

О. В. Куликов, В. И. Павловский, С. А. Андронати

**ДИБЕНЗОТЕТРААЗАМАКРОГЕТЕРОЦИКЛЫ:
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

(ОБЗОР)

Систематизированы и обобщены сведения по методам синтеза, комплексообразующей способности, вопросам практического применения и биологической активности дибензотетраазамакрогетероциклов из классов азакраун-эфиров, амидов, азометинов, дибензотетраазациклоалканов, а также дибензотетраазамакрогетероциклов, содержащих амидный и азометиновый фрагменты.

Ключевые слова: азакраун-эфиры, азометины, дибензотетраазамакроциклы, макроциклические оксамиды.

Химия азотистых макроциклов интенсивно развивается в настоящее время. Многие из этих соединений являются высокоэффективными экстрагентами ионов металлов [1–3], находят широкое применение как контрастные агенты для магнитного резонансного изображения [4–8], могут быть также использованы в качестве предшественников в биосинтезе некоторых типов алкалоидов [9], а также в качестве ион-селективных [10], флюоресцентных [11] рецепторов; как переносчики ионов через жидкую мембрану в процессах диализа и электродиализа [12, 13]. Хиральные макроциклические тетраамиды применяются в качестве стационарной фазы в жидкостной хроматографии [14]. В теоретическом и практическом отношении возможности азотистых макрогетероциклов не исчерпаны, и работы в этом направлении являются перспективными.

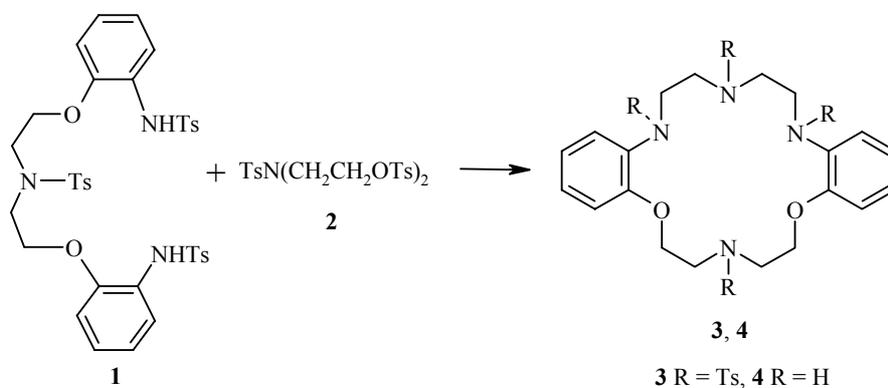
За последние 15 лет имеется довольно большое количество монографий и обзорных работ, в которых затрагиваются вопросы синтеза, свойств и применения азамacroгетероциклов и их металлокомплексов [15–26], однако существенно меньше публикаций, посвященных различным классам дибензотетраазамакрогетероциклов (например, дибензотетрааза[14]аннуленам [27–29], макроциклическим основаниям Шиффа на основе 2,6-диформилфенолов [30]). Дибензотетраазамакрогетероциклы находят применение как эффективные экстрагенты ионов металлов и спектрофотометрические агенты [31–33], используются для дизайна новых магнитных материалов [34] и др. Для восполнения этого пробела мы посчитали необходимым обобщить имеющиеся в литературе сведения по методам синтеза, комплексообразованию, а также вопросам практического применения и биологической активности дибензотетраазамакрогетероциклов из классов азакраун-эфиров, амидов, азометинов, дибензотетраазациклоалканов, а также дибензотетраазамакрогетероциклов, содержащих амидный и азометиновый фрагменты.

1. Методы получения макроциклов

Ниже рассмотрены методы синтеза некоторых классов тетраазамакро-гетероциклов.

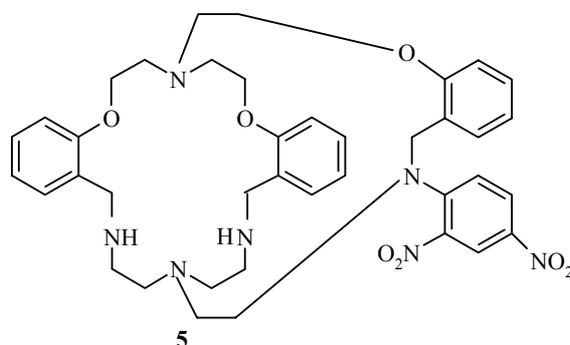
1.1. Дибензотетраазакраун-эфиры

Дибензотетраазакраун-эфиры получают взаимодействием бисфенолов с дитозилатами полиэтиленгликолей и бисхлорамидами, а также полиэтиленгликолей, включающих вторичные и третичные аминогруппы или бензимидазольные фрагменты с полиэтиленгликолями или аминами, иногда с использованием тозилной, трифторацетильной или мезильной защиты функциональных групп. Так, нагреванием соединений **1** и **2** в ДМФА при 80 °С в течение 12 ч в присутствии феноксидов или сульфонилалидов и K_2CO_3 , в качестве основания, получен дибензотетраазамакроцикл **3** [35].

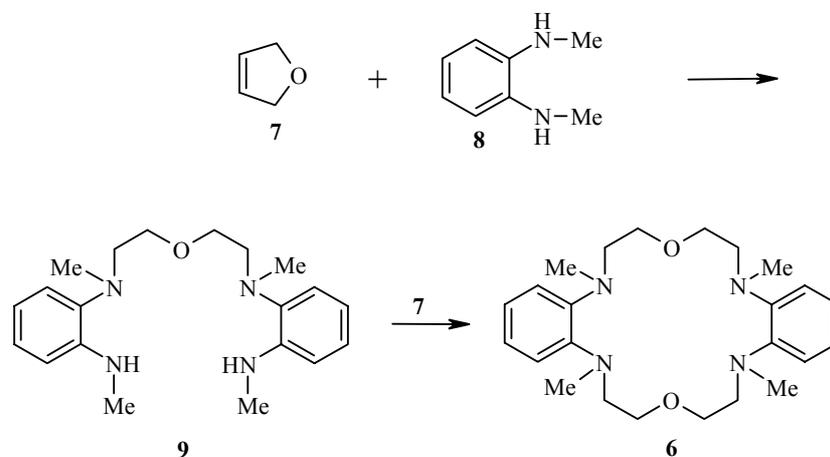


Удаление тозилной защиты для соединения **3** было проведено действием $AcOH$, насыщенной HBr , в результате чего с выходом 30% был получен соответствующий N-незамещенный макроцикл **4**.

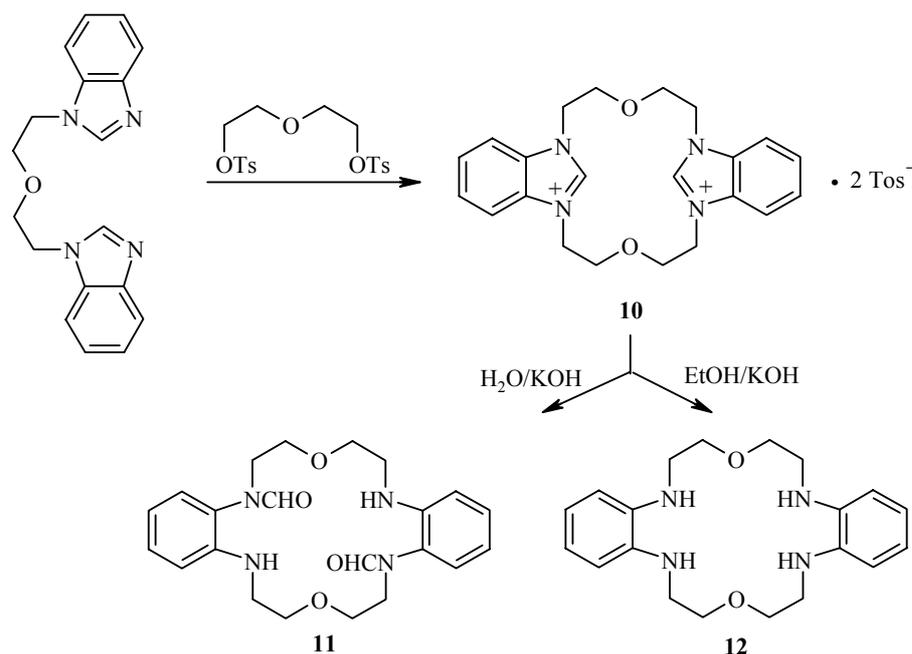
Аналогичный подход для синтеза тетраазакраун-эфиров (но уже без использования тозилной защиты аминогрупп) был применен индийскими исследователями [36]. Конденсация *трис*-(2-аминоэтил)амина с *трис*-{[2-(3-(оксометил)фенил)окси]этил}амином приводила к образованию несимметричного азакриптана **5**.



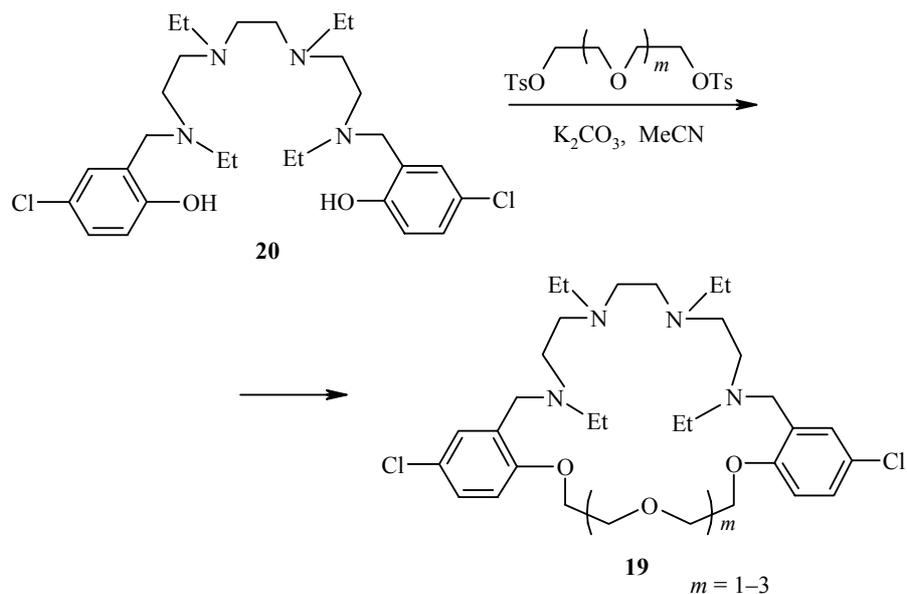
Группой японских авторов разработан метод синтеза тетразакраун-эфира **6** исходя из дигидрофурана **7** и *o*-*N,N'*-диметилфенилендиамина **8**, через интермедиат **9** по нижеприведенной схеме [37].



