

А. А. Абрамов, А. В. Анисимов, А. А. Бобылева

**СИНТЕЗ ОКСАТИАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ
РЕАКЦИЙ ДИХЛОРИДА СЕРЫ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ И ИХ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА***

(Обзор)

В статье обобщен литературный материал последних 10–15 лет по использованию реакций дихлорида серы с различными непредельными соединениями для синтеза оксатиа- и тиакраун-соединений и изучению их экстракционных свойств по отношению к некоторым переходным и тяжелым металлам, а также представлены некоторые неопубликованные ранее результаты, для которых приведены экспериментальные данные.

Ключевые слова: дихлорид серы, оксатиакраун-соединения, металлы, экстракция.

Краун-эфиры и их гетероаналоги являются объектами интенсивного изучения химиками в течение последних 30 лет. Этот интерес обусловлен не только тем, что указанные соединения предоставляют многообразие структурных возможностей, но и их большим потенциалом как молекулярных рецепторов при транспорте ионных частиц и органических молекул в живых организмах, а также как активных компонентов ион-селективных электродов. Особое место в ряду таких веществ занимают сернистые макроциклы и их открытоцепные аналоги, называемые подандами, из-за их уникальной способности служить в качестве лигандов для селективного комплексообразования с переходными и тяжелыми металлами, например Cu(II)[1]. Такие свойства этих соединений создают прекрасную возможность моделирования биологических систем и процессов, в которых участвуют сероорганические соединения.

Со времени первых работ Педерсена, опубликованных в 1967 г. [2], были предложены различные подходы к получению оксатиа- и тиакраунов, самым распространенным из которых является взаимодействие между дигалогенпроизводными и соответствующими гликолями и дитиолами или их тозилатами [3–6]. Наиболее часто в синтезе макроциклов используются три метода. Первый из них, темплатный, в котором катион металла служит матрицей для сборки макроцикла из исходных фрагментов, дает хорошие результаты при получении краун-эфиров. В качестве катиона щелочного металла используют Cs⁺, в качестве растворителя – ДМФА [7, 8].

Другим широко распространенным методом "сборки" серосодержащего макроцикла является метод высокого разбавления, когда в ходе реакции создается максимально низкая концентрация реагентов, позволяющая

* Посвящается юбилею главного редактора журнала ХГС, академика Э. Я. Лукевича.

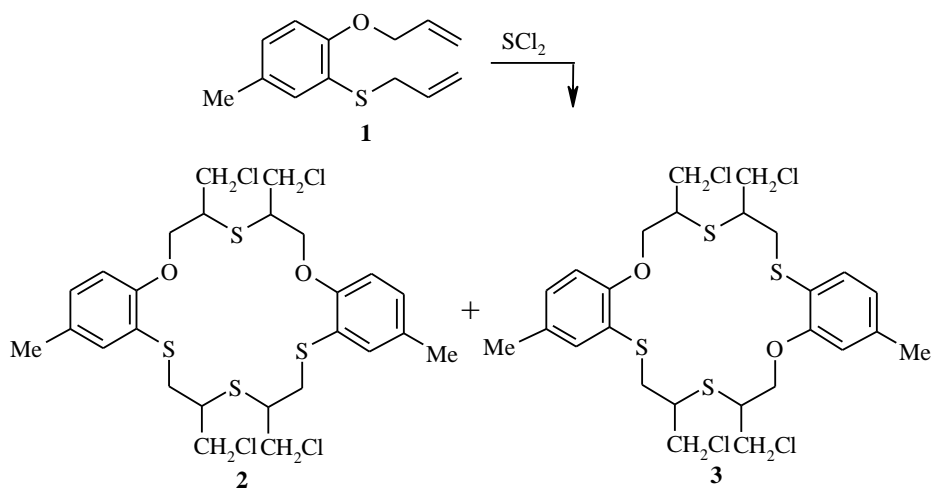
направлять процесс в сторону внутримолекулярной циклизации и подавлять межмолекулярные взаимодействия [9]. Метод применим лишь к быстро протекающим процессам, поэтому для него используют высокоактивные реагенты.

Метод конформационного контроля может быть использован в тех случаях, когда для исходных веществ в условиях реакции возможно существование нескольких конформаций, из которых лишь одна является активной [10]. Если концентрация активного конформера невысока, циклизацию можно провести при высоких концентрациях исходных реагентов, а в некоторых случаях и без растворителя.

Поскольку взаимодействие дигалогенпроизводных и дитиолов предоставляет широкие возможности варьировать размер макроцикла и количество в нем гетероатомов, а также осуществлять стереонаправленный и стереоконтролируемый синтез, для синтеза тиакраунов использовались дигалогенпроизводные, уже содержащие в углеродной цепи атомы серы. Наиболее доступными из такого типа веществ являются β,β -дихлорсульфиды, образующиеся в результате присоединения SCl_2 к олефинам различного строения [11]. Реакция SCl_2 с олефинами и другими органическими соединениями может успешно применяться для синтеза различных гетероциклических соединений [11, 12].

Для получения серосодержащих макроциклов – оксатиа- и тиакраунов – взаимодействием дихлорида серы с ненасыщенными соединениями использовали взаимодействие SCl_2 с: диаллиловыми эфирами гликолей и меркаптофенолов; аллиловыми эфирами фенолов и аллил-арилсульфидами; циклоолефинами. В двух последних случаях дихлорсульфиды вводили в реакции с дитиолами и гликолями, что в итоге приводило к образованию макроциклов.

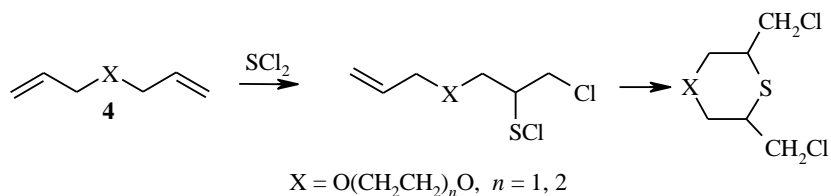
В качестве примера первого подхода можно привести реакцию с дихлоридом серы 1-аллилокси-2-аллилтио-4-метилбензола (**1**) в дихлорметане [13]. Результатом этой реакции было образование смеси двух макроциклических соединений **2** и **3** с общим выходом 35% с различной последовательностью в макроцикле атомов S и O, неразделяемой хроматографическими методами.



