

Фенилаза- и бензоазакраун-соединения с атомом азота, сопряженным с бензольным кольцом

С.П.Громов, С.Н.Дмитриева, М.В.Чуракова

Центр фотохимии Российской академии наук
119421 Москва, ул. Новаторов, 7а, факс (095)936–1255

Обобщены данные по синтезу и свойствам аза- и диазакраун-соединений, содержащих при атоме азота фенильный или аннелированный к макроциклу *o*-фениленовый фрагмент. Рассмотрены также их функциональные производные и гетероаналоги с атомами O, S и N.
Библиография — 217 ссылок.

Оглавление

I. Введение	503
II. <i>N</i> -Фенилазакраун-соединения	504
III. Функциональные производные <i>N</i> -фенилазакраун-соединений	508
IV. <i>N,N'</i> -Дифенилдиазакраун-соединения	511
V. Функциональные производные <i>N,N'</i> -дифенилдиазакраун-соединений	514
VI. Бензоазакраун-соединения	516
VII. Функциональные производные бензоазакраун-соединений	520
VIII. Дибензоазакраун-соединения	521
IX. Функциональные производные дибензоазакраун-соединений	527
X. Заключение	528

I. Введение

Краун-соединения обладают способностью связывать катионы металлов, органические катионы и нейтральные молекулы посредством мультидентатной координации с гетероатомами, входящими в состав макроцикла. Благодаря этому их успешно используют в качестве селективных лигандов,^{1,2} для экстракции и разделения катионов металлов,^{3,4} для транспорта ионов через мембраны, в ионселективных электродах,⁵ в роли межфазных катализаторов и синзимов, моделирующих ферментативную активность,⁶ в фоточувствительных системах^{7–12} и т.д.

Краун-эфир, в которых один или два атома кислорода заменены атомами азота, принято называть азакраун-эфир-

рами или азакраун-соединениями; если же число атомов азота в макроцикле больше двух, то применяют главным образом последнее название. Наряду с названиями по правилам ИЮПАК (IUPAC) для азакраун-соединений в литературе обычно используют две специальные номенклатуры. В соответствии с первой, разработанной Педерсеном в 1967 г.,¹³ общее число звеньев макроцикла (его размер) указывается перед словом краун, за ним — общее количество гетероатомов. В случае азотистых аналогов положения атомов азота нумеруются отдельно и предшествуют всему названию соединения с префиксом «аза» и приставками «ди», «три» и т.д. (например, 1,10-диаза-18-краун-6-эфир). Вторая номенклатура была предложена Бушем в 1972 году.¹⁴ В этом случае размер макроцикла приводится в квадратных скобках, затем следует указание типа гетероатомов и, в виде нижнего индекса, их числа (например, [15]N₄O или [14]N₄; последний макроцикл называют цикламом).

Интерес к азакраун-производным не ослабевает в первую очередь благодаря их широкому практическому использованию. В частности, диазакраун-соединения являются важными полупродуктами в синтезе криптанов. Азакраун-соединения привлекают внимание исследователей во многих областях в связи с необычными комплексообразующими свойствами, промежуточными между свойствами краун-эфиров, которые прочно связывают ионы щелочных и щелочно-земельных металлов, и свойствами цикламов, которые образуют стабильные комплексы с ионами тяжелых и переходных металлов.

Наряду с традиционным применением азакраун-соединений особый интерес представляет использование их фрагментов, в которых атом азота находится в сопряжении с хромофором, в составе фоточувствительных лигандов, пре-

С.П.Громов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений Центра фотохимии РАН. Телефон: (095)936–3850, e-mail: gromov@photonics.ru

Область научных интересов: органический синтез, гетероциклические соединения, краун-соединения, химия красителей, супрамолекулярная химия.

С.Н.Дмитриева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)936–3850, e-mail: dmitrieva@photonics.ru

Область научных интересов: органический синтез, краун-соединения.

М.В.Чуракова. Аспирант той же лаборатории.

Телефон: (095)936–3850, e-mail: churakova@photonics.ru

Область научных интересов: органический синтез, краун-соединения.

Дата поступления 10 августа 2004 г.

жде всего хромогенных, флуоресцентных и фотохромных. На основе таких соединений могут быть созданы оптические сенсоры на ионы металлов и аммония, системы оптической записи информации, фотоуправляемые молекулярные устройства и машины для молекулярной электроники, переносчики катионов металлов для фотоуправляемого транспорта через мембраны и т.д. По этой причине в настоящем обзоре мы обобщили данные по синтезу нескольких классов азакраун-соединений, в которых атом азота макроцикла находится в сопряжении с бензольным кольцом.

Имеется ряд обзоров по методам получения азакраун-соединений. Два из них рассматривают аналоги краун-эфиров, содержащие в качестве гетероатомов только атомы азота, и охватывают периоды с 1967 по 1987 г.^{15, 16} Наиболее полные данные по синтезу азакраун-соединений с различными наборами гетероатомов были представлены Брэдшоу и соавт. в монографии¹⁷, вышедшей в 1993 году. Среди последних работ следует упомянуть обзор¹⁸, посвященный синтезу конденсированных аза- и тиаазакраун-соединений. Однако во всех опубликованных обзорах проблема синтеза азакраун-соединений, в которых хотя бы один атом азота макроцикла находится в сопряжении с бензольным кольцом, специально не рассматривалась, и в настоящее время нет систематизированных сведений по данным объектам.

Настоящая работа посвящена синтезу и химическим свойствам азакраун-соединений, представляющих собой макроциклы различного размера (начиная с наименьшего девятичленного) с тремя и более гетероатомами. Особенность рассматриваемых соединений — наличие в молекуле не более двух фенольных или аннелированных *o*-фениленовых фрагментов, связанных с макроциклом через атомы азота; остальными гетероатомами макроцикла могут быть атомы O, S и N. За рамками обзора остаются азакраун-соединения, имеющие гетероароматические заместители, элементо- (P-, As- и Se-содержащие) и металлоорганические производные, а также высокомолекулярные соединения (полимеры), содержащие фрагменты фенилаза- или бензоазакраун-соединений. Несколько примеров посвящено синтезу и модификации бензоаннелированных криптантов. Обзор охватывает литературные источники за период с конца 1960-х гг. по 2003 г., а также отдельные исследования 2004 года.

II. *N*-Фенилазакраун-соединения

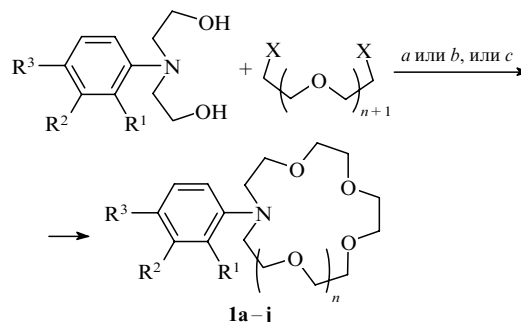
Существуют три основных подхода к синтезу фенилазакраун-соединений, отличающиеся типом используемой реакции, — конденсация двух фрагментов, ароматическое нуклеофильное замещение и кросс-сочетание.

1. Методы, основанные на конденсации двух фрагментов

Одним из самых распространенных способов синтеза *N*-фенилазакраун-соединений является конденсация *N*-арилдиэтанолamines или их производных с олигоэтиленгликолями или их аза- и тиааналогами под действием оснований. Этим методом Фэгтле и Дикс впервые синтезировали^{19, 20} *N*-фенилаза-15(18)-краун-5(6)-эфиры. При использовании дихлоридов как электрофильной компоненты в качестве основания обычно применяют NaOH, а в случае дитолуолсульфонатов — NaH.^{19–21}

Фенилазакраун-эфиры **1c–i**, содержащие в *орто*- или *пара*-положении бензольного кольца группы Me, MeO, Cl и NO₂, были синтезированы конденсацией соответствующего *N*-арилдиэтанолamina с диметансульфонатами (или дитолуолсульфонатами) олигоэтиленгликолей под действием гидрида натрия^{22–26} или с дихлоридами под действием гидрида натрия,^{27–29} а 3-нитрофенилаза-15-краун-5-эфир **1j** — при использовании в качестве основания *трет*-бутоксид натрия.³⁰ Применение производных с жесткими кислород-

ными уходящими группами (дитолуолсульфонатов, диметансульфонатов) и сильных оснований (гидрида или *трет*-бутоксид натрия) позволяет получать производные *N*-арилазакраун-эфиров **1** с более высокими выходами, чем в случае реакции дихлоридов под действием щелочи.

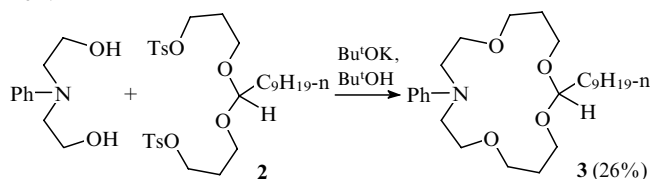


a — NaOH, диоксан; *b* — NaH, THF; *c* — Bu^tONa, диоксан.

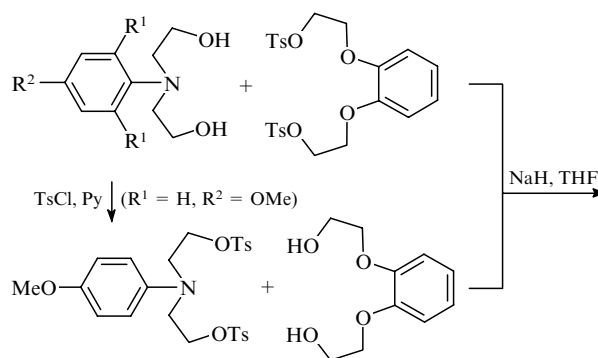
Соединение 1	X	R ¹	R ²	R ³	<i>n</i>	Выход, %
a	Cl	H	H	H	1	16
	OTs	H	H	H	1	50
b	Cl	H	H	H	2	13
	Cl	OMe	H	H	1	16
c	OMs	OMe	H	H	1	38
	OTs	OMe	H	H	1	35
d	OMs	H	H	OMe	1	30
e	OMs	OMe	H	H	2	41
f	OMs	H	H	Me	1	—
g	OMs	H	H	Cl	1	—
h	OTs	H	H	NO ₂	0	55
i	OTs	H	H	NO ₂	1	70
j	OTs	H	NO ₂	H	1	38

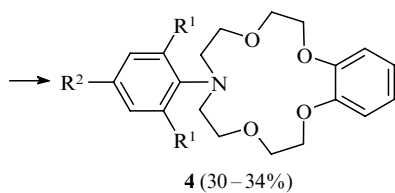
Ms — MeSO₂, Ts — 4-MeC₆H₄SO₂.

Этим же способом из *N*-фенилдиэтанолamina и дитолуолсульфоната **2** под действием *трет*-бутоксид калия синтезирован азакраун-эфир **3** с длинной алкильной цепочкой.³¹



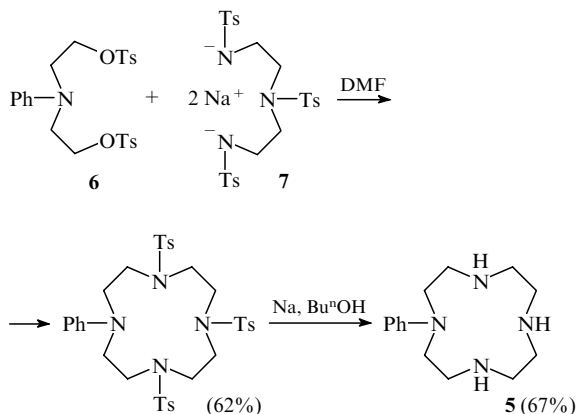
С применением аналогичной методики была получена серия бензофенилазакраун-эфиров **4** (основание — NaH).³² Интересно, что для метоксипроизводного **4** (R¹ = H, R² = OMe) использовали также альтернативный способ синтеза — из дитолуолсульфоната *N*-арилдиэтанолamina и соответствующего диола. Выходы продуктов **4** во всех случаях средние.



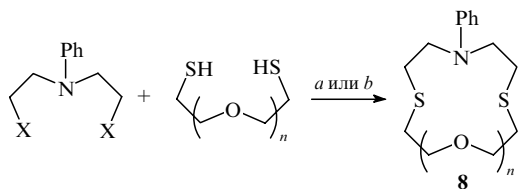


$R^1 = \text{H, Me; } R^2 = \text{H, OMe, Me, Bu}^t$.

N-Фенилтетраазакраун-соединение **5** синтезировали реакцией дитолуолсульфоната **6** с динатриевой солью три-тозиламида **7**. Удаление тозилных групп проводили кипячением с металлическим натрием в *n*-бутаноле.³³

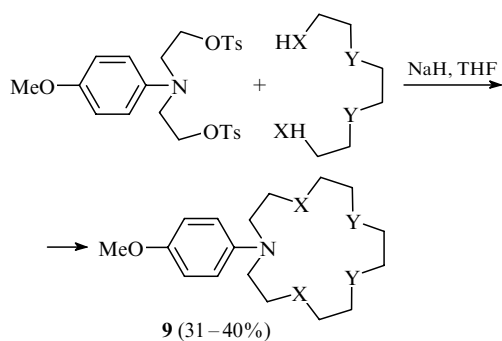


Конденсацией дихлоридов, дитолуолсульфонатов или диметансульфонатов *N*-фенилдиэтанолamina с дитиолами под действием гидроксида натрия или карбоната калия получены *N*-фенилдитиазакраун-соединения **8** (для производного с $X = \text{OMe}$, $n = 1$ выход составил 40%).^{34–37}



$n = 1, 2; X = \text{Cl, OTs, OMe};$
 $a - \text{NaOH, диоксан} - \text{Bu}^t\text{OH}; b - \text{K}_2\text{CO}_3, \text{MeCN}.$

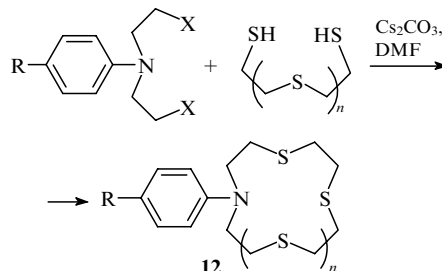
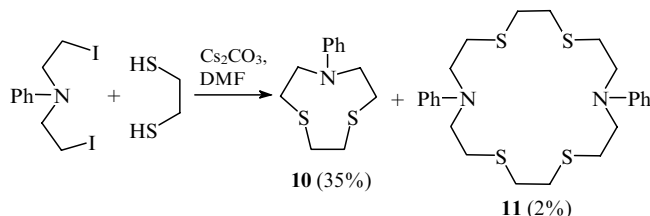
Авторы работы³² синтезировали соединения **9**, содержащие в макроцикле атомы кислорода и серы в различных сочетаниях. В качестве исходных соединений использовали дитолуолсульфонат *N*-(4-метоксифенил)диэтанолamina и диолы или дитиолы.



$X, Y = \text{O, S}.$

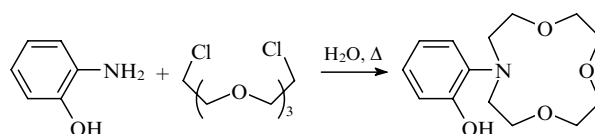
N-Фенилполитиазакраун-соединения с двумя, тремя или четырьмя атомами серы в составе макроцикла получены взаимодействием дитиолов с α, ω -дигалогенидами в присутствии карбоната цезия в ДМФА.^{38–40} При синтезе дитиаза-

9-краун-3-соединения **10** был также выделен продукт [2+2]-конденсации обоих реагентов — соединение **11**, хотя для предотвращения его образования реакцию проводили в условиях высокого разбавления.³⁸ Более высокие выходы триаза-12-краун-4- и тетрааза-15-краун-5-соединений **12** по сравнению с макроциклом **10** были объяснены большим стерическим напряжением последнего.

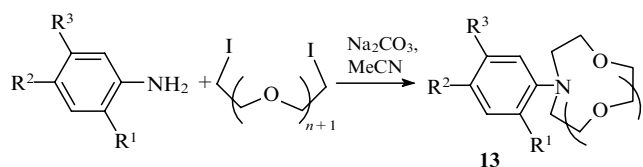


R	X	n	Выход, %
H	I	1	52
H	I	2	61
Br	Cl	1	53

Другой разновидностью реакции конденсации двух фрагментов является циклодиалкилирование анилинов.^{22, 24, 41–53} Этот подход обычно используют для синтеза *N*-фенилаза-краун-эфиров с малыми циклами. Так, в одной из ранних работ⁴¹ описан синтез (без указания выхода) *N*-(2-гидрокси-фенил)аза-12-краун-4-эфира взаимодействием *o*-аминофенола с дихлоридом, полученным из тетраэтиленгликоля, при кипячении в воде.

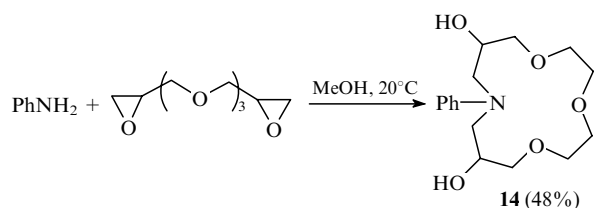


В результате реакции анилина и его производных с диiodидами, полученными из три-, тетра- или пентаэтиленгликолей, под действием карбоната натрия в ацетонитриле синтезирован ряд арилазакраун-эфиров **13**.^{22, 24, 42–50}

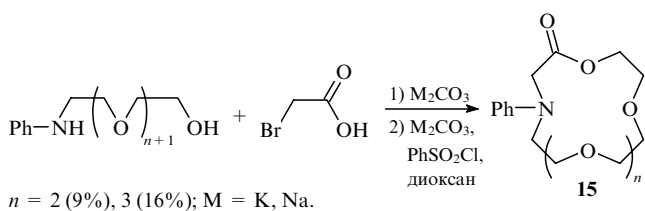


R ¹	R ²	R ³	n	Выход, %
H	OMe	H	1	13
H	H	H	2	51
OMe	H	H	2	26
H	H	OMe	2	40
H	CN	H	2	45
H	H	OBn	2	—
OMe	H	OMe	2	—
H	NHAc	H	2–3	26–42
H	NHAc	NHAc	2	42

N-Фенилаза-14-краун-4-эфир **14**, содержащий две гидроксильные группы в макрогетероцикле, образуется при взаимодействии анилина с диглицидовым эфиром диэтиленгликоля в метаноле при комнатной температуре.^{51, 52}



В работе⁵³ описан синтез *N*-фенил-3-оксоаза-15(18)-краун-5(6)-эфиров **15** двухстадийной конденсацией *N*-(полиоксиэтилен)анилинов с бромуксусной кислотой: вначале реакция происходит под действием карбоната натрия или калия, а затем — карбоната и бензолсульфонилхлорида в диоксане. Однако выходы оказались низкими.

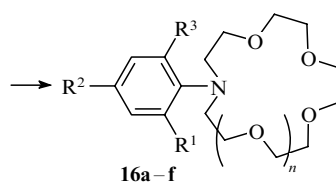
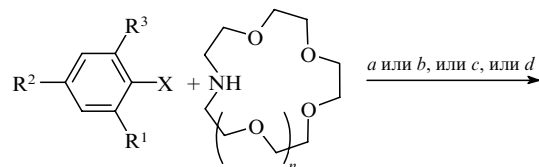


Незамещенные *N*-фенилазакраун-соединения использовались для синтеза различных хромо- и флуороионофоров,^{54–57} в том числе азокрасителей^{20, 25, 26, 37} и скварелиевых красителей (производных квадратной кислоты).⁵⁸

2. Введение макроциклического фрагмента путем ароматического нуклеофильного замещения

Многие производные *N*-фенилазакраун-соединений были получены арилированием атома азота макроцикла. В качестве реагентов обычно применяют галогенпроизводные бензола, содержащие электроноакцепторные заместители.

Взаимодействием аза-15-краун-5-эфира с различными фтор- и хлорзамещенными бензолами синтезированы соответствующие арилазакраун-эфиры **16a–e** (табл. 1). Условия процесса (нагревание смеси реагентов в полярном растворителе или в нейтральном растворителе под действием основания) зависят от природы арилирующего агента. Динитрофенильные производные **16f** (см. табл. 1) с различными размерами макроциклов с высокими выходами образуются в результате реакции 2,4-динитрохлорбензола с соответствующими *N*-незамещенными аза-краун-эфирами в присутствии ацетата тетрабутиламмония в диэтиловом эфире.^{62, 63}

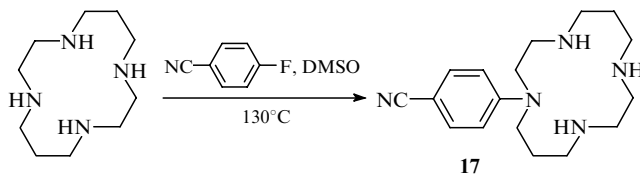


a — DMSO; b — Et₃N, PhH; c — Py; d — AcONBu₄, Et₂O.

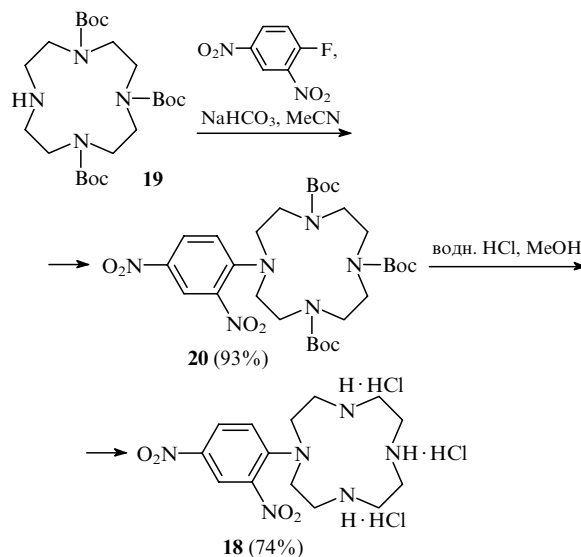
Таблица 1. Получение *N*-арилазакраун-эфиров реакцией арилирования.

Соединение 16	X	R ¹	R ²	R ³	n	Условия реакции	Выход, %	Ссылки
a	F	H	CN	H	1	a	70	46
b	F	H	NO ₂	H	1	a	—	59
c	Cl	Bz	NO ₂	NO ₂	1	b	84	60
d	Cl	NO ₂	CO ₂ Me	NO ₂	1	b	77	60
e	Cl	CO ₂ H	NO ₂	H	1	c	26	61
f	Cl	NO ₂	NO ₂	H	0–2	d	~95	62, 63

Авторы работы⁶⁴ получили 4'-цианофенилциклам **17** из циклама и 4-фторбензонитрила, однако не привели выход продукта реакции.

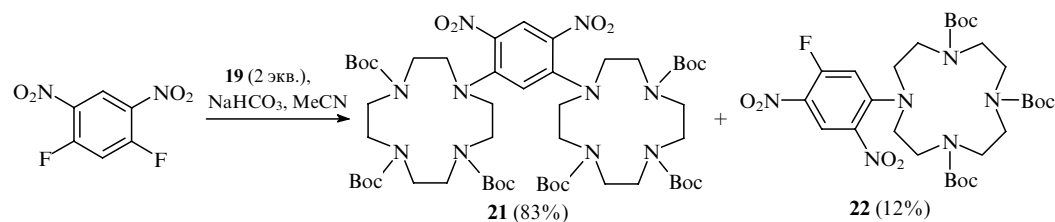


2',4'-Динитрофенилциклен **18** был синтезирован в две стадии и охарактеризован в виде трихлоргидрата. Реакцию 1-фтор-2,4-динитробензола с цикленом **19** проводили под действием бикарбоната натрия с последующей обработкой соединения **20** соляной кислотой в метаноле.⁶⁵



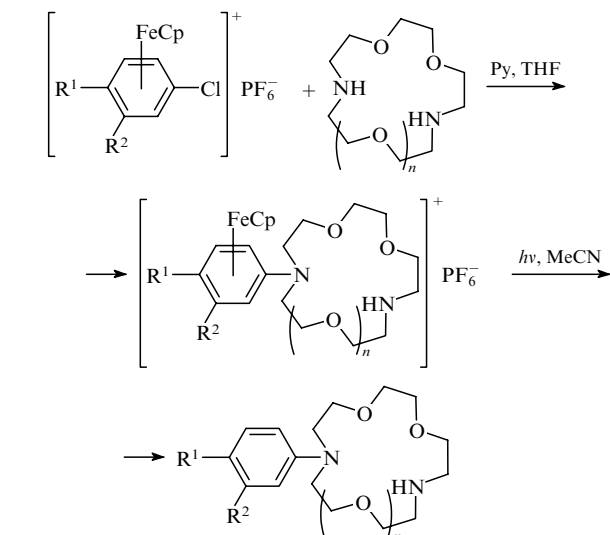
Boc — *tert*-бутоксикарбонил.