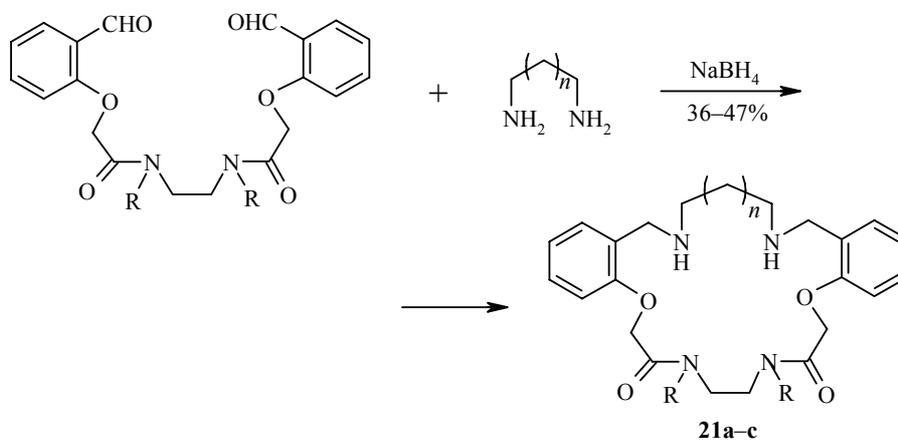
Методом циклоконденсации $RCH_2CH_2OCH_2CH_2R$ ($R =$ бензимидазол) с бис(2-тозилоксиэтил)эфиром, с последующим гидролизом интермедиата **10** в присутствии KOH, были синтезированы коронанды **11**, **12** типа дибензо[18]краун- O_2N_4 [38].



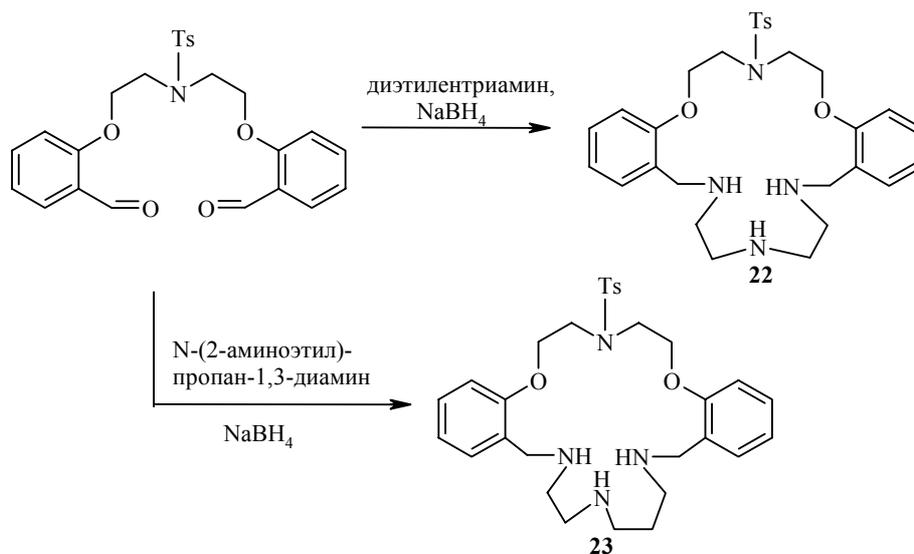
Как модификацию данного метода синтеза можно рассматривать получение дибензотетразакраун-эфиров **13**, **14** взаимодействием бензимидазолона (**15**) с α,ω -дихлорэфирами [39].



Одним из наиболее удобных и достаточно широко распространенных методов получения дибензотетрааза-краун-эфиров является взаимодействие дикарбонильных соединений (диальдегидов, дихлорангидридов) с соответствующими диаминами. Так, данный подход был успешно применен американскими [43] и австралийскими [44] исследователями для синтеза макроциклов типа **21a–c**, **22**, **23** соответственно.

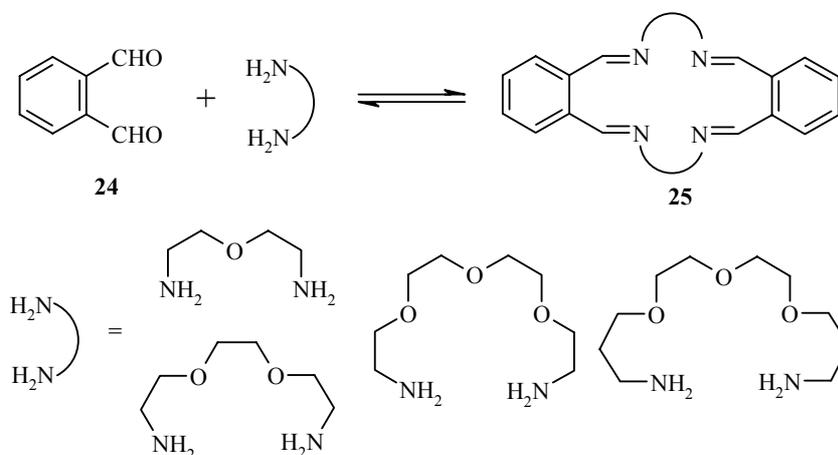


a R = H, $n = 1$; **b** R = Me, $n = 0$; **c** R = Me, $n = 1$



Основания Шиффа не выделялись из реакционной смеси, их восстановление проводили *in situ* при медленном добавлении NaBH₄ в раствор.

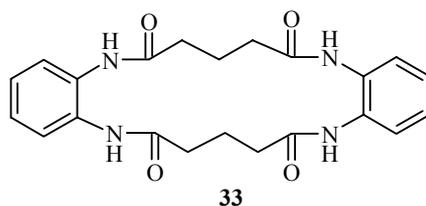
Еще одним примером успешной реализации данного подхода является использование обратимой реакции 1,2-диальдегидов **24** с диаминами для создания динамической комбинаторной библиотеки макроциклов типа **25** [45].



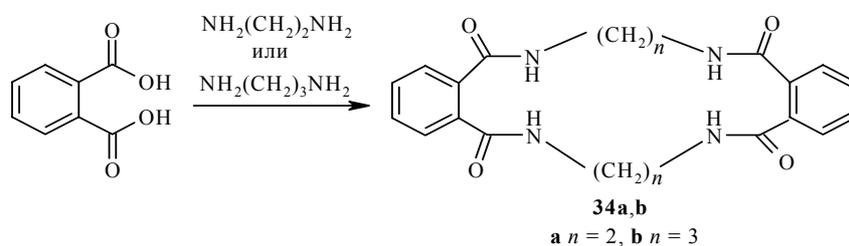
Группой российских исследователей осуществлен синтез макроцикла **4** по схеме, включающей ацилирование мостикового диамина **26** дихлорангидридом **27** в условиях высокого разбавления. Образующийся при этом макроциклический диамид **28** восстанавливали B₂H₆ до соответствующего диамина **29**, из которого после удаления защитных групп образуется макроцикл **4** [46].

1.2. Дибензотетраазамакрогетероциклы, содержащие амидные фрагменты

Как и в случае дибензотетраазамакроаун-эфиров, наиболее общим методом получения амидных дибензотетраазамакрогетероциклов является взаимодействие диаминов с дикарбонильными соединениями [диальдегидами (синтез макроциклов типа **21a–c**), дикарбоновыми кислотами, дихлорангидридами дикарбоновых кислот (синтез соединений **28**, **30a–c**), диэфирами дикарбоновых кислот]. Так, темплатной конденсацией глутаровой кислоты с *o*-фенилендиамином был получен Sn(II) комплекс макроцикла **33** [49].

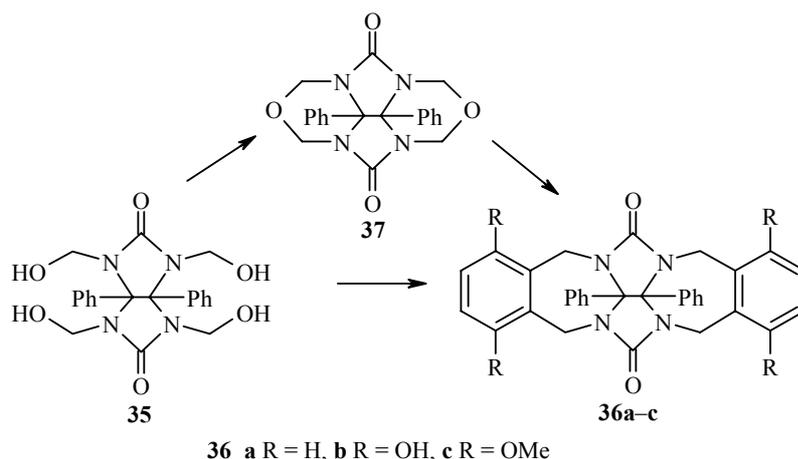


Взаимодействие фталевой кислоты с этилендиамином или 1,3-диаминопропаном в присутствии конденсирующих агентов (дициклогексилкарбодиимид, 4-диметиламинопиридин) приводит к образованию ряда 16-, 18-членных макроциклов **34a,b** [50].