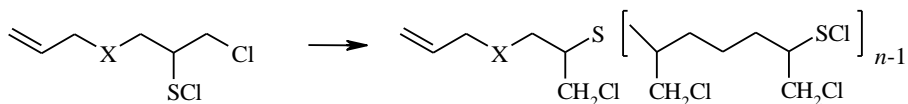
Образование двух изомерных оксатиа-краунов **2** и **3** может быть представлено как результат реакции промежуточного продукта присоединения SCl_2 по двойной связи – сульфенилхлорида – с исходным тиоэфиром **1** по пути "аллилоксигруппа" с "аллилоксигруппой" или "аллилоксигруппа" с "аллилтиогруппой". В качестве побочных продуктов в этой реакции образовывались небольшие количества замещенных бензодитиина и бензоксатиина.

Для реакций дихлорида серы с диаллиловыми эфирами диэтиленгликоля и этиленгликоля начальной стадией является анти-марковниковское присоединение по двойной связи с образованием моноссульфенилхлорида. Далее течение реакции возможно в нескольких направлениях:

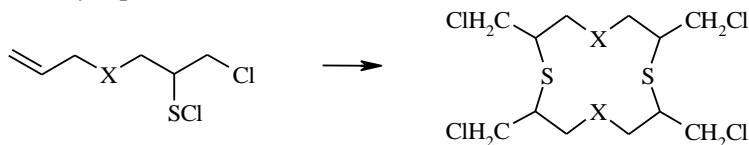
а) внутримолекулярная циклизация



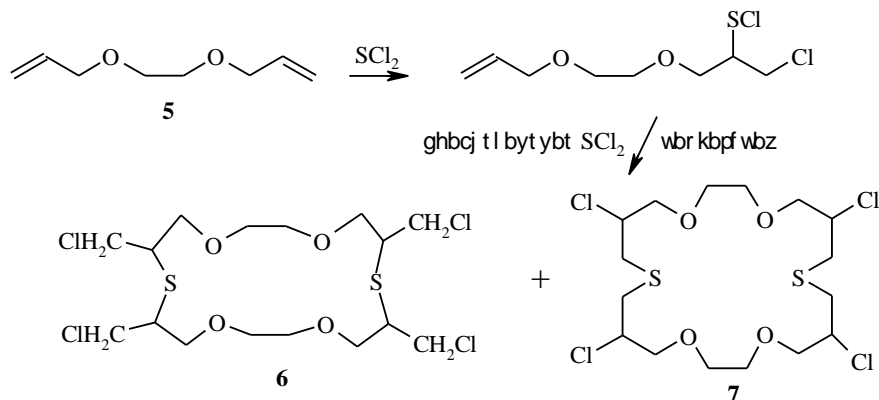
б) образование соединений линейного строения



в) бимолекулярная циклизация

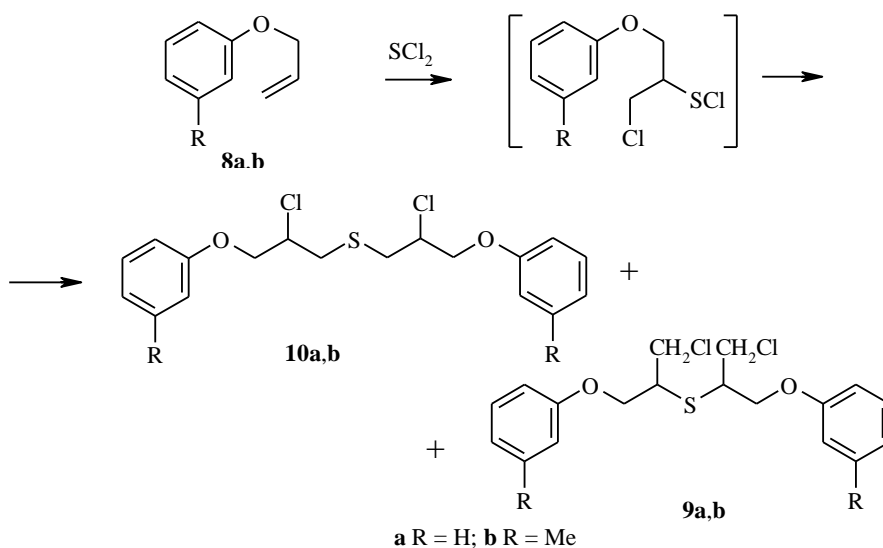


Для направления в) возможно также образование макроциклов, содержащих в своем составе большее количество звеньев, чем при бимолекулярной циклизации. Реакция по направлению а) наиболее вероятна в области низких концентраций исходного диаллилового эфира (<0.01 моль/л), направление б) реализуется при температурах около 0°C и концентрациях субстрата около 0.1 моль/л, для направления в) наиболее благоприятными условиями являются концентрация субстрата 0.5–1.0 моль/л и температура реакции от -30 до -50°C (растворитель хлористый метилен) [14]. При взаимодействии диаллилового эфира этиленгликоля (4,7-диоксадекадиена-1,9) (**5**) с SCl_2 (концентрация эфира 1 моль/л, температура -60°C) получено хроматографически однородное вещество в виде высоковязкого желтого масла, не поддававшегося кристаллизации. Наличие в спектре ЯМР ^1H сигналов протонов, отвечающих фрагментам CH_2S , CHS , CH_2Cl и CH_2O , при 3.37–3.58 м. д. свидетельствует о возможности образования смеси соединений **6** и **7**, отвечающих начальному марковниковскому и анти-марковниковскому присоединению SCl_2 по двойной связи при образовании промежуточных сульфенилхлоридов и их последующей внутримолекулярной циклизации:



Аналогичные результаты, т. е. образование смеси продуктов макроциклизации с невысокими выходами (5–10%), получены при реакциях с SCl_2 диаллилового эфира диэтиленгликоля (4,7,10-триоксадекадиена-1,12), 4,7-дителиадекадиена-1,9 и 7-окса-4,10-дителиатридекадиена-1,12.