Схема 1



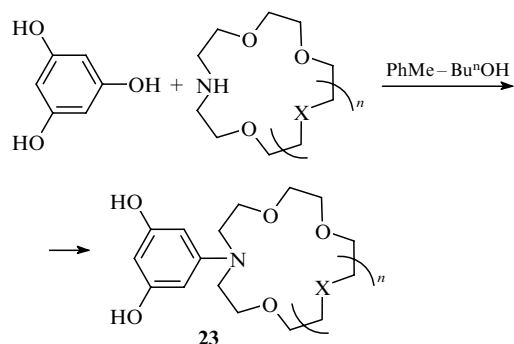
Бис(азакраун-соединения) могут быть получены из дигалогенбензолов. Так, при взаимодействии 2,4-динитро-1,5-дифторбензола с двумя эквивалентами циклена **19** образуется в основном бисциклен **21**. В небольших количествах из реакционной смеси выделен также циклен **22** (схема 1).⁶⁶

мета- и *пара*-Хлорпроизводные фенилдиазакраун-эфиров синтезировали реакцией комплекса соответствующего дихлорбензола с гексафторфосфатом циклопентадиенилжелеза и диазакраун-эфиром. Дальнейшее деметаллирование образующихся соединений осуществляли облучением кварцевой галогенной лампой (100 Вт).⁶⁷



R ¹	R ²	n	Выход, %
H	Cl	1	68
Cl	H	1	67
Cl	H	2	77

Кипячением смеси аза-15(18)-краун-5(6)-эфиров (или диаза-15-краун-5-эфира) с флороглюцином с азеотропным удалением воды были получены *N*-(3,5-дигидроксифенил)-азакраун-эфиры **23**.^{68–70}



X = O: n = 1 (16%), 2; X = NCH₂C₆H₄OMe-2, n = 1.

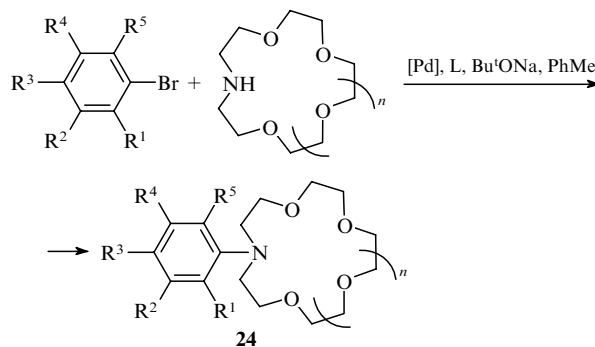
Соединения **23** при конденсации с квадратной кислотой образуют скварелиевые красители.^{68, 70}

3. Реакции кросс-сочетания

В последнее время разработан новый подход к синтезу рассматриваемых соединений с помощью палладий-катализируемого *N*-арилрования азакраун-эфиров.^{66, 71–73} Реакцию обычно проводят в толуоле под действием *трет*-бутоксид натрия. Преимущество этого метода состоит в возможности использования неактивированных и стерически затрудненных арилгалогенидов.

Впервые кросс-сочетание азакраун-эфиров с использованием систем, включающих комплекс палладия ([Pd]) и фос-

финовый лиганд (L), было проведено для 4-нитро- и 4-цианобромбензолов. В реакцию были введены аза-18(15,12)-краун-6(5,4)-эфиры, при этом образуются соответствующие ариллазакраун-соединения **24** (табл. 2, способ А).⁷¹ Максимальные выходы продуктов (57–88%) наблюдались при использовании в качестве катализатора смеси Pd(OAc)₂ и PPh₃.



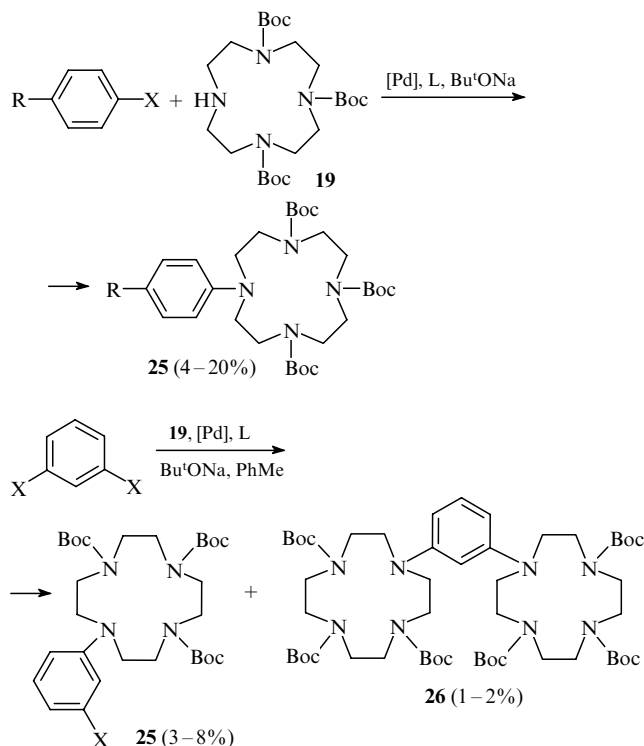
Большой ряд *N*-фенилаза-15-краун-5-эфиров **24** с различными заместителями в бензольном кольце синтезирован из аза-15-краун-5-эфира и арилбромидов с помощью катализируемого палладием аминирования по Бухвальду–Хартвигу (см. табл. 2, способ Б).⁷² Авторами было показано, что комбинация Pd₂(dba)₃ и электроноизбыточного стерически затрудненного фосфина на основе бифенила является эффективной для катализируемого сочетания аза-15-краун-5-эфира как с электронодефицитными, так и с электроноизбыточными арилбромидами. Реакция проходит в мягких условиях, выходы продуктов составляют 75–91%. Соединения **24**, содержащие заместитель в *орто*-положении, также синтезированы с использованием этой каталитической системы, хотя и с меньшими выходами (~40%).

Реакцией кросс-сочетания циклена **19** с моно- и дигалогенбензолами были получены и выделены с небольшими выходами *N*-арилзамещенные (**25**) и содержащие фениленовый мостик циклены **26**.⁶⁶ В первом случае в качестве растворителя использовали толуол, ТГФ, бромбензол и смесь толуола с 18-краун-6-эфиром.

Таблица 2. Получение *N*-ариллазакраун-эфиров реакцией кросс-сочетания.

Способ	[Pd]	L	R ¹ –R ⁵	n
А	Pd(dba) ₂ , Pd(OAc) ₂	P(Tol- <i>o</i>) ₃ , PPh ₃	R ¹ = R ² = R ³ = R ⁵ = H, R ⁴ = NO ₂	0–2
			R ¹ = R ² = R ³ = R ⁵ = H, R ⁴ = CN	2
Б	Pd ₂ (dba) ₃		R ¹ = H, Me, Et, OMe, CF ₃ , Cl; R ² = H, Me, OMe; R ³ = H, Bu ^t , OMe, CF ₃ , NMe ₂ ; R ⁴ = R ⁵ = H, Me	1
				R ⁶ = H; R ⁷ = H, Me, Pr ⁱ , NMe ₂ ; R ⁶ = R ⁷ = Me

(Tol-*o*) — *o*-толил, dba — дибензилиденацетон, Cy — циклогексил.



X = I, Br; R = H, NO₂, CH(OCH₂CH₂O), CHO; [Pd] = Pd₂(dba)₃, Pd(OAc)₂; L = 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил (BINAP), 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен (DPPF), PPh₃, 2-(ди-*трет*-бутилфосфино)бибензил.

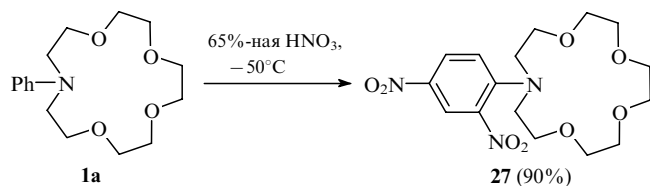
(4-Цианофенил)циклам **17** (см. раздел II.2) образуется также при арилировании циклама 4-бромбензонитрилом в присутствии каталитической системы Pd(dba)₂–1-(*R*)-(1-метоксиэтил)-2-(*S*)-дифенилфосфиноферроцен (PPF-OMe) и *трет*-бутоксид натрия (выход 22%).⁷³

III. Функциональные производные *N*-фенилазакраун-соединений

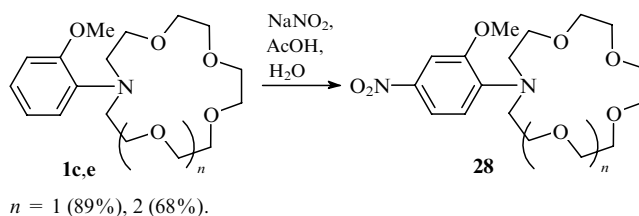
Многие функциональные производные *N*-фенилазакраун-соединений образуются в процессе построения макроцикла (см. раздел II). Альтернативный путь основан на использовании готовых *N*-фенилазакраун-соединений, в бензольное кольцо которых вводят функциональные группировки посредством реакции электрофильного замещения либо модифицируют уже имеющиеся заместители. Такие реакции представлены ниже.

1. Нитро-, нитрозо- и аминопроизводные *N*-фенилазакраун-соединений

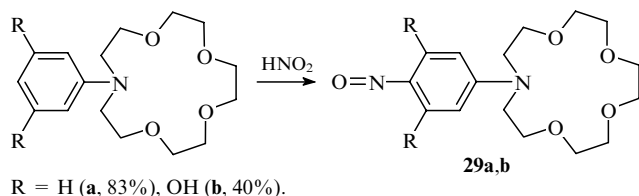
Прямым нитрованием *N*-фенилаза-15-краун-5-эфира **1a** азотной кислотой при низкой температуре синтезировано 2,4-динитрофенильное производное **27**.⁶³



При взаимодействии *N*-(*o*-метоксифенил)аза-15(18)-краун-5(6)-эфиров **1c,e** с нитритом натрия в водной AcOH вместо ожидаемых нитросоединений выделены продукты нитрования **28** с высокими выходами.⁷⁴ Ориентация замещения определяется анилиновым атомом азота — нитрогруппа вводится в *para*-положение по отношению к нему. Авторы предположили, что при нитровании промежуточно образуется катион-радикал. Интересно, что при использовании в этой реакции традиционных нитрующих агентов (HNO₃, смеси HNO₃–H₂SO₄ или NO₂BF₄) выходы продуктов нитрования были крайне низкими.

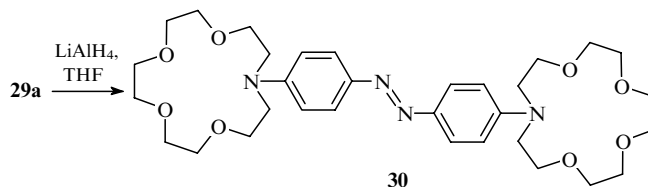


4'-Нитрозо-*N*-фенилаза-15-краун-5-эфиры **29** получены реакцией нитрозирования *N*-фенилаза-15-краун-5-эфиров нитритом натрия в соляной кислоте.^{20,69}

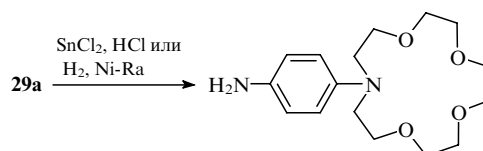


N-(4'-Нитрозофенил)аза-краун-эфиры при конденсации с малонитрилом и дициановиниловыми производными образуют хромоионофорные соединения.^{69,75}

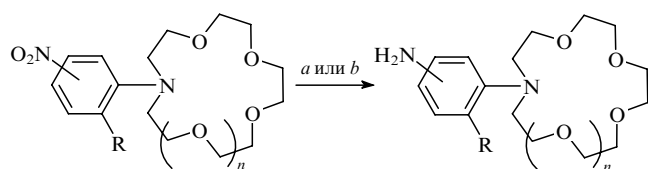
При восстановлении нитрозопроизводного **29a** алюмогидридом лития с общим выходом 65% образуются азосоединение **30** и его *N*-оксид (соотношение 1 : 3).²⁰



Одним из основных направлений модификации нитрозогруппы в *N*-фенилазакраун-эфирах является ее восстановление до аминогруппы. Нитрозогруппу в соединении **29a** восстанавливали действием хлорида олова(II) в соляной кислоте при нагревании (выход 87%)²⁰ или водородом в присутствии никеля Ренея (Ni-Ra) при комнатной температуре и атмосферном давлении (выход не указан).⁷⁶



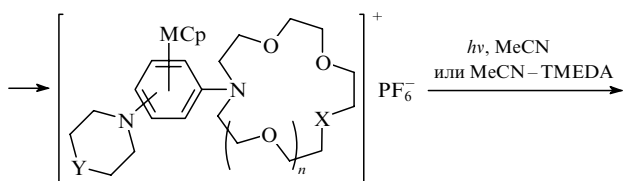
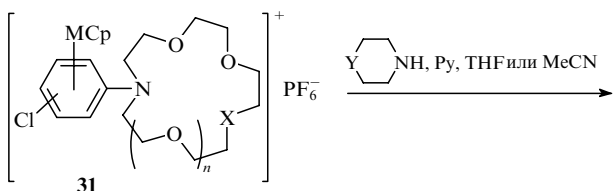
Аминопроизводные *N*-фенилазакраун-эфиров можно также получить восстановлением нитросоединений водородом в присутствии палладия в качестве катализатора^{30,61,74} или под действием хлорида олова(II).²⁴



a — H₂, Pd/C, EtOH; *b* — SnCl₂ · 2 H₂O, HCl, EtOAc.

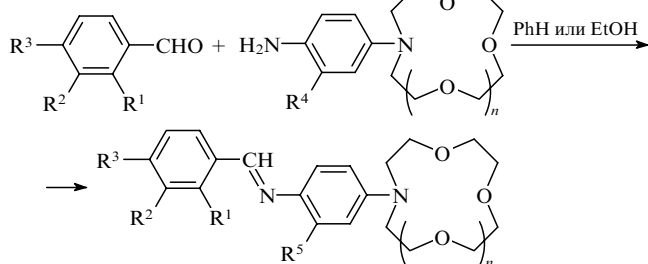
Положение NO ₂	R	<i>n</i>	Условия реакции	Выход, %	Ссылки
4	H	0	<i>b</i>	89	24
4	H	1	<i>b</i>	85	24
4	CO ₂ H	1	<i>a</i>	94	61
4	OMe	1	<i>a</i>	98	74
4	OMe	2	<i>a</i>	68	74
3	H	1	<i>a</i>	85	30

para- или *ortho*-Замещенные *N*-(аминофенил)аза- и -диза-краун-эфиры синтезировали путем нуклеофильного ароматического замещения атома хлора в комплексах **31** с последующим демегаллированием под действием УФ-света.^{67,77} Общие выходы аминопроизводных в расчете на исходный комплекс дихлорбензола с [CrM]⁺PF₆⁻ составили 26–37% (для M = Ru) и 50–96% (для M = Fe).



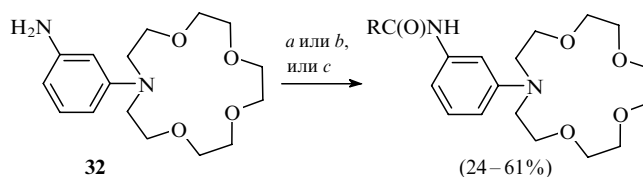
M = Ru: *n* = 1, 2; X = O; Y = CH₂; M = Fe: *n* = 1, 2;
X = O, NH, NAc, NBz, NBn; Y = CH₂, СНОН, NH.

Полученные 4-амино- и 3,4-диаминопроизводные *N*-фенилазакраун-эфиров были введены в реакцию конденсации с различными замещенными бензальдегидами, приводящую к хромоинофорным основаниям Шиффа.^{21, 50}



n = 1: R¹ = OH, R² = R³ = R⁴ = R⁵ = H (84%); R¹ = OH, R² = R³ = H, R⁴ = H₂N, R⁵ = N=CH-C₆H₄-OH (80%);
n = 2: R¹ = H, OH; R² = H, OMe; R³ = H, OMe, NO₂, NMe₂; R⁴ = R⁵ = H (20–84%).

Ацилированием *m*-аминопроизводного *N*-фенилаза-15-краун-5-эфира **32** хлорангидридами или ангидридами кислот была получена серия амфифильных азакраун-эфиров, способных образовывать двухслойные мембраны.^{30, 78}



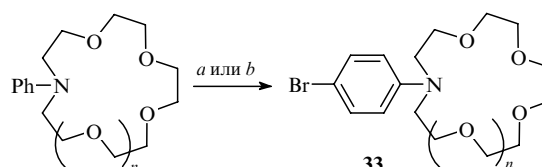
R = Me, Et, Prⁿ, Prⁱ, n-C_nH_{2n+1} (*n* = 5, 11, 13, 15, 17);
a — RCOCl, KOH, PhH; *b* — Ac₂O; *c* — (EtCO)₂O.

N-(4'-Аминофенил)азакраун-эфиры способны присоединяться к нафтохинонам⁵⁴ и дициановинилсодержащим гетероциклам⁷⁹ с образованием хромоинофорных соединений.

2. Галогенпроизводные *N*-фенилазакраун-соединений

В литературе описаны примеры получения бромпроизводных *N*-фенилазакраун-соединений реакцией электрофильного замещения. Были использованы различные бромлирующие агенты, во многих случаях наблюдались высокие выходы продуктов.

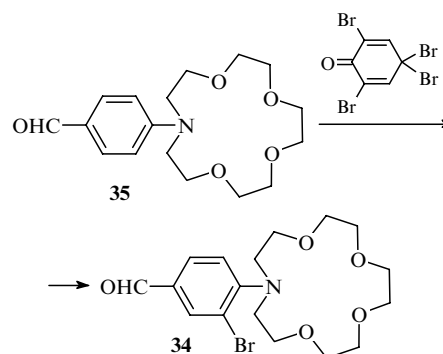
Так, бромирование *N*-фенилаза-15(18)-краун-5(6)-эфиров трибромидом тетрабутиламмония в дихлорметане⁸⁰ или *N*-бромсукцинимидом (NBS) в четыреххлористом углероде⁸¹ приводит к соответствующим 4-бромфенильным производным **33**.



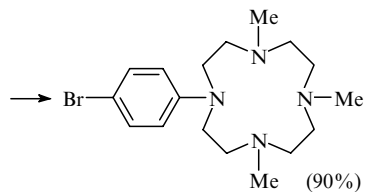
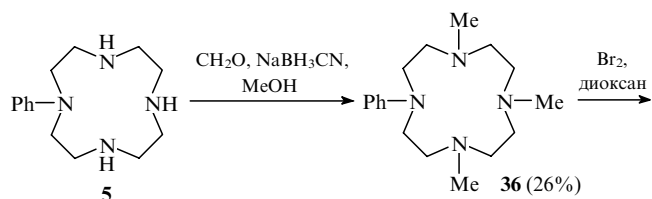
a — Bu₄NBr₃, CH₂Cl₂; *b* — NBS, CCl₄.

<i>n</i>	Условия реакции	Выход, %
1	<i>b</i>	—
1	<i>a</i>	82
2	<i>a</i>	76

o-Бромпроизводное *N*-(формилфенил)аза-15-краун-5-эфира **34** синтезировано из альдегида **35** при использовании в качестве бромлирующего агента тетрабромциклогександиена.⁸²

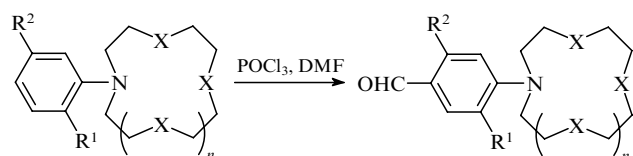


Реакция циклена **36**, полученного восстановительным метилированием соединения **5**, с бромом в диоксане проходит с высоким выходом.³³ В данном случае бромирование идет в *para*-положение *N*-фенильного заместителя.



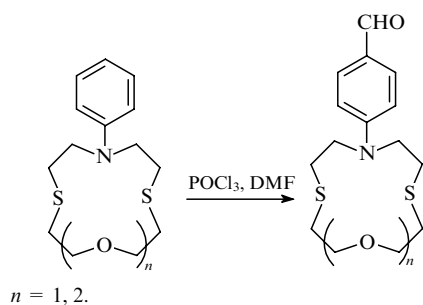
3. Формильные производные *N*-фенилазакраун-соединений

Имеется достаточно большое число публикаций, посвященных введению формильной группы в *N*-фенилазакраун-соединения. Так, формилирование *N*-фенилазакраун-эфиров^{19, 20, 27–29, 49} и *N*-фенилполитиазакраун-соединений^{83, 84} было осуществлено по реакции Вильсмейера.

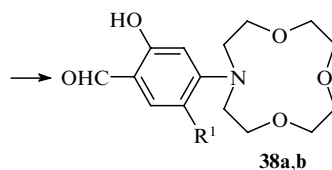
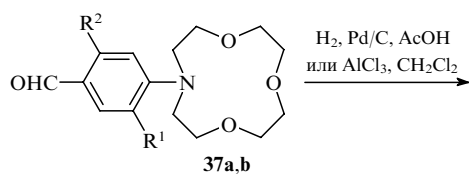


X	R ¹	R ²	n	Выход, %
O	H, OMe	H, OBn, OMe	1–3	51–75
S	H	H	0–2	< 95

Аналогичным образом синтезировали формильные производные смешанных оксатиазакраун-соединений.³⁴

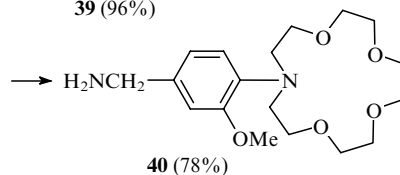
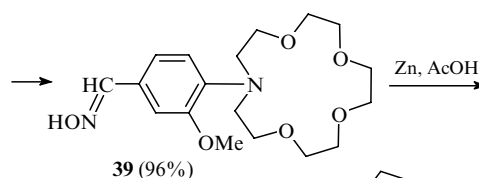
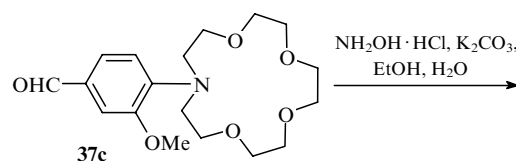


Гидрогенолизом бензильного эфира **37a** при комнатной температуре и давлении 1 атм получено производное салицилового альдегида **38a**. При обработке диметоксипроизводного **37b** хлоридом алюминия в хлористом метиле происходит селективное деметилирование метоксигруппы, находящейся в *орто*-положении по отношению к формильной группе, и образуется соединение **38b**.⁴⁹ Гидроксиальдегиды **38** были использованы для синтеза флуорофоров — азакраунсодержащих кумаринов.⁴⁹

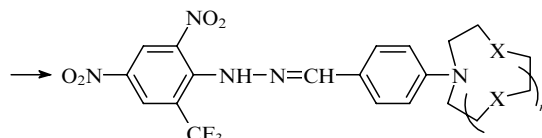
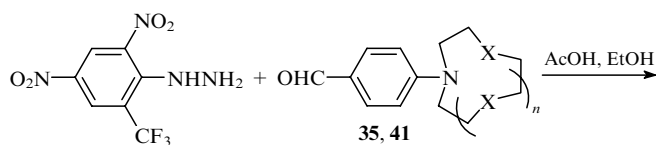


R¹ = H, R² = OBn (a); R¹ = R² = OMe (b).

Введение в молекулу реакционноспособной формильной группы позволяет перейти к различным производным азакраун-соединений. Так, взаимодействие альдегида **37c** с гидросиламином в водном этаноле приводит к оксиму **39**, который при восстановлении цинком в уксусной кислоте дает аминометильное производное *N*-фенилаза-15-краун-5-эфира **40**.^{28, 29}

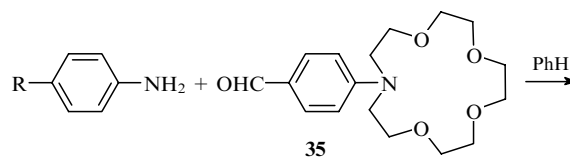


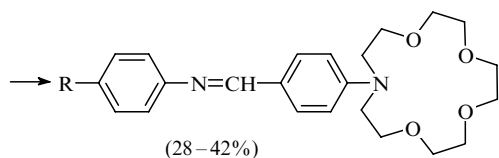
В результате реакции 2,4-динитро-6-трифторметилфенилгидразина с формильными производными **35** (X = O, $n = 3$) и **41** (X = S; $n = 1, 3$) получены соответствующие гидразоны.^{83, 85} Последние были использованы в экспериментах по экстракции ионов тяжелых и переходных металлов^{83, 85, 86} и по транспорту ионов Ag⁺ через жидкие мембраны.⁸⁷



X = O: $n = 3$ (49%); X = S: $n = 1$ (39%), 3 (52%).

