

Новая методология синтеза бензоазакраун-соединений трансформацией макроцикла бензокраун-эфиров*

С. П. Громов,* С. Н. Дмитриева, А. И. Ведерников, М. В. Чуракова

Центр фотохимии Российской академии наук,
Российская Федерация, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7А.
Факс: (095) 936 1255. E-mail: gromov@photonics.ru

В обзоре обобщены результаты исследований в области создания новых перспективных макроциклических лигандов, связывающих ионы металлов и аммония, в том числе разработки нового подхода к синтезу формильных и нитропроизводных 1-аза-2,3-бензокраун-соединений, обладающих высоким синтетическим потенциалом. Описывается принципиально новая методология синтеза таких бензоазакраун-соединений, основанная на ступенчатой трансформации макроцикла доступных бензокраун-эфиров. Выявлены основные структурные факторы и необходимые условия, определяющие возможность осуществления ступенчатой трансформации макроцикла краун-эфиров в азакраун-эфиры. Впервые обнаружена способность *N*-метилбензоазакраун-соединений к комплексообразованию, которая значительно превосходит аналогичную способность широко используемых *N*-фенилазакраун-эфиров и бензокраун-эфиров с тем же размером макроцикла.

Ключевые слова: краун-соединения, бензокраун-эфиры, раскрытие цикла, поданды, замыкание цикла, бензоазакраун-соединения.

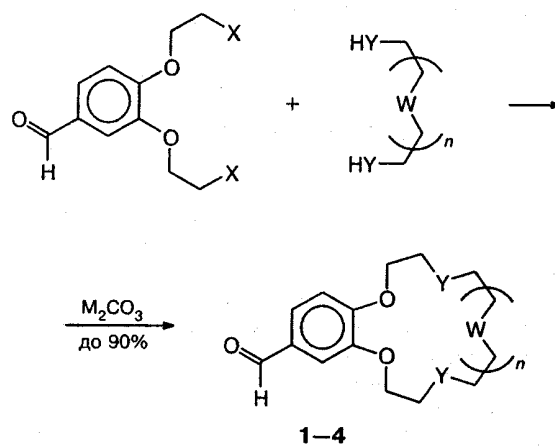
Введение

Важнейшим свойством краун-соединений является их способность образовывать устойчивые комплексы с ионами металлов, органическими катионами и нейтральными полярными молекулами. Эта способность лежит в основе применения краун-соединений в качестве селективных лигандов катионов металлов, в том числе для экстракции^{1,2}, в ион-селективных электродах³, в фоточувствительных системах^{4–9} и т.д.

В настоящее время основное внимание в органической химии макрогетероциклических соединений уделяется построению макроцикла краун-соединений^{10–12}. В качестве основного подхода используется синтез макроциклического соединения из двух фрагментов (так называемая конденсация 1 + 1). Этим способом, а именно конденсацией соответствующих производных бензальдегида с дитиолами или диаминами в присутствии или в отсутствие карбонатов щелочных металлов, ранее были получены формильные производные бензотиакраун- и бензодиазакраун-соединений^{13–15} (схема 1). Другие способы построения макрогетероциклических соединений изучены существенно меньше.

В случае бензокраун-соединений важное значение имеют также методы, основанные на введе-

Схема 1



X = Cl, I; M = Li, Na, K, Cs

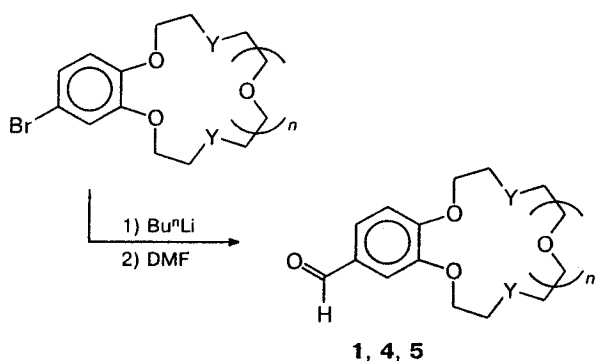
n = 0 (a), 1 (b), 2 (c), 3 (d)

	1a–d	2c	3c	4b,c
Y	S	S	NH	NMe
W	O	S	O	O

нии заместителей в бензольный цикл^{16–18} или их модификации¹⁹, а также алкилированию атомов азота макрогетероцикла¹⁵. Так, формилбензокраун-соединения 1, 4, 5 (схема 2) были синтезированы металлизацией соответствующих бромпроизводных *n*-бутиллитием и последующим взаимодействием образующихся литийорганических соединений с ДМФА.^{16–18}

* По материалам доклада, представленного на Российско-французском симпозиуме «Супрамолекулярные системы в химии и биологии» (Казань, 22–25 сентября 2003 г.).

Схема 2



5b,c: Y = O; n = 1 (b), 2 (c)

Особый интерес с точки зрения использования фрагментов краун-соединений в составе фоточувствительных лигандов представляют те из них, в которых атом азота находится в сопряжении с хромофором. Такие азакраун-соединения имеют значительно более длинноволновое поглощение по сравнению с производными краун-эфиров, что особенно важно в фотометрическом и флуоресцентном анализе, для фотоуправляемых экстракции и транспорта ионов через мембраны, при конструировании фоточувствительных молекулярных устройств. В настоящее время наибольшее распространение для этих целей получили производные *N*-фенилазакраун-эфиров (см., например, работы^{20–29}), которые имеют один существенный недостаток: их константы комплексообразования с ионами металлов невысоки.

В этом отношении бензаннелированные производные азакраун-эфиров могут иметь существенные преимущества. Однако производные 1-аза-2,3-бензокраун-эфиров относятся к малоизученному типу краун-эфиров, большинство функциональных производных которых практически недоступны, несмотря на простое строение.

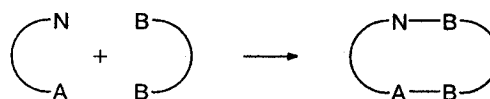
В литературе имеются лишь единичные примеры синтеза 1-аза-2,3-бензокраун-соединений. Главным образом они были получены конденсацией двух ациклических фрагментов (схема 3), при этом выходы редко достигали 10–20%.^{30–33} Встречаются также отдельные примеры получения функциональных производных бензоазакраун-соединений ацилированием атома азота в макроцикле и с помощью реакции электрофильного замещения в бензольном цикле.^{31,33} В литературе отсутствуют методы синтеза бензоазакраун-соединений циклизацией подходящего ациклического предшественника, поскольку такие исходные соединения практически недоступны.

Для использования в синтезе фоточувствительных соединений наибольший интерес вызывают формильные и нитропроизводные бензоазакраун-соединений. Однако их синтез в литературе не описан.

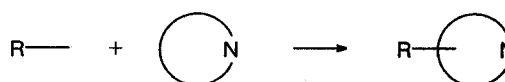
Известно, что многие труднодоступные производные гетероциклов получают из более доступных предшественников с использованием реакций трансформации цикла. Эти методы основаны на раскры-

Схема 3

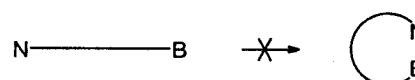
1. Построение азакраун-соединения из двух фрагментов



2. Синтез функциональных производных азакраун-соединений



3. Циклизация ациклического азотсодержащего предшественника



тии цикла и использовании образующихся ациклических соединений в синтезе новых гетероциклов^{34–37}.