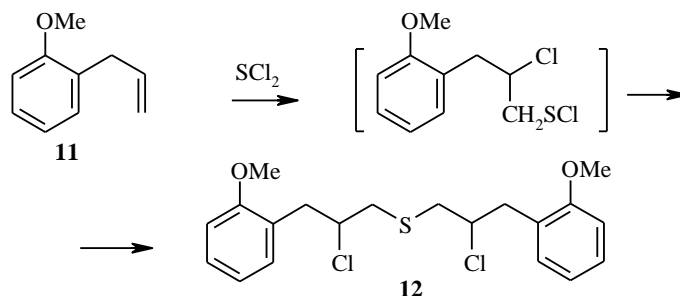
Аллиларилловые эфиры при взаимодействии с дихлоридом серы образуют, в зависимости от условий реакции, не только дихлорсульфиды, но и хлорзамещенные бензоксатиины [15–17]. Сведения о реакциях аллиларилсульфидов с дихлоридом серы немногочисленны [12, 18]. При взаимодействии SCl_2 с аллильными производными **8a,b** при соотношении SCl_2 – аллиловый эфир 1 : 2 в качестве основных соединений образуются β,β -дихлорсульфиды **9a,b**, общий выход которых достигал 85–88% [19]:



Строение дихлорсульфидов указывает на начальное анти-марковниковское присоединение дихлорида серы по аллильной группе исходного эфира с образованием нестабильного сульфенхлорида, взаимодействие которого с исходным эфиром приводит к конечному соединению. Наряду с дихлорсульфидами **9a,b** образуется до 10% дихлорсульфидов **10a,b** – продуктов марковниковского присоединения SCl_2 к аллиловым эфирам; циклических соединений при этом в продуктах реакции обнаружено не

было. По данным работы [18], при взаимодействии замещенных в ароматическом кольце аллилариловых эфиров с SCl_2 при соотношении реагентов 1:2 не наблюдалось образования продуктов марковниковского присоединения.

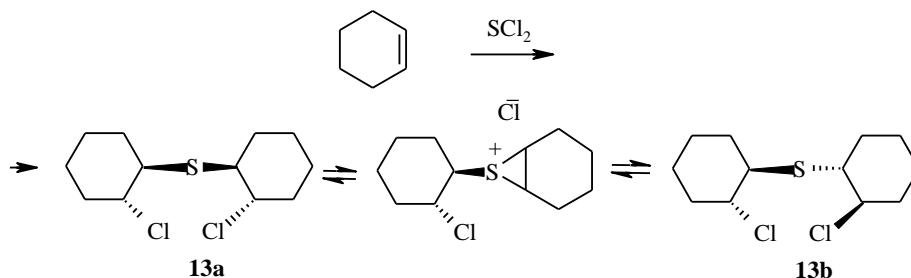
Для 2-аллил-1-метоксибензола (**11**) реакция с дихлоридом серы проходит практически со 100% селективностью: единственный ее продукт 1,7-ди(2-метоксифенил)-2,6-дихлор-4-тиагептан (**12**) образуется в результате начального марковниковского присоединения SCl_2 к аллильной группе:



В отличие от аллилариловых эфиров реакция аллилфенилсульфида с SCl_2 протекает менее однозначно. При соотношении реагентов SCl_2 – аллилфенилсульфид 1:2 образуется сложная смесь соединений, которая содержит исходный аллилфенилсульфид, продукты его хлорирования по аллильной группе и бензольному кольцу, а также соединения, аналогичные по своему строению дихлорсульфидам, полученным в реакции SCl_2 с аллилфениловыми эфирами [19].

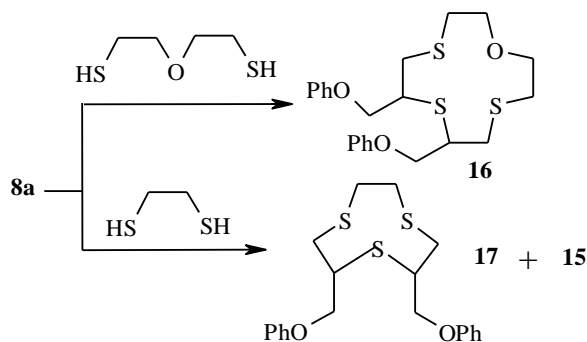
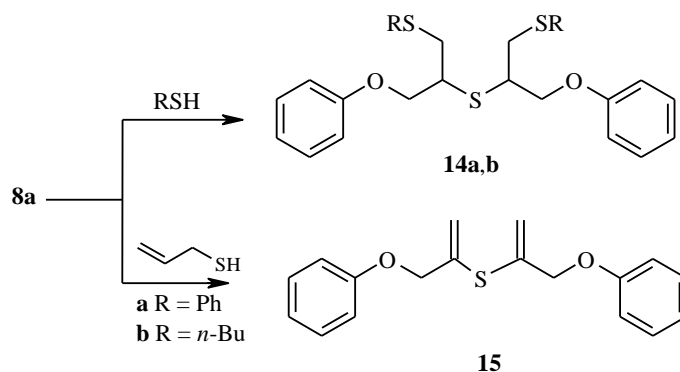
Известно, что комплексообразующая способность кислород- и серо-содержащих макроциклических лигандов повышается при наличии в их молекулах электронодонорных фрагментов, таких, как алифатические и циклоалифатические [20], поэтому нам представлялось целесообразным разработать удобные синтетические подходы к тиакраунам с моно- и бициклическими фрагментами на периферии молекулы. Реакция SCl_2 с циклоолефинами, как первая стадия такого процесса, создавала удобную возможность получать дихлорсульфиды с максимально возможными выходами и селективностью.

Изучение присоединения SCl_2 к циклогексену, циклогептену и циклооктену показало, что основным процессом в каждом случае является образование β, β -ди(хлорциклоалкил)сульфидов, выходы которых достигали 80–95% [21, 22]. Присоединение SCl_2 к циклогексену происходит таким образом, что образуются два диастереомерных *транс*-ди(хлорциклоалкил)сульфида **13a, b** в соотношении 10:1, один из которых перегруппировывается в другой до соотношения изомеров в смеси 1:1 [22]:

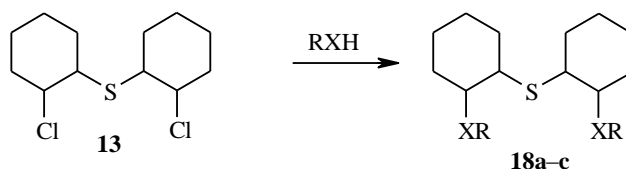


Аналогично происходит реакция SCl_2 с циклогептеном и циклооктенном, для которых также характерно образование смеси двух диастереомерных ди(хлорциклоалкил)сульфидов **19** с преимущественной *транс*-ориентацией заместителей в каждом алицикле при примерно равном содержании *dl*- и *мезо*-форм [23]. Из-за трудностей выделения в чистом виде индивидуальных диастереомеров для получения подандов и макроциклических соединений в дальнейшем использовалась смесь диастереомерных ди(хлорциклоалкил)сульфидов в соотношении 1:1.

