

## Синтез бензоазакраун-эфиров трансформацией макроцикла бензокраун-эфиров и создание комплексообразователей на их основе\*

С. Н. Дмитриева,<sup>a</sup> А. И. Ведерников,<sup>a</sup> Е. Н. Ушаков,<sup>a,б</sup> Л. Г. Кузьмина,<sup>в</sup> С. П. Громов<sup>a,г\*</sup>

<sup>a</sup>Центр фотохимии Российской академии наук,  
Российская Федерация, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7А.  
Факс: (495) 936 1255. E-mail: spgromov@mail.ru

<sup>б</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1.  
Факс: (496) 522 3507

<sup>в</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук,  
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 31.  
Факс: (495) 954 1279

<sup>г</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,  
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

Обобщены результаты исследований, направленных на создание и развитие новой методологии синтеза функциональных производных бензоазакраун-эфиров путем ступенчатой трансформации макроцикла бензокраун-эфиров. Всестороннее изучение пространственной структуры и комплексообразующих свойств исходных бензокраун-эфиров, целевых бензоазакраун-эфиров и их ближайших структурных аналогов показало, что производные *N*-алкилбензоазакраун-эфиров проявляют намного более высокую способность связывать катионы металлов и аммония по сравнению с соответствующими *N*-фенилазакраун-эфирами. По комплексообразующим свойствам они сравнимы с бензокраун-эфирами, а в отдельных случаях превосходят их. Предложен новый подход к синтезу динитродибензодиазакраун-эфиров, основанный на одностадийной трансформации макроцикла *cis*-изомера динитродибензо-18-краун-6-эфира под действием алифатических диаминов. Описан синтез стироловых красителей, содержащих фрагмент *N*-метилбензоазакраун-эфира. Детальные исследования методами электронной спектроскопии, ЯМР и РСА выявили большой потенциал этих красителей как оптических молекулярных сенсоров для катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

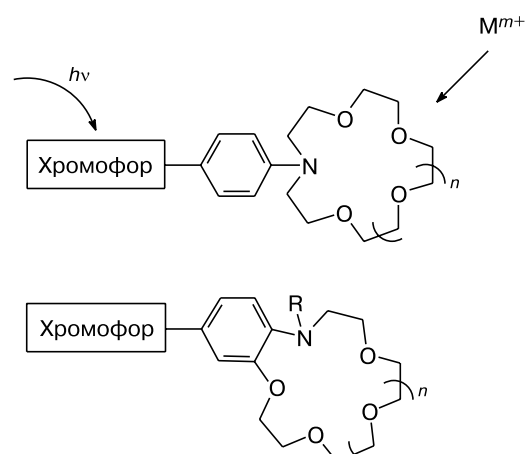
**Ключевые слова:** краун-соединения, бензокраун-эфиры, раскрытие цикла, поданды, замыкание цикла, бензоазакраун-эфиры, комплексообразователи, азакраунсодержащие красители.

### Введение

Азакраун-соединения, которые содержат атом азота, сопряженный с хромофором, представляют значительный интерес для получения на их основе фотоактивных краун-соединений<sup>1–6</sup>. В настоящее время наибольшее распространение для этих целей получили производные фенилазакраун-эфиров, которые, однако, имеют один существенный недостаток: их константы комплексообразования с ионами металлов невысоки (см., например, лит.<sup>7–16</sup>). В этом отношении бензаннелированные производные азакраун-эфиров могут иметь значительные преимущества.

В литературе имеются лишь единичные примеры синтеза 1-аза-2,3-бензокраун-эфиров. Главным обра-

\* По материалам V Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (15–19 сентября 2014 г., Туапсе) и VII Международного симпозиума «Design and Synthesis of Supramolecular Architectures» (6–10 октября 2014 г., Казань).

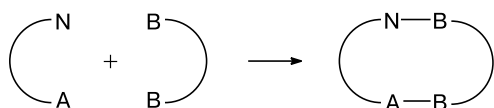


зом они были получены конденсацией двух ациклических фрагментов (схема 1), при этом выходы редко превышали 10–20%.<sup>17–20</sup> Встречаются также отдельные примеры получения функциональных производных бензоазакраун-эфиров ацилированием атома азо-

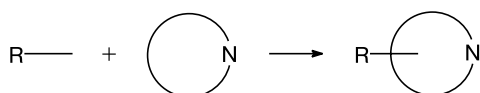
та в макроцикле и с помощью реакции электрофильного замещения в бензольном цикле (см. схему 1)<sup>18,20</sup>. Методы синтеза бензоазакраун-эфиров циклизацией подходящего ациклического предшественника отсутствуют, поскольку такие исходные соединения практически недоступны. Для использования в синтезе фотоактивных соединений наибольший интерес вызывают формильные и нитропроизводные бензоазакраун-эфиров. Однако их синтез до сих пор не был описан.

Схема 1

1) Построение макроцикла из двух фрагментов



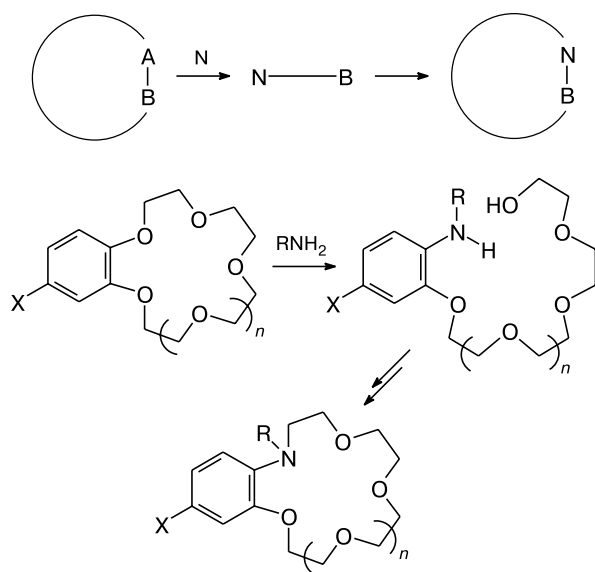
2) Синтез функциональных производных



Известно<sup>21–24</sup>, что многие труднодоступные производные гетероциклов получают из более доступных предшественников с использованием реакции трансформации цикла.

Эта идеология может быть распространена на азотсодержащие макрогетероциклические соединения. В этом случае обобщенная схема синтеза будет выглядеть следующим образом (схема 2). В качестве исходных соединений можно применять краун-эфиры, которые под действием N-нуклеофилов дадут азотсо-

Схема 2



держащие ациклические промежуточные соединения (азаподанды), которые могут быть использованы для циклизации в целевые азакраун-соединения. Применительно к бензоазакраун-эфиром эту схему можно реализовать, если в качестве исходных соединений взять производные бензокраун-эфиров, которые содержат акцепторные заместители, активирующие реакцию раскрытия макроцикла бензокраун-эфиров под действием аминов. Полученные азотсодержащие поданды после замены гидроксильной группы на более легко уходящие группы могут быть превращены в целевые бензоазакраун-эфиры.

### Синтез формильных производных бензоазакраун-эфиров

На первом этапе исследований была поставлена задача разработки синтеза наиболее ценных для получения фотоактивных краун-соединений формильных производных бензоазакраун-эфиров. В качестве исходных соединений были взяты доступные формильные производные бензокраун-эфиров, содержащие атомы кислорода, серы и азота в макроцикле в различных комбинациях<sup>25–30</sup>. Реакция протекала под действием смеси алифатического амина и хлорида алкиламмония при нагревании (схема 3)<sup>31–34</sup>. Азотсодержащие поданды были получены по этой реакции с выходами до 96%. По-видимому, реакция проходит через промежуточное образование иминиевой соли. Найдено, что на эффективность ее протекания влияет также температурный эффект используемой соли алкиламмония.

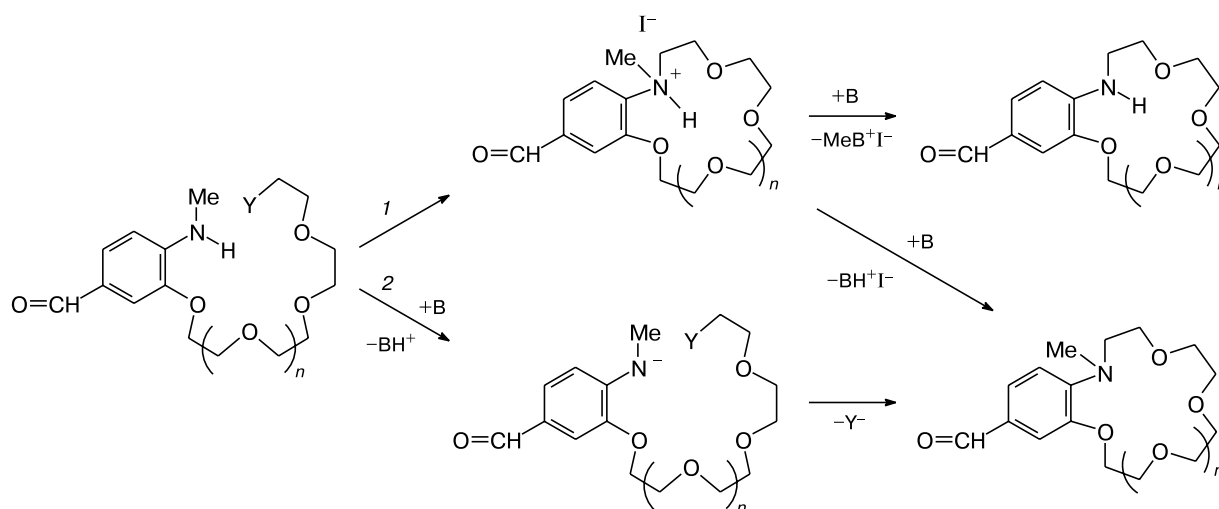
Для успешной циклизации в азотсодержащих подандах необходимо было заменить гидроксильную группу на более легко уходящие атомы хлора и иода. Это было сделано с использованием хлористого тионила и пиридина на первой стадии и иодида натрия в ацетоне — на второй<sup>35–37</sup>. Циклизацию полученных галогенпроизводных исследовали в отсутствие оснований и под действием слабого основания (схема 4)<sup>37</sup>. Оказалось, что в отсутствие основания образуется почти исключительно *N*-деметилированное производное бензоазакраун-эфира, а под действием слабого основания — смесь азакраун-эфиров со значительным преобладанием *N*-метильного производного. Недостатком этих двух методов циклизации является длительность протекания реакции, которая даже за 150 ч не доходит до конца.

При использовании более сильного основания (гидрида натрия) нам удалось провести эту реакцию всего за полчаса (схема 5). При этом восстановления формильной группы в заметной степени не происходило, а выходы *N*-метильных производных бензоазакраун-эфиров были высокими<sup>38,39</sup>.

Таким образом, полученные нами данные позволяют предположить, что реакция циклизации в зависимости от условий может протекать по двум механизмам<sup>37,39</sup>. В отсутствие оснований и под действием слабых оснований она, по-видимому, проходит через промежуточное образование макроциклического

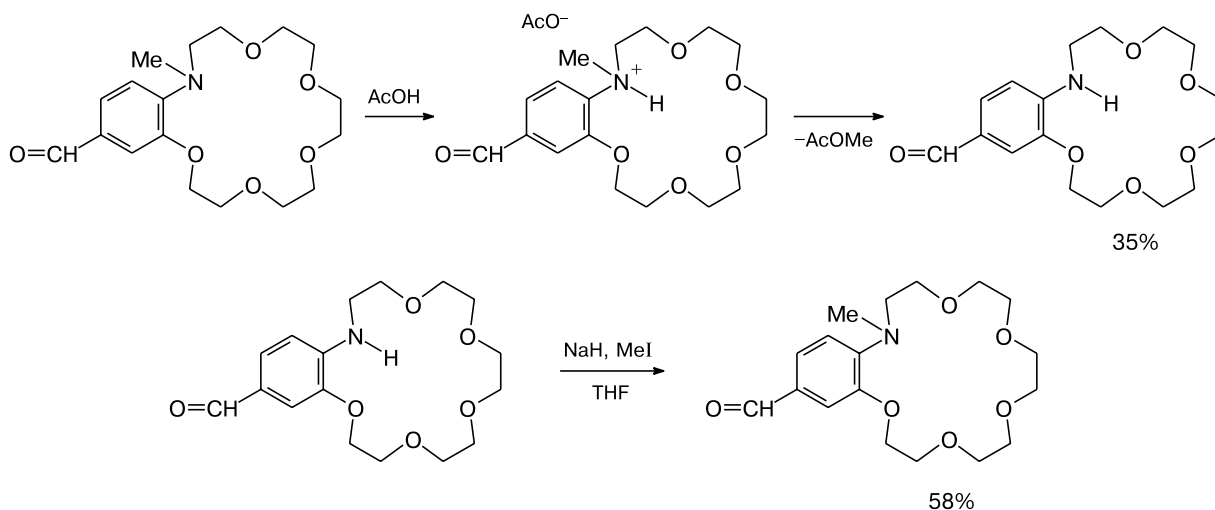


Схема 6



Y = Cl, I; n = 0–2; B — основание

Схема 7



выходом, вероятно, через промежуточное образование реакционноспособного ариламидного аниона.