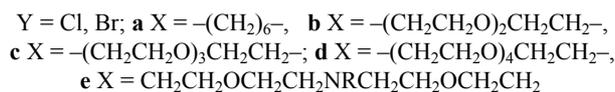
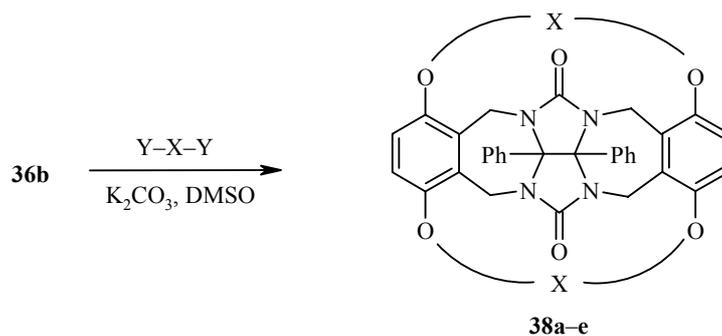


Ранее в работе [51] был описан синтез соединения **34b** из диметилфталата и 1,3-диаминопропана.

Иной подход к синтезу амидных дибензотетраазамакрогетероциклов продемонстрирован в работе [52]. Взаимодействием тетраakis(гидроксиметил)дифенилгликольурилы (**35**) с различными ароматическими субстратами (бензолом, гидрохиноном, 1,4-диметоксибензолом) в кислой среде были получены соединения **36a–c**. Циклический эфир **37**, очевидно, является интермедиатом в данной реакции. Он также может быть использован для получения соединений **36a–c**.

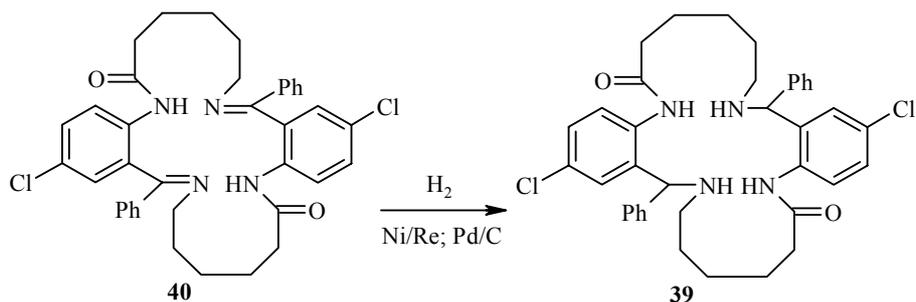


Структура соединения **36b** подтверждена данными РСА [53]. Синтез соединений типа **38a–e**, содержащих эфирные боковые цепи, был выполнен на основе макроцикла **36b** [52, 54].

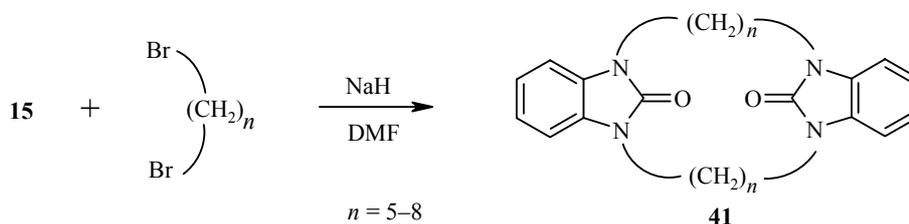


В работе [55] для получения структур типа **36a–c** предлагается использование в качестве ароматического субстрата бензокраун-эфиров, а в [56, 57] описано использование дипиридингликольурилы и дитолуилгликольурилы. Синтез тетраподандов на основе дифенилгликольурилы приведен в работе [58].

Еще одним методом получения амидных дибензотетраазамакрогетероциклов является восстановление азометиновой связи в дибензотетраазамакрогетероциклах, содержащих амидный и азометиновый фрагменты. Так, макроцикл **39** может быть получен гидрированием макроцикла **40** водородом над никелем Ренея или в присутствии палладия на угле [59].



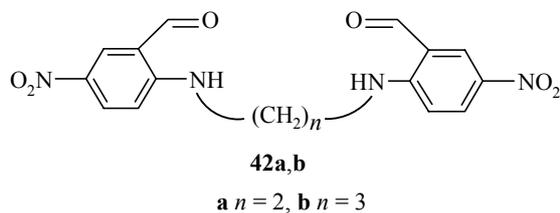
Выше описано получение амидных дибензотетраазакраун-эфиров **13**, **14** взаимодействием бензимидазона **15** с α,ω -дихлорэфирами [39]. Аналогично, используя соединение **15** и α,ω -дибромалканы, получают макроциклы **41**.



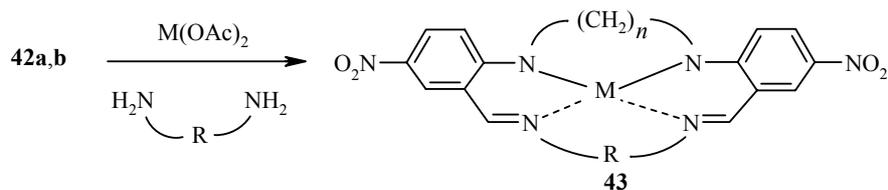
1.3. Макроциклические азометины

Среди многообразия способов получения макроциклов этого типа можно выделить два наиболее важных: конденсация дикарбонильных соединений с диаминами и взаимодействие диаминов с дигалогенидами. В обоих случаях реакция может проводиться как с использованием темплатных ионов металла, так и без.

Известно [60, 61], что среди производных *o*-аминокарбонильных соединений одними из наиболее подходящих лигандов для темплатного конструирования макроциклов являются диаминодальдегиды **42a,b**.

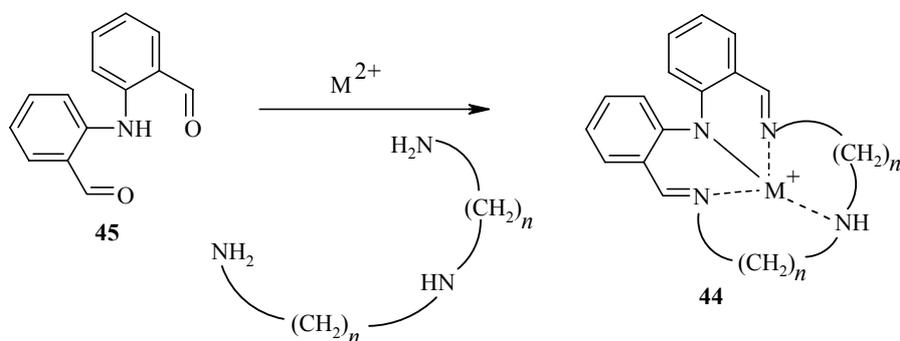


Последние реагируют с диаминами $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ на матрицах двухвалентного никеля, кобальта и меди с образованием соответствующих комплексов с макроциклическими лигандами **43**.



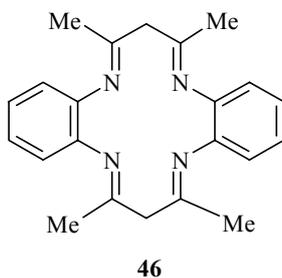
43 $n = 2, 3$; $R = -(CH_2)_2-$; $-(CH_2)_3-$; $-CH_2CMe_2-$; $M = Ni, Co, Cu$

Аналогичный подход использован для получения металлокомплексов дибензокорроминов в работах [62, 63]. Известно [64, 65] получение металлокомплексов макроциклов **44** методом темплатного синтеза исходя из 2,2'-иминобисбензальдегида **45** и соответствующих аминов.



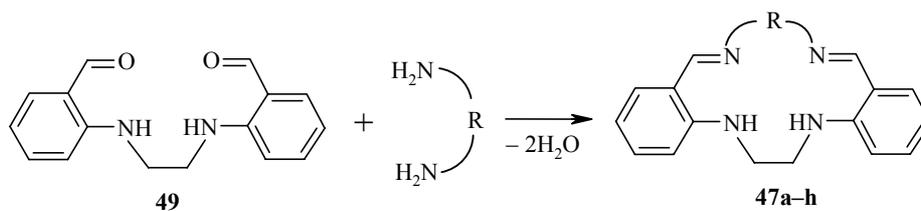
$M = Ni, Co, Cu$; $n = 2, 3$

Конденсацией *o*-фенилендиамина с бис(ацетилацетон)этилендиимином в присутствии солей металлов получены соответствующие комплексы $M(L)Cl_2$ ($M = Fe, Co, Cu, Ni$; $L = \mathbf{46}$), $[M(L)SO_4 \cdot H_2O]$ ($M = Fe, Co$), $[NiL]SO_4$ и $[CuL(SO_4)]_2$ [66].

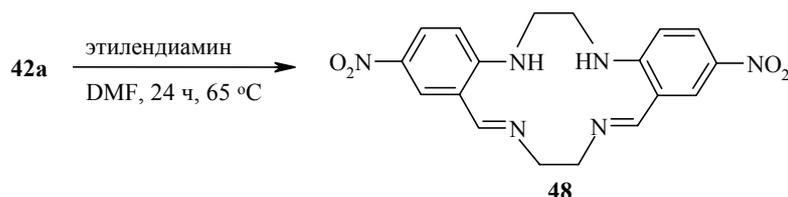


46

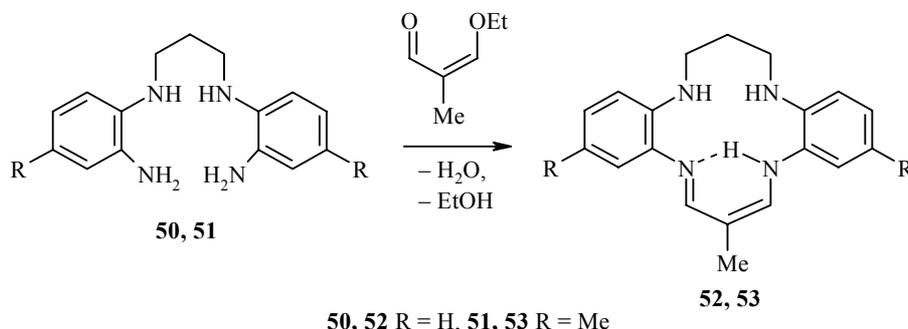
Нетемплатный синтез макроциклических азометинов **47a–h**, **48** из дибензосодержащих диальдегидов **49**, **42a** и соответствующих диаминов описан в работах [67, 68].



