

УДК 541(64+183.12)

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ: СВЯЗЫВАНИЕ ИОНОВ, МАЛЫХ МОЛЕКУЛ И ПОЛИМЕРОВ

Барабанов В. А., Давыдова С. Л.

Обзор

Рассматриваются полимерные аналоги широко известных краун-эфиров, криптандов и циклодекстринов. Приводятся различные способы синтеза таких макромолекулярных макроциклических соединений. Обсуждается взаимодействие полимерных краун-эфиров, криптандов (в том числе и ионитов) и их открытцепенных аналогов – полиподандов с катионами, неорганическими и органическими анионами и нейтральными молекулами. Анализируются поликомплексы с участием полимерных краун-эфиров и подандов. Кратко рассматриваются вопросы практического применения макромолекулярных макроциклических соединений и их открытцепных аналогов.

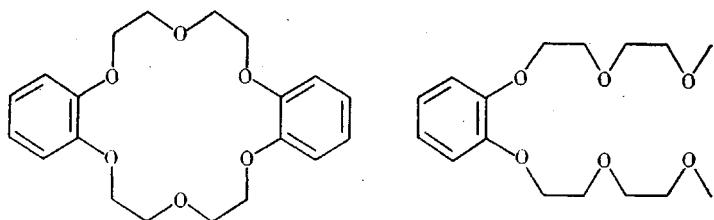
За последние годы химия макроциклических соединений¹ достигла больших успехов. К природным циклодекстринам [2] и мембрено-активным комплексам [3] добавился целый ряд синтетических макроциклов [1, 4–8]. Развитие бионеорганической химии внесло свой вклад в стимулирование роста интереса к таким соединениям в плане моделирования биологически важных систем [9–12]. Обширное семейство макроциклов, являющееся объектом изучения многих химических дисциплин, обладает весьма интересными свойствами, освещенными в ряде обзоров и монографий [1–8, 10, 13]. В основе этих свойств лежит наличие молекулярной полости с размером и формой, обеспечивающими «молекулярное узнавание», что проявляется в селективном образовании соединений включения с ионами и малыми молекулами [14]. У краун-эфиров, криптандов и ациклических ионофоров внутримолекулярная полость является эндополярофильной и экзолипофильной, а у циклодекстринов – наоборот [15]. В этом смысле аналогия между соединениями макроциклов и циклодекстринов, хотя и уместна², но довольно ограниченного свойства: циклодекстринны можно представить как вывернутые наизнанку макроциклические комплексы [3].

В настоящем обзоре рассматриваются способы синтеза, структура, свойства и прикладные аспекты полимерных аналогов циклодекстринов, краун-эфиров, криптандов и подандов. Помимо взаимодействия с ионами и нейтральными молекулами, обсуждаются также полимер-полимерные и тройные полимер-металлические комплексы. Некоторые сведения о полимерных макроциклических соединениях можно найти в опубликованных узкоспециальных обзорах [16–23]. С позиций координационной химии эти соединения отчасти были рассмотрены нами ранее [24].

Некоторые замечания. Краун-эфиры – макромоногидроциклические полиэфиры. Из криптандов, би- и полигидроциклических соединений с любыми гетероатомами ниже обсуждаются лишь макробициклические диаминополиэфиры – так называемые 2-криптанды. Номенклатура ИЮПАК для макроциклов сложна и неудобна. Так, полное название краун-эфира I будет 2,3,11,12-дibenzo-4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадека-2,11-диен, а 2-криптанда III (*a-b-c-1*) – 4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-диазабицикло(8,5,8)-

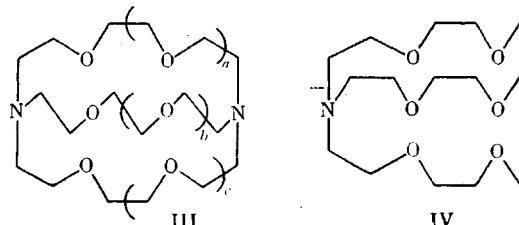
¹ Здесь и далее макроциклическое соединение определяется как циклическое соединение с девятью или более членами, включая все гетероатомы, и с тремя или более связывающими атомами [1].

² В обоих случаях «гость» расположен внутри молекулярной полости «хозяина» и изолирован от внешней среды [3].



I

II



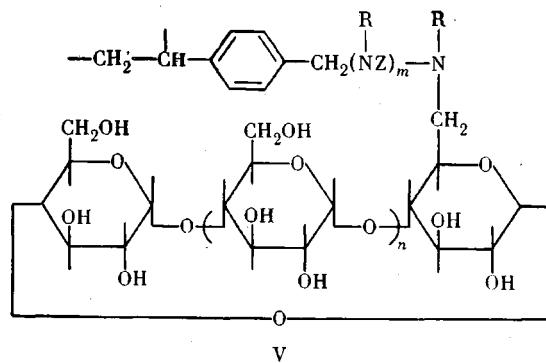
III

IV

тексакозан. Поэтому обычно используют описательные тривиальные названия. Для краун-эфиров указывают число и тип групп заместителей в кольце, общее количество атомов в нем и число атомов кислорода в макроцикле. Например, соединение I называют дибензо-18-краун-6. Для 2-криптандов указывают количество атомов «эфирного» кислорода³. Так, криптанд III (*a*-*b*-*c*-1) обозначают криптанд 222, а сокращенно К 222. Нециклические аналоги краун-эфиров и криптандов в последнее время именуют подандами (соответственно II и IV) [15, 25].

Синтез полимерных макроциклических соединений

Циклодекстрины содержащие макромолекулы⁴ впервые были получены при взаимодействии гептаамино- β -циклодекстрин с гексаметилендиизопианатом [28]. Ряд полимеров был синтезирован по реакции циклодекстринов (ЦД) с би- или полифункциональными реагентами. Так, для хроматографических целей были получены смолы спшиванием α - или β -циклодекстринов эпихлоргидрином [29, 30] и диэпоксипропиоловым эфиrom этиленгликоля [31]. Венгерская фирма «Хиноин» применяла эти агенты в производстве спиртовых материалов, содержащих поливиниловый спирт и β - или γ -циклодекстрин [32]. Привитые к ароматической матрице (полистирол, акрилонитрил-бутадиен-стирольный пластик, дивинилбензол) производные циклодекстрина синтезировали японские авторы [33]; часть звеньев имела следующее строение:



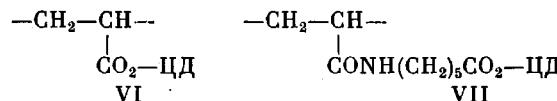
V

где $m=1-10$; $n=4-6$; $R=H$, алкил C_{1-3} ; $Z=$ алкилен C_{1-5} . Циклодекстрины, связанные с сефарозой, были получены Фретбладом [34]. В работах

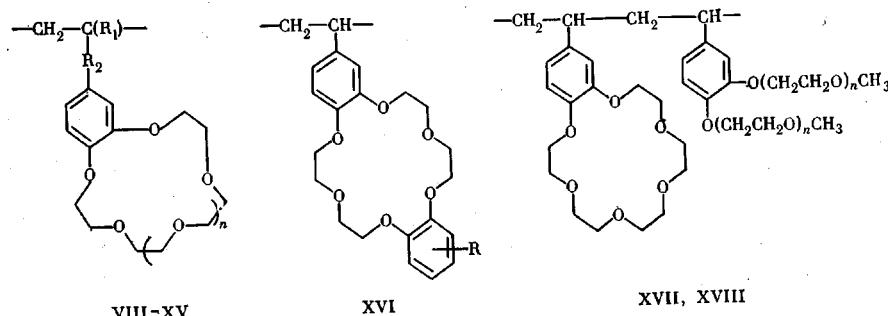
³ К 111, $a=b=c=0$; К 241, $a=b=0$, $c=1$; К 221, $a=0$, $b=c=1$; К 222, $a=b=c=1$; К 322, $a=b=1$, $c=2$; К 332, $a=1$, $b=c=2$; К 333, $a=b=c=2$.

⁴ Этим полимерам посвящены также обзорные работы [26, 27].

фирмы «Мицубиси» [35] спищый сополимер 2-гидроксиэтилметакрилата и глицидилметакрилата использовали для закрепления β -циклодекстринов. Мономерные аддукты ненасыщенных соединений с циклодекстринами полимеризовались под действием ионизирующей радиации [36]. Водорастворимые макромолекулы образуются при связывании циклодекстринов с полизэфирами [37, 38]. Исходя из α -нитрофенилакрилата или его производных и циклодекстрина, Нозакура с сотр. [39, 40] синтезировали монофункциональные мономеры: акрилоил- α -циклодекстрин (α -ЦД-А), акрилоил- β -циклодекстрин (β -ЦД-А), N-акрилил-6-аминокапроил- α -циклодекстрин (α -ЦД-НАК) и N-акрилил-6-аминокапроил- β -циклодекстрин (β -ЦД-НАК). Радикальная полимеризация этих мономеров приводила к водорастворимым полимерам с $M_n = 8000 - 10\,000$; были получены также сополимеры акриламида, акриловой кислоты и N-винилпирролидона. Элементарные звенья синтезированных циклодекстриновых полимеров имели структуру VI (поли- α - или поли- β -ЦД-А) и VII (поли- α - или поли- β -ЦД-НАК)



Поликраун-эфиры. Первые полимеризационные макромолекулы с $M_n = 18\,000 - 119\,000$ и температурой размягчения $75 - 128^\circ$ были получены школой Смida [41-43]. Исходя из винильных производных краун-эфиров в присутствии радикальных или анионных ⁵ инициаторов были синтезированы поливинилбензо-15-краун-5 ($R_1=H$, R_2 отсутствует, $n=1$) (VIII), поливинилбензо-18-краун-6 ($R_1=H$, R_2 отсутствует, $n=2$) (IX) и поливинилбензо-18-краун-6 ($R=H$, CH_3) (XVI).

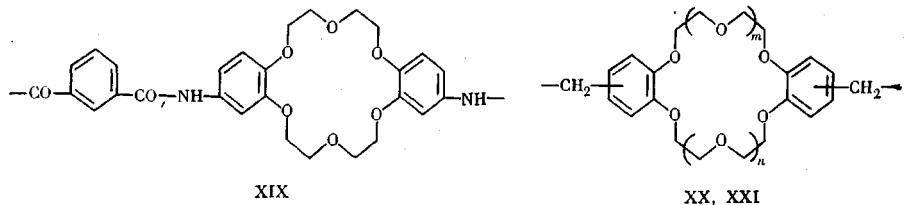


Этой школой получены и статистические сополимеры винильных производных краун-эфиров со стиролом в условиях радикальной полимеризации [44], а также блок-сополимеры анионной полимеризацией со стиролом, винилпиридином, этиленоксидом или метилметакрилатом в качестве сомономера. Позднее Смид с сотр. [45] синтезировали поликраунакрилаты и поликраунметакрилаты X и XI ($R_1=H$ и CH_3 соответственно, $R_2=CO-O-CH_2-$, $n=1$). Японские авторы [46] сообщили о радикальной полимеризации акрилоиламинобензокраун-эфиров и получении полиакрилоиламинобензо-15-краун-5 ($R_1=H$, $R_2=-CONH-$, $n=1$) (XII) и полиакрилоиламинобензо-18-краун-6 ($R_1=H$, $R_2=-CONH-$, $n=2$) (XIII). Синтез полиметакриламидных производных 15-краун-5 и 18-краун-6 XIV и XV ($R_1=CH_3$, $R_2=-CONH-$, $n=1$ и 2 соответственно) был описан в работе [47]. Недавно Смид с сотр. [48] получили статистические (1 : 1) сополимеры винилбензо-18-краун-6 с винилбензоглимами (XVII, $n=2$; XVIII, $n=3$).

Поликонденсационный способ получения поликраун-эфиров использован в работе [49] (исходя из диаминопроизводных дibenzo-18-краун-6 (I) и хлорангидридов изо- и терефталевой кислот). Синтез подобных полиамидов был описан также в работах [50, 51] из диаминодibenzo-18-краун-6 с изофталоилхлоридом (XIX). Целый ряд спищих поликраун-эфиров по-

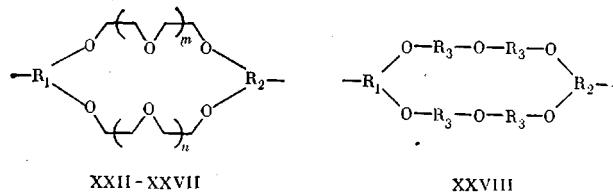
⁵ Анионная полимеризация, по мнению авторов, не вызывает никакой необычной регулярности строения полимерной цепи.

лучен школой Блазиуса [52–56]. В 1974 г. ими описаны два ионита, полученные конденсацией краун-эфира I и дибензо-24-краун-8 с формальдегидом XX ($m=n=1$) и XXI ($m=n=2$) соответственно [52].

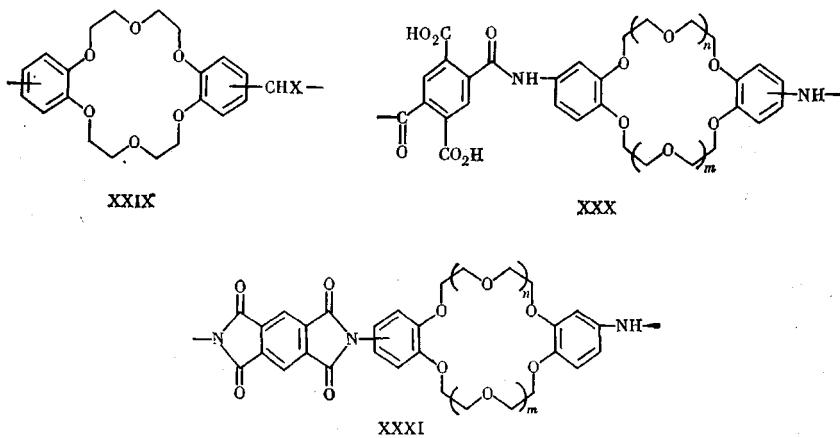


Почти в это же время Платэ с сотр. [57, 58] сообщили о синтезе и свойствах продукта конденсации краун-эфира I с формальдегидом, состоявшего из растворимой олигомерной и нерастворимой смешанной фракций.