### Строение и комплексообразование формильных производных бензоазакраун-эфиров

Полученные нами соединения были исследованы методами ЯМР<sup>37</sup>. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H *N*-метильных производных бензоазакраун-эфиров сигнал от протона, находящегося в *орто*-положении к атому азота, значительно сдвинут в слабое поле по сравнению с соответствующим сигналом в спектрах их *N*-деметилированных производных (рис. 1). Это свидетельствует о том, что в молекулах *N*-метильных производных нарушено сопряжение донорного атома азота с бензольным циклом.

Кроме того, в спектрах NOESY *N*-метильных производных бензоазакраун-эфиров присутствует кросс-сигнал, отвечающий взаимодействию метильной

группы с *орто*-протоном, что указывает на их пространственную близость (рис. 2). Кросс-сигнал, отвечающий взаимодействию *N*-метиленовой группы с *орто*-протоном, либо очень слабый, либо вообще отсутствует. Это свидетельствует о пирамидальности атома азота и, следовательно, о нарушении его сопряжения с бензольным циклом. Наоборот, в *N*-деметилированных производных бензоазакраун-эфиров *N*-метиленовая группа и атом водорода, находящийся в *орто*-положении к атому азота, пространственно сближены. В таком случае атом водорода, связанный с атомом азота, должен быть ориентирован внутрь макроцикла.

Эти наблюдения подтверждаются данными рентгеноструктурного анализа<sup>37,39,40</sup> и результатами расчетов методом теории функционала плотности<sup>41</sup>. Было найдено, что *N*-метиленовая группа в *N*-метильном производном формилбензоаза-15-краун-5-эфира находится под углом ~40° по отношению к плоско-

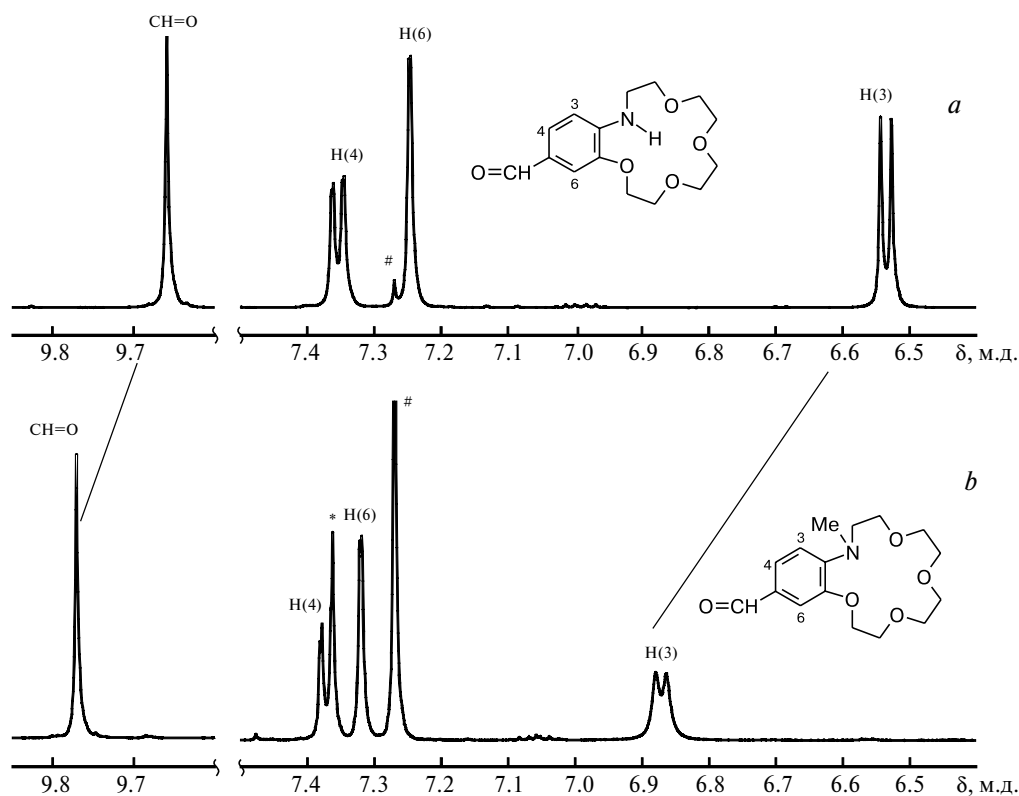


Рис. 1. Фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  *N*-деметилированного (*a*) и *N*-метилированного (*b*) формилбензоаза-15-краун-5-эфиров ( $\text{CDCl}_3$ ); здесь и на рисунке 2 символами «#» и «\*» обозначены сигналы хлороформа и бензола соответственно.

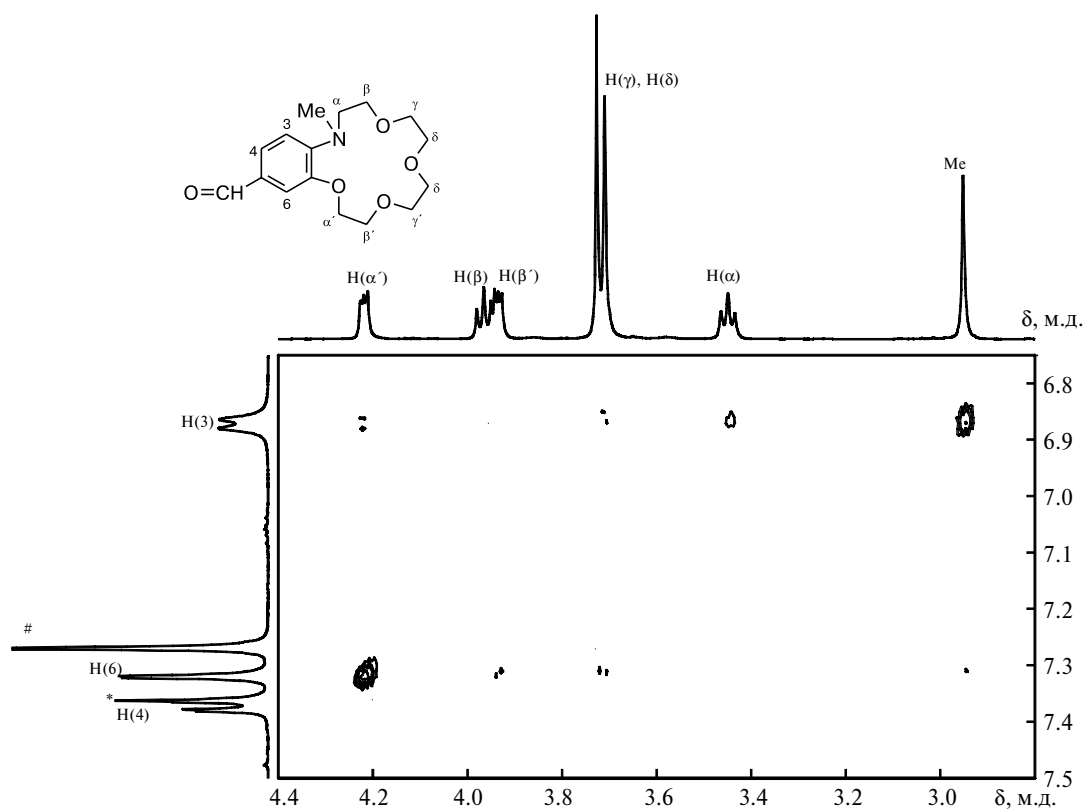


Рис. 2. Спектр NOESY формил-*N*-метилбензоаза-15-краун-5-эфира ( $\text{CDCl}_3$ ).

сти бензольного кольца (рис. 3, *a*)<sup>37,39</sup>, т.е. атом азота в значительной степени выведен из сопряжения с бензольным циклом. Следовательно, его неподеленная

электронная пара (НЭП) может эффективно участвовать в образовании координационной связи с катионом металла. Более того, *N*-метилбензоаза-15-краун-5-эфи-

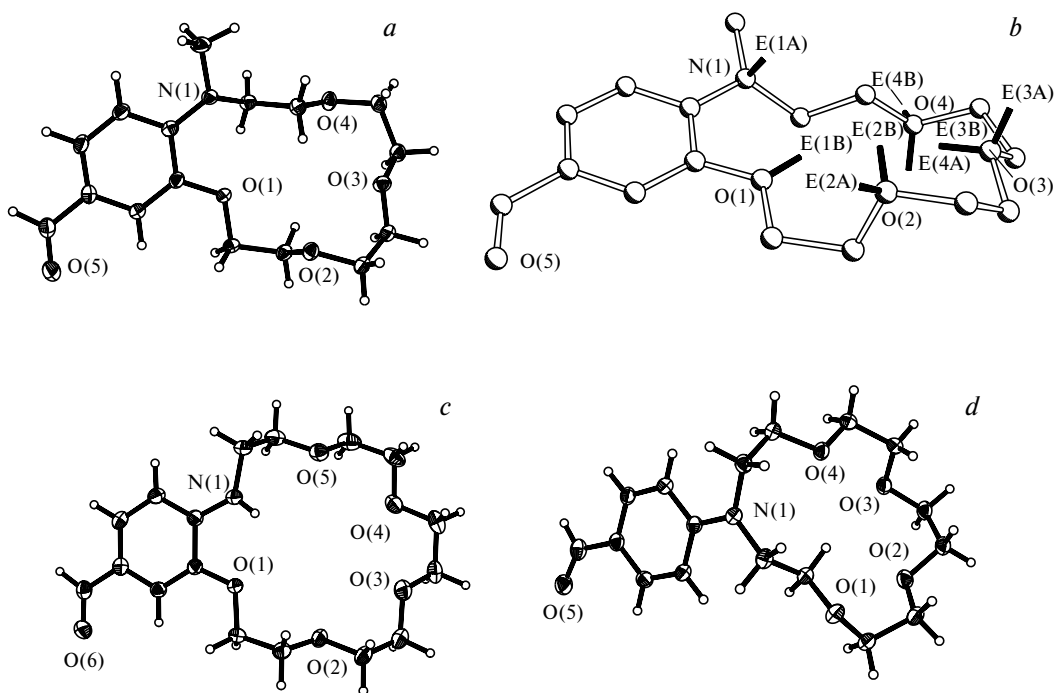


Рис. 3. Молекулярная структура формил-*N*-метилбензоаза-15-краун-5-эфира (а) и ориентация НЭП гетероатомов макроцикла в нем (b) (НЭП обозначены буквенным символом Е с номером, соответствующим номеру гетероатома), а также молекулярные структуры формилбензоаза-18-краун-6-эфира (с) и формил-*N*-фенилаза-15-краун-5-эфира (d).

ры в значительной степени предорганизованы к образованию комплексов с катионами металлов и аммония, поскольку НЭП атома азота и большинства атомов кислорода направлены к центру макроцикла (рис. 3, b)<sup>39</sup>.

В случае *N*-деметилированных производных было обнаружено, что атом водорода при атоме азота ориентирован строго внутрь макроцикла (рис. 3, c)<sup>37,39</sup>. Можно предположить, что такое расположение атома водорода будет препятствовать комплексообразованию с катионами металлов.

Почти плоская геометрия N-сочленения в фенилазакраун-эфирах (рис. 3, d) предполагает высокую степень сопряжения НЭП атома азота с бензольным циклом, что вместе с более высокой гибкостью макроцикла делает эти соединения менее эффективными комплексообразователями по сравнению с *N*-метилбензоазакраун-эфирами<sup>39</sup>.

