМФА и последующим добавлением антрацен-9-карбонилхлорида. С выходом 44% получен 1,4,8,11-тетратиациклотетрадецил-6-овый эфир антрацен-9-карбоновой кислоты (LXXXII) [62]:



Недавно был предложен [63] новый подход к конструированию тиакраунов, основанный на простой одностадийной «сборке» таких соединений из дитиолов и алкинов через гомолитическое циклоприсоединение [64]. Обнаружено, что гетероциклизация алкинов с 1,2-, 1,3- и другими  $\alpha, \omega$ -дитиолами в присутствии свободнорадикальных инициаторов дает 6,7- [65], 8- [66] и 9-членные [67] 1,4-дитиацкланы:

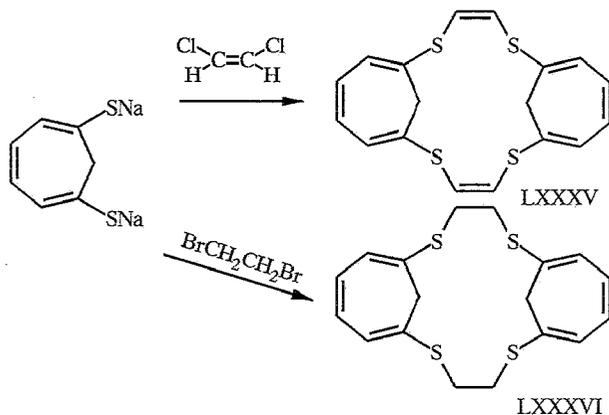


Этот подход был успешно распространен на процесс «сборки» тиакраунов, различающихся по величине кольца, количеству и типу гетероатомов (сера, кислород, азот) и по их взаимному расположению. Были получены [68] 12-членные тиакраун-эфиры, согласно вышеприведенной схеме, по которой образовывались 14- [69], 16- [66] и 18-членные [67] макросоединения как продукты 2+2 гомолитического циклоприсоединения LXXXIV:

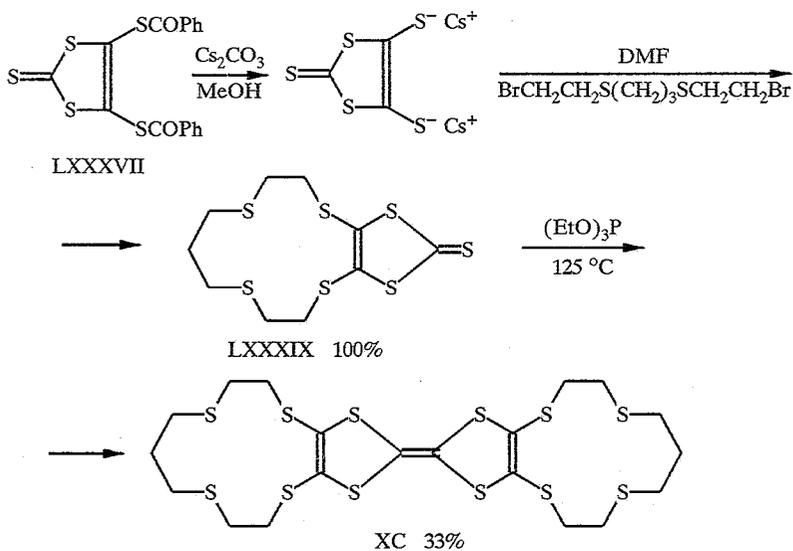


Механизм свободно-радикального присоединения тиолов к алкинам подробно обсужден в литературе [70].

Тиакраун-соединения, имеющие циклопентадриеновые фрагменты, впервые получены из дитиоцианата, восстановленного до дитиолат, который реагирует с *цис*-1,2-дихлорэтиленом и 1,2-дибромэтаном, образуя 2,5,12,15-тетратиатрицикло[14.4.1.1<sup>6.11</sup>]докоса-3,6,8,10,13,16,18,20-октаен (LXXXV) и 2,5,12,15-тетратиацикло[14.1.1<sup>6.11</sup>]докоса-6,8,10,16,18,20-гексаен (LXXXVI) с выходами 13 и 7% соответственно [71]:

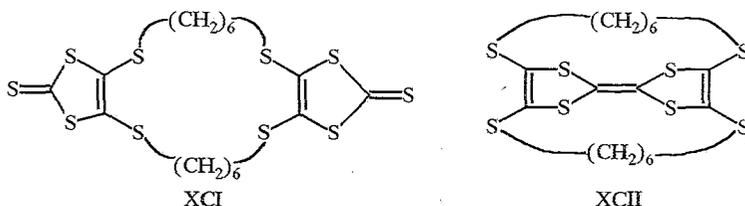


Обработкой дитиолат-дианиона LXXXVIII 1,2-дибромо-3,7-дитианом получены 8H-5,6,9,10,12,13-гексагидро-1,3-дитиоло[4,5-*e*][1,4,7,10]тетра-

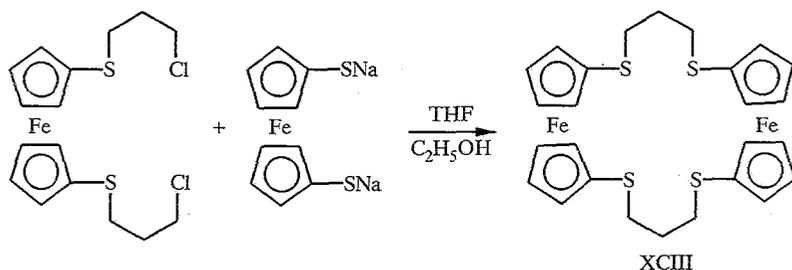


тиациклотридецен-2-тион (LXXXIX), который может быть превращен в производное тетрациафульвалена — бис(8H-5,6,9,10,12,13-гексагидро-1,3-дитиоло [4,5-*e*] [1,4,7,10] тетрациациклотридецен-2-илиден (XC) [72].

Аналогичным образом был получен тион XCI, внутримолекулярное расщепление которого приводит к соединению XCII [73]:

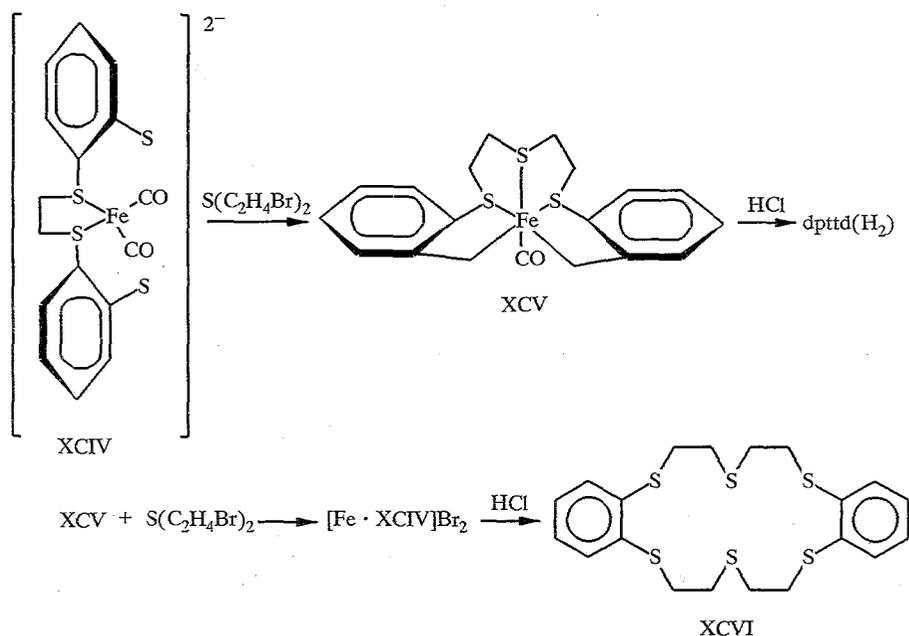


Комплексы переходных металлов с тиоэфирными лигандами представляют большой интерес с точки зрения координационной химии. Особое внимание в координационной и металлоорганической химии уделяется комплексам металлов с макроциклическими политиоэфирами, в которых дополнительный переходный металл включается в основную цепь [74, 75]. Такие металлоорганические лиганды — хороший исходный материал для получения гетеробиметаллических комплексов, обладающих различной каталитической активностью и уникальной реакционной способностью. Тиамacroциклы, конденсированные с двумя ферроценами, представляют несомненный интерес в исследовании взаимодействий металл-металл. Один из таких макроциклов получен добавлением растворов ферроцен-1,1'-дитиолата натрия и 1,1'-бис(3-хлорпропилтио)ферроцена в ТГФ с одинаковой реакцией к большому количеству кипящего этанола. После обработки реакционной смеси был выделен 1,5,16,20-тетратиа [5.5] ферроценофан (XCIII) с выходом 40% [76]:

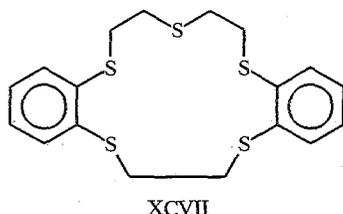


#### 4. ТИАКРАУН-СОЕДИНЕНИЯ С ШЕСТЬЮ И БОЛЕЕ АТОМАМИ СЕРЫ

Методы синтеза 18- и 24-членных тиакраунов, содержащих 6 атомов серы, сходны с описанными ранее для получения этих соединений, содержащих 2, 3 и 4 атома серы. Особо следует отметить способ, предложенный в 1988 г. в работе [77], из данных которой следует, что обработка *цис*-[Fe(CO)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (XCIV) дибромэтилсульфидом в ТГФ ведет к [Fe(CO)(dpttd)] (XCV), где dpttd = 2,3,11,12-добензо-1,4,7,10,13-пентаатридекан(2-). Дальнейшее алкилирование S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br)<sub>2</sub> приводит после гидролиза к добензо-18-краун-S<sub>6</sub> (XCVI) с выходом 68%:



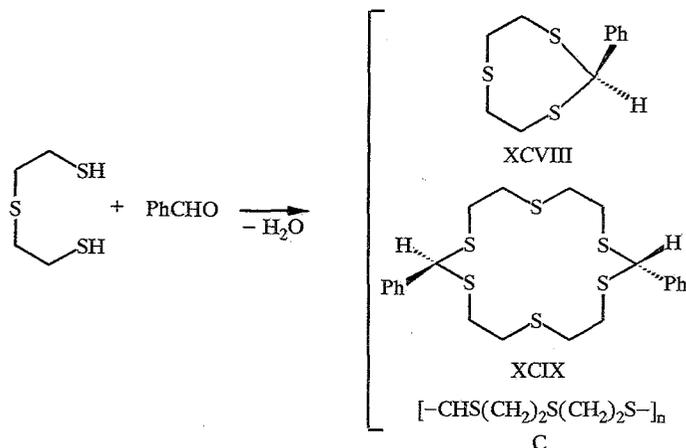
Алкилирование  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$  [ $\text{dtttd}^{2-} = 2,3,8,9$ -дibenзо-1,4,7,10-тетра-тиадекан(2-)] действием  $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$  при кипячении приводит к образованию дибензо-15-краун-S5 (XCVII) с выходом 20%:



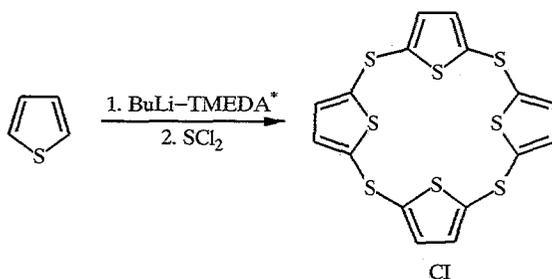
Тиакраун-соединения, имеющие тиоацетальные связи, представляют большой практический интерес. Всесторонне изучен только «мини»-цикл—1,3,5-триан [78]. 1,3,6,9,11,14-Гексатиациклогексадекан и 1,3,5,7,9,11-гексатиациклодекан — характерные примеры макроциклов [79]. В литературе [80] описан синтез 1,3,5-триациклопептана и его аналогов с использованием тиолатов цезия, когда тиоацетальная группа преобразуется в составную часть цепи. Наличие тиоацетальной группы открывает путь к дальнейшей функционализации цикла с использованием химии карбанионов [81, 82].

При кипячении 2,2'-тиодиэтантiola и бензальдегида в бензоле с TsOH были получены полимер С, мономер XCVIII и димер XCIX с выходами 81, 9 и 10% соответственно.

Существенно повысить выход продуктов реакции — 18-членных тиакраунов — можно, проводя постадийный синтез, включающий в качестве интермедиатов соединения, содержащие гидроксильную группу и хлор. В результате этого процесса были получены тиациклофаны — 2,5,8,17,20,23-гексатиа[9.9]-*м*-циклофан и 2,5,8,17,20,23-гексатиа[9.9]-*о*-циклофан с выходами 81 и 92% соответственно [83].

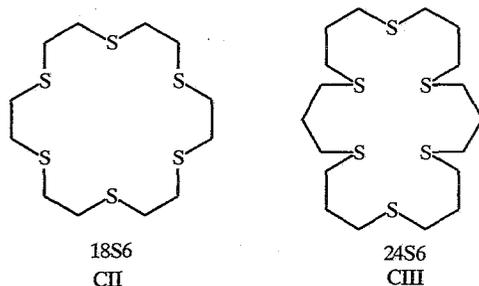


Интересным классом соединений, близких по структуре к тиакраунам, являются тиакаликсарены. Первый тиакаликс [4]арен (CI) был выделен в небольших количествах из продуктов реакции тиофена с дихлоридом серы [84]:



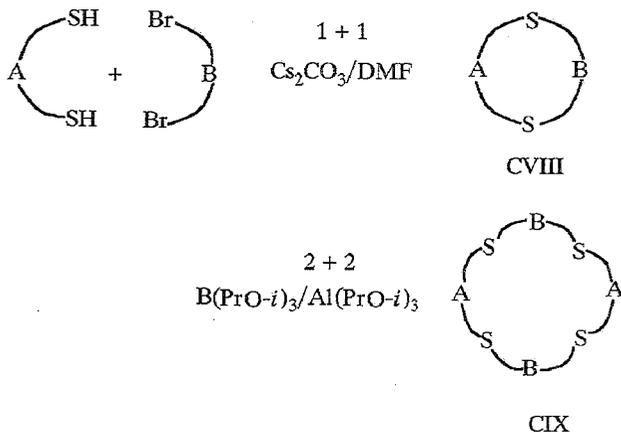
Процесс разработки надежного метода синтеза 18-членных тиакраунов с хорошими выходами прошел несколько этапов. В 1934 г. получили 18-членное тиакраун-соединение с выходом 2% [85]. В 1974 г. выход увеличили до 33%, но этот способ требовал применения иприта [86]. С тех пор, как в синтезе тиакраунов стали применять цезиевые соли в реакции циклизации, методы, предложенные в работе [87], совершили переворот в стратегии получения 18-членных тиакраун-эфиров.