Эта идеология впервые была распространена нами на азотсодержащие макрогетероциклические соединения^{38,39}. В этом случае обобщенная схема синтеза выглядит следующим образом (схема 4). Под действием *N*-нуклеофилов исходные краун-эфиры дают азотсодержащие нециклические промежуточные соединения, которые затем используются для циклизации в целевые азакраун-соединения. Применительно к бензоазакраун-соединениям эта схема может быть реализована, если в качестве исходных соединений используют производные бензокраун-эфиров, содержащие акцепторные заместители для активации реакции раскрытия макроцикла бензокраун-эфиров под действием аминов. Полученные азотсодержащие поданды* могут быть превращены после замены гидроксильной группы на более легко уходящие группы в целевые бензоазакраун-соединения.

Синтез формильных производных бензоазакраун-соединений

Разработка методов синтеза формильных производных бензоазакраун-соединений, наиболее ценных для получения фоточувствительных краун-соединений, была начата с изучения аминолита доступных формильных производных бензокраун-эфиров, содержащих атомы кислорода, серы и азота в макроцикле в различных комбинациях. Раскрытие макроцикла в соединениях 1, 5, 6 протекало под действием смеси алифатического амина и хлорида алкиламмония при нагревании (схема 5)^{40,41}. Азотсодержащие поданды 7–11 получены этим способом с выходами

* Подандами называют открытоцепные аналоги краун-соединений.

Схема 4

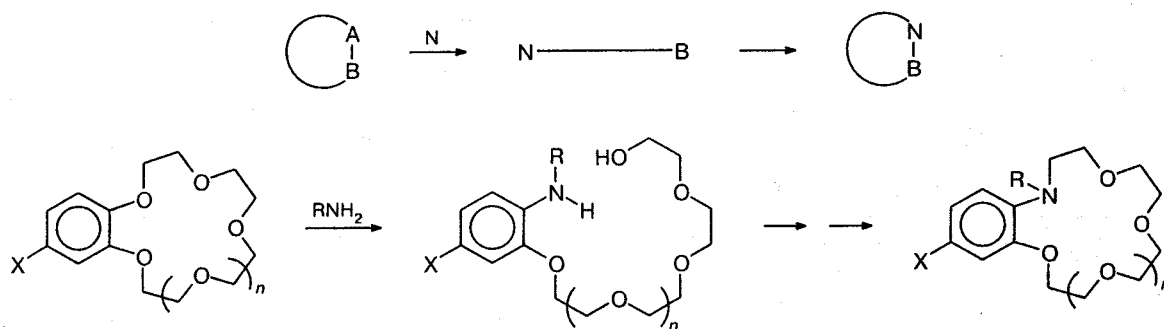
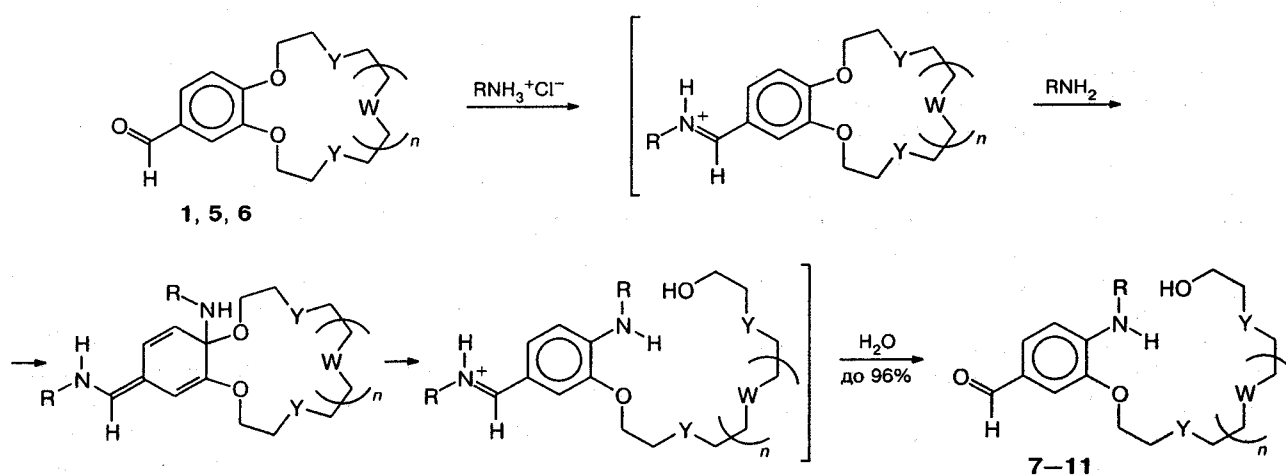


Схема 5



	6b	7a-c	8b	9b	10b,c	11b
Y	O	O	O	O	S	O
W	NMe	O	O	O	O	NMe
R	-	Me	Et	Pr ⁿ	Me	Me

$n = 0$ (a), 1 (b), 2 (c)

до 96%. По-видимому, реакция проходит через промежуточное образование иминиевой соли. Найдено, что на эффективность ее протекания влияет температурный эффект используемой соли алкиламмония.

В азотсодержащих подандах для успешной циклизации необходимо заменить гидроксильную группу на более легко уходящие группы, например атомы Cl и I (схема 6)^{42,43}. Циклизация полученных иодпроизводных 13 была исследована в отсутствие оснований и под действием слабого основания⁴³. Под действием слабого основания образуется смесь азакраун-соединений со значительным преобладанием *N*-метильного производного 14 (см. схему 6). В отсутствие основания образуется преимущественно или даже исключительно *N*-деметилированное производное бензоазакраун-соединения 15. Недостатком этого метода циклизации является длительность протекания реакции. Даже за 150 ч реакция не доходит до конца.