Нами были получены и исследованы методом РСА комплексы формил-*N*-метилбензоазакраун-эфиров с перхлоратом бария<sup>39</sup>. Катион бария находится над средней плоскостью макроцикла или погружен в его полость в случае 18-членного макроцикла с образованием координационных связей со всеми гетероатомами макроцикла, включая атом азота (рис. 4, a и b).

Мы провели количественную оценку способности формильных производных бензоазакраун-эфиров и ряда ближайших структурных аналогов (бензокраун-эфиров и фенилазакраун-эфиров) к образованию комплексов с перхлоратами металлов и аммония методом ЯМР <sup>1</sup>H-титрования<sup>39,40</sup>. Полученные данные свидетельствовали об образовании комплексов состава 1 L : 1 M<sup>m+</sup>, а в случае катионов металлов с боль-

шим ионным радиусом также сэндвичевых комплексов состава 2 L : 1 M<sup>m+</sup> по уравнениям

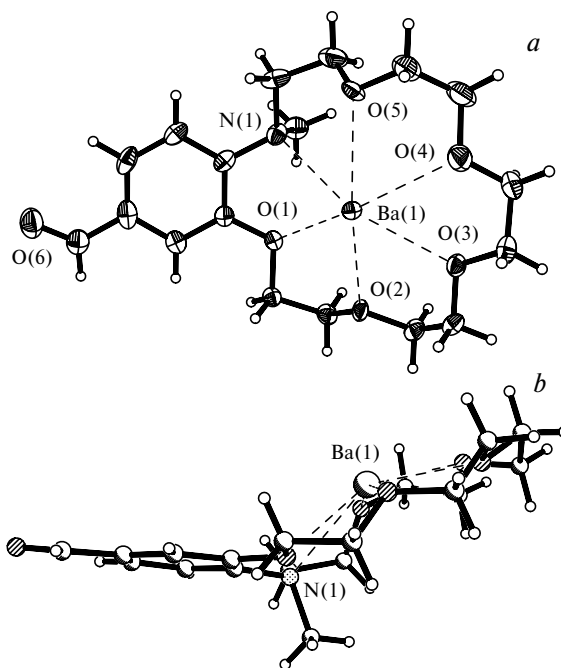
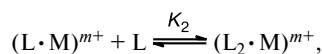
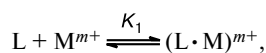
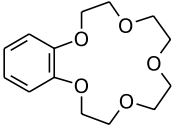
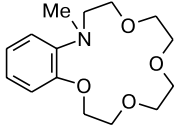
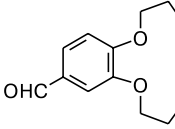
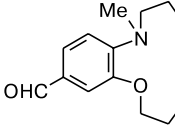
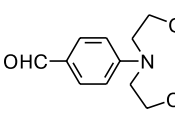
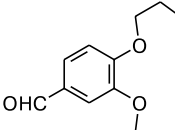
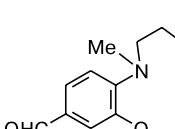
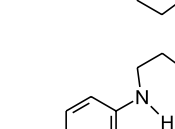
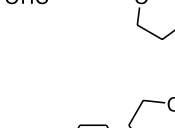


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса формил-*N*-метилбензоаза-18-краун-6-эфира с Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: фронтальная (a) и боковая (b) проекции.

**Таблица 1.** Константы устойчивости ( $K$ ) комплексов краун-эфиров с перхлоратами металлов, аммония и этиламмония по данным ЯМР  $^1\text{H}$ -титрования в  $\text{MeCN-d}_3^*$ 

Лиганд	$\lg K_1$ ( $\lg K_2$ )					
	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{EtNH}_3^+$
	4.8	3.2 (1.9)	5.6	5.4 (5.1)	2.1	2.4
	5.0	—	7.3	5.4	—	3.0
	3.5	2.9 (2.5)	4.3	4.4 (4.2)	2.0	2.2
	3.2	2.2	5.3	4.6 (2.5)	2.0	1.7
	1.6	0.6	2.4	1.9	0.7	0.6
	5.2	3.7	8.4	7.0	4.3	3.8
	4.8	4.3	8.0	6.8	4.1	3.7
	3.3	2.8	4.7	4.9	2.5	2.0
	3.4	2.3	4.8	4.9	1.9	1.6

\* Для определения высоких значений констант ( $\lg K > 5$ ) использовали конкурентное ЯМР  $^1\text{H}$ -титрование.

где L — краун-эфир,  $M^{m+}$  — катион металла или аммония,  $K_1$  и  $K_2$  ( $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) — константы устойчивости

комплексов состава 1 L : 1  $M^{m+}$  и 2 L : 1  $M^{m+}$  соответственно.

Было показано, что *N*-метильные производные бензоазакраун-эфиров образуют значительно более устойчивые комплексы в сравнении с ближайшими структурными аналогами — фенилазакраун-эфирами. Более того, по комплексообразующим свойствам (табл. 1) они сопоставимы с полностью кислородными аналогами, а в отдельных случаях превосходят их.

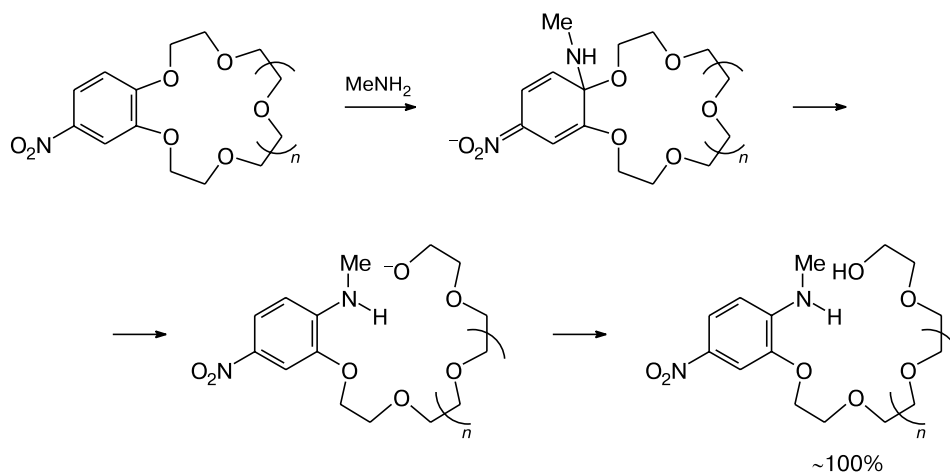
### Синтез нитропроизводных бензоазакраун-эфиров

На втором этапе наших исследований была поставлена задача разработать метод синтеза нитропроизводных бензоазакраун-эфиров. В качестве исходных соединений были взяты доступные нитропроизводные бензокраун-эфиры<sup>42,43</sup>. Под действием спир-

тового раствора метиламина при нагревании происходила реакция раскрытия макроцикла с образованием соответствующих азотсодержащих подандов с выходами, близкими к количественным (схема 8)<sup>44</sup>.

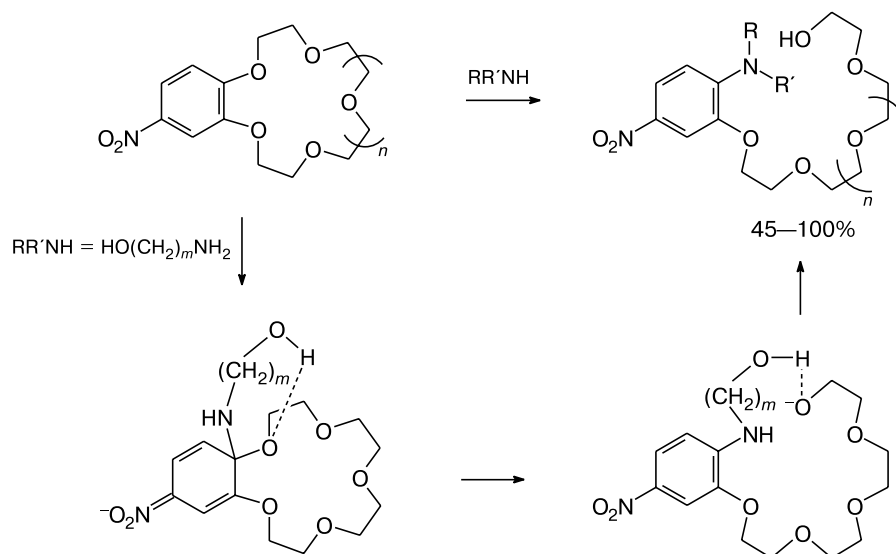
Оказалось, что эффективность протекания реакции раскрытия макроцикла под действием алифатических аминов зависит от длины углеводородного радикала, степени его разветвленности и природы заместителей в нем (схема 9)<sup>45</sup>. Так, если в радикале первичного амина присутствует терминальная гидроксильная группа, то практически количественное образование азотсодержащего поданда наблюдается намного быстрее, чем в остальных случаях (за исключением  $\text{MeNH}_2$ ). По-видимому, это связано с образованием внутримолекулярной водородной связи в про-

Схема 8



$n = 0-2$

Схема 9



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Pr}^i, \text{PhCH}_2, \text{PhCHMe}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}; \text{R}' = \text{H}$

$\text{R} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}; \text{R}' = \text{Me}$

$n = 0-2; m = 2, 3$



межуточном комплексе Мейзенгеймера, что существенно облегчает протекание реакции раскрытия макроцикла.

В полученных нитропроизводных азаподандов гидроксильная группа была заменена на более легко уходящие атомы хлора и иода способом, аналогичным синтезу формильных производных<sup>46,47</sup>. Циклизация иодпроизводных азаподандов была осуществлена под действием гидрида натрия<sup>48,49</sup>. Реакция протекала при нагревании за время от 0.5 до 2 ч, причем восстановления нитрогруппы в заметной степени не происходило. Целевые *N*-метилбензоазакраун-эфиры были синтезированы с выходами до 80% (схема 10).

Было найдено<sup>50,51</sup>, что увеличение длины и объема заместителя при атоме азота иодсодержащих по-

дандов приводит к уменьшению выхода бензоазакраун-эфиров и в целом к увеличению продолжительности реакции циклизации иодидов (схема 11). Так, максимальные выходы наблюдались в случае *N*-метильных производных, для *N*-этильных производных они были уже значительно ниже. Выходы для нитробензоазакраун-эфиров с заместителями Et, Pr и  $\text{CH}_2\text{Ph}$  различаются, но не существенно. В случае иодсодержащих подандов, имеющих при атоме азота наиболее объемистые изопропильный и  $\alpha$ -фенилэтильный заместители, продукты циклизации не были обнаружены.

Поскольку реакция протекает за короткий промежуток времени (1–10 ч при нагревании), мы полагаем, что под действием сильного основания в резуль-