Медленное прибавление раствора 3-тиапентан-1,5-дитиола и 1,11-дихлор-3,6,9-тритаундекана к суспензии карбоната цезия в ДМФА дает тиакраун CII с выходом 80%; аналогично с хорошим выходом был получен и тиакраун CIII [88]:

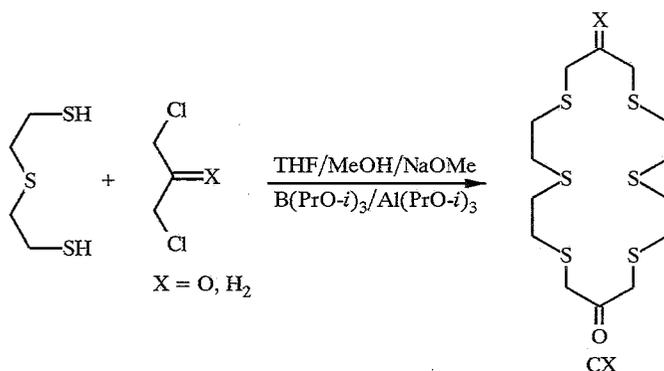


\* TMEDA-тетраметилэтилендиамин.

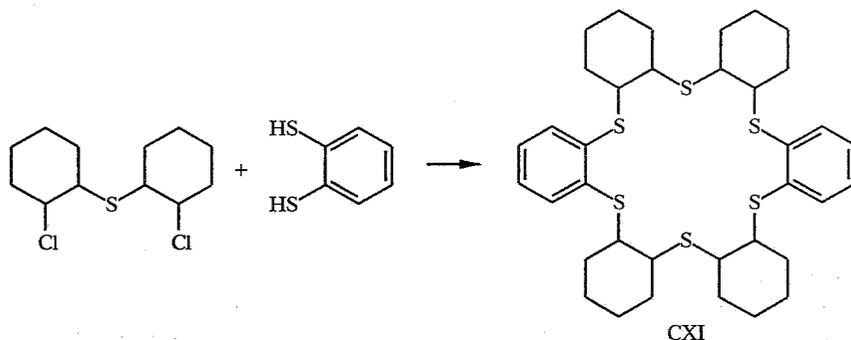




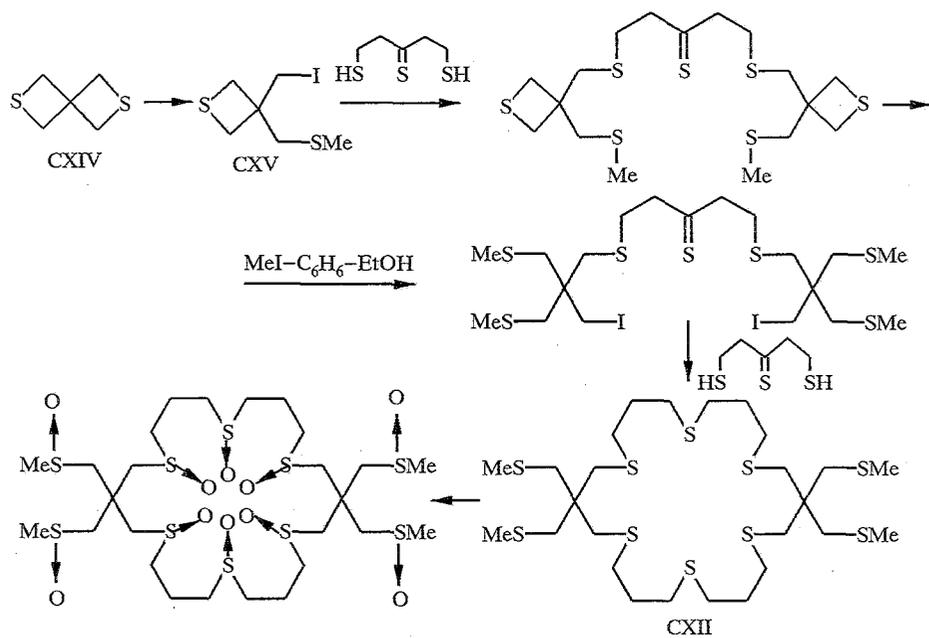
Область применения модели [2+2] достаточно узка и ограничена использованием молекул, содержащих два или три углеродных атома. Так, реакция 3-тиапентан-1,5-диола с 1,3-дихлорацетоном или 1,3-дибромпропаном под действием смеси  $(i\text{-PrO})_3\text{B}-(i\text{-PrO})_3\text{Al}$ , 5 : 1, приводит к образованию 1,4,7,11,14,17-гексатиа-3,13-диоксооктадиена и 1,4,7,11,14,17-гексатиаоктадиена соответственно. Продукты [1+1]-циклизации CX были обнаружены в количестве менее 5%:



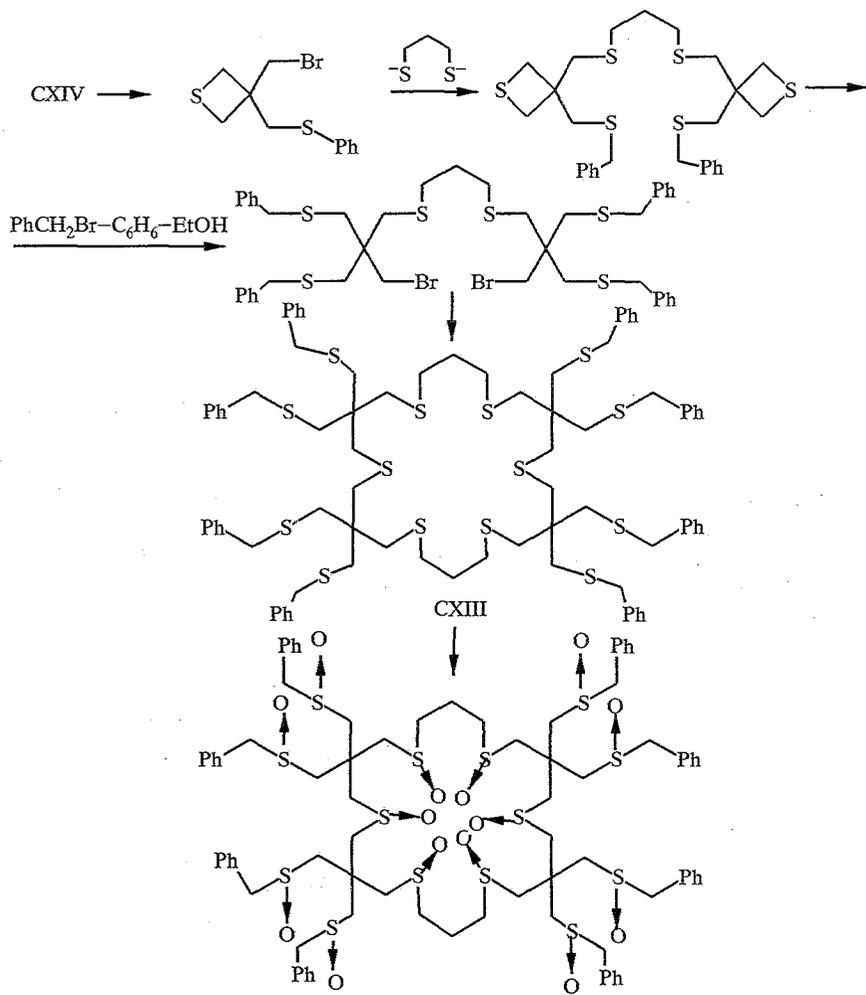
При проведении реакции бис(хлорциклогексил)сульфида с 1,2-димеркаптобензолом был выделен 2,3,8,9,11,12,17,18-тетрациклогексано-5,6,14,15-добензо-1,4,7,10,13,16-гексатиацклооктадекан (CXI) с выходом 19% [38]:



Для получения полисульфоксидов из макроциклических тиакраунов предложено использовать стандартный метод окисления сернистых соединений — 30% пероксидом водорода в уксусной кислоте [89]. Альтернативный метод синтеза макроциклических тиакраун-соединений с боковыми функциональными группами можно проиллюстрировать следующей схемой:



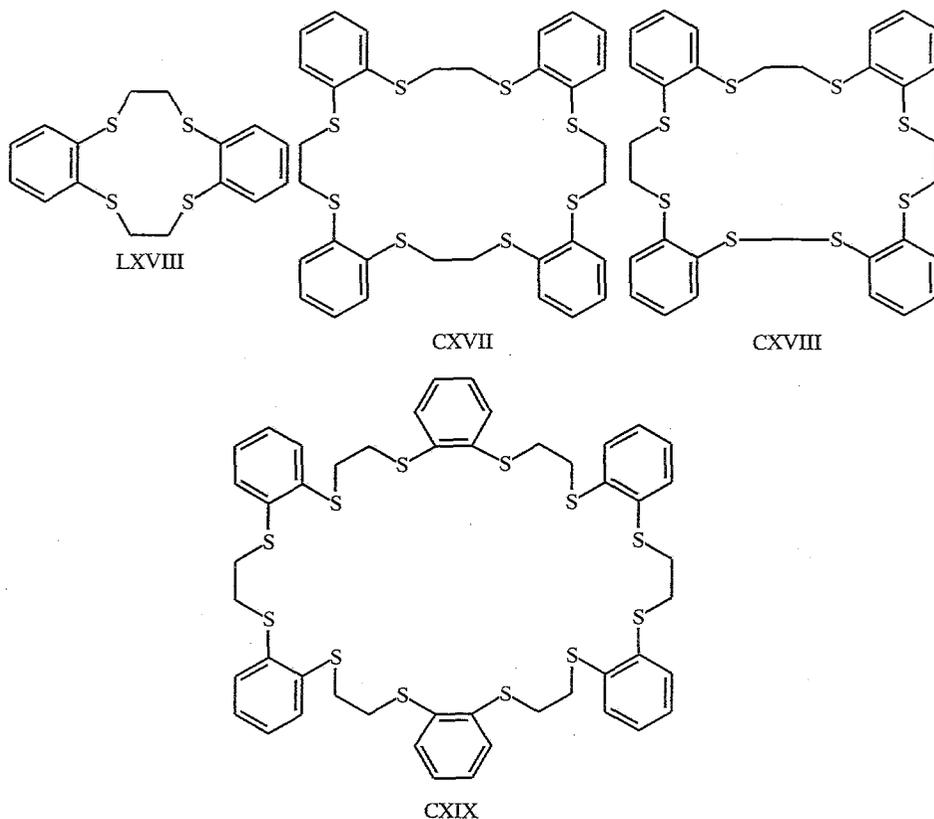
Новые макроциклические политиаэфиры с боковыми алкилтио группами CXII и CXIII были получены через тиоганы CXV и CXVI исходя из



2,6-дитиаспиро[3.3]гептана (CXIV), который легко образуется [89] в реакции 1,3-дибром-2,2-бисбромметилпропана с сульфидом натрия.

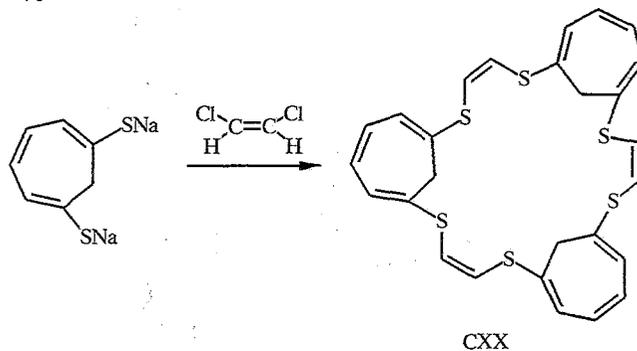
Макроциклический политиаэфир CXIII был также получен исходя из спирогептана CXIV и бензилбромида.

Смесь серосодержащих макроциклов с большим числом атомов серы образуется при алкилировании  $[\text{Fe}(\text{CO})\text{P}(\text{Me})_3\text{S}_4]$  1,2-дибромэтаном в ДМФА [48]:

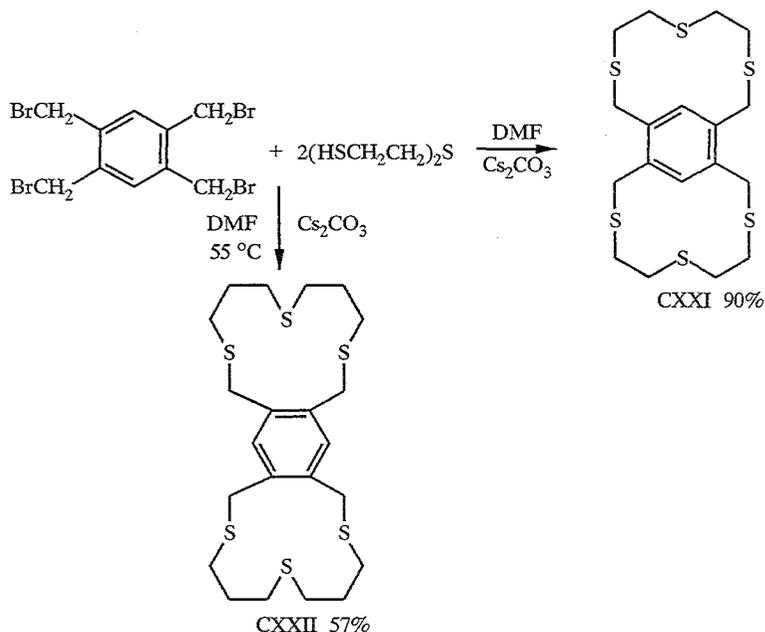


Металлокарбонильный фрагмент играет в этом случае роль темплатного агента.