Конденсацией альдегида **35** с *para*-замещенными анилинами синтезировали хромоионофорные основания Шиффа.²¹



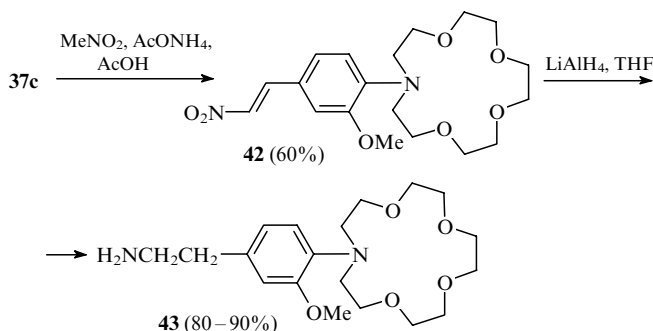


R = H, OMe, OEt, NMe₂, F, Cl, Br.

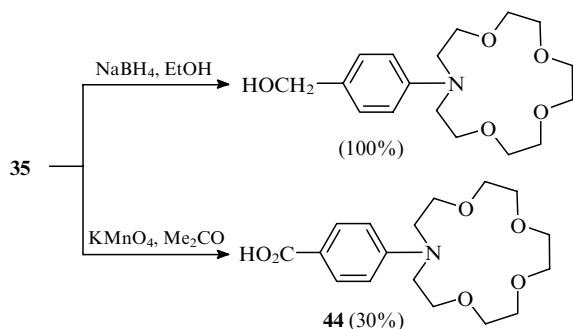
Для модификации альдегидной функции в азакраун-соединениях используют также реакции с C-нуклеофилами. Так, 4'-формил-N-фенилаза-15-краун-5-эфир **35** реагирует с ацетоном в щелочной среде с образованием бис(краун-эфирного) производного дибензилиденацетона, проявляющего флуороионофорные свойства.⁸⁸

Соединения, содержащие активную метиленовую группу, могут конденсироваться по Кнёвенагелю с формильными производными N-фенилаза-краун-эфиров. В таких условиях 4'-формил-N-фенилаза-18(15)-краун-6(5)-эфир дает с малонитрилом краунсодержащие бензилиденмалонитрилы.⁷⁵

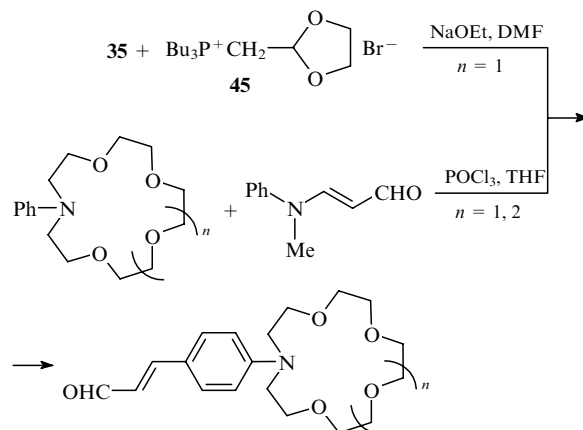
Взаимодействием альдегида **37c** с нитрометаном в смеси уксусная кислота – ацетат аммония было синтезировано нитроэтиленовое производное **42**. После его восстановления получается азакраун-эфир **43**,^{28, 29} который нашел применение в качестве полупродукта для синтеза флуоресцентных индикаторов на ионы натрия.



При восстановлении⁷⁶ формильной группы в N-фенилаза-15-краун-5-эфире **35** под действием боргидрида натрия образуется соответствующий спирт, а при ее окислении⁸⁹ перманганатом натрия в ацетоне — краунсодержащая бензойная кислота **44**.



Коричные альдегиды на основе N-фенилаза-краун-эфиров были получены двумя путями. В первом случае альдегид **35** взаимодействует с фосфониевой солью **45** по реакции Виттига.⁸² В альтернативной методике⁹⁰ использована модифицированная реакция Вильсмейера N-фенилаза-краун-эфиров с N-метил-N-фенил-3-аминоакролеином; продукты образуются в мягких условиях с выходами **35** ($n = 1$) и 37% ($n = 2$).

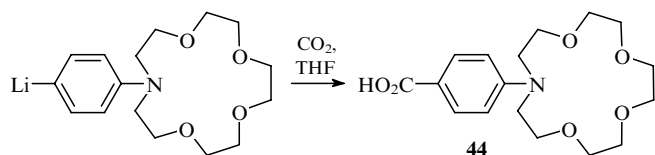


Формильные производные N-фенилаза-краун-эфиров широко применяют в синтезе краунсодержащих стильбенов,^{20, 82, 91} дифенилбутадиенов,⁸² гетарилфенилэтиленов,^{92–95} стироловых,^{20, 92, 93, 96–101} мероцианиновых^{20, 93, 102–104} и бутадиенильных красителей.⁹⁰ Эти соединения являются хромо- и флуороионофорами и отличаются высокой чувствительностью и селективностью по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов.^{20, 82, 90–117}

4. Азакраунсодержащие бензойные кислоты

Получение и химические превращения азакраун-соединения, содержащего N-(4-карбокси)фенильную группу, представлены лишь в двух работах.^{81, 89}

Синтез азакраунсодержащей бензойной кислоты **44** из формильного производного⁸⁹ был описано выше (см. раздел III.3). Это же соединение образуется при пропускании диоксида углерода в тетрагидрофурановый раствор литиевого производного, полученного из N-(n-бромфенил)аза-15-краун-5-эфира.⁸¹



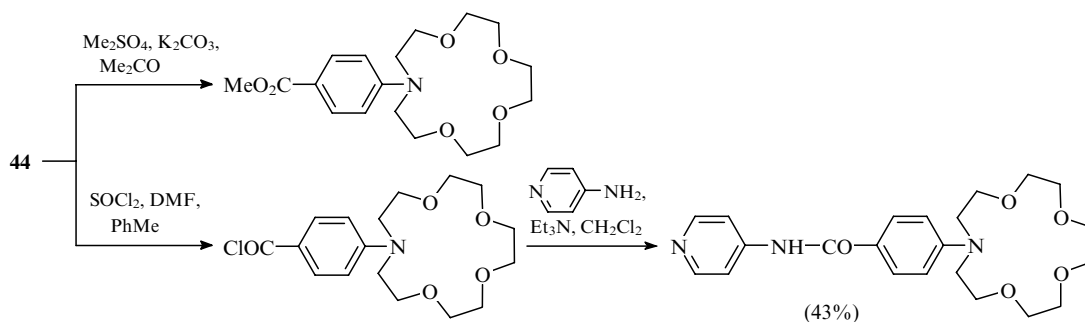
Из кислоты **44** получены различные производные: метиловый эфир (реакцией с диметилсульфатом в присутствии карбоната калия в ацетоне),⁸¹ хлорангидрид (обработкой SOCl₂ в смеси ДМФА – толуол), а также амид (взаимодействием хлорангидрида с 4-аминопиридином) (схема 2).⁸⁹

IV. N,N'-Дифенилдиазакраун-соединения

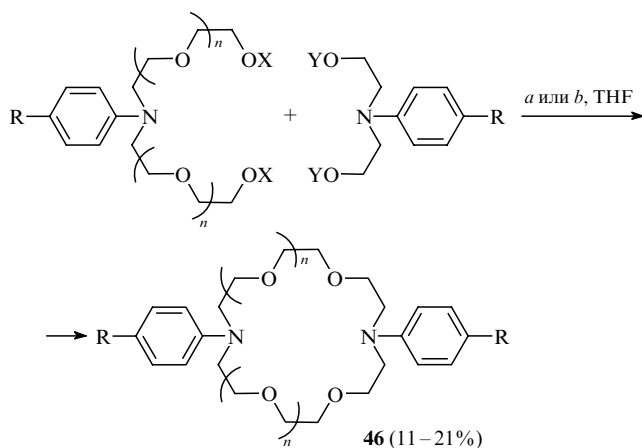
В целом методы синтеза N,N'-дифенилдиазакраун-соединений мало отличаются от рассмотренных выше способов получения их аналогов с одним атомом азота в макроцикле. Для дифенилдиазпроизводных чаще всего используют реакции конденсации двух фрагментов и N-арилрования диаза-краун-эфиров.

1. Способы синтеза, основанные на конденсации двух фрагментов

Две разновидности данного типа конденсации — реакции толуолсульфонатов со спиртами под действием оснований —



представлены ниже. Взаимодействием дитолуолсульфонатов *N*-фенилдиэтаноламинов с производными *N*-фенилдиэтаноламинов или *N*-фенилазатетраэтиленгликолей под действием гидрида натрия получены *para*-замещенные *N,N'*-дифенилдиаз-12(18)-краун-4(6)-эфиры **46**.¹¹⁸



X = H, Y = Ts; n = 0, 1; R = H, Me, OMe, Cl;

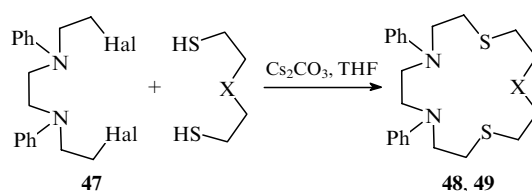
X = Ts, Y = H; n = 1; R = H (18%);

a — NaH; b — Bu^tOK.

Близкой модификацией этого метода является реакция дитолуолсульфоната *N*-фенилазатетраэтиленгликоля с *N*-фенилдиэтаноламином, также приводящая к *N,N'*-дифенилдиаз-18-краун-6-эфиру **46** (n = 1).³⁸ В этом случае в качестве основания использовали *tert*-бутоксид калия.

В результате конденсации дигалогенида **47** с различными дитиолами^{34,38} образуются *N,N'*-дифенилтетратидаза-18-краун-6-эфир **48** и *N,N'*-дифенилдиаз-15-краун-5-соединение

49, содержащее в составе макроцикла два атома S и один атом O.



Hal = Br, X = S(CH₂)₂S (**48**, 11%); X = O (**49**).

Как отмечалось ранее (см. раздел II.1), *N,N'*-дифенилтетратидаза-18-краун-6-соединение **11**, в котором атомы азота в макроцикле разделены тремя этиленовыми звеньями, был выделен как побочный продукт с выходом 2% при синтезе *N*-фенилдиэтанол-9-краун-3-соединения **10** (см. раздел II.1).³⁸

Другим способом синтеза производных *N,N'*-дифенилдиазакраун-соединений является конденсация дифенилдиаминов **50a–g** и **51** (синтезированы из соответствующих анилинов) (схема 3) с дихлорангидридами двухосновных карбоновых кислот^{74,119–125} с последующим восстановлением полученных диамидов. Реакции соединений **50a–g** были проведены в присутствии пиридина в бензоле или толуоле в условиях высокого разбавления (табл. 3). В качестве восстанавливающих агентов использовали соединения бора (B₂H₆, комплексы BH₃ с Me₂S или ТГФ, NaBH₄) и алюмогидрид лития. Авторами работы¹²⁴ получены *N,N'*-дифенилдиаз-24-краун-8-эфиры **52d** (n = 2, m = 2) и **52g** (R¹ = H; R² = Me, MeO, Br; n = 2; m = 2) с общим выходом 18–33% в расчете на исходный 4-замещенный анилин.

Аналогичная реакция дианилина **51** осуществлена в бензоле под действием триэтиламина.¹²³

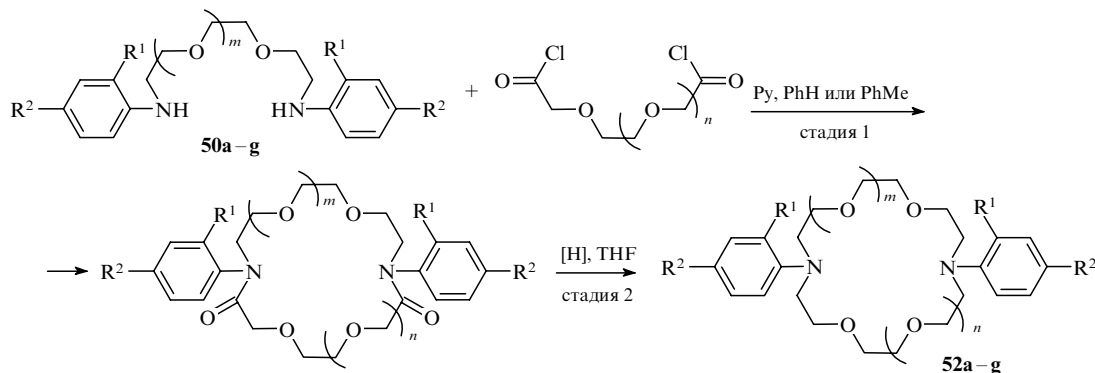
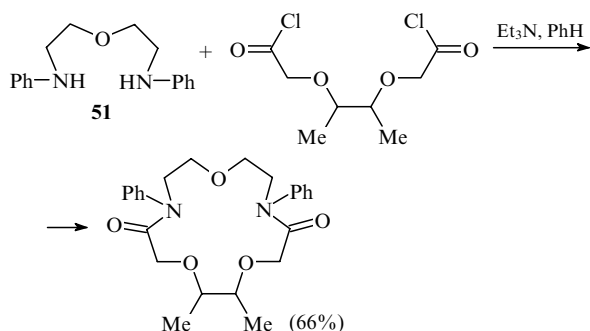


Таблица 3. Производные дифенилдиазакраун-эфиров 52.

Соединения 50, 52	R ¹	R ²	m	n	Выход, %		[H]	Ссылки
					стадия 1	стадия 2		
a	H	Br	1	0	74	84	BH ₃ ·Me ₂ S	122
b	H	Br	1	1	69	71	BH ₃ ·Me ₂ S	122
c	NHTs	H	1	1	62	61	LiAlH ₄	119, 120
d	H	H	1	1	73	71	B ₂ H ₆	119, 120
	H	H	1, 2	0–2	33–71	41–50	BH ₃ ·THF	125
	H	H	2	2	—	18–33 ^a	BH ₃ ·THF	124
e	OMe	H	1	0	67	98	NaBH ₄	74
	OMe	H	1	0	—	—	B ₂ H ₆	121
f	OMe	H	1	1	73	92	NaBH ₄	74
	H	Me, MeO, Br	2	2	—	18–33 ^a	BH ₃ ·THF	124

^a Выход дан в расчете на исходный 4'-замещенный анилин.



Снятие тозилльных защитных групп с атомов азота в диазакраун-соединении 52c было проведено под действием нафталидена натрия в тетрагидрофуране в мягких условиях (выход 70%).¹²⁰ Диаза-15(18)-краун-5(6)-эфир 52e,f использовали для синтеза азокрасителей.¹²⁶

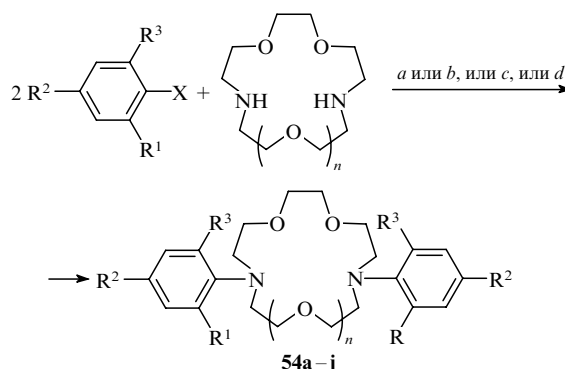
Серия макроциклических *N,N'*-диарилдиазолигометилендиамидов 53 получена конденсацией диарилдиаминов, содержащих различное число метиленовых групп, с дихлорангидами дикарбоновых кислот под действием триэтиламина в бензоле в условиях высокого разбавления (схема 4).^{127, 128} Соединения 53 при введении в мембраны из поливинилхлорида показали высокую селективность к ионам Li⁺.

2. Реакции ароматического нуклеофильного замещения

Как и в случае азакраун-эфиров, для получения диазапроизводных известны реакции ароматического нуклеофильного замещения, при которых аминогруппа краун-соединения атакует атом углерода, связанный с атомом галогена в активированных арилгалогенидах.

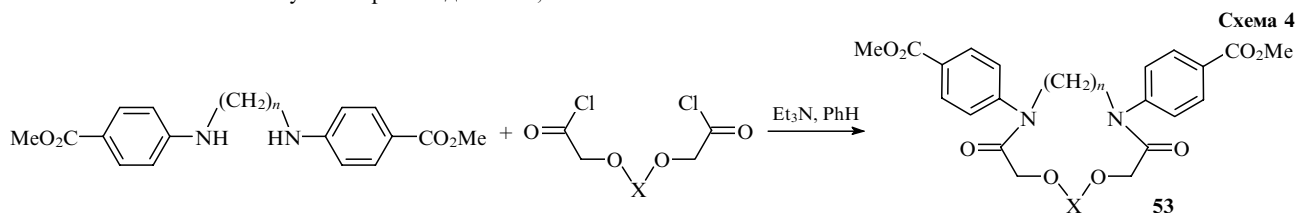
N,N'-Дифенилдиазакраун-соединения 54a–j, содержащие электроакцепторные заместители в *para*- и *ortho*-положениях бензольного кольца, синтезировали *N,N'*-диариллированием диазакраун-эфиров.^{60, 61, 122, 129–131} Условия этой реакции (тип основания и растворитель) определялись в основном природой арилирующего агента. Так, при взаимодействии диаза-18-краун-6-эфира с 2-хлор-3,5-динитробензофеноном или с метиловым эфиром 4-хлор-3,5-динитробензойной кислоты в бензоле под действием триэтиламина образуются соединения 54a,b с высокими выходами.⁶⁰ Аналогично были получены производные 54c,d.⁶⁰

N,N'-Дифенилдиазакраун-эфир 54e,f, содержащие в *ortho*-положении нитро-, а в *para*-положении — трифторметильные группы, получены реакцией диазакраун-эфиров с соответствующим арилхлоридом под действием триэтиламина в ТГФ в жестких условиях (давление 8 кбар).^{129, 130} Диаза-15-краун-5-эфир с 2-фтор-5-нитроанизолом⁶¹ и диаза-18-краун-6-эфир с 4-фторнитробензолом¹³¹ в пиридине образуют соответствующие *N,N'*-бис(нитрофенил)диазакраун-эфир 54g,h. Диацильные производные 54i,j синтезировали конденсацией диаза-18(15)-краун-6(5)-эфиров с 4-фторпропиофеноном в присутствии фторида тетрабутиламмония при 150°C.¹²²



a — Et₃N, PhH; b — Et₃N, THF, 8 кбар; c — Py;
d — Bu₄N⁺F⁻·2 H₂O, 150°C.

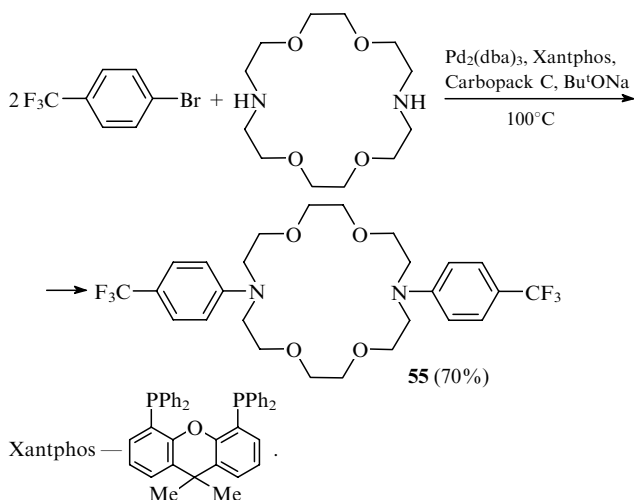
Соединение 54	X	R ¹	R ²	R ³	n	Условия реакции	Выход, %	Ссылки
a	Cl	Bz	NO ₂	NO ₂	2	a	76	60
b	Cl	NO ₂	CO ₂ Me	NO ₂	2	a	92	60
c	Cl	NO ₂	CO ₂ H	NO ₂	2	a	80	60
d	Cl	CO ₂ Me	NO ₂	NO ₂	2	a	88	60
e	Cl	NO ₂	CF ₃	H	1	b	79	129, 130
f	Cl	NO ₂	CF ₃	H	2	b	92	129, 130
g	F	OMe	NO ₂	H	1	c	23	61
h	F	H	NO ₂	H	2	c	24	131
i	F	H	C(O)Et	H	1	d	25	122
j	F	H	C(O)Et	H	2	d	28	122



X = CMe₂CM₂; n = 6, 10, 12, 14 (61–85%); X = CH₂CM₂CH₂; n = 10 (62%), 12 (58%).

3. Реакции кросс-сочетания

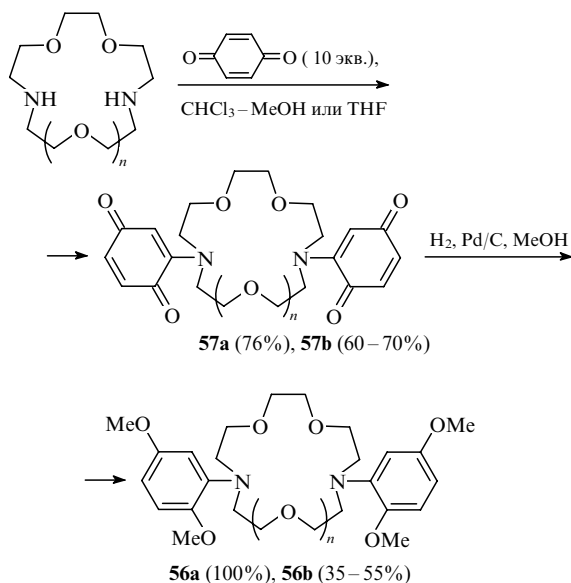
Получение N,N' -дифенилдиазакраун-соединений с помощью реакции кросс-сочетания описано авторами работы¹³². Арилизацией диаза-18-краун-6-эфира *n*-бромбензотрифторидом с использованием каталитической системы $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ – Xantphos в присутствии графита Carborack C без растворителя синтезировано соединение **55**.



4. Реакции замещения водорода диазакраун-соединениями

Данный способ синтеза N,N' -дифенилдиазакраун-эфиров, также редко встречающийся в литературе, основан на присоединении диазакраун-эфиров к активированной двойной связи с последующим окислением образующегося аддукта избытком реагента.

Так, N,N' -дифенилдиазакраун-эфиры **56a,b**, содержащие *орто*- и *мета*-метоксигруппы в бензольных кольцах, были получены гидрированием краунсодержащих *n*-бензохинонов **57a,b**. Реакция происходит в MeOH при атмосферном давлении и комнатной температуре в присутствии палладия.^{61, 133, 134} Макроциклы **57** синтезировали взаимодействием *n*-бензохинона с диазакраун-эфирами. В роли окислителя в этом процессе выступает, по-видимому, сам бензохинон, который берут в большом избытке по отношению к краун-эфиру.



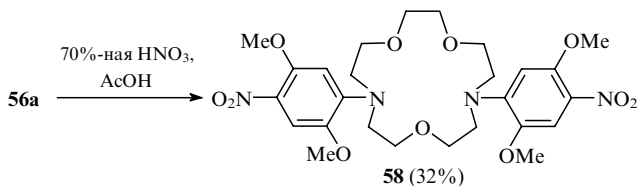
$n = 1$ (a), 2 (b).

V. Функциональные производные N,N' -дифенилдиазакраун-соединений

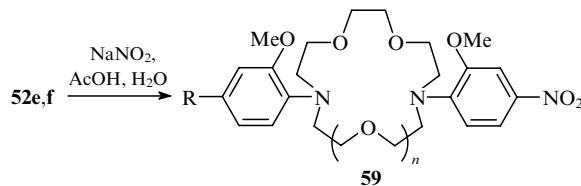
Переход от незамещенных N,N' -дифенилдиазакраун-соединений к их функциональным производным аналогичен реакциям N -фенилазакраун-соединений.

1. Нитро- и аминопроизводные N,N' -дифенилдиазакраун-соединений

N,N' -Бис(нитрофенил)диазакраун-соединения можно получить нитрованием ароматического кольца. Так, обработка N,N' -диарилдиаз-15-краун-5-эфира **56a** смесью HNO_3 – AcOH приводит к 4,4'-динитропроизводному **58**.¹³¹

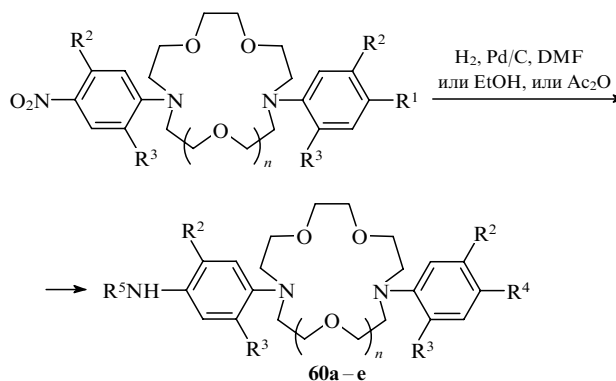


В результате взаимодействия N,N' -бис(*о*-метоксифенил)-диаз-15(18)-краун-5(6)-эфиров **52e,f** с нитритом натрия в водной AcOH (см. также раздел III.1) образуются содержащие одну или две нитрогруппы соединения **59**, соотношение которых зависит от размера макроцикла.⁷⁴ Авторы отмечают, что при использовании в этой реакции традиционных нитрующих агентов (HNO_3 , HNO_3 – H_2SO_4 или $\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^-$) общий выход продуктов моно- и динитрования составляет лишь 5–10%.