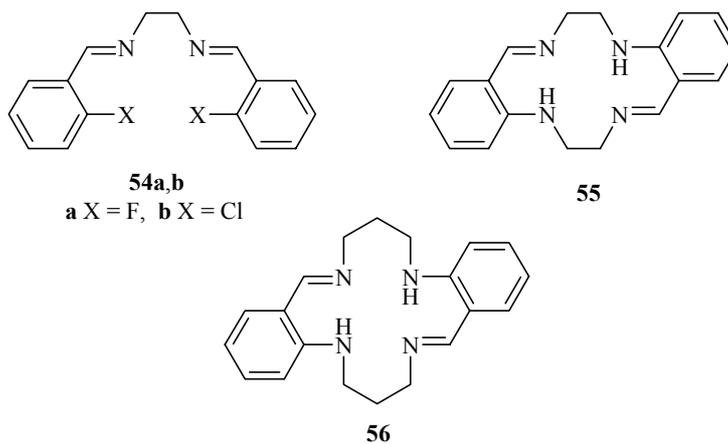
a R = $-(\text{CH}_2)_2$, **b** R = $-(\text{CH}_2)_3$, **c** R = $-(\text{CH}_2)_4$, **d** R = $-(\text{CH}_2)_5$, **e** R = $-(\text{CH}_2)_7$,
f R = $-(\text{CH}_2)_8$, **g** R = $(\text{CH}_2)_{10}$, **h** R = $-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})-$



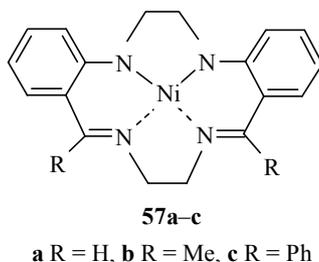
Аналогичный подход предложен авторами работы [69]. Реакцией открытоцепных тетрааминов (1,3-бис(*o*-аминофениламино)пропана **50** или 1,3-бис(*o*-амино-*n*-метилфениламино)пропана **51** с 2-метил-3-этоксикаролеином без использования техники высокого разбавления были получены соединения **52**, **53**.



Как уже говорилось выше, еще одним удобным методом получения дибензотетраазамакрогетероциклов, содержащих азометиновый фрагмент, является взаимодействие диаминов с дигалогенидами. Так, кипячение соединения **54a** в этилендиамине приводит к образованию 14-членного макроцикла **55**. Отмечено, что соединение **54b** инертно по отношению к кипящему этилендиамину, однако использование в качестве катализатора порошка меди позволило быстро и с высоким выходом превратить соединение **54b** в **55**. Аналогично на основе 1,3-диаминопропана был осуществлен синтез 16-членного макроцикла **56** [70].

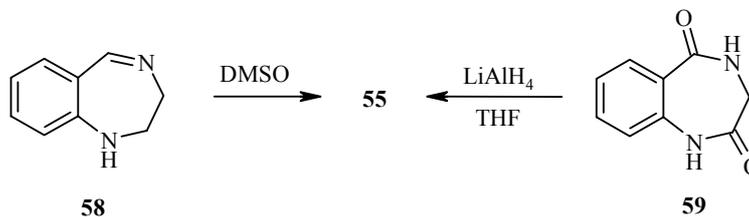


Темплатный вариант данного метода синтеза описан в работе [71]. Конденсацией никелевых комплексов оснований Шиффа, полученных на основе этилендиамина и *o*-аминоарилкетонов, с этилендибромидом получены никелевые комплексы макроциклов **57a–c**.

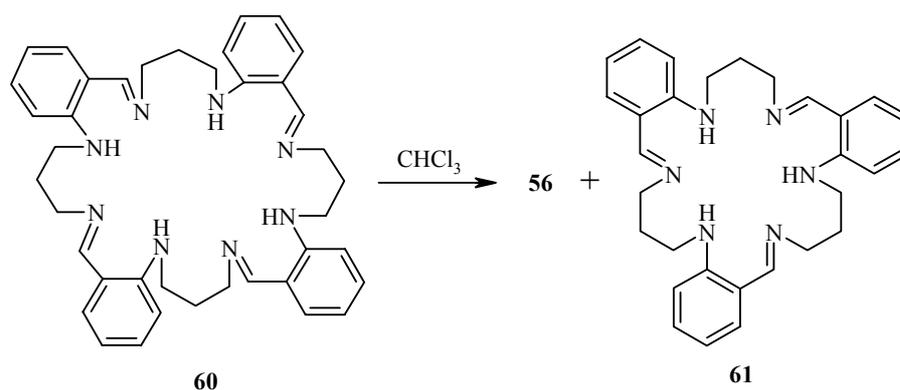


В заключение хотелось бы отметить еще несколько методов синтеза иминодобензотетраазамакрогетероциклов, не получивших широкого распространения (перегруппировки с раскрытием цикла и последующей рециклизацией, окисление иминодобензотетраазамакрогетероциклов, а также некоторые другие).

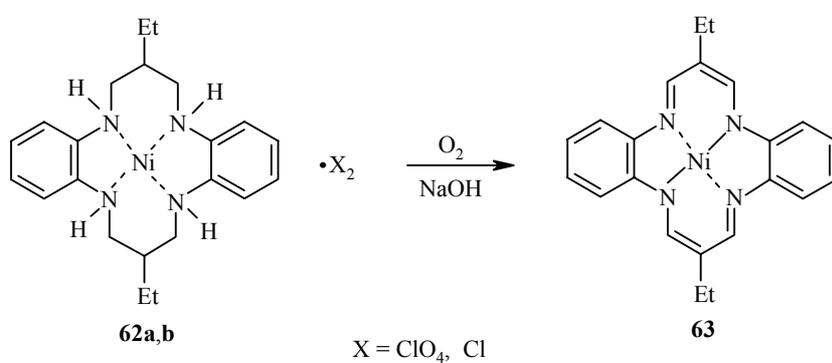
Так, в ранее упоминавшейся работе [70] сообщается о медленном превращении 2,3-дигидро-1,4-бенздиазепина **58** при его растворении в ДМСО в макроцикл **55**. Последний также может быть получен восстановлением диазепиндиона **59** LiAlH_4 в ТГФ.



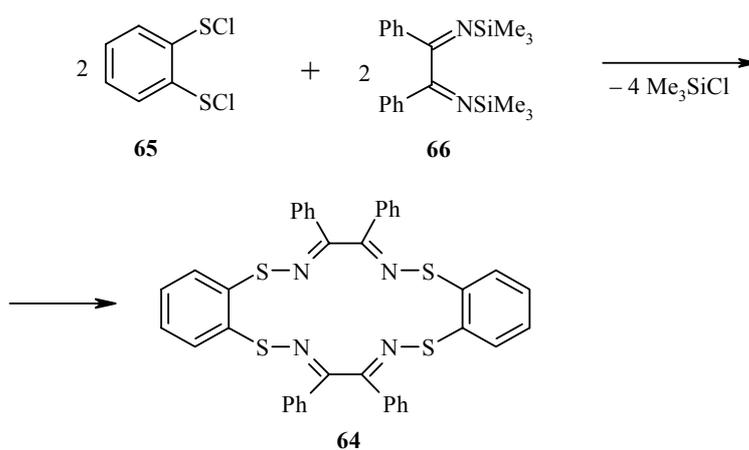
Пропилен-1,3-диамин и 2-хлорбензальдегид, согласно данным авторов [72], вступают в реакцию в присутствии меди и HCO_2H , давая 32-членный октаазатетраимин **60** с выходом 26%. В CHCl_3 соединение **60** перегруппировывается в равновесную смесь ранее упоминавшегося 16-членного тетраазадиимина **56** и 24-членного гексаазатриимина **61**.



Метанольные растворы никелевых комплексов двух изомеров тетрааза-макроцикла **62a,b** окисляются кислородом воздуха и в щелочной среде превращаются в никелевый комплекс **63** [73].

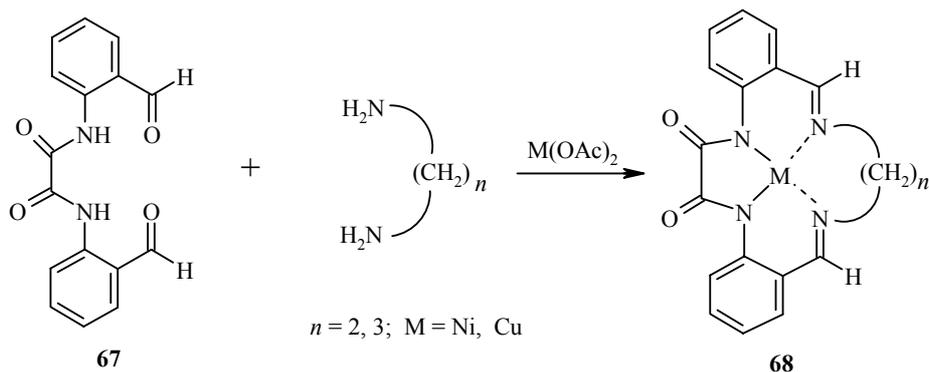


Макроцикл **64** синтезирован путем [2+2]-циклоконденсации двух бифункциональных реагентов: 1,2-бис(хлортио)бензола (**65**) и бензилбис-(триметилсилил)имина (**66**) в CH₂Cl₂ с выходом 75 % [74]. Для макроцикла **64** выполнен PCA.