Как уже отмечалось, первые тиакраун-соединения, содержащие циклогептатриеновые блоки, были получены реакцией дитиоцианата циклогептатриена, восстановленного до дитиолата, с *цис*-1,2-дихлорэтиленом [72]. В результате этой реакции синтезирован 2,5,12,15,22,25-гексатиатетрацикло-[24.4.1.1<sup>6,11</sup>]тритриаконта-3,6,8,10,13,16,18,20,23,26,28,30-додекан (CXX) с выходом 11%:

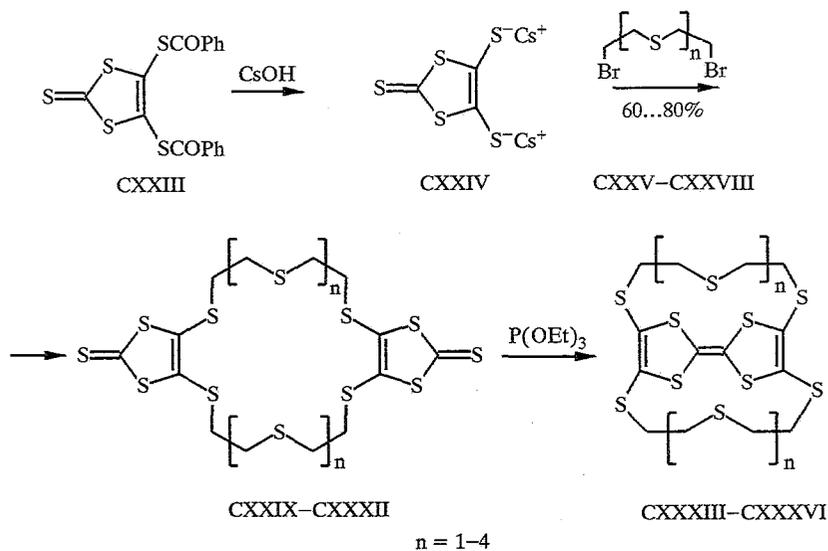


В результате взаимодействия 1 моль тетрабромиды с 2 моль дитиола в условиях высокого разбавления в ДМФА получено бистиакраун-соединение СХХІІ [34]:

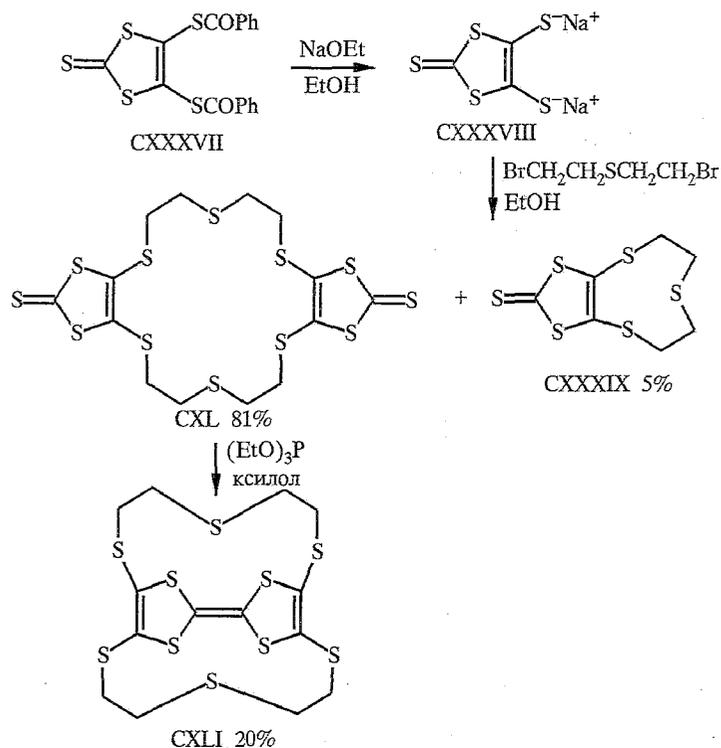


В другой работе [90] эти же авторы сообщили о селективной реакции, ведущей исключительно к тиакрауну СХХІ.

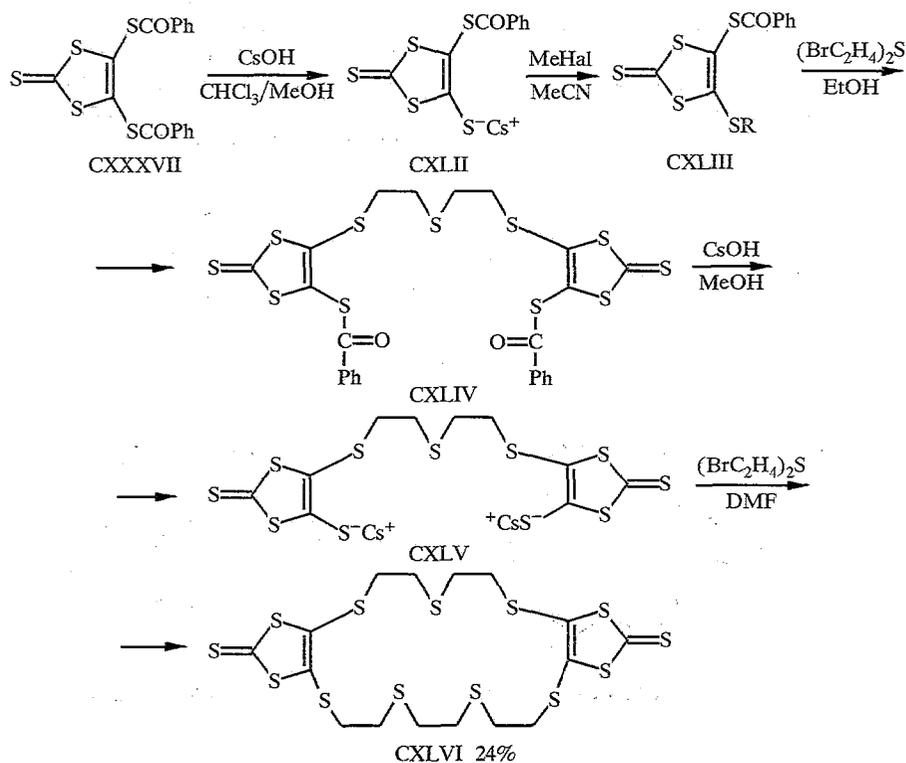
В 1979 г. описан [91] синтез бензоилтиоэфира восстановлением сероуглерода щелочным металлом в ДМФА. Реакция дицезий-1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолат (СХХІV), образованного при расщеплении соединения СХХІІІ гидроксидом цезия [92], с дибромидами СХХV—СХХVІІІ в ДМФА немедленно дает продукт реакции — желтые тиакраун-соединения СХХІХ—СХХХІІ с выходами 60...80%. Межмолекулярное расщепление дитионов СХХІХ—СХХХІІ в чистом триэтилфосфите приводит к тетраафульваленовым производным СХХХІІІ—СХХХV с умеренными выходами со следовыми количествами соединения СХХХVІІІ [93]:



Конденсацией 2-тиоко-1,3-дитиол-4,5-дитиолат-дианиона (CXXXVII) с 1,5-дибром-3-тиапентаном получен макроцикл CXL, который может быть превращен в тетраафульваленовый макроцикл CXLI обработкой триэтил-фосфитом [94]:

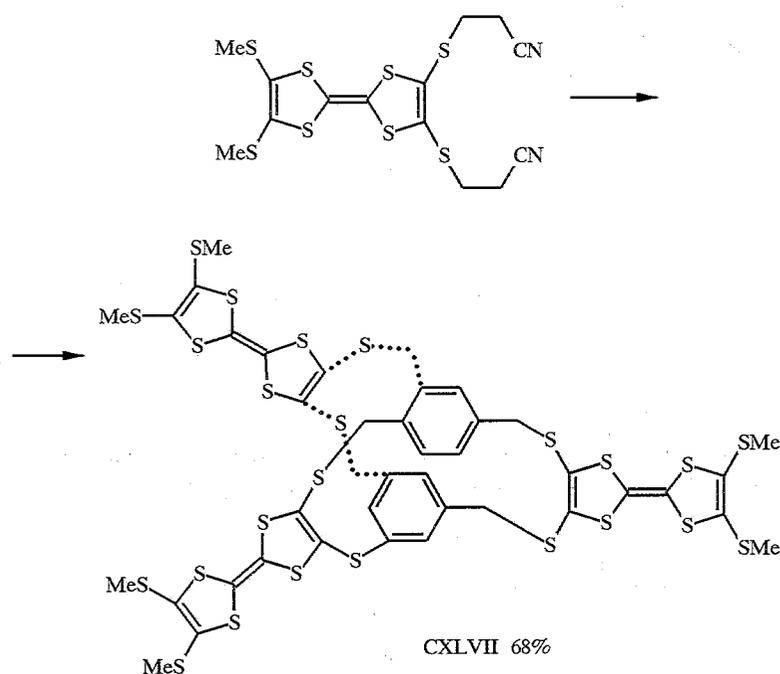


Исходя из 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолата синтезирован новый класс несимметричных тетраафульваленов [95]. Добавление алкилдигалоген-



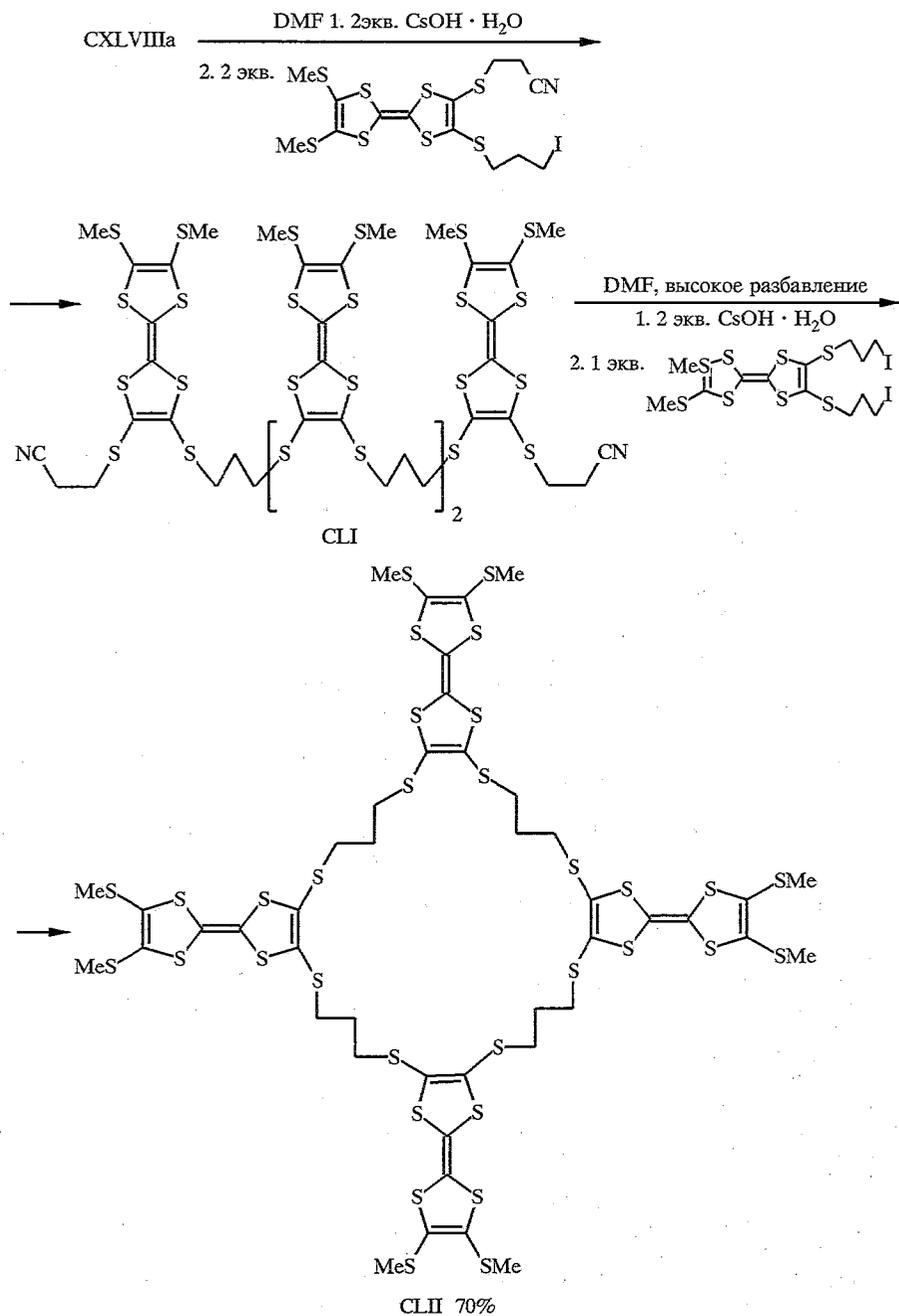
идов, таких, как 1,5-дибромо-3-тиапентан, к спиртовому раствору соединения CXLII приводит к образованию соединения CXLV, обработка которого гидроксидом цезия в метаноле гладко приводит к тиакрауну CXLVI с выходом 76%. Благодаря хорошей растворимости соли CXLVI в воде, метаноле, этаноле, ацетонитриле и ее высокой реакционной способности ее использование открывает путь к получению новых тиакраун-соединений [96, 97] и бионеорганических модельных соединений [98].

Ряд новых макроциклических тетраафульваленов с тремя тетраафульваленовыми мостиками был получен в условиях высокого разбавления с использованием селективной защиты тетраафульвалентиолатов цианоэтильными группами с последующим ее снятием. Реакция проводилась по схеме «one-pot» [99]:



Макроциклические тетраафульваленовые производные, включающие более одного фрагмента тетраафульвалена, в последние годы привлекают большое внимание исследователей благодаря возможности их использования в материаловедении. Это предположение мотивируется тем, что производные тетраафульваленов с двумя и более донорными атомами облегчают образование комплексов с переносом заряда и обеспечивают возможность контроля стехиометрии реакции. Свойства тетраафульваленовой частицы как подвижной, стабильной, электронодонорной позволяют включать ее в макроциклические системы, которые могут выступать в качестве рецепторов для электронодефицитных соединений. По стандартной методике получения тиакраунов из соединения CXLVII были синтезированы трис(тетраафульвалены) CL [100]:





Представленный материал свидетельствует о существовании разнообразных синтетических подходов к тиакраун-соединениям с различным размером макроцикла и количеством в нем атомов серы. Такое многообразие методов синтеза позволяет выбирать для каждого конкретного случая наиболее оптимальный путь, обеспечивающий получение макроцикла с хорошими комплексообразующими свойствами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buter J., Kellogg R. M., van Bolhuis F.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1990. — N 4. — P. 282.
2. *Klieser B., Rossa I., Vogtle F.* // Kontakte (Darmstadt). — 1984. — N 1. — S. 3.
3. *Buter J., Kellogg R. M.* // J. Org. Chem. — 1981. — Vol. 46. — P. 4481.
4. *Vogtle F., Klieser B.* // Synthesis. — 1982. — N 4. — P. 294.
5. *Samoshin V. V., Troyansky E. I.* // Phosphorus, Sulfur and Silicon. — 1997. — Vol. 120—121. — P. 181.
6. *Kumagai T., Akabori S.* // Chem. Lett. — 1989. — N 9. — P. 1667.
7. *Edema J. J. H., Stock H. T., Buter J., Kellogg R. M., Smeets W. J. J., Spek A. L.* // Tetrahedron. — 1993. — Vol. 49. — P. 4355.
8. *Yamato T., Matsumoto J., Tokuhisa K., Tsuji K., Suehiro K., Tashiro M.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1992. — N 20. — P. 2675.
9. *Mlinaric-Majerski K., Pavlovic D., Luic M., Kojic-Prodic B.* // Chem. Ber. — 1994. — Bd 127. — S. 1327.
10. *Gerber D., Chongsawangvirod P., Leung A. K., Ochrymowycz L. A.* // J. Org. Chem. — 1977. — Vol. 42. — P. 2644.
11. *Setzer W. N., Ogle C. A., Wilson G. S., Glass R. S.* // Inorg. Chem. — 1983. — Vol. 22. — P. 266.
12. *Hartman J. R., Cooper S. R.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1986. — Vol. 108. — P. 1202.
13. *Sellmann D., Zapf L.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1984. — Vol. 23. — P. 807.
14. *Blower P. J., Cooper S. R.* // Inorg. Chem. — 1987. — Vol. 26. — P. 2009.
15. *Wolf R. E. Jr., Hartman J. R., Ochrymowycz L. A., Cooper S. R.* // Inorg. Synth. — 1988. — Vol. 25. — P. 125.
16. *Haggin J.* // Chem. and Eng. News. — 1995. — Vol. 2. — P. 21.
17. *Adams R. D., Falloon S. B.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1994. — Vol. 116. — P. 10540.
18. *Adams R. D., Falloon S. B.* // Chem. Rev. — 1995. — Vol. 95. — P. 2587.
19. *Adams R. D., Cortopassi J. E., Falloon S. B.* // Organometallics. — 1995. — Vol. 14. — P. 1748.
20. *Adams R. D., Falloon S. B.* // Organometallics. — 1995. — Vol. 14. — P. 4594.
21. *Adams R. D., Falloon S. B., Perrin J., Quesser J. A., Yamamoto J. H.* // Chem. Ber. — 1996. — Bd 129. — S. 313.
22. *Adams R. D., Belinski J. A., Pompeo M. A.* // Organometallics. — 1992. — Vol. 11. — P. 3129.
23. *Adams R. D., Cortopassi J. E., Falloon S. B.* // Organometallics. — 1993. — Vol. 11. — P. 3794.
24. *Adams R. D., Mc Bride K. T., Rogers R. D.* // Organometallics. — 1997. — Vol. 16. — P. 3895.
25. *Adams R. D., Queisser J. A., Yamamoto J. H.* // Organometallics. — 1996. — Vol. 15. — P. 2489.
26. *De Groot B., Loeb S. J.* // Inorg. Chem. — 1989. — Vol. 28. — P. 3573.
27. *Edema J. J. H., Buter J., Stock T., Kellogg R. M.* // Tetrahedron. — 1992. — Vol. 48, N 37. — P. 8065.
28. *De Groot B., Giesbrecht C. R., Loeb S. J., Shimicu G. K. H.* // Inorg. Chem. — 1991. — Vol. 30, N 2. — P. 117.
29. *De Groot B., Jenkins H. A., Loeb S. J.* // Inorg. Chem. — 1992. — Vol. 31. — P. 203.
30. *De Groot B., Loeb S. J.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1990. — N 24. — P. 1755.
31. *Giesbrecht G. R., Hanan G. S., Kickham J. E., Loeb S. J.* // Inorg. Chem. — 1992. — Vol. 31. — P. 3286.
32. *De Groot B., Loeb S. J.* // Inorg. Chem. — 1990. — Vol. 29. — P. 4084.
33. *De Groot B., Hanan G. S., Loeb S. J.* // Inorg. Chem. — 1991. — Vol. 30. — P. 4644.
34. *Loeb S. J., Shimizu G. K. S.* // Can. J. Chem. — 1991. — Vol. 69. — P. 1141.
35. *Shields T. C., Kurtz A. N.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1969. — Vol. 91. — P. 5415.
36. *Barlett B. P., Ghosh T.* // J. Org. Chem. — 1987. — Vol. 52. — P. 4937.
37. *Сергеев В. А., Неделькин В. И., Астанков А. В., Юнников В. В., Ерж Б. В.* // ДАН. — 1989. — Т. 304. — С. 912.
38. *Архипов А. Ю., Абрамов А. А., Иванова Н. А., Иофа З. Б., Пронина О. П., Сапожни-ков Ю. А., Анисимов А. В.* // ХГС. — 1996. — № 11/12. — С. 1647.
39. *Blackwell B., Ngola S. M., Peterson H., Rosenfeld S., Tingle C. W., Jasinski J. P., Li Yu., Whittum J. E.* // J. Org. Chem. — 1998. — Vol. 63. — P. 181.
40. *Edema J. J. H., Buter J., Schoonbeek F. S., Kellogg R. M., van Bolhuis F., Spek A. L.* // Inorg. Chem. — 1994. — Vol. 33. — P. 2448.
41. *Blower P. S., Richardson A. P., Smith R. J.* // Bull. UK Pat. Appl. GB 2.253.850.
42. *Lucas C. R., Liu S., Bridson J. N.* // Can. J. Chem. — 1995. — Vol. 73. — P. 1023.
43. *Edema J. J. H., Buter J., Schoonbeek F. S., Meetsma A., van Bolhuis F., Kellogg R. M.* // J. Org. Chem. — 1993. — Vol. 58. — P. 5624.