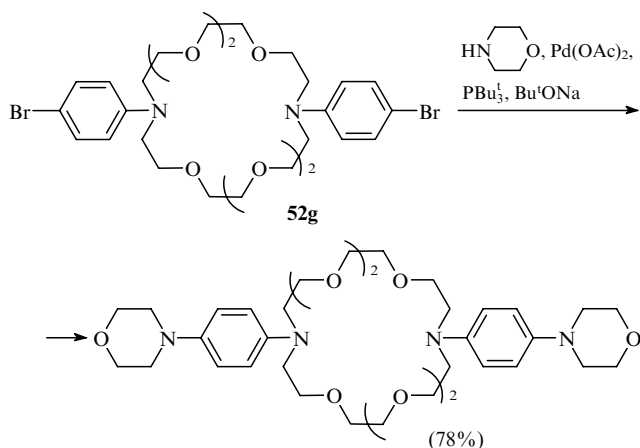
$n = 1$: R = H (48%), NO_2 (17%); $n = 2$: R = H (43%), NO_2 (36%).

Восстановлением нитропроизводных N,N' -диарилдиазакраун-эфиров водородом в присутствии палладиевого катализатора в диметилформамиде или этаноле получены соответствующие амины **60a–d**.^{74, 131} Проведение процесса в уксусном ангидриде дало 4,4'-диацетамидное производное **60e**.⁶¹

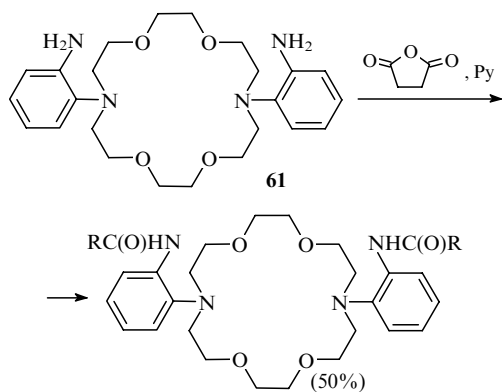


Соединение 60	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	<i>n</i>	Выход, %
a	NO_2	H	H	NH_2	H	2	–
b	NO_2	OMe	OMe	NH_2	H	1	> 95
c	H	H	OMe	H	H	1	59
d	H	H	OMe	H	H	2	75
e	NO_2	H	H	NHAc	Ac	1	82

Атом брома в соединении **52g** легко замещается на морфолиновый остаток под действием палладиевого катализатора.¹²⁴

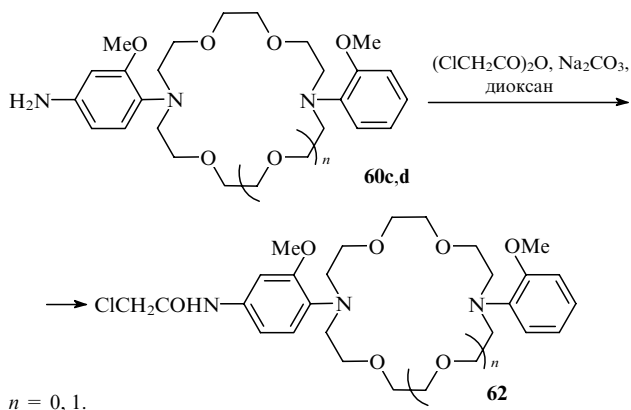


Ацилированием диамина **61** ангидридом янтарной кислоты в пиридине была получена соответствующая диксанимовая кислота.¹²⁰



R = CH₂CH₂CO₂H.

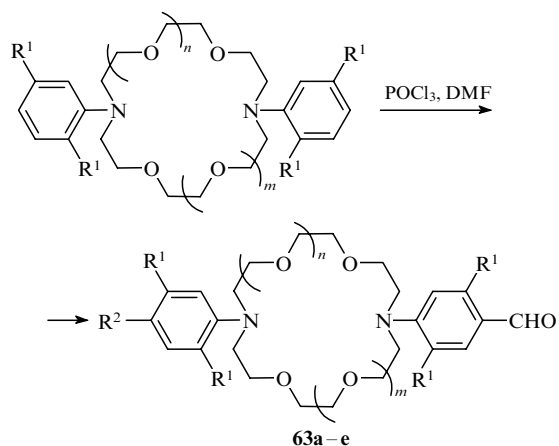
Хлорацетамиды **62** синтезированы с выходом 62% реакцией аминов **60c,d** с ангидридом хлоруксусной кислоты под действием карбоната натрия в 1,4-диоксане.¹³⁵



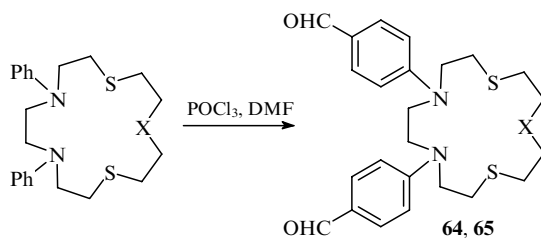
2. Формильные производные *N,N'*-дифенилдиазкраун-соединений

Формильные производные *N,N'*-дифенилдиазкраун-эфиров^{61, 83, 125, 133, 134} **63a–e**, а также *N,N'*-дифенилтриазида-

краун-соединения **64** (см.⁸³) и **65** (см.³⁴) были получены по реакции Вильсмейера.

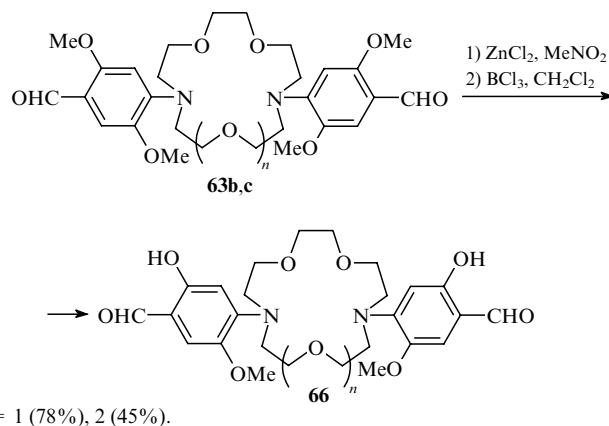


Соединение 63	R ¹	R ²	<i>m</i>	<i>n</i>	Выход, %
a	H	CHO	1	1	68
b	OMe	CHO	0	1	75
c	OMe	CHO	1	1	68
d	H	H	3	3	47
e	H	CHO	3	3	41

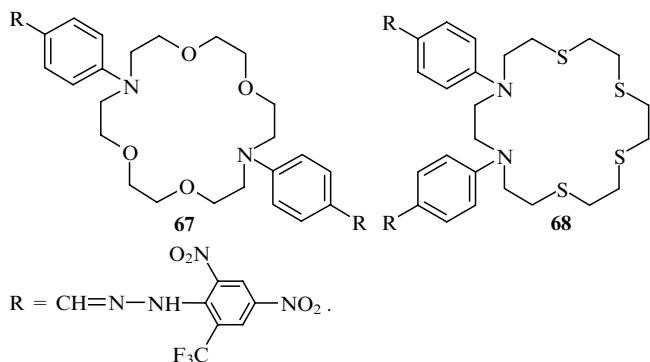


X = S(CH₂)₂S (**64**), O (**65**).

Под действием трихлорида бора в соединениях **63b,c** происходит селективное деметилирование метоксигрупп, находящихся в *орто*-положениях по отношению к формильным функциям. Образующийся при этом диальдегид **66** использовали для получения флуоресцентных реагентов на ионы Na⁺ и K⁺ (см.^{61, 133, 134}).

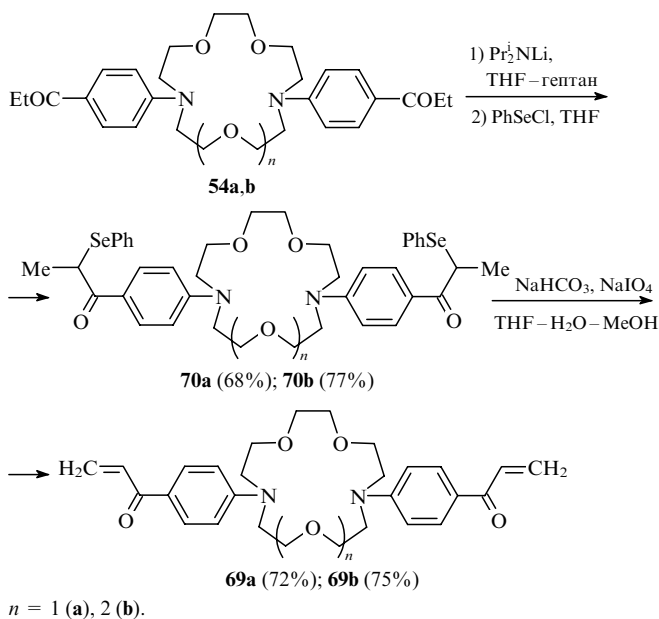


Конденсация диформильных производных *N,N'*-дифенилдиаз-18-краун-6-эфира **63c** и *N,N'*-дифенилтетраазида-18-краун-6-соединения **64** с динитротрифторметилфенилгидразином приводит к гидразонам **67** и **68** с выходами 68 и 52% соответственно.⁸³



3. Ацильные производные N,N' -дифенилдиакраун-соединений

Диакраунсодержащие α,β -ненасыщенные кетоны **69a,b** были синтезированы путем превращения метильных групп пропионильного заместителя соединений **54a,b** в метиленовые (см. раздел IV.2).¹²² Реакция осуществлялась через селеновые производные **70a,b**. Еноляты, полученные депротонированием кетонов **54** под действием диизопропиламида лития, реагировали с фенилселенилхлоридом в мягких условиях. Окисление диселенидов **70** периодатом натрия проходило с элиминированием селеноорганических остатков. Образующиеся в результате этой реакции соединения **69a,b** при взаимодействии с арилгидразинами дают пиразолины, которые применяются в качестве флуоресцентных индикаторов на ионы Na^+ и K^+ .



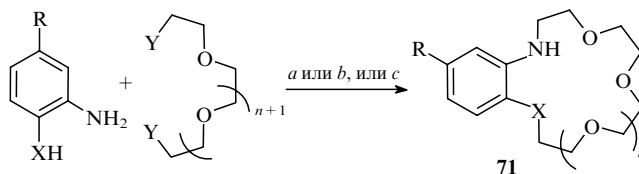
VI. Бензоакраун-соединения

Бензоакраун-соединения, которые содержат один или два атома азота, сопряженные с бензольным кольцом, чаще всего получают реакцией [1 + 1]-конденсации. В некоторых случаях используют внутримолекулярную циклизацию подандов (открытоцепных аналогов краун-эфиров).

1. Конденсация двух фрагментов

Одним из способов синтеза бензоаза- и бензодиазакраун-соединений является реакция 2-аминофенолов или *o*-фенилендиаминов с производными олигоэтиленгликолей.^{41, 136–143}

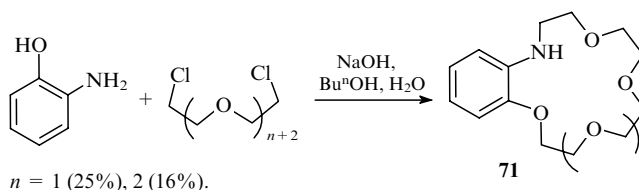
Так, конденсацией 2-аминофенолов и *o*-фенилендиаминов с дихлоридами, полученными из олигоэтиленгликолей, в ДМФА или воде Локхартом и соавт.^{41, 136, 137} впервые были синтезированы (без указания выходов) соответствующие азкараун-соединения **71** с разными размерами макроциклов. Позднее эти же авторы описали синтез¹³⁸ бензодиаза-15-краун-5-эфира **71** конденсацией *o*-фенилендиамина с дитолуолсульфонатом тетраэтиленгликоля под действием карбоната калия в диметилформамиде при нагревании, однако выход продукта оказался низким.



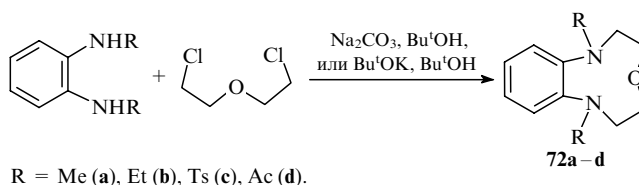
a — DMF; b — H_2O ; c — K_2CO_3 , DMF.

Y	X	n	R
Cl	O	0–5	H
Cl	NH	0, 1	H
Cl	NH	1	Me
OTs	NH	1	H

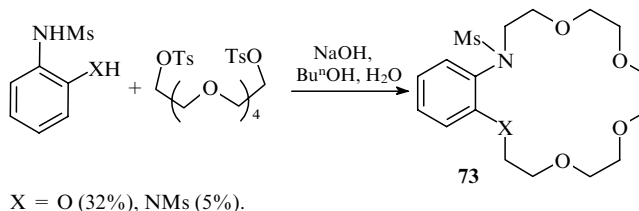
В результате взаимодействия 2-аминофенола с дихлоридами, полученными из три- и тетраэтиленгликолей, в водном бутаноле под действием гидроксида натрия Педерсен и Бромелс¹³⁹ синтезировали бензоаза-15(18)-краун-5(6)-эфиры **71** с небольшими выходами (25 и 16% соответственно). Этим методом авторам работы¹⁴⁰ удалось выделить бензоаза-15-краун-5-эфир с выходом лишь 8%.



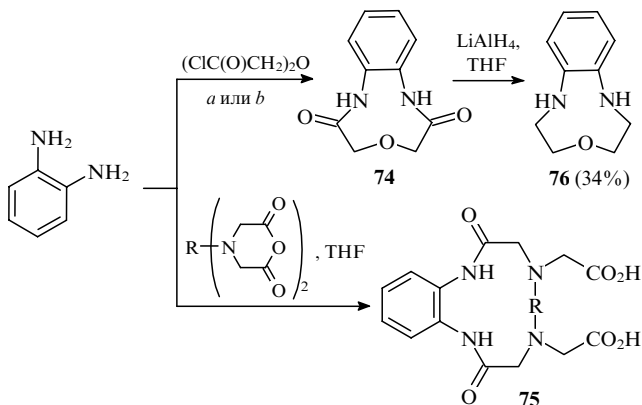
Бензодиаза-9-краун-3-соединения **72a–d** были синтезированы конденсацией N,N' -дизамещенных *o*-фенилендиаминов с хлоресом.^{141, 142} Снятие тозилльных групп в соединении **72c** осуществляли нагреванием в концентрированной H_2SO_4 (выход 48%).



При синтезе азотсодержащих бензокраун-соединений **73** была использована также мезильная защита.¹⁴³ Мезиламиды образуют краун-соединения с более высокими выходами, чем соответствующие тозиламида, однако из них сложно получить N -незамещенные продукты. Так, в литературе отсутствуют сведения по успешному удалению мезильных групп из соединений **73**.

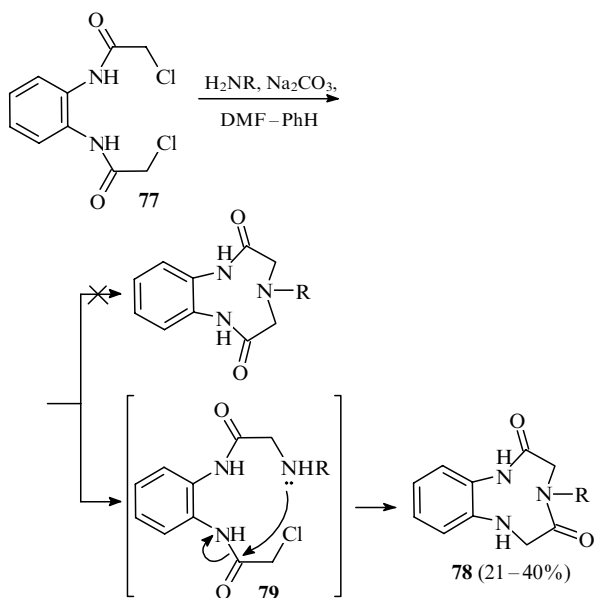


Ацилированием *o*-фенилендиамина дихлорангидридами дикарбоновых кислот^{142, 144} или диангидридами тетракарбоновых кислот¹⁴⁵ получены макроциклические диамиды **74** и **75**. Восстановление соединения **74** алюмогидридом лития привело к бензодиаза-9-краун-3-соединению **76**.¹⁴² Ацилирование которого уксусным ангидридом дает *N,N'*-диацильное производное с выходом 25%.



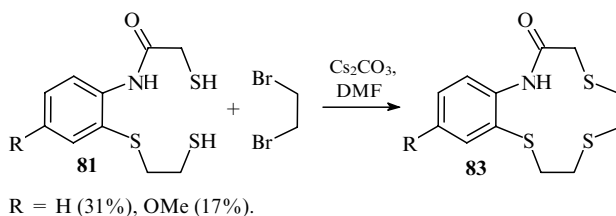
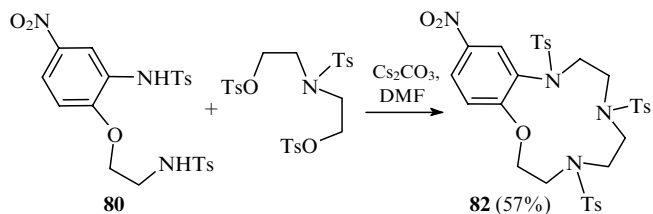
R = CH₂CH₂ (95%), CH₂(CH₂OCH₂)₂CH₂ (77%);
a — Na₂CO₃, ксилол (62%); b — Et₃N, MeCN (30%).

Бис(хлорацетамид) **77** реагирует с первичными аминами с образованием макроциклических амидов **78**. Механизм реакции включает внутримолекулярную перегруппировку промежуточного аддукта **79**.¹⁴⁶

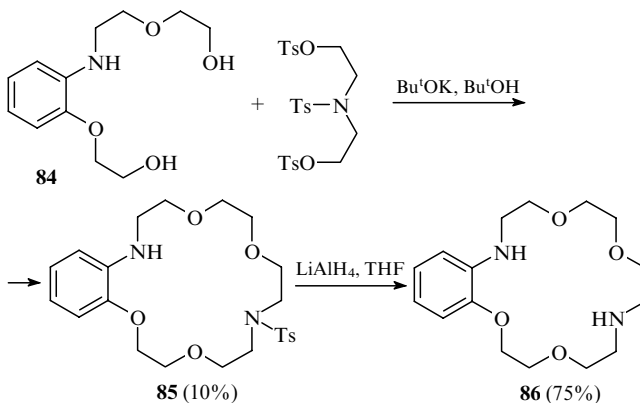


R = Bn, 4-MeC₆H₄, 2,4-Me₂C₆H₄, 4-EtOC₆H₄,
3-Br-2,4,6-Me₃C₆H₃NHCOCH₂.

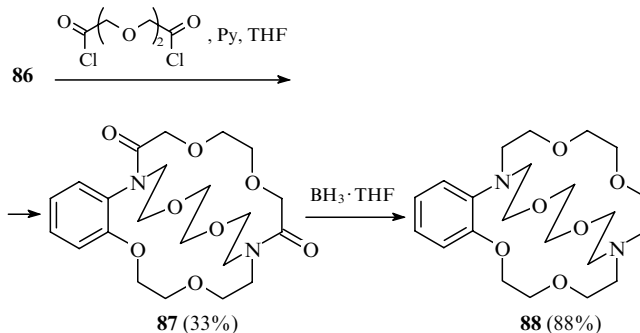
В литературе описано несколько примеров синтеза бензоакраун-соединений на основе их линейных аналогов. Так, из подандов **80** и **81**, содержащих две концевые NH- или SH-группы, получены бензополиаза- и бензополитиаза-акраун-соединения **82** и **83**.^{147, 148} Снятие тозилльных групп в соединении **82**, как и для сульфонида **72c**, проводили в кислых условиях — при нагревании в конц. H₂SO₄ (выход 94%).



Конденсацией поданда **84** с тритолуолсульфонатом диэтианоламина под действием *tert*-бутоксиды калия в *tert*-бутиловом спирте синтезировали тозилное производное бензодиаза-18-краун-6-эфира **85**.¹⁴⁹ В этом случае для снятия *N*-тозилной группы использовали алюмогидрид лития.



Ацилирование бензодиаза-18-краун-6-эфира **86** дихлорангидридом *O,O'*-этилендигликолевой кислоты в ТГФ в присутствии пиридина с последующим восстановлением образующегося диамида **87** комплексом борана с ТГФ дало соответствующий бензокриптанд **88**.¹⁴⁹

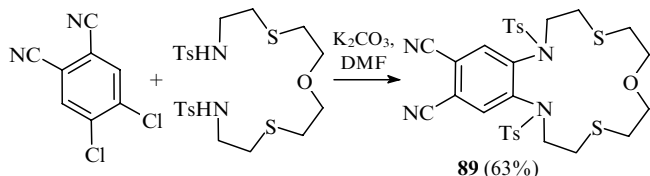


2. Арирование α,ω-диаминосоединений 1,2-дигалогенбензолами

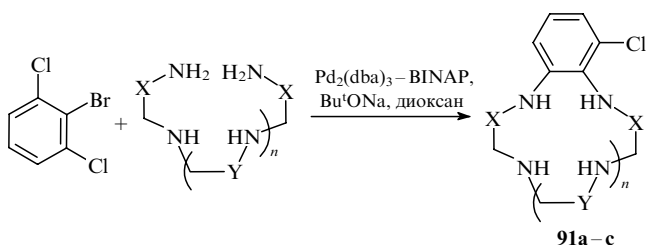
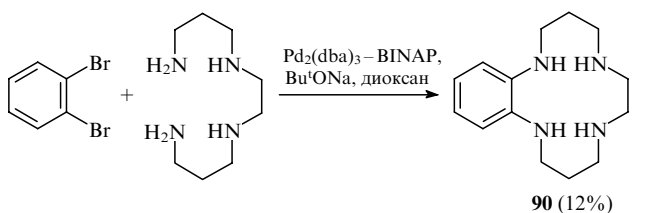
В отдельный раздел можно выделить реакции *o*-дигалогенбензолов с диаминами. В этих случаях связи между атомами азота и бензольным кольцом образуются в результате реакции нуклеофильного ароматического замещения

атомов галогена в активированном арилгалогениде или в результате реакции C–N-кросс-сочетания.

Бензодитиadiaзакраун-соединение **89**, содержащее две нитрильные группы в бензольном кольце, получено реакцией 4,5-дихлорфталонитрила с ациклическим дитозиламидом под действием карбоната калия в ДМФА.¹⁵⁰



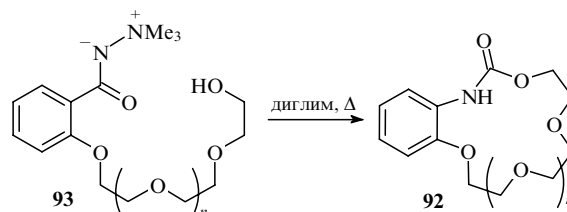
Аминированием 1,2-ди- или 1,2,3-тригалогенбензолов линейными полиаминами в присутствии каталитической системы Pd(dba)₂–BINAP синтезированы бензоциклам **90** и бензополиазакраун-соединения **91a–e** с различными размерами макроцикла.¹⁵¹ В данных реакциях наряду с макроциклами были выделены линейные продукты. Попытки получения производного бензодиаза-15-краун-5-эфира из 2,6-дихлорбромбензола и соответствующего триоксадинамина при использовании данной каталитической системы не увенчались успехом. В этом случае был выделен только линейный продукт.



Соединение 91	X	Y	n	Выход, %
a	CH ₂ CH ₂	CH ₂	1	47
b	CH ₂	CH ₂	1	27
c	CH ₂	CH ₂ CH ₂	1	17
d	CH ₂	CH ₂	2	12
e	CH ₂	CH ₂	3	10

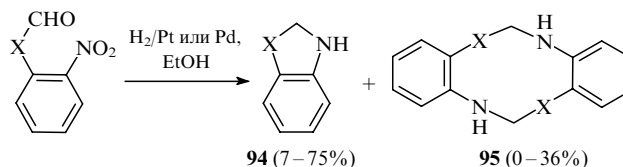
3. Внутримолекулярная циклизация подандов

Данный метод синтеза основан на превращении линейной молекулы в макроцикл с аннелированным бензольным кольцом. Бензоазакраун-соединения уретанового типа **92** получают из бетаннов **93**.¹⁵² В жестких условиях последние перегруппировываются в промежуточные легко циклизующиеся *N*-арилизотиоанаты. Было найдено, что добавление темплатных солей (NaBF₄, KBF₄) мало влияет на выход таких краун-соединений.



$n = 1$ (35%), 2 (50%).