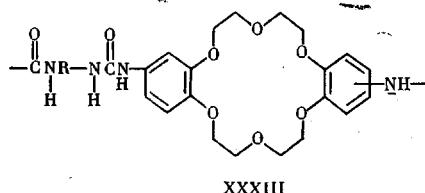
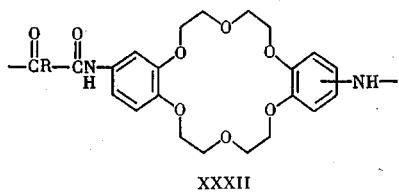
Школой Базиуса получено большое число ионитов с анкерными краун-эфирными группировками конденсацией монобензо-, дибензо- и динафто-производных соответствующих низкомолекулярных макроциклических соединений с формальдегидом и с формальдегидом и фенолом, например соединения XXII–XXIV, где $R_1=R_2=-CH_2C_6H_3-$: полидibenzo-14-краун-4 ($m=n=0$) (XXII); полидibenzo-21-краун-7 ($m=2, n=1$) (XXIII), полидibenzo-30-краун-10 ($m=n=3$) (XXIV); XXV–XXVI, где $R_1=-CH_2C_6H_3\cdot(OH)CH_2C_6H_3-$, $R_2=-(CH_2)_2-$: полибензо-15-краун-5 ($m=0, n=1$) (XXV), полибензо-18-краун-6 ($m=n=1$) (XXVI); полидинафто-18-краун-6 ($m=n=1, R_1=R_2=-CH_2-\text{}-$) (XXVII) и соединение XXVIII, где $R_1=R_2=-CH_2C_6H_3-, R_3=-(CH_2)_4-$.



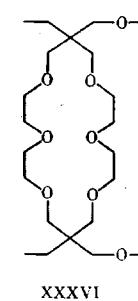
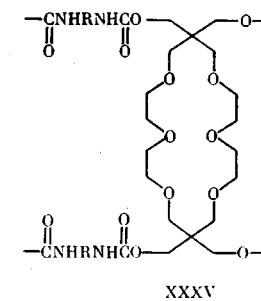
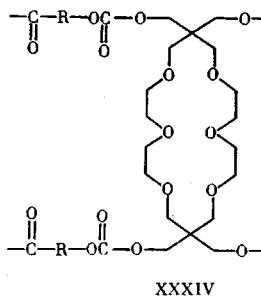
Поликонденсация краун-эфира I с глиоксиловой кислотой, хлоралем и бромалем приводила к полимерам со структурой XXIX ($X=COOH$, CCl_3 , CBr_3) [59]. Диаминопроизводные дифенокраун-эфиров легко реагировали с дихлоридами и диангидридами дикислот, давая полиимидаe, полiamиды, полiamидоимиды, полиэфиримиды (XXX ($m=0-3$, $n=1-3$), XXXI ($m=-0-3$, $n=1-3$), XXXII и XXXIII) [60, 61]⁶.



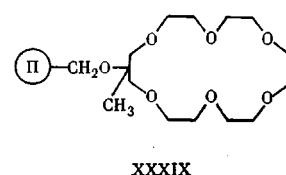
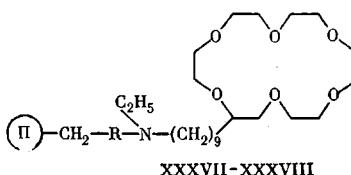
⁶ Недавно синтезированы полиимиды из дibenзо-24-краун-8 [62].



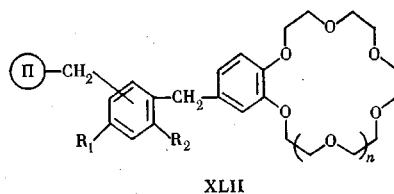
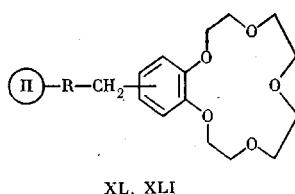
Получение эпоксидных смол на основе краун-эфиров описано в работах японских авторов [63, 64]. Полиэфиры и полиуретаны были синтезированы поликонденсацией исходя из низкомолекулярных макроциклических соединений со спирооксетановыми группами XXXIV–XXXVI [65].



Полимераналогичные превращения в макромолекулах также используют для синтеза поликраун-эфиров. Так, в работах [66, 67] описаны иммобилизация на полистирольной матрице 18-краун-6 и получение полимеров с 5–33% замещения бензольных ядер XXXVII (R отсутствует) и XXXVIII (R=–NHCO(CH₂)₁₀–).

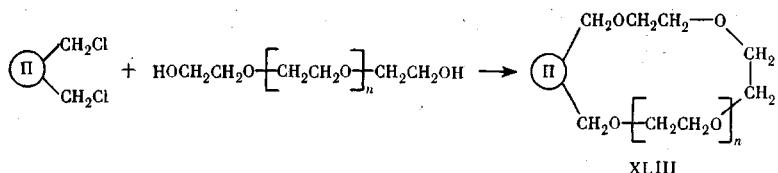


Реакция полимераналогичных превращений осложняется из-за побочных процессов. Последние применительно к синтезу полимакроциклов по реакции аминоалкилированных краун-эфиров или криптантов с хлорметилированным полистиролом рассматривает Реген с сотр. [22, 68, 69]. Гибкость каркаса и наличие определенной доли соседних групп ClCH₂— делают весьма вероятным присутствие в продуктах реакции даже небольших количеств групп аммония. Синтез еще одного полимера (XXXIX) с иммобилизованными краун-эфирами описан в работе [70]. Блазиус с сотр. [54, 71] получили иониты XL (R—отсутствует), XLI (R=CH₂O–) и XLII.



«Полимерные псевдокраун-эфиры»⁷ синтезированы по реакции между хлорметилированным стиролдивинилбензольным сополимером и полиалкиленгликолями ($n=3-14$) XLIII [72, 73].

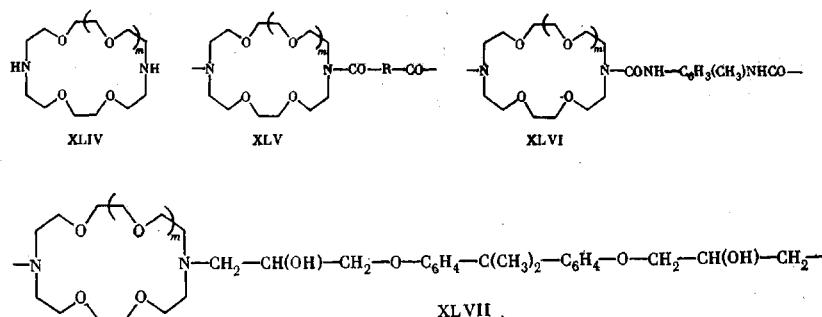
⁷ Авторы дали такое название полимерам, чтобы подчеркнуть их отличие от других макромолекулярных краун-эфиров [73].



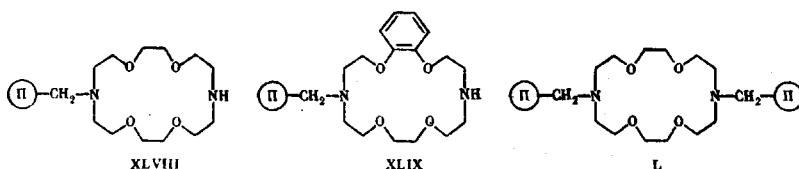
Подобным способом был получен полимер с краун-эфирными и пираминовыми группировками [74]. Известны работы по иммобилизации макроциклов на окиси алюминия, силикагеле, кизельгуре, стекловате, диатомовом грунте, силохроме и т. п. [64, 75–80].

Интересны работы Крема по проблемам комплексообразования по типу «хозяин – гость» или структурного соответствия при взаимодействии [81, 82]. Например, был предложен способ получения асимметрических краун-эфиров, связанных ковалентно со стиролдивинилбензольной матрицей; макроциклы имеют (*RR*)- или (*SS*)-конфигурации [83].

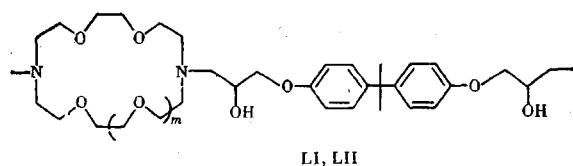
Полимеры, содержащие диазаполиоксамакроциклы⁸, были получены и исследованы в 1975 г. школой Лена [84]. На основе макроциклических диаминов XLIV и дихлорангидридов дикарбоновых кислот (себациновой и терефталевой), 2,4-толуилендизоцианатов и диглицидиловых эфиров дифенилолпропана синтезированы соответствующие полиамиды XLV (R=—(CH₂)₈—, —C₆H₄—, m=0, 1), полиуретаны XLVI и эпоксидные смолы XLVII



Блазиус и сотр. [55, 71], исходя из спиртового дивинилбензолом хлорметилированного полистирола и низкомолекулярных макроциклов, получили следующие полимерные диазаполиоксамакроциклы XLVIII–L:

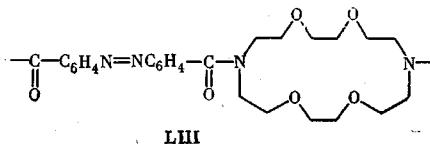


Эпоксидные полимеры L_I (m=0) и L_{II} (m=1) с диазакраун-эфирами приготовлены конденсацией 1,4,10-триокса-7,13-диазациклопентадекана или 1,7,10,16-тетраокса-4,13-диазациклоктадекана с бисфенолом А (M-5000) [85]

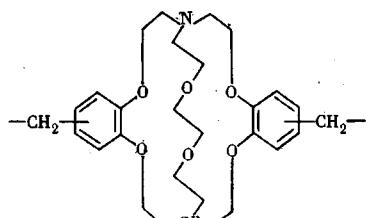


⁸ Иногда такие соединения относят к криптандам.

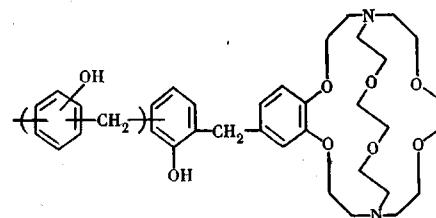
Полиакриламидные гели, содержащие диазаполиоксамакроциклы, синтезированы в работе [86]. Недавно японские авторы получили светочувствительный полимер LIII [87].⁹



Полимерные криптанды. Два таких ионита были синтезированы Бла-зиусом и сотр. [54, 55, 71] в сернокислой среде исходя из соответствующих криптандов и фенола с формальдегидом или формальдегида с муравьиной кислотой.

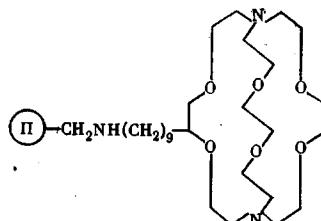


LIV

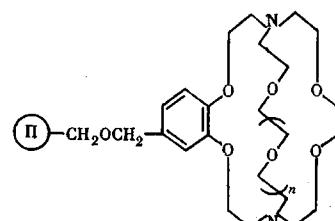


LV

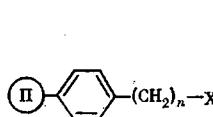
Криптанд 222 был иммобилизован на полистирольной матрице, что описано в работах [66] LVI и [88] (LVII, где $n=0$ и LVIII, где $n=1$). Присутствие гидроксиметильной группы способствует легкой функционализации макроциклов. Так получен ряд полимеров с различной длиной соединительной «ножки», в том числе поликриптанды LX (n=1, X=K 222) и LX (n=6, X=K 222) [89]. Подобным образом были синтезированы полимеры LXI (n=1) и LXII (n=2), звенья которых содержали криптанды 222 и 221 [89, 90].



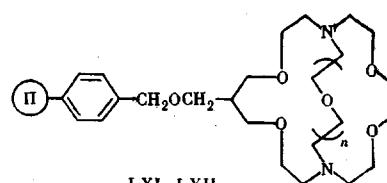
LVI



LVII, LVIII



LIX, LX



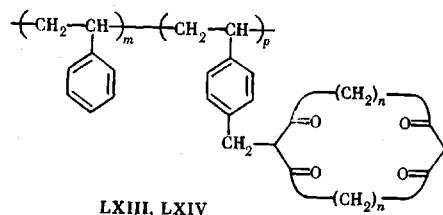
LXI, LXII

Манеке с сотр. [91, 92] получали как гомо- так и сополимерные криптанды (со стиролом, стиролом и дивинилбензолом и винилпирролидоном).

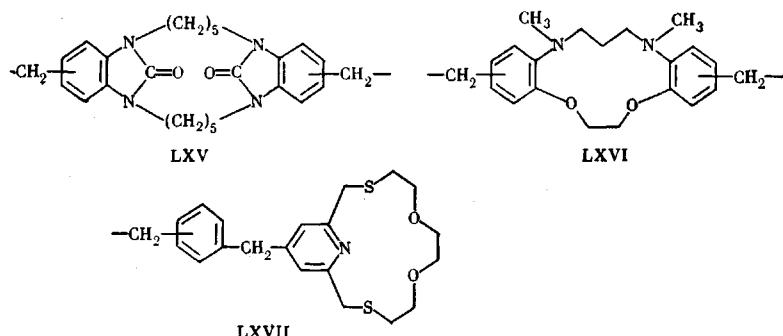
Полимеры с другими макроциклическими функциональными группами. Макромолекулы с боковыми циклопептидными группами синтезировали гомополимеризацией цикло-N^ε-акрилоиллизилглицина или сополимеризацией этого мономера (например, со стиролом) по радикальному механизму

⁹ Фотоиндуцированная *цис-транс*-изомеризация азабензольного мостика может служить средством усиления конформационных изменений макромолекул в растворе.

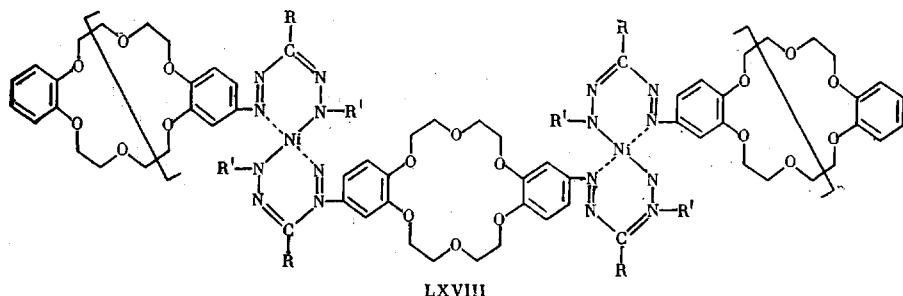
[93]. Получение полимерных макроциклических бис-1,3-дикетонов LXIII ($n=8$) и LXIV ($n=10$) описано в работе [94].