Учитывая, что стереохимические результаты реакций дихлорсульфидов с моно- и бинуклеофилами могут быть одинаковыми, исследование макроциклизации полученных дихлорсульфидов было предварено получением подандов взаимодействием арилалкилдихлорсульфидов и ди(хлорциклоалкил)сульфидов со спиртами и тиолами [19, 24]. Взаимодействие дихлорсульфида **8a** с бутантиолом и тиофенолом приводит в каждом случае к соответствующим трисульфидам **14a,b** с выходами до 65%. Реакция с аллилмеркаптаном в аналогичных условиях происходит с элиминированием HCl и образованием замещенного дивинилсульфида **15** [19]. Взаимодействие дихлорсульфида **8a** с 2,2'-димеркаптодиэтиловым эфиром приводит к образованию макроциклического соединения – 6,8-дифеноксиметил-1-окса-4,7,10-тритиациклододекана (**16**) с выходом 31%, а при реакции того же дихлорсульфида с 1,2-этандитиолом образуется с очень низким выходом (5%) 2,9-дифеноксиметил-1,4,7-тритиациклононан (**17**), содержащий в качестве примеси дивинилсульфид **15**:

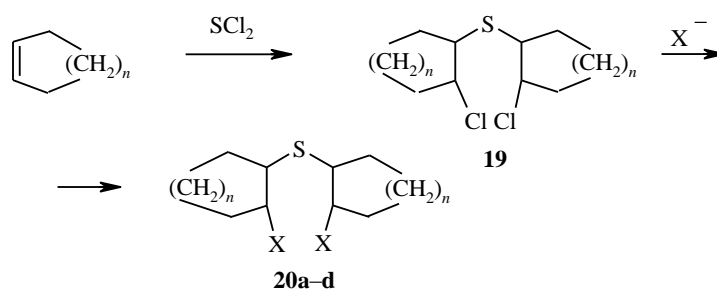


При метоксировании бис(2-хлорциклогексил)сульфида (**13**) образуется смесь двух стереоизомеров **18a** с *транс*-конфигурацией метоксигрупп в обоих циклогексановых кольцах в соотношении 5:4, взаимодействие этого же дихлорсульфида с тиофенолом и бутантиолом также приводит к смеси в каждом случае двух стереоизомеров **18b,c** в соотношении 1:1 с *транс*-расположением заместителей [24]:



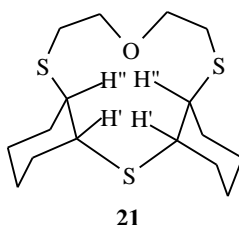
18 a R = Me, X = O; **b** R = *n*-Bu, X = S; **c** R = Ph, X = S

При взаимодействии дихлорциклогептил- и циклооктилсульфидов **19** с метилатом и тиофенолятом натрия в каждом случае образуется смесь двух диастереомерных диметокси- и дифенилтиозамещенных дициклоалкилсульфидов **20** в соотношении ~1:1, как и для случая производных циклогексана [23]:



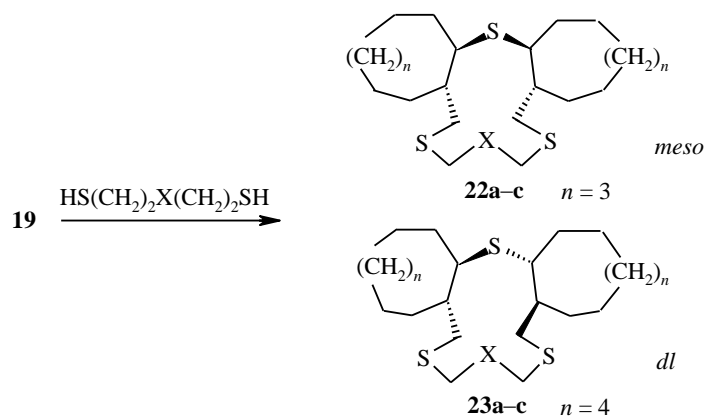
20 a X = MeO, **b** X = PhS; $n = 3$; **c** X = MeO, **d** X = PhS; $n = 4$

Взаимодействие ди(хлорциклоалкил)сульфидов с дитиолами и гликолями с различным числом атомов серы и кислорода в цепи приводило соответственно к образованию макроциклов различного строения – от 9- до 18-членных. Например, реакция сульфида **13** с димеркаптодиэтиловым эфиром приводит к образованию с выходом 35% смеси двух диастереомерных *транс*-5,6-*транс*-8,9-бициклогексано-1-окса-4,7,10-триациклододеканов **21**. Значения вицинальных констант 4 и 3 Гц для H' и H'' в макроцикле однозначно указывают на наличие в этом соединении *транс*-диаксиальной конформации в обоих циклогексановых фрагментах [22]:



Образование макроцикла с такой геометрией является первым примером включения двух последовательных трансoidных фрагментов S–C–C–S в относительно небольшой 12-членный цикл.

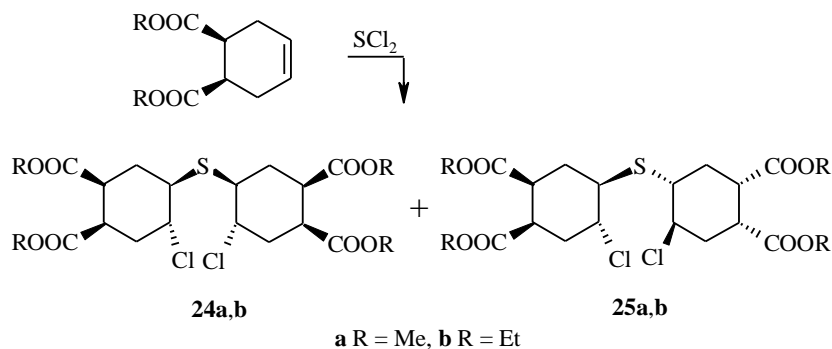
12-Членный макроцикл с 4 атомами серы в цикле и с такой же конфигурацией получен при взаимодействии сульфида **13** с димеркаптодиэтилсульфидом. Аналогичные реакции дихлорциклогептил- и -циклооктилсульфидов **19** с гликолями и дитиолами приводили в каждом случае к образованию смеси двух стереоизомерных 12- и 15-членных макроциклов в виде *dl*- и *мезо*-форм **22**, **23** [23], например:



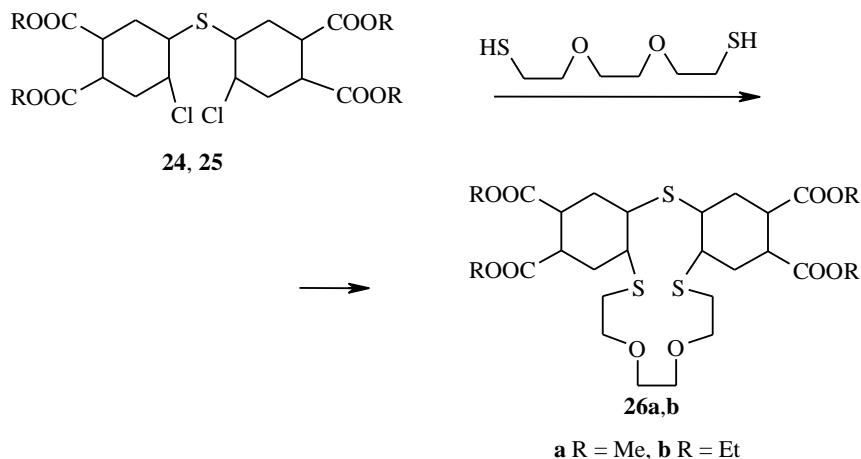
22, **23 a** X = O; **b** X = S, **c** X = O(CH₂)₂O(CH₂)₂

В спектрах ЯМР ¹³C всех полученных макроциклов сигналы атомов C представляют собой дублеты, соотношения интенсивностей в которых (~1:1) соответствуют таковым для исходных дихлорсульфидов, что дает основание делать вывод об образовании в каждом случае смеси двух стереоизомеров, как это было установлено при получении макроциклов из сульфида **13**. Во всех случаях для получения макроциклов использовался метод высокого разбавления, поскольку применение темплатного реагента – карбоната цезия – не позволяло существенно повысить выход макролиганда, а наоборот, даже приводило к его уменьшению – по сравнению с методом высокого разбавления – с 40 до 28% для тиакрауна **22a** [23].

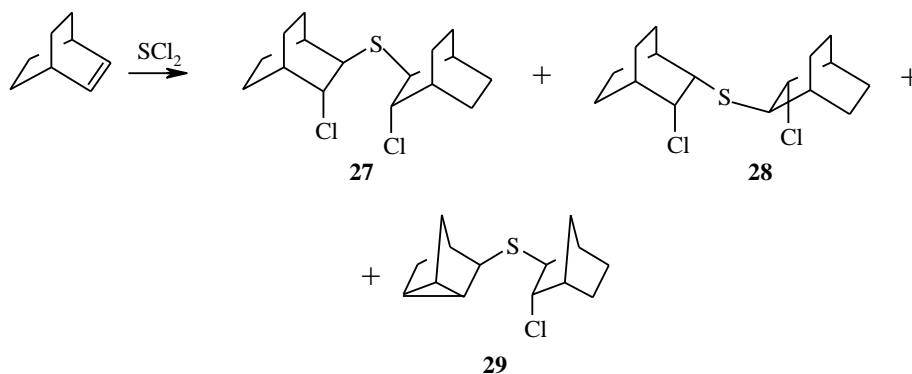
Для получения макроциклических соединений, в которых комплексообразующая способность может быть повышена благодаря наличию на периферии макроцикла функциональных групп, мы использовали в качестве исходных соединений производные циклогексена, имеющие в алицикле сложноэфирные группы CO₂Me и CO₂Et, а также их синтетический предшественник – ангидрид *цис*-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты [26]. Взаимодействие замещенных циклогексенов с SCl₂ приводит в каждом случае к сложной смеси ди(хлорциклогексил)сульфидов. Предварительное рассмотрение возможного стереоизомерного состава продуктов этой реакции с использованием данных о стереохимии 1,2,4,5-замещенных циклогексанов [27] и результатов присоединения SCl₂ к незамещенному циклогексену [22] предсказывало образование 6 стереоизомеров, из которых, по данным ЯМР ¹³C, было получено 4. Использование этих данных позволило сделать вывод о преимущественном образовании в каждом случае *dl*- и *мезо*-форм дихлорсульфидов **24** и **25**:



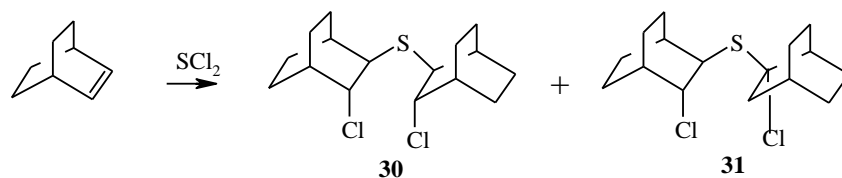
Взаимодействие дихлорсульфидов **24** и **25** с 1,8-димеркапто-3,6-диоксаоктаном с использованием методики высокого разбавления привело к образованию соответствующего макроцикла **26a,b** в виде смеси четырех стереоизомеров (по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C); спектральные данные хорошо соответствуют структуре и совпадают с рассчитанными химическими сдвигами [26]:



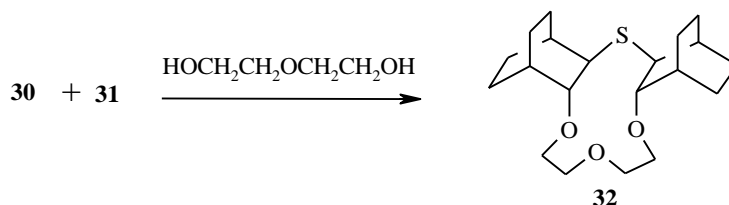
Важным моментом для селективного связывания катиона металла является конформация макроцикла, на которую влияет наличие функциональных групп или алициклических фрагментов различной конформационной подвижности. Для получения макроциклов с различной конформационной подвижностью были синтезированы макролиганды с бициклическими фрагментами бициклогептана и бициклооктана. Макроциклы, связанные с такими структурными единицами, должны обладать большей конформационной жесткостью по сравнению с производными циклогексана, циклогептана и циклооктана в силу конформационных особенностей мостиковых систем. При присоединении SCl_2 к бициклогептену образуется сложная смесь веществ, главным компонентом которой были диастереомерные дихлорсульфиды **27** и **28** в соотношении 3:2 с атомами хлора в *эндо*-положении и атомами серы в *экзо*-положениях по отношению к бициклогептановому фрагменту, а также нортрицикленовое производное **29** [28]:



Присоединение SCl_2 к бицикло[2.2.2]октену происходит более селективно без перегруппировки каркаса с образованием смеси двух *транс*, *транс*-бис(3-хлорбицикло[2.2.2]окт-2-ил)сульфидов **30** и **31** в соотношении 3:2 с общим выходом 75% [28]:



Взаимодействие смеси дихлорсульфидов **30** и **31** с диэтиленгликолем методом высокого разбавления приводит к образованию, по данным ЯМР ^{13}C , только одного стереоизомера 5,6,8,9-дибицикло[2.2.2]октано-1,4,10-триокса-7-тиациклододекана (**32**):



Синтезированные оксатиа- и тиакраунсоединения были использованы для исследования экстракции ионов различных металлов. Известно, что экстракция ионов металлов макроциклическими лигандами – наиболее удобный метод изучения их комплексообразующей способности, позволяющий оценить степень и избирательность взаимодействия катиона металла с макроциклом. Изучение экстракционных равновесий всегда перспективно и с позиций разделения смесей и концентрирования веществ, в том числе радионуклидов.

Некоторые из описанных выше оксатиа- и тиакраун-соединений, подандов, а также макроциклических соединений, полученных в работе [29], были исследованы как комплексообразователи при экстракции катионов стронция, свинца, палладия, серебра и радия.

Наибольшее количество публикаций по экстракции ионов металлов макроциклическими соединениями приходится на экстракцию из пикратных растворов [30], и несколько меньше работ, в которых в качестве аниона использовали нитрат-ионы [30]. В нашем случае использовались в основном пикратные и нитратные растворы для более удобного сопоставления результатов с данными, полученными для описанных ранее макроциклических соединений в других водных средах.

В соответствии с концепцией Пирсона [31] кислородсодержащие краун-эфир относятся к так называемым жестким лигандам, тиакрауны – к мягким, азакрауны занимают промежуточное положение. Сложнее классифицировать смешанные макроциклические соединения, содержащие различные гетероатомы. С этих же позиций можно классифицировать и экстрагируемые катионы металлов и противоанионы. Из исследованных нами металлов катионы стронция и радия, а также нитрат-ион считаются жесткими, а пикрат-анион и катионы серебра и палладия – мягкими, катионы свинца занимают промежуточное положение.

В табл. 1–3 приведены коэффициенты распределения Sr(II), Pb(II), Ag(I), Pd(II) и Ra(II) при их экстракции из нитратных и пикратных растворов макроциклическими соединениями различного состава и подандами. Ионные радиусы некоторых из изученных элементов близки между собой: 1.8 Å для Sr(II), 1.19 Å для Pb(II) и 1.15 Å для Ag(I) [32]; у ионов Sr(II) и Pb(II) совпадает и заряд.

Если подходить к оценке экстракции с позиций концепции Пирсона, то при экстракции мягкими тиакраунами четко соблюдается ряд $Ag > Pd > Pb > Sr$ как для мягкого пикрат-аниона, так и для жесткого нитрат-аниона. Если рассматривать экстракцию краун-эфиром как из пикратных, так и из нитратных растворов, то ряд селективности меняется практически на обратный: $Pb \sim Sr > Ag > Pd$. Следует отметить и такие интересные с точки зрения комплексообразования факты: оксатиа- и тиакраунсоединения с 12-членным циклом проявляют высокое сродство к ионам Pb(II) и Ag(I), в отличие от своих кислородных аналогов. Объяснить это можно, предположив, что при переходе от серосодержащего соединения к его кислородному аналогу увеличивается размер полости макроцикла, однако для подтверждения этого пока нет экспериментальных данных. Ранее нами было установлено, что при экстракции серебра макролигандом **20** экстрагируемый комплекс имеет состав AgL_2Pi , т. е. реализуется образование сэндвичевой структуры, для чего совсем не обязательно совпадение размеров иона металла и полости макроцикла [33].

О том, что при экстракции тиакраун-соединениями следует учитывать не только принцип соответствия размеров, говорит и тот факт, что экстрагенты **38** и **39** являются ациклическими сульфидами, а коэффициенты распределения сопоставимы с таковыми для 12-членных тиакраунов. 18-Членные тиакраун-соединения дают более низкие коэффициенты распределения, чем тиакрауны с 12-членным циклом. Одной из причин этого явления может быть образование твистовых структур у данных макроциклов и связанное с этим ухудшение комплексообразования с ионами металлов.

**Коэффициенты распределения Sr(II) и Pb(II)
при экстракции растворами экстрагентов в хлороформе**

Со- еди- не- ние	Экстрагент в CHCl ₃	Концен- трация, моль/л	Состав водной фазы			
			Sr(II)		Pb(II)	
			0.01 моль/л LiPi*	3 моль/л HNO ₃	0.01 моль/л LiPi	3 моль/л HNO ₃
33	2,3,5,6-Дициклогексано-1,4,7- тритиа-12-краун-4	2.2•10 ⁻³	0.05	0.015	5.73	0.26
34	3,5-Дифеноксиметил-1,4,7- тритиа-12-краун-4	2.2•10 ⁻³	0.015	–	4.50	0.24
35	4,4',5,5'-Тетракарбоксииэтил- 2,3,5,6-дициклогексано-1,4,7- тритиа-12-краун-4	2.2•10 ⁻³	0.02	–	66.17	0.40
36	2,3,5,6-Дициклогексано- тетратиа-12-краун-4	2.2•10 ⁻³	0.05		3.23	0.10
37	2,3,5,6-Дициклогексано-1-тиа- 12-краун-4	2.2•10 ⁻³	0.002	0.002	1.80	0.10
38	2,2'-Диметоксициклогек- силсульфид	2.2•10 ⁻³	0.04	–	3.70	0.11
39	2,2-Дибутилтиадициклогек- силсульфид	2.2•10 ⁻³	0.02	0.015	2.92	0.24
40	2,3,11,12-Дибензотетрацикло- гексано-18-тиакраун-6	6.0•10 ⁻³	<0.001	0.015	0.08	0.75
41	2,3,11,12-Дибензотетрацикло- гексано-1,10-дитиакраун-6	1.6•10 ⁻²	0.04	0.05	0.15	0.80
42	ДБ-18-краун-6	2.0•10 ⁻²	0.06	–	–	0.07
43	5,6-Бензо-1,10-дитиа-18- краун-6	1.0•10 ⁻²	0.03	–	1.30	–
44	4-Бром-5,6-бензо-1,10-дитиа- 18-краун-6	1.0•10 ⁻²	0.04	0.01	1.37	0.01
45	4-Ацеталь-5,6-бензо-1,10- дитиа-18-краун-6	1.0•10 ⁻²	0.04	–	1.28	–
46	4-Адамантилбензо-18-краун-6	1.0•10 ⁻²	0.03	0.017	1.79	0.023
47	4-Адамантил-2,3,11,12- дибензо-18-краун-6	1.0•10 ⁻²	1.6	–	9.9	–
48	4,4'-Диадамантил-2,3,11,12- дибензо-18-краун-6	1.0•10 ⁻²	0.4	–	3.8	–
49	Бис(2-метоксициклогептил)- сульфид	1.0•10 ⁻²	0.04 (0.1)	–(0.02)	4.20	0.15
50	Бис(2-фенилтиоциклогептил)- сульфид	3.4•10 ⁻³	0.05 (0.13)	– (0.008)	2.80	0.10
51	8,9,11,12-Дициклогептано-1,4- диокса-7,10,13-тритиацiclo- пентадекан	4.2•10 ⁻³	0.006 (0.009)	0.004 (0.07)	3.50	0.20
52	ДБ-24-краун-8	5.0•10 ⁻³	0.02 (0.14)	–(0.08)	–	–