Гидрированием нитробензолов, содержащих в составе периферийного заместителя альдегидную функцию, над платиновым или палладиевым катализатором в этаноле получен большой ряд бензоазакраун-соединений **94a–g**.¹⁵³ Наряду с соединениями **94** в некоторых случаях в реакционной смеси присутствовали дибензодиазакраун-соединения **95b,e–g** и продукты полимеризации. Показано, что образование девяти-десятичленных макроциклов менее благоприятно, чем димеров **95** с размером макроцикла в 18–20 звеньев (см. далее раздел VIII.2.a, синтез соединений **95h–o**). В то же время введение *N*-бензоильной группы в молекулу нитроальдегида приводит к тому, что в этой реакции получается только девятичленное соединение **94a**. Мономеры **94f,g** с размером макроцикла в 15 и 16 звеньев образуются легче, чем соответствующие им димеры **95f,g** (30- и 32-членные циклы). В этих случаях соотношение выходов **94:95** колеблется от 1.5:1 до 3:1. Следует отметить, что 11-, 13- и 14-членные бензоазакраун-соединения **94c–e** синтезированы с высокими выходами и без образования димеров (за исключением небольших количеств **95e**).

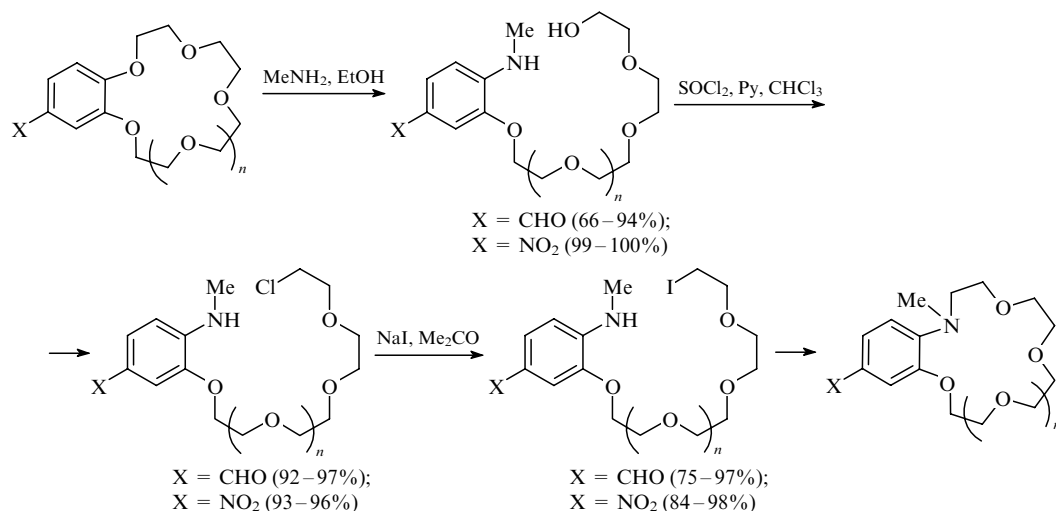


Соединения 94, 95	X	Катализатор	Выход, %	
			94	95
a	NBz(CH ₂) ₄	Pd	22	–
b	O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₃	Pd	19	36
	O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₃	Pt	22	18
c	O(CH ₂) ₂ N(SO ₂ Me)(CH ₂) ₃	Pt	36	–
d	O[(CH ₂) ₂ O] ₂ CH ₂ CHMe	Pd	56	–
	O[(CH ₂) ₂ O] ₂ (CH ₂) ₃	Pd	75	6
e	O[(CH ₂) ₂ O] ₂ (CH ₂) ₃	Pt	58	–
	O(CH ₂) ₉ CHMe	Pt	29	18
f	O(CH ₂) ₉ CHMe	Pd	27	19
	O(CH ₂) ₁₁	Pt	36	11

4. Синтез бензоазакраун-эфиров трансформацией макроцикла бензокраун-эфиров

Авторами настоящего обзора предложена новая методология синтеза бензоазакраун-эфиров, основанная на ступенчатой трансформации макроцикла бензокраун-эфиров.¹⁵⁴ Отличительная особенность этого способа состоит в раскрытии макроцикла в результате разрыва связи Ag–O с последующей рециклизацией в соответствующие азааналоги. В качестве исходных соединений использовали бензокраун-эфиры, содержащие в бензольном цикле электроакцепторную группу (нитро- или формильную), которая активировала региоселективное раскрытие макроцикла под действием аминов.^{155–158} В образующихся при этом азотсодержащих подандах для успешной рециклизации гидроксильную группу заменяли на более легко уходящие группы, например атом хлора и иода.^{159–164} Общая схема ступенча-

Схема 5

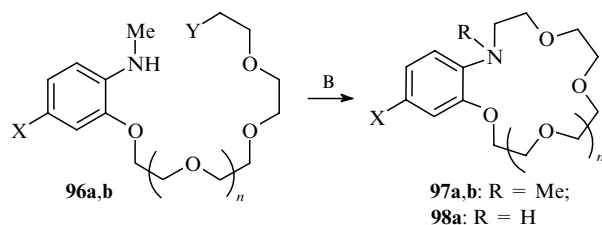


$X = \text{CHO}, \text{NO}_2; n = 0-2.$

той трансформации макроцикла бензокраун-эфиров может быть представлена схемой 5.

Ключевая стадия данной последовательности превращений — замыкание подандов в азамacroцикл. Найдено несколько методик, различающихся условиями проведения этой реакции. Показано, что циклизация галогенпроизводных азоподандов может происходить как под действием оснований, так и в их отсутствие. Для получения бензоазакраун-эфиров в большинстве случаев предпочтительнее использовать иодиопроизводные азоподандов.

При нагревании формилсодержащих иодидов **96a** в присутствии карбонатов щелочных металлов образуются *N*-метилбензоазакраун-эфир **97a**,¹⁵⁹⁻¹⁶¹ а в качестве побочных продуктов — *N*-деметилированные бензоазакраун-эфир **98a** (выходы 11–18%). В отсутствие же оснований получаются преимущественно, а в некоторых случаях — исключительно *N*-деметилированные бензоазакраун-эфир. Недостатком этих двух методов циклизации является очень большая продолжительность процесса — реакция не доходит до конца даже по истечении 150 ч. Увеличение времени нагревания приводит к заметному снижению выхода продуктов **97a** (особенно в случае 18-членного макроцикла) из-за значительного осмоления реакционной смеси. Исходя из нитрозамещенного иодиоданда **96b**, получен *N*-метилбензоаза-15-краун-5-эфир **97b**, выход которого в присутствии поташа и без него составил 54 и 22% соответственно.¹⁶⁵



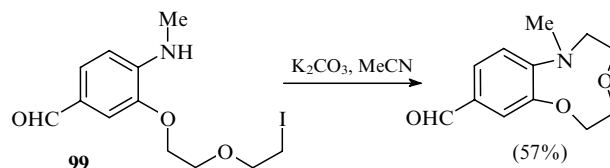
$X = \text{CHO}, n = 0-2$ (a); $X = \text{NO}_2, n = 1$ (b);

$Y = \text{I}, \text{Cl}; B$ — основание.

Использование в этой реакции гидроксидов щелочных металлов или NaH — более сильных оснований, чем карбонаты щелочных металлов — позволяет селективно получать *N*-метилные производные бензоазакраун-эфиров **97** за значительно более короткий промежуток времени.¹⁶²⁻¹⁶⁶ Так, циклизация иодиоданда **96** под действием гидрида натрия при нагревании протекает за 0.5–2 ч. Выходы продуктов

циклизации при использовании NaH существенно выше, чем в случае гидроксидов, и в отдельных случаях можно вводить в реакцию не только иод-, но и менее активные хлорпроизводные. В табл. 4 суммированы все рассмотренные выше препаративные способы циклизации галогенподандов **96**.

Нагревание иодида **99** в присутствии K_2CO_3 привело к *N*-метилбензоаза-9-краун-3-эфиру с выходом 57% в пересчете на прореагировавший иодид (степень превращения составила лишь 23%).¹⁶⁶

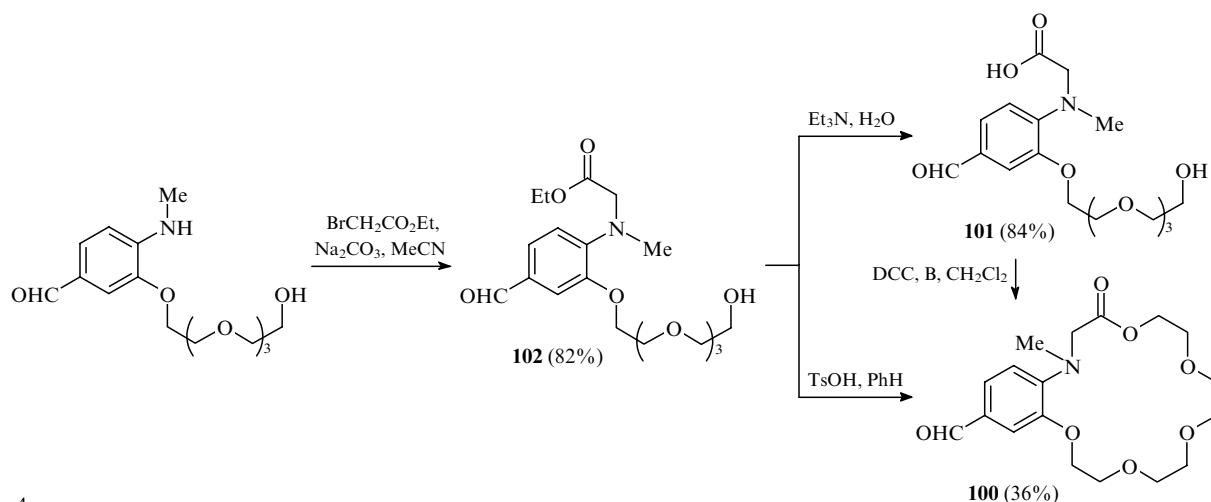


В качестве примера другого направления использования подандов в синтезе бензоазакраун-эфиров можно привести синтез соединения **100**, содержащего сложноэфирную группу в составе макроцикла. Этот азакраун-эфир был получен двумя способами: внутримолекулярной этерификацией кислоты **101** под действием *N,N'*-дициклогексилкарбоди-

Таблица 4. Способы получения азакраун-эфиров **97** из галогенподандов.

Соединение 96, 97	n	Y	Условия реакции	Выход 97 , %	Ссылки
a (X = CHO)	0	I	M_2CO_3 (M = Li, Na, K, Rb, Cs), MeCN	53–67	159–161
	0	I	NaH, ТГФ	61–68	166
	1	Cl	NaH, ТГФ	59	166
	1	I	M_2CO_3 (M = Li, Na, K, Rb), MeCN	53–61	159–161
	1	I	NaH, ТГФ	61–63	166
	2	I	M_2CO_3 (M = Li, Na, K, Rb), MeCN	52–53	159–161
b (X = NO ₂)	2	I	NaH, ТГФ	51–57	166
	0	I	NaH, ТГФ	36	162–165
	1	I	Na_2CO_3 , MeCN	54	165
	1	I	NaH, ТГФ	74–80	162–165
	2	I	NaOH, диоксан	56	162, 165
	2	I	NaH, ТГФ	71	162–165

Схема 6



B — 4-пирролидинопиридин.

имида (ДЦКД, DCC) и переэтерификацией поданда **102** в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора (схема 6).¹⁶⁷

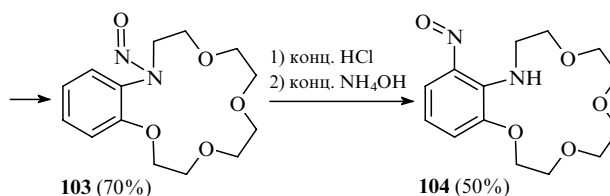
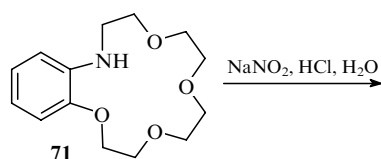
Полученные *N*-метилированные бензоазакраун-эфиры образуют комплексы с катионами металлов с высокими константами устойчивости, что обусловлено их специфическими конформационными особенностями. Комплексообразующая способность этих соединений значительно превосходит аналогичные характеристики широко используемых *N*-фенилазакраун-эфиров (а во многих случаях — и бензокраун-эфиров) с тем же размером макроцикла.^{161, 165, 168} Благодаря наличию в полученных соединениях нитро- или формильной группы возникает возможность превращать эти производные в самые разнообразные соединения, содержащие фрагменты бензоазакраун-эфиров. Последние могут быть использованы в качестве селективных лигандов для катионов металлов, экстракции ионов металлов из воды и транспорта ионов через мембраны, в качестве ионселективных красителей и флуороионофоров, в ионселективных электродах, а также в составе полимерных пленок и пленок Лэнгмюра – Блоджетт.

VII. Функциональные производные бензоазакраун-соединений

1. Синтез бензоазакраун-соединений с заместителями в бензольном цикле

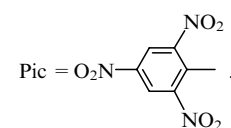
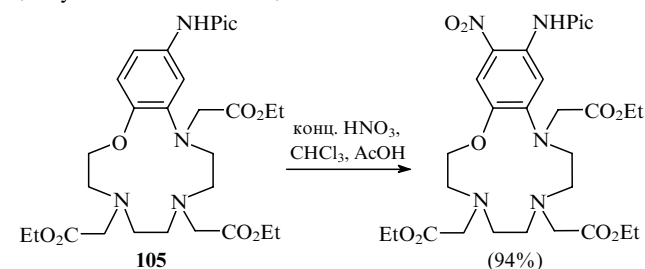
Известны лишь отдельные примеры получения производных бензоазакраун-соединений с помощью реакций электрофильного замещения в бензольном цикле.

Бензоаза-15-краун-5-эфир **71** при взаимодействии с нитритом натрия в соляной кислоте в мягких условиях образует *N*-нитрозопроизводное **103**, которое при обработке холодной конц. HCl изомеризуется в соответствующее 3'-нитрозобензопроизводное **104**.¹³⁹

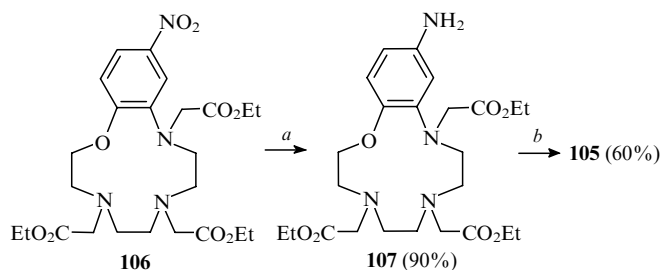


Азосочетание бензоаза-12-краун-4-эфира с хлоридом *n*-нитрофенилдиазония приводит к краунсодержащему азобензолу, в котором заместитель находится в *para*-положении к атому азота макроцикла.¹⁶⁹

Соединение **105** подвергается селективному нитрованию в мягких условиях в положение 5 аннелированного к макроциклу бензольного кольца.¹⁴⁷

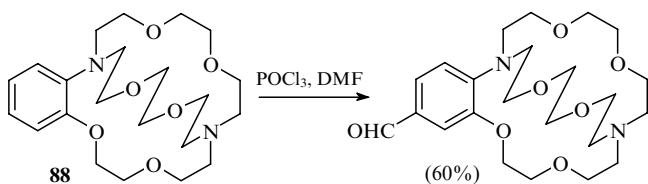


4'-Нитробензотриазакраун-соединение **106** (см. далее, раздел VII.2) восстанавливают водородом в присутствии палладиевого катализатора в анилиновое производное **107**.¹⁴⁷ Взаимодействием последнего с пикрилхлоридом в присутствии карбоната калия синтезировано бензотриазакраун-соединение **105**.¹⁴⁷



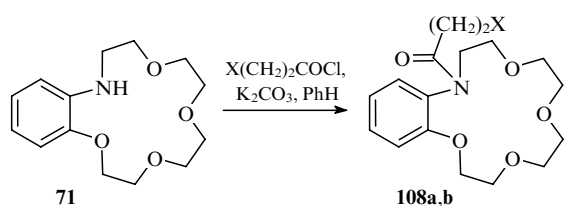
a — H_2 , Pd/C , TsOH , водн. EtOH ; *b* — PicCl , K_2CO_3 , MeOH .

Авторы работы¹⁴⁹ осуществили формилирование бензокриптана **88** с помощью реакции Вильсмейера.



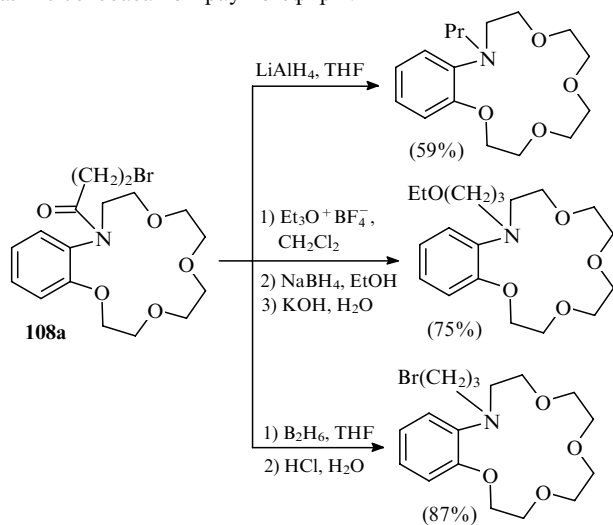
2. Производные бензоазамакроциклов по атому азота макроцикла

Примеры синтеза функциональных производных по атому азота представлены реакциями бензоаза-15-краун-5-эфира **71**. Так, при взаимодействии этого соединения с хлорангидами карбоновых кислот происходит ацилирование вторичного атома азота.¹³⁶

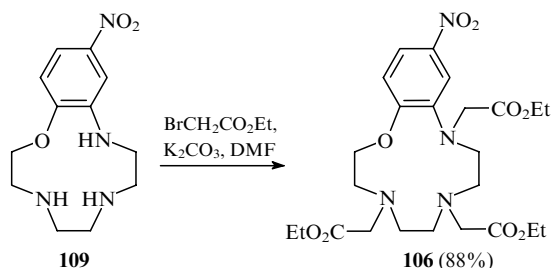


X = Br (**a**, 95%), CO₂H (**b**, 59%).

Далее в производном **108a** проводили восстановление амидной связи с помощью различных реагентов. В результате этих превращений с хорошими выходами получены *N*-алкилбензоаза-15-краун-5-эфиры.¹³⁶



Попытки алкилирования бензотриазакраун-соединения **109** с помощью ClCH₂CO₂H оказались неудачными. Однако эта реакция легко протекает при использовании в качестве алкилирующего агента этилбромацетата.¹⁴⁷

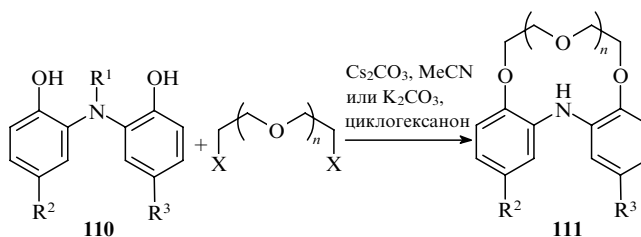


VIII. Дибензоазамакроциклов-соединения

1. Дибензомоноазамакроциклов-производные

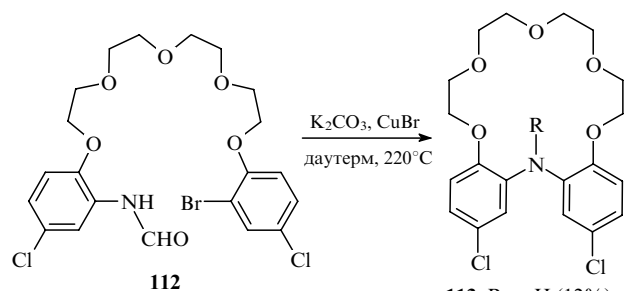
Описанные в литературе дибензомоноазамакроциклов-эфиры, у которых атом азота макроцикла находится в сопряжении с двумя бензольными кольцами, были получены двумя способами.^{170, 171}

Первый способ заключается в конденсации бисфенола **110** с производными олигоэтиленгликолей под действием оснований. Реакцию с дитолуолсульфонатами олигоэтиленгликолей ($n = 2, 4$) проводили в присутствии карбоната цезия в ацетонитриле,¹⁷⁰ с диалогенидами и дитолуолсульфонатом ($n = 3$) — в присутствии поташа (с добавлением каталитических количеств KI в случае дихлоридов) в различных растворителях. Наиболее высокие выходы продуктов были получены в циклогексаноне.¹⁷¹ Добавление LiBr в качестве темплатной соли при синтезе дибензомоноаза-12-краун-4-эфира увеличило выход с 8 до 30%. При циклизации соединения **110** ($R^1 = \text{CHO}, \text{Ac}$) происходит дезацилирование, и образуются макроциклы **111**, содержащие вторичную аминогруппу. Соединение **111** ($n = 3, R^2 = \text{Cl}, R^3 = \text{H}$) далее ацилировали. В результате его взаимодействия с муравьиной кислотой и уксусным ангидридом получены *N*-формил- и *N*-ацетилпроизводные дибензоазамакроциклов-эфиров с выходами 60 и 76% соответственно.



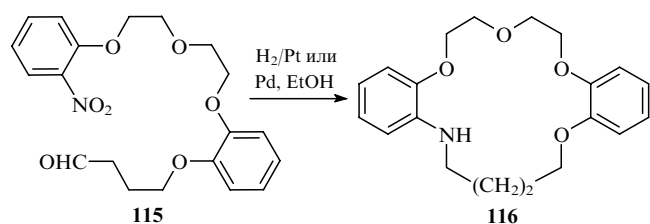
$R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}, X = \text{OTs}, n = 2-4$ (22–68%);
 $R^1 = \text{H}, \text{CHO}, \text{Ac}; R^2 = \text{Cl}; R^3 = \text{H}, \text{Cl};$
 $X = \text{Cl}, \text{Br}; n = 1-4$ (24–51%).

Второй способ получения дибензомоноазамакроциклов-эфиров состоит во внутримолекулярной циклизации поданда **112** в присутствии карбоната калия и бромида меди(I) в жестких условиях (даутерм, 220°C).¹⁷¹ Были выделены два продукта — соединения **113** и **114**. Последнее может быть синтезировано также из NH-незамещенного производного **113** под действием муравьиной кислоты.

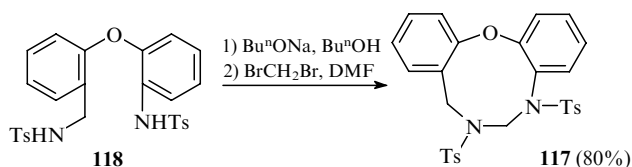


113: R = H (12%);
114: R = CHO (22%).

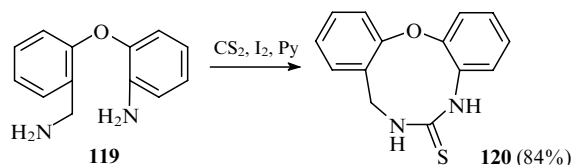
В некоторых случаях в качестве субстратов для синтеза дибензомоноазамакроциклов-эфиров используют поданды, содержащие два фенольных заместителя. Так, гидрированием нитроальдегида **115** над платиновым или палладиевым катализатором получен дибензоазамакроциклов-эфир **116** с выходами 47 и 65% соответственно.¹⁵³



К этому же разделу логично отнести примеры дибензодиазакраун-соединений, в которых один атом азота находится в сопряжении с бензольным кольцом, а второй атом азота отделен от ароматического цикла метиленовым мостиком. Так, соединение **117** получено конденсацией *N,N'*-дитозиламида **118** с дибромметаном под действием *n*-бутоксид натрия в ДМФА.¹⁷² Попытки его детозилирования обработкой конц. H_2SO_4 оказались неудачными.



В результате взаимодействия диамина **119** с сероуглеродом в пиридине с использованием иода в качестве катализатора было синтезировано дибензодиазакраун-соединение **120**, являющееся производным тиомочевины.¹⁷³



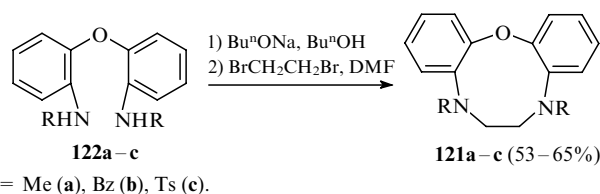
2. Дибензодиаза- и дибензотетразаакраун-соединения

В основе построения макроцикла представленных в литературе дибензодиазакраун-соединений, содержащих два или четыре сопряженных с бензольными кольцами атома азота, чаще всего лежит реакция конденсации двух фрагментов. Описаны лишь отдельные примеры синтеза дибензотетразаакраун-соединений из четырех фрагментов.