Схема 10

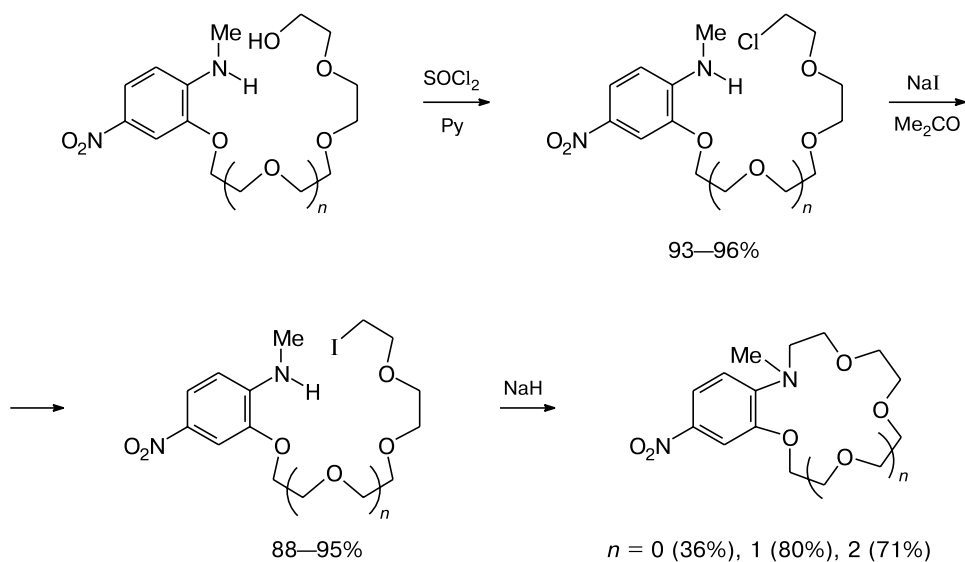
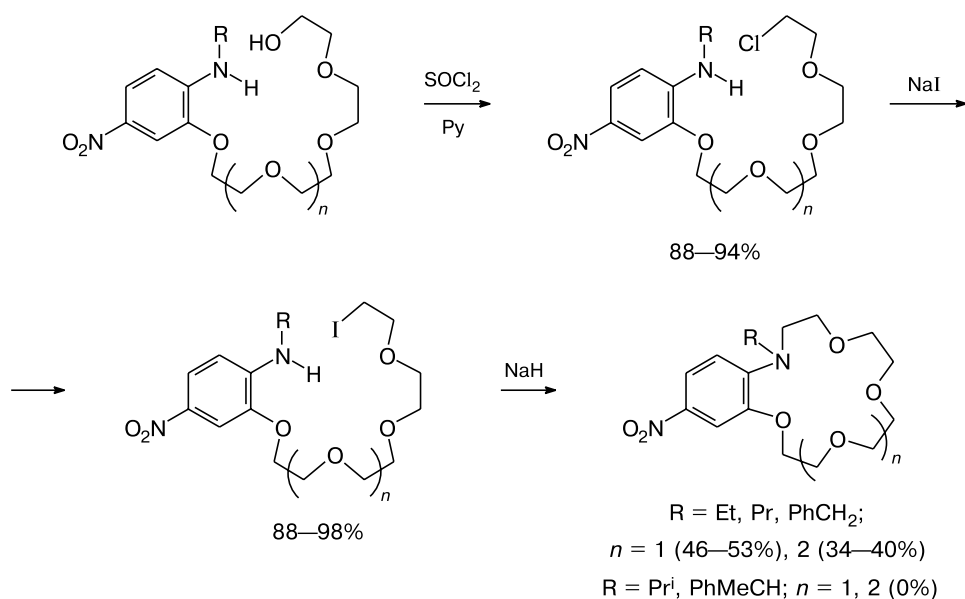


Схема 11



тате отщепления протона от атома азота происходит промежуточное образование реакционноспособного ариламидного аниона, который легко вступает во внутримолекулярную реакцию циклизации (схема 12).

Проведена реакция *N*-деметилирования *N*-метильных производных нитробензоазакраун-эфиров под действием иодида аммония при нагревании (схема 13)<sup>52</sup>. Вероятно, реакция проходит через промежуточное образование макроциклического катиона. Получены бензоазакраун-эфиры с выходами до 100%.

### Строение и комплексообразование нитропроизводных бензоазакраун-эфиров

Методом РСА исследовано строение нитропроизводного *N*-метилбензоаза-15-краун-5-эфира<sup>49</sup>. Обнаружено, что присутствие нитрогруппы вместо формильной существенным образом не влияет на угол наклона *N*-метиленовой группы к плоскости бензольного кольца. В связи с этим из-за нарушения сопряжения атом азота остается доступным для комплексообразования с катионом металла, как и в формильных производных.

С помощью ЯМР <sup>1</sup>H-титрования определены константы устойчивости комплексов нитропроизводных краун-эфиров с катионами щелочных, щелочноземельных металлов и ионами аммония<sup>50,51</sup>. *N*-Алкил(нитробензо)азакраун-эфиры немного уступают формильным производным *N*-метилбензоазакраун-эфиров по способности связывать катионы металлов и аммония, что является следствием более высокой электроноакцепторности нитрогруппы по сравнению с формильной. Однако все основные закономерности, найденные ранее, полностью сохраняются.

### Синтез, строение и комплексообразование нитропроизводных бензотиакраун-эфиров и бензотиаазакраун-эфиров

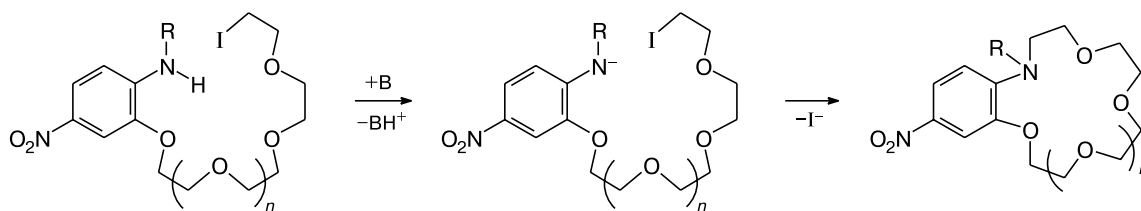
Для демонстрации общности подхода и с целью получения бензотиаазакраун-соединений мы разработали эффективные методы синтеза неописанных ранее нитробензотиакраун-эфиров, различающихся по размеру макроцикла и комбинации атомов O и S. Нитробензодитиакраун-эфиры получены путем конденсации бис(галогенэтоксинитробензолов с терминальными алкандитиолами в присутствии карбонатов щелочных металлов с высокими выходами (схема 14)<sup>53</sup>. Нами был предложен также новый метод синтеза нитробензотиа-15-краун-5-эфира из доступных нитропирокатехина и хлорэтоксигэтанола (см. схему 14).

Строение нитропроизводных бензодитиакраун-эфиров установлено методом РСА. Показано<sup>53,54</sup>, что атомы серы дитиакраун-эфирного фрагмента в монокристалле ориентированы неблагоприятно для координации иона металла. В растворе, однако, гибкий макрогетероциклический фрагмент способен к конформационной перестройке, обеспечивающей эффективное связывание, например, с солями Pd<sup>II</sup>.<sup>55,56</sup>

Так, нами была синтезирована серия неописанных ранее комплексов солей Pd<sup>II</sup> с нитро- и формильными производными бензотиакраун-эфиров, которые имеют различный размер и дентатность лиганда, взаимодействием ацетонитрильного комплекса хлорида палладия или ацетата палладия со свободными лигандами (схема 15)<sup>57,58</sup>.

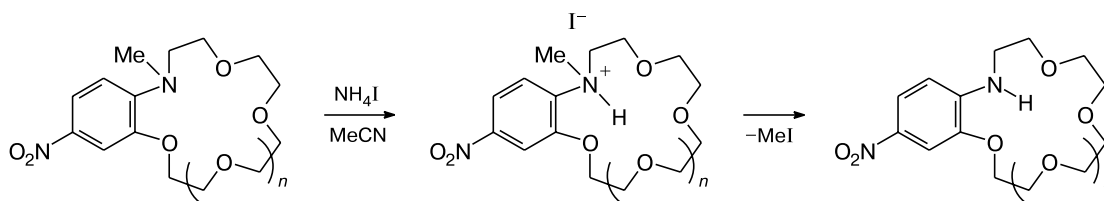
Структуры комплексов бензотиакраун-эфиров были изучены методами ЯМР и РСА<sup>57,58</sup>. Установлено, что факторами, определяющими геометрию комплексов бензотиакраун-эфиров, являются размер

Схема 12



$n = 0-2$

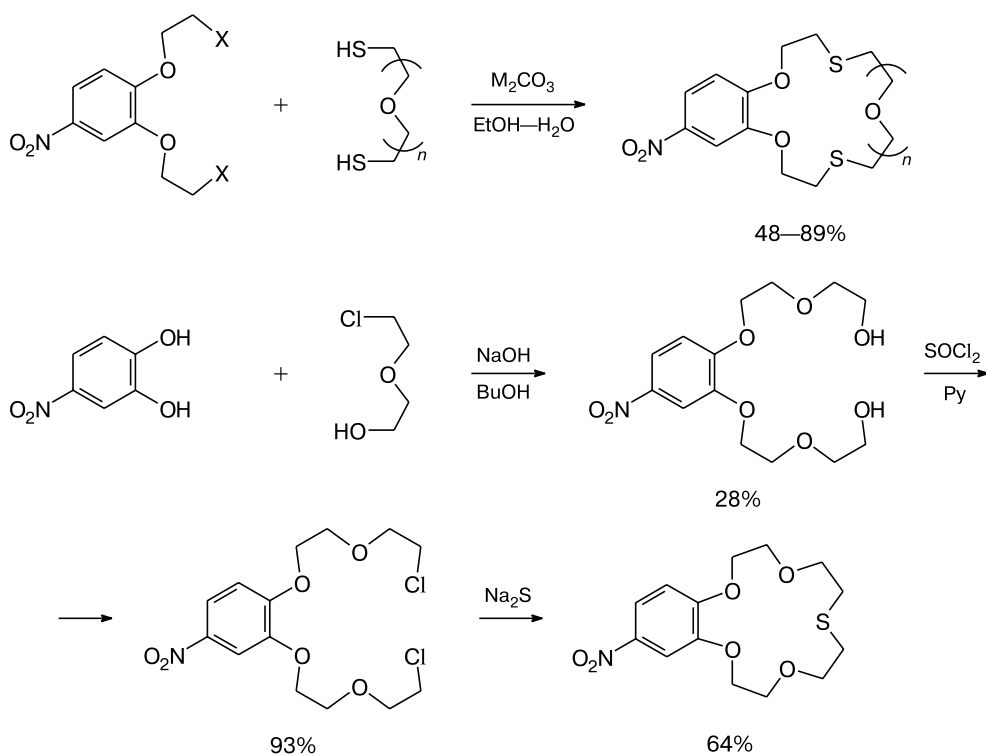
Схема 13



95—100%

$n = 0-2$

Схема 14

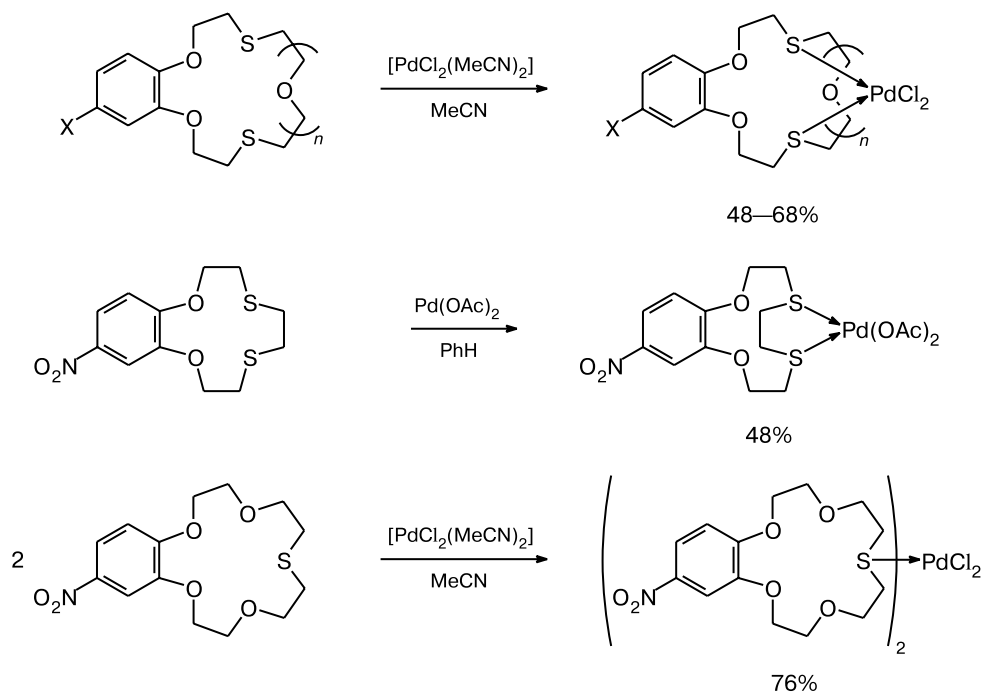


X = Cl, I;  $n = 0-3$ ; M = Li, Na, K, Cs

полости и дентатность лиганда. Так, в случае 12-членных и 18-членных макроциклов образуются *цис*-комплексы (в отношении расположения атомов S в коор-

динационной сфере металла) (рис. 5, *a* и *b*). В случае большего по размеру 21-членного макроцикла образуется инклюзивный комплекс Pd, имеющий *транс*-

Схема 15



X = NO<sub>2</sub>, CHO;  $n = 0-3$

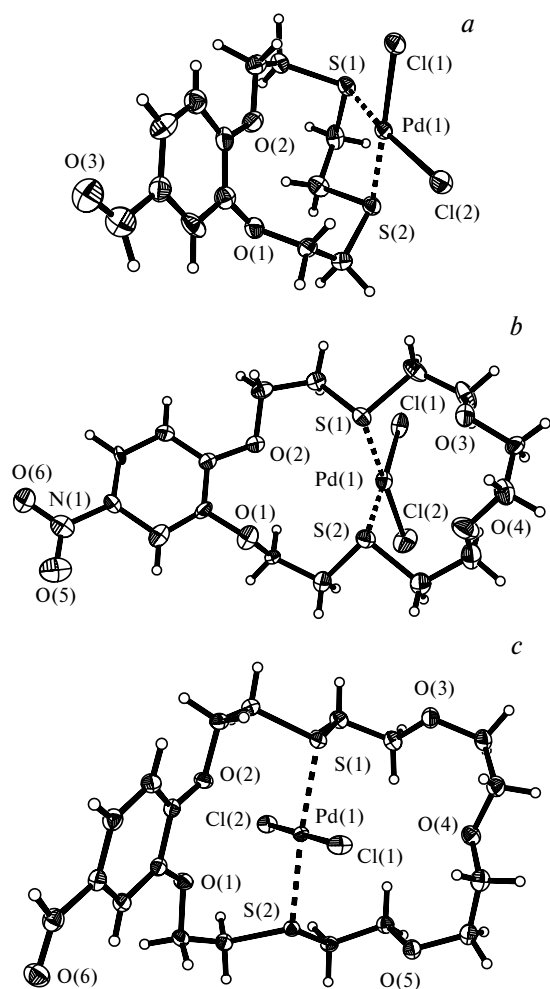


Рис. 5. Молекулярные структуры комплексов PdCl<sub>2</sub> с формилбензодитиа-12-краун-4-эфиром (а), нитробензодитиа-18-краун-6-эфиром (б) и формилбензодитиа-21-краун-7-эфиром (с).