Приведем структуры некоторых полимеров, синтезированных Блазиусом и сотр. [54, 55, 71] (LXV–LXVII).



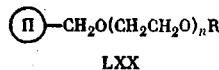
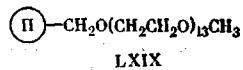
Недавно показано [95], что бис-формазильные производные дибензо-18-краун-6 образуют с нитратами металлов комплексные соединения состава 1:1, имеющие полимерную структуру, например LXVIII ($R=-C_6H_5$, $-COCH_3$, $-C\equiv N$; $R'=-C_6H_5$, $-C_6H_4OH$, $-C_6H_4COOH$).



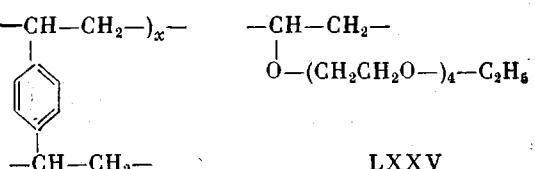
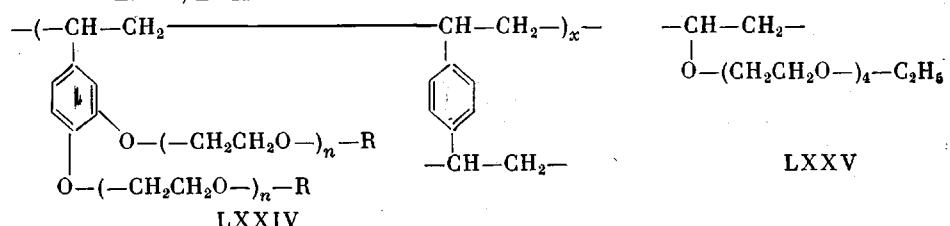
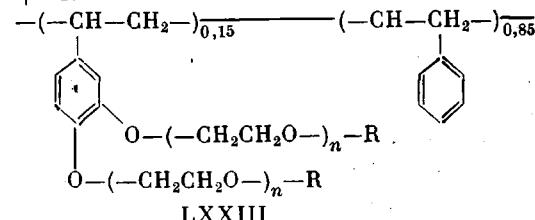
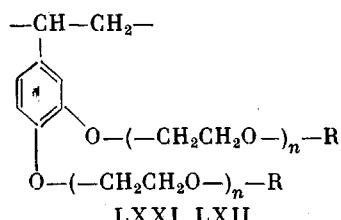
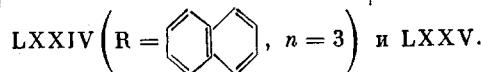
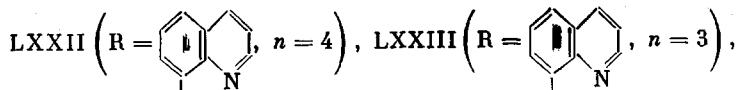
Полимерное строение имеет и целый ряд комплексов низкомолекулярных макроциклических полиэфиров с металлическими и первичными алкиламмониевыми солями [96–98].

Полимерные ротаксаны были получены радикальной полимеризацией ненасыщенных мономеров в присутствии β -циклодекстрина или полимеризацией предварительно синтезированного кристаллического продукта при соединении мономера к β -циклодекстрину. В обоих случаях образовывалась смесь гомополимера и полиротаксана – полимера, содержащего связанные с полимерной цепью молекулы циклодекстрина [36, 99, 100].

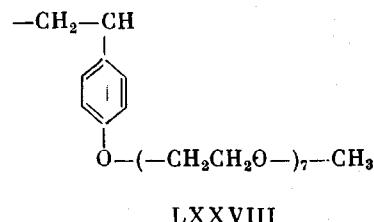
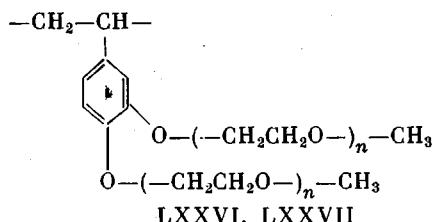
Макромолекулярные поданды часто синтезируют для катализитических целей, например LXIX и LXX ($n=1–13$; $R=H, CH_3$) [101–103].



Янагида и др. [104, 105] иммобилизовали на спитой хлорметилированной полистирольной матрице монометиловый эфир ациклического поликсизтилена. Целый ряд полиподандов был получен Манеке с сотр. [91, 92, 106, 107]: LXXI ($R=-C_2H_5$, $n=4$),



Синтез спитых полистирольных смол, замещенных на 40–80% группировками $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}$ в n -положении ($x=3$, $\text{R}=\text{CH}_3$; $x=9$, $\text{R}=-\text{C}_1\text{H}_{21}$ и $x=30$, $\text{R}=\text{Ph}$) описан в работе [108]. Недавно Смид с сотр. получил полиподанды LXXVI ($n=2$), LXXVII ($n=3$) и LXXVIII ($M=30\,000$ – $60\,000$) радикальной полимеризацией соответствующих винилбензоглинов [48]



Характерные свойства полимерных макроциклов и подандов

Макроциклические соединения образуют комплексы включения с катионами, анионами и нейтральными молекулами в соответствии с критерием «избирательности полости», состоящим в том, что предпочтительными являются молекулы или ионы, размеры которых лучше других соответствуют размеру полости [14]. Этот критерий применим и к полимерным аналогам таких соединений. Например, полимер LII, содержащий в основной цепи диазакраун-эфиры с радиусом полости 0,14 нм, образует наиболее прочные комплексы с K^+ , ионный радиус которого составляет 0,133 нм [85]. Циклодекстриновые полимеры «улавливают» и включают в свои полости молекулы соответствующего размера¹⁰ и позволяют разделять субстраты с близкими молекулярными массами и изомерами. Для примера можно сослаться на разделение *o*- и *n*-нитрофенолов [109], бензойной и *o*-хлорбензойной кислот [30]. При соответствии размеров молекулярной полости

¹⁰ Диаметры молекулярных полостей α -, β - и γ -цикло декстрина составляют соответственно 0,47–0,52, 0,6–0,64 и 0,75–0,83 нм при высоте кольца 0,79–0,8 нм; меньшие значения диаметра относятся к кольцу с Н-атомами у C(5), большие – к кольцу с Н-атомами у C(3) [17].

и субстрата образуются комплексные соединения состава 1 : 1, если молекула субстрата не вмещается в одну полость, то формируются комплексы 1 : 2. На связывание влияют также следующие факторы: тип и полярность молекулы (заряд иона), вид донорных атомов и их количество, заместители в макроциклическом кольце, характер растворителя. Так, ионит с анкерными группами XXIV и открытой цепной аналог краун-эфиров полиэтиленоксид сильнее связывают тиомочевину, чем мочевину вследствие большей поляризуемости атомов серы [54, 110]. Сорбция анионов ионитами также возрастает с увеличением их поляризуемости: легко поляризуемые анионы способствуют большей сорбции катионов.

Связыванию молекул субстрата содержащими макроциклические группировки полимерами предшествует полное или значительное разрушение сольватных оболочек взаимодействующих частиц. Поэтому связывание является наиболее полным и прочным в растворителях, в которых сольватация менее совершенна. Так, полимерный псевдокраун-эфир XLIII ($n=11$) образует наиболее устойчивые комплексы с CF_3COOH и BF_3 в неполярных растворителях: бензоле и хлороформе [72]. Влияние среды заметно проявляется и при связывании катионов. Например, в хлороформе комплекс может присутствовать в виде ионной пары, а в хлористом метилене большая часть комплексного соединения диссоциирует на свободные ионы [111]. Обычно при комплексообразовании по типу 1 : 1 в несольватирующих катион средах константы связывания для полимеров и их низкомолекулярных аналогов близки, хотя условия десольватации катиона перед связыванием могут быть в этих случаях разными. Большая часть синтезированных полимерных макроциклических соединений является ионитами для разделения малых молекул и ионов. Иониты, полученные школой Блазиуса [52–56, 71], чаще всего используют для разделения и выделения ионов щелочных и щелочноземельных металлов¹¹, причем комплексообразование является наиболее полным в метаноле, углеводородах и других неполярных растворителях. Максимальная емкость ионитов достигается в метаноле, в воде эта величина вдвое меньше. Причинами этого являются как более медленное разрушение гидратных оболочек и соответственно более продолжительное установление равновесия, так и плохое смачивание вследствие гидрофобных свойств таких ионитов; для быстрого разрушения сольватных оболочек и лучшего смачивания к воде часто добавляют триэтаноламин.

Иониты обладают высокой химической, термической и радиационной стойкостью [55]. Они устойчивы к действию большого числа органических растворителей (медленное разложение отмечается в бензоле и циклогексаноне), концентрированных кислот¹² и щелочей, разбавленных растворов перманганатов. По термической стабильности полимеры на основе дibenzo-18-краун-6 (I) можно расположить в следующий ряд: полиимиды > полиэфиримиды > поликаимида [61]. Термостабильность полимерных макроциклических соединений может быть повышена путем смешения их с другими макромолекулами [51].

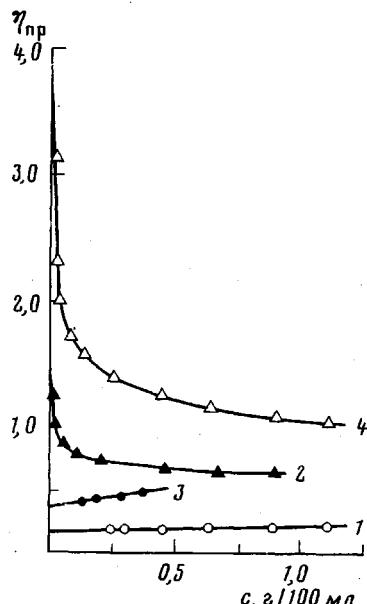
Макромолекулы с макроциклическими звеньями являются нейтральными, и их вискозиметрическое поведение в отсутствие связывания типично для полимеров. Полимерные краун-эфиры (рентгенограммы порошкообразных полимеров не обнаружили признаков кристалличности [42]) хорошо растворяются в ароматических углеводородах, ТГФ, хлороформе и хлористом метилене, в более полярных средах растворимость резко падает. Некоторые макромолекулы (поливинилбензо-18-краун-6 (IX), поликликлоксистрины и поливинилбензоглимы) заметно растворимы в воде. Растворимость поликраун-эфира IX и поливинилбензоглимов в воде растет с понижением температуры. Характеристические вязкости поликраун-

¹¹ Для сохранения электронейтральности одновременно с катионом связывается или обменяется и анион. В этом состоит отличие полиэфирсодержащих ионитов от катионитов и хелатообразующих ионообменников.

¹² В кислой области pH атомы азота криптанд- и диазакраун-эфирсодержащих ионитов протонируются и комплексообразование с солями металлов больше не происходит.

эфира IX, полиакрилоил- β -циклогексстрана (VI) и поливинилбензоглима (LXXVI) в воде составляют соответственно 0,1 [42], 0,033 [40] и 0,03 дл/г [48]. Значения $[\eta]$ для последних двух полимеров даже меньше величин характеристической вязкости глобулярных белков (0,033–0,039 дл/г [112]). Это показывает, что такие полимеры имеют конформацию компактного клубка, не проницаемого для молекул воды¹³. Гидрофильные макроциклические звенья при этом располагаются по периферии клубка, что облегчает образование водородных связей с молекулами воды [42, 48, 113]. Мицеллярные свойства водных растворов гомо- и сополимеров винилбензо-18-краун-6 и винилбензоглимов сообщают таким макромолекулам способность связывать органические анионы и нейтральные молекулы, причем эта способность проявляется ярче, чем у поливинилпирролидона и сыво-

Рис. 1. Вязкость поливинилбензо-18-краун-6 (IX) в смеси MeOH – ТГФ (1 : 1 по объему) в отсутствие (1) и в присутствии солей: 2 – KBr, [краун-звено]: [KBr] = 1; 3 – KBr, $\mu = \text{const}$, начальное отношение [краун-звено]: [KBr] = 1 : 3; 4 – CsCl, [краун-звено]: [CsCl] = 2 : 1



роточного альбумина [114, 115], как видно из сравнения констант связывания k метилоранжа некоторыми макромолекулами [48]¹⁴.

Полимер	поливинил-пирролидон	поли-3-о-ви-нилбензил-глюкопирано-за	сывороточный бычий альбу-мин	IX	поливинил-бензоглим LXXVI
$k \cdot 10^{-4}$ л/моль, 25°	2,7	3,0	6,1	33,4	70,0

Отличие состоит в том, что гидрофобное по своей природе связывание может быть усилено в случае полимерных макроциклических соединений электростатически путем заряжения макромолекулы способными к комплексообразованию катионами [116]. Если связываемый полимером субстрат является реагентом, реакционная способность которого зависит от окружения, то макромолекула ведет себя как катализатор, перенося реагент в более реакционную среду [117, 118].

Нейтральные полимакроциклы, связывая катионы, превращаются в поликатионы (что приводит к сильному увеличению приведенной вязкости при разбавлении системы (рис. 1)) с переменной плотностью заряда, зависящей от природы катиона, концентрации соли, растворителя и температуры [119]. При заряжении полимера увеличивается плотность заряда на макромолекуле, что приводит к электростатическому отталкиванию; молекула полимера при этом разворачивается и стремится принять кон-

¹³ Полиподанды можно сделать более гидрофобными введением звеньев стирола или других неполярных мономеров в основную цепь макромолекулы [48].

¹⁴ Значения k соответствуют первым константам связывания, отнесенными к 10^5 г полимера.

формацию вытянутой цепи, что компенсируется экранирующим влиянием противоионов. Связывание солей с полиподандами также изменяет конформацию макромолекул и параметры взаимодействия полимер – растворитель. Для полизиленоксида и полипропиленоксида при связывании солей отмечается снижение характеристической вязкости [120, 121], увеличение жесткости как участка [122], так и всей цепи полимера [123]. Для таких систем характерно, что при невысоких концентрациях соли анионного экранирования недостаточно для снижения образовавшегося при связывании катионов электростатического потенциала, и катионы не могут располагаться близко друг к другу в цепи [124].