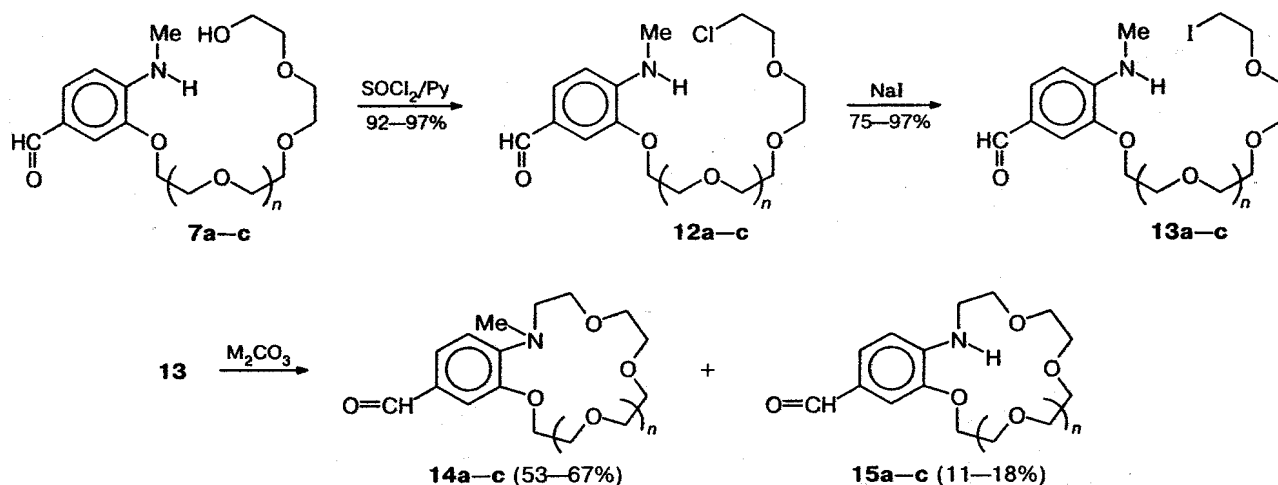
Использование сильных оснований, таких как гидрид натрия (схема 7), и атома иода в качестве уходящей группы позволило провести эту реакцию всего за

30 мин и получить *N*-метильные производные бензоазакраун-соединений 14 с высоким выходом⁴⁴.

Эти результаты позволили предположить, что реакция в зависимости от условий может протекать по двум механизмам⁴³. В отсутствие сильных оснований, по-видимому, промежуточно образуется макроциклический катион (*путь a*), который в результате элиминирования метильной группы или отщепления протона превращается соответственно в *N*-деметилированное бензоазакраун-соединение 15 или *N*-метильное производное 14 (схема 8). Под действием сильного основания, вероятно, образуется реакционноспособный ариламид-анион (*путь b*), который быстро и легко циклизуется в конечный продукт.

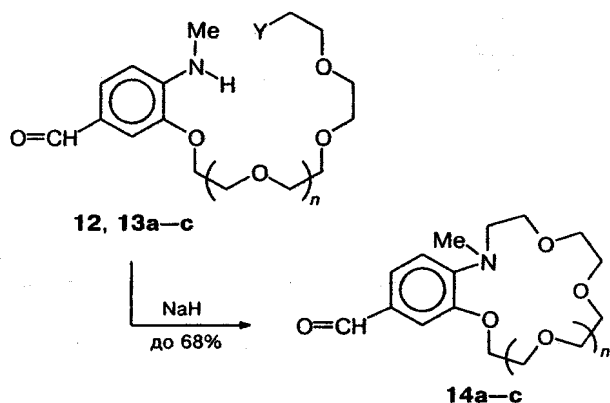
Доказательством протекания реакции по предложенному механизму является образование *N*-деметилированного продукта 15с, которое происходит при кипячении исходного *N*-метильного производного 14с с разбавленной уксусной кислотой⁴³ (схема 9).

Схема 6



$n = 0$ (a), 1 (b), 2 (c); M = Li, Na, K, Rb, Cs

Схема 7



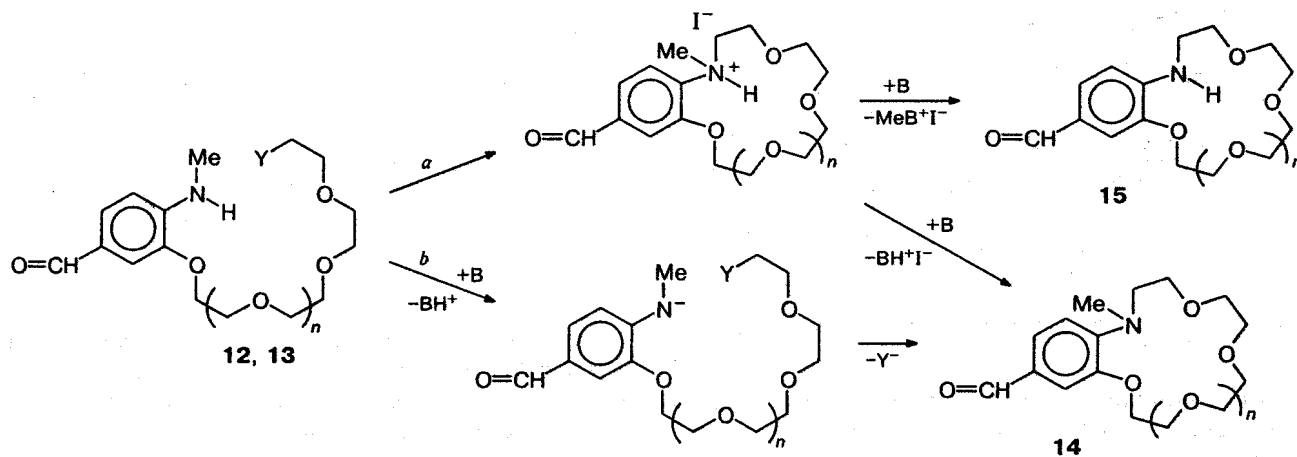
Y = Cl, I; $n = 0$ (a), 1 (b), 2 (c)

Синтез нитропроизводных бензоазакраун-соединений

При разработке метода синтеза нитропроизводных бензоазакраун-соединений в качестве исходных соединений были использованы доступные нитропроизводные бензокраун-эфиров 16. Под действием метиламина с выходами, близкими к количественным, происходило раскрытие их макроцикла с образованием азотсодержащих подандов 17 (схема 10)⁴⁵.

Установлено, что эффективность протекания раскрытия макроцикла под действием алифатических аминов зависит от длины алкильного радикала, степени его разветвленности и природы заместителей в нем⁴⁶. Так, использование вместо метиламина других алкиламинов RNH₂ приводит к постепенному (по мере увеличения длины алкильных радикалов и их разветвленности) снижению степени превращения