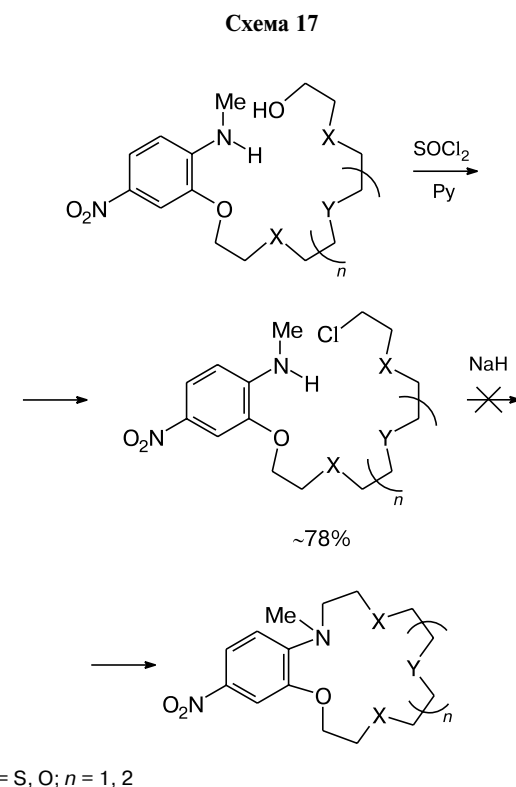
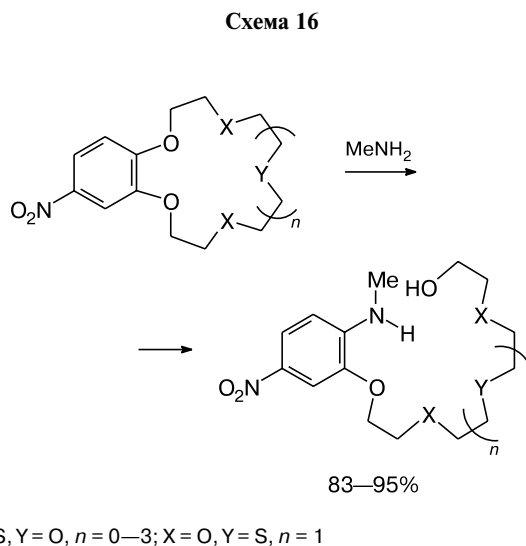
конфигурацию (рис. 5, с). Отметим, что случаи образования *транс*-комплексов, в которых Pd размещается в полости макроцикла, единичны.

Чтобы оценить широту применения новой методологии синтеза бензоазакраун-эфиров, полученные нитробензотиаakraун-эфиры были введены в реакцию с этанольным раствором MeNH<sub>2</sub>. Это привело к образованию тиаазаподандов с выходами до 95% (схема 16)<sup>59</sup>.

Взаимодействием тиаазаподандов с SOCl<sub>2</sub> в присутствии пиридина были получены соответствующие хлорпроизводные (схема 17)<sup>60</sup>. Однако попытки синтеза иодпроизводных, а также дальнейшей циклизации полученных хлорпроизводных под действием NaN в бензотиаазаakraун-эфиры не увенчались успехом.

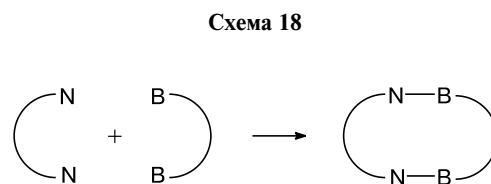
#### Синтез, строение и комплексообразование нитропроизводных дибензодиаakraун-эфиров

Разработанная нами методология синтеза бензоазакраун-эфиров была адаптирована к синтезу дибензодиаakraун-эфиров. Основным методом синтеза дибензодиаakraун-эфиров является реакция конденса-



X, Y = S, O; n = 1, 2

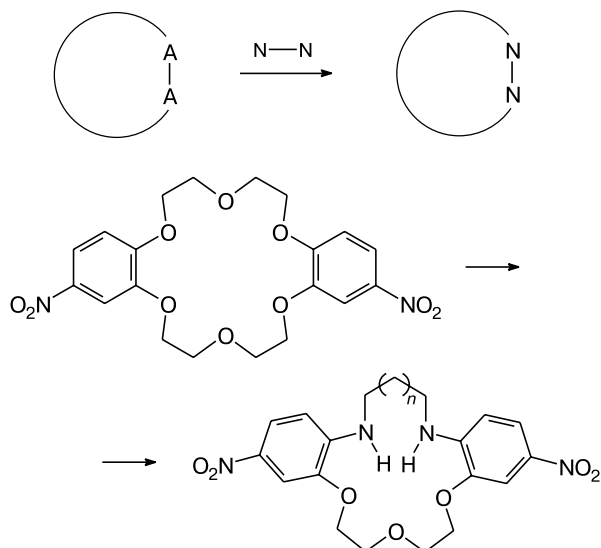
сации двух ациклических фрагментов (схема 18), общие выходы редко превышают 10–20%.<sup>61,62</sup> Примеры синтеза функциональных производных единичны.



Нами разработан новый подход к синтезу дибензодиаakraун-эфиров, основанный на одностадийной трансформации макроцикла дибензоakraун-эфиров под действием диаминов. Наиболее удобным объектом для демонстрации этого подхода является *цис*-

изомер динитродибензо-18-краун-6-эфира, для которого под действием диаминов можно ожидать образования динитродибензодиазкраун-эфиров (схема 19).

Схема 19

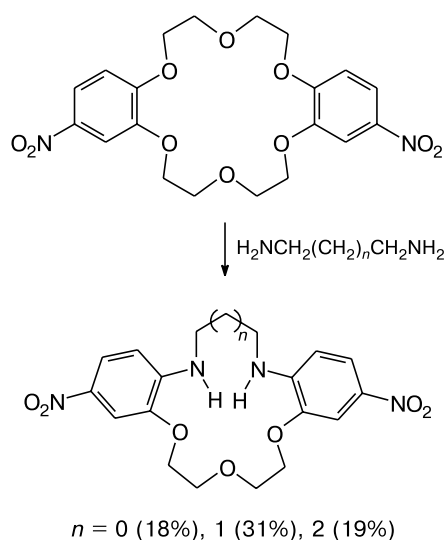


Первоначально мы изучили действие  $\text{MeNH}_2$  и  $\text{MeONa}$  на динитродибензо-18-краун-6-эфиры, полученные нитрованием дибензо-18-краун-6-эфира, в виде трудноразделимой смеси двух изомеров. В обоих случаях в результате этих реакций были выделены по два поданда, соответствующие раскрытию *транс*- и *цис*-изомеров динитродибензо-18-краун-6-эфира (схема 20)<sup>44,63</sup>.

Под действием алифатических диаминов с различной длиной полиметиленовой цепочки *цис*-изомер динитродибензокраун-эфира при нагревании претер-

певает трансформацию макроцикла в дибензодиазкраун-эфиры с выходами, достаточно высокими для соединений этого типа (схема 21)<sup>64,63</sup>.

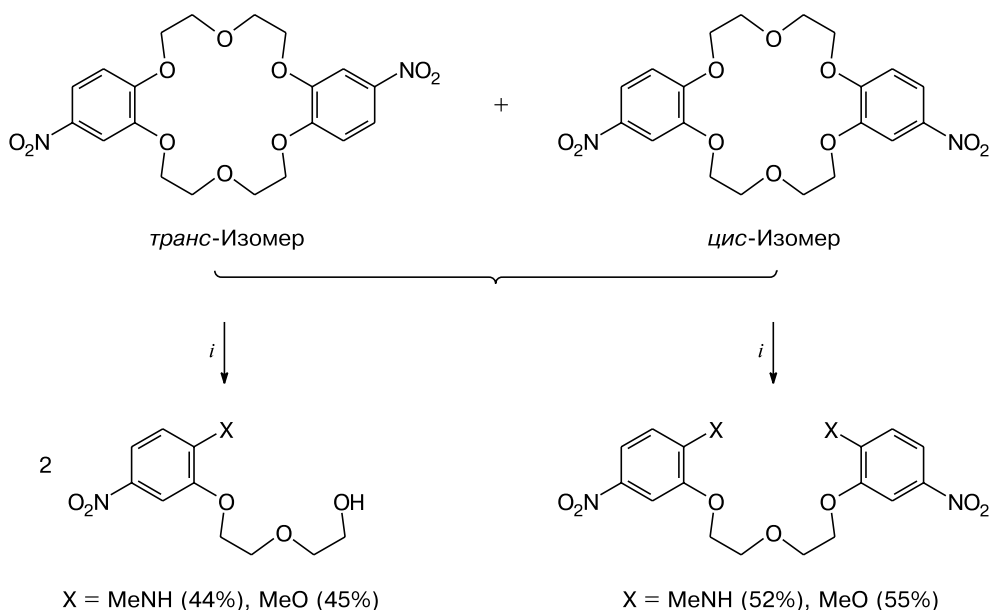
Схема 21



$n = 0-2$

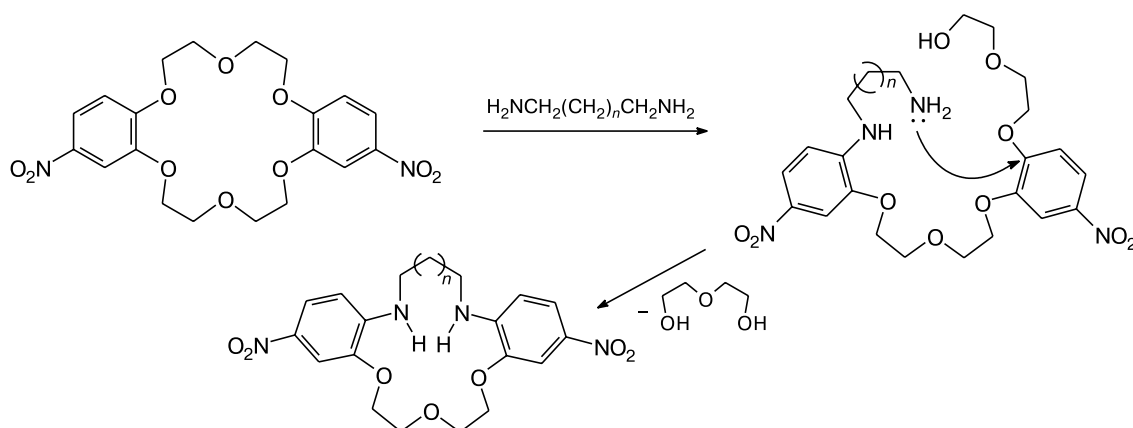
Мы предполагаем, что реакция трансформации цикла протекает в две стадии. На первой из них, по-видимому, имеет место атака атома азота алкандиамина по атому углерода бензольного цикла, находящемуся в *пара*-положении по отношению к нитрогруппе, в результате которой происходит раскрытие макрогетероцикла с образованием поданда, а второй стадией является внутримолекулярное нуклеофильное замещение алкоксигруппы. В результате образу-

Схема 20



$i$ . 2  $\text{MeNH}_2$  или 2  $\text{MeONa}$ .

