

**CYKLICZNE TIA- I OKSATIAETERY O PROSTEJ  
BUDOWIE CHEMICZNEJ**

CYCLIC THIA- AND OXATHIAETHERS WITH SIMPLE  
CHEMICAL STRUCTURE

**Piotr Kuś\*, Hubert Hellwig**

*Institut Chemii, Uniwersytet Śląski,  
Katowice, ul. Szkolna 9  
\*e-mail: pkus@ich.us.edu.pl*

---

Abstract  
Wprowadzenie  
1. Metody syntezy cyklicznych tia i oksatiaeterów  
2. Kompleksy tia i oksatiaeterów  
Uwagi końcowe  
Piśmiennictwo cytowane

---

**Dr hab. prof. UŚ, Piotr Kuś** ukończył studia chemiczne na Wydziale Mat-Fiz-Chem Uniwersytetu Śląskiego w 1980 roku. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał na tym samym wydziale w roku 1991. W roku 2005 uzyskał stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. W latach 1989 – 1990 odbył 7 miesięczny staż naukowy w University of Idaho (USA), a następnie w latach 1992 – 1994 podoktorski staż naukowy w Texas Tech University w Lubbock (USA). Jego zainteresowania naukowe są związane z chemią związków cyklicznych typu cyklofanów, eterów koronowych i porfiryn oraz szeroko pojętą chemią supramolekularną. Wypromował 3 doktorów i obecnie sprawuje opiekę nad jednym Kandydatem do stopnia naukowego.



<https://orcid.org/0000-0003-0679-1483>

**Mgr Hubert Hellwig** – obronił w 2015 r. pracę licencjacką pt. „Synteza nowych pochodnych chinoliny z motywem bitiofenylowym” w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. W 2018 r. obronił pracę magisterską pt. „Tiaetery koronowe – synteza i właściwości fizykochemiczne” w Zakładzie Syntezy Organicznej, po czym odbył trzymiesięczny staż w Wydziale Farmacji Uniwersytetu Komeńskiego w Bratysławie. W 2018 r. rozpoczął studia doktoranckie w Zakładzie Syntezy Organicznej Uniwersytetu Śląskiego, pod kierownictwem dr hab. Piotra Kusia, prof. UŚ. Tematyka jego pracy doktorskiej związana jest z syntezą związków makrocyklicznych zawierających atomy siarki, tlenu i azotu, oraz badaniem ich właściwościach kompleksujących. W sierpniu 2020 r. rozpoczął pracę w Adamed Pharma S.A. jako specjalista ds. syntezy organicznej.



<https://orcid.org/0000-0003-1212-3879>

---

**ABSTRACT**

Cyclic thiaethers and oxathiaethers, more often found in the chemical literature as sulfur or sulfur-oxygen analogs of crown ethers (and appearing most often under such names), are an interesting group of organic compounds with large complexing potential, and hence – their application possibilities. However, they are not common research object. This may be due to the fact that many of these compounds are obtained with rather low yields, and moreover, compounds with harmful and dangerous effects on living organisms are sometimes used in their synthesis. Methylene-sulfur cyclic derivatives were very often obtained as random products on the occasion of the preparation of other compounds. Similarly, their complexes have not been presented in large numbers in the chemical literature. The next two groups of compounds: ethylene-sulfur and ethylene-oxysulfur cyclic derivatives are much more frequent and more numerous in the literature. This may be due to the fact that these compounds are similar in structure to the very well-known oxygen crown ethers. All the compounds discussed here have potential possibility and form complexes with a wide variety of metal ions - from alkali to lanthanoid ions. They also form bimetallic complexes, as well as the so-called coordination polymers. The type of complex formed and the central ion with which the complex is formed depends on the type of ligand used for its synthesis. The article presents the current state of knowledge about these dependencies. Attempts to use complexes of these compounds in microelectronics, phototherapy or photodiagnosics, photography and solid phase separation of ions were also presented.

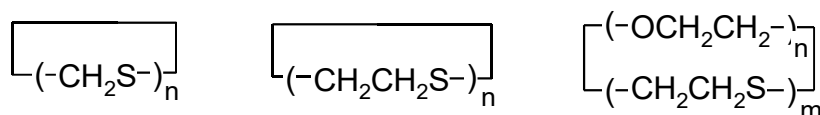
Keywords: thia-crown-ethers, oxathia-crown-ethers

Słowa kluczowe: tiaetery koronowe, oksatiaetery koronowe

---

## WPROWADZENIE

Etery koronowe od czasów odkrycia i opisanie ich ciekawych właściwości fizykochemicznych oraz kompleksotwórczych przez Pedersena [1,2] są ciągle obiektami uwagi nie tylko chemików, ale również fizyków i przedstawicieli wielu innych dyscyplin naukowych. Nie sposób opisać wszystkich typów i modyfikacji przedstawicieli tych związków, bo opisano już tysiące różnych ich węglowo-heteroatomowych kombinacji. W tym krótkim artykule ograniczyliśmy się do przedstawienia wąskiej grupy eterów koronowych zawierających atomy siarki lub siarki i tlenu w pierścieniu cyklicznym i do tego w ułożeniu typu S-C-S lub X-C-C-Y, gdzie X i Y reprezentują atomy siarki i/lub tlenu (cykliczne tiaetery lub oksatiaetery) i które można opisać ogólnymi wzorami przedstawionymi na rysunku poniżej. Oczywiście, należy sobie zdać sprawę z faktu, że jest to bardzo mała grupa związków należących do cyklicznych tia- i oksatiaeeterów, ale w pewien sposób reprezentatywna i często wymieniana w literaturze chemicznej.



Rysunek 1. Ogólne wzory związków omawianych w artykule  
Figure 1. General formulas of the compounds discussed in the article

Wzory te przedstawiają najprostsze struktury tych związków, bez żadnych podstawników we fragmentach metylenowych czy etylenowych.

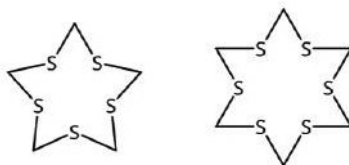
Związki, które tutaj nazywamy eterami cyklicznymi, mają różne nazwy w literaturze chemicznej. Przykładowo: 1-tia-4,7-dioksacyklononan możemy spotkać w literaturze jako: 1,4-dioksa-7-tiacyklononan, 1-tia-[9-korona-3], tia-9-korona-3 lub [9]aneO<sub>2</sub>S<sub>1</sub>.

Związki o ogólnym wzorze  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$ , nie przedstawione schematycznie na powyższym rysunku, należą do najliczniejszej grupy otrzymanych i badanych eterów cyklicznych, ale nie są one obiektami tego opracowania. Podobnie jak duża grupa związków cyklicznych zawierających poza atomami siarki i tlenu również inne heteroatomy takie jak azot czy selen. Również związki cykliczne zawierające fragmenty disiarczkowe nie zostały uwzględnione w tym opracowaniu.

Najprostsze związki, które zostały otrzymane w pracowniach chemików należące do poszczególnych grup zawierających atomy siarki w pierścieniu i przedstawionych schematycznie powyżej to:

1. należące do grupy o ogólnym wzorze  $(-\text{CH}_2\text{S}-)_n$ : 1,3-ditiacyklobutan (1,3-ditietan) ( $n=2$ ) otrzymany w 1976 roku [3], 1,3,5-tritian (1,3,6-tritiacykloheksan) ( $n=3$ ) znany od 1868 roku [4], tetratian (1,3,5,7-

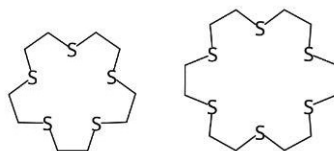
tetratiacyklooktan) ( $n=4$ ) wspomniany w 1959 roku w krótkiej notatce [5], a opisany w 1966 roku [6] (struktura krystalograficzna wyznaczona w 1973 roku [7]), pentatiacyklodekan (1,3,5,7,9-pentatiacyklodekan) ( $n=5$ ) znany od 1965 roku [8] oraz 1,3,5,7,9,11-heksatiacyklododekan ( $n=6$ ) [9]. Tiaeterów o  $n>6$  dotychczas nie otrzymano. Poniżej przedstawiono dwa cykliczne tiaetery należące do pierwszej grupy o  $n=5$  i 6. W literaturze spotyka się również metylenooksatiaetery cykliczne (mniej liczne) zawierające atomy tlenu w cząsteczce takie jak np. 1,3,5,7-oksatritiacyklooktan [10], 1,3,5,7,9-oksatetratiacyklodekan [11], 1,7-dioksa-3,5,9,11-tetratiacyklododekan [12] oraz 1,3,5,7,9,11-oksapentatiacyklododekan [11].