а. Синтезы, основанные на конденсации двух фрагментов

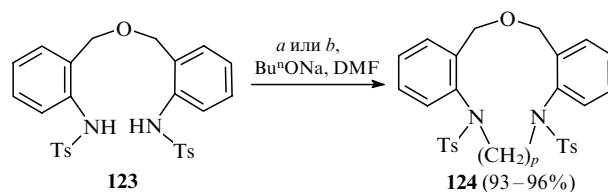
Одним из распространенных способов синтеза дибензодиазакраун-соединений является алкилирование соответствующих диаминов или их *N,N'*-дизамещенных аналогов под действием оснований. В качестве алкилирующих агентов используют α,ω -дигалогеналканы, производные олигоэтиленгликолей и их азааналогов.^{143, 174–179}

Дибензодиазакраун-соединения **121a–c** получены с хорошими выходами взаимодействием *N,N'*-производных диаминов **122a–c** с дибромэтаном в присутствии *n*-бутоксид натрия.¹⁷⁴ Удаление тозилных групп в соединении **121c** проводили нагреванием в конц. H_2SO_4 (выход 89%).



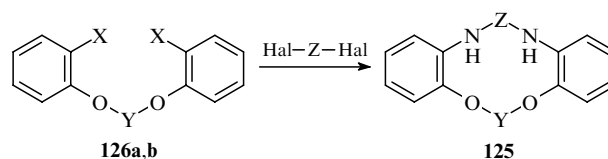
R = Me (a), Bz (b), Ts (c).

В этих же условиях из дибензильного эфира **123** с использованием в качестве алкилирующих агентов дибромметана и 1,2-дибромэтана, а также аналогичных *O,O'*-дитолуолсульфонатов с более длинной алкиленовой цепочкой синтезированы соединения **124**.¹⁷⁵

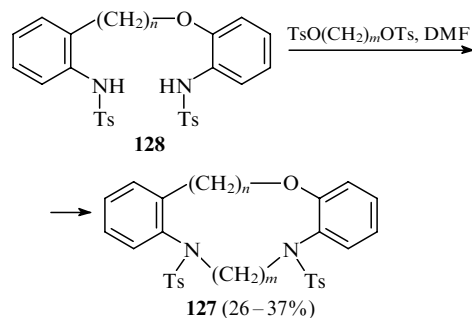


a — $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($n = 1, 2$); b — $\text{TsO}(\text{CH}_2)_m\text{OTs}$ ($m = 3, 4$); $p = 1-4$.

Дибензодиазакраун-соединения **125** (табл. 5) получены с небольшими выходами при алкировании соответствующими дигалогенидами под действием карбонатов щелочных металлов как диамина в виде дигидрохлорида (**126a**), так и *N,N'*-дитозильного производного **126b**.¹⁷⁶ В последнем случае тозилные группы после окончания реакции удаляли действием нафталида натрия в диметоксиэтаноле.



Дибензодиазакраун-соединения **127** синтезировали реакцией *N,N'*-дитозильного производного диамина **128** с дитолуолсульфонатами пропилен- или бутиленгликолей при нагревании в ДМФА.¹⁷⁷ Детозилирование концентрированной H_2SO_4 оказалось успешным только в случае соединения **127** ($n = 1, m = 4$).



$n = 0, 1$; $m = 3, 4$.

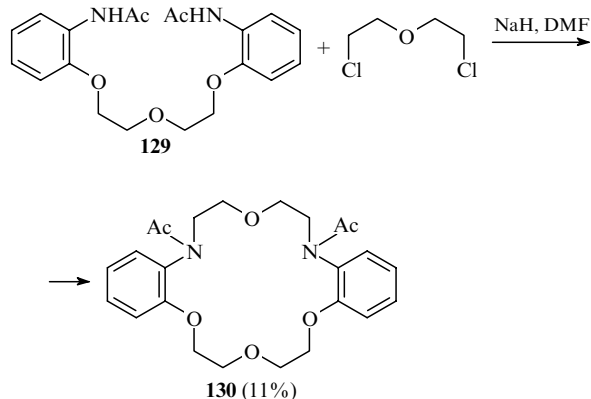
При конденсации диамина **129**, содержащего *N*-ацетильные защитные группы, с дихлоридом, полученным из диэти-

Таблица 5. Получение дибензодиазакраун-соединений **125**.

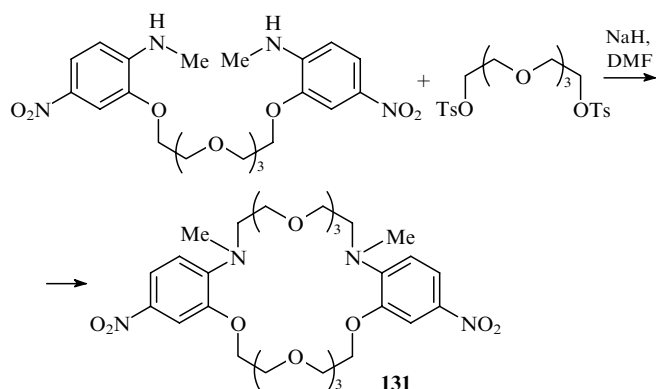
Соединение 126	X	Y	Z	Hal	Условия реакции	Выходы, %
a	$\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	$(\text{CH}_2)_n, n = 2, 3; (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	$(\text{CH}_2)_n, n = 2, 3$	Br	$\text{K}_2\text{CO}_3, \text{DMF}$	1–9
	$\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	$(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2\text{CH}_2$	I	$\text{K}_2\text{CO}_3, \text{DMF}$	12
b	NHTs	$(\text{CH}_2)_n, n = 2, 3; \text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2\text{CH}_2$	$(\text{CH}_2)_n, n = 2, 3$	Br	1) $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{DMF}$; 2) $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Na}, \text{DME}^a$	4–8

^a DME — 1,2-диметоксиэтан.

ленгликоля, под действием гидрида натрия образуется дибензодиаза-18-краун-6-соединение **130**.¹⁷⁸

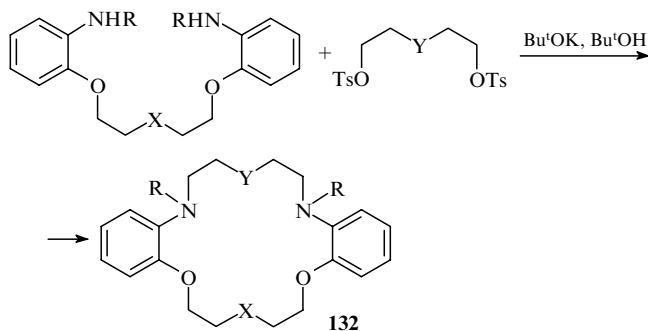


В аналогичных условиях из соответствующих реагентов получено динитропроизводное дибензодиаза-30-крауна-10 **131** с *N*-метильными заместителями.¹⁷⁹



В одной из ранних работ¹⁴³ дибензодиаза-, триаза- и тетрааза-18-краун-6-соединения **132** синтезировали конден-

сацией *N*-тозил- или *N*-метилдиаминов с соответствующими дитолюолсульфонатами. Реакция протекает под действием *tert*-бутоксид калия в *tert*-бутиловом спирте. Наилучшим методом снятия сульфонильных групп с атомов азота макроцикла оказалось нагревание соединений **132** со смесью AcOH (лед.)–HBr–PhOH (выходы NH-производных составляли 30–82%). При этом были выделены также небольшие количества продуктов бромирования по бензольным кольцам, атомы брома в которых удаляли действием гидразина на Pd-катализаторе.

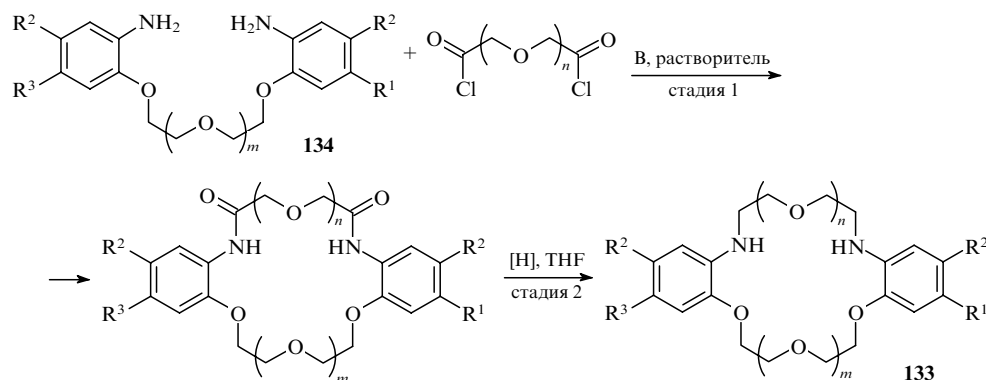


R = Ms: X = Y = O (40%);
R = Ts: X = NTs; Y = O (54%), NTs (20%).

Другим достаточно широко распространенным способом синтеза дибензодиазакраун-соединений является ацилирование соответствующих мостиковых бис(анилинов) производными дикарбоновых кислот. Данный процесс осуществляется в большинстве случаев под действием оснований и в условиях высокого разбавления.^{136, 144, 169, 178, 180–194} Образующиеся диамиды далее восстанавливают алюмогидридом лития или дибораном.^{136, 169, 180–183, 185–193}

Дибензодиазакраун-соединения с различными размерами макроциклов **133** получены ацилированием диаминов **134** дихлорангидридами щавелевой, ди- или тригликолевых кислот (схема 7, табл. 6).^{136, 169, 180–183} Соединения **133** с *m* = 1 использовали в экспериментах по экстракции ионов

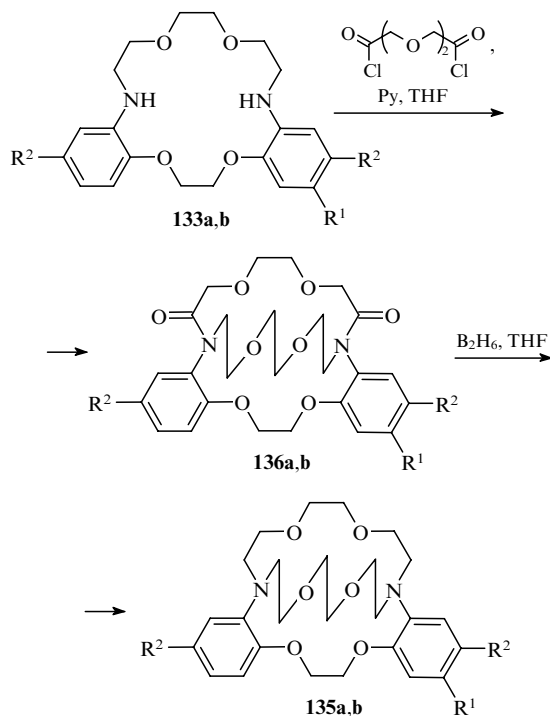
Схема 7

Таблица 6. Синтез дибензодиазакраун-соединений **133**.

R ¹	R ²	R ³	<i>m</i>	<i>n</i>	Стадия 1			Стадия 2		Ссылки
					В	растворитель	выходы, %	[H]	выходы, %	
H	H	H	1	0	Py	бензол	54	LiAlH ₄	77	169
H	H	H	1	0	Et ₃ N	толуол	61	LiAlH ₄	60	181
H	H	H	1	1	Et ₃ N	толуол	88	LiAlH ₄	98	181
H	H	H	1	1	Py	бензол	40	LiAlH ₄	71	169
H	H	H	1	2	избыт. 134	бензол	88	LiAlH ₄	62	136
H	Bu ^t	H	1	1	Et ₃ N	толуол	63	LiAlH ₄	80	181
H	OBn	H	0	2	Et ₃ N	ТГФ	60	LiAlH ₄	77	182
Me	H	H	0	2	—	—	—	LiAlH ₄	—	180
F	H	F	0	1	Py	CH ₂ Cl ₂	40	B ₂ H ₆	92	183

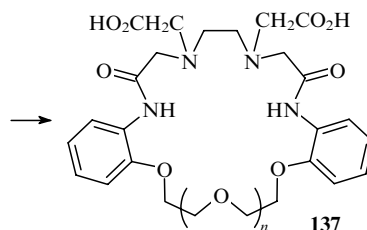
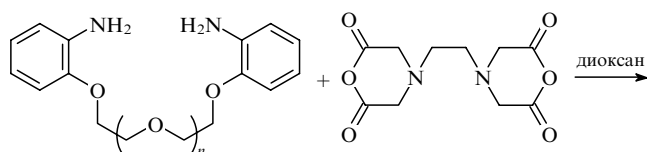
Pb^{2+} , а с $R^2 = Bu^t$ — также при изучении транспорта ионов Pb^{2+} через пластифицированные целлюлозные триацетатные мембраны.¹⁸¹

На основе дибензодиазакраун-соединений **133a,b** синтезированы бензоаннелированные криптанды **135a,b**.^{180,182} Ацилирование субстратов **133a,b** осуществляли дихлорангидридом тригликолевой кислоты в условиях высокого разбавления, последующее восстановление полученных амидов **136a,b** проводили раствором диборана в ТГФ. Приведены выходы только для производных с $R^1 = H$, $R^2 = OBn$: **136b** — 43%, **135b** — 88%.¹⁸²



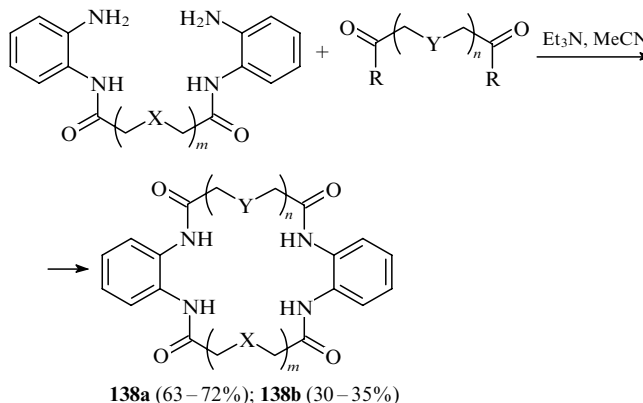
$R^1 = Me$, $R^2 = H$ (a); $R^1 = H$, $R^2 = OBn$ (b).

Из соответствующих диаминов и диангидрида этилендиаминотетрауксусной кислоты в диоксане получены N,N' -дикарбоксиметилдобензотетраазакраун-соединения **137**.¹⁸⁴



$n = 1$ (55%), 2 (42%).

Макроциклические 18–24-членные дибензотетрааза- (**138a**) и дибензополиазатетралактамы (**138b**) образуются в результате взаимодействия диаминов с производными дикарбоновых кислот под действием триэтиламина. Реакция протекает в условиях высокого разбавления в случае кислородсодержащих соединений **138a** ($X = Y = O$) и без разбавления в случае полиазакраун-соединений **138b** ($X = NBoc$, $NCbz$; $Y = NBoc$).¹⁴⁴



138a (63–72%); **138b** (30–35%)

$n = m = 1, 2$; $X = Y = O$; $R = Cl$ (a);

$n = 2$; $m = 1, 2$; $X = NBoc$; $Y = NBoc, NCbz$; $R = PivO$ (b);

Boc — *tert*-бутоксикарбонил, Cbz — бензилоксикарбонил,

Piv — *tert*-бутилкарбонил.

Серии 15- и 18-членных дибензодиаза- (**139a,b**) и дибензодитиадизакраун-соединений (**139c–e**) (табл. 7), которые содержат в макрогетероцикле дополнительно к двум атомам азота один или два атома O, S или N, синтезированы из соответствующих диаминов **140a–e** и дихлорангидридов двухосновных кислот (глутаровой, дигликолевой, тиодигликолевой и *N*-тозилиминодиуксусной). В качестве основания использовали пиридин, конденсацию осуществляли в бензоле в условиях высокого разбавления. Последующее восстановление карбонильных групп в полученных диамидах

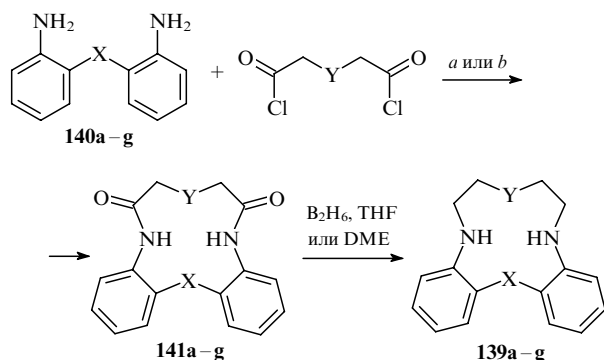
Таблица 7. Получение дибензо(дитиа)дизакраун-соединений **139**.

Соединения 139–141	X	n	Y	Условия реакции	Выход, %		Ссылки
					141	139	
a	OCH ₂ CH ₂ O	—	CH ₂ , O, S, NTs	a	50–87	75–84	185, 192
b	O(CH ₂) ₂ Z(CH ₂) ₂ O; Z = O, S, NTs	—	CH ₂ , O, S, NTs	a	28–96	38–95	186–188
c	SCH ₂ CH ₂ S	—	CH ₂ , O, S	a	70–90	78–95	185
d	S(CH ₂) ₂ Z(CH ₂) ₂ S; Z = CH ₂ , O, S	—	CH ₂ , O, S, NTs	a	19–90	44–88	189–191
e	SCH ₂ (CH ₂ OCH ₂) _n CH ₂ S	1–3	S	b	68–80	—	194
f	O(CH ₂) ₂ O	3–5	CH ₂ , O, S, NTs	a	20–92	28–85	186, 195
g	OCH ₂ CH(OAc)CH ₂ O ^a	—	CH ₂ , O, S, NTs	a	18–95	41–95	196

^a Для соединения **139g** X = OCH₂CH(OH)CH₂O.

141a–e проводили раствором борана в тетрагидрофуране или диметоксизтане.^{185–193}

Амиды **141e** были получены конденсацией в дихлорметане в присутствии KF и каталитических количеств Bu_4NHSO_4 .¹⁹⁴ Попытка восстановления амидов **141a–c** аллюмогидридом лития оказалась успешной лишь в случае соединения **141a** при $\text{Y} = \text{CH}_2$ (выход составил 77%).¹⁸⁵ Тозильную группу в соединениях **139b** ($\text{Z} = \text{NTs}$; $\text{Y} = \text{CH}_2, \text{O}, \text{NTs}$) удаляли действием смеси $\text{AcOH} - \text{HBr} - \text{PhOH}$ (выходы до 60%), в то время как в соединении **139b** ($\text{Z} = \text{O}, \text{Y} = \text{NTs}$) ее удалось снять лишь действием натрия в кипящем *n*-бутаноле (выход 67%).¹⁸⁶



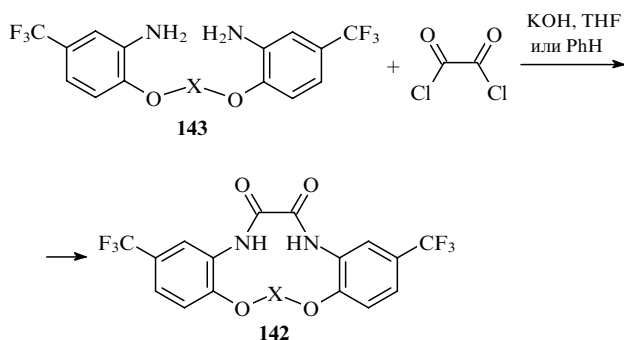
a — Py, PhH; *b* — KF, $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$, CH_2Cl_2 .

Ряд 16–18-членных дибензодиазакраун-соединений **139f**, содержащих в составе макроциклов полиметиленовые цепочки различной длины (от 3 до 5) и дополнительные донорные атомы O, S и N, получены ацилированием соответствующих диаминов дихлорангидридами дикарбоновых кислот в аналогичных условиях (см. табл. 7).^{186, 195} Удаление тозильной группы в соединении **139f** ($n = 5$; $\text{Y} = \text{NTs}$) проведено действием смеси $\text{AcOH} - \text{HBr} - \text{PhOH}$ (выход 71%).

Макроциклические 15-членные соединения **139a, c**, а также 16–20-членные соединения **139b** ($\text{Z} = \text{O}, \text{NTs}$; $\text{Y} = \text{CH}_2, \text{O}, \text{NTs}$), **139f** ($n = 3–5$; $\text{Y} = \text{S}$; $n = 5$; $\text{Y} = \text{CH}_2, \text{O}, \text{NTs}$) и **139e** использовали в экспериментах по экстракции и транспорту ионов тяжелых и переходных металлов.^{192–194, 197–199}

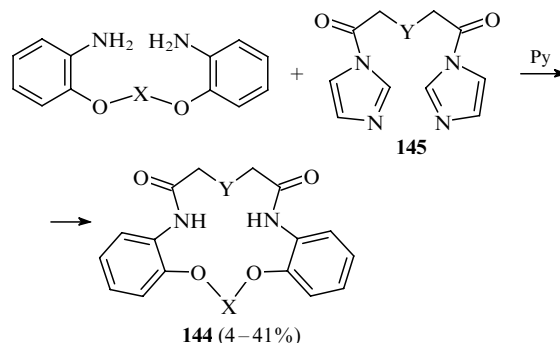
Ацилированием ацетоксизамещенного ароматического диамина **140g** дихлорангидридами глутаровой, дигликолевой, тиодигликолевой и *N*-тозилиминодиуксусной кислот в бензоле в присутствии пиридина синтезированы соответствующие 16-членные ацетоксизамещенные краун-лактамы (см. табл. 7). При восстановлении последних дибораном в диметоксизтане до макроциклических диаминов **139g** происходит отщепление ацетильной группы.¹⁹⁶ При попытке провести восстановление в тетрагидрофуране выделены только чрезвычайно прочные комплексы соединений **139g** с растворителем и, возможно, с гидридом бора.

Макроциклические диамиды **142**, содержащие трифторметильные группы, получены ацилированием диаминов **143** оксалилхлоридом.²⁰⁰



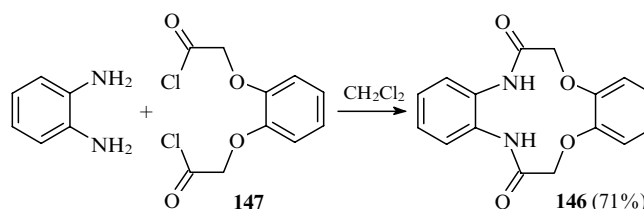
$\text{X} = \text{CH}_2\text{CH}_2$ (50%), $(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2$ (79%).

При синтезе соединений **144** в качестве ацилирующих средств использовали диимидазолиды **145**.¹⁷⁸ Реакция протекает при нагревании реагентов в пиридине, однако выходы образующихся продуктов невысокие.

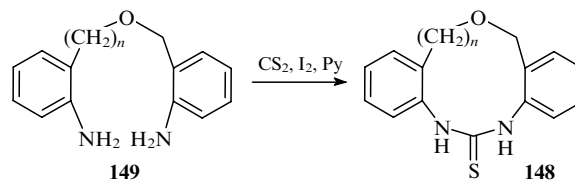


$\text{X} = (\text{CH}_2)_3, \text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2$ ($n = 1, 2$); $\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{NMe}$.

Диамид *o*-фенилендиаминового ряда **146** получен конденсацией *o*-фенилендиамина с дихлорангидридом **147** при комнатной температуре.²⁰¹

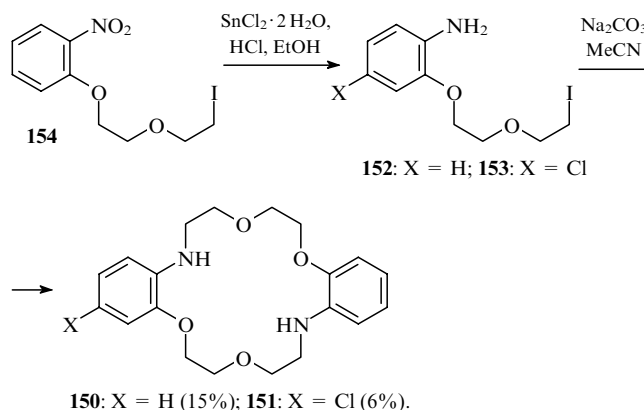


Макроциклические производные *N,N'*-дифенилтиомочевин **148** синтезированы взаимодействием соответствующих бис(анилинов) **149** с сероуглеродом в пиридине в присутствии иода как катализатора.¹⁷³

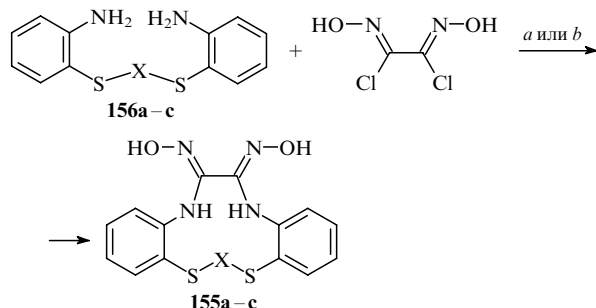


$n = 0$ (88%), 1 (85%).