Схема 22



$n = 0-2$

ется целевой продукт — динитродибензодиазакраун-эфир — и выделяется диэтиленгликоль (схема 22).

Структура и комплексообразование дибензодиазакраун-эфира ( $n = 1$ ) были изучены методами спектроскопии ЯМР<sup>63</sup>. Анализ спектра NOESY дибензодиазакраун-эфира с  $n = 1$  (рис. 6) указывает на то, что протоны при атомах азота направлены внутрь макрогетероцикла. Это должно препятствовать комплексообразованию с катионами металлов.

Методом ЯМР <sup>1</sup>H-титрования было установлено, что этот дибензодиазакраун-эфир действительно не образует комплексов с ионами щелочных и щелочноземельных металлов, но способен связывать фторид-ионы ( $\lg K_{1L:1F} = 2.8$ ,  $\lg K_{1L:2F} = 2.1$  в MeCN-d<sub>3</sub>), по-видимому, за счет образования водородных связей с NH-фрагментами макроцикла. Этот факт позволяет рассматривать дибензодиазакраун-эфиры такого типа как перспективные комплексообразователи для анионов фтора.

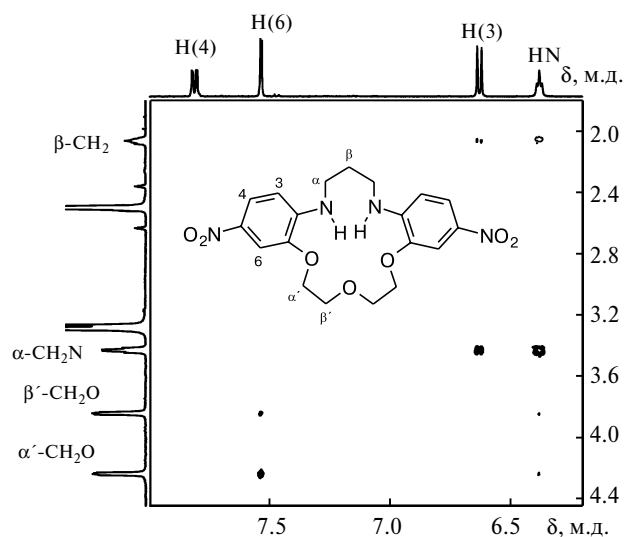
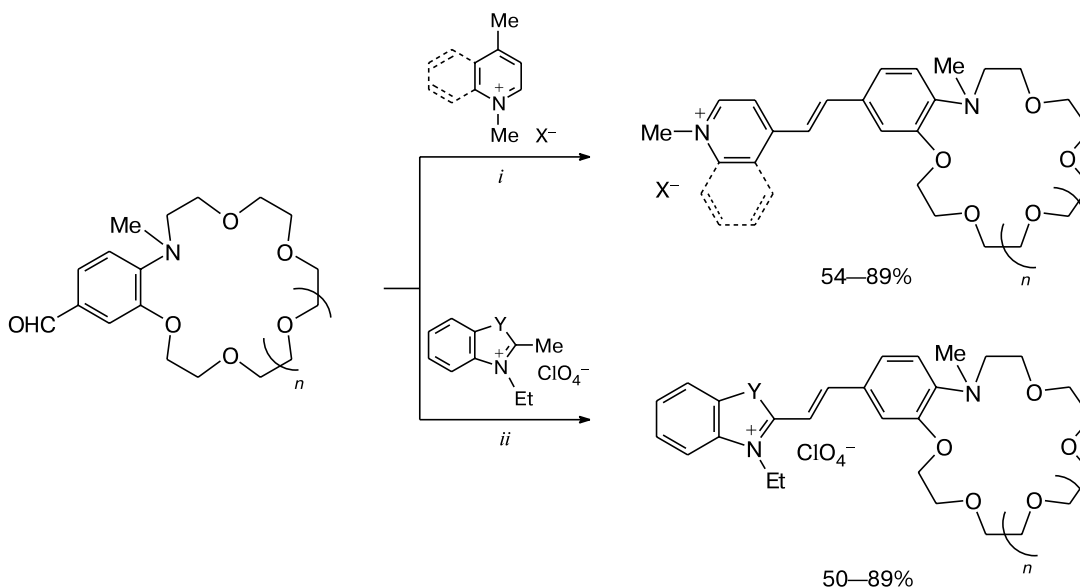


Рис. 6. Фрагмент спектра NOESY динитродибензодиаза-16-краун-5-эфира (DMCO-d<sub>6</sub>).

Схема 23



$n = 0, 1$ ;  $X = I, ClO_4$ ;  $Y = CH=CH$ , S. *i.* Пиперидин или пирролидин, EtOH. *ii.* Py, EtOH.

### Синтез, строение и комплексообразование *N*-метилазакраунсодержащих стироловых красителей

Следующим этапом наших исследований стала разработка синтеза хромо- и флуороионофоров на основе бензоазакраун-эфиров. Нами были синтезированы новые стироловые красители, содержащие фрагмент *N*-метилбензоазакраун-эфира<sup>65,66</sup>. Красители получены конденсацией формильных производных бензоазакраун-эфиров с четвертичными солями гетероциклических оснований (схема 23).

Структуры нескольких полученных красителей установлены методом РСА. Хромофорные фрагменты красителей имеют практически плоское строение, что свидетельствует о высокой степени сопряжения в них. Макроциклы красителей в значительной мере преорганизованы для образования комплексов включения с катионами металлов, поскольку НЭП атома N и большинства атомов O направлены в сторону центра полости макроцикла<sup>66</sup>.

Нами были получены и исследованы методом РСА комплексы красителей с перхлоратами щелочных и щелочноземельных металлов<sup>66</sup>. Найдено, что пространственное строение макроциклов красителей при образовании комплексов в основном остается таким же, что указывает на их высокую степень преорганизации к комплексообразованию (рис. 7, *a* и *b*).

Показано, что комплексообразование с катионами щелочных или щелочноземельных металлов вызывает значительные гипсохромные сдвиги в спектрах поглощения красителей, поэтому эти соединения можно использовать в качестве колориметрических молекулярных сенсоров<sup>66</sup>. По величинам ионохромного эффекта *N*-метилазакраунсодержащие красители превосходят ранее известные родственные стироловые красители на основе фенилазакраун-эфиров и другие донорно-акцепторные хромоионофоров. Так, краситель ряда бензотиазола ( $n = 0$ ) демонстрирует рекордную для иона  $\text{Li}^+$  величину ионохромного эффекта — 105 нм (рис. 8).

Комплексы красителей, обладающих 18-членным макроциклом, с небольшим по размеру ионом  $\text{Li}^+$  характеризуются двухполосными спектрами поглощения в MeCN. Этот факт предполагает, что комплексы существуют в двух конформациях — **A** и **B** (схема 24). Конформеры **B**, в которых отсутствует координационная связь  $\text{N}\dots\text{Li}^+$ , ответственны за длинноволновые полосы в спектрах поглощения.

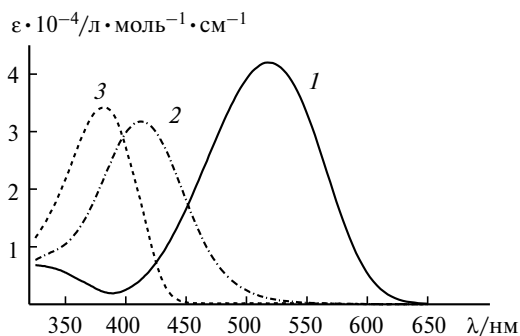
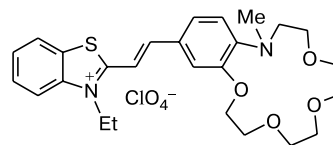


Рис. 8. Спектры поглощения *N*-метилаза-15-краун-5-содержащего стиролового красителя ряда 2-бензотиазола (1) и его комплексов с катионами  $\text{Li}^+$  (2) и  $\text{Mg}^{2+}$  (3) в MeCN.

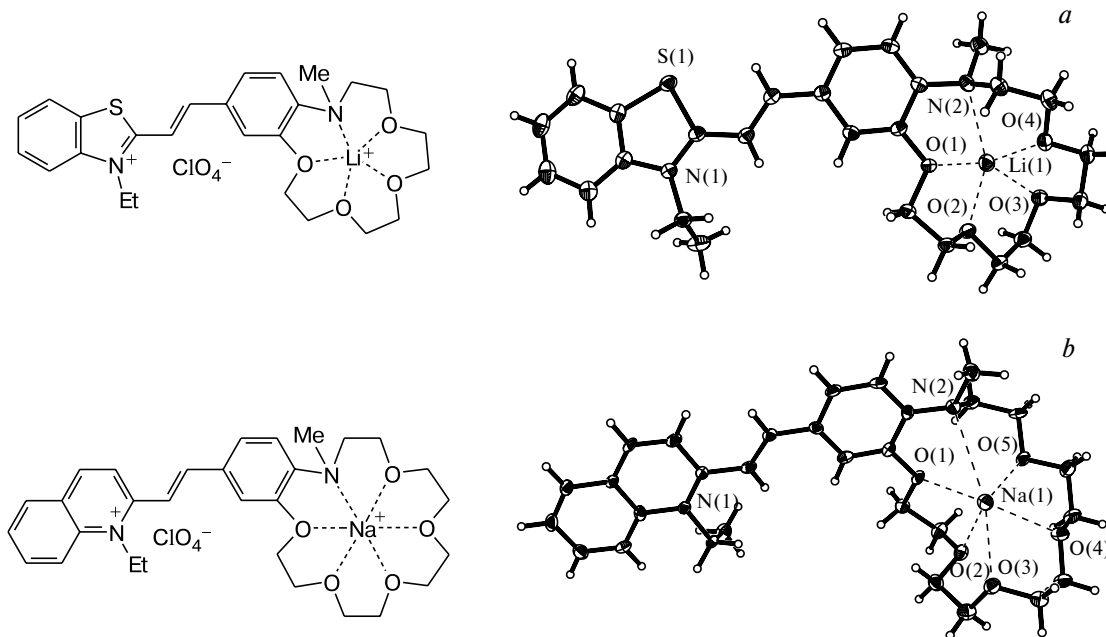
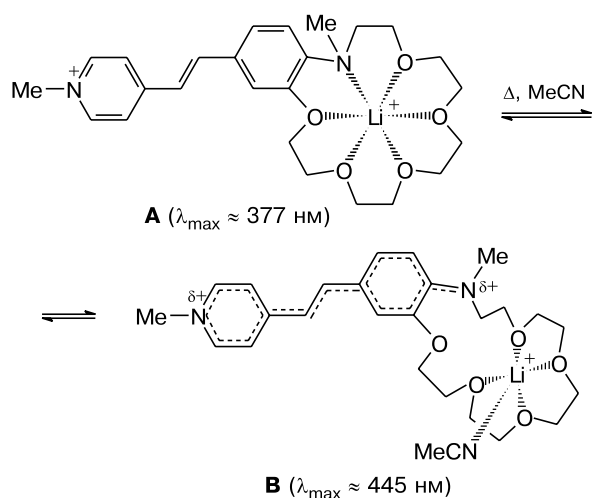


Рис. 7. Молекулярные структуры комплексов *N*-метилаза-15-краун-5-содержащего стиролового красителя ряда 2-бензотиазола с  $\text{LiClO}_4$  (*a*) и *N*-метилаза-18-краун-6-содержащего стиролового красителя ряда 2-хинолина с  $\text{NaClO}_4$  (*b*).

Схема 24



Нами были измерены константы устойчивости комплексов *N*-метилазакраунсодержащих красителей с ионами металлов и аммония в MeCN<sup>66</sup>. Найдено, что эти соединения обладают значительно более высокой способностью к комплексообразованию по сравнению с аналогами на основе фенилазакраунэфиров. Кроме того, они характеризуются более высокой ионной селективностью, например, константы устойчивости комплексов красителей ( $n = 1$ ) с  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  различаются более чем на 5 порядков (табл. 2).