Схема 8



Y = Cl, I; $n = 0-2$

Схема 9

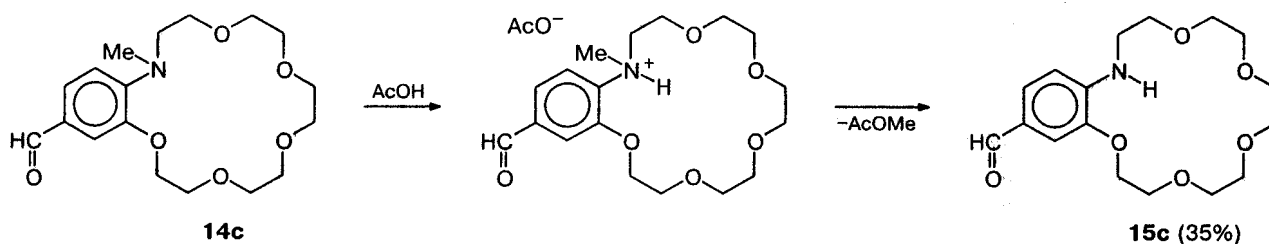
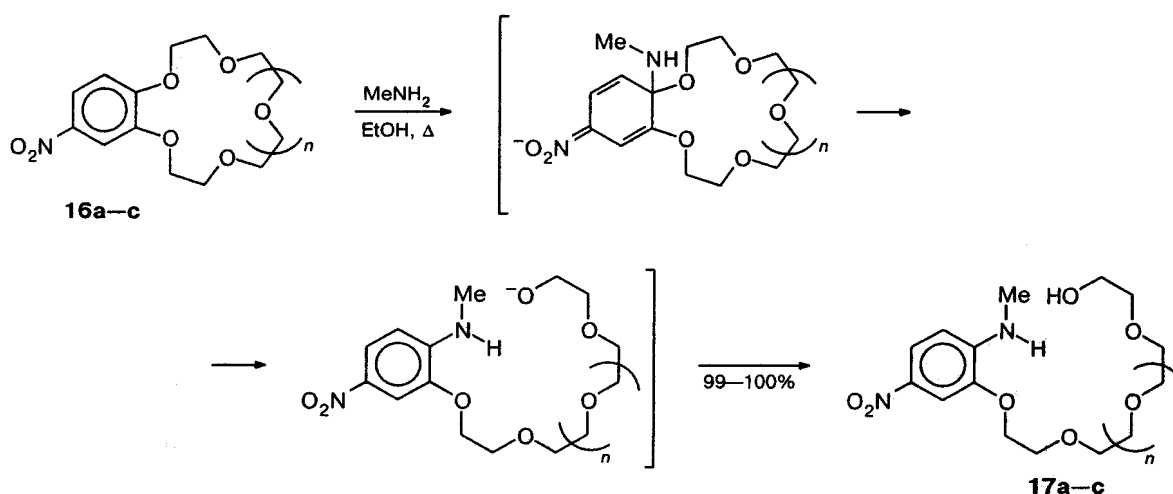


Схема 10

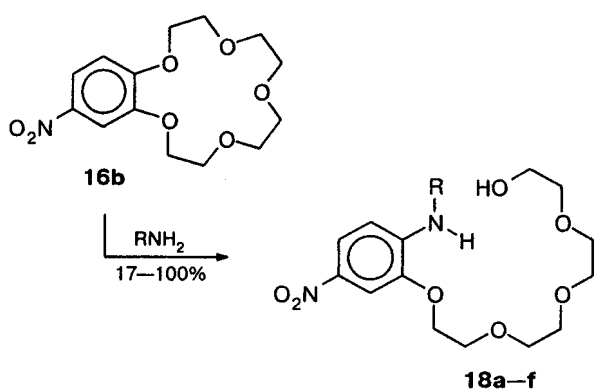


$n = 0$ (a), 1 (b), 2 (c)

нитробензо-15-краун-5-эфира **16b** в поданды **18**: с 97% для **18a** до 19% для **18c** (схема 11). В случае *трет*-бутиламина соответствующий поданд получить не удалось.

ма **12**), что существенно облегчает раскрытие макроцикла.

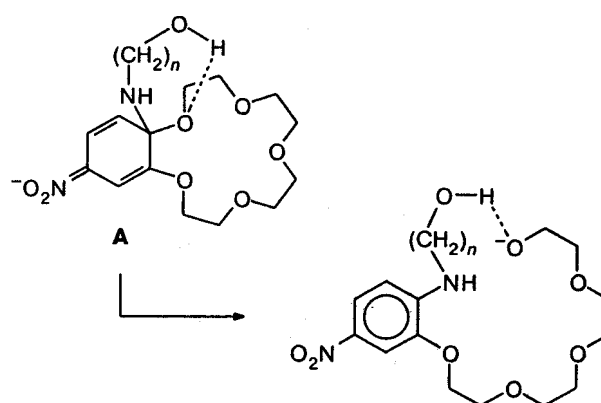
Схема 11



18: R = Et (a), Prⁿ (b), Prⁱ (c), CH₂Ph (d), (CH₂)₂OH (e), (CH₂)₃OH (f)

Азотсодержащие поданды с терминальной гидроксильной группой **18e** и **18f** синтезированы с практически количественным выходом. Это связано, по-видимому, с образованием внутримолекулярной водородной связи в промежуточном σ -комплексе А (схе-

Схема 12



$n = 2, 3$

Азаподанды **17** последовательным замещением гидроксильной группы на более легко уходящие атомы хлора и иода (схема 13) подобно синтезу аналогичных формильных производных⁴⁷ превращены в галогенпроизводные **19** и **20**. Циклизацией последних под действием гидрида натрия в течение 0.5–2 ч получены целевые бензоазакраун-соединения **21**.^{48,49}

Схема 13

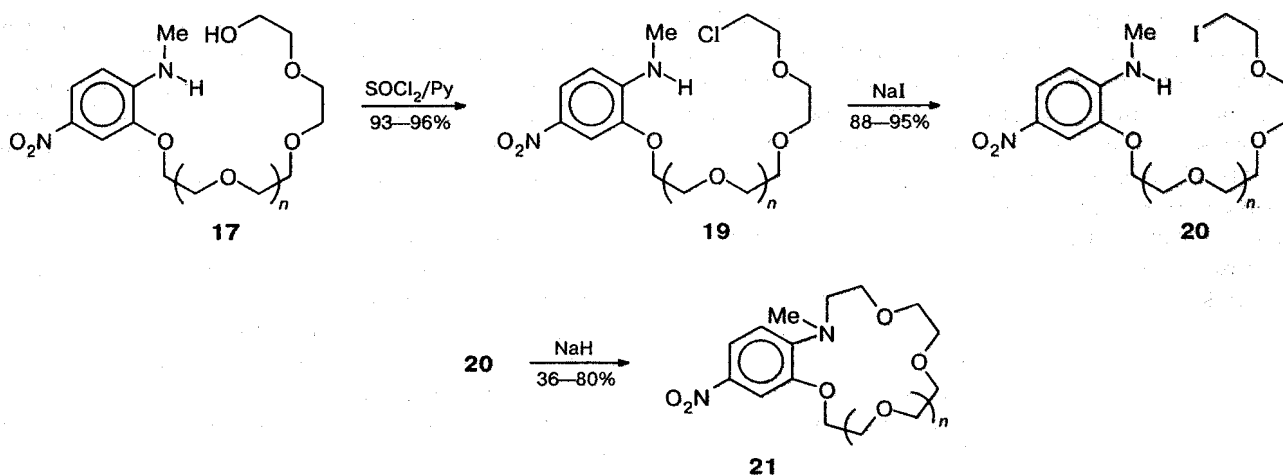
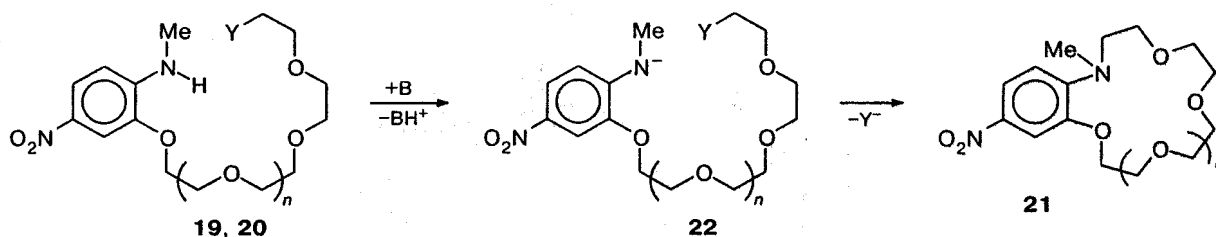
 $n = 0-2$

Схема 14

 $Y = \text{Cl, I}; n = 0-2$

Столь короткое время циклизации указывает на то, что при депротонировании соединений **19**, **20** под действием сильного основания, по-видимому, промежуточно образуется реакционноспособный арил-амид-анион **22**, склонный к внутримолекулярной циклизации (схема 14).