Rysunek 2. Tiaetery cykliczne z mostkiem metylenowym: 1,3,5,7,9-pentatiacyklodekan i 1,3,5,7,9,11-heksatiacyklododekan

Figure 2. Cyclic thiaethers with methylene bridges: 1,3,5,7,9-pentathiacyclodecane and 1,3,5,7,9,11-hexathiacyclododecane

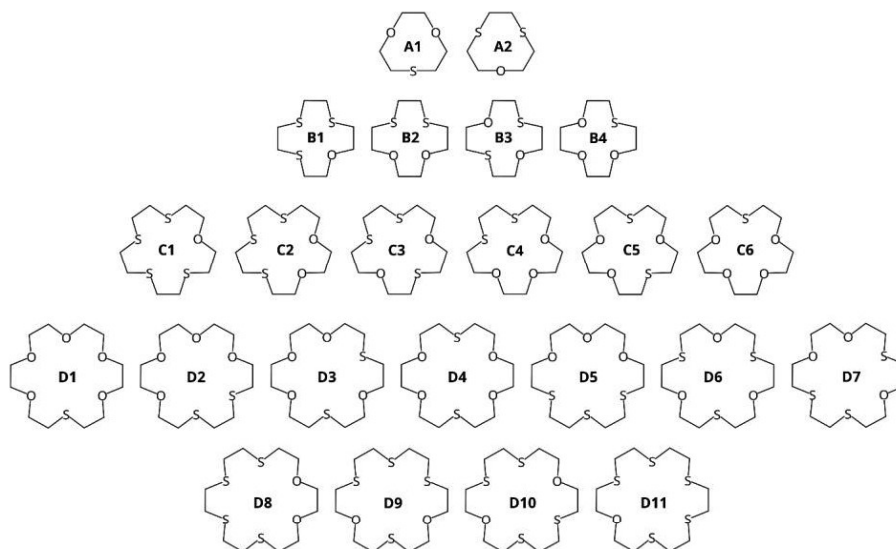
2. należące do grupy o ogólnym wzorze  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_n-$ : 1,4-ditian ( $n=2$ ) związek znany od 1863 roku [13]; 1,4,7-tritiacyklononan ( $n=3$ ) otrzymany w 1977 roku [14], (jakkolwiek wspomniany już w 1886 roku [15] i w 1920 roku [16], ale wtedy prawdopodobnie otrzymano jednak 1,4-ditian, a nie tritiacyklononan); 1,4,7,10-tetratiacyklododekan ( $n=4$ ) otrzymano w 1970 roku [17]; 1,4,7,10,13-pentatiacyklopentadekan ([15]aneS5) ( $n=5$ ) otrzymano w 1974 roku [18]; 1,4,7,10,13,16-heksatiacyklooktadekan ( $n=6$ ) znany od 1934 roku [19]; 1,4,7,10,13,16,19-heptatiacyklohenikozan ( $n=7$ ) oraz 1,4,7,10,13,16,19,22-oktatiacyklotetrakozan ([24]aneS8; oktatia-24-korona-8) ( $n=8$ ) otrzymane w 1994 roku [20]. Tiaetery cykliczne o  $n>8$  wzoru ogólnego, nie zostały dotychczas otrzymane.



Rysunek 3. Tiaetery cykliczne z mostkiem etylenowym: 1,4,7,10,13-pentatiacyklopentadekan i 1,4,7,10,13,16-heksatiacyklooktadekan

Figure 3. Cyclic thiaethers with ethylene bridges: 1,4,7,10,13-pentathiacyclopentadecane and 1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadecane

3. związków należących do trzeciej grupy o mieszanym siarkowo – tlenowym wzorze jest znacznie więcej niż poprzednich dwóch grup powyżej wymienionych. Najprostszym cyklicznym eterem o takiej budowie jest 1,4-tioksan (1,4-oksatian) ( $n=1$ ,  $m=1$ ). Pierwsza wzmianka o syntezie tego związku pochodzi z 1912 roku [21].



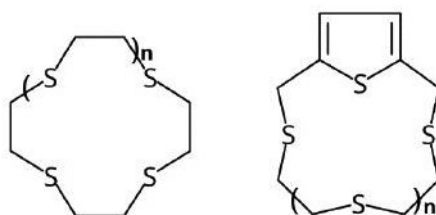
Rysunek 4. Oksatiaetry cykliczne  
Figure 4. Cyclic oxathiaethers

Kolejne związki, które ogólnie można oznaczyć jako  $6 \geq m+n > 2$  są przedstawione na rysunku 4. Mamy więc dwa związki o trzech heteroatomach w cyklu, 4 związki o czterech heteroatomach w cyklu, 6 o pięciu heteroatomach w cyklu i 11 związków o sześciu heteroatomach w cyklu. Większość z nich została otrzymana przez grupę prof. Bradshawa z Utah (USA) i opisana w dwóch pracach: związki **A1**, **A2**, **B1-B4**, **C4-C6** w 1973 roku [22] natomiast związki: **C1-C3**, **D1-D3** i **D5** w 1974 roku [23]. Z całej serii związków D jeden (**D4**) był wcześniej otrzymany i opisany przez Danna *et al.* w 1961 roku [24], natomiast związek **D10** był wcześniej również otrzymany przez Meadow *et al.* w 1934 roku [19] oraz przez Blacka *et al.* w 1969 roku [25]. Związek **D8** – nie opisany przez Bradshawa został otrzymany w 1981 roku przez Buter *et al.* [26]. Związek **D6** jest znany w literaturze tylko jako ligand w kompleksie bimetalicznym miedź(I)-potas [27] oraz z opisu patentowego dotyczącego materiałów do potencjalnego zastosowania w fotografii [28].

Trzy izomery serii D: **D7**, **D9** i **D11** nie zostały dotychczas opisane w literaturze.

Pedersen, „ojciec eterów koronowych” opartych na atomach tlenu w cyklu eterowym, również dostrzegł atrakcyjność zastąpienia atomów tlenu atomami siarki

w tych połączeniach. Wszystkie omówione tutaj związki mają potencjalną możliwość i tworzą kompleksy z wieloma różnymi jonami metali. Jedną z pierwszych jego publikacji dotyczyła tych właśnie związków [29]. W publikacji tej opisał syntezę 9 tiaeterów koronowych. Etery te przypominały budową wcześniej otrzymane przez niego tlenowe etery koronowe, w których albo niektóre (najczęściej przyłączone bezpośrednio do pierścienia aromatycznego lub cykloheksanowego) lub wszystkie atomy tlenu zostały zastąpione atomami siarki. Wybór takiego zestawu związków był prawdopodobnie podyktowany dostępnymi na rynku wyjściowymi substratami: tolueno-3,4-ditiolu i 2-merkaptofenolu. W pracy tej obok syntezy Pedersen przedstawił wyniki zdolności kompleksotwórczych tych związków poprzez ich możliwości przenoszenia jonów sodu, potasu lub srebra w procesie ekstrakcji do rozpuszczalników organicznych (w przypadku tej pracy do chlorku metylenu). Pedersen stwierdził znacznie lepszą zdolność kompleksowania jonów srebra niż jonów sodu czy potasu przez tiaetery koronowe. Równocześnie porównał zdolności tworzenia kompleksów innych liniowych związków z atomami siarki z otrzymanymi cyklicznymi eterami i stwierdził, że te ostatnie są znacznie lepszymi ligandami kompleksującymi jony srebra. Słabszą zdolność kompleksowania jonów alkalicznych przez tiaetery tłumaczył wielkością atomu siarki, jej niższą elektroujemnością i różnicą w kątach wiązania wywołaną atomami siarki (zamiast atomów tlenu) w pierścieniach badanych związków.



Rysunek 5. Tiaetery koronowe: „prosty” i zawierający pierścień tiofenowy  
Figure 5. Crown thioethers: “simple” and containing a thiophene ring

W latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych ubiegłego wieku tiaetery koronowe „proste” czy też z różnymi modyfikacjami wprowadzanymi do cyklicznego fragmentu cząsteczki np. zastępowaniu fragmentu  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$  pierścieniem tiofenu (lub furanu) podstawionym w pozycji 2 i 5 grupami metylenowymi były intensywnie badane przez wiele grup badawczych na całym świecie (rysunek 5). Etery koronowe zawierające pierścień lub pierścienie tiofenowe (furanowe) były również nazywane tiofenofanami (furanofanami) co miało swoje uzasadnienie w definicji fanów jako związków cyklicznych zawierających fragmenty aromatyczne w pierścieniach makrocykli i co zostało przedstawione w publikacjach Lucasa *at.al* [30, 31] oraz w wcześniejszej pracy zbiorowej Newkome *et al.* [32]. Pierścień centralny tiofeno- (furan-) fanów miał budowę identyczną do wyjściowych, niepodstawionych eterów,

jednak aromatyczne pierścienie tych związków, jako fragmenty o sztywnej budowie płaskiego pierścienia zmieniały zdolności kompleksotwórcze tych związków.