Взаимодействие полимеров с малыми молекулами и ионами изменяет свойства макромолекул. Так, комплексы ПЭО с солями щелочных металлов приобретают термостойкость [125] и имеют существенно более высокую температуру плавления, чем исходный полимер [126]. Повышение температуры стеклования полизифиров при взаимодействии с галогенидами металлов (на 140° для системы полипропиленоксид – CoCl_2) отмечалось в работах [123, 127, 128].

Введение макроциклов в полимерную цепь позволяет изменять их связывающую способность, а наличие в одной и той же цепи переменных количеств комплексных соединений может влиять на конформацию макромолекулы, структуру и устойчивость таких соединений. Замена низкомолекулярного макроцикла полимерным не оказывает существенного влияния на связывание катиона с одной полизифирной полостью [113], особенно если макроциклические группировки сохраняют свою независимость без какого-либо ощутимого взаимодействия друг с другом (например, так ведут себя соединения L1 и LII [85]). Некоторое усиление связывания по типу 1 : 1 в полимерах обвязано электронному влиянию соседних макроциклических звеньев. Полимерные циклодекстрины в свою очередь взаимодействуют с вмещающими в одну молекулярную полость субстратами даже менее эффективно, чем соответствующие низкомолекулярные аналоги [129]. Ослабление комплексообразующей способности функциональных групп при их фиксации на полимерной матрице отмечалось и для содержащих диазакраун-эфиры макромолекул [85]. В этом случае жесткая полимерная цепь не позволяет макроциклическому кольцу принять эндо-эндо-конформацию, необходимую для образования наиболее прочных комплексов.

Заметное различие в связывающей способности полимеров и их моделей проявляется, когда макромолекула обнаруживает значительную тенденцию к взаимодействию с анионами или когда в связывании участвуют соседние макроциклические звенья. Так, полимер гораздо эффективнее своих аналогов при комплексообразовании со слишком объемистыми для включения в одну молекулярную полость субстратами. Поли- β -циклодекстрины обладают гомогенными и независимыми местами связывания при взаимодействии с двумя лигандами, тогда как для низкомолекулярного аналога характерен двухступенчатый процесс. Кооперативный эффект соседних макроциклических звеньев, проявлению которого способствует высокая локальная концентрация функциональных групп макромолекулы, особенно нагляден при сравнении поведения гомо- и сополимеров. Например, при связывании по типу 1 : 2 гомополимеры гораздо эффективнее сополимеров, а поведение последних при достаточно высоком содержании второго сомономера приближается к таковому низкомолекулярного аналога [47, 130]. Высокие значения констант связывания при формировании комплексов 1 : 2, наличие пика селективности при связывании катионов – все это следствия кооперативного влияния соседних функциональных групп. Подобное поведение характерно и для других макромолекул, например поли- β -дикетонов и поли- β -кетоэфиров [131, 132].

Влияние соседних звеньев особенно заметно у полиподандов, когда в связывании лиганда принимают участие уже несколько звеньев (например, Cs^+ координирует вокруг себя в метаноле 14,5 звеньев ПЭО). Полиподанды в сравнении с краун-эфирами обладают неспецифическим действием, однако взаимодействие их с ионами и малыми молекулами является

достаточно сильным, вероятно, по причине кооперативных эффектов, действующих между атомами кислорода, распределенными по цепи полимера. Отметим, что экспериментальные исследования проявления эффекта цепи и соседа при комплексообразовании алюминийорганических соединений с ПЭО были предприняты в работах [122, 133].

В последнее время полимерные поданды все больше привлекают внимание тем, что нециклические полиэфиры допускают более разнообразное и в то же время простое варьирование баланса между эндополярофильностью и экзолипофильностью, варьирование прочности комплексов и ионной селективности; комплексообразование и декомплексообразование в таких системах протекает в общем быстрее, а псевдополость конформационно более гибкая, чем у соответствующих макрощиков. Поданды легко синтезируются, изменяют свою структуру и свойства, являются весьма реакционноспособными соединениями [15, 25, 134, 135]. Псевдомакроциклические полимеры, имеющие в своем составе оксаалкановые звенья и проявляющие комплексообразующие свойства, аналогичные таковым как для низко-, так и для макромолекулярных краун-эфиров и криптандов, можно условно разбить на три группы [24]: макромолекулы с оксаалкановыми звеньями в основной цепи; полимеры с олигоэтиленгликоловыми боковыми цепочками; классические глимы и их производные. Последняя группа соединений здесь обсуждаться не будет, этому вопросу посвящен ряд обзорных работ [15, 24, 25, 134–136]. Отметим, что Платэ с сотр. [57, 58, 137] впервые обратили внимание на аналогию в комплексообразующих свойствах краун-эфиров и подандов и продемонстрировали справедливость такой аналогии при изучении связывания ионов K^+ , Na^+ и NH_4^+ с рядом родственных соединений: дibenzo-18-краун-6, его полимером ХХ, полиэтилен- и полипропиленгликолями. Впоследствии было получено множество доказательств в пользу этого. Сошлемся лишь на работы [124, 138], в которых определялись термодинамические характеристики связывания. Так, в системе ПЭО – KSCN значение ΔS при комплексообразовании с солью составило 55,6 Дж/(моль · К) [124]; при формировании комплексных соединений этого полимера с $AlEt_2Cl$ состава 1 : 1 и 1 : 2 (из комплекса 1 : 1) значения ΔS равны 21,5 и 26,1 Дж/(моль · К) соответственно [138]. Высокие отрицательные значения изменения энтропии в процессе связывания свидетельствуют об образовании циклических структур комплексов.

Остановимся на движущих силах образования комплексов включения между макроциклическими соединениями и субстратом. При взаимодействии катионов с полиэфирной полостью краун-эфиров и криптандов возникают электростатические силы между отрицательно заряженными концами диполей кислородных атомов полости с положительными ионами [4] (при протонировании атомов кислорода возможно связывание анионов [73]). Отличительной чертой соединений включения циклодекстринов является нековалентная связь между «гостем» и «хозяином». При образовании таких соединений преобладают силы Ван-дер-Ваальса, имеют место также мостичные водородные связи и гидрофобные взаимодействия [17].

Взаимодействие катионов с макромолекулярными макроциклическими соединениями и подандами

Полимерные краун-эфиры и криптанды обычно связывают катионы щелочных и щелочноземельных металлов, но некоторые макромолекулы реагируют и с другими ионами [63, 85]. Например, полимеры LІ и LІІ образуют комплексы состава 1 : 1 также с Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} , причем их устойчивость не зависит от содержания закомплексованных звеньев. Стабильность комплексов с полимерами и их низкомолекулярными аналогами в данном случае сравнима между собой (табл. 1)¹⁵.

Однако, хотя полимеры обычно проявляют ту же самую катионную селективность, что и модели, они более эффективны в экстракции и комплек-

¹⁵ Почти во всех рассматриваемых в этом разделе работах способность макрощиков связывать катионы обсуждается прежде всего на основании экспериментов по экстракции солей пикриновой кислоты.

Таблица 1

**Константы устойчивости пикратных комплексов в хлороформе
(Экстракция в системе $H_2O-CHCl_3$; 25° [85])**

Диазакраун-эфир	$k \cdot 10^{-5}$, л/моль							
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
LI	0,9	2,4	2,5	0,8	0,9	3,0	6,2	5,3
1,4,10-Триокса-7,13-диазацикло- пентадекан		5,9	4,4		0,2	8,7	15,7	13,6
LII	0,8	1,8	13,2	1,3	0,8	2,5	4,8	4,4
1,7,10,16-Тетраокса-4,13-диаза- циклооктадекан		4,2	30,3	2,1	2,9	8,3	19,1	14,3

сообразовании [42]. При близком расположении макроциклических звеньев имеет место взаимодействие катионов с донорными атомами соседних групп, и это может быть причиной большей эффективности полимеров. Так, константы равновесия экстракции пикрата Na в системе вода — хлороформ при 20° составляют для поливинилбензо-18-краун-6 (IX) и поливинилбензо-15-краун-5 (VIII) $5,5 \times 10^3$ и $3,7 \times 10^3$ л²/моль² соответственно [111]. К тому же условия десольватации катиона перед связыванием могут отличаться для полимера и его низкомолекулярного аналога даже при комплексообразовании по типу 1 : 1.

Электростатическое отталкивание и стерические факторы препятствуют увеличению катионной заселенности макромолекулы. Так, в системе пикрат K — полимер IX в хлороформе отношение катион: краун-звено не превышает 0,47 [111], в хлористом метилене это отношение $\approx 0,7$ [139]. Для стирольных сополимеров, содержащих 20 мол. % макроциклических звеньев, это отношение достигает 1 [111].

Взаимодействие полимера IX с ионом K^+ в воде было изучено в отсутствие и в присутствии $LiCl$ как фонового электролита [140]. Константа связывания уменьшается с увеличением заряженности макромолекулы, достигая постоянного значения при $z \approx 15$ независимо от ионной силы раствора; при этом энергия электростатического отталкивания достигает 2300 Дж/моль. В дальнейшем при увеличении заряда на полимере электростатический потенциал и константа связывания остаются практически неизменными. Константы связывания ионов Na^+ , K^+ и Cs^+ с полимером IX в воде составляют 2, 4, 110 и 300 л/моль, соответственно для низкомолекулярного аналога эти величины будут равны 27, 110 и 20 л/моль [141]; для полимера речь идет о характеристических константах связывания.

Полимеры оказываются эффективнее своих моделей при комплексообразовании по типу 1 : 2, когда в связывании участвуют два звена; при этом формируются комплексы типа сандвичей. Макромолекулы с 15-краун-5-звеньями обнаруживают значительно более высокую селективность для ионов K^+ и Rb^+ , хотя ряд селективности тот же, что и для низкомолекулярных аналогов. С другой стороны, полимеры с 18-краун-6-звеньями проявляют наибольшую селективность для Cs^+ и порядок селективности изменяется. Такое поведение характерно для полистирольных [42], полиметакриламидных [47] и полиакриламидных [142] краун-эфиров.

Полимеры обычно обнаруживают пик селективности, т. е. способны различать катионы, размеры которых либо меньше, либо больше размера полости звена. Фактическая стехиометрия комплексов отличается от стехиометрии 1 : 2 из-за действия статистического фактора. Так, отношение звено : катион в системе полимер IX — флуоренил $Cs^+ \approx 2,20$ [138].

Расстояние между соседними макроциклическими звеньями оказывает существенное влияние на связывание: могут изменяться как катионная селективность, так и сила связывания [113]. К тому же в сополимерах устраняются электростатическое отталкивание и стерические препятствия. При комплексообразовании 1 : 1 эффективность каунсодержащих гомопо-

лимеров, сополимеров и низкомолекулярных аналогов одного порядка [47, 111]. Подробный анализ поведения в экстракции различных пикратов исходных мономеров, гомо- и сополимеров предпринят в работе [47] для полиметакриламидных производных краун-эфиров; наблюдалось заметное снижение количества экстрагированного пикрата K^+ и Rb^+ при разделении макр циклических звеньев метилметакрилатными. В пределе характер селективности сополимера приближался к таковому для мономера. Относительная селективность для данного катиона (отношение констант равновесия экстракции пикратов металлов и Na , $K_3^{M^+}/K_3^{Na^+}$) в виде функции мольного отношения метилметакрилатных и 15-краун-5-звеньев показана на рис. 2. Интересно, что относительная селективность для K^+ и Rb^+ , об-

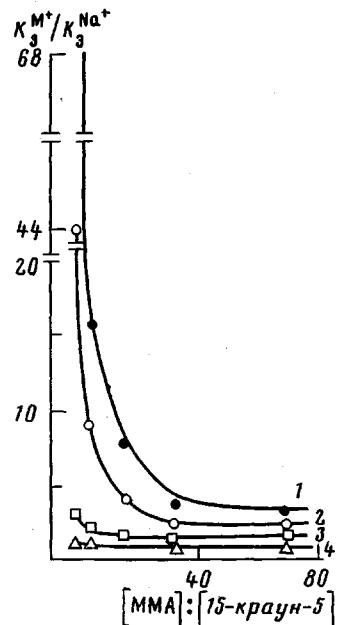


Рис. 2

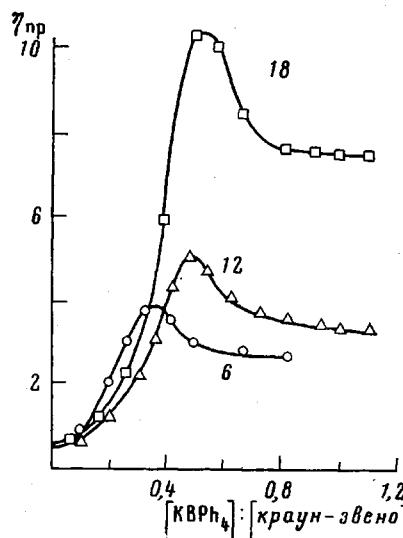


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость относительной селективности $K_3^{M^+}/K_3^{Na^+}$ от состава сополимера метилметакрилата с метакрилоиламинонензо-15-краун-5 $[MMA]:[15\text{-краун-5}]$ для $M=K$ (1), Rb (2), Cs (3) и Li (4)

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости сополимеров стирола и винилбензо-15-краун-5 от отношения $[KBPh_4]:[\text{краун-звено}]$ в метилэтилкетоне при 25° , $[\text{полимер}]=8 \text{ г/100 мл}$; цифры у кривых соответствуют содержанию краун-звеньев в сополимере

разующих сильные комплексы с гомополимером, резко падает с увеличением содержания в сополимере метилметакрилатных звеньев, тогда как для Cs^+ , дающего лишь слабые комплексы состава 1 : 2, отмечается лишь умеренное снижение этой величины, а для Li^+ вообще характерна независимость селективности относительно Na^+ (горизонтальная прямая 4 (рис. 2)). Это понятно: хотя краун-звенья и отстоят друг от друга довольно далеко, оба катиона образуют комплексы состава 1 : 1. Для сополимеров метакрилоиламинонензо-18-краун-6 с метилметакрилатом с мольным отношением 1 : 22 относительная селективность для Cs^+ составляет $\approx 0,1$ часть таковой для гомополимера. Константы равновесия экстракции пикрата K в системе вода — хлороформ при 20° стирольным сополимером, содержащим 20 мол. % 15-краун-5-звеньев, гомополимером поливинилбензо-15-краун-5 (VIII) и его моделью 4-метилбензо-15-краун-5 составляют соответственно 45×10^3 , $2,3 \times 10^3$ и $0,42 \times 10^3 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ [111]. Очевидно, для полистирольных производных 15-краун-5 наличие в каждом звене макромолекулы функциональной группы оказывается отрицательно на эффективности связывания катионов. Для достижения максимальной связывающей

способности должно существовать оптимальное расстояние между макроциклическими звеньями, что показано при изучении комплексообразующих свойств ряда бис-краун-эфиров, в которых два фрагмента бензо-15-краун-5 связаны алифатической цепочкой различной длины [143].