* LiPi – пикрат лития.

Т а б л и ц а 2

**Коэффициенты распределения Ag(I) ($c_{Ag(I)} = 10^{-5}$ моль/л)
и палладия-103/без носителя при экстракции растворами различных
экстрагентов в хлороформе**

Соединение	Концентрация экстрагента, моль/л	Состав водной фазы			
		0.01 моль/л LiPi	3 моль/л HNO ₃	5 моль/л LiNO ₃	5 моль/л NaNO ₃
37	$1.0 \cdot 10^{-2}$	140 (3.2)	10 (1.2)	74	38
38	$6.0 \cdot 10^{-3}$	–	67	31	–
41	$3.6 \cdot 10^{-3}$	– (1.6)	27 (1.6)	46	23.5
42	$5.9 \cdot 10^{-3}$	– 0.11 (0.02)	0.034 (0.09)	0.18	0.028
53	$1.0 \cdot 10^{-2}$	– (0.017)	– (0.022)	–	–

Т а б л и ц а 3

**Коэффициенты распределения (D) Ra(II) и Pd(II)
макроциклическими соединениями и подандами**

Соединение	Экстрагент, S	c_s , моль/л	Состав водной фазы	
			10^{-2} моль/л LiPi	3 моль/л HNO ₃
20a	CHCl ₃ , Ra ²⁺	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.10	0.018
20b	CHCl ₃ , Ra ²⁺	$3.4 \cdot 10^{-3}$	0.13	0.008
22b	CHCl ₃ , Ra ²⁺	$7.1 \cdot 10^{-3}$	0/0065	0.067
	CHCl ₃ , Pd ²⁺	$5.0 \cdot 10^{-3}$	–	1.51
	ДХЭ*, Pd ²⁺	$5.0 \cdot 10^{-3}$	18.6	16.6
22a	ДХЭ, Pd ²⁺	$5.0 \cdot 10^{-3}$	5.00 (1 моль/л LiClO ₄)	
	CHCl ₃ , Ra ²⁺	$4.2 \cdot 10^{-3}$	0.009	0.070
	ДХЭ, Pd ²⁺	$5.0 \cdot 10^{-3}$	5.85 (1 моль/л LiCl) ₄	
22c	CHCl ₃ , Pd ²⁺	$5.0 \cdot 10^{-3}$	–	2.0
	ДХЭ, Pd ²⁺	$5.0 \cdot 10^{-3}$	4.8	2.4
51	ДБ-24-К-8			
54	CHCl ₃ , Ra ²⁺	$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.14	0.077
	18-К-6			
53	ДХЭ, Pd ²⁺	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.068	0.09
	15-К-5			
	ДХЭ, Pd ²⁺	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.017	0.22

* ДХЭ – 1,2-дихлорэтан.

Макролиганды **46** и **47** отличаются от широко используемого ДБ-18-краун-6 **42** введением в бензольное кольцо одного или двух адамантильных остатков, однако это приводит к значительному увеличению коэффициентов распределения и констант экстракции Pb(II) и Sr(II).

Из всего изложенного можно сделать вывод, что концепция Пирсона на качественном уровне удовлетворительно объясняет селективность экстракции различных катионов металлов макроциклическими лигандами различного строения. Тиакраун-соединения являются хорошими комплексообразователями для "мягких" и промежуточных катионов металлов из водных сред любого состава, а их использование позволило разработать экспресс-метод определения Рb(II) в трансдиффузных жидкостях [34], а также выделять палладий-103 из облученных радиевых мишеней.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Varian VXR-400, использовали 25% растворы образцов в CDCl_3 , внутренний стандарт TMS. Масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Finnigan MAT112S в режиме электронного удара при ионизирующей энергии 80 эВ.

4,7-Диоксадекадиен-1,9 (5). К смеси, полученной растворением 5.6 г (0.25 моль) натрия в 75 мл (0.79 моль) этиленгликоля, добавляют в атмосфере аргона при 60 °С 22 мл (0.25 моль) бромистого аллила при постоянном перемешивании. Реакционную смесь нагревают 5 ч при 60 °С, добавляют воду, органический слой отделяют. Водный слой экстрагируют эфиром, объединенные органические вытяжки промывают раствором хлористого натрия и водой, сушат, остаток перегоняют в вакууме. Получают 5 г (32%) диаллилового эфира **5**, т. кип. 65–67 °С (20 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.5 (4H, м, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 3.8 (4H, м, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 5.3 (4H, м, $=\text{CH}_2$); 6.0 (2H, м, $=\text{CH}-$). Масс-спектр, m/z (I , %): 141 (1), 127 (1), 113 (1), 101 (5), 85 (3), 73 (17), 57 (22), 45 (13), 41 (100).

6,8,15,17-Тетрахлорметил-1,4,10,13-тетраокса-7,16-дитиациклооктадекан (6) и 6,10,17,21-тетрахлор-1,4,12,15-тетраокса-8,19-дитиациклодокозан (7). К раствору 1.5 г (0.011 моль) диэфира **5** в 100 мл хлористого метилена добавляют при –40 °С раствор 1.1 г (0.012 моль) SCl_2 в 50 мл хлористого метилена. Смесь перемешивают 2 ч при –40 °С и 6 ч при комнатной температуре. После окончания реакции смесь промывают водой, сушат, после удаления растворителя остаток хроматографируют на силикагеле и перекристаллизуют из смеси пентан – хлористый метилен, 1 : 1. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.37 (м, CHS, CH_2S), 3.40 (м, CHS, CH_2S), 3.47 (м, SCl, CH_2Cl), 3.58 (м, CH_2O). Найдено, %: C 39.01; H 5.62; S 12.94. $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: C 39.18; H 5.71; Cl 28.98; S 13.06.