Строение и комплексообразование бензоазакраун-соединений

Исследование соединений **14** и **15** методом ЯМР показало, что в спектрах NOE каждого из *N*-метильных производных **14** присутствует интенсивный кросс-сигнал, отвечающий взаимодействию метильной группы с протоном в *орто*-положении к аминогруппе (рис. 1) и указывающий на их пространственную близость. Кроме того, в спектре ЯМР сигнал этого протона сильно сдвинут в слабое поле по сравнению с его положением в исходных азаподандах **7**. Это свидетельствует в пользу того, что в молекуле нарушено сопряжение донорного атома азота с бензольным кольцом, соответственно заместители при атоме азота выведены из плоскости бензольного цикла. Наоборот, в *N*-деметилированных производных **15** пространственно сближены протоны *N*-CH₂-группы и атом водорода в *орто*-положении к аминогруппе.

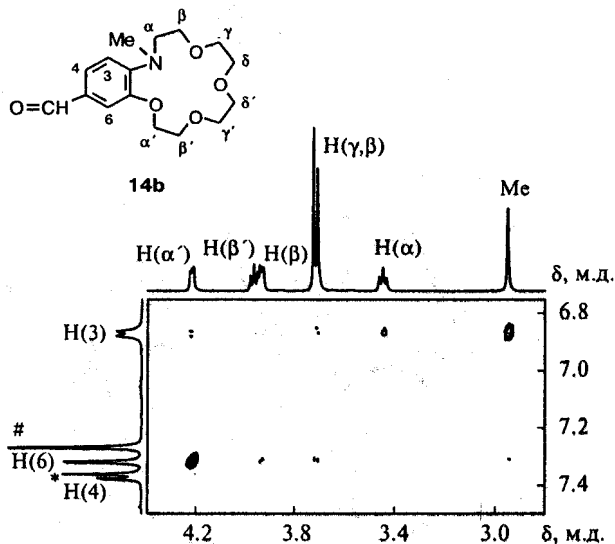


Рис. 1. Спектр NOE формил-*N*-метилбензоаза-15-краун-5-соединения **14b**.

Можно предположить, что в этом случае атом водорода, связанный с атомом азота, ориентирован внутрь макроцикла.

Эти наблюдения подтверждаются результатами РСА, согласно которым в *N*-метильном производном **14a** *N*-CH₂- и *N*-CH₃-группы находятся под углами

около 40 и 10° соответственно по отношению к плоскости бензольного цикла (рис. 2)⁴³, а атом азота в значительной степени выведен из сопряжения с бензольным циклом, вследствие чего его неподеленная электронная пара может эффективно дотироваться на образование координационной связи с катионом металла. В случае *N*-деметилованного производного **15c** атом водорода при атоме азота ориентирован строго внутрь макроцикла⁴³. Можно предположить, что такое расположение атома водорода будет препятствовать комплексообразованию с катионами металлов.

По данным РСА нитропроизводного **21b** (рис. 3, *a*)⁴⁹ углы наклона *N*-CH₃- и *N*-CH₂-групп к плоскости бензольного цикла практически такие же, что и в соответствующем формильном производном. В связи с этим атом азота в **21** остается так же доступным, как и в формильных производных **14**, для комплексообразования с катионом металла. На основе РСА определено расчетным путем пространственное рас-

положение неподеленных электронных пар атома азота и атомов кислорода, способных принимать участие в комплексообразовании (рис. 3, *b*). Оказалось, что они в основном ориентированы к центру, который находится над средней плоскостью макроцикла. Таким образом, можно предположить, что бензоазакраун-соединения **14** и **21** предорганизованы к образованию частично инклюзивных комплексов с катионами металлов.

Квантово-химическое исследование комплексообразования формилбензоазакраун-соединений с перхлоратом кальция показало, что в комплексе *N*-метильного производного **14b** катион кальция и противоионы действительно находятся над плоскостью макроцикла (рис. 4).⁵⁰

Для серии соединений с использованием метода ЯМР-¹H-титрования и программы HYPNMR⁵¹ рассчитаны константы устойчивости комплексов с ионом Ca²⁺ (табл. 1) и по найденной зависимости изменений химических сдвигов протонов лигандов от коли-