## 1. METODY SYNTEZY CYKLICZNYCH TIA I OKSATIAETERÓW

Pierwszy ze związków należący do grupy  $-(\text{CH}_2\text{S})_n-$ , 1,3-ditiacyklobutan został otrzymany metodą pośrednią, nie bezpośrednio w reakcji bis(chlorometylo)sulfidu z siarczkiem sodowym, ale w reakcji bis(chlorometylo)sulfotlenku z siarczkiem sodowym w obecności „Aliquat 336” jako katalizatora przeniesienia fazowego (phase transfer). Otrzymany 1-tlenek-1,3-ditiacyklobutanu był redukowany  $\text{BH}_3\text{-THF}$  do 1,3-ditiacyklobutanu [3]. Kolejny przedstawiciel tej grupy związków 1,3,5-tritian został otrzymany po raz pierwszy w reakcji formaldehydu rozpuszczonego w alkoholu przez który przepuszczano gazowy siarkowodór [4].

Chlorek metylenu w reakcji z siarczkiem sodowym ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) w metanolu [8] lub etanolu [6] tworzy trzy cykliczne tiaetery (tritian, tetratian i pentatian) oraz materiał polimeryczny.

Ostatni ze znanych cyklicznych tiaeterów: 1,3,5,7,9,11-heksatiacyklododekan (heksatian) został otrzymany w reakcji 1,3,5-tritiapentanu i 1,3-dibromo-2-tiapropanu w obecności etanolanu sodowego w etanolu [9]. Cykliczny tiaeter został wyodrębniony z mieszaniny poreakcyjnej za pomocą azotanu srebra, z którym tworzy związek kompleksowy.

Cykliczne oksatiaetery zostały otrzymane przy okazji otrzymywania innych związków i można powiedzieć, że ich powstawanie jest przypadkowe. Oksatritiacyklooktan otrzymano w reakcji formaldehydu nasyconego siarkowodorem w obecności mocznika [10], oksatetrtiacykloodekan i oksapentatiacyklododekan otrzymano w reakcji bis(chlorometylo)eteru z siarczkiem sodowym przy okazji otrzymywania liniowych polimerów siarczkoformaldehydowych [11]. 1,7-Dioksa-3,5,9,11-tetratiacyklododekan otrzymano jako produkt uboczny w reakcji formaldehydu z siarkowodorem w n-butanolu w obecności spermidyny [12].

Najprostszy, cykliczny tiaeter należący do grupy o wzorze  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_n-$  – 1,4-ditian, był otrzymany również w dziewiętnastym wieku przez Husemanna [13] w reakcjach: 1,3-ditiolano-2-tionu z 1,2-dibromoetanem, 1,2-dibromoetanu z siarczkiem potasu i soli rtęci(I) 1,2-dimerkaptetanu z 1,2-dibromoetanem. Inne metody otrzymywania tego związku zostały opisane przez Meyera w 1886 roku [33]. Wykorzystał on do syntezy tego związku bardzo niebezpieczny substrat, wykorzystany w czasie pierwszej wojny światowej pod Ypres (Belgia) jako bojowy środek trujący: bis(2-chloroetylo)sulfid  $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]$  nazwany iperytem siarkowym lub gazem musztardowym oraz siarczek potasu. Iperyt był już znany



wcześniej i były znane jego trujące właściwości, dlatego Meyer zaproponował alternatywną metodę syntezy 1,4-ditianu: reakcję soli sodowej 1,2-dimerkaptanu z 1,2-dibromoetanem. Później związek ten był syntezowany z różnych substratów, np. w reakcji 1,5-merkaptano-3-tiapentanu z 1,2-dichloroetanem [14] czy poprzez odwodnienie disulfidu bis(2-hydroksyetylowego) [(S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>] [34].

1,4,7-Tritiacyklononan (n=3) został otrzymany w reakcji soli sodowej 3-tiapentano-1,5-ditiolu z chlorkiem etylenu w etanolu z wydajnością 0,04% [14]. Wcześniejsze próby otrzymania tego związku z 3-tiapentano-1,5-ditiolu i bromku etylenu lub 1,2-etylenoditiolu z 1,5-dichloro-3-tiapentanu w butanolu nie doprowadziły do otrzymania tego związku tylko do 1,4-ditianu i 1,4,7,10,13,16-heksatiacyklooktadekanu [18]. Wykorzystując efekt 'matrycowy' Sellman i Zapf otrzymali ten związek z 3-tia-1,5-pentaditiolanu di(tetrametyloamoniowego) i 1,2-dibromoetanu przy udziale kompleksu molibdenu - Mo(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub> z wydajnością 60% [35].

1,4,7,10-Tetratiacyklododekan był trzymany po raz pierwszy w reakcji 3,6-ditiaoktano-1,8-ditiolu z 1,2-dibromoetanem w etanolu w obecności etanolanu sodowego z wydajnością 4% [17]. Zmiana zasady na węglan cezowy i rozpuszczalnika na DMF spowodowała zwiększenie wydajności tej reakcji do 88% [26] i 83% [36]. Ten sam związek był otrzymany z 3-tiapentano-1,5-ditiolu i 1,5-dichloro-3-tiapentanu w n-butanolu w obecności n-butanolanu sodu z wydajnością 6,3% [18]. 1,4,7,10-Tetratiacyklododekan otrzymano również z tiiranu jako substratu reakcji. W reakcji tej wykorzystuje się katalizatory manganowe (np. [Mn(MeCN)(CO)<sub>5</sub>][BPh<sub>4</sub>] – wydajność tiaeteru 20%, [Mn(MeCN)(PPhMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>4</sub>][BPh<sub>4</sub>] – wydajność tiaeteru 28%) [37] lub wolframowe [38].

1,4,7,10,13-Pentatiacyklopentadekan ([15]aneS<sub>5</sub>) został otrzymany z 1,8-dichloro-3,6-ditiaoktano i disodowej soli 3-tiapentano-1,5-ditiolu w 1-butanolu z wydajnością 11% [18]. Kolejną metodą otrzymywania tego związku była reakcja sulfidu 2-merkaptioetylowego (3-tiapentano-1,5-ditiolu) z dimesyłow<sup>a</sup> pochodną 3,6-ditia-1,8-oktanoditiolu w DMF, w obecności Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Wydajność tej reakcji była równa 52% [40]. Do otrzymywania tego związku wykorzystano również tiiran. Wykorzystując kompleksy manganowe, te same co w przypadku 1,4,7,10-tetratiacyklododekanu, otrzymano 1,4,7,10,13-pentatiacyklopentadekan z wydajnościami 24% (kompleks [Mn(MeCN)(CO)<sub>5</sub>][BPh<sub>4</sub>]) i 10% (kompleks [Mn(MeCN)(PPhMe<sub>2</sub>)(CO)<sub>4</sub>][BPh<sub>4</sub>]) [37].

1,4,7,10,13,16-Heksatiacyklooktadekan był po raz pierwszy otrzymany z wydajnością 1,7% w reakcji 3-tiapentano-1,5-ditiolu z 1,2-dibromoetanem [19]. Niestety, autorzy nie podali dokładnych warunków przeprowadzenia tej reakcji, dla tego związku. Przy użyciu tych samych substratów (3-tiapentano-1,5-ditiol

w postaci soli sodowej) w etanolu, w wysokim rozcieńczeniu otrzymano ten związek z wydajnością 31% [25]. Były to reakcje typu '2+2', w których nie zaobserwowano powstawania produktu '1+1'. Wykorzystując „efekt cezowy” ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  w DMF) otrzymano ten cykliczny tiaeter z wydajnością 89% przy użyciu 1,11-dichloro-3,6,9-tritiaundecanu i 3-thiapentano-1,5-ditiolu jako substratów wyjściowych [40] oraz z wydajnością 50% przy użyciu 1,8-dichloro-3,6-ditiaoktanu i 3,6-ditiaoktano-1,8-ditiolu [41]. Podobnie jak w przypadku cyklotiaeterów: 1,4,7,10-tetratiacyklododekanu i 1,4,7,10,13-pentatiacyklopentadekanu również 1,4,7,10,13,16-heksatiacyklooktadekan był otrzymany z tيرانu z wydajnościami: 10% gdy użyto kompleksu  $[\text{Mn}(\text{MeCN})(\text{CO})_5][\text{BPh}_4]$  [37] i 5% w przypadku użycia kompleksu  $[\text{Mn}(\text{MeCN})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{CO})_4][\text{BPh}_4]$  [38]. Struktura krystalograficzna tego związku została wyznaczona w 1983 roku i porównana ze strukturą wcześniej opisanej 18-korony-6 jako jej analogu [42].

Kolejne dwa makrocykliczne tiaetry: 1,4,7,10,13,16,19-heptatiahenikozan i 1,4,7,10,13,16,19,22-oktatiatetrakozan zostały otrzymane przez Edema *et al.* [20] kilkoma metodami wykorzystując jako zasadę  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  w roztworze DMF. Do syntezy pierwszego związku, w jednym przypadku użyli iperytu siarkowego (1,5-dichloro-3-tiapentanu) i 3,6,9,12-tetratiatetradekano-1,14-ditiolu otrzymując z największą wydajnością 1,4,7,10,13,16,19-heptatiahenikozan (83%), jednak z wykorzystaniem bardzo niebezpiecznego związku należącego do gazów bojowych. Inne dwie metody zastosowane przez autorów dawały niższe wydajności: 60% przy zastosowaniu 1,11-dichloro-3,6,9-tritiaundekanu i 3,6-ditia-1,8-ditiolu oraz 65% przy zastosowaniu 1,14-dichloro-3,6,9,12-tetratiatetradekanu i 3-tiapentano-1,5-ditiolu.