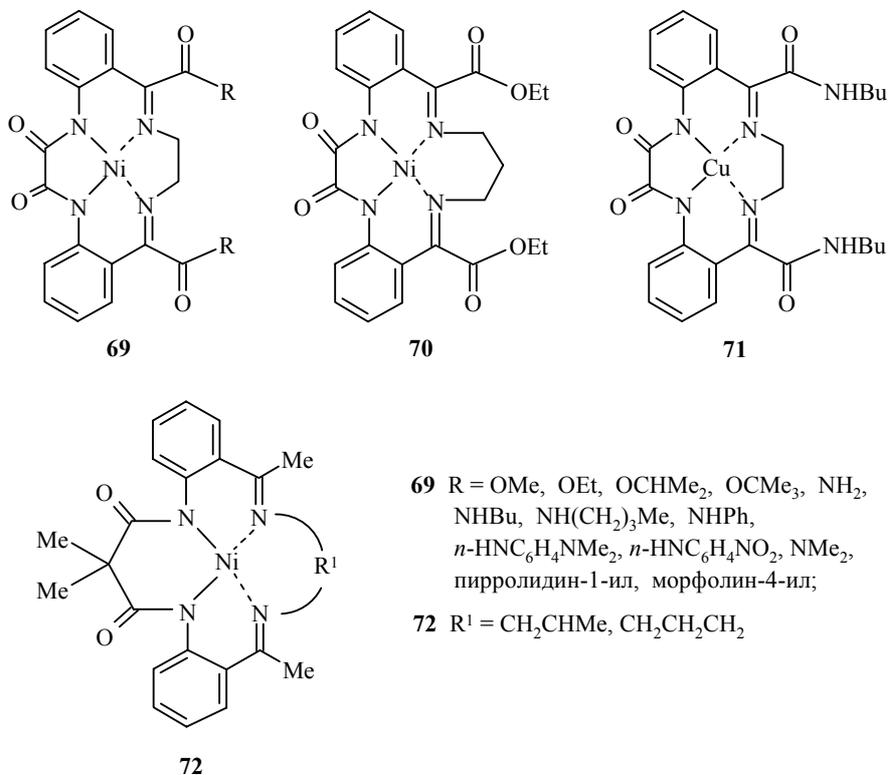


1.4. Дибензотетраазамакрогетероциклы, содержащие амидный и азометиновый фрагменты

Основным методом синтеза макроциклов, содержащих амидный и азометиновый фрагменты, является [1+1]темплатная конденсация дикарбонильных соединений (диальдегидов, диамидов, бис- α -кетозэфиров) с диаминами. Так, взаимодействием диформилоксанилида **67** с этилендиамином и 1,3-диаминопропаном на матрицах Ni^{2+} и Cu^{2+} были получены комплексы макроциклов **68** [75].

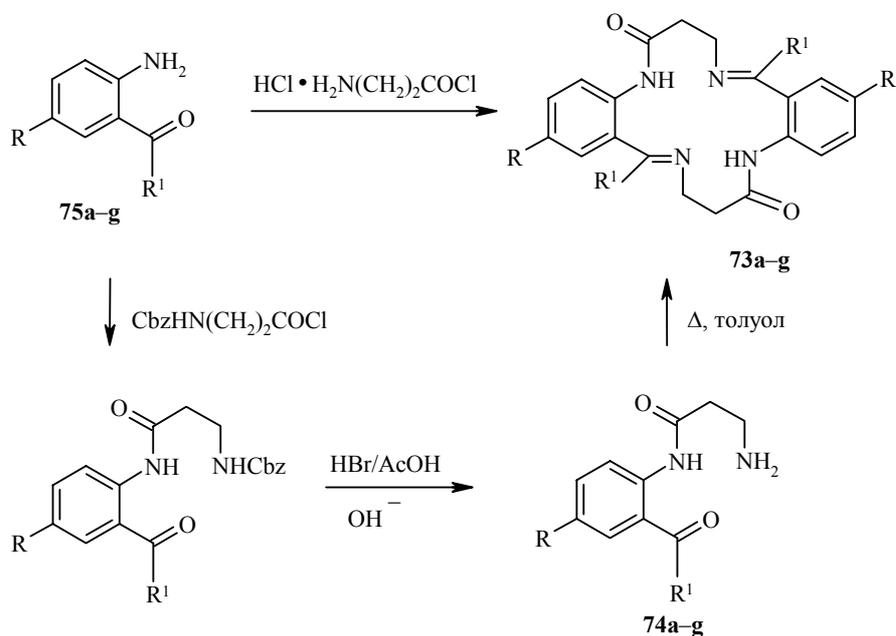


Аналогично были получены комплексы макроциклов типа **69–72** [76–78].



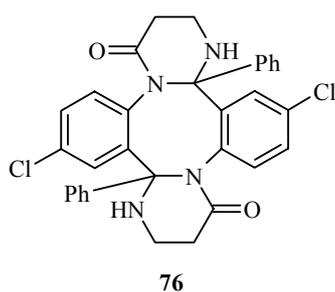
Как модификацию вышеприведенного метода синтеза можно рассмат-

ривать синтез макроциклов **73a–g** циклоконденсацией амидов аминокислот **74a–g** при кипячении в толуоле [79, 80].



a R = H, R¹ = Ph; **b** R = Cl, R¹ = Ph; **c** R = Br, R¹ = Ph; **d** R = Me, R¹ = Ph; **e** R = Br, R¹ = *o*-BrC₆H₄; **f** R = Br, R¹ = *p*-ClC₆H₄; **g** R = NO₂, R¹ = Ph; Cbz = -COOCH₂Ph

Альтернативным методом синтеза макроциклов **73a–g** является конденсация 2-амино-5-замещенных бензофенонов **75a–g** с хлоргидратом β-аланилхлорида в CHCl₃ при кипячении. В рамках работы [79] вопрос о строении макроцикла **73b** не был решен однозначно, поскольку для него допускалась и альтернативная структура **76**. Структура соединений **73a, f** подтверждена методом PCA [81, 82] (для соединения **73f** – рис. 1).



В работе [83] описано получение 1,9-диметилпроизводных макрогетероциклов **73b–d, f, g**.

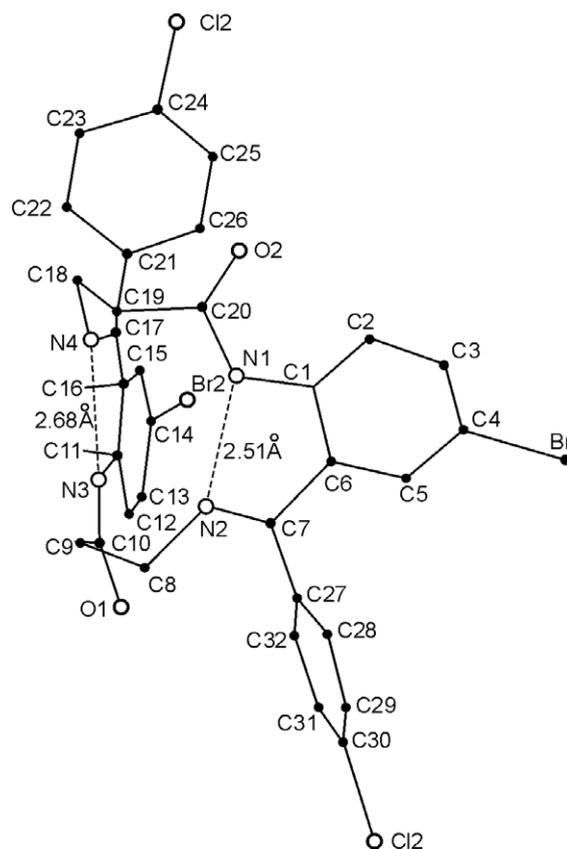
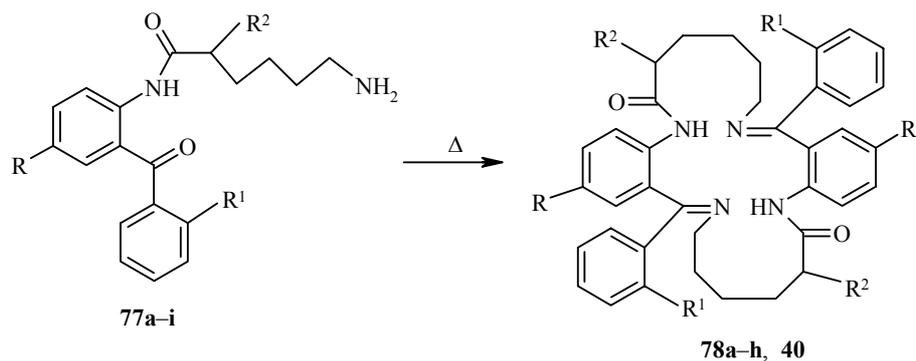


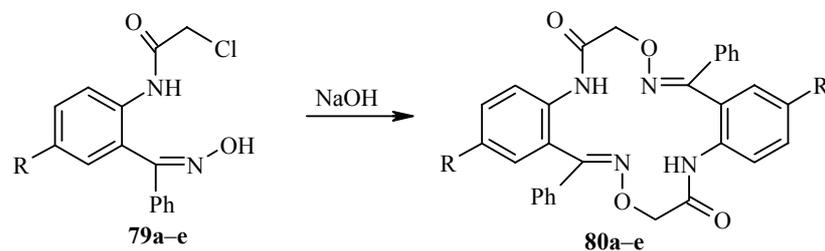
Рис. 1. Структура соединения **73f**

Циклоконденсацией 5-замещенных 2-(ε-аминокапроил)амидобензофенонов **77a-i** в условиях, аналогичных приведенным выше, был осуществлен синтез ряда 22-членных дибензотетразамакрогетероциклов **78a-h**, **40** [84, 85]. Метилирование соединений **78a** и **40** описано в работе [59]. Были получены масс-спектры макроциклов **78a-c**, **40** [86].