При взаимодействии по типу 1 : 2 возможно конкурентное формирование внутри- и межмолекулярных комплексов, относительное содержание которых зависит от состава сополимера [144]. Вероятность межмолекулярного комплексообразования при одной и той же концентрации полимера увеличивается с ростом содержания макроциклических звеньев в цепи макромолекулы. При постоянной концентрации таких звеньев вероятность спшивания растет по мере увеличения расстояния между ними [111, 119]. Первый эффект можно наблюдать на рис. 3. Как и ожидалось, максималь-

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные доли краун-звеньев, занятые в образовании межмолекулярных 1 : 2 комплексов с ионами K^+ , для различных сополимеров винилбензо-15-краун-5 и стирола
(Пикрат $K^+ = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ТГФ, 25° [144])

[Краун-звено] * · 10 ³ , моль/л	f^{**}	L^{***}	L^{****}		
			$n < 3$	$n < 4$	$n < 5$
1,5%-ный сополимер					
3,78	0,48	0,095			
6,38	0,30	0,095	0,083	0,110	0,135
10,0	0,39	0,078			
		ср. 0,089			
5,8%-ный сополимер					
1,07	0,148	0,276			
2,15	0,434	0,400			
3,29	0,631	0,383	0,29	0,37	0,44
4,54	0,732	0,322			
5,64	0,824	0,292			
		ср. 0,33			
11,8%-ный сополимер					
2,5	0,656	0,525	0,49	0,59	0,68

* Общая концентрация краун-звеньев в сополимере.

** Доля краунразделенных ионных пар пикрата K^+ .

*** $L = 2f$ [пикрат] : [краун-эфир] — доля краун-звеньев, связанных с ионом K^+ во внутримолекулярный комплекс 1 : 2.

**** L — рассчитанная доля краун-звеньев, разделенных менее чем 3, 4 и 5 стирольными звеньями соответственно.

ные значения приведенной вязкости соответствуют отношению [катион : звено] $\approx 0,5$, при больших отношениях комплексы состава 1 : 2 заменяются комплексами состава 1 : 1, «избавляя» тем самым систему от образования спшивок [119]. Приведенная вязкость 1 %-ного раствора поливинилбензо-18-краун-6 увеличивается с 0,15 до $\approx 1,0$ при добавлении $CsCl$ ([Cs^+] : [звено] = 0,5) и, кроме того, возрастает по крайней мере на три порядка при разбавлении этого раствора до 0,02 %-ного [42]. В работе [144] предпринята попытка определения доли макроциклических звеньев сополимеров, участвующих в образовании межмолекулярных комплексов (табл. 2). Видно, что при низком содержании краун-звеньев внутримолекулярные комплексы формируются при разделении функциональных звеньев в среднем менее чем четырьмя стирольными звеньями.

Полимерные поданды. Высокомолекулярные соединения с оксаалкановыми звеньями в основной цепи по своим свойствам близки краун-эфирам

и являются реакционноспособными веществами. Так, полиэтиленгликоли¹⁶ могут служить прекрасными растворителями для неорганических солей и органических субстратов [146]. Недавно [147] для изучения связывания ионов Na^+ с полиэтиленоксидом была использована ЯМР-спектроскопия ^{23}Na и показано, что изменение ширины линии и положения сигнала доказывает взаимодействие сольватированного иона (растворы в ацетонитриле) с кислородными атомами полимера. В работе [148] было исследовано связывание галогенидов переходных металлов с полиэтиленгликолями с $300 < M < 20\,000$ и обнаружено, что сначала в таких системах формируются металлоэфиры за счет концевых OH -групп полимеров; при избытке MCl_n образуются комплексные соединения (молекула соли присоединяется к фрагменту из трех оксиэтиленовых звеньев). Кроме того, при взаимодействии с MCl_n возможно протекание процессов деструкции, глубина которых определяется длиной цепи и природой гликолов.

Впервые получение кристаллического комплекса соли металла с полизифиром описано в работе [149]. В работе [120] было показано, что растворение КІ в полиэтиленоксиде нарушает кристалличность полимера, приводя к эластомерам. Из раствора NaI и полимера (1 : 4) в метаноле образуются сферолиты с т. п. $\sim 200^\circ$ [126], исходный полиэтиленоксид плавится при $\sim 65^\circ$. Ряд солей щелочных металлов не образует твердые комплексы, хотя и вовлекает полимер в раствор при комнатной температуре; такие соли кристаллизуются из раствора в виде четко ограниченных дендритов. В этой же работе отмечается, что решающим фактором в образовании комплексных соединений может быть величина ионного радиуса катиона. При добавлении галогенидов металлов к полипропиленоксиду происходит значительное повышение температуры стеклования T_c [123, 127, 128, 150]. Зависимость T_c от концентрации соли в макромолекуле имеет S-образный вид и выходит на плато при больших концентрациях. В работе [123] рассматриваются механизмы, приводящие к повышению T_c : образование внутренних координационных связей, ведущее к появлению в полимерах циклических структур и увеличению жесткости цепи макромолекулы; формирование связи между кислородными атомами различных цепей, что эквивалентно заплелению; образование координационной связи не только с одним кислородным атомом цепи (при этом молекула соли действует в качестве массивного бокового привеска). Преобладание того или иного механизма определяется химической структурой полимера. В числе других факторов, влияющих на T_c , можно назвать размеры катиона и аниона соли, ее полярность, а также соответствие конформации цепи геометрии гибридизации электронных орбиталей при формировании комплекса. Принимая комплекс ZnCl_2 с полипропиленоксидом за статистический сополимер, содержащий координированные и некоординированные звенья, с помощью соотношения Гордона – Тейлора – Вуда была рассчитана теоретическая зависимость T_c от весовой доли координированных звеньев, хорошо согласующаяся с экспериментом [127]. Диэлектрические и электретные свойства таких полизифирных комплексов обсуждаются в работах [128, 150]. Дипольные моменты комплексных соединений уменьшаются при увеличении концентрации соли из-за усиления диполь–дипольного взаимодействия; при концентрации ZnCl_2 8,7 мол. % дипольный момент комплекса с полимером составляет 7,5 Д [150]. При $-50 < T < 10^\circ$ проявляется растянутый релаксационный процесс, который связывают со стеклованием (α -процесс), а при $50 < T < 80^\circ$ – неидентифицированный процесс (α' -процесс). Диэлектрическая проницаемость при температурах, превышающих область α' -перехода, достигает 600. Авторы этой серии работ считают, что такая высокая величина диэлектрической проницаемости связана с перегруппировкой ионных форм комплекса и носит кооперативный характер. Энергия активации монотонно возрастает от 60 до 170 кДж/моль при увеличении концентрации соли до 30 мол. % [128, 150].

¹⁶ Полиэтиленоксиды с $2000 < M < 40\,000$ часто называют также полиэтиленгликолями [145].

Зависимость константы связывания соли от ММ полимера обсуждалась в ряде работ. Так, при переходе от полизтиленгликоля со степенью полимеризации 300 к полимеру с 2000 звеньев константа равновесия увеличивалась в ~20 раз [151–153]. Объяснение этому было найдено в проявлении статистического фактора. В этих работах отмечалось, что электронное влияние концевых групп в длинных цепях не играет существенной роли в процессе связывания. Обычно константа ассоциации сначала растет, а при $M \geq 10\,000$ – $20\,000$ остается практически неизменной (полизтиленгликоль с $M=200$ не удерживает ионы K^+ [154]).

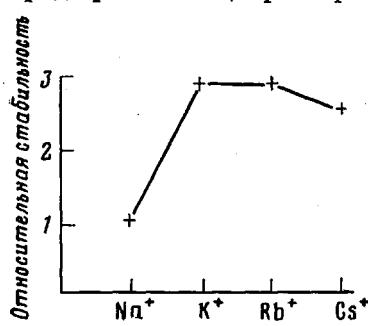


Рис. 4. Плато селективности для полиподандов

Стехиометрия комплексов солей металлов с полиподандами весьма разнообразна. Так, известен [155, 156] состав соединения полизтиленоксида с хлоридом ртути 1:1 ([соль]:[звено]). Состав комплексов 1:1 отмечался и при изучении связывания ионов Na^+ с полизтиленгликолем [151–153]. Японские авторы [124, 157] обнаружили, что число повторяющихся звеньев ПЭО, приходящихся на одно место связывания солей NaI , KI , RbI и CsI в метаноле, составляло 16,8, 12,3, 13,2 и 14,5 соответственно и увеличивалось при уменьшении концентрации соли (симбатно с этим росло и значение константы связывания). Константы связывания ионов Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ равны соответственно 48,4, 464, 668 и 584 л/моль [124]. Отметим, что для этой системы найдена линейная зависимость корня квадратного из числа приходящихся на одно место связывания оксизтиленовых звеньев от корня квадратного из концентрации соли, что соответствует как гауссовому распределению сегментов между зарядами, так и частично сохраняющейся в растворе кристаллической структуре комплекса ПЭО – соль [157].

В последнее время появились работы, в которых комплексообразование с ПЭО и сополимерами окиси этилена предложено использовать для количественного определения таких макромолекул. Такое определение возможно, например, с помощью ферроцианида калия [168]. Полизтиленгликоль в белках плазмы крови определяли спектрофотометрически в виде комплекса с CaI_2 [159].

Макромолекулы с оксизтиленгликоловыми звеньями в боковых цепях ведут себя подобно низкомолекулярным аналогам, обнаруживая не пик селективности, как полимерные краун-эфиры и криптанды, а плато селективности (рис. 4), т. е. целый ряд катионов образует комплексы с полимером без выраженного предпочтения [91]. Янагида и др. [104, 105] использовали синтезированный ими полиподанд в качестве катализатора фазового переноса. Интересно, что авторы трактуют процесс формирования активных комплексов с катионом как образование оксониевых солей.

Поливинилбензоглимы LXXVI–LXXVIII [48] значительно менее эффективны в связывании щелочных катионов, чем краун-эфиры с равным числом мест связывания, но эти различия меньше, когда в глимах имеется достаточное число кислородных атомов для заполнения сольватной оболочки катиона. Если у модельных глимов имеется недостаточное число атомов кислорода для связывания, то включение глимов в полимерную цепь делает их более эффективными. В полимерных бензоглимах стерические ограничения, обусловленные близким расположением глимных цепочек, могут препятствовать реализации этими цепочками тех конформаций, которые служили бы в качестве эффективных сольватных оболочек. В этом кроется причина лишь незначительного улучшения экстракции и комплексообразования при переходе от низкомолекулярного глима к полимерному.

Связывание неорганических и органических малых молекул и анионов полимерами с макроциклической функциональностью

Иониты с краун-эфирами и криптандами в качестве анкерных групп пригодны для разделения и выделения не только катионов, но и органических соединений [54, 55]. Блазиус с сотр. [160] обнаружили, что синтезированный полимер, содержащий дibenzo-18-краун-6, можно использовать для разделения аминокислот на энантиомеры.

Заслуживают внимания работы школы Крэма [81–83, 161, 162] по целенаправленному синтезу комплексонов (в том числе и ионитов), являющихся комплементарными по отношению к определенным «гостям». Введение хиральных барьеров в молекулы комплексонов приводит к хиральному «узнаванию» в процессе взаимодействия, степень и физико-химические характеристики которого могут варьироваться в зависимости от структурных изменений. Основные положения развивающегося этой школой молекулярного комплексообразования по принципу структурного соответствия или комплексообразования по типу «хозяин – гость» покоятся на использовании молекулярных моделей, техники синтеза и применении физико-органических представлений о силах связывания и стерических эффектах. Синтезированные Крэмом и сотр. [161, 162] оптически активные краун-эфиры, связанные с полимерной матрицей, позволяли проводить полное оптическое разделение рацемических аминокислот и солей эфиров этих кислот.

«Полимерные псевдокраун-эфиры» (ППКЭ) (XLIII) связывают анионные галогенидные комплексы, а также протонные и льюисовские кислоты [72, 73]. Иониты связывают ионные пары типа $H_yMX_4^-$ ($y=1$ и 2), например $HFeCl_4^-$ и $HAuCl_4^-$, в виде нерастворимых полимерных оксониевых солей, образуя комплексы состава 1 : 1 (с ППКЭ-14) ¹⁷. Для координации требуется эквивалентное количество H^+ . Другие катионы даже в 500-кратном избытке не участвуют в комплексообразовании. Связывание протекает наиболее эффективно при соответствии размеров аниона и молекулярной полости. Порядок координации анионов MX_4^- и MX_4^{2-} (диаметр 0,9–1,1 нм) следующий: ППКЭ-14 > ППКЭ-10 > ППКЭ-7 > ППКЭ-5. Так, связывание максимально для ППКЭ-14 (параметры полости ¹⁸ 1,05 и 1,3 нм) и падает до нуля для ППКЭ-4 (параметры полости 0,25 и 0,5 нм). Отметим, что полимеры с тремя – пятью атомами кислорода в макроцикле взаимодействуют с катионами соответствующих размеров. Максимальная емкость ионитов лежит в интервале 0,9–1,43 ммоль/г в зависимости от аниона. Такие полимеры, связывая кислоты, могут понижать кислотность растворов до 10^{-4} моль/л и полностью регенерироваться после обработки метанолом или водой. В комплексах BF_3 с ППКЭ-14 с каждой молекулой субстрата связаны четыре атома кислорода.