Autorzy do syntezy 1,4,7,10,13,16,19,22-oktatiatetrakozanu wykorzystali dwie metody: synteza z 1,8-dichloro-3,6-ditiaoktanu i 3,6,9,12-tetratiatetradekano-1,14-ditiolu z wydajnością 74% oraz 1,14-dichloro-3,6,9,12-tetratiatetradekanu z 3,6-ditiaoktano-1,8-ditiolu z wydajnością 80% [20]. Pomimo wysokich wydajności przy ich otrzymywaniu, te ostatnie dwa cykliczne tiaetry nie były dotychczas używane jako ligandy do tworzenia kompleksów z jonami metali (brak doniesień literaturowych).

Cykliczne oksatiaetry przedstawione na rysunku 4 były w większości obiektami badań grupy prof. Bradshawa. Otrzymali oni i opisali w dwóch publikacjach [22, 23] 18 związków należących do tej grupy połączeń składającej się z 23 przedstawicieli.

1-Tia-4,7-dioksacyklononan (1-tia-[9-korona-3]; **A1**) był otrzymany w reakcji 1,2-bis(2-chloroetoksy)etanu z siarczkiem sodowym z wykorzystaniem techniki wysokich rozcieńczeń z wydajnością 5%. Wcześniejsze próby otrzymania tego

związku w ‘normalnej’ reakcji tych samych substratów nie przyniosły spodziewanych wyników [24].

1,4-Ditia-7-oksacyklononan (1,4-ditia-[9-korona-3]; **A2**) próbowano bezskutecznie otrzymać w reakcji 1,2-etanoditiolu z eterem bis(2-chloroetylowym) [19]. Zastosowanie tych samych reagentów, ale w warunkach wysokich rozcieńczeń pozwoliło otrzymać ten związek z wydajnością 6% [22].

1,4,7-Tritia-10-oksacyklododekan (1,4,7-tritia-[12-korona-4]; **B1**) otrzymano w reakcji eteru bis-(2-chloroetylowego) z sulfidem bis-(2-merkaptetylowym) w etanolu w obecności NaOH z wydajnością 26% [22].

1,4-Ditia-7,10-dioksacyklododekan (1,4-ditia-[12-korona-4]; **B2**) otrzymano w reakcji 1,2-bis-(2-chloroetoksy)etanu z 1,2-etanoditiolem w etanolu (+ NaOH) z wydajnością 19% [22].

1,7-Ditia-4,10-dioksacyklododekan (1,7-ditia-[12-korona-4]; **B3**) otrzymano w reakcji eteru bis-(2-merkaptetylowego) z eterem bis-(2-chloroetylowym) w etanolu (+ NaOH) z wydajnością 12% [22]. Prowadząc reakcję w wyższych rozcieńczeniach i używając eteru bis-(2-bromoetylowego) i eteru bis-(2-merkaptetylowego) w 60% etanolu przy udziale węglanu sodowego jako zasady otrzymano ten związek z wydajnością 38% [24].

1-Tia-4,7,10-trioksacyklododekan (1-tia-[12-korona-4]; **B4**) otrzymano w reakcji 1,11-dichloro-3,6,9-trioksaundekanu z siarczkiem sodowym w etanolu (+NaOH) z wydajnością 14% [21]. Używając 1,11-dibromo-3,6,9-trioksaundekanu w warunkach podobnych, ale w większym rozcieńczeniu otrzymano ten związek z wydajnością 40% [24].

Związki należące do grupy cyklopentadekanu (**C1 – C3**) zostały otrzymane w etanolu przy użyciu etanolanu sodowego jako zasady oraz mieszaniny odpowiednich bis-chloropochodnych i bis-merkaptopochodnych opisanych poniżej [23], natomiast kolejne z serii tych związków (**C4 – C6**) zostały otrzymane z odpowiednich substratów w etanolu, ale z wodorotlenkiem sodowym w dużym rozcieńczeniu [22].

1,4,7,10-Tetratia-13-oksacyklopentadekan (1,4,7,10-tetratia-[15-korona-5]; **C1**) otrzymano w reakcji eteru bis-(2-chloroetylowego) i 4,7-ditiadekano-1,10-ditiolu z wydajnością 13%. Przeprowadzając reakcję z tymi samymi substratami w DMF z użyciem Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> jako zasady otrzymano ten eter z wydajnością 76% [41].

1,4,7-Tritia-10,13-dioksacyklopentadekan (1,4,7-tritia-[15-korona-5]; **C2**): otrzymany z 1,2-bis-(2-chloroetoksy)etanu oraz sulfidu bis-(2-merkaptetylowego) z wydajnością 41%.

1,4,10-Tritia-7,13-dioksacyklopentadekan (1,4,10-tritia-[15-korona-5]; **C3**): otrzymany z 1,11-dichloro-6-tia-3,9-dioksaundekanu i 1,2-etanoditiolu z wydajnością 5%.

1,4-Ditia-7,10,13-trioksacyklopentadekan (1,4-ditia-[15-korona-5]; **C4**): otrzymano z 1,11-dichloro-3,6,9-trioksaundekanu i 1,2-etanoditiolu z wydajnością 20%.

1,7-Ditia-4,10,13-trioksacyklopentadekan (1,7-ditia-[15-korona-5]; **C5**): otrzymano z eteru bis-(2-merkaptocykloheksylowego) i 1,8-dichloro-3,6-dioksaoktanu z wydajnością 27%.

1-Tia-4,7,10,13-tetraoksacyklopentadekan (1-tia-[15-korona-5]; **C6**): otrzymano z 1,14-dichloro-3,6,9,12-tetraoksatetradekanu i siarczku sodowego z wydajnością 29%.

Związków należących do kolejnej grupy cyklicznej – cyklooktadekanu w różnych kombinacjach tlen-siarka, rozdzielonych mostkami etylenowymi jest 11 (**D1 – D11**). Warunki syntezy związków **D1 – D3** i **D5** były identycznie jak syntezy związków **C1 – C3** [23], ponieważ były przeprowadzone przez ten sam zespół Bradshawa. Synteza związku **D4** była przeprowadzona w 50% etanolu z węglanem sodu jako zasadą, trzema różnymi metodami (jak podają autorzy), dwie różniące się tylko sposobem wprowadzenia zasady do środowiska reakcji i jedna substratami użytymi do reakcji [24], natomiast związek **D10**, był otrzymany w etanolu przy zastosowaniu etanolanu sodowego jako zasady [19] lub soli sodowych odpowiednich merkaptanów [25]. Autorzy tej publikacji podają, że otrzymali nowe politiaetry, w tym **D10**, jednak związek ten był otrzymany 35 lat wcześniej i opisany w [19].

4,7,10,13,16-Pentaoksa-1-tiacyklooktadekan (1-tia-[18-korona-6]; **D1**): otrzymano z 1,17-dichloro-3,6,9,12,15-pentaoksaheptadekanu i siarczku sodowego z wydajnością 36%.

7,10,13,16-Tetraoksa-1,4-ditiacyklooktadekan (1,4-ditia-[18-korona-6]; **D2**): otrzymany z 1,14-dichloro-3,6,9,12-tetraoksatetradekanu i 1,2- etanoditiolu z wydajnością 28%.

4,10,13,16-Tetraoksa-1,7-ditiacyklooktadekan (1,7-ditia-[18-korona-6]; **D3**): 1,11-dichloro-3,6,9-trioksaundekanu i eteru bis(2-merkaptocykloheksylowego) z wydajnością 29%.

4,7,13,16-Tetraoksa-1,10-ditiacyklooktadekan (1,10-ditia-[18-korona-6]; **D4**): otrzymany był trzema różnymi metodami przez tych samych autorów publikacji: w reakcji 1,2-bis-(2-chloroetoksy)etanu z siarczkiem sodowym z wydajnością ok. 3%, oraz w reakcji 1,2-bis-(chloroetoksy)etanu i 1,2-bis-(2-merkaptocykloheksylo)etanu z wydajnościami 34% i 58,5% [24].

10,13,16-Trioksa-1,4,7-tritiacyklooktadekan (1,4,7-tritia-[18-korona-6]; **D5**): otrzymany z 1,11-dichloro-3,6,9-trioksaundekanu i siarczku bis(2-merkaptocykloheksylo) z wydajnością 11%.

4,10,16-Trioksa-1,7,13-tritiacyklooktadekan (1,7,13-tritia-[18-korona-6]; **D6**) znany z bimetalicznego kompleksu oraz opisu patentowego [28] bez opisu syntezy liganda.