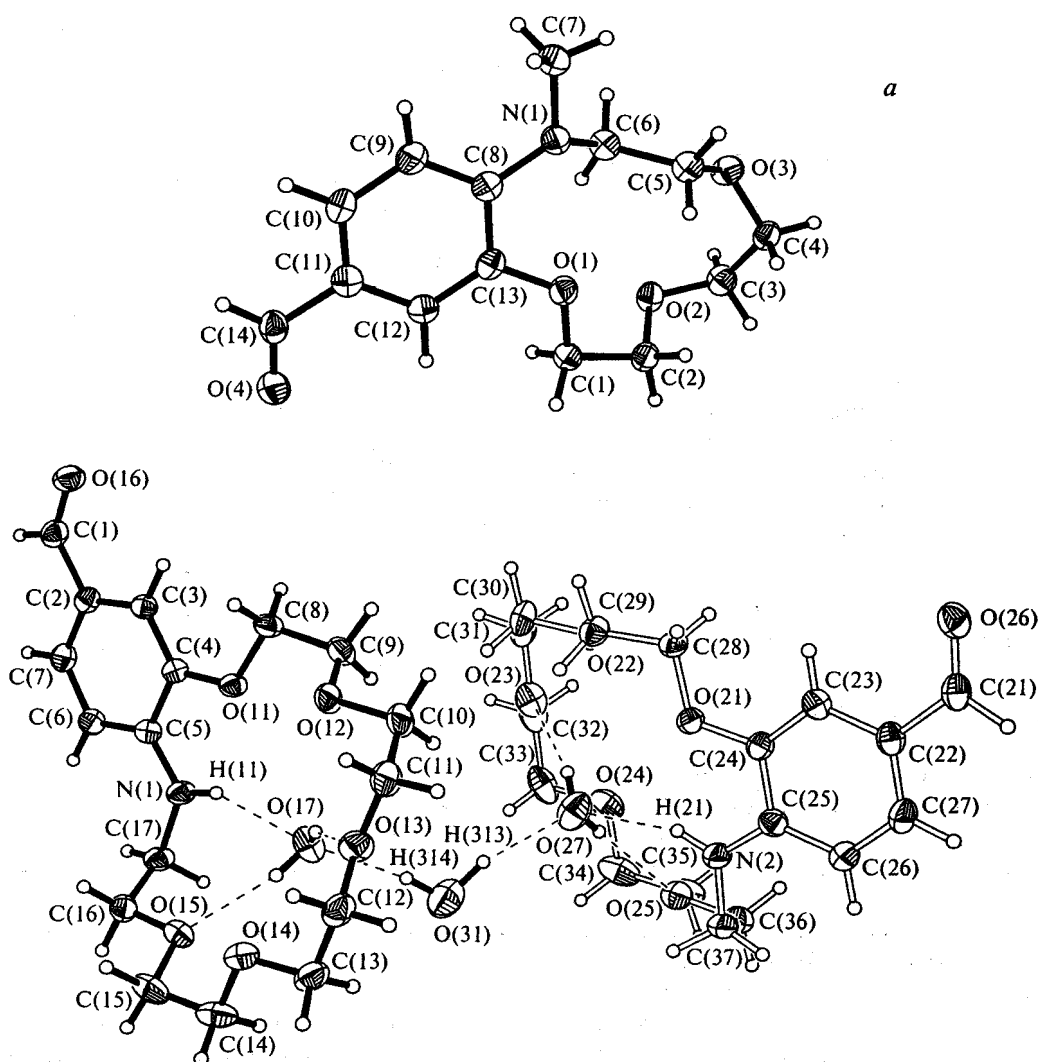


Рис. 2. (а) Молекулярная структура формил-*N*-метилбензоаза-12-краун-4-соединения **14a**. (б) Структура и взаимное расположение двух независимых молекул краун-эфира и трех кристаллизационных молекул воды в формилбензоаза-18-краун-6-соединении **15c**. Связи во второй молекуле краун-эфира изображены светлыми линиями, водородные связи показаны пунктиром.

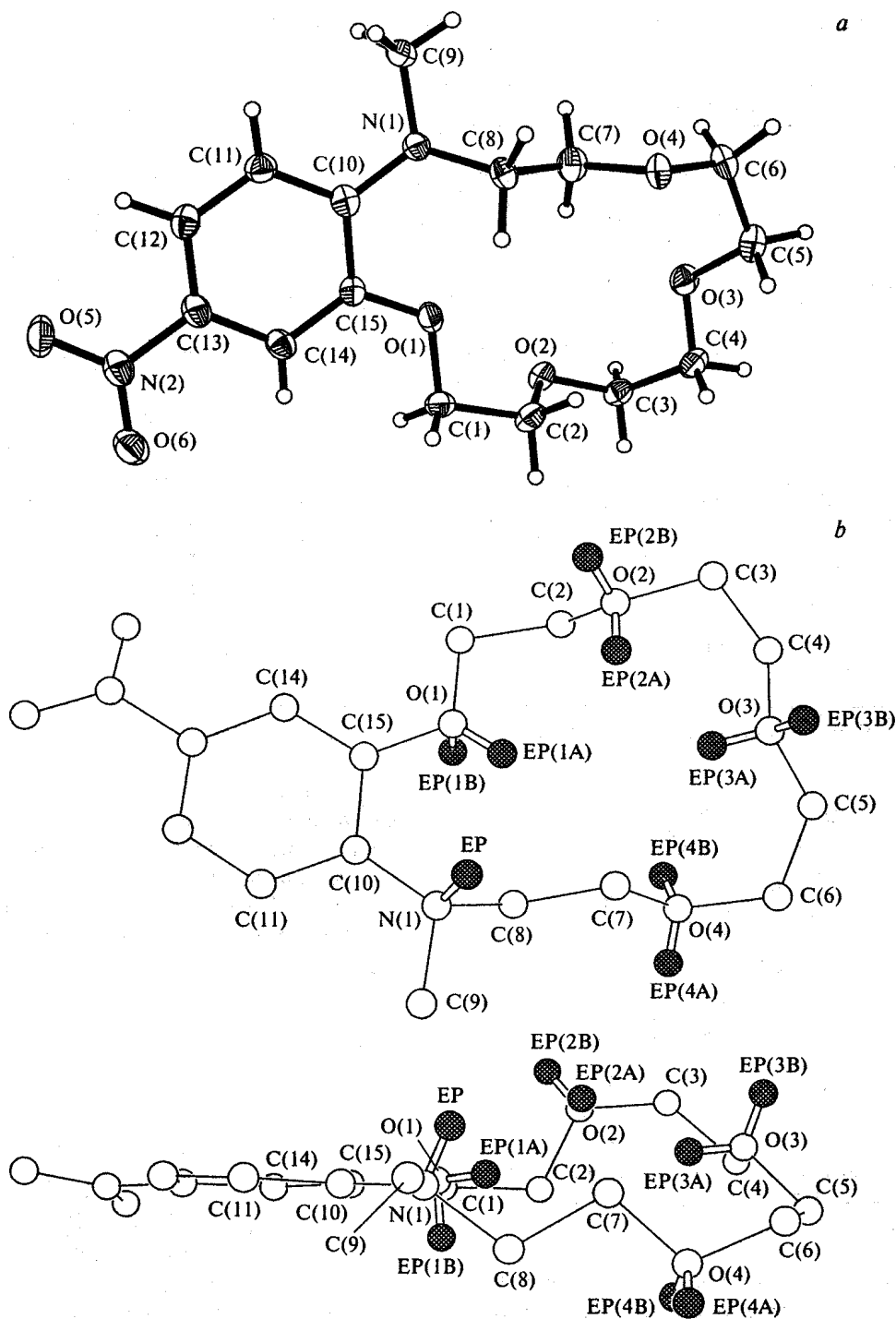
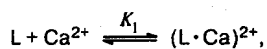


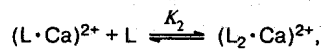
Рис. 3. (а) Молекулярная структура нитро-*N*-метилбензоаза-15-краун-5-соединения **21b**. (б) Ориентация неподеленных электронных пар (НЭП) гетероатомов макроцикла; фронтальная и боковая проекции (НЭП обозначены буквенным символом EP с номером, соответствующим номеру атома кислорода).

чества добавленного $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ установлено, что во всех случаях образуются комплексы состава 1 : 1



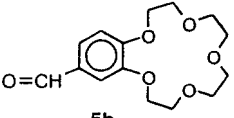
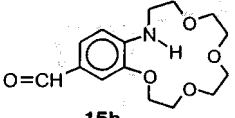
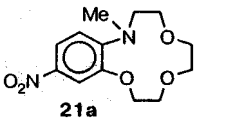
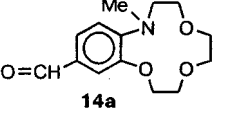
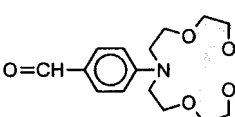
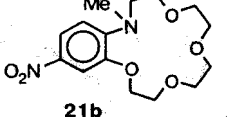
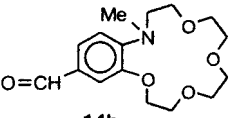
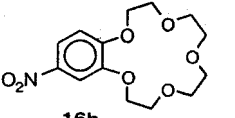
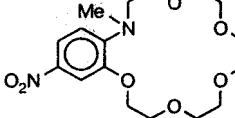
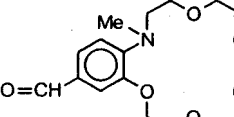
где L — краун-соединение, K_1 (M^{-1}) — константа устойчивости комплекса 1 : 1. В случае **14b**

обнаружено также образование комплексов состава 2 : 1



где K_2 (M^{-1}) — константа устойчивости комплекса 2 : 1.