Гомо- и сополимеры винилбензо-18-краун-6 и винилбензоглинов связывают органические анионы и нейтральные молекулы, проявляя мицеллярные свойства. Ассоциация может быть значительно усиlena электростатически и регулироваться превращением нейтральной макромолекулы в поликатион, используя комплексы с краун-эфиром катионы (рис. 5) [116]. Увеличение связывания зависит от природы катиона и константы связывания катиона с полимером как определяющего фактора, т. е. взаимодействие в таком случае становится специфичным по катиону. Отметим, что константы связывания катионов поливинилбензо-18-краун-6 значительно меньше констант связывания пикрат-аниона и метилоранжа. Тетрафенилборат- и додецилсульфат-анионы конкурируют с пикрат-анионами за места связывания даже при невысоких концентрациях. Введение в систему органических растворителей снижает константу взаимодействия пикрат-аниона с полимером. Например, добавление этанола в количествах 11, 25 и >40 об. % снижает долю связанного пикрата с 0,75 до 0,58, 0,27.

¹⁷ Такие полимеры различают по числу атомов кислорода в макроцикле. Например, ППКЭ-14 содержит 14 таких атомов (13 оксизиленовых звеньев).

¹⁸ Параметры макроциклической полости – большая и малая оси эллипса.

и 0 соответственно. Спирт, вероятно, сольватирует макромолекулу и в конечном счете разрушает мицеллу.

Поливинилбензоглимы слабо связывают щелочные катионы в воде, и это препятствует превращению нейтрального полимера в поликатион с достаточно высокой плотностью заряда, а добавление катионов незначительно влияет на связывание. Доля связанного пикрата в воде при 20° полимерами LXXVI, XVII, XVIII, IX, LXXVII и LXXVIII составляет соответственно 0,70, 0,60, 0,52, 0,50, 0,27 и 0,044 [48]. Таким образом, эффективность полиподандов уменьшается в ряду: LXXVI>LXXVII>>LXXVIII. Наиболее активен в связывании LXXVI, являющийся наименее проницаемым для воды. Полимер LXXVIII можно сделать более гидрофобным за счет введения звеньев неполярных мономеров в основную

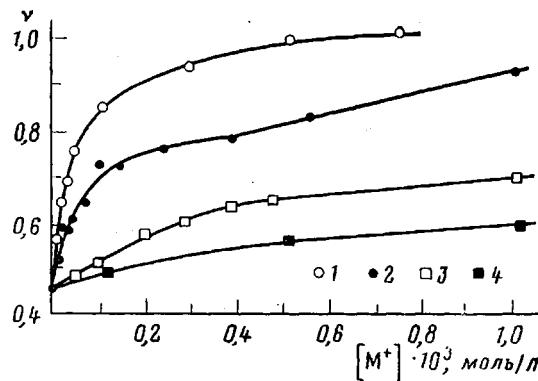


Рис. 5. Влияние различных катионов на долю пикрата v , связанного с поливинилбензо-18-краун-6 в воде, концентрация Na и полимера соответственно $1 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 25°; 1 – CsCl , 2 – KCl , 3 – NH_4Cl , 4 – NaCl

цепь макромолекулы. Так, для сополимера с 20 мол. % стирола доля связанных пикратов составляет уже 0,25. Введение краун-звеньев в полимерную цепь – другой путь улучшения связывающей способности поливинилбензоглимов. Например, сополимеры винилбензо-18-краун-6 и винилбензоглимов XVII и XVIII связывают пикрат или метилоранж более эффективно в присутствии ионов K^+ или Cs^+ : 60% пикрата Na ($8,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л) взаимодействует с XVII при отношении [звено] : [пикрат] = 65, тогда как в тех же самых условиях 74% соли адсорбируется в присутствии 0,01 моль/л KCl и 97% пикрата Na связываются в присутствии 0,01 моль/л CsCl (94% при 0,003 моль/л CsCl).

Ассоциация органических соединений с рассматриваемыми полимерами является экзотермическим процессом и протекает с уменьшением энтропии. Исключение составляет система поливинилбензо-18-краун-6 – метилоранж; увеличение энтропии при связывании метилоранжа этим полимером указывает на гидрофобный характер взаимодействия. Во всех других случаях связывание протекает с уменьшением энтропии и является более экзотермическим, что указывает на превалирующую роль полярных и связанных с переносом заряда взаимодействий.

Другие полиподанды. Полиэтиленоксид образует комплексы с мочевиной и тиомочевиной за счет сильных водородных связей [110, 163]. В цитируемых работах изучено влияние ММ полимера, концентрации исходных компонентов, способа получения и ряда других факторов на состав комплексов. Комплексообразование с этими субстратами повышает растворимость и флокулирующую способность ПЭО. Комpleксы растворяются в 3–4 раза быстрее, чем исходный полимер. Гомо- и сополимеры окиси этилена с $M=1000-1\,000\,000$ в водном и спиртовом растворах, а также в биологических жидкостях дают комплекс постоянного состава с иодом в присутствии KI [164], что может быть использовано для количественного определения таких полимеров; отношение ММ звена полимера к ММ иода составляет 8 : 1.

Полимерные циклодекстрины образуют комплексы включения с разнообразными субстратами, и это свойство их используется в хроматографии. Так, венгерские авторы [31, 32, 165] использовали такие полимеры для разделения природных аминокислот.

Успешно протекает также хроматография нуклеозидов и нуклеотидов (лиганды отбираются в зависимости от pH по положению фосфатной группы остатка сахара) [166]. Полимеры, содержащие β - и γ -циклодекстриновые звенья, пригодны для улавливания фенола, удаления аренов и фосфороганических соединений из воды. Различное средство углеводородов линейного и разветвленного строения может быть использовано в очистке нефти [167]. Связанные с сефарозой α -циклодекстрины применялись [34] для аффинной хроматографии амилозы.

Взаимодействие различных органических субстратов с циклодекстриновыми полимерами было подробно изучено японскими авторами [129, 130]. Было показано, что полимеры эффективнее циклодекстрина в связывании слишком объемистых для одной полости субстратов, но менее действенны в связывании субстратов, молекулы которых могут быть полностью включены в одиночную полость. Так, константы диссоциации комплексов β -циклодекстрина в первом приближении не зависят от размеров лигандов, тогда как константы диссоциации полимерных комплексов зависят от величины субстрата (k_d увеличивается в 42 раза с $0,38 \cdot 10^{-3}$ моль/л для конго красного до $16,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л для коричной кислоты, что свидетельствует о кооперативном включении ароматических ядер больших субстратов в полости полимера). Стехиометрия комплексов включения бензойной кислоты и оранжа I с макромолекулярными β -циклодекстринами составляла 1 : 1 и 1 : 2 соответственно. Интересные результаты были получены [130] при изучении взаимодействия производных циклодекстрина с флюoresцирующими в гидрофобном окружении красителями, такие соединения обычно используют в качестве зонда микроокружения. В присутствии циклодекстринов наблюдалось значительное усиление флюoresценции, и максимум эмиссии претерпевал гипсохромный сдвиг. Изменения в спектре флюoresценции вызваны включением молекулы красителя в циклодекстриновые полости, что приводит к ограничению внутримолекулярного вращения в жестком окружении и возникновению гидрофобных взаимодействий. Использование флюoresцентного зонда позволило сравнить свойства циклодекстринов и их полимерных аналогов. Так, при связывании 2-n-толуидинилнафтилин-6-сульфоната калия (ТНС) полиакрилоил- β -циклодекстрин обладает однородными и независимыми местами связывания в диапазоне концентраций 10^{-4} – 10^{-2} моль/л, тогда как для β -циклодекстрина (β -ЦД) отмечается двухступенчатое взаимодействие (рис. 6). Константы диссоциации образующихся соединений включения приведены в табл. 3. Большая прочность полимерных комплексов и одноступенчатое связывание — следствия проявления кооперативного эффекта при взаимодействии молекулы субстрата с двумя макроциклическими звеньями макромолекулы¹⁹. Отметим, что интенсивность флюoresценции в присутствии циклодекстринов содержащих гомополимеры выше, чем в присутствии сополимеров акриламида или акриловой кислоты [130]; интенсивность флюoresценции макромолекул растет с уменьшением интервала между соседними функциональными звеньями.

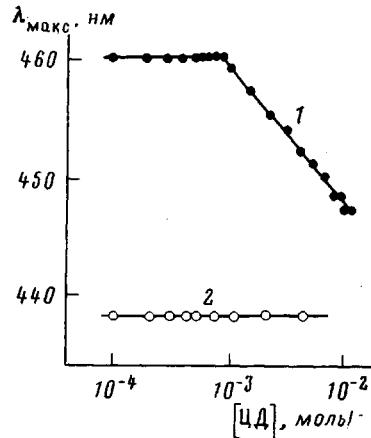


Рис. 6. Влияние концентрации β -циклодекстрина (1) и полиакрилоил- β -циклодекстрина (2) на длину волны максимума эмиссии ($[TNC] = 10^{-5}$ моль/л)

¹⁹ Связывание модельными димерами циклодекстрина изучали в работе [168].

Взаимодействие циклодекстринов с субстратами характеризуется отрицательными значениями ΔH и ΔS [129]; однако абсолютные значения изменений термодинамических параметров для полимерных циклодекстринов меньше, чем для низкомолекулярных аналогов. По мнению авторов работы, это согласуется с представлением о более поверхностном или свободном связывании с полимером (например, спектр *n*-нитрофенолята менее возмущен в присутствии избытка поли- β -ЦД, чем β -ЦД).

Таблица 3

Константы диссоциации и флуоресцентные свойства комплексов ТНС с β -циклодекстрином и полиакрилоил- β -циклодекстрином

Циклодекстрин	ЦД : ТНС	k_d , моль/л	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Относительная интенсивность флуоресценции
β -ЦД	1 : 1	$2,5 \cdot 10^{-4}$	460	1
	2 : 1	$5 \cdot 10^{-2}$	446	3
Поли- β -ЦД-А	2 : 1	$1 \cdot 10^{-4}$	438	20

Поликомплексы с участием полимерных макроциклов и подандов

Комплексы макромолекулярных подандов и краун-эфиров с поликислотами. Полиэтиленоксид образует интерполимерные комплексы с поликислотами, эфирами целлюлозы, поливиниловыми эфирами, карбоксилсодержащими полимерами [145, 169]. Комплексообразование зависит от условий среды, ММ и свойств партнера. Так, ПЭО дает с полиметакриловой кислотой комплекс состава 1:1 [170, 171], стабилизированный скорее гидрофобными взаимодействиями, чем внутримолекулярными водородными связями. Комплекс состава 3:2 формируется между полиакриловой кислотой и полиподандом с $1000000 < M < 10000000$ вследствие образования Н-связей между протонированной COOH-группой и неподеленной электронной парой атома кислорода оксаалканового полимера [172]. Подобные результаты были получены и японскими авторами [173]. Эти же авторы изучали комплексообразование полиметакриловой кислоты ($M=66000$) с полиэтиленгликолями различной длины [174]. Процесс формирования таких комплексов является эндотермическим и протекает с возрастанием энтропии²⁰. Константы устойчивости комплексов и степени комплексообразования зависят от протяженности макромолекулы полиэтиленгликоля: если для полимера с $M=2000$ эти величины составляют 500 и 0,6 соответственно, то для полиподанда с $M=3000$ они уже равны 1000 и 0,7. Изучалась устойчивость поликомплексов между высокомолекулярной полиметакриловой кислотой и олигоэтиленгликолями в зависимости от молекулярной массы олигомера [176]. Комплексы статистического сополимера метакриловой кислоты и бутилакрилата с полиэтиленгликолем неустойчивы к действию ДМСО и ионизации и устойчивы к температурным воздействиям в интервале 25–60° [177].

Поливинилбензо-18-краун-6 (IX) также образует интерполимерные комплексы с полиакриловой или полиметакриловой кислотами [119, 178]. Так, нерастворимый комплекс поликраун-эфира с полиакриловой кислотой формируется при соотношении [COOH] : [краун-звено] = 1 в 0,01 н. HCl в отсутствие комплексообразующих катионов. В щелочных и нейтральных условиях максимум осаждения поликомплекса отмечается при соотношениях соответственно ~1 и 4. Поликраун-эфир IX ингибирует активность обратной транскриптазы (ревертазы) вирионов мышиной лейкемии [179]. Нейтральный полимер взаимодействует с полирибоадениловой кислотой и инактивирует ее как матрицу для элонгации олигодезокситимидина. Комплексообразование поликраун-эфира IX с этой кислотой в отсутствие электролита отмечалось в работе [113].

²⁰ Термодинамика образования поликомплексов полиметакриловой и полиакриловой кислот с полиэтиленгликолем рассмотрена в работе [175].

Полионные комплексы соединения. На образование таких комплексов влияют длина полимерной цепи, плотность заряда на ней, конформация и гибкость макромолекул, но наиболее важным условием формирования полисолевых комплексов является эквивалентность зарядов. В присутствии комплексообразующих катионов заряженный поликраун-эфир IX соосаждается с полирибоадениловой кислотой в виде полисолевого комплекса. Для полного осаждения смесь должна иметь такой состав: два краун-звена на полинуклеотидный фосфат при 0,2 моль/л KCl; при этом лишь половина краун-звеньев содержит ионы K^+ . При высоких концентрациях соли (до 2 моль/л KCl и выше) комплекс приобретает положительный заряд, а вместе с ним и растворимость [113]. В присутствии некоторых солей поликраун-эфиры IX–XI, X, XI образуют комплексы с натрийкарбоксиметилцеллюлозой, полистиролсульфонатом и полиакрилатами (рис. 7)

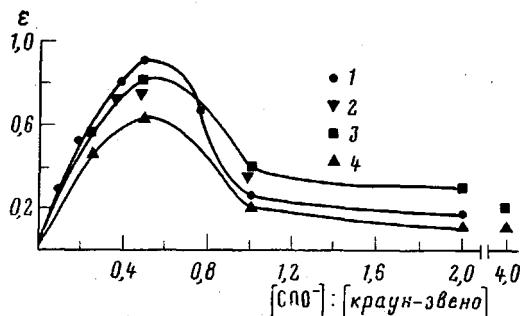


Рис. 7. Зависимость доли осажденного поликраун-эфира ϵ в полисолевых комплексах натрийкарбоксиметилцеллюлозы с различными поликраун-эфирами в присутствии 0,1 моль/л KCl от отношения $[COO^-] : [краун-звено]$; 1 – IX с $M=100\,000$, 2 – то же, с $M=30\,000$, 3 – поликраун-метакрилат с $M=30\,000$, 4 – поликраун-акрилат с $M=30\,000$

[178]. Осаждение поликомплекса зависит от добавленного электролита и его концентрации. Так, в присутствии 10^{-4} моль/л поликраун-эфира и 0,1 моль/л KCl почти 90% полимера соосаждается с полисахаридом при отношении $[COO^-] : [краун-звено] \approx 0,5$. При концентрации KCl 0,005 моль/л лишь одно из каждого восьми краун-звеньев связано с катионом, и максимальное осаждение имеет место при отношении $\approx 0,2$. Как видно из рис. 7, краун-полимеры дают с натрийкарбоксиметилцеллюлозой максимум осадка при отношении $\approx 0,5$. В присутствии 0,1 моль/л KCl около половины краун-звеньев содержит ионы K^+ , и полисолевой комплекс должен быть близок к нейтральному. Поликраун-акрилаты являются менее эффективными осадителями, чем поливинилбензо-18-краун-6. Отметим, что поликомплексы с полистиролсульфонатом осаждаются в более широком интервале концентраций как соли, так и полимера, а для осаждения одного и того же количества поликраун-эфира полистиролсульфоната требуется в 2–4 раза больше, чем натрийкарбоксиметилцеллюлозы, хотя и образуются комплексы одного состава.