7,13,16-Trioksa-1,4,10-tritiacyklooktadekan (1,4,10-tritia-[18-korona-6]; **D7**) dotychczas nie został opisany w literaturze.

13,16-Dioksa-1,4,7,10-tetratiacyklooktadekan (1,4,7,10-tetratia-[18-korona-6]; **D8**) otrzymany z 1,8-dibromo-3,6-dioksaoktanu i 3,6-ditiaoktano-1,8-ditiolu z wydajnością 85 % [26].

10,16-Dioksa-1,4,7,13-tetratiacyklooktadekan (1,4,7,13-tetratia-[18-korona-6]; **D9**) nie został opisany w literaturze.

7,16-Dioksa-1,4,10,13-tetratiacyklooktadekan (1,4,10,13-tetratia-[18-korona-6]; **D10**): otrzymany z 1,2-etanoditiolu i eteru bis-(2-chloroetylowego) z wydajnością 1,4% [19] oraz z 1,2-dibromoetanu i 3-oksa-pentano-1,5-ditiolu z wydajnością 7% [25].

16-Oksa-1,4,7,10,13-pentatiacyklooktadekan (1,4,7,10,13-pentatia-[18-korona-6]; **D11**) też nie został dotychczas opisany w literaturze.

## 2. KOMPLEKSY TIA I OKSATIAETERÓW

Cykliczne metylenotiaetry tworzą związki kompleksowe z jonami metali. Już w 1870 roku Hofmann stwierdził tworzenie kompleksów otrzymanego tritianu z jonami Hg(II), Ag(I) i Pt(II) [43]. Pierwsze dane krystalograficzne kompleksów tritianu z jonami Ag(I) i Hg(II) pochodzą z danych proszkowych [44]. Pełne struktury kompleksów tritianu z jonami Ag(I) [45] oraz z jonami Cu(II) [46] wykazały, że w związkach tych cząsteczka tego liganda występuje w konformacji krzesłowej, podobnie jak w strukturze wyjściowej tego liganda [47, 48]. W kompleksach srebra z tritianem wszystkie atomy siarki uczestniczą w tworzeniu wiązań z jonami srebra, natomiast w kompleksach z miedzią tylko dwa atomy siarki są „wykorzystywane” do tego celu. Za pomocą analizy elementarnej i metodami spektroskopowymi potwierdzono tworzenie kompleksów tritianu z czterochlorkiem tytanu [49], czterochlorkiem i czterobromkiem cyny, pięciochlorkiem antymonu, pięciochlorkiem talu i trójchlorkiem złota [50].

Dla dwóch kolejnych przedstawicieli tej grupy cyklicznych tiaeterów ( $n=4$  i  $5$ ) opisane zostały tylko ich kompleksy z czterochlorkiem tytanu [49]. Dla innych związków, o większej liczbie  $n$  nie ma doniesień literaturowych dotyczących ich zdolności tworzenia związków kompleksowych.

1,4-Ditian należący do drugiej grupy opisywanych związków tworzy z jonami metali trwale kompleksy. Już w 1863 roku zostały opisane kompleksy tego związku z solami HgCl, HgBr, HgI, PtCl<sub>2</sub>, AuCl<sub>3</sub> i AgNO<sub>3</sub> [13].

1,4,7-Tritiacyklononan tworzy kompleksy z wieloma metalami. Jest najczęściej spotykanym w literaturze związkiem-ligandem należącym do tej grupy cyklicznych tiaterów. Tworzy on kompleksy oktaedryczne z Ni(II), Cu(II) i Co(II), w których dwie cząsteczki makrocykla zawierające po trzy atomy donorowe siarki otaczają centralny jon metalu jak w kanapce [51], z Ni(III) oktaedryczny kompleks, którego geometria jest zgodna z konfiguracją  $3d^7$  niklu(III) [52], kompleksy kationowe z Rh(III), Pt(II) i Pd(II) [53, 54], obojętne z Pd(II) [55]. Tworzy również ciekawe kompleksy z molibdenem [35]. Z jonami złota: Au(I), Au(II) i Au(III) 1,4,7-tritiacyklononan tworzy trzy kompleksy. W każdym z tych kompleksów występują po dwa ligandy, z których w kompleksie Au(I) cztery atomy siarki są donorami elektronów (trzy z jednej cząsteczki ligandu i jeden z drugiej), w kompleksie Au(II) wszystkie atomy siarki są donorami elektronów, a w kompleksie Au(III) tylko cztery atomy siarki, po dwa z każdej cząsteczki są donorami elektronów [56]. Jony Ag(I) tworzą z tym ligandem sześciokoordynacyjne kompleksy typu kanapkowego, gdy anionem jest  $CF_3SO_3^-$ , natomiast w przypadku anionu  $Cl^-$  powstaje cztero-koordynacyjny, tetraedryczny kompleks [57]. Kompleksy typu kanapkowego tworzą również jony Rh(II) [58]. Ru(II) tworzy z  $[9]aneS_3$  kompleksy nazwane przez autorów pół-kanapkowymi [59].

1,4,7,10-Tetratiacyklodekan tworzy z jonami Ni(II) kompleks w stosunku ligand-metal 3:2, w którym jeden z ligandów współkoordynuje dwa atomy niklu – tworzące dwa niezależne oktaedryczne układy. Wynik taki autorzy podają na podstawie badań spektroskopowych, nie potwierdzony badaniami krystalograficznymi [17]. Omawiany związek tworzy również kompleks z Rh(III), w którym wszystkie atomy siarki liganda uczestniczą w tworzeniu kompleksu o budowie piramidy z kwadratową podstawą [53]. Potwierdzono tworzenie kompleksu sześciokoordynacyjnego z Cr(III) analizą elementarną i metodami spektroskopowymi [59].

1,4,7,10,13-Pentatiacyklopentadekan posiada już wystarczająco dużą przestrzeń wewnątrz układu makrocyklicznego, aby stać się samodzielnym ligandem dla jonów metali. W taki właśnie sposób tworzy on kompleksy z jonami Cu(I) i Cu(II), które zostały opisane w [40]. W przypadku Cu(I) tylko cztery atomy donorowe siarki cyklicznego tiateru uczestniczą w tworzeniu kompleksu (autorzy twierdzą, że taka budowa kompleksu jest odpowiedzialna za wewnętrzny transfer elektronów i może być dobrym modelem biologicznych układów zawierających atomy miedzi), natomiast w przypadku Cu(II) wszystkie atomy siarki uczestniczą w tworzeniu kwadratowo-piramidalnego kompleksu. Zostały również opisane kompleksy tego tiateru z jonami Cr(III) i V(III). Badania krystalograficzne

kompleksu Cr(III) wykazały, że tylko trzy sąsiednie atomy siarki uczestniczą w tworzeniu struktury kompleksu [60].

1,4,7,10,13,16-Heksatiacyklooktadekan pojawia się najczęściej w literaturze jako ligand w kompleksach z wieloma jonami metali. Doniesienia dotyczące kompleksów z jonami Mo (VI), (V) i (IV), W(V), Fe(II), Ru(II), Co(II), Ni(II), Rh(III), Ir(III), Pd(II), Pt(II), Cu(II) i Cu(I) można znaleźć w [25, 61]. Kompleks Ag(I) z anionem Br<sup>-</sup> krystalizuje w postaci koordynacyjnego polimeru, w którym atomy srebra są koordynowane przez dwa atomy siarki jednego pierścienia tiaeterowego i jeden z kolejnego pierścienia [57].

W literaturze stosunkowo niewiele (jak na ich ilość!) jest danych dotyczących kompleksów z cyklicznymi ligandami oksataieterów.

Brak jest doniesień literaturowych na temat tworzenia kompleksów przez oksataieter **A1**, natomiast **A2** jest często spotykany w literaturze, jako ligand tworzący kompleksy z różnymi jonami, np. Cu(I), Ag(I), Pd(II), Co(II), Ni(II) [62 - 64] czy Sb(III) [65]. Z jonami złota na różnych stopniach utlenienia dwie cząsteczki **A2** tworzą kompleksy, w których tylko atomy siarki są donorami elektronów. W przypadku Au<sup>1+</sup> powstaje tetraedryczny kompleks, natomiast w przypadku Au<sup>2+</sup> i Au<sup>3+</sup> powstają identyczne płasko-kwadratowe kompleksy [56]. Z jonami Cu(II) i Ni(II), których kompleksy też zawierają po dwie cząsteczki **A2**, wszystkie heteroatomy makrocykli (O i S) uczestniczą w tworzeniu oktaedrycznych kompleksów [66].

Nie ma żadnych doniesień związanych z kompleksami eterów **B1 – B4**, (jakkolwiek jest publikacja opisująca zdolności kompleksujące związku **B3** w procesie ekstrakcji jonów różnych metali, jednak bez potwierdzenia budowy tych kompleksów [67]) podobnie jak z kompleksami eterów należących do grupy **C**: **C1**, **C2** i **C6**.