44. Wagner M., Drukowski U., Jorchel P., Kempe R., Hoyer E., Olk R.-M. // Chem. Ber. Recueil. — 1997. — Vol. 130, N 3. — P. 425.
45. Wagner M., Olk R.-M., Hoyer E. // J. prakt. Chem. — 1994. — Bd 336. — S. 177.
46. Gloe K., Kruger T., Stephan H., Wagner H., Drukowski U., Olk R.-M., Leckelt U., Richter R., Hoyer E. // Z. anorg. allgem. Chem. — 1998. — Bd 624. — S. 152.
47. Buter J., Kellogg R. M. // Org. Synth. — 1987. — Vol. 65. — P. 150.
48. Buter J., Kellogg R. M., van Bolhuis F. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1980. — N 7. — P. 290.
49. Buter J., Meijer R. H., Kellogg R. M. // Tetrah. Lett. — 1998. — Vol. 39. — P. 6357.
50. Aronne L., Dunn B. C., Vyvyan J. R., Souvignier C. W., Mayer M. J., Howard T. A., Salhi C. A., Goldie S. N., Ochrymowycz L. A., Rorabacher D. B. // Inorg. Chem. — 1995. — Vol. 34. — P. 357.
51. Buter J., Kellogg R. M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1980. — N 11. — P. 466.
52. Adams R. D., Perrin J. L., Queisser J. A., Wolfe J. B. // Organometallics. — 1997. — Vol. 16. — P. 2612.
53. Beugelmans R., Chbani M., Soufiaoui M. // Tetrah. Lett. — 1996. — Vol. 37, N 10. — P. 1603.
54. Crown Compounds. Towards Future Applications / Ed. Cooper S. R. — New York: VCH Publishers, 1992.
55. Okahara M., Nakatsuyi Y. // Crown Ethers and Analogous Compounds / Ed. Hiraoka M. — Amsterdam: Elsevier, 1992.
56. Wolf R. E., Hartman J. A. R., Storey J. M. E., Foxman B. M., Cooper S. R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1987. — Vol. 109. — P. 4328.
57. Edema J. J. H., Hoogenraad M., Kellogg R. M., Kooijman H., Spek A. L. // J. Org. Chem. — 1993. — Vol. 58. — P. 5282.
58. Sellmann D., Lechner P. // Z. Naturforsch. B. — 1991. — Bd 46. — S. 209.
59. Толстикова Г. А., Лерман Б. М., Комиссарова Н. Г. // ЖОрХ. — 1984. — Т. 20, Вып. 1. — С. 88.
60. Que M., Kimura K., Shono T. // Anal. chim. acta. — 1987. — Vol. 194. — P. 293.
61. Pett V. B., Leggett G. H., Cooper T. H., Reed P. R., Situmeang D., Ochrymowycz L. A., Rorabacher D. B. // Inorg. Chem. — 1988. — Vol. 27. — P. 2164.
62. De Santis G., Fabbri L., Lucchelli M., Mangano C., Sacchi D., Sardone N. // Inorg. chim. acta. — 1997. — Vol. 257. — P. 69.
63. Troyansky E. I., Ismagilov R. F., Samoshin V. V. // Sulfur Lett. — 1997. — Vol. 20, N 5. — P. 219.
64. Troyansky E. I. // Phosphorus, Sulfur and Silicon. — 1994. — Vol. 95. — P. 55.
65. Демчук Д. В., Луценко А. И., Троянский Э. И., Никитин Г. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1990. — № 12. — С. 2801.
66. Troyansky E. I., Ismagilov R. F., Korneeva E. N., Pogosyan M. S., Nikishin G. I. // Mendeleev Commun. — 1995. — N 1. — P. 18.
67. Troyansky E. I., Demchuk D. V., Lazareva M. I., Samoshin V. V., Strelenko Yu. A., Nikishin G. I. // Mendeleev Commun. — 1992. — N 2. — P. 48.
68. Troyansky E. I., Lazareva M. I., Demchuk D. V., Samoshin V. V., Strelenko Yu. A., Nikishin G. I. // Synlett. — 1992. — N 3. — P. 233.
69. Troyansky E. I., Demchuk D. V., Ismagilov R. F., Lazareva M. I., Strelenko Yu. A., Nikishin G. I. // Mendeleev Commun. — 1993. — N 3. — P. 112.
70. Surzur J.-M. // Reactive Intermediates / Ed. R. A. Abramovitch. — New York: Plenum Press, 1982. — Vol. 2. — P. 121.
71. Okazaki R., O-oka M., Tokitoh N., Inamoto N. // J. Org. Chem. — 1985. — Vol. 50. — P. 180.
72. Jorgensen T., Girmay B., Hansen T. K., Becher J., Underhill A. E., Hursthouse M. B., Harman M. E., Kilburn J. D. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1992. — N 21. — P. 2907.
73. Singh J. D., Singh H. B. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1992. — N 21. — P. 2913.
74. Sato M., Akabori S. // Trends Org. Chem. — 1991. — Vol. 1. — P. 213.
75. Gray G. M. // Comments Inorg. Chem. — 1991. — Vol. 17. — P. 95.
76. Sato M., Anano H. // J. Organomet. Chem. — 1998. — Vol. 555. — P. 167.
77. Sellmann D., Frank P., Knöck F. // J. Organomet. Chem. — 1988. — Vol. 339. — P. 345.
78. Edema J. J. H., Hoogenraad M., Schoonbeek F. S., Kellogg R. M., Kooijman H., Spek A. L. // Rec. trav. chim. Pays-Bas. — 1993. — Vol. 112. — P. 370.
79. Weissflog E. // Phosph. and Sulfur. — 1982. — Vol. 12. — P. 141.
80. Edema J. J. H., Buter J., Stock H. T., Kellogg R. M. // Tetrahedron. — 1992. — Vol. 48. — P. 8065.
81. Corey E. J., Seebach D. // Angew. Chem. — 1965. — Bd 77. — S. 1134.
82. Xianming H., Kellogg R. M., van Bolhuis F. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1994. — N 6. — P. 707.
83. De Groot B., Loeb S. J., Shumizu G. K. H. // Inorg. Chem. — 1994. — Vol. 33. — P. 2663.
84. König B., Rodel M., Dix I., Jones P. G. // J. Chem. Res. (S). — 1997. — N 3. — P. 69.
85. Meadow J. R., Reid E. E. // J. Amer. Chem. Soc. — 1934. — Vol. 56. — P. 2177.
86. Ochrymowycz L. A., Mak C.-P., Michna J. D. // J. Amer. Chem. Soc. — 1974. — Vol. 39. — P. 2079.

87. *Boeyens J. C. A., Dobsaon S. M., Hancock R. D.* // *Inorg. Chem.* — 1985. — Vol. 24. — P. 3073.
88. *Cooper S. R.* // *Acc. Chem. Res.* — 1988. — Vol. 21. — P. 141.
89. *Fujihara H., Imamoka K., Furukawa N.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* — 1986. — N 3. — P. 465.
90. *Loeb S. J., Shimizu G. K. H.* // *Synlett.* — 1992. — N 10. — P. 823.
91. *Steimecke G., Sieler H.-J., Kirmse R., Hoyer E.* // *Phosph. and Sulfur.* — 1979. — Vol. 7. — P. 49.
92. *Gasiorowski R., Jorgensen T., Moller J., Hansen T. K., Pietraszkiewicz J., Becher J.* // *Adv. Mater.* — 1992. — Vol. 4. — P. 568.
93. *Wagner M., Zeltner S., Olk R.-M.* // *Lieb. Ann. Chem.* — 1996. — N 4. — S. 551.
94. *Blower P. J., Clarkson J. A., Rawle S. C., Hartmann J. P., Wolf R. E., Yagbasan J. R., Bott S. G., Cooper S. R.* // *Inorg. Chem.* — 1989. — Vol. 28. — P. 4040.
95. *Zeltner S., Olk R.-M., Wagner M., Oik B.* // *Synthesis.* — 1994. — N 12. — P. 1445.
96. *Schukat G., Fanghanel E.* // *Sulfur Reports.* — 1993. — Vol. 14. — P. 245.
97. *Jorgensen T., Hansen T. K., Becher J.* // *Chem. Soc. Rev.* — 1994. — Vol. 23. — P. 41.
98. *Sellmann D.* // *Angew. Chem.* — 1993. — Bd 105. — S. 67.
99. *Blanchard P., Svenstrup N., Rault-Berthelot J., Riou A., Becher J.* // *Eur. J. Org. Chem.* — 1998. — N 6. — P. 1743.
100. *Lau J., Becher J.* // *Synthesis.* — 1997. — N 9. — P. 1015.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова,  
Москва 119899, Россия  
e-mail: anis@petrol.chem.msu.ru

Поступило в редакцию 17.03.1999