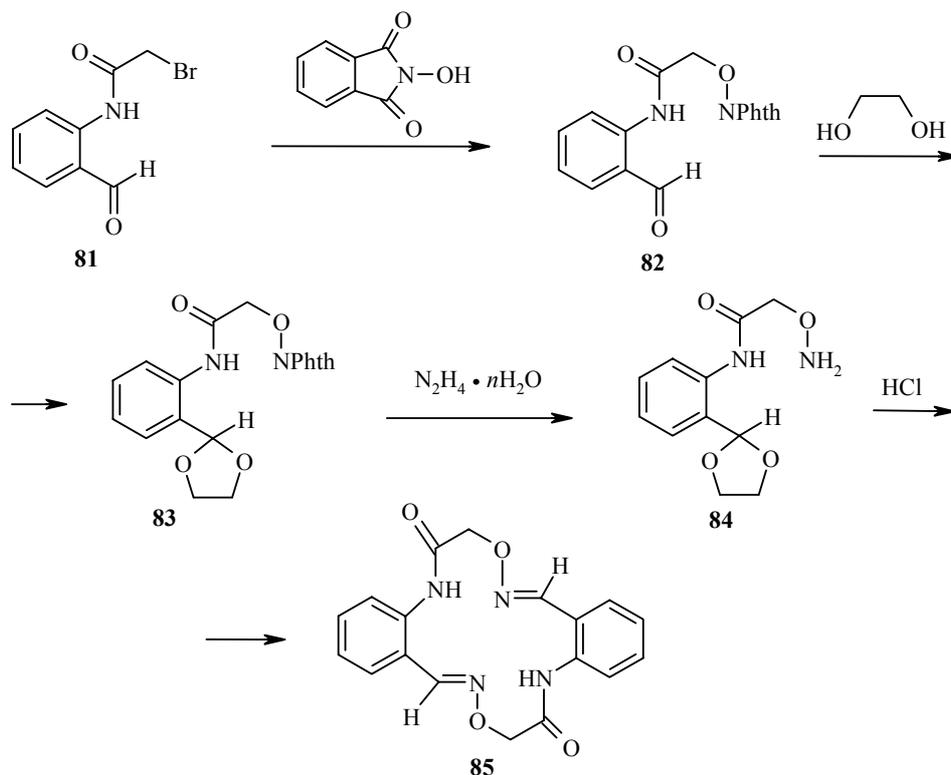
77, 78 a R = Br, R¹ = R² = H; **b** R = NO₂, R¹ = R² = H; **c** R = Me, R¹ = R² = H;
d R = Me, R¹ = H, R² = NHTs; **e** R = Cl, R¹ = H, R² = NHTs; **f** R = Br, R¹ = H, R² = NHTs;
g R = Br, R¹ = Cl, R² = NHTs; **h** R = NO₂, R¹ = H, R² = NHTs; **77 i, 40** R = Cl, R¹ = R² = H

Еще одним важным методом синтеза макроциклов, содержащих амидную и азотиновую связи, является О-алкилирование *син*-изомеров оксимов 5-замещенных 2-хлорацетамидобензофенонов **79a–e** [87, 88].

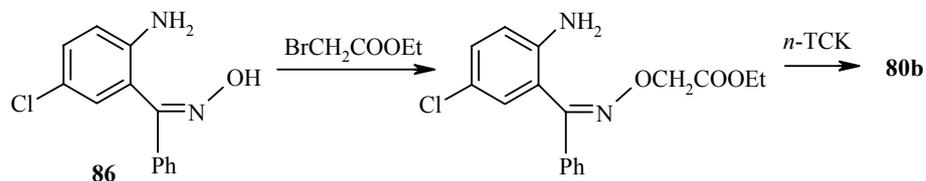


a R = H, **b** R = Cl, **c** R = Br, **d** R = Me, **e** R = NO₂

Альтернативным методом синтеза макрогетероциклов типа **80a–e** является схема, предложенная в работе [89]. Взаимодействием 2-бром-2'-формилацетанилида **81** с N-гидроксифталимидом было получено соответствующее N-гидроксифталимидное производное **82**, обработка которого этиленгликолем в присутствии *n*-толуолсульфокислоты приводила к образованию 2'-(1,3-диоксолан-2-ил)-2-фталимидоксиацетанилида **83**. Последний в ходе гидразинолиза превращался в 2-аминокси-2'-(1,3-диоксолан-2-ил)ацетанилид **84**, циклизацией которого в присутствии HCl был получен 16-членный макроцикл **85**.



Макроциклы типа **80a–e** могут быть также получены в соответствии со схемой, описанной в работе [87]. С целью доказательства структуры полученного макроцикла **80b** был осуществлен его синтез из *син*-изомера оксима 2-амино-5-хлорбензофенона (**86**).



Химические свойства гетероциклов **80c,d** описаны нами в работе [90], кристаллическая и молекулярная структура соединения включения макроцикла **80c** с бензолом – в [91] (рис. 2).

Мы установили, что обработка *анти*-изомеров оксимов 5-замещенных 2-(β-хлорпропиониламино)бензофенонов **87a–c** эквимолярным количеством NaOH приводит к образованию 18-членных макроциклов **88a–c** [92, 93].

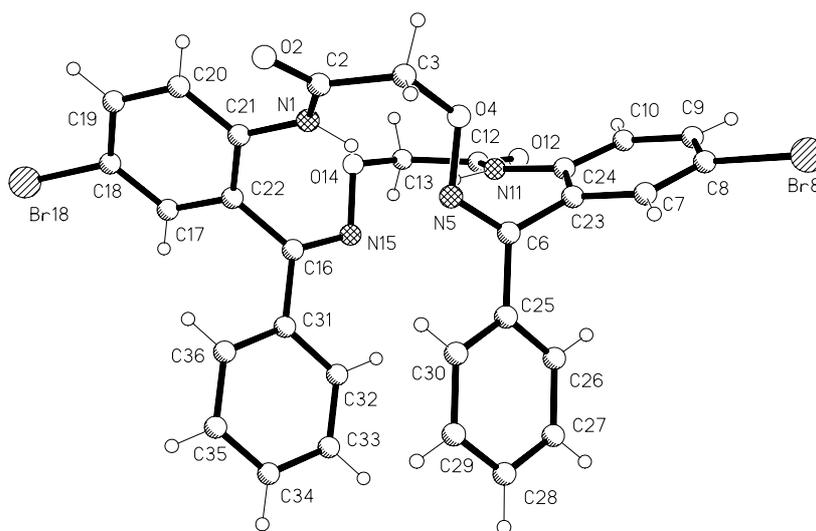
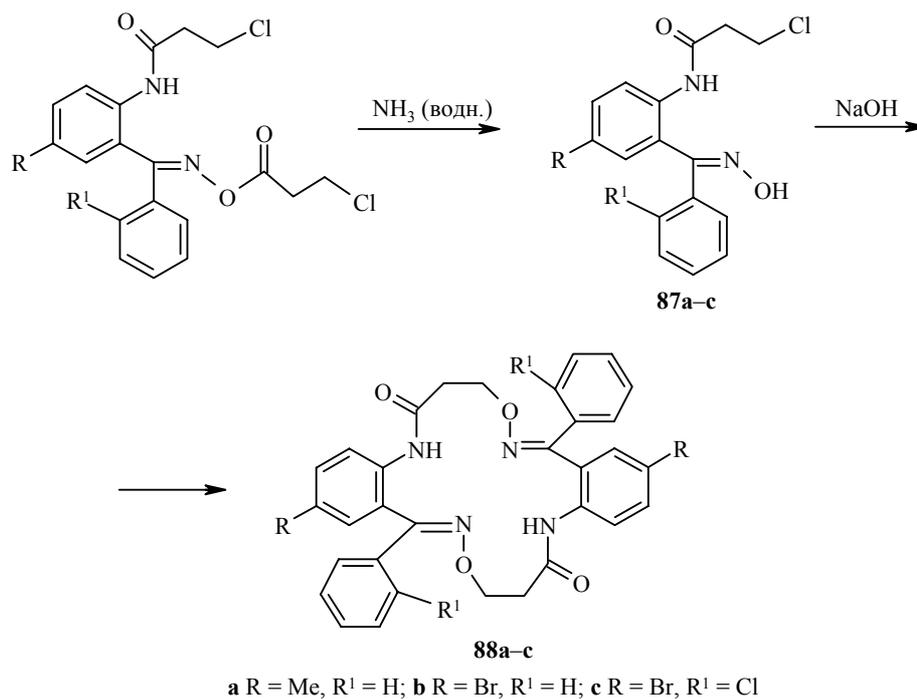


Рис. 2. Структура соединения **80c**



Проведено сравнительное изучение фрагментации под действием электронного удара 16- и 18-членных дибензотетраазамакрогетероциклов типа **80a-e** и **88a-c** [94]. Строение одного представителя ряда 18-членных макрогетероциклов **88c** подтверждено данными РСА (рис. 3) [95].

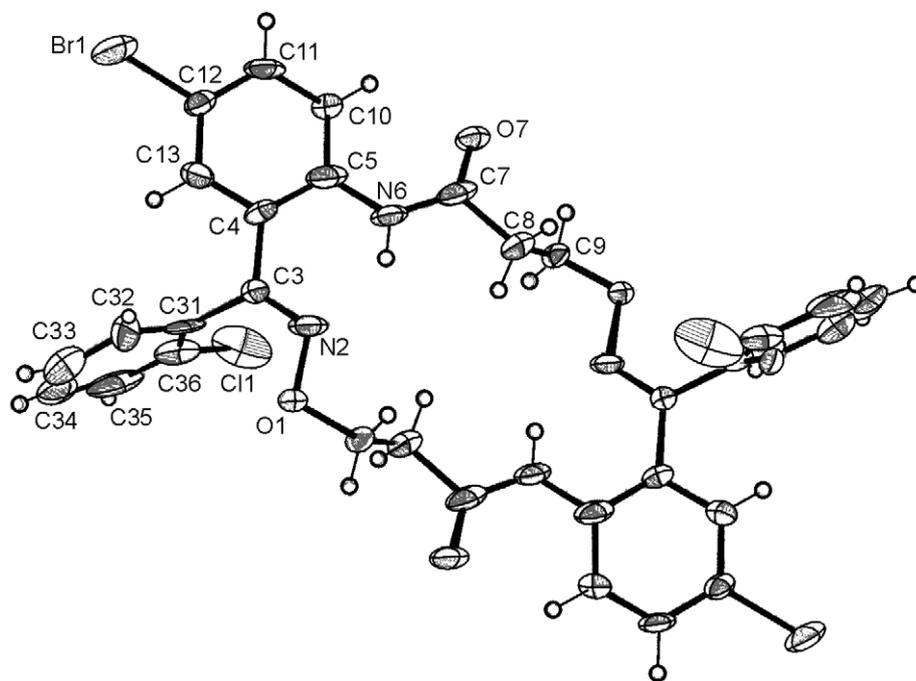
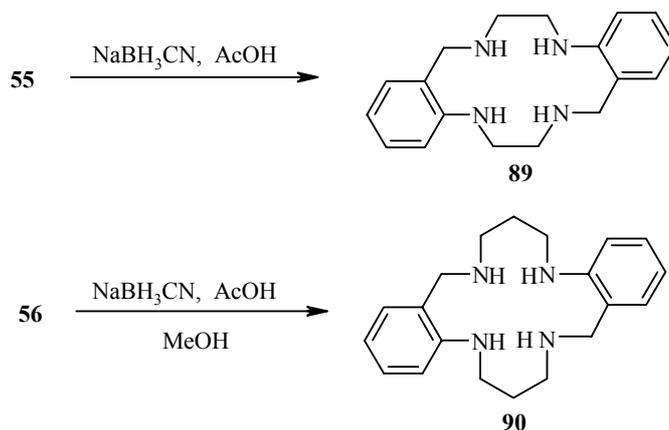