Ligand **C3** tworzy kompleksy z jonami Cu(I) [59], **C4** z jonami Cr(III) i V(III) [60], Sb(III) [65], wapnia i strontu [68] oraz Ag(I) [69]. Z antymonem ligand ten tworzy dwa różne kompleksy. W jednym kompleksie, wszystkie atomy donorowe biorą udział w tworzeniu wiązań koordynacyjnych z jednym atomem antymonu, w drugim natomiast, tylko jeden atom donorowy (S) bierze udział w tworzeniu takiego wiązania z jednym atomem antymonu (drugi atom siarki bierze udział w tworzeniu takiego wiązania z kolejnym atomem antymonu) [66]. Tworzy się w ten sposób przestrzenna sieć wzajemnych połączeń metalu z makrocyklem („polimer koordynacyjny”).

Oksataieter **C5** jako ligand został wykorzystany przy określaniu stałych fizykochemicznych jego kompleksów z jonami Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> i Ag<sup>+</sup> za pomocą miareczkowania potencjometrycznego w acetonitrylu. Udało się określić parametry termodynamiczne i stałą trwałości tylko dla dwóch ostatnich jonów dla

tego ligandu (z pozostałymi jonami nie tworzył on kompleksów, lub stała ich trwałości jest za niska w tych warunkach pomiarowych) [70]. Oksatiaeter **C5**, podobnie jak **B3** został wymieniony w publikacji o ekstrakcji jonów metali z roztworów [67]. Autorzy stwierdzili preferowanie ekstrakcji jonów  $\text{Ca}^{2+}$  ze środowiska wodnego do fazy organicznej ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lub  $\text{CHCl}_3$ ) w porównaniu do innych jonów np.:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ . Wydajność ekstrakcji poszczególnych jonów zależała również od rodzaju organicznego rozpuszczalnika użytego w eksperymencie.

Największą grupą kompleksów opisaną w literaturze jest grupa **D**, czyli związki typu 18-korona-6. Jest to niewątpliwy wpływ tego związku – bardzo popularnego i często używanego w różnych syntezach i w różnym charakterze - na zainteresowanie jego analogami siarkowymi czy azotowymi.

Cykliczny oksatiaeter **D1**, podobnie jak jego sześciotlenowy analog 18-korona-6 tworzy najchętniej kompleksy z jonami alkalicznymi i jonem  $\text{Ag(I)}$ . Zostały wyznaczone dla niego struktury krystalograficzne kompleksów tiocyjanianów sodu [71], potasu [72] i rubidu [73] oraz azotanu srebra [74]. Dla kompleksów tych zostały wyznaczone stałe termodynamiczne  $\text{LogK}$ ,  $\Delta\text{H}$ ,  $\text{T}\Delta\text{S}$  [75]. W pracy tej stwierdzono, że wraz ze zmianą jednego atomu tlenu na atom siarki w makrocyklu zmniejsza się trwałość kompleksów sodu, potasu i rubidu, natomiast zwiększa się trwałość kompleksów jonów srebra. Zmniejszenie stabilności kompleksów jonów alkalicznych autorzy tłumaczą niższą elektroujemnością atomów siarki, większym rozmiarem cyklu cząsteczki (związanym z różnicami w długościach wiązań C-O i C-S) i różnicami w kątach występujących w cząsteczkach ligandów.

Dla liganda **D2**, podobnie jak dla ligandów: **D7**, **D8**, **D9** i **D11**, brak jest doniesień literaturowych na temat tworzenia przez te oksatiaetery cykliczne kompleksów z jonami metali.

**D3** jako ligand został zastosowany przy otrzymywaniu polimerycznego, koordynacyjnego kompleksu miedzi(I) i potasu, w którym jony potasu kompleksowane przez dwie cząsteczki 1,7-ditia[18-korona-6] są otoczone jakby siatką, której „oczka” tworzą struktury zbudowane z jonów  $\text{Cu(I)}$  i  $\text{CN}^-$  [76]. Podobnie kompleksy, które powstały w reakcji  $\text{CuI}$  lub  $\text{CuSCN}$  z **D3**, w acetonitrylu tworzą polimeryczne łańcuchy, w których cząsteczki makrocykla są połączone mostkami  $(\text{CuI})_2$  lub  $(\text{CuSCN})_2$  [77]. W tej samej publikacji autorzy opisali polimeryczne kompleksy z udziałem cząsteczek **C3**, które dodatkowo kompleksowały jony cezu, potasu lub jodu. Ciekawostką dla polimerycznego kompleksu utworzonego z  $\text{CuI}$  jest zjawisko „chłonięcia” jonów cezu przez ten kompleks, a braku tego zjawiska dla jonów potasu.

**D4** jest najczęściej spotykanym w literaturze oksatiaeterem wykorzystywanym jako ligand. Jest to pewnie wynik jego łatwiejszej dostępności (dostępny



komercyjnie) i symetrycznego charakteru. **D4** tworzy kompleksy z wieloma jonami metali, których struktury zostały potwierdzone metodami spektralnymi, analitycznymi lub krystalograficznymi. Jedną z pierwszych publikacji opisuje kompleksy jonów lantanowców(III) z tym makrocyclem. Otrzymano kompleksy z lantanem, cerem, praeodymem, neodymem, samarem, europem, hafnem i iterbem. Wszystkie te połączenia były kompleksami typu  $LaL^1$  ( $L^1 = \mathbf{D4}$ ) [78]. Większość publikacji dotyczy jednak bardzo ciekawych układów polimerycznych (polimerów koordynacyjnych), w których uczestniczą jony  $Cu(I)$  i  $Hg(II)$  z mostkami utworzonymi przez jony jodkowe, cyjankowe lub tiocyjankowe [79-83]. Sieci te mogą być dodatkowo „wypełnione” jonami sodu, potasu, rubidu, cezu i baru. Jony te mogą być wprowadzane do utworzonej „sieci” z roztworów wodnych bez zmiany struktury samego polimeru. Jest to możliwe, ponieważ jony tworzące sieć polimeryczną nie są kompleksowane centralnie przez układy makrocycliczne, tylko zewnętrznie poprzez atomy siarki, a przestrzeń wewnątrz-makrocycliczna jest pusta. Autorzy sugerują, że tego typu polimery koordynacyjne mogą mieć zastosowanie do separacji jonów metali alkalicznych lub innych jonów. Pseudo-koordynacyjny polimer utworzony z mieszaniny soli  $HgI_2$  i  $CdI_2$  i **D4** posiada podobną budowę do opisanych powyżej kompleksów: mostki pomiędzy cząsteczkami makrocyclicznymi są utworzone przez atomy  $Hg(II)$  i jodu, natomiast wewnątrz eteru koronowego jest umieszczony atom kadmu, koordynowany atomami tlenu cząsteczki liganda [84]. Różnice w tworzeniu kompleksów z różnymi jonami metali (Ca, Co, Cu, Zn, Cd, Hg i Pb) w zależności od anionów towarzyszących im zostały przedstawione w [85, 86]. Próby otrzymania kompleksu cyny (z  $Sn(BF_4)_2$ ) z **D4** w acetonitrylu lub metanolu w obecności wody były nieudane, jakkolwiek z jednej reakcji autorzy otrzymali kryształy, których struktura była zaskakująca – w kompleksie znajdowała się cząsteczka 1,2-etanodiolu, który mógł powstać tylko z rozkładu tiaeteru koronowego [87]. Inne produkty tego rozpadu nie zostały jednak zidentyfikowane. Wapń i stront tworzą kompleksy ośmio- lub dziewięćko-koordynacyjne z **D4**, w których uczestniczą wszystkie atomy donorowe makrocycła [65].

W kompleksie **D4** z  $Sb(III)$  z różnymi anionami powstają kationy, zawierające jedną jednostkę makrocycła, z której wszystkie atomy donorowe uczestniczą w koordynacji jonu centralnego [65].

Oksatioeter **D5** tworzy kompleksy z jonami  $Cr(III)$  i  $V(III)$ , które zostały potwierdzone analizą elementarną i badaniami spektroskopowymi (UV-Vis) [60]. Z otrzymanych wyników autorzy wnioskują, że w tych kompleksach preferowane są atomy siarki jako atomy koordynacyjne. Jest to jedyne doniesienie na temat tworzenia kompleksów przez ten związek.

Kompleksy oksatioeteru **D6** są reprezentowane przez jeden, bimetaliczny kompleks miedziowo-potasowy [82]. Jon potasu jest koordynowany przez wszystkie atomy donorowe oksatioeteru, jednocześnie wszystkie atomy siarki koordynują atomy miedzi z anionów  $(\text{Cu}_3\text{I}_4)^-$  tworząc duży, 30-członowy pierścień, który poprzez atomy potasu jest połączony z innymi pierścieniami tworząc w efekcie trójwymiarową strukturę.