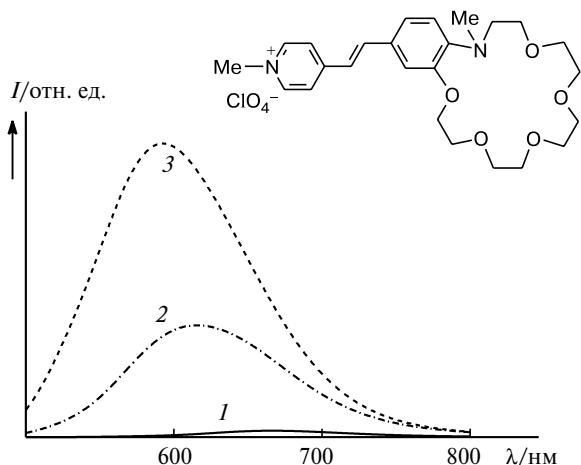
Комплексообразование с катионами металлов вызывает также сильное разгорание флуоресценции красителей, т.е. красители действуют как включающиеся флуоресцентные сенсоры. Так, для комплекса красителя пиридинового ряда ( $n = 1$ ) с  $Ba^{2+}$  коэффициент разгорания флуоресценции достигает 61 (рис. 9).

Установлено, что азакраунсодержащие стириловые красители, имеющие короткий аммиоалкиль-

**Таблица 2.** Константы устойчивости ( $K$ ) комплексов некоторых красителей с катионами металлов по данным спектрофотометрического титрования в MeCN

Краситель	lgK						
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
	3.12	2.72	—	5.30	5.24	4.71	4.24
	2.30	3.53	3.78	<2	7.19	8.03	7.60
	2.50	3.87	4.11	<2	7.67	8.34	8.08
	2.53	3.96	4.24	<2	7.86	8.54	8.21
	2.58	4.01	4.29	<2	7.94	8.72	8.29
	1.80	3.03	—	2.68	5.17	4.94	4.81

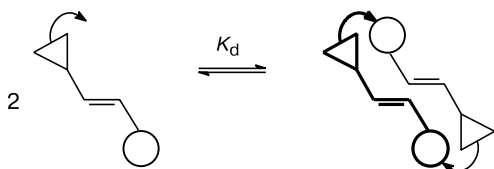




**Рис. 9.** Спектры флуоресценции *N*-метилаза-18-краун-6-содержащего стирилового красителя ряда 4-пиридина (1) и его комплексов с катионами  $\text{Ca}^{2+}$  (2) и  $\text{Ba}^{2+}$  (3) в MeCN. Интегральные интенсивности в шкале энергии прямо пропорциональны квантовым выходам флуоресценции:  $\phi_f = 0.0018$  (1), 0.041 (2) и 0.11 (3).

ный заместитель у атома азота гетероциклического остатка, в растворе образуют димерные комплексы в результате спонтанной самосборки с участием водородных связей (схема 25). При этом наблюдается гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы в спектре поглощения красителя (до 74 нм)<sup>67,68</sup>.

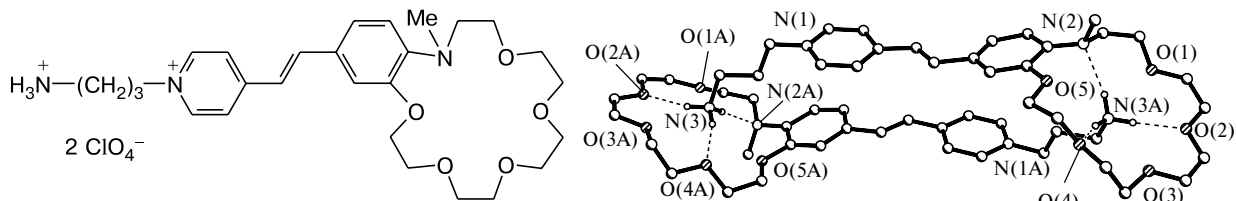
**Схема 25**



- гетероциклический остаток;
- амониоалкильный заместитель;
- бензоазакраун-эфирный фрагмент

Структура димерного комплекса *N*-метилаза-18-краун-6-содержащего стирилового красителя в кристалле установлена методом РСА (рис. 10).

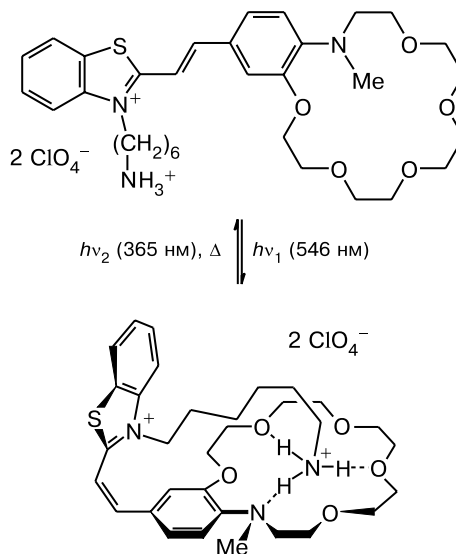
Введение длинного *N*-аммониоалкильного заместителя в гетероциклический остаток азакраунсодержащего стирилового красителя дало возможность по-



**Рис. 10.** Молекулярная структура димерного комплекса *N*-метилаза-18-краун-6-содержащего стирилового красителя ряда пиридина.

лучить путем фотооблучения в растворе катион-«накрытый» комплекс, в котором аммонийная группа координирована с азакраун-эфирным фрагментом посредством водородных связей (схема 26)<sup>69</sup>. Внутримолекулярное комплексообразование ответственно за аномально сильный гипсохромный эффект, наблюдаемый при *транс*—*цис*-фотоизомеризации красителя (длинноволновый пик в спектре поглощения катион-«накрытой» *цис*-формы сдвинут гипсохромно на 170 нм относительно максимума в спектре исходной *транс*-формы).

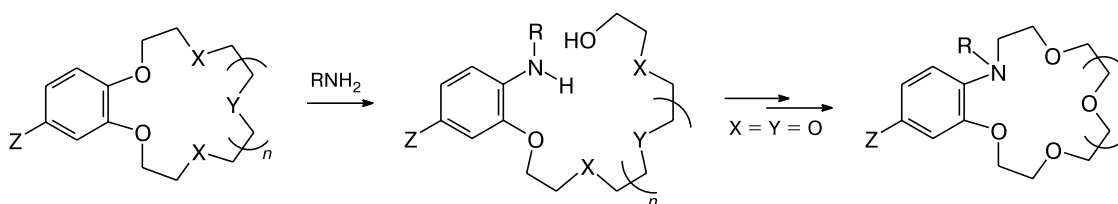
**Схема 26**



### Закключение

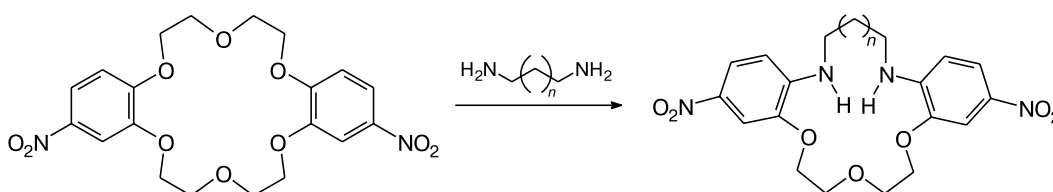
Таким образом, в результате проведенных нами исследований была разработана новая методология синтеза бензоазакраун-эфиров, основанная на ступенчатой трансформации доступных бензокраун-эфиров (схема 27). Полученные *N*-алкильные производные бензоазакраун-эфиров не только имеют атом азота, напрямую соединенный с бензольным циклом, но и проявляют намного более высокую способность связывать катионы металлов по сравнению с фенилазакраун-эфирами. По комплексообразующим свойствам они близки к соответствующим бензокраун-эфирам, а в отдельных случаях превосходят их.

Схема 27



$n = 0-3$ ;  $Z = \text{CHO}, \text{NO}_2$ ;  $X, Y = \text{O}, \text{S}$ ;  $R = \text{H}, \text{Alk}$

Схема 28



$n = 0-2$

Предложен новый подход к синтезу динитродибензодиазакраун-эфиров, основанный на одностадийной трансформации макроцикла *цис*-изомера динитродибензо-18-краун-6-эфира под действием алифатических диаминов (схема 28).

Формильные и нитропроизводные бензоазакраун-эфиров представляют в синтетическом плане наибольший интерес. Применяя известные методы, из этих производных можно получить многочисленное семейство соединений, содержащих фрагменты бензоазакраун-эфиров, которые могут быть использованы в качестве селективных лигандов для катионов металлов, для экстракции ионов металлов из воды, для транспорта ионов через мембраны, в ион-селективных электродах, в качестве ионселективных красителей и флуороионофоров, а также в составе полимерных пленок и пленок Ленгмюра—Блоджетт.

Так, на основе формильных производных бензоазакраун-эфиров нами были синтезированы азакраун-содержащие стироловые красители, которые могут найти применение в качестве оптических молекулярных сенсоров на катионы металлов и аммония<sup>65,66</sup>, в том числе в составе композитных сенсорных материалов для количественного определения катионов металлов<sup>70,71</sup>. Следует отметить также потенциальную возможность использования этих красителей в качестве супрамолекулярных фотопереключателей<sup>69</sup>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Российской академии наук, Министерства образования и науки Российской Федерации и ИНТАС (INTAS).

#### Список литературы

1. H.-G. Löhr, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.*, 1985, **18**, 65.

2. A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 1515.
3. B. Valeur, I. Leray, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **205**, 3.
4. Е. Н. Ушаков, М. В. Алфимов, С. П. Громов, *Успехи химии*, 2008, **77**, 39 [E. N. Ushakov, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, *Russ. Chem. Rev.*, 2008, **77**, 39].
5. С. П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2008, 1299 [S. P. Gromov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2008, **57**, 1325].
6. А. В. Цуканов, А. Д. Дубоносов, В. А. Брень, В. И. Минкин, *Химия гетероцикл. соединений*, 2008, 1123 [A. V. Tsukanov, A. D. Dubonosov, V. A. Bren, V. I. Minkin, *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)*, 2008, **44**, 899].
7. R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 1721.
8. K. Rurack, U. Resch-Genger, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 116.
9. S. Fery-Forgues, F. Al-Ali, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2004, **5**, 139.
10. С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, С. И. Дружинин, М. В. Русалов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1995, 2003 [S. P. Gromov, O. A. Fedorova, M. V. Alfimov, S. I. Druzhinin, M. V. Rusalov, B. M. Uzhinov, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 1995, **44**, 1922].
11. S. I. Druzhinin, M. V. Rusalov, B. M. Uzhinov, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, O. A. Fedorova, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 1995, **107**, 721.
12. Е. Н. Ушаков, С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1997, 484 [E. N. Ushakov, S. P. Gromov, O. A. Fedorova, M. V. Alfimov, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 1997, **46**, 463].
13. С. П. Громов, Е. Н. Ушаков, О. А. Федорова, В. А. Солдатенкова, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1997, 1192 [S. P. Gromov, E. N. Ushakov, O. A. Fedorova, V. A. Soldatenkova, M. V. Alfimov, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 1997, **46**, 1143].
14. С. П. Громов, С. А. Сергеев, С. И. Дружинин, М. В. Русалов, Б. М. Ужинов, Л. Г. Кузьмина, А. В. Чураков, Дж. А. К. Ховард, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1999, 530 [S. P. Gromov, S. A. Sergeev, S. I. Druzhinin, M. V. Rusalov, B. M. Uzhinov, L. G. Kuz'mina, A. V.