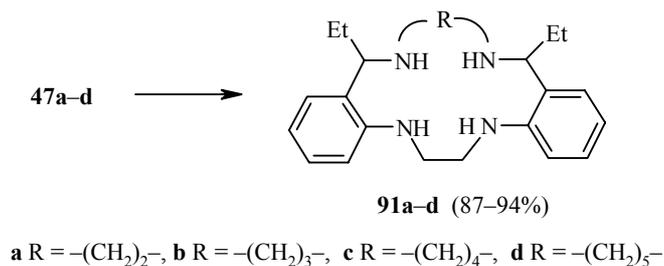
Рис. 3. Структура соединения **88c**

1.5. Дибензотетраазацicloалканы

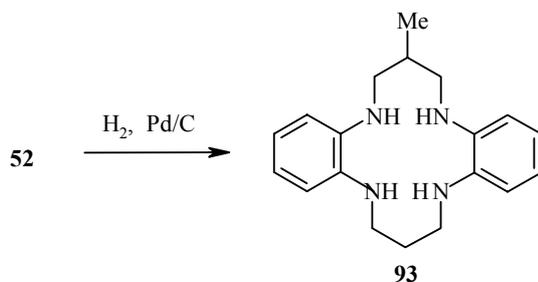
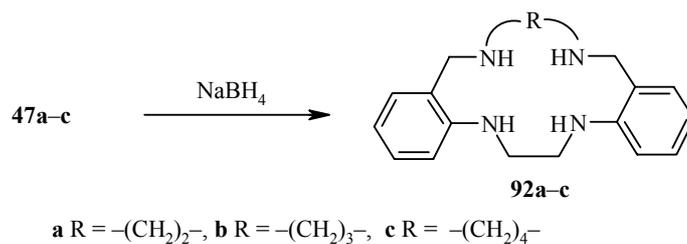
Для синтеза дибензотетраазацicloалканов используются, в основном, две группы методов: восстановление соответствующих имино- и амидо-дибензотетраазамакрогетероциклов, а также взаимодействие диаминов с дигалидами. Так, восстановлением соединения **55** [70] был получен макроцикл **89**, в то время как восстановление его 16-членного аналога **56** приводит к образованию циклического тетрамина **90** [72].



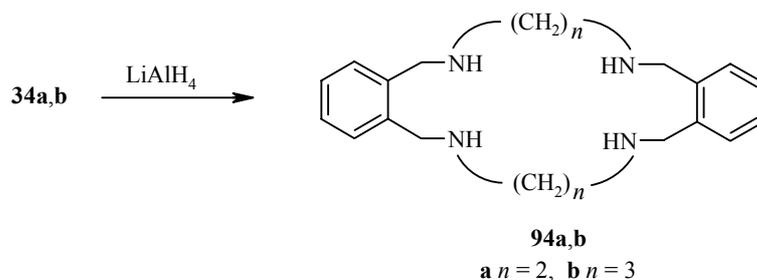
Стереоселективное С-алкилирование дииминных макроциклов описано в работе [96]. Было показано, что диимины типа **47a-d**, синтез которых описан в работе [68], могут образовывать нейтральные магниевые комплексы при реакции с 2 моль EtMgBr . Использование избытка реактива Гриньяра приводит к С-алкилированию иминных групп, что в результате, после гидролиза, позволяет получить диэтилзамещенные тетраамины **91a-d**.



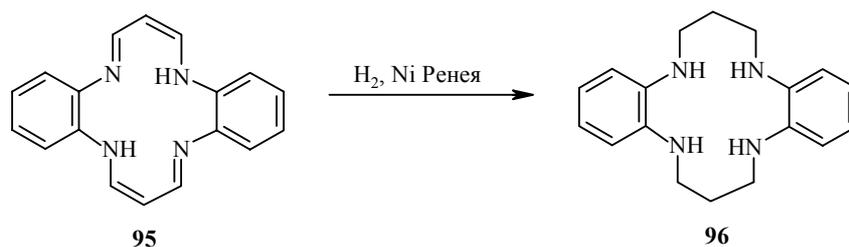
Описан также синтез макроциклических тетрааминов **92a-c** и **93** восстановлением соответствующих дииминных предшественников **47a-c** и **52** [97].



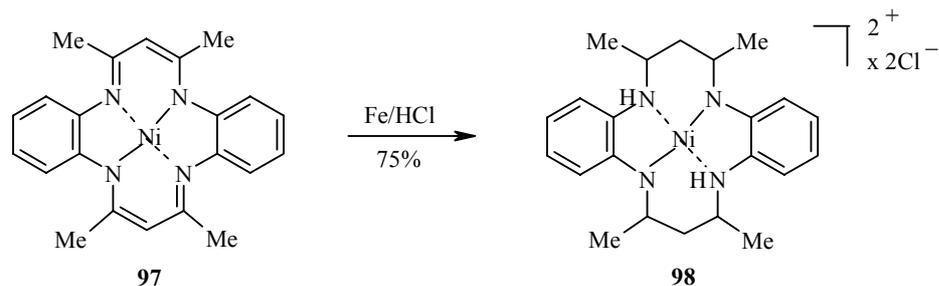
Восстановлением соединений **34a,b** $LiAlH_4$ получены макроциклы **94a,b** [50].



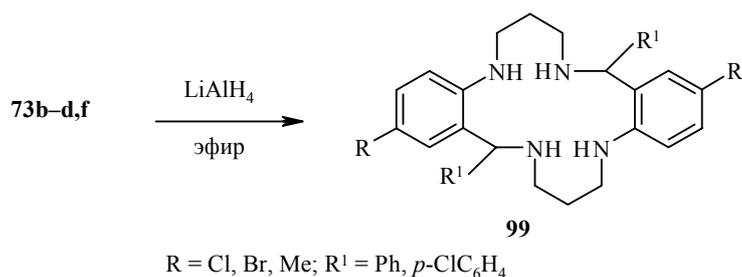
Гидрирование дибензотетраза[14]аннулена **95** водородом на никеле Ренея позволило получить дибензоцикл **96** с выходом 34 [98] и 74% [99].



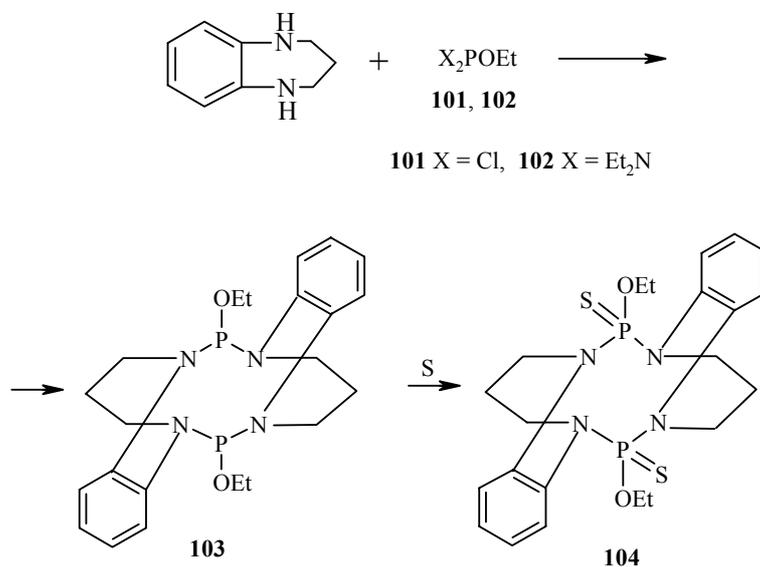
Синтез N',N'',N''',N''''-тетраметильного производного соединения **96** описан в работе [100]. Восстановлением никелевого комплекса $[Ni(Me_4Bzo_2taa)]$ (**97**) было синтезировано соединение $[Ni(Me_4Bzo_2[14]aneN_4)]Cl_2$ (**98**) [101].



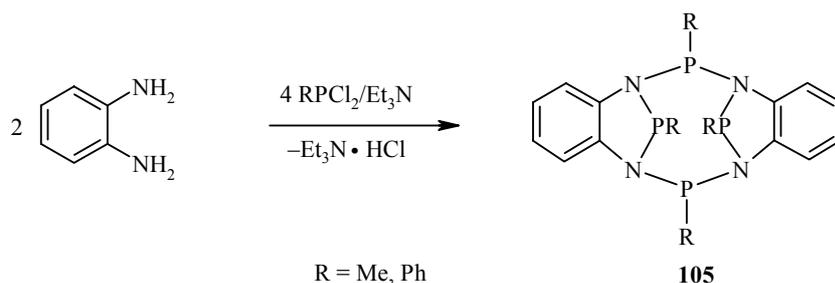
Макроциклы **99** получены восстановлением соединений **73b–d,f** [83].