5,6,8,9-Дибигцикло[2.2.2]октано-1,4,10-триокса-7-тиациклододекан (32). К 0.46 г (0.02 моль) натрия, растворенного в 350 мл абсолютного этанола, добавляют одновременно в течение 10 ч 3.2 г (0.001 моль) смеси дихлорсульфидов **30** и **31** и 1.06 г (0.001 моль) диэтиленгликоля, растворенных в 50 мл этанола. Реакционную смесь перемешивают при 80 °С 10 ч, затем фильтруют и из фильтрата отгоняют растворитель. Оставшееся масло перекристаллизуют последовательно из ацетона, спирта и бензола. Получают 1.43 г оксатиакрауна **32**, выход 40%, т. пл. 86–87 °С. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: C1 32.50, C(2) 53.70, C(3) 68.57, C(4) 34.95, C(5) 20.05, C(6) 25.53, C(7) 26.42, C(8) 19.77, C(9) 61.91, C(10) 73.30. Масс-спектр, m/z (I , %): 352 [M^+] (1), 318 (3), 283 (1), 248 (1), 220 (1), 190 (1), 175 (3), 144 (6), 143 (6), 142 (24), 114 (10), 107 (39), 105 (9), 101 (3), 97 (6), 91 (12), 87 (3), 80 (15), 79 (100), 78 (6), 77 (24), 76 (21), 75 (45), 73 (6), 69 (6), 67 (15), 65 (9), 61 (12), 59 (6), 58 (9). Найдено, %: C 70.42, H 9.27. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{SO}_3$. Вычислено, %: C 68.18, H 9.10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. G. Voronkov, V. I. Knutov, *Sulfur Reports*, **6**, 137 (1986).
2. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
3. S. R. Cooper, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 141 (1988).
4. S. C. Rawle, S. R. Cooper, *Struct. Bonding*, **72**, 1 (1991).

5. A. J. Blake, M. Schroeder, *Adv. Inorg. Chem.*, **35**, 1(1989).
6. M. Schroeder, *Pure Appl. Chem.*, **60**, 517 (1988).
7. J. J. H. Edema, J. Buter, F. S. Shoonbeek, R. M. Kellogg, F. van Bolhuis, A. L. Spek, *Inorg. Chem.*, **33**, 2448 (1994).
8. J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.*, **46**, 4481 (1987).
9. L. A. Ochrymowycz, Ching-Pong Mak, J. D. Michna, *J. Org. Chem.*, **39**, 2079 (1974).
10. K. Lemmerz, M. Nieger, F. Vogtte, *Chem. Ber.*, **127**, 1147 (1994).
11. G. A. Tolstikov, *Sulfur Reports*, **3**, 39 (1983).
12. M. Muhlstadt, D. Martinetz, *Z. Chem.*, **14**, 297 (1974).
13. А. В. Анисимов, А. А. Гришкян, Х. А. Гайсина, Е. А. Викторова, *ХГС*, 1276 (1992).
14. Г. А. Толстикова, Б. М. Лерман, Н. Г. Комиссарова, *ЖОрХ*, **20**, 88 (1984).
15. M. Muhlstadt, P. Kuhl, *J. prakt. Chem.*, **320**, 873 (1978).
16. M. Muhlstadt, N. Stransky, E. Kleinpeter, H. Meinhold, *J. prakt. Chem.*, **320**, 107(1978).
17. M. Muhlstadt, N. Stransky, A. Seifert, E. Kleinpeter, H. Meinhold, *J. prakt. Chem.*, **320**, 113 (1978).
18. Н. В. Федоров, А. А. Гришкян, А. В. Анисимов, Е. А. Викторова, *ХГС*, 1429 (1990).
19. А. Ю. Архипов, Д. А. Романова, А. В. Анисимов, *ЖОрХ*, **34**, 564 (1998).
20. G. N. Schrauzer, R. K. Y. Ho, R. P. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3508 (1970).
21. G. A. Tolstikov, N. N. Novitskaya, R. G. Kantuykova, L. V. Spirikhin, N. S. Zefirov, V. A. Palyulin, *Tetrahedron*, **34**, 2655 (1978).
22. А. Ю. Архипов, В. А. Чертков, В. В. Самошин, А. В. Анисимов, *ХГС*, 564 (1996).
23. Д. В. Насыров, А. А. Бобылева, А. А. Абрамов, С. Н. Анфилогова, М. А. Васильков, А. В. Анисимов, *ХГС*, 2002, в печати.
24. А. Ю. Архипов, В. А. Чертков, В. В. Литвинова, А. В. Анисимов, *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **41**, 121 (2000).
25. А. Ю. Архипов, А. В. Анисимов, *ХГС*, 1579 (1995).
26. Д. В. Насыров, О. П. Пронина, А. А. Бобылева, С. Н. Анфилогова, Е. В. Луковская, Н. С. Куликов, А. В. Анисимов, *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **41**, 271 (2000).
27. А. А. Петров, *Химия нефтенов*, Москва, 1971, 35.
28. А. А. Bobulyova, S. N. Anfilogova, N. A. Belikova, T. Pehk, A. V. Anisimov, *Sulfur Letters*, **22**, 51 (1999).
29. А. А. Абрамов, Н. В. Аверина, Б. З. Иофа, В. В. Самошин, Н. А. Иванова, Ю. А. Сапожников, Н. С. Зефилов, *ХГС*, 1125 (1997).
30. *Макроциклические соединения в аналитической химии*, Москва, Наука, 1993, 320.
31. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 538 (1968).
32. R. D. Channon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 467 (1976).
33. S. N. Kalmykov, A. Yu. Arhipov, A. A. Abramov, N. A. Ivanova, B. Z. Iofa, O. P. Pronina, Yu. A. Sapozhnikov, A. V. Anisimov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **228**, 33(1998).
34. А. А. Абрамов, А. А. Евграфов, В. А. Попков, И. И. Савельев, *Фармация*, 33 (1998).

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

Поступило в редакцию 16.03.2001