- Churakov, J. A. K. Howard, M. V. Alfimov, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 1999, **48**, 525].
15. S. I. Druzhinin, M. V. Rusalov, B. M. Uzhinov, S. P. Gromov, S. A. Sergeev, M. V. Alfimov, *J. Fluor.*, 1999, **9**, 33.
16. M. V. Русалов, Б. М. Ужинов, М. В. Алфимов, С. П. Громов, *Успехи химии*, 2010, 1193 [M. V. Rusalov, B. M. Uzhinov, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, *Russ. Chem. Rev.*, 2010, **79**, 1099].
17. J. C. Lockhart, A. C. Robson, M. E. Thompson, S. D. Furtado, C. K. Kaura, A. R. Allan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1973, 577.
18. C. J. Pedersen, M. H. Bromels, USA Pat. 3847949; *Chem. Abstrs.*, 1975, **82**, 73049.
19. S. A. G. Hogberg, D. J. Cram, *J. Org. Chem.*, 1975, **40**, 151.
20. J. C. Lockhart, M. E. Thompson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1977, 202.
21. H. C. van der Plas, *Ring Transformations of Heterocycles*, Academic Press, London—New York, 1973, **1**, 484; **2**, 352.
22. S. P. Gromov, *Heterocycles*, 2000, **53**, 1607.
23. R. S. Sagitullin, S. P. Gromov, A. N. Kost, *Tetrahedron*, 1978, **34**, 2213.
24. A. N. Kost, R. S. Sagitullin, S. P. Gromov, *Heterocycles*, 1977, **7**, 997.
25. С. П. Громов, О. А. Федорова, А. И. Ведерников, В. В. Самошин, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1993, 996 [S. P. Gromov, O. A. Fedorova, A. I. Vedernikov, V. V. Samoshin, M. V. Alfimov, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 1993, **42**, 960].
26. С. П. Громов, О. А. Федорова, А. И. Ведерников, В. В. Самошин, Н. С. Зефиоров, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1995, 121 [S. P. Gromov, O. A. Fedorova, A. I. Vedernikov, V. V. Samoshin, N. S. Zefirov, M. V. Alfimov, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 1995, **44**, 116].
27. M. V. Alfimov, Yu. V. Fedorov, O. A. Fedorova, S. P. Gromov, R. E. Hester, I. K. Lednev, J. N. Moore, V. P. Oleshko, A. I. Vedernikov, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, 1441.
28. О. А. Федорова, А. И. Ведерников, О. В. Ешеулова, П. В. Цапенко, Ю. В. Першина, С. П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2000, 1881 [O. A. Fedorova, A. I. Vedernikov, O. V. Yescheulova, P. V. Tsapenko, Yu. V. Pershina, S. P. Gromov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2000, **49**, 1853].
29. О. А. Федорова, А. И. Ведерников, О. В. Ешеулова, Ю. В. Першина, П. В. Цапенко, С. П. Громов, *Synth. Commun.*, 2002, **32**, 1909.
30. О. А. Федорова, А. И. Ведерников, И. Е. Баронова, О. В. Ешеулова, Е. А. Федорчук, К. Глоэ, С. П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2004, 381 [O. A. Fedorova, A. I. Vedernikov, I. E. Baronova, O. V. Yescheulova, E. A. Fedorchuk, K. Gloe, S. P. Gromov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2004, **53**, 396].
31. С. П. Громов, А. И. Ведерников, О. А. Федорова, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1995, 950 [S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, O. A. Fedorova, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 1995, **44**, 923].
32. С. П. Громов, А. И. Ведерников, О. А. Федорова, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1996, 687 [S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, O. A. Fedorova, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 1996, **45**, 648].
33. S. N. Dmitrieva, M. V. Churakova, A. I. Vedernikov, S. P. Gromov, *Arkivoc*, 2004, **11**, 36.
34. С. Н. Дмитриева, М. В. Чуракова, С. П. Громов, *Журн. орган. химии*, 2005, **41**, 468 [S. N. Dmitrieva, M. V. Churakova, S. P. Gromov, *Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)*, 2005, **41**, 461].
35. С. П. Громов, А. И. Ведерников, С. Н. Дмитриева, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1999, 1204 [S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, S. N. Dmitrieva, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 1999, **48**, 1190].
36. С. П. Громов, А. И. Ведерников, С. Н. Дмитриева, Пат. РФ 2161153; *Бюл. изобрет.*, 2000, 36.
37. S. P. Gromov, S. N. Dmitrieva, A. I. Vedernikov, L. G. Kuz'mina, A. V. Churakov, Yu. A. Strelenko, J. A. K. Howard, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 3189.
38. С. Н. Дмитриева, О. В. Тихонова, С. П. Громов, *Журн. орган. химии*, 2005, **41**, 1415 [S. N. Dmitrieva, O. V. Tikhonova, S. P. Gromov, *Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)*, 2005, **41**, 1387].
39. S. P. Gromov, S. N. Dmitrieva, A. I. Vedernikov, N. A. Kurchavov, L. G. Kuz'mina, Y. A. Strelenko, M. V. Alfimov, J. A. K. Howard, *J. Phys. Org. Chem.*, 2009, **22**, 823.
40. А. И. Ведерников, С. Н. Дмитриева, Л. Г. Кузьмина, Н. А. Курчавов, Ю. А. Стреленко, Дж. А. К. Ховард, С. П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2009, 954 [A. I. Vedernikov, S. N. Dmitrieva, L. G. Kuz'mina, N. A. Kurchavov, Yu. A. Strelenko, J. A. K. Howard, S. P. Gromov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2009, **58**, 978].
41. В. Г. Авакян, С. П. Громов, А. И. Ведерников, С. Н. Дмитриева, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2004, 25 [V. G. Avakyan, S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, S. N. Dmitrieva, M. V. Alfimov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2004, **53**, 24].
42. G. E. Rasey, Y. P. Wu, B. P. Bubnis, *Synth. Commun.*, 1981, **11**, 323.
43. R. Ungaro, B. El Haj, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 5198.
44. С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, В. Е. Красновский, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1997, 540 [S. P. Gromov, S. N. Dmitrieva, V. E. Krasnovsky, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 1997, **46**, 519].
45. С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1999, 542 [S. P. Gromov, S. N. Dmitrieva, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 1999, **48**, 537].
46. С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, М. В. Чуракова, А. Ю. Турчанов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2002, 1232 [S. P. Gromov, S. N. Dmitrieva, M. V. Churakova, A. Yu. Turchanov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2002, **51**, 1335].
47. С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, М. В. Чуракова, Пат. РФ 2215738; *Бюл. изобрет.*, 2003, 31.
48. S. P. Gromov, S. N. Dmitrieva, M. V. Churakova, *Synthesis*, 2003, 593.
49. С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, М. В. Чуракова, А. И. Ведерников, Н. А. Курчавов, Л. Г. Кузьмина, Н. А. Катаева, Дж. А. К. Ховард, *Журн. орган. химии*, 2004, 1247 [S. P. Gromov, S. N. Dmitrieva, M. V. Churakova, A. I. Vedernikov, N. A. Kurchavov, L. G. Kuz'mina, N. A. Kataeva, J. A. K. Howard, *Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)*, 2004, **40**, 1200].
50. С. Н. Дмитриева, М. В. Чуракова, Н. А. Курчавов, А. И. Ведерников, Л. Г. Кузьмина, А. Я. Фрейдзон, А. А. Багатурьянц, Ю. А. Стреленко, Дж. А. К. Ховард, С. П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2010, 1167 [S. N. Dmitrieva, M. V. Churakova, N. A. Kurchavov, A. I. Vedernikov, L. G. Kuz'mina, A. Ya. Freidzon, A. A. Bagatur'yants, Yu. A. Strelenko, J. A. K. Howard, S. P. Gromov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2010, **59**, 1192].
51. С. Н. Дмитриева, М. В. Чуракова, Н. А. Курчавов, А. И. Ведерников, А. Я. Фрейдзон, С. С. Басок, А. А. Багатурьянц, Ю. А. Стреленко, С. П. Громов, *Журн. орган. химии*, 2011, **47**, 1081 [S. N. Dmitrieva, M. V. Churakova,

- N. A. Kurchavov, A. I. Vedernikov, A. Ya. Freidzon, S. S. Basok, A. A. Bagatur'yants, Yu. A. Strelenko, S. P. Gromov, *Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)*, 2011, **47**, 1101].
52. N. A. Kurchavov, A. I. Vedernikov, S. N. Dmitrieva, L. G. Kuz'mina, S. P. Gromov, *VII Int. Symp. «Design and Synthesis of Supramolecular Architectures» (Kazan, October 6–10, 2014)*, Kazan, 2014, 591.
53. С. Н. Дмитриева, Н. И. Сидоренко, А. И. Ведерников, Л. Г. Кузьмина, Дж. А. К. Ховард, Т. М. Буслаева, С. П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2007, 958 [S. N. Dmitrieva, N. I. Sidorenko, A. I. Vedernikov, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard, T. M. Buslaeva, S. P. Gromov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2007, **56**, 993].
54. Л. Г. Кузьмина, А. И. Ведерников, С. Н. Дмитриева, Дж. А. К. Ховард, С. П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2007, 967 [L. G. Kuz'mina, A. I. Vedernikov, S. N. Dmitrieva, J. A. K. Howard, S. P. Gromov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2007, **56**, 1003].
55. Т. М. Буслаева, Е. А. Крылова, Е. В. Волчкова, С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, Н. И. Сидоренко, *Изв. вузов. Цветная металлургия*, 2009, 28 [Т. М. Буслаева, Е. А. Крылова, Е. В. Волчкова, С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, Н. И. Сидоренко, *Russ. J. Non-Ferrous Metals (Engl. Transl.)*, 2009, **50**, 461].
56. Е. А. Крылова, С. Н. Дмитриева, М. В. Алфимов, С. П. Громов, Т. М. Буслаева, М. Д. Прохоров, Е. В. Волчкова, Н. И. Сидоренко, Пат. РФ 2412737; *Бюл. изобрет.*, 2011, 6.
57. S. N. Dmitrieva, N. I. Sidorenko, A. I. Vedernikov, N. A. Kurchavov, L. G. Kuz'mina, T. M. Buslaeva, S. S. Basok, A. K. Buryak, J. A. K. Howard, S. P. Gromov, *Mendeleev Commun.*, 2009, **19**, 21.
58. S. N. Dmitrieva, N. I. Sidorenko, N. A. Kurchavov, A. I. Vedernikov, A. Ya. Freidzon, L. G. Kuz'mina, A. K. Buryak, T. M. Buslaeva, A. A. Bagatur'yants, Yu. A. Strelenko, J. A. K. Howard, S. P. Gromov, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 7500.
59. С. Н. Дмитриева, Н. И. Сидоренко, А. И. Ведерников, С. П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2007, 1479 [S. N. Dmitrieva, N. I. Sidorenko, A. I. Vedernikov, S. P. Gromov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2007, **56**, 1537].
60. Н. И. Сидоренко, Дис. канд. хим. наук, Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, Москва, 2007, 165 с.
61. R. Crossley, Z. Goolamali, J. J. Gosper, P. G. Sammes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1994, 513.
62. T. Tozawa, Y. Misawa, S. Tokita, Y. Kubo, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 5219.
63. S. N. Dmitrieva, M. V. Churakova, A. I. Vedernikov, L. G. Kuz'mina, S. P. Gromov, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 2530.
64. С. П. Громов, М. В. Чуракова, С. Н. Дмитриева, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, 797 [S. P. Gromov, M. V. Churakova, S. N. Dmitrieva, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2005, **54**, 814].
65. С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, Е. Н. Ушаков, В. А. Лившиц, А. И. Ведерников, В. П. Цыбышев, Н. А. Курчавов, С. Ю. Зайцев, М. В. Алфимов, Пат. РФ 2398800; *Бюл. изобрет.*, 2010, 25.
66. S. P. Gromov, S. N. Dmitrieva, A. I. Vedernikov, N. A. Kurchavov, L. G. Kuz'mina, S. K. Sazonov, Yu. A. Strelenko, M. V. Alfimov, J. A. K. Howard, E. N. Ushakov, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 9834.
67. С. П. Громов, А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, Л. Г. Кузьмина, С. Н. Дмитриева, О. В. Тихонова, М. В. Алфимов, Пат. РФ 2278134; *Бюл. изобрет.*, 2006, 17.
68. S. P. Gromov, A. I. Vedernikov, N. A. Lobova, L. G. Kuz'mina, S. N. Dmitrieva, Yu. A. Strelenko, J. A. K. Howard, *J. Org. Chem.*, 2014, 6768.
69. E. N. Ushakov, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, *Macroheterocycles*, 2010, **3**, 189.
70. В. В. Бондаренко, С. Ю. Зайцев, М. С. Царькова, Е. А. Варламова, М. А. Кордонская, И. Н. Староверова, Е. В. Тульская, С. Н. Дмитриева, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2007, **50**, 25.
71. С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, И. С. Зайцев, С. Ю. Зайцев, А. Н. Тимонин, М. С. Царькова, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2011, **54**, 29.

Поступила в редакцию 3 декабря 2014;  
после доработки — 2 апреля 2015