Дибензодиаза-18-краун-6-эфир **150** и его хлорпроизводное **151** образуются в результате реакции межмолекулярного алкилирования ароматических аминов **152** и **153** в присутствии карбоната натрия.²⁰² Амины **152**, **153** получены при восстановлении нитропроизводного **154** в мольном соотношении 10:1. Из-за низкой устойчивости этих соединений их не разделяли, а вводили в конденсацию виде смеси. Выходы продуктов **150** и **151** приведены в расчете на исходное нитропроизводное **154**.



Диоксимы дибензодитиadiaзакраун-соединений **155a,b** синтезировали из диаминов **156a,b** и оксалидигидрокси-моилхлорида в водном растворе карбоната натрия при низкой температуре.^{203,204} Из диоксима **156c** в этаноле в присутствии бикарбоната натрия получен тетраоксим дибензодитиadiaза-12-краун-4-соединения **155c**.²⁰⁵



X = CH₂CH₂ (**a**, 27%), CH₂(CH₂OCH₂)₃CH₂ (**b**, 63%);
C(=NOH)C(=NOH) (**c**, 65%);
a — Na₂CO₃, H₂O, CH₂Cl₂; b — NaHCO₃, EtOH.

Важными предшественниками дибензотетраазакраун-соединений могут служить макроциклические диимины, полученные конденсацией алифатических диаминов с соответствующими диальдегидами.^{206,207}

Так, при восстановлении дииминов **157** образуются дибензодиазакраун-соединения **158** (табл. 8).^{207–209} Синтез оснований Шиффа **157** (Y = O, S, NH) проводили в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора.²⁰⁷

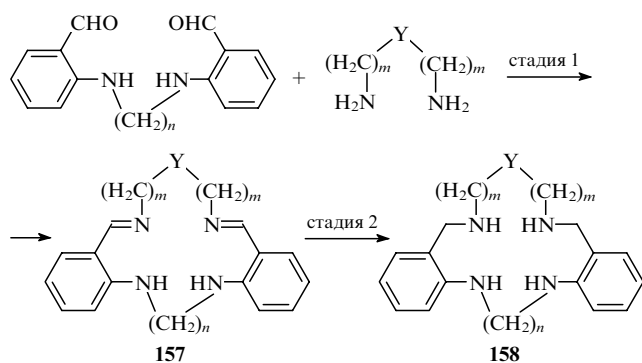
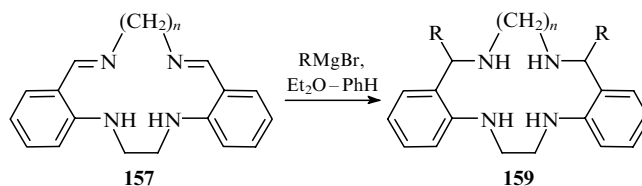


Таблица 8. Получение дибензотетраазакраун-соединений **158**.

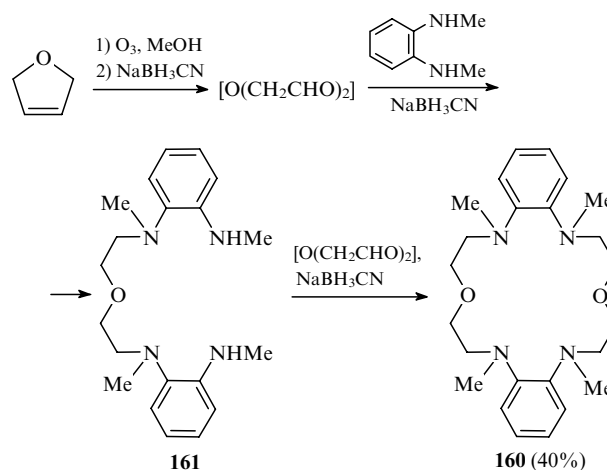
<i>n</i>	<i>m</i>	Y	Стадия 1		Стадия 2	
			условия	выход, %	условия	выход, %
2	1	(CH ₂) _{0–2}	EtOH	86–94	NaBH ₄ , EtOH	—
2	2	O, S, NH	<i>p</i> -TsOH, EtOH	71–96	LiAlH ₄ , ТГФ или Et ₂ O	20–58
3	3	NH	<i>p</i> -TsOH, EtOH	62	LiAlH ₄ , ТГФ	59

Взаимодействием дииминов **157** (*n* = 2; *m* = 1, 2; Y — отсутствует или CH₂) с реактивом Гриньяра были получены тетраазакраун-соединения с алкильными заместителями в макроцикле **159**.^{208,210}

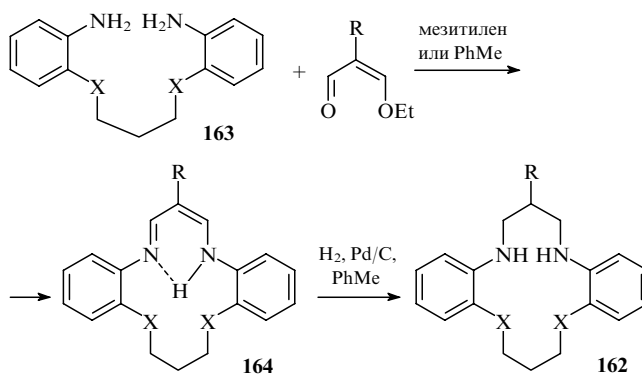


n = 2–5, R = Et (87–94%); *n* = 3, R = Prⁿ (80%), Buⁿ (71%).

Необычная методика разработана для синтеза симметричного дибензотетраазакраун-соединения **160**.²¹¹ В качестве реагента использовали дигидрофуран, который сначала озонировали, затем восстанавливали цианоборгидридом натрия до диальдегида. Последний без выделения вводили в реакцию восстановительного алкилирования *N,N'*-диметил-*o*-фенилендиамина. Полученный диамин **161** превращали в дибензотетраазакраун-соединение **160**, используя аналогичную последовательность. Выход продукта **160** приведен в расчете на исходный *N,N'*-диметил-*o*-фенилендиамин.

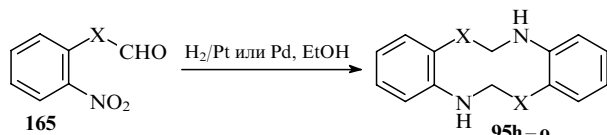


Дибензодиаза- и тетраазакраун-соединения **162** синтезированы из диаминов **163** и 2-алкил-3-этоксикаролеинов.^{208,212,213} Образующиеся продукты конденсации **164**, содержащие двойные связи C=C и C=N, восстанавливали водородом на Pd-катализаторе.^{208,212}



X	R	Выход, %	
		164	162
O	H	37	86
O	Me	26–41	84
NH	Me	40	57

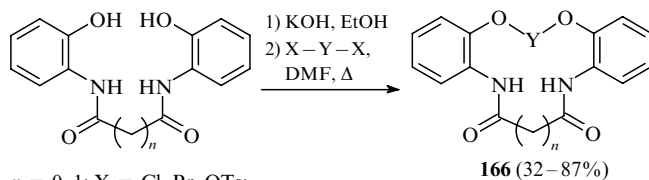
Гидрированием альдегидов с *o*-нитрофениленовым заместителем **165** получена серия 16-, 18- и 20-членных дибензодиазакраун-соединений **95h–o**.¹⁵³ Следует отметить, что при получении 18- и 20-членных макроциклов **95h, j–m, o** образования мономеров (бензоазакраун-соединений) не наблюдалось (см. раздел VI.3, синтез соединений **94a–g**).



Соединения 95	X	Катализатор	Выход, %
h	O(CH ₂) ₂ CHMe	Pd	30
i^a	O(CH ₂) ₃	Pd	8
j	O(CH ₂) ₄	Pd	64
k	O(CH ₂) ₄	Pt	75
l	O(CH ₂) ₂ CHMe	Pd	62
m	CH ₂ O(CH ₂) ₃	Pd	23
n	O(CH ₂) ₂ OCHMe	Pd	58
o	O(CH ₂) ₂ OCHMe	Pt	47
n^b	O(CH ₂) ₅	Pd	20
o	O(CH ₂) ₂ OCH ₂ CHMe	Pd	37

^a Основной продукт — мономер **94i** (35%); ^b получено также 7% мономера **94n**.

Авторы работы²¹⁴ синтезировали 13–16-членные диамиды **166** из соответствующих бисфенолов. Сначала бисфенолы обрабатывали спиртовым раствором гидроксида калия, а затем полученные феноляты вводили в реакцию с диалогенидами или дитолуолсульфонатами при нагревании в ДМФА.

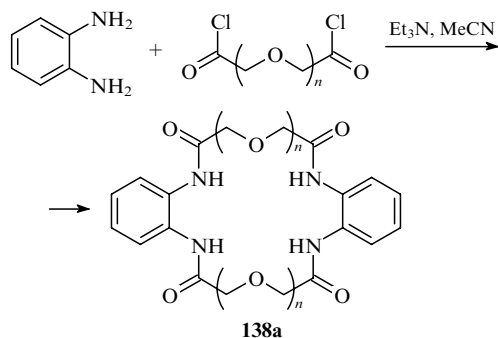


$n = 0, 1$; X = Cl, Br, OTs;

Y = (CH₂)_m, $m = 2-5$; CH₂C(=CH₂)CH₂; (CH₂)₂O(CH₂)₂.

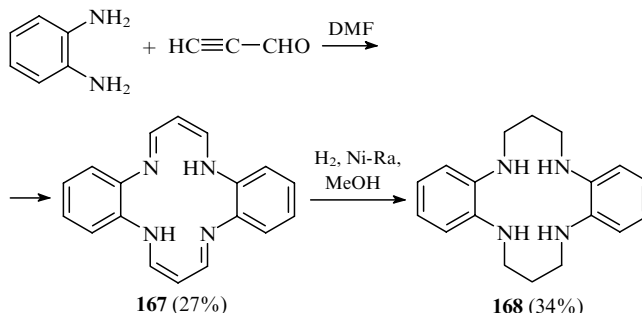
б. Конденсация четырех фрагментов

Макроциклические дибензотетраамиды **138a** образуются в качестве побочных продуктов (выходы < 5%) при взаимодействии *o*-фенилендиамин с хлорангидридами ди- и тригликолевых кислот под действием триэтиламина в MeCN в условиях высокого разбавления.¹⁴⁴ Основными продуктами этой реакции были мономерные бензодилактамы (выход 30% для бензодилактама **74** с $n = 1$, см. раздел VI.1) или олигомеры.

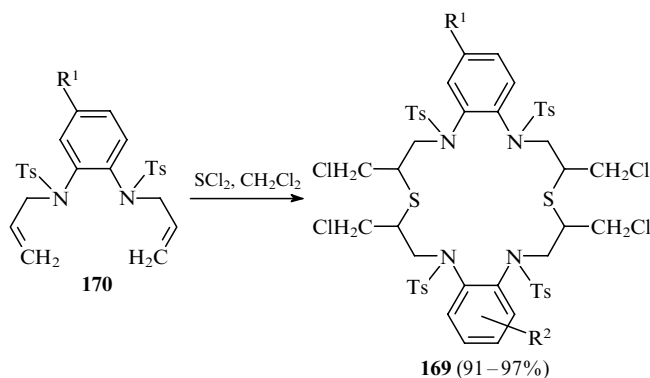


$n = 1, 2$.

Конденсацией *o*-фенилендиамина с пропиоловым альдегидом синтезирован тетрааза[14]аннулен **167**, каталитическое восстановление которого водородом в присутствии никеля Ренея дает дибензоциклам **168**.²¹⁵



Дибензодитиатетраазакраун-соединения **169** получены с высокими выходами обработкой *N,N'*-диаллил-*N,N'*-дитолуил-*o*-фенилендиамина **170** хлоридом серы(II).²¹⁶ В случае замещенного *o*-фенилендиамина **170** ($R^1 = \text{Me}$) в этой реакции образуется смесь изомеров.



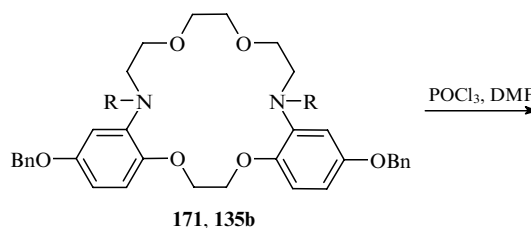
$R^1 = R^2 = \text{H}$; $R^1 = \text{Me}$; $R^2 = 4\text{-Me}, 5\text{-Me}$.

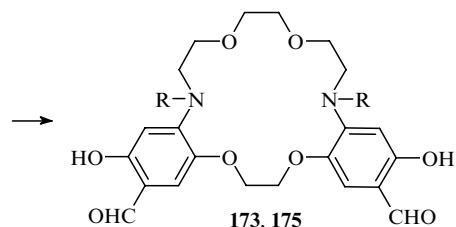
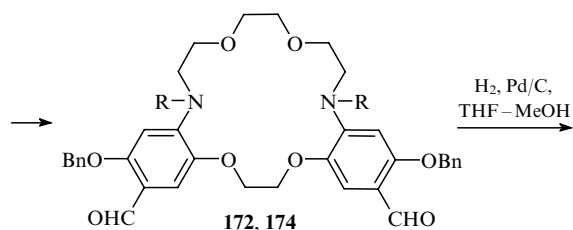
IX. Функциональные производные дибензоазакраун-соединений

1. Производные дибензоазакраун-соединений по бензольному кольцу

В литературе описано небольшое число функциональных производных дибензоазакраун-соединений по бензольному кольцу. Эти соединения в основном были получены в ходе построения макроцикла дибензоазакраун-соединений в результате конденсации реагентов, уже содержащих различные заместители (см. раздел VIII.2). Известны отдельные примеры синтеза функциональных производных дибензоазакраун-соединений реакцией электрофильного ароматического замещения.

Так, формилированием дибензодиазакраун-соединения **171** реагентом Вильсмейера получен диальдегид **172** (выход 77%). После удаления бензильных защитных групп в арильных заместителях гидролизом образуется желаемый продукт **173** (выход 97%).¹⁸²





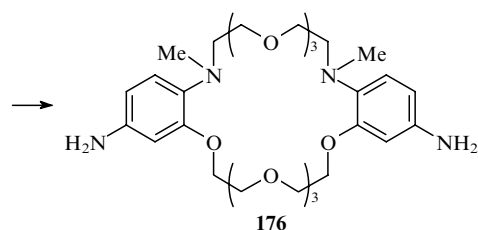
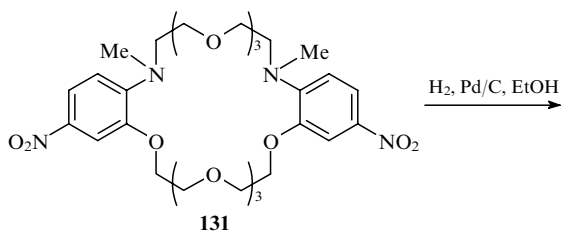
R = CH₂CO₂Me (171, 172, 173);

R-R = CH₂(CH₂OCH₂)₂CH₂ (135b, 174, 175).

Аналогичное формилирование бензоанелированного криптанда **135b** с последующим восстановительным элиминированием бензильных групп в производном **174** привело к образованию соединения **175** с общим выходом 71%.¹⁸² Макроциклы **173**, **175** использовали для синтеза краун-содержащих кумаринов — флуоресцентных реагентов на ионы щелочных и щелочноземельных металлов.

Дибензодиазакраун-соединения легко вступают в реакцию азосочетания с хлоридом *n*-нитрофенилдиазония.¹⁶⁹

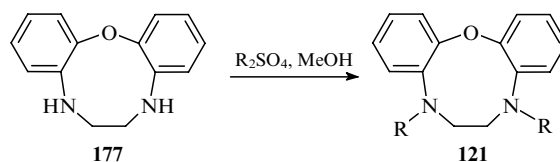
Восстановлением динитропроизводного *N,N'*-диметилдибензодиаза-30-краун-10-соединения **131** водородом на палладиевом катализаторе получен диамин **176**. Последний реагирует с метилизотиоцианатом с образованием краун-содержащего производного тиомочевины (выход 40% в расчете на исходное соединение **131**).¹⁷⁹



2. Производные дибензоазакраун-соединений по атому азота макроцикла

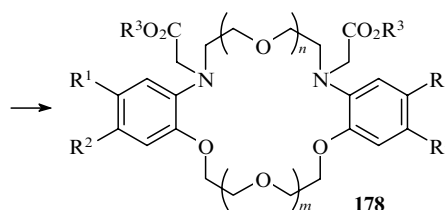
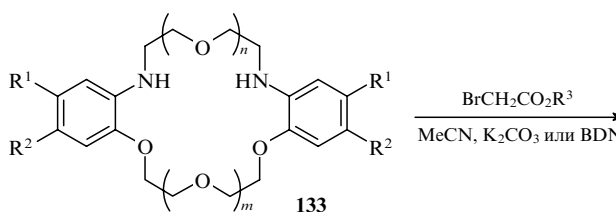
N-Замещенные дибензоазакраун-соединения часто образуются в процессе циклизации или конденсации фрагментов (см. раздел VIII.2). Кроме того, эти соединения можно получать прямым алкилированием готовых макроциклов, однако таких примеров известно немного.

Так, взаимодействием соединения **177** с диалкилсульфатом в метаноле получены *N,N'*-диалкильные производные **121**.¹⁷⁵



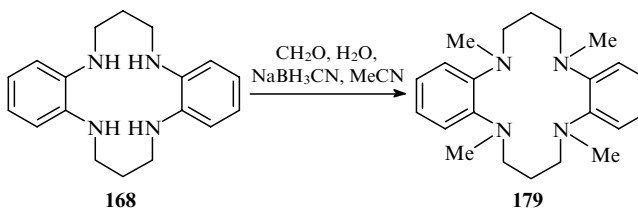
R = Me (56%), Et (62%).

Аналогично синтезированы производные **178**.^{181–183} Алкилирование дибензодиазакраун-соединений **133** этили или метилбромацетатом идет в присутствии карбоната калия или 1,8-бис(диметиламино)нафталина (BDN). Соединение **178** ($n = m = 1$) использовали в качестве экстрагента ионов Pb²⁺, а также в экспериментах по транспорту ионов Pb²⁺ через пластифицированные мембраны на основе триацетата целлюлозы.¹⁸¹



R ¹	R ²	R ³	<i>m</i>	<i>n</i>	Выход, %
H	H	Et	1	1	71
H	F	Et	0	2	54
OBn	H	Me	0	2	91

Восстановительным алкилированием дибензоциклама **168** водным раствором формальдегида под действием цианборгидрида натрия в ацетонитриле получено тетраметильное производное дибензоциклама **179**.²¹⁷



X. Заключение

Данные в настоящем обзоре сгруппированы исходя из хемотипа синтезируемых структур. Подводя итоги, целесообразно кратко систематизировать представленный материал с точки зрения сравнения используемых синтетических методов, что отражено в табл. 9. Из таблицы видно, что при относительном многообразии подходов основной методологией построения макроцикла всех рассматриваемых азакраун-соединений была и остается [1 + 1]-конденсация двух ациклических фрагментов. Для синтеза *N*-фенилаза- и *N,N'*-дифенилдиазакраун-соединений достаточно широко используется реакция нуклеофильного ароматического замещения, что объясняется доступностью исходных соединений.

Таблица 9. Краткая характеристика основных методов синтеза азакраун-соединений (по библиографии настоящего обзора).

Тип реакции	Синтезируемые объекты	Особенности метода	Диапазон выходов, %	Количество цитируемых работ
Конденсация [1 + 1]	<i>N</i> -Фенилазакраун-соединения	Недорогой метод	6–70	36
	<i>N,N'</i> -Дифенилдиазакраун-соединения	То же	11–85	13
	Бензоазакраун-соединения	»	5–95	15
	Дибензоазакраун-соединения	»	1–95	47
Нуклеофильное ароматическое замещение	<i>N</i> -Фенилазакраун-соединения	Использование коммерчески доступных азакраун-соединений	12–95	13
	<i>N,N'</i> -Дифенилдиазакраун-соединения	То же	23–92	6
	Бензоазакраун-соединения	Труднодоступность исходных соединений	63	1
Кросс-сочетание	<i>N</i> -Фенилазакраун-соединения	Высокая стоимость реагентов и катализаторов	4–91	4
	<i>N,N'</i> -Дифенилдиазакраун-соединения	То же	70	1
	Бензоазакраун-соединения	»	10–47	1
Внутримолекулярная циклизация подандов	Бензоазакраун-соединения	Труднодоступность исходных подандов	7–75	2
	Дибензоазакраун-соединения	То же	12–65	2
Трансформация макроцикла бензокраун-эфиров	Бензоазакраун-соединения	Использование коммерчески доступных бензокраун-эфиров	36–80	10
Конденсация [2 + 2]	Дибензоазакраун-соединения	Применим лишь в отдельных случаях	5–97	3
Другие методы	<i>N,N'</i> -Дифенилдиазакраун-соединения	—	21–80	3

Остальные методы получения азакраун-соединений встречаются в публикациях по этой тематике значительно реже. В то же время появляется все больше работ по синтезу таких веществ реакцией C–N-кросс-сочетания. Из последних работ данного направления особенно интересны, на наш взгляд, недавно начатые исследования по синтезу бензо-диазакраун-соединений.¹⁵¹

Следует также отметить, что синтез функциональных производных *N*-фенилаза- и *N,N'*-дифенилдиазакраун-соединений достаточно широко представлен в литературе. Производных же по бензолным кольцам аннелированных азакраун-эфиров известно значительно меньше. До недавнего времени химия бензоазакраун-соединений в целом была разработана мало в связи со сложностями синтеза этих соединений конденсацией двух фрагментов и с недоступностью подандов для проведения реакции внутримолекулярной циклизации. Авторами данного обзора предложена новая методология синтеза функциональных производных бензоазакраун-эфиров из легкодоступных кислородсодержащих аналогов путем их ступенчатой трансформации, что представляется перспективной альтернативой существующим на сегодняшний день подходам.

Обзор написан при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32177), фонда INTAS (грант 2001-0267), Российской академии наук и Министерства науки и технологий РФ.