Практическое использование полимерных макроциклов и подандов

Макромолекулярные макроциклические соединения в зависимости от расстояния между полимерной основой и функциональной группировкой можно разделить условно на две группы: макроциклы входят в основную цепь полимера или в качестве боковых групп находятся вблизи от нее; полимеры с длинной соединительной «ножкой» между макромолекулярным скелетом и макроциклической функцией [16]. Полимеры первой группы, как правило, являются ионитами и используются для хроматографического разделения катионов, анионов, солей, органических веществ, для определения связанный и удерживаемой воды, для концентрирования малых количеств соединений [18, 19, 24]. Известны попытки применения таких полимеров, а также полиподандов для получения ионселективных элект-

родов [180, 181]. Возможно использование поликраун-эфиров и криптан-дов в кондуктометрическом титровании катионов в воде и водно-метанольных смесях [18]. Способность поликраун-эфиров связывать органические молекулы и ионы, а также другие макромолекулы с образованием полисложевых комплексов можно использовать для извлечения и удаления органических примесей из воды [178]. Пленки на основе рассматриваемых полимеров можно применять в качестве мембран для обратного осмоса и ультрафильтрования [50, 51, 60].

Полимерные макроциклические соединения обладают катализитической активностью в целом ряде химических реакций. Наличие молекулярной полости, а также множества рычагов воздействия для подгонки комплементарного соответствия при взаимодействии предопределяет субстратную специфичность таких катализаторов и делает их в большой степени похожими на ферменты. Так, полимерные циклодекстрины позволяют проводить селективное хлорирование анизола [182], являются эффективными катализаторами гидролиза сложных эфиров *n*-нитрофенола [39, 129]. Полимерные краун-эфиры, криптаны и поданды являются хорошими катализаторами межфазового переноса [91] и трехфазовыми катализаторами, сочетающими в себе достоинства гетерогенных катализаторов и катализаторов фазового переноса (в трехфазовом катализе катализатор, субстрат и реагенты находятся в раздельных фазах) [22]. Катализитическое действие обычно заключается в активации реагентов за счет увеличения диссоциации ионных пар с образованием реакционноспособных несольватированных анионов и за счет превращения контактных ионных пар в разделенные. Макромолекулярные макроциклические соединения использовались в реакциях галогенообмена, цианирования и аллилирования [90, 140, 183, 184]. Сравнение каталитической активности полимакроциклов и полиподандов на примере нуклеофильного замещения бензилхлорида ацетатом калия осуществлено Манеке и сотр. [91]; наиболее эффективны криптаны. Полиподанды, содержащие в боковой цепи монометиловый эфир олигоэтиленгликоля, использовались в качестве со- и катализаторов реакций возбуждения дихлоркарбена, замещения, восстановления и реакции Виттига [105]. В качестве катализаторов нуклеофильного замещения широко применялись полиэтиленгликоли [146, 151–154, 185]. Почти во всех работах школы Смida рассматривалось использование водорастворимого поли-винилбензо-18-краун-6 (IX) для катализа декарбоксилирования 6-нитробензоксазол-3-карбоксилата. Катализитическое действие полимера заключается в переносе субстрата в ароматическую сердцевину компактного клубка макромолекулы по типу мицеллярного катализа [119]. Эти работы позволяют надеяться на установление связи между двух- и трехфазовым катализом, мицеллярным катализом и катализом на границе раздела фаз.

Для химии высокомолекулярных соединений (см. также обзор [186]) полимакроциклы и полиподанды представляются удобными объектами для изучения связывания ионов и малых молекул. Уникальная связывающая способность поликраун-эфира IX и поливинилбензоглинов заслуживает более детальных исследований. Вполне возможно, что сорбенты на основе этих макромолекул будут пригодны для удаления из организма различных шлаков. Полимерные макроциклы могут служить моделями для изучения транспорта ионов через мембранны [113]. Интересно и изучение механизма анионной полимеризации макроциклических виниловых мономеров, а также радикальной полимеризации этих соединений в присутствии солей [42]. Практический интерес связан с модификацией полимакроциклов и подандов за счет комплексообразования. Часто продукты такой модификации обладают ценными термостойкими, оптическими, абляционными и электретными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds/Ed. Melson G. A. N.-L.: Plenum Press, 1979.
2. Bender M. L., Komiyama M. Cyclodextrin Chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1978.
3. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкраб А. М. Мембрено-активные комплексы. М.: Наука, 1974.

4. Pedersen C. J. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 26, p. 7047.
5. Педерсен К. Д., Френсдорф Х. К. Успехи химии, 1973, т. 42, вып. 3, с. 492.
6. Structure and Bonding. Berlin: Springer-Verlag, 1973, v. 16.
7. Lehn J. M. Pure Appl. Chem., 1979, v. 51, № 5, p. 979.
8. Lindoy L. F. Chem. Soc. Revs., 1975, v. 4, № 3, p. 421.
9. Методы и достижения бионеорганической химии/Под ред. МакОлиффа К. М.: Мир, 1978.
10. Неорганическая биохимия/Под ред. Эйхгорна Г. М.: Мир, 1978.
11. Яцимицкий К. Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев: Наукова думка, 1976.
12. Биологические аспекты координационной химии/Под. ред. Яцимицкого К. Б. Киев: Наукова думка, 1979.
13. Izatt R. M., Christensen J. J. Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds. N. Y.: Academic Press, 1978.
14. Лен Ж. М. В кн.: Итоги и перспективы развития бионеорганической химии и молекулярной биологии/Под. ред. Овчинникова Ю. А. и Колосова М. Н. М.: Наука, 1978, с. 41.
15. Vögtle F. Chimia, 1979, B, 33, № 7, S. 239.
16. Bradshaw J. S., Stott P. E. Tetrahedron, 1980, v. 36, № 4, p. 461.
17. Saenger W. Angew. Chemie, 1980, B, 92, № 5, S. 343.
18. Kolthoff I. M. Analyt. Chem., 1979, v. 51, № 5, p. 1R.
19. Антонович В. П., Шелухина Е. И. Ж. аналит. химии, 1980, т. 35, № 5, с. 992.
20. Накамура Х. Караку, 1978, т. 33, № 6, с. 486.— Опубл. в РЖХим, 1978, № 23Г 18.
21. Синкай С., Кунитакэ Т. Караку, 1978, т. 33, № 7, с. 588.— Опубл. в РЖХим, 1978, № 24С 287.
22. Regen S. L. Angew. Chemie, 1979, B, 91, № 6, S. 464.
23. Мацутира Т., Сёно Т. Караку, 1978, т. 33, № 7, с. 570.— Опубл. в РЖХим, 1978, № 23Г 19.
24. Давыдова С. Л., Барабанов В. А. Коорд. химия, 1980, т. 6, № 6, с. 823.
25. Vögtle F., Weber E. Angew. Chemie, 1979, B, 91, № 10, S. 813.
26. Szejtli J., Fenyvesi E., Zsadon B. Stärke, 1978, B, 30, № 4, S. 127.
27. Ogata N. In: Proc. of the 26th Int. Congr. Pure Appl. Chem., 1977.— Printed in Chem. Abstrs, 1980, v. 92, 94 702e.
28. Lautsch W., Weichert R. Kolloid-Z., 1957, B, 153, S. 103.
29. Wiedenhof N., Lammers J. N. J., Van Panthaleon C. L. Stärke, 1969, B, 21, № 5, S. 119.
30. Wiedenhof N. Stärke, 1969, B, 21, № 6, S. 163.
31. Zsadon B., Szilasi M., Otta K. H., Tüdös F., Fenyvesi E., Szejtli J. Acta chim. Acad. sci. ent hung., 1979, v. 100, № 1—4, p. 265.
32. Pat. 877 653 (Belg).— Printed in Chem. Abstrs, 1980, v. 92, 95 049j.
33. Tabushi I., Schimizu N., Yamamura K. Pat. 4 169 079 (США).— Опубл. в РЖХим, 1980, № 5C 415П.
34. Vretblad P. FEBS Letters, 1974, v. 47, № 1, p. 86.
35. Ipn. Kokai Tokkyo Koho, 80 75402.— Printed in Chem. Abstrs, 1980, v. 93, 134146f.
36. Maciejewski M. Pat. 100 828 (ПНР).— Опубл. в РЖХим, 1980, № 13C 444П.
37. Gramera R. E., Caimi R. J. Pat. 1548917 (France).— Printed in Chem. Abstrs, 1969, v. 71, 31 011z.
38. Parmarter S. M., Allen E. E., Le Roy D. H. Pat. 3 453 259 (USA).— Printed in Chem. Abstrs, 1969, v. 71, 82 875s.
39. Furue M., Harada A., Nozakura S.-I. Polymer Letters, 1975, v. 13, № 6, p. 357.
40. Harada A., Furue M., Nozakura S.-I. Macromolecules, 1976, v. 9, № 5, p. 701.
41. Kopolow S., Hogen Esch T. E., Smid J. Macromolecules, 1971, v. 4, № 3, p. 359.
42. Kopolow S., Hogen Esch T. E., Smid J. Macromolecules, 1973, v. 6, № 1, p. 133.
43. Takaku U., Smid J. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, № 8, p. 2588.
44. Shah S. C., Kopolow S., Smid J. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 8, p. 2023.
45. Varma A. J., Majewicz T., Smid J. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 6, p. 1573.
46. Kimura K., Maeda T., Shono T. Analyt. Letters A, 1978, v. 11, № 10, p. 821.
47. Yagi K., Ruiz J. A., Sanchez M. C. Makromolek. Chem., Rapid Commun., 1980, B, 1, № 4, S. 263.
48. Sinta R., Smid J. Macromolecules, 1980, v. 13, № 2, p. 339.
49. Feigenbaum W. M., Michel R. H. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 3, p. 817.
50. Shchori E., Jagur-Grodzinski J. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 3, p. 773.
51. Shchori E., Jagur-Grodzinski J. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 6, p. 1665.
52. Blasius E., Adrian W., Janzen K.-P., Klautke G. J. Chromatogr., 1974, v. 96, № 1, p. 89.
53. Blasius E., Maurer P.-G. J. Chromatogr., 1976, v. 125, № 3, p. 511.
54. Blasius E., Janzen K.-P., Neumann W. Mikrochim. Acta, 1977, B, 2, № 3—4, S. 279.
55. Blasius E., Maurer P.-G. Makromolek. Chem., 1977, B, 178, № 3, S. 649.
56. Blasius E., Janzen K.-P., Luxenburger H., Nguyen V. B., Klotz H., Stockemer J. J. Chromatogr., 1978, v. 167, № 2, p. 307.
57. Davydova S. L., Barabanov V. A., Platé N. A. In: Proc. of the XV-th ICCC, USSR, M.: Nauka, 1973, v. 1, p. 267.
58. Давыдова С. Л., Барабанов В. А., Альмова Н. В., Платэ Н. А. Изв. АН СССР. Серия химич., 1975, № 6, с. 1441.
59. Takekoshi T., Webb J. L. Pat. 3 824 215 (США) — Опубл. в РЖХим, 1975, № 4C 317П.
60. Frost L. W. Pat. 3 956 136 (США) — Опубл. в РЖХим, 1976, № 24С 330П.