Ostatni z tej serii oksatioeterów **D10**, którego kompleksy można znaleźć w literaturze jest reprezentowany przez kompleks z europem, który został scharakteryzowany tylko analizą elementarną i metodami spektroskopowymi (IR i UV-Vis) [78] oraz kompleksy z Co(II) i Ni(II) [66]. Struktura kompleksu z Ni(II) została potwierdzona badaniami krystalograficznymi. Atom niklu jest otoczony cząsteczką ligandu. Wszystkie atomy donorowe są skierowane w stronę atomu centralnego, tworząc oktaedryczną strukturę kompleksu. W odróżnieniu od symetrycznego ligandu **D4**, na temat tego ligandu jest bardzo mało doniesień w literaturze.

W roku 1990 została opublikowana przez Blake i Schrödera praca zbiorcza, która zawierała najważniejsze doniesienia do roku 1989 dotyczące tiaeterów koronowych i ich kompleksów z wieloma jonami metali [61]. Autorzy skupili swoją uwagę głównie na „prostych” tiaeterach zawierających: 9, 12, 14, 16, 18, 24 i 28 atomów w pierścieniu makrocykla, a szczególnie na strukturach krystalograficznych tych związków (jeżeli występowały one w stanie stałym) oraz kompleksów tych tiaeterów z jonami metali: Al, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Pb i Nb.

W tym samym roku ukazał się artykuł Coopera i Rawle w 72 woluminie *Structure and bonding* wydawnictwa Springer, który zawierał również podobne doniesienia dotyczące cyklicznych tiaeterów [88]. Kolejne prace zawierające przeglądy literaturowe dotyczące kompleksów m.in. oksatioeterów koronowych zostały opublikowane w 2012 roku [89], oraz w roku 2013 [90]. W przeglądowych pracach [91, 92] zamieszczono również dane na temat kompleksów z prostymi tioeterami **A1**, **A2**, **D4** i **D10**. Większość doniesień w tych pracach była poświęcona innym eterom koronowym, których ilość i różnorodność jest ogromna.

Kończąc przegląd literaturowych doniesień na temat tia i oksatioeterów cyklicznych, w ich najprostszych postaciach należy wspomnieć o ewentualnych ich zastosowaniach. Dzisiaj tego typu informacje mają podstawowy wpływ na rozwój jakiegokolwiek tematyki związanej z badaniem właściwości związków i ich otrzymywaniem, co również daje się dostrzec w przypadku opisywanych tutaj związków. Były próby użycia tych związków związane z ich zdolnością kompleksowania jonów różnych metali (co wydaje się oczywistym!) i potencjalnego zastosowania ich w analizie chemicznej śladowych ilości metali

występujących w wodzie [93, 94]. Szczególnie interesujące wyniki zostały osiągnięte przy zastosowaniu techniki separacji jonów w fazie stałej (solid phase extraction – SPE), do której zostały przyłączone (fizycznie lub chemicznie) cykliczne tiaetery [94]. Wykorzystując tą technikę najlepsze wyniki otrzymano dla separacji śladowych ilości jonów  $\text{Ag}^+$  z roztworów wodnych. Polimetylowanie tiaeterów koronowych prowadzi do otrzymania polikationowych układów, które mogą być wykorzystane do „wyłapywania” anionów poprzez elektrostatyczne oddziaływanie z nimi [95]. Podejmowano próby wykorzystania tych związków w procesach fotograficznych [29]. Kompleksy Ni(II), Cu(II), Co(II) oraz Fe(II) z 1,4,7-tritacyklononanem były testowane w procesach upłynnienia węgla [96]. Tiaetery koronowe osadzone na fulerenach [97] czy na powierzchni złota [98 - 100] były otrzymane i badane jako potencjalnie nowe materiały hybrydowe, biosensory, chemiczne sensory, jako materiały wykorzystywane w mikroelektronice i w wielu innych zastosowaniach. Nie należy również pominąć prób zastosowania tych związków w medycynie, co zostało przedstawione m.in. w pracach [101-104]. Były czynione próby zastosowania tych związków do określenia stężenia jonów miedzi, cynku i kadmu w komórkach raka wątroby [HepG2], ich toksyczności i możliwości zastosowania w ogólnej detoksykacji związanej z tymi jonami [101, 102]. Kompleksy 1,4,7-tritacyklononanu z rodem(III) okazały się być obiecującym środkiem cytostatycznym w walce z rakiem piersi lub okrężnicy [103]. Ten sam tiaeter jako ligand w kompleksach z rodem(III) i irydem(III) może być zastosowany w fototerapii lub fotodiagnostyce [104].

### UWAGI KOŃCOWE

Na pewno nie zostały przytoczone tutaj wszystkie publikacje dotyczące tych związków, co można zauważyć np. przeglądając przytoczone w tych wiadomościach odnośniki literaturowe. Opublikowano także wiele prac na temat tiaeterów koronowych zawierających przyłączone różne układy aromatyczne, oraz na temat tiaeterów będących fragmentami innych molekuł, a które to artykuły nie zostały w tym opracowaniu omówione. Mamy jednak nadzieję, że ten krótki artykuł przybliży czytelnikowi tę grupę mało popularnych, ale ciekawych związków organicznych.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] C.J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 1967, **89**, 2495.
- [2] C.J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 1967, **89**, 7017.
- [3] E. Block, E.R. Corey, R.E. Penn, T.L. Renken, P.F. Sherwin, J. Am. Chem. Soc., 1976, **98**, 5715.
- [4] A.W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm., 1868, **145**, 357.
- [5] M. Schmidt, K. Blaettner, Angew. Chem., 1959, **71**, 407.
- [6] M. Schmidt, K. Blaettner, P. Kochendörfer, H. Ruf, Z. Naturforsch., 1966, **21b**, 622.

- [7] G.W. Frank, P.J. Degen, *Acta Cryst.*, 1973, **B29**, 1815.
- [8] M. Russo, L. Mortillaro, L. Credali, C. de Checchi, *Polymer Lett.*, 1965, **3**, 455.
- [9] E. Weissflog, *Phosphorus and Sulfur*, 1982, **12**, 141.
- [10] V.R. Akhmetova, R.R. Khairullina, I.S. Bushmarinov, T.V. Tyumkina, V.M. Yanybi, *ARKIVOC*, **2011**, 149.
- [11] L. Mortillaro, M. Russo, L. Credali, C. de Checchi, *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, 428.
- [12] V.R. Akhmetova, E.B. Rakhimova, A.B. Minnebaev, R.V. Kunakova, N.F. Galimzyanov. *Russ. J. Org. Chem.*, 2012, **48**, 202.
- [13] A. Husemann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1863, **126**, 269.
- [14] D. Gerber, P. Chongsawangvirod, A.K. Leung, L.A. Ochrymowycz, *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 2644
- [15] W. Mansfeld, *Chem. Ber.*, 1886, **19**, 696.
- [16] P.C. Rây, *J. Chem. Soc.*, **1920**, 1090.
- [17] W. Rosen, D.H. Busch, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 262.
- [18] L.A. Ochrymowicz, C-P. Mak, J.D. Michna, 1974, **39**, 2079.
- [19] J.R. Meadow, E.E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2177.
- [20] J.J.H. Edema, J. Buter, R.M. Kellogg, *Tetrahedron*, 1994, **50**, 2095.
- [21] H.T. Clarke, *J. Chem. Soc.*, 1912, **101**, 1788.
- [22] J.S. Bradshaw, J.Y. Hui, B.L. Haymore, J.J. Christensen, R.M. Izatt, *J. Heterocycl. Chem.*, 1973, **10**, 1.
- [23] J.S. Bradshaw, J.Y. Hui, Y. Chan, B.L. Haymore, R.M. Izatt, J.J. Christensen, *J. Heterocycl. Chem.*, 1974, **11**, 45.
- [24] J.R. Dann, P.P. Chiesa, J.W. Gates, Jr., *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 1991.
- [25] D.St.C. Black, I.A. McLean, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 3961.
- [26] J. Buter, R.M. Kellogg, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 4481.
- [27] M. Heller, W.S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, **630**, 1191.
- [28] Photographic elements and composition containing cyclic thioethers; Eastman Kodak Co., EP216973, 1987, A1.
- [29] C.J. Pedersen, *J. Org. Chem.*, 1971, **36**, 254.
- [30] C.M. Lucas, L. Shuang, M.J. Newlands, J-P. Charland, E.J. Gabe, *Can. J. Chem.*, 1988, **66**, 1506.
- [31] C.M. Lucas, L. Shuang, M.J. Newlands, J-P. Charland, E.J. Gabe, *Can. J. Chem.*, 1989, **67**, 639.
- [32] G.R. Newkome, J.D. Sauer, J.M. Roper, D.C. Hager, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 513.
- [33] V. Meyer, *Chem. Ber.*, 1886, **19**, 3259.
- [34] E. Fromm, H. Jörg, *Chem. Ber.*, 1925, **58**, 304.
- [35] D. Sellmann, L. Zapf, *Angew. Chem.*, 1984, **96**, 799.
- [36] R.E. Wolf, Jr., J.A.R. Hartman, J.M.E. Storey, B.M. Foxman, S.R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 4328.
- [37] R.D. Adams, K. Brosius, O-S. Kwon, *Inorg. Chem. Commun.*, 2001, **4**, 671.
- [38] R.D. Adams, K.M. Brosius, O-S. Kwon, *J. Organometall. Chem.*, 2002, **652**, 51.
- [39] P.W.R. Corfird, C. Ceccarelli, M.D. Glik, I. W-Y. Moy, L.A. Ochrymowycz, D.B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 2399.
- [40] R.E. Wolf, Jr., J.A.R. Hartman, J.M.E. Storey, B.M. Foxman, S.R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 4328.
- [41] V.V. Pavlishchuk, P.E. Strizhak, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1989, **25**, 553.
- [42] J.R. Hartman, R.E. Wolf, B.M. Foxman, S.C. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 131.
- [43] A.W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 1870, **3**, 584.
- [44] J.A.W. Dalziel, T.G. Hewitt, *J. Chem. Soc.*, **1966**, 233.
- [45] R.S. Ashworth, C.K. Prout, A. Domenicano, A. Vaciago, *J. Chem. Soc.(A)*, **1968**, 93.