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов формилкраун- (5b, 14a—с, 15b) и нитробензокраун-соединений (16b и 21a—с) с $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2^*$

Лиганд	$\lg K_1$ ($\lg K_2$)	Лиганд	$\lg K_1$ ($\lg K_2$)	Лиганд	$\lg K_1$ ($\lg K_2$)
	3.8		2.0		1.1
	2.1		2.4		3.3 (2.5)
	4.8 (2.3)		2.9		5.8
	6.8				

* Данные ЯМР ^1H -титрования в CD_3CN при 30°C .

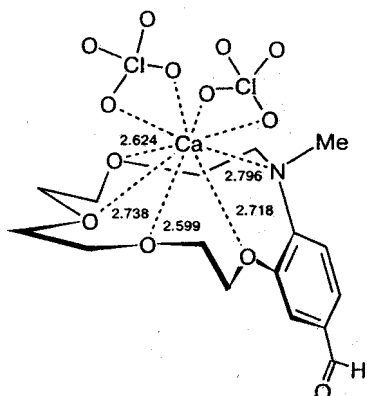


Рис. 4. Структура комплекса формил-*N*-метилбензоаза-15-краун-5-соединения 14b с $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, рассчитанная методом DFT/PBE.

Наименьшее значение константы устойчивости получено, как и ожидалось, для комплекса деметилированного производного бензоаза-краун-5-соединения 15b, максимальное (в ряду соединений с одинаковым размером макроцикла) — для *N*-метильного производного 14b. Оно намного превышает константы устойчивости соответствующих комплексов производного *N*-фенилаза-краун-эфира (в 250 раз) и бензо-краун-эфира 5b (в 10 раз).⁵⁰

Замена формильной группы в бензольном цикле на нитрогруппу приводит к существенному уменьшению константы стабильности в ряду изученных нитропроизводных 21 (см. табл. 1). Однако более высокая способность к комплексообразованию бензоаза-краун-соединения 21b по сравнению с бензо-краун-эфиром 16b сохраняется.

Более обстоятельное исследование комплексообразования 21b с катионами щелочных, щелочноземельных металлов и ионом аммония, результаты которого приведены в табл. 2, показало, что комплексы состава 2 : 1 образуются с катионами кальция, бария и лития. Склонность к образованию комплексов 2 : 1, вероятно, связана с предорганизацией макроцикла к образованию частично инклюзивных комплексов, что в случае ионов большого ионного радиуса приводит к комплексам сэндвичевого типа 23.

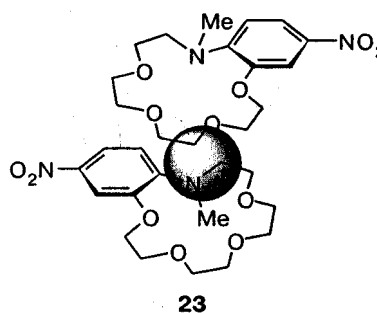


Таблица 2. Константы устойчивости комплексов нитробензоаза-15-краун-5-соединения 21b с перхлоратами металлов и аммония*

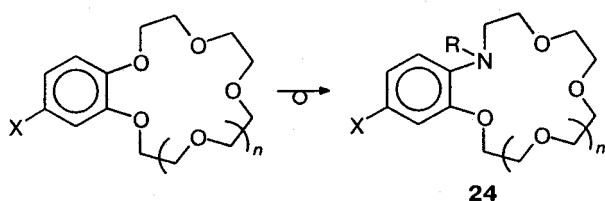
Катион	$\lg K_1$	$\lg K_2$	Катион	$\lg K_1$	$\lg K_2$
Li^+	3.1	2.7	Mg^{2+}	3.2	—
Na^+	2.7	—	Ca^{2+}	3.3	2.5
K^+	1.9	—	Ba^{2+}	4.2	1.6
NH_4^+	1.7	—			

* Данные ЯМР ^1H -титрования в CD_3CN при 30°C .

Заключение

Таким образом, рассмотренный в обзоре материал демонстрирует значительный успех, достигнутый за последнее время в химии бензокраун-соединений, в частности, в разработке фундаментальных и методологических основ нового подхода к синтезу бензоазакраун-соединений типа **24**, основанного на ступенчатой трансформации макроцикла доступных бензокраун-эфиров (схема 15).

Схема 15



Наиболее ценным свойством *N*-метильных производных бензоазакраун-соединений **24** ($R = \text{Me}$) является то, что образуемые ими комплексы с катионами металлов имеют значения констант устойчивости, значительно превосходящие соответствующие значения для комплексов *N*-фенилазакраун-эфиров и даже бензокраун-эфиров.

Формильные и нитропроизводные бензоазакраун-соединений **24** ($X = \text{CHO}, \text{NO}_2$) представляют наибольший интерес в синтетическом плане. Эти производные могут быть превращены в семейство соединений, содержащих фрагменты бензоазакраун-соединений, которые могут быть использованы в качестве селективных лигандов катионов металлов, для экстракции ионов металлов из воды, для транспорта ионов через мембраны, в ион-селективных электродах, в качестве ион-селективных красителей и флуороионофоров, в составе полимерных и пленок Лэнгмюра—Блоджетт.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 03-03-32177 и № 03-03-32929), Министерства науки и технологий Российской Федерации, Президиума Российской академии наук, Фонда содействия отечественной науке и ИНТАС (INTAS, грант 2001-0267).