61. Волкова М. С., Киселева Т. М., Когон М. М. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 743.
62. Когон М. М., Киселева Т. М., Лайус Л. А., Романова М. С., Николаева С. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 428.
63. Okamura H., Kato I., Hiraoka M., Toriumi K. Ger. Offen. 2730771 – Printed in Chem. Abstrs, 1978, v. 89, 122 632г.
64. Окамура Х., Аояма С., Хираока М. Япон. заявка № 52-109600.– Опубл. в РЖХим, 1978, № 24С 444П.
65. Krespan C. G. Пат. 3 952 015 (США) – Опубл. в РЖХим, 1977, № 5Н 232П.
66. Cingolini M., Colonna S., Molinari H., Montanari F., Tundo P. Chem. Commun., 1976, № 10, p. 394.
67. Molinari H., Montanari F., Tundo P. Chem. Commun., 1977, № 18, p. 639.
68. Regen S. L., Lee D. P. Macromolecules, 1977, v. 10, № 6, p. 1418.
69. Regen S. L., Lee D. P. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, № 1, p. 294.
70. Tomoi M., Abe O., Ikeda M., Kihara K., Kakiuchi H. Tetrahedron Letters, 1978, № 33, p. 3031.
71. Blasius E., Janzen K.-P., Adrian W., Klautke G., Lorscheider R., Maurer P. G., Nguyen V. G., Nguyen Tien T., Scholten G., Stockerer J. Z. analyt. Chem., 1977, B. 284, № 5, S. 337.
72. Warshawsky A., Borer B. Hydrometallurgy, 1979, v. 4, № 1, p. 83.
73. Warshawsky A., Kalir R., Deshe A., Berkovitz H., Patchornik A. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 15, p. 4249.
74. Warshawsky A., Kahana N. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 2, p. 114.
75. M. Okabara. High Polymer Japan, 1979, v. 25, № 2, p. 85.– Опубл. в РЖХим, 1976, № 13С 276.
76. Синкай С., Кунитака Т., Chemistry (Japan), 1978, v. 33, № 7, p. 588.– Опубл. в РЖХим, 1978, № 24С 287.
77. Мацуисига Т., Сёно Т., Chemistry (Japan), 1978, v. 33, № 7, p. 570.– Опубл. в РЖХим, 1978, № 23Г 19.
78. Lada W. A., Smulek W. Radiochem. Radioanal. Letters, 1978, v. 34, № 1, p. 41.
79. Богатский А. В., Лукьяненко Н. Г., Пастушок В. Н. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 5, с. 1153.
80. Kimura K., Nakajima M., Shono T. Analyt. Letters A, 1980, v. 13, № 9, p. 741.
81. Timko J. M., Helgeson, Cram D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 9, p. 2828.
82. Крам Д. Д., Хелгесон Р. С., Соуса Л. Р., Тимко Д. М., Ньюком М., Моро П., де Понг Ф., Гокел Г. В., Хоффман Д. Х., Домейер Л. А., Пикон С. С., Мадан К., Каплан Л. Хим. гетероциклич. соед., 1975, № 10, с. 1299.
83. Cram D. J. Pat. 4043979 (USA).– Printed in Chem. Abstrs, 1978, v. 89, 109618w.
84. Bormann S., Brossas J., Franta E., Gramain P., Kirch M., Lehn J. Tetrahedron, 1975, v. 31, № 22, p. 2791.
85. Gramain P., Frere Y. Macromolecules, 1980, v. 12, № 6, p. 1038.
86. Kutchukov P., Ricard A., Quivoron C. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 8, p. 753.
87. Shinkai S., Nakaji T., Nishida Y., Ogawa T., Manabe O. J. Amer. Chem. Soc., v. 102, № 18, p. 5860.
88. Crypts, Crabs, Crowns and other Macroyclic Ligands, Parish Chemical Co., Provo, Utah, 1977.
89. Montanari F., Tundo P. Tetrahedron Letters, 1979, № 52, p. 5055.
90. Tomoi M., Kihara K., Kakiuchi H. Tetrahedron Letters, 1979, № 36, p. 3485.
91. Manecke G., Reuter P. Pure Appl. Chem., 1979, v. 51, № 12, p. 2313.
92. Reuter P., Krämer A., Manecke G. IUPAC Makro Mainz: 26th Int. Symp. Macromolec, Mainz, 1979. Prepr. Short Commun., v. 1, p. 562.
93. Хисасимура Т., Иманиси Ю., Кинива Х. Япон. заявка № 52-104378.– Опубл. в РЖХим, 1980, № 3С 398П.
94. Ito Y., Saegusa T. J. Macromolec. Sci. A, 1979, v. 13, № 4, p. 503.
95. Попова В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: УНЦ АН СССР, Ин-т химии, 1980. 161 с.
96. Su A. C. L., Weijer J. F. Inorgan. Chem., 1968, v. 7, № 1, p. 176.
97. Johnson M. R., Sutherland I. O. Chem. Commun., 1979, № 7, p. 306.
98. Johnson M. R., Sutherland I. O., Newton R. F. Perkin Trans, Part 1, 1980, № 2, p. 586.
99. Maciejewski M. IUPAC Makro Mainz: 26th Int. Symp. Macromolec., Mainz, 1979. Prepr. Short Commun., v. 1, p. 60.
100. Maciejewski M. Пат. 103 276 (ПНР) – Опубл. в РЖХим, 1981, № 4С 362П.
101. Regen S. L., Dulak L. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 2, p. 623.
102. Regen S. L. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 11, p. 3338.
103. Regen S. L., Besse J. J., McLick J. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 1, p. 116.
104. Yanagida S., Takahashi K., Okahara M. Yakugaku, 1979, v. 28, № 1, p. 14.
105. Yanagida S., Takahashi K., Okahara M. J. Organ. Chem., 1979, v. 44, № 7, p. 1099.
106. Hiratani K., Reuter P., Manecke G. J. Molec. Cat., 1979, v. 5, № 3, p. 241.
107. Hiratani K., Reuter P., Manecke G. Israel. J. Chem., 1979, v. 18, № 3–4, p. 208.
108. Sherrington D. C., Mackenzie W. M. IUPAC Makro Mainz: 26th Int. Symp. Macromol. Mainz, 1979, Prepr. Short Commun. v. 1, Mainz, p. 569.
109. Neth. Appl. (6 505 361).– Printed in Chem. Abstrs, 1966, v. 64, 16687a.
110. Тарноруккий М. М., Школьникова Л. С., Байченко А. А. В кн.: Обогащение полезных ископаемых. Новосибирск: Наука, 1975, с. 111.
111. Wong K. H., Shah S., Korolow S., Smid J. Polymer Preprints, 1974, v. 15, № 2, p. 285.
112. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965, с. 451.

113. Smid J. Pure Appl. Chem., 1976, v. 48, № 3, p. 343.
 114. Klotz I. M., Shikama K. Arch. Biochem. and Biophys., 1968, v. 123, № 3, p. 551.
 115. Steinhardt J., Reynolds J. A. Multiple Equilibria in Proteins. N. Y.: Academic Press, 1968.
 116. Wong L. H., Smid J. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 17, p. 5637.
 117. Shah S., Wong L., Smid J. Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 1, p. 766.
 118. Smid J., Shah S. C., Varma A. J., Wong L. J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1978, № 64, p. 267.
 119. Smid J., Shah S. C., Sinta R., Varma A. J., Wong L. Pure Appl. Chem., 1979, v. 51, № 1, p. 111.
 120. Lundberg R. D., Baily F. E., Callard R. W. J. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 6, p. 1563.
 121. Селезнев В. А., Вайнштейн Э. Ф., Артемов А. В., Тюленин Ю. П. В кн.: Всес. конф. по механизму катализитич. реакций. М., 1978: Тез. докл. Т. 1. М.: Наука, 1978, с. 115.
 122. Энгелис С. Г., Вайнштейн Э. Ф., Стобуин Е. В., Коломеер М. Г. В кн.: Междунар. симпозиум по макромолек. химии. Ташкент: Тез. кратких сообщ. Т. 4. М.: Наука, 1978, с. 12.
 123. James D. B., Wetton R. E., Brown D. S. Polymer, 1979, v. 20, № 2, p. 187.
 124. Ono K., Konami H., Murakami K. Polymer Preprints, 1979, v. 20, № 1, p. 1015.
 125. Csizmadia Z. Magy. Kém. folyóirat, 1977, v. 83, № 8, p. 372.— Опубл. в РЖХим, 1978, № 6C, 21.
 126. Fenton D. E. Polymer, 1973, v. 14, № 11, p. 589.
 127. Wetton R. E., James D. B., Warner F. D. Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 2, p. 353.
 128. James D. B., Wetton R. E., Brown D. S. Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 2, p. 347.
 129. Harada A., Furue M., Nozakura S. Macromolecules, 1976, v. 9, № 5, p. 705.
 130. Harada A., Furue M., Nozakura S. Macromolecules, 1977, v. 10, № 3, p. 676.
 131. Teyssie P. Chimia, 1966, B. 20, № 2, S. 45.
 132. Davydova S. L., Platé N. A. Coord. Chem. Revs., 1975, v. 16, № 3, p. 195.
 133. Стобуин Е. В., Вайнштейн Э. Ф., Таганов Н. Г., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2087.
 134. Yanagida S., Okahara M. Kagaku (Kyoto), Zokan, 1978, v. 74, p. 149.
 135. Yanagida S. Yakugaku, 1979, v. 28, № 11, p. 816.
 136. Vögtle F., Oepen G., Rasshofer W. Liebigs Ann. Chem., 1979, № 10, S. 1577.
 137. Давыдова С. Л., Барabanov В. А. В кн.: Региональная сессия научного совета по неорганической химии АН СССР, посвященная проблемам бионеорганической химии. Фрунзе, 1980: Тез. докл. Фрунзе: Илим, 1980, с. 49.
 138. Popov A. A., Veinstein E. F., Entelis S. G. J. Macromolec. Sci. A, 1974, v. 11, № 4, p. 859.
 139. Kopolow S., Mochacek Z., Takaki U., Smid J. Macromolec. Sci. Chem. A, 1973, v. 7, № 5, p. 1045.
 140. Smid J., Wong L., Yarma A. J., Shah S. C. Polymer Preprints, 1979, v. 20 № 1, p. 1063.
 141. Wong L. H., Smid J. Polymer, 1980, v. 21, № 2, p. 195.
 142. Kimura K., Maeda T., Shono T. Talanta, 1979, v. 26, № 10, p. 945.
 143. Smid J. In: IUPAC 1-st Int. Symp. Polymer Heterocycles (Ring-opening). Warsaw — Jabłonna, 1975, S. 1, p. 32.
 144. Shah S. C., Kopolow S. L., Smid J. Polymer, 1980, v. 21, № 2, p. 188.
 145. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1979.
 146. Santaniello E., Manzocchi A., Sozzani P. Tetrahedron Letters, 1977, № 47, p. 4581.
 147. Ricard A. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, № 1, p. 1.
 148. Кузнецов А. И., Помогайло А. Д., Мамбетов У. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 213.
 149. Blumberg A. A., Pollack S. S., Hoeve C. A. J. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 6, p. 2499.
 150. Wetton R. E., James D. B., Warner F. P. In: Ions Polymers. Symp. 176-th Meet. Miami Beach, Fla, 1978. Washington, 1980, p. 253.
 151. Töke L., Szabó G. T. Acta chim. Acad. Scient. hung., 1977, v. 93, № 3—4, p. 421.
 152. Töke L., Szabó G. T., Aranyoshi K. Acta chim. Acad. scient. hung., 1979, v. 100, № 1—4, p. 257.
 153. Töke L., Szabó G. T., Somogyi-Werner K. Acta chim. Acad. scient. hung., 1979, v. 101, № 1—2, p. 47.
 154. Balasubramanian D., Sukumar Prema, Chandani Bina. Tetrahedron Letters, 1979, № 37, p. 3543.
 155. Iwamoto R., Saito Y., Ishihara H., Tadokoro H. J. Polymer Sci. A, 1968, v. 2, № 6, p. 1509.
 156. Yokoyama M., Iskihara H., Iwamoto R., Tadokoro H. Macromolecules, 1969, v. 2, № 2, p. 184.
 157. Ono K., Konami H., Murakami K. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, № 20, p. 2665.
 158. Ничуговский Г. Ф., Зозуля А. П. А. с. 454227 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1974, № 47.
 159. Sims G. E. C., Snape T. J. Analyt. Biochem., 1980, v. 107, № 1, p. 60.
 160. Blasius E., Janzen K.-P., Klautke G. Z. analyt. Chem., 1975, B. 277, № 5, S. 374.
 161. Sogah C. D. Y., Cram D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, № 11, p. 3038.
 162. Sogah C. D. Y., Cram D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 11, p. 3035.

163. Тарноруцкий М. М., Школьникова Л. С., Лорей А. К., Диндоин В. И., Зыкова Л. И. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 11, с. 817.
164. Алферова Л. В., Топоркова Е. Б., Алексюк Г. П., Завирюха А. с. 761905 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 33.
165. Zsadon B., Szilasi M., Tudos F., Fenyvesi E., Szejtli J. Stärke, 1979, B. 31, № 1, S. 11.
166. Hoffman J. L. Anal. Biochem., 1970, v. 33, № 2, p. 209.
167. Szejtli J., Fenyvesi E., Zsadon B. Stärke, 1978, B. 30, № 4, S. 127.
168. Harada A., Furue M., Nozakura S. Polymer J., 1980, v. 12, № 1, p. 29.
169. Бектуров Е. А., Бимендина Л. А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977.
170. Kabanov V. A. Plenary and Main Lect. Int. Symp. Macromolec. Helsinki, 1972. London, 1973, p. 124.
171. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 941.
172. Тарноруцкий М. М., Епимахов В. Н., Школьникова Л. С., Мишенов Ю. М., Гребенщикова В. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 4, с. 222.
173. Osada Y., Sato M. Polymer Letters, 1976, v. 14, № 3, p. 129.
174. Osada Y., Sato M. J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1976, № 1, p. 175.
175. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Сергеева Е. И., Антипина А. Д., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 1133.
176. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Литманович А. А. В кн.: Международный симпозиум по макромолекулярной химии. СССР. Ташкент: Тезисы кратких сообщений. Т. 4. М.: Наука, 1978, с. 39.
177. Салтыбаева С. С., Бимендина Л. А., Бектуров Е. А. Изв. АН КазССР, Серия химич., 1980, № 4, с. 37.
178. Varma A. J., Majewicz T., Smid J. J. Polymer Sci., Polymer. Chem. Ed., 1979, v. 17, № 6, p. 1573.
179. Pitha J., Smid J. Biochim. et Biophys. acta, 1976, v. 425, p. 287.
180. Kimura K., Maeda T., Tamura H., Shono T. J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem., 1979, v. 95, № 1, p. 91.
181. Jaber A. M. Y., Moody G. J., Thomas J. D. R. Analyst Des., 1977, v. 102, p. 943.
182. Breslow R., Kohn H., Siegel B. Tetrahedron Letters, 1976, № 20, p. 1645.
183. Akabori S., Miyamoto S., Tanabe H. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 10, p. 491.
184. Akabori S., Miyamoto S., Tanabe H. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 12, p. 3933.
185. Агаев Ф. Х., Абдуллаев И. М., Мөсүмзаде М. М., Шабанов А. П. Азерб. хим. ж., 1977, № 1, с. 39.
186. Mathias L. J., Al-Jumah R. Polymer News, 1979, v. 6, № 1, p. 9.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
10.VII.1981

MACROMOLECULAR MACROCYCLIC COMPOUNDS: BINDING OF IONS, SMALL MOLECULES AND POLYMERS

Barabanov V. A., Davydova S. L.

Review

Summary

The polymeric analogs of widely known crown ethers, criptands and cyclodextrins are discussed. The methods of synthesis of such macromolecular macrocyclic compounds are given. The interaction of polymeric crown ethers and criptands with various metals ions is described. The capacity of polypodands — macromolecular analogs of crown ethers and criptands with open chain — to the complex formation is discussed. The interaction of polymeric macrocycles with organic and inorganic molecules and anions is analysed. The formation of polyionic complexes with the participation of polycrown ethers and polycrown acrylates is discussed. The catalytic properties of macromolecular macrocyclic and podand compounds as well as their practical application are summarized.