- [46] J. Shen, J. Pickardt, Z. Naturforsch., 1992, **47b**, 1736.
- [47] N.F. Noerman, E.H. Wiebenga, Z. Krist., 1937, **97**, 323.
- [48] G. Valle, V. Buseti, M. Mammi, G. Carazzolo, Acta Cryst., 1969, **B25**, 1432.
- [49] M. Schmidt, M. Weck, Phosphorus Sulfur, 1985, **25**, 21.
- [50] S.R. Wade, G.R. Willey, Inorg. Chim. Acta, 1983, **72**, 201.
- [51] W.N. Setzer, C.A. Ogle, G.S. Wilson, R.S. Glass, Inorg.Chem., 1983, **22**, 266.
- [52] E. Stephen, D. Huang, J.L. Shaw, A.J. Blake, D. Collison, E.S. Davies, R. Edge, J.A.K. Howard, E.J.L. McInnes, C. Wilson, J. Wolowska, J. McMaster, M. Schröder, Chem. Eur. J., 2011, **17**, 10246.
- [53] G.J. Grant, R.D. Naik, D.E. Janzen, D.A. Benefield, D.G. Van Derveer, Supramolecular Chem., 2010, **22**, 109.
- [54] G.J. Grant, Dalton Trans., 2012, **41**, 8745.
- [55] J.P. Lee, C.L. Keller, A.A. Werlein, D.E. Janzen, D.G. Van Derveer, G.J. Grant, Organometallics, 2012, **31**, 6505.
- [56] D. Huang, X. Zhang, E.J.L. McInnes, J. McMaster, A.J. Blake, E.S. Davies, J. Wolowska, C. Wilson, M. Schröder, Inorg.Chem., 2008, **47**, 9919.
- [57] P.J. Blower, J.A. Clarkson, S.C. Rawle, J.R. Hartman, R.E. Wolf Jr., R. Yagbasan, S.G. Bott, S.R. Cooper, Inorg. Chem., 1989, **28**, 4040.
- [58] S.C. Cooper, S.C. Rawle, R. Yagbasan, D.J. Watkin, J. Am. Chem. Soc., 1991, **113**, 1600.
- [59] C. Landgrafe, W.S. Sheldrick, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1996**, 989.
- [60] C.D. Beard, L. Carr, M.F. Davis, J. Evans, W. Levason, L.D. Norman, G. Reid, M. Webster, Eur. J. Inorg. Chem., **2006**, 4399.
- [61] A.J. Blake, M. Schröder, Adv. Inorg. Chem., 1990, **35**, 1.
- [62] M. Heller, W.S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem., 2004, **630**, 1869.
- [63] C.R. Lucas, W. Liang, D.O. Miller, J.N. Bridson, Inorg. Chem., 1997, **36**, 4508.
- [64] W. Liang, S. Liu, C.R. Lucas, D.O. Miller, Polyhedron, 1998, **17**, 1323.
- [65] P. Farina, W. Levason, G. Reid, Polyhedron, 2013, **55**, 102.
- [66] G.J. Grant, M.W. Jones, K.D. Loveday, D.G. Van Derveer, W.T. Pennington, C.T. Eagle, L.F. Mehne, Inorg. Chim. Acta, 2000, **300-302**, 250.
- [67] B. Çiçek, Ü. Çaltır, Lett. Org. Chem., 2016, **13**, 572.
- [68] P. Farina, W. Levason, G. Reid, Dalton Trans., 2013, **42**, 89.
- [69] A.J. Blake, G. Reid, M. Schröder, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1992**, 1074.
- [70] H.-J. Buschmann, J. Solution Chem., 1988, **17**, 277.
- [71] M.L. Campbell, S.B. Larson, N.K. Dalley, Acta Cryst., 1981, **B37**, 1741.
- [72] M.L. Campbell, S.B. Larson, N.K. Dalley, Acta Cryst., 1981, **B37**, 1744.
- [73] M.L. Campbell, N.K. Dalley, S.H. Simonsen, Acta Cryst., 1981, **B37**, 1747.
- [74] M.L. Campbell, N.K. Dalley, Acta Cryst., 1981, **B37**, 1750.
- [75] M.L. Campbell, N.K. Dalley, R.M. Izatt, J.D. Lamb, Acta Cryst., 1981, **B37**, 1664.
- [76] M. Heller, O. Teichert, W.S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem., 2005, **631**, 709.
- [77] M. Heller, W.S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem., 2003, **629**, 1589.
- [78] M. Ciampolini, C. Mealli, N. Nardi, J.C.S. Dalton Trans., **1980**, 376.
- [79] T. Röttgers, W.S. Sheldrick, J. Solid State Chem., 2000, **152**, 271.
- [80] T. Röttgers, W.S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem., 2001, **627**, 1976.
- [81] T. Röttgers, W.S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem., 2002, **628**, 1305.
- [82] M. Heller, W.S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem., 2004, **630**, 1191.
- [83] M. Heller, Z. Anorg. Allg. Chem., 2006, **632**, 441.
- [84] G.-C. Kang, I.-H. Park, S.S. Lee, Bull. Korean Chem. Soc., 2012, **33**, 3875.
- [85] S. Park, S.Y. Lee, K.-M. Park, S.S. Lee, Acc. Chem. Res., 2012, **45**, 391.
- [86] I.-H. Park, K.-M. Park, S.S. Lee, Dalton Trans., 2010, **39**, 9696.

- [87] C. Beattie, P. Farina, W. Levason, G. Reid, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 15183.
- [88] S.R. Cooper, S.C. Rawle, *Structure and Bonding*, Springer, 1990, **72**.
- [89] W. Levason, G. Reid, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [90] E. Lee, S.Y. Lee, L.F. Lindoy, S.S. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 3125.
- [91] S. Kim, L.F. Lindoy, S.S. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **280**, 176.
- [92] L.R. Gahan, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **311**, 168.
- [93] R.M. Izatt, R.E. Terry, L.D. Hansen, A.G. Avondet, J.S. Bredshaw, N.K. Dalley, T.E. Jensen, J.J. Christensen, B.L. Haymore, *Inorg.Chim.Acta*, 1978, **30**, 1.
- [94] B. Saad, C.C. Chong, A.S. Mohamad Ali, Md F. Bari, I. Ab Rahman, N. Mohamad, M.I. Saleh, *Anal. Chim. Acta*, 2006, **555**, 146.
- [95] K. Hirabayashi, N. Sugano, M. Nakashizuka, T. Yaginuma, T. Shimizu, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2019, **194**, 753.
- [96] N. Hayward, H.H. Shobert, *Energy Fuels*, 1993, **7**, 326.
- [97] T. Tsuchiya, H. Kurihara, K. Sato, T. Wakahara, T. Akasaka, T. Shimizu, N. Kamigata, N. Mizorogi, S. Nagase, *Chem.Comm.*, **2006**, 3585.
- [98] A. Nion, P. Jiang, A. Popoff, D. Fichou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2450.
- [99] X.-P. Liu, K. Dong, Q. Wei, M. Liang, Z.-J. Zhang, P. Jiang, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 81726.
- [100] J. Lan, X.H. Zheng, H. Hao, X.L. Wang, X.Q. Shi, Z. Zeng, *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**, 013702.
- [101] P.W. Smet, T.F. Pauwels, P.J. Dierickx, *Hum. Exp. Toxicol.*, 2002, **21**, 421.
- [102] P.W. Smet, M. Elskens, F. Bolle, P.J. Dierickx, *Hum. Exp. Toxicol.*, 2003, **22**, 89.
- [103] R. Bieda, M. Dobroschke, A. Triller, I. Ott, M. Spehr, R. Gust, A. Prokop, W.S. Sheldrick, *ChemMedChem*, 2010, **5**, 1123.
- [104] J. Kim, A.D. Cardenal, H.J. Greve, W. Chen, H. Vashi, G. Grant, T.V. Albu, *Inorg.Chim.Acta*, 2018, **469**, 484.

Praca wpłynęła do Redakcji 31 marca 2021 r.