Список литературы

1. A. T. Jordanov and D. M. Roundhill, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **170**, 93.
2. K. Gloe, H. Graubaum, M. Wust, T. Rambusch, and W. Seichter, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **222**, 103.
3. P. Buhlmann, E. Pretsch, and E. Bakker, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1593.
4. A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, and T. E. Rice, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 1515.
5. M. V. Alfimov and S. P. Gromov, in *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology, and Medicine*, Eds W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader, and H. Seifert, Springer-Verlag, Berlin, 1999, 161.
6. B. Valeur and I. Leray, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **205**, 3.
7. S. Shinkai, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed. G. W. Gokel, Pergamon, Oxford, 1996, **1**, 671.
8. С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1997, **641** [*Russ. Chem. Bull.*, 1997, **46**, 611 (Engl. Transl.)].
9. A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, and G. B. Behera, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1973.
10. *Host Guest Complex Chemistry Macrocycles. Synthesis, Structures, Applications*, Eds F. Vogtle and E. Weber, Springer Verlag, Berlin, 1985, Ch. 1.
11. К. Б. Яцимирский, А. Г. Кольчинский, В. В. Полишук, Г. Г. Таланова, *Синтез макроциклических соединений*, Наукова думка, Киев, 1987, 279.
12. А. А. Формановский, в кн. *Макроциклические соединения в аналитической химии*, Под ред. Ю. А. Золотова, Н. М. Кузьмина, Наука, Москва, 1993, Гл. 1.
13. О. А. Федорова, А. И. Ведерников, О. В. Ешеулова, П. В. Цапенко, Ю. В. Першина, С. П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2000, 1881 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2000, **49**, 1853 (Engl. Transl.)].
14. О. А. Федорова, А. И. Ведерников, О. В. Ешеулова, Y. V. Pershina, P. V. Tsapenko, and S. P. Gromov, *Synth. Commun.*, 2002, **32**, 1909.
15. О. А. Федорова, А. И. Ведерников, И. Е. Баронова, О. В. Ешеулова, Е. А. Федорчук, К. Глое, С. П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2004, 381 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2004, **53**, 396 (Engl. Transl.)].
16. С. П. Громов, О. А. Федорова, А. И. Ведерников, В. В. Самошин, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1993, 996 [*Russ. Chem. Bull.*, 1993, **42**, 960 (Engl. Transl.)].
17. С. П. Громов, О. А. Федорова, А. И. Ведерников, В. В. Самошин, Н. С. Зефилов, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1995, 121 [*Russ. Chem. Bull.*, 1995, **44**, 116 (Engl. Transl.)].
18. M. V. Alfimov, Yu. V. Fedorov, O. A. Fedorova, S. P. Gromov, R. E. Hester, I. K. Lednev, J. N. Moore, V. P. Oleshko, and A. I. Vedernikov, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, 1441.
19. A. I. Vedernikov and S. P. Gromov, *Synthesis*, 2001, 889.
20. С. П. Громов, М. В. Фомина, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1993, 1625 [*Russ. Chem. Bull.*, 1993, **42**, 1561 (Engl. Transl.)].
21. S. P. Gromov, O. A. Fedorova, and M. V. Alfimov, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 1994, **246**, 183.
22. С. П. Громов, О. А. Федорова, М. В. Алфимов, С. И. Дружинин, М. В. Русалов, Б. М. Ужинов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1995, 2003 [*Russ. Chem. Bull.*, 1995, **44**, 1922 (Engl. Transl.)].
23. S. I. Druzhinin, M. V. Rusalov, B. M. Uzhinov, M. V. Alfimov, S. P. Gromov, and O. A. Fedorova, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 1995, **107**, 721.
24. С. П. Громов, Е. Н. Ушаков, О. А. Федорова, В. А. Солдатенкова, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1997, 1192 [*Russ. Chem. Bull.*, 1997, **46**, 1143 (Engl. Transl.)].
25. M. V. Alfimov, A. V. Churakov, Y. V. Fedorov, O. A. Fedorova, S. P. Gromov, R. E. Hester, J. A. K. Howard, L. G. Kuz'mina, I. K. Lednev, and J. N. Moore, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1997, 2249.
26. 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 [*Russ. Chem. Bull.*, 1999, **48**, 525 (Engl. Transl.)].

27. S. I. Druzhinin, M. V. Rusalov, B. M. Uzhinov, S. P. Gromov, S. A. Sergeev, and M. V. Alfimov, *J. Fluor.*, 1999, 9, 33.
28. О. А. Федорова, Е. Н. Андрюхина, А. В. Линдеман, С. С. Басок, Т. Ю. Богашенко, С. П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2002, 302 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2002, 51, 319 (Engl. Transl.)].
29. Ю. В. Федоров, О. А. Федорова, С. П. Громов, М. Б. Бобровский, Е. Н. Андрюхина, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2002, 302 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2002, 51, 789 (Engl. Transl.)].
30. J. C. Lockhart, A. C. Robson, M. E. Thompson, S. D. Furtado, C. K. Kaura, and A. R. Allan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1973, 577.
31. Pat. USA 3 847 949, 1974; *Chem. Abstr.*, 1975, 82, 73049.
32. S. A. G. Hogberg and D. J. Cram, *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 151.
33. J. C. Lockhart and M. E. Thompson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1977, 202.
34. H. C. van der Plas, *Ring Transformations of Heterocycles*, Academic Press, London—New York, 1973, 1, 484; 2, 352.
35. A. N. Kost, S. P. Gromov, and R. S. Sagitullin, *Tetrahedron*, 1981, 37, 3423.
36. S. P. Gromov and A. N. Kost, *Heterocycles*, 1994, 38, 1127.
37. S. P. Gromov, *Heterocycles*, 2000, 53, 1607.
38. С. П. Громов, А. И. Ведерников, С. Н. Дмитриева, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1999, 1204 [*Russ. Chem. Bull.*, 1999, 48, 1190 (Engl. Transl.)].
39. С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, М. В. Чуракова, А. Ю. Турчанов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2002, 1232 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2002, 51, 1335 (Engl. Transl.)].
40. С. П. Громов, А. И. Ведерников, О. А. Федорова, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1995, 950 [*Russ. Chem. Bull.*, 1995, 44, 923 (Engl. Transl.)].
41. С. П. Громов, А. И. Ведерников, О. А. Федорова, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1996, 687 [*Russ. Chem. Bull.*, 1996, 45, 648 (Engl. Transl.)].
42. Пат. РФ 2161153, 2000; *Бюл. изобрет.*, 2000, № 36.
43. S. P. Gromov, S. N. Dmitrieva, A. I. Vedernikov, L. G. Kuz'mina, A. V. Churakov, Y. A. Strelenko, and J. A. K. Howard, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 3189.
44. С. Н. Дмитриева, Дис. канд. хим. наук, ИОХ РАН, Москва, 2003, 170 с.
45. С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, В. Е. Красновский, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1997, 540 [*Russ. Chem. Bull.*, 1997, 46, 519 (Engl. Transl.)].
46. С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1999, 542 [*Russ. Chem. Bull.*, 1999, 48, 537 (Engl. Transl.)].
47. Пат. РФ 2215738, 2003; *Бюл. изобрет.*, 2003, № 31.
48. S. P. Gromov, S. N. Dmitrieva, and M. V. Churakova, *Synthesis*, 2003, 593.
49. С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, М. В. Чуракова, А. И. Ведерников, Н. А. Курчавов, А. В. Чураков, Л. Г. Кузьмина, Дж. А. К. Ховард, *Журн. орган. химии*, 2004, 40, 1247 [*Russ. J. Org. Chem.*, 2004, No. 8 (Engl. Transl.)].
50. В. Г. Авакян, С. П. Громов, С. Н. Дмитриева, А. И. Ведерников, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2004, 25 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2004, 53, 24].
51. M. C. Etter, R. V. Kress, J. Bernstein, and D. J. Cash, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6921.

Поступила в редакцию 10 декабря 2003;
после доработки — 24 марта 2004