Литература

1. *Cation Binding by Macrocycles*. (Eds Y. Inoue, G. W. Gokel). Marcel Dekker, New York, 1990
2. R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening. *Chem. Rev.*, **91**, 1721 (1991)
3. A. T. Yordanov, D. M. Roundhill. *Coord. Chem. Rev.*, **170**, 93 (1998)
4. K. Gloe, H. Graubaum, M. Wust, T. Rambusch, W. Seichter. *Coord. Chem. Rev.*, **222**, 103 (2001)
5. P. Buhlmann, E. Pretsch, E. Bakker. *Chem. Rev.*, **98**, 1593 (1998)
6. M. C. Feiters. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 10*. (Ed. D. N. Reinhoudt). Pergamon Press, Oxford, 1996. P. 267

7. 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.*, **97**, 1515 (1997)
8. M. V. Alfimov, S. P. Gromov. In *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine*. (Eds W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader, H. Seifert). Springer-Verlag, Berlin, 1999. P. 161
9. B. Valeur, I. Leray. *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 3 (2000)
10. S. Shinkai. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 1*. (Ed. G. W. Gokel). Pergamon Press, Oxford, 1996. P. 671
11. С. П. Громов, М. В. Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 641 (1997)
12. A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera. *Chem. Rev.*, **100**, 1973 (2000)
13. C. J. Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967)
14. J. C. Dabrowiak, P. H. Merrel, D. H. Busch. *Inorg. Chem.*, **11**, 1979 (1972)
15. G. W. Gokel, S. H. Korzeniowski. In *Macrocyclic Polyether Synthesis*. Springer-Verlag, Berlin, 1982. P. 156
16. K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, D. J. Zamecka-Krakowiak. *Chem. Rev.*, **89**, 929 (1989)
17. J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt. *Aza-crown Macrocycles*. Wiley, New York, 1993
18. A. H. M. Elwahy. *J. Heterocycl. Chem.*, **40**, 1 (2003)
19. J. P. Dix, F. Vögtle. *Angew. Chem.*, **90**, 893 (1978)
20. J. P. Dix, F. Vögtle. *Chem. Ber.*, **113**, 457 (1980)
21. M. P. Vladimirova, S. D. Simova, E. R. Stanoeva, M. I. Mitewa. *Dyes Pigm.*, **50**, 157 (2001)
22. R. A. Schultz, B. D. White, D. M. Dishong, K. A. Arnold, G. W. Gokel. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6659 (1985)
23. Y. Liu, Y. Li, Y. Chen, M. Oichi, Y. Inoue. *J. Chem. Res.*, (S) 216, (M) 1147 (1996)
24. W. Zeng, Y. Du, H. Li, X. Lu, S. Qin. *Org. Prep. Proc. Int.*, **35**, 228 (2003)
25. T. Gunnlaugsson, M. Nieuwenhuyzen, L. Richard, V. Thoss. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 4725 (2001)
26. T. Gunnlaugsson, M. Nieuwenhuyzen, L. Richard, V. Thoss. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 141 (2002)
27. Заявка 881225 Европа; *Chem. Abstr.*, **130**, 60372 (1999)
28. Заявка 881487 Европа; *Chem. Abstr.*, **130**, 46837 (1999)
29. H. He, M. A. Mortellaro, M. J. P. Leiner, S. T. Young, R. J. Fraatz, J. K. Tusa. *Anal. Chem.*, **75**, 549 (2003)

30. L.Wu, X.-P.Qing, Z.-H.Tai, Q.Bian, J.-Q.Zang, C.-S.Zhu. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **16**, 1550 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 86986 (1995)
31. J.S.Bradshaw, K.E.Krakowiak, G.C.Lindh, R.M.Izatt. *Tetrahedron*, **43**, 4271 (1987)
32. R.C.W.Liu, P.-S.Fung, F.Xue, T.C.W.Mak, D.K.P.Ng. *J. Chem. Res.*, (S) 414, (M) 1744 (1998)
33. T.Hirano, K.Kikuchi, Y.Urano, T.Higuchi, T.Nagano. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1052 (2000)
34. C.R.Niu, H.Jiang, C.T.Wu. *Chin. Chem. Lett.*, **9**, 17 (1998); *Chem. Abstr.*, **131**, 199690 (1999)
35. C.R.Niu, H.Jiang, C.T.Wu, B.C.Luo. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **14**, 375 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 296673 (1999)
36. H.Jiang, L.R.Chen, C.R.Niu. *Jiegou Huaxue*, **20**, 83 (2001); *Chem. Abstr.*, **135**, 19611 (2001)
37. F.Sancenon, R.Martinez-Manez, J.Soto. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1416 (2002)
38. H.Sakamoto, J.Ishikawa, M.Otomo. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2831 (1995)
39. J.Ishikawa, H.Sakamoto, M.Nakamura, K.Doi, H.Wada. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 191 (1999)
40. L.R.Hoover, T.Pryor, J.A.Weitgenant, P.E.Williams, B.N.Storhoff, J.C.Huffman. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **122**, 155 (1997)
41. J.C.Lockhart, A.C.Robson, M.E.Thompson, S.D.Furtado, C.K.Kaura, A.R.Allan. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 577 (1973)
42. WO PCT 82/04253; *Chem. Abstr.*, **98**, 179431 (1983)
43. M.J.Calverley, J.Dale. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **36**, 241 (1982)
44. Пат. 4436664 США; *Chem. Abstr.*, **101**, 90992 (1984)
45. Пат. 4597903 США; *Chem. Abstr.*, **105**, 153087 (1986)
46. J.-F.Letard, S.Delmond, R.Lapouyade, D.Braun, W.Rettig, M.Kreissler. *Recl. Trav. Chim. Pays.-Bas.*, **114**, 517 (1995)
47. B.D.White, D.M.Dishong, G.Minganti, K.A.Arnold, D.M.Goli, G.W.Gokel. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 151 (1985)
48. V.J.Gatto, G.W.Gokel. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8240 (1984)
49. C.Blackburn, M.Bai, K.A.Le Compte, M.E.Langmuir. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 7915 (1994)
50. X.-X.Lu, S.-Y.Qin, Z.-Y.Zhou, V.W.-W.Yam. *Inorg. Chem. Acta*, **346**, 49 (2003)
51. T.Kikui, H.Maeda, Y.Nakatsuji, M.Okahara. *Synthesis*, 74 (1984)
52. Пат. 59157076 Япония; *Chem. Abstr.*, **102**, 6566 (1985)
53. K.Matsushima, Y.Nakatsuji, N.Kawamura, M.Okahara. *J. Heterocycl. Chem.*, **23**, 255 (1986)
54. J.P.Dix, F.Vögtle. *Chem. Ber.*, **114**, 638 (1981)
55. S.A.Jonker, F.Ariese, J.W.Verhoeven. *Recl. Trav. Chim. Pays.-Bas.*, **108**, 109 (1989)
56. H.Junek, M.Klade, P.Biza, M.Geringer, H.Sterk. *Liebigs Ann. Chem.*, 741 (1990)
57. F.Sancenon, R.Martinez-Manez, M.A.Miranda, M.-J.Segui, J.Soto. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 647 (2003)
58. S.Das, K.G.Thomas, K.J.Thomas, P.V.Kamat, M.V.George. *J. Phys. Chem.*, **98**, 9291 (1994)
59. D.Ataman, E.U.Akkaya. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 3981 (2002)
60. Э.И.Иванов, Г.В.Федорова. *Укр. хим. журн.*, **52**, 1215 (1986)
61. Пат. 369733 Европа; *Chem. Abstr.*, **115**, 227789 (1991)
62. B.Leska, G.Schröder, B.Gierczyk. *Models in Chem.*, **133**, 461 (1996)
63. B.Gierczyk, B.Leska, B.Nowak-Wydra, G.Schröder, G.Wojciechowski, F.Bartl, B.Brzezinski. *J. Mol. Struct.*, **524**, 217 (2000)
64. G.E.Collins, L.-S.Choi, J.H.Callahan. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1474 (1998)
65. T.Koike, T.Gotoh, S.Aoki, E.Kimura, M.Shiro. *Inorg. Chim. Acta*, **270**, 424 (1998)
66. M.Subat, B.Konig. *Synthesis*, 1818 (2001)
67. A.J.Pearson, W.Xiao. *J. Org. Chem.*, **68**, 2161 (2003)
68. U.Oguz, E.U.Akkaya. *J. Org. Chem.*, **63**, 6059 (1998)
69. D.Citterio, S.Sasaki, K.Suzuki. *Chem. Lett.*, 552 (2001)
70. U.Oguz, E.U.Akkaya. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 5857 (1998)
71. B.Witulski. *Synlett*, 1223 (1999)
72. X.-X.Zhang, S.L.Buchwald. *J. Org. Chem.*, **65**, 8027 (2000)
73. I.P.Beletskaya, A.D.Averin, A.G.Bessmertnykh, F.Denat, R.Guilard. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1193 (2002)
74. T.Gunnlaugsson, H.Q.N.Gunaratne, M.Nieuwenhuyzen, J.P.Leonard. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1954 (2002)
75. A.Boila-Göckel, H.Junek. *J. Prakt. Chem.*, **341**, 20 (1999)
76. S.Fery-Forgues, J.Bourson, L.Dallery, B.Valeur. *New J. Chem.*, **14**, 617, (1990)
77. A.J.Pearson, J.-J.Hwang. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3533 (2001)
78. Z.Tai, X.Qian, L.Wu, C.Zhu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1965, (1994)
79. A.Boila-Göckel, W.M.F.Fabian, H.Junek. *Liebigs Ann. Org. Bioorg. Chem.*, 397 (1996)
80. B.S.Muehl, B.-J.Sheu, S.A.Burns, J.E.Fritz, D.A.Tribbett, J.A.Weitgenant, B.N.Storhoff, J.C.Huffman. *J. Coord. Chem.*, **35**, 359 (1995)
81. K.Kimura, R.Mizutani, M.Yokoyama, R.Arakawa, Y.Sakurai. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5448 (2000)
82. S.Delmond, J.-F.Letard, R.Lapouyade, R.Mathevet, G.Jonusauskas, C.Rulliere. *New J. Chem.*, **20**, 861 (1996)
83. J.Ishikawa, H.Sakamoto, T.Mizuno, M.Otomo. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3071 (1995)
84. J.Ishikawa, H.Sakamoto, H.Wada. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1273 (1999)
85. H.Sakamoto, J.Ishikawa, T.Mizuno, K.Doi, M.Otomo. *Chem. Lett.*, 609 (1993)
86. J.Ishikawa, H.Sakamoto, T.Mizuno, K.Doi, M.Otomo. *Analyst*, **123**, 201 (1998)
87. J.Ishikawa, H.Sakamoto, M.Otomo. *Analyst*, **122**, 1383 (1997)
88. N.Marcotte, S.Fery-Forgues, D.Lavabre, S.Marguet, V.G.Pivovarenko. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 3163 (1999)
89. D.B.MacQueen, K.S.Schanze. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6108 (1991)
90. 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.*, 530 (1999)
91. J.-F.Letard, R.Lapouyade, W.Rettig. *Pure Appl. Chem.*, **65**, 1705 (1993)
92. A.Boila-Göckel, H.Junek, P.Czerney. *J. Prakt. Chem.*, **339**, 742 (1997)
93. J.L.Bricks, J.L.Slominskii, M.A.Kudinova, A.I.Tolmachev, K.Rurack, U.Resch-Genger, W.Rettig. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **132**, 193 (2000)
94. О.А.Федорова, Е.Н.Андрюхина, А.В.Линдеман, С.С.Басок, Т.Ю.Богаченко, С.П.Громов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 302 (2002)
95. Ю.В.Федоров, О.А.Федорова, С.П.Громов, М.Б.Бобровский, Е.Н.Андрюхина, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 727 (2002)
96. С.П.Громов, М.В.Фомина, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1625 (1993)
97. S.P.Gromov, O.A.Fedorova, M.V.Alfimov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **246**, 183 (1994)
98. С.П.Громов, О.А.Федорова, М.В.Алфимов, С.И.Дружинин, М.В.Русалов, Б.М.Ужинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2003 (1995)
99. М.В.Алфимов, О.Э.Буевич, С.П.Громов, В.Ф.Камалов, А.П.Лифанов, О.А.Федорова. *ДАН СССР*, **319**, 1149 (1991)
100. С.П.Громов, Е.Н.Ушаков, О.А.Федорова, В.А.Солдатенкова, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1192 (1997)
101. 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, J.N.Moore. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2249 (1997)
102. S.Fery-Forgues, M.-T.Le Bris, J.-P.Guette, B.Valeur. *J. Phys. Chem.*, **92**, 6233 (1988)
103. J.Bourson, B.Valeur. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3871 (1989)
104. L.Cazaux, M.Faner, C.Picard, P.Tisnes. *Can. J. Chem.*, **71**, 1236 (1993)
105. P.Dumon, G.Jonusauskas, F.Dupuy, Ph.Pee, C.Rulliere, J.-F.Letard, R.Lapouyade. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10391 (1994)
106. R.Mathevet, G.Jonusauskas, C.Rulliere, J.-F.Letard, R.Lapouyade. *J. Phys. Chem.*, **99**, 15709 (1995)
107. I.K.Lednev, O.A.Fedorova, S.P.Gromov, M.V.Alfimov, J.N.Moore, R.E.Hester. *Spectrochim. Acta, Part A*, **49**, 1055 (1993)

108. С.И.Дружинин, М.В.Русалов, Б.М.Ужинов, М.В.Алфимов, С.П.Громов, О.А.Федорова. *Журн. прикл. спектроск.*, **62** (3), 69 (1995)
109. S.I.Druzhinin, M.V.Rusalov, B.M.Uzhinov, M.V.Alfimov, S.P.Gromov, O.A.Fedorova. *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.*, **107**, 721 (1995)
110. K.Lednev, R.E.Hester, J.N.Moore. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 1551 (1997)
111. H.-G.Löhr, F.Vögtle. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 65 (1985)
112. S.Fery-Forgues, M.-T.Le Bris, J.-P.Guette, B.Valeur. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 384 (1988)
113. M.M.Martin, P.Plaza, Y.H.Meyer, F.Badaoui, J.Bourson, J.-P.Lefevre, B.Valeur. *J. Phys. Chem.*, **100**, 6879 (1996)
114. L.Cazaux, M.Faher, A.Lopez, C.Picard, P.Tisnes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **77**, 217 (1994)
115. K.J.Thomas, K.G.Thomas, T.K.Manojkumar, S.Das, M.V.George. *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.*, **106**, 1375 (1994)
116. M.M.Martin, P.Plaza, N.Dai Hung, Y.H.Meyer, J.Bourson, B.Valeur. *Chem. Phys. Lett.*, **202**, 425 (1993)
117. S.I.Druzhinin, M.V.Rusalov, B.M.Uzhinov, S.P.Gromov, S.A.Sergeev, M.V.Alfimov. *J. Fluorescence*, **9**, 33 (1999)
118. L.-J.Zhang, H.-K.Lin, X.-H.Bu, Y.-T.Chen, X.-L.Liu, F.-M.Miao. *Inorg. Chim. Acta*, **240**, 257 (1995)
119. E.Sonveaux. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **91**, 91 (1982)
120. E.Sonveaux. *Tetrahedron*, **40**, 793 (1984)
121. A.P.de Silva, H.Q.Nimal Gunaratne, T.Gunnlaugsson, M.Nieuwenhuizen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1967 (1996)
122. K.V.Heyen, E.Cielen, A.Tahri, A.Saleh, N.Boens, G.J.Hoornaert. *Tetrahedron*, **55**, 5207 (1999)
123. J.Petranek, O.Ryba. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **45**, 1567 (1980)
124. S.-H.Chiu, K.-S.Liao, J.-K.Su. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 213 (2004)
125. S.Ghorbanian, L.K.Mehta, J.Parrick, C.H.Robson. *Tetrahedron*, **55**, 14467 (1999)
126. T.Gunnlaugsson, J.P.Leonard. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1980 (2002)
127. Z.Hruska, J.Petranek. *Polym. Bull.*, 103 (1987)
128. Z.Hruska, J.Petranek. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **53**, 68 (1988)
129. K.Matsumoto, H.Minatogawa, M.Munakata, M.Toda, H.Tsukube. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3923 (1990)
130. H.Tsukube, H.Minatogawa, M.Munakata, M.Toda, K.Matsumoto. *J. Org. Chem.*, **57**, 542 (1992)
131. Пат. 2277096 Великобритания; *Chem. Abstr.*, **122**, 50761 (1995)
132. G.A.Artamkina, M.V.Ermolina, I.P.Beletskaya. *Mendeleev Commun.*, 158 (2003)
133. A.Minta, R.Y.Tsien. *J. Biol. Chem.*, **264**, 19449 (1989)
134. R.Crossley, Z.Goolamali, J.J.Gosper, P.G.Sammes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 513 (1994)
135. T.Gunnlaugsson, J.P.Leonard. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2424 (2003)
136. J.C.Lockhart, M.E.Thompson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 202 (1977)
137. J.R.Blackborow, J.C.Lockhart, D.E.Minnikin, A.C.Robson, M.E.Thompson. *J. Chromatogr.*, **107**, 380 (1975)
138. W.Clegg, P.J.Cooper, J.C.Lockhart. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 1795 (1996)
139. Пат. 3847949 США; *Chem. Abstr.*, **82**, 73049 (1975)
140. C.R.Landis, R.A.Sawyer, E.Somsook. *Organometallics*, **19**, 994 (2000)
141. R.Glinka, E.Mikiciuk-Olasik, B.Kotelko. *Rocz. Chem.*, **51**, 351 (1977)
142. E.Mikiciuk-Olasik, B.Kotelko. *Pol. J. Chem.*, **58**, 1211 (1984)
143. S.A.G.Hogberg, D.J.Cram. *J. Org. Chem.*, **40**, 151 (1975)
144. N.Arnaud, C.Picard, L.Cazaux, P.Tisnes. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 5531 (1995)
145. B.Cathala, C.Picard, L.Cazaux, P.Tisnes, M.Momtchev. *Tetrahedron*, **51**, 1245 (1995)
146. E.Mikiciuk-Olasik. *Pharmazie*, **45**, 436 (1990)
147. R.A.Bartsch, E.Chapoteau, B.P.Czech, J.Krzykawski, A.Kumar, T.W.Robison. *J. Org. Chem.*, **58**, 4681 (1993)
148. J.P.Hagemann, P.T.Kaye. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 341 (1999)
149. Заявка 881488 Европа; *Chem. Abstr.*, **130**, 60373 (1999)
150. E.Agar, S.Sasmaz, N.Akdemir, I.Keskin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2087 (1997)
151. I.P.Beletskaya, A.D.Averin, A.A.Borisenko, F.Denat, R.Guilard. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 1433 (2003)
152. A.Masuyama, Y.Nakamura, T.Iwasaki, M.Okahara. *Synth. Commun.*, **15**, 521 (1985)
153. T.Ventrice, E.M.Campi, W.R.Jackson, A.F.Patti. *Tetrahedron*, **57**, 7557 (2001)
154. С.П.Громов, С.Н.Дмитриева, А.И.Ведерников, М.В.Чуракова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1362 (2004)
155. С.П.Громов, А.И.Ведерников, О.А.Федорова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 950 (1995)
156. С.П.Громов, А.И.Ведерников, О.А.Федорова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 687 (1996)
157. С.П.Громов, С.Н.Дмитриева, В.Е.Красновский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 540 (1997)
158. С.П.Громов, С.Н.Дмитриева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 542 (1999)
159. С.П.Громов, А.И.Ведерников, С.Н.Дмитриева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1204 (1999)
160. Пат. 2161153 РФ; *Бюл. изобрет.*, (36), 320 (2000)
161. S.P.Gromov, S.N.Dmitrieva, A.I.Vedernikov, L.G.Kuz'mina, A.V.Churakov, Y.A.Strelenko, J.A.K.Howard. *Eur. J. Org. Chem.*, 3189 (2003)
162. С.П.Громов, С.Н.Дмитриева, М.В.Чуракова, А.Ю.Турчанов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1232 (2002)
163. Пат. 2215738 РФ. *Бюл. изобрет.*, (31), 484 (2003)
164. S.P.Gromov, S.N.Dmitrieva, M.V.Churakova. *Synthesis*, 593 (2003)
165. С.П.Громов, С.Н.Дмитриева, М.В.Чуракова, А.И.Ведерников, Н.А.Курчавов, Л.Г.Кузьмина, Н.А.Катаева, J.A.K.Howard. *Журн. орг. химии*, **40**, 1247 (2004)
166. С.Н.Дмитриева. Дисс. канд. хим. наук. ЦФ РАН, Москва, 2003
167. А.И.Ведерников. Дисс. канд. хим. наук. ИХФ РАН, Москва, 1997
168. В.Г.Авакян, С.П.Громов, А.И.Ведерников, С.Н.Дмитриева, М.В.Алфимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 25 (2004)
169. И.С.Маркович, Н.А.Филягина, В.М.Дзиомко, Ю.С.Рябокобылко, Г.М.Адамова, С.Л.Зеличенко. *Химия гетероцикл. соединений*, 185 (1983)
170. L.J.Charbonniere, R.F.Ziessel. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 2373 (2000)
171. V.Agai, V.Nemeth, Z.Böcskei, K.Simon, I.Bitter, L.Töke. *Tetrahedron*, **52**, 6713 (1996)
172. R.Glinka. *Pol. J. Chem.*, **56**, 1139 (1982)
173. R.Glinka, E.Piatowska. *Pol. J. Chem.*, **58**, 259 (1984)
174. R.Glinka, K.Walczynski. *Acta Pol. Pharm.*, **43**, 32 (1986); *Chem. Abstr.*, **106**, 176361 (1987)
175. R.Glinka. *Pol. J. Chem.*, **54**, 1275 (1980)
176. J.F.Biernat, E.Luboch. *Tetrahedron*, **40**, 1927 (1984)
177. R.Glinka, E.Piatowska, P.Idowski. *Acta Pol. Pharm.*, **42**, 587 (1985); *Chem. Abstr.*, **106**, 156445 (1987)
178. J.F.Biernat, E.Jereczek, A.Bujewski. *Pol. J. Chem.*, **53**, 2367 (1979)
179. T.Tozawa, Y.Misawa, S.Tokita, Y.Kubo. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 5219 (2000)
180. A.P.de Silva, H.Q.Nimal Gunaratn, K.R.A.Samankumara Sandanayake. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5193 (1990)
181. J.C.Aguilar, E.R.S.Miguel, J.Gyves, R.A.Bartsch, M.Kim. *Talanta*, **54**, 1195 (2001)
182. R.Crossley, Z.Goolamali, P.G.Sammes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1615 (1994)
183. G.A.Smith, P.G.Morris, T.R.Hesketh, J.C.Metcalf. *Biochim. Biophys. Acta*, **889**, 72 (1986)
184. S.Qin. *Huaxue Xuebao*, **44**, 854 (1986); *Chem. Abstr.*, **107**, 59005 (1987)
185. А.А.Формановский, А.С.Мураховская. *Химия гетероцикл. соединений*, 267 (1985)
186. А.А.Формановский, И.В.Михура, С.А.Соколовский, А.С.Мураховская, П.Б.Терентьев, П.А.Шарбатян. *Химия гетероцикл. соединений*, 1128 (1988)

187. А.А.Формановский, И.В.Михура, С.А.Соколовский, П.Б.Терентьев. *Химия гетероцикл. соединений*, 845 (1989)
188. А.с. 1356410 СССР; *Бюл. изобрет.*, (12), 269 (1990)
189. А.с. 1405274 СССР; *Бюл. изобрет.*, (21), 237 (1992)
190. А.с. 1392869 СССР; *Бюл. изобрет.*, (21), 237 (1992)
191. А.с. 1415708 СССР; *Бюл. изобрет.*, (21), 237 (1992)
192. Ю.А.Золотов, Л.П.Поддубных, С.Г.Дмитриенко, Н.М.Кузьмин, А.А.Формановский. *Журн. аналит. химии*, **41**, 1046 (1986)
193. Л.М.Кардиваренко, В.В.Багреев, Н.М.Кузьмин. *Журн. неорг. химии*, **33**, 2871 (1988)
194. S.Kumar, V.Bhalla, H.Singh. *Tetrahedron*, **54**, 5575 (1998)
195. А.А.Формановский, И.В.Михура. *Химия гетероцикл. соединений*, 691 (1990)
196. А.А.Формановский, И.В.Михура. *Химия гетероцикл. соединений*, 275 (1991)
197. Н.А.Пасекова, Ю.А.Золотов, Е.В.Малхасян. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **29**, 603 (1988)
198. М.К.Беклемишев, А.А.Формановский, Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. *Журн. неорг. химии*, **31**, 2617 (1986)
199. Л.П.Поддубных, С.Г.Дмитриенко, Н.М.Кузьмин, А.А.Формановский, Ю.А.Золотов. *Журн. неорг. химии*, **31**, 1813 (1986)
200. D.Chen, J.Huang, Q.Huang, J.Ji, X.Huang, Y.Yang, H.Xu. *Huahue Xuebao*, **51**, 702 (1993); *Chem. Abstr.* **119**, 249935 (1993)
201. M.Shamsipur, G.Khayatian, S.Y.Kazemi, K.Niknam, H.Sharghi. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **40**, 303 (2001)
202. В.Gersch, J.-M.Lehn, E.Grell. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2213 (1996)
203. Y.Gök, A.Demirbas. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **19**, 681 (1989)
204. H.Kantekin, Ö.Hasancebi, R.Abbasoglu, Y.Gök. *New J. Chem.*, **25**, 879 (2001)
205. Y.Gök. *Polyhedron*, **15**, 1355 (1996)
206. P.G.Owston, R.Peters, E.Ramsammy, P.A.Tasker, J.Trotter. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1218 (1980)
207. P.A.Duckworth, L.F.Lindoy, M.McPartlin, P.A.Tasker. *Aust. J. Chem.*, **46**, 1787 (1993)
208. K.R.Adam, B.J.McCool, A.J.Leong, L.F.Lindoy, C.W.G.Ansell, P.J.Baillie, K.P.Dancey, L.A.Drummond, K.Henrick, M.McPartlin, D.K.Uppal, P.A.Tasker. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3435 (1990)
209. K.R.Adam, D.Baldwin, P.A.Duckworth, A.J.Leong, L.F.Lindoy, M.McPartlin, P.A.Tasker. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1124 (1987)
210. K.Henrick, P.M.Judd, P.G.Owston, R.Peters, P.A.Tasker, R.W.Turner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1253 (1983)
211. M.Kawaguchi, J.Ohashi. *Synthesis*, 701 (1985)
212. H.Behr, E.Breitmaier. *Chem. Ber.*, **111**, 913 (1978)
213. C.W.G.Ansell, M.F.H.Y.J.Chung, M.McPartlin, P.A.Tasker. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2113 (1982)
214. Y.A.Ibrahim, A.H.M.Elwahy. *J. Chem. Res., (S) 252; (M) 1684* (1993)
215. H.Hiller, P.Dimroth, H.Pfützner. *Liebigs Ann. Chem.*, **717**, 137 (1968)
216. Пат. 288603 ГДР; *Chem. Abstr.*, **115**, 159192 (1991)
217. J.R.Röper, H.Eliás. *Inorg. Chem.*, **31**, 1210 (1992)

PHENYLAZA AND BENZOAZACROWN COMPOUNDS WITH A NITROGEN ATOM CONJUGATED WITH A BENZENE RING

S.P.Gromov, S.N.Dmitrieva, M.V.Churakova

Photochemistry Centre of the Russian Academy of Sciences

7a, Ul. Novatorov, 119421 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)936-1255

Data on the synthesis and properties of aza and diazacrown compounds containing a phenyl group at a nitrogen atom or an *o*-phenylene fragment annelated to the macrocycle are generalised. The functional derivatives of these compounds and heteroanalogues with O, S and N atoms are considered.

Bibliography — 217 references.

Received 10th August 2004