Фосфорилирование 2,3-бензо-1,4-дизаациклогептана **100** дихлорангидридом **101** или тетраэтилдиамидом **102** этилфосфористой кислоты приводило к образованию димерного соединения **103**. Сульфуризация этого димера протекает в мягких условиях при 40–50 °С в растворе бензола с образованием макроцикла **104** [102].

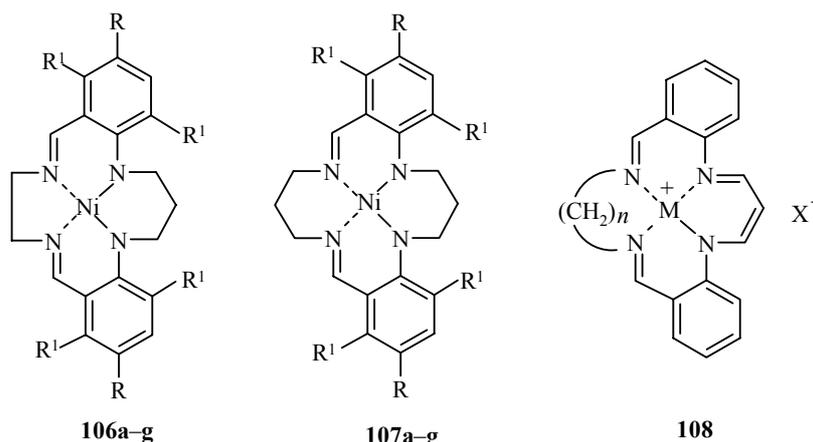


Взаимодействием *o*-фенилендиамина с RPCl₂ (R = Me, Ph) в присутствии Et₃N был получен макроцикл **105** [103].



2. Комплексообразующая способность и возможности практического применения дибензотетраазамакрогетероциклов

Комплексы дибензотетраазамакрогетероциклов могут быть получены как непосредственно в ходе их синтеза (темплатный метод), так и взаимодействием лиганда с солями различных металлов в растворе. Так, темплатный метод был использован для получения комплексов макроциклов **43**, **44**, **46**, **57a–c**, **68–72**, а также комплексов типа **106a–g**, **107a–g**, **108** [62, 63].

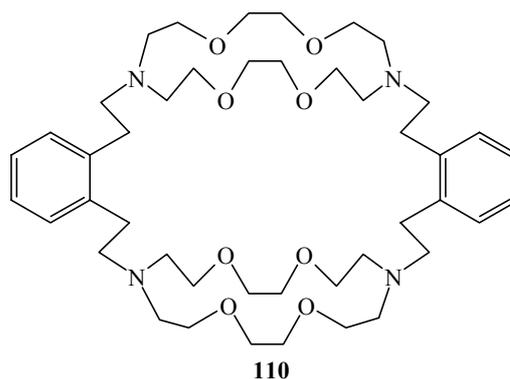
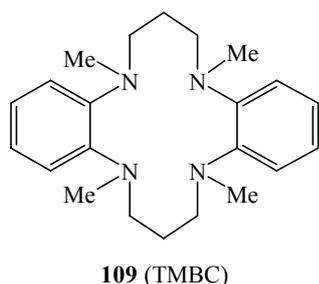


106, **107 a** R = R¹ = H; **b** R = Br, R¹ = H; **c** R = OMe, R¹ = H; **d** R = Cl, R¹ = H;
e R = Me, R¹ = H; **f** R = F, R¹ = H; **g** R = H, R¹ = Cl; **108** n = 2, 3; M = Ni, Cu;
X = Cl, Br, I, ClO₄

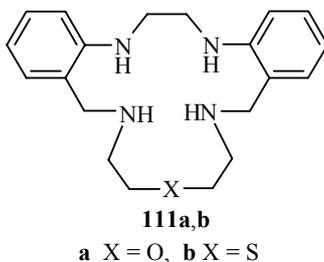
Примеры получения комплексов макроциклов взаимодействием соли металла с лигандом приведены ниже.

Реакцией азакриптана **5** [36] с солями Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) легко могут быть получены соответствующие моноядерные инклюзивные комплексы, в которых ион металла может находиться как в полости макроцикла, так и вне полости в зависимости от природы противоиона. Изучена комплексообразующая способность макроциклов **13**, **14** и **41** с рядом катионов (Mg²⁺, Li⁺, Na⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, K⁺, Ba²⁺, NH₄⁺, Cs⁺) [104]. Исследовано взаимодействие солей Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) с макроциклами **22**, **23**, потенциометрически определены

значения констант устойчивости образующихся комплексов [105, 106]. В работе [69] описано получение Cu(II), Co(II), Ni(II) комплексов макроциклов **52**, **53**. Строение комплекса $[\text{NiL}][\text{ClO}_4]$, где $L = \mathbf{52}$, подтверждено данными РСА. Взаимодействием макроцикла **109** (TMBC) [100] с солями Cu(II) и Ni(II) в кипящем EtOH получены соответствующие комплексы $\text{Cu}(\text{TMBC})(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{TMBC})(\text{N}_3)(\text{ClO}_4)$, $\text{Cu}(\text{TMBC})\text{Br}(\text{ClO}_4)$, $\text{Cu}(\text{TMBC})\text{I}(\text{ClO}_4)$, $\text{Cu}(\text{TMBC})(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{TMBC})(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{TMBC})\text{Br}_2$, $\text{Ni}(\text{TMBC})(\text{NO}_3)_2$. Приведены данные РСА для $\text{Cu}(\text{TMBC})(\text{N}_3)(\text{ClO}_4)$ и $\text{Cu}(\text{TMBC})(\text{ClO}_4)_2$. Кинетика образования Ni(II) и Cu(II) комплексов макроциклов **96** и **109** исследована в работе [107].



Определено значение константы устойчивости Rb(I) комплекса макротрицикла **110** [108]. Реакцией макроцикла **46** с CrCl_3 в присутствии Et_3N в бензоле получен соответствующий моноядерный комплекс, для которого был выполнен РСА [109]. В работе [110] сообщается об образовании Cu(II) комплексов состава 1:1 макроциклов **111a,b**. Структура макроцикла **111b** и его Cu(II) комплекса подтверждена данными РСА.



Синтез, а также данные РСА для Ni(II) комплексов макроциклов **92a** и **93** описаны в работах [111, 112], Zn(II) комплекса макроцикла **92b** – в [113], Cu(II) комплекса макроцикла **90** – в [72], Ni(II) комплекса макроцикла **55** – в [114]. Потенциометрическим методом определены константы устойчивости для 1:1 Zn(II) и Cd(II) комплексов макроциклов **91b** и **92a–c**, **93** [97, 115], Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pb(II) комплексов макроциклов **89**, **90** [114]. Образованию Cu(II), Ni(II) комплексов макроциклов **73b–d,g** посвящены работы [83, 116], Co(II) комплексов соединений **73b–d,g** – [59]; Ni(II), Co(II) комплексов 22-членных макроциклов **78a–h**, **40** – [59, 85]. Спектральнолюминесцентные свойства ионов лантанидов (Eu^{3+} ,

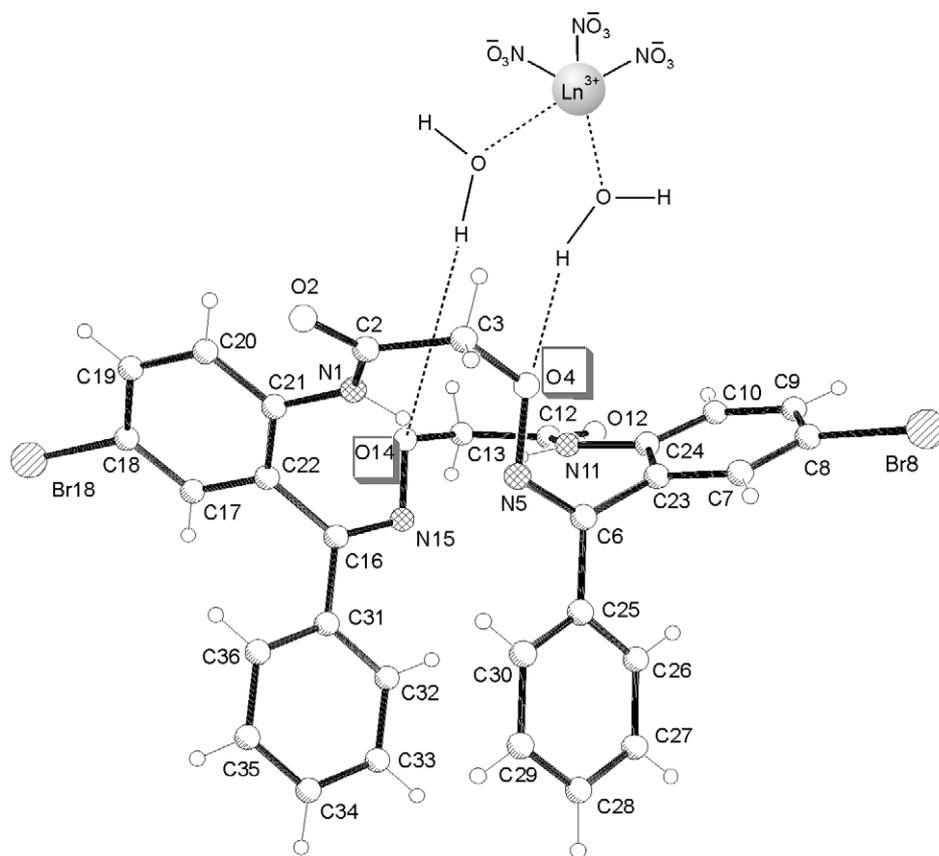


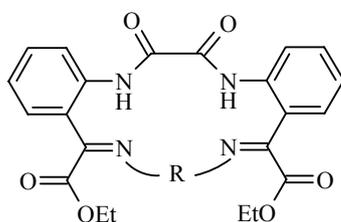
Рис. 4. Модель структуры Ln(III) комплексов макроциклов **80b–d**
($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$)

Yb^{3+}) в комплексах с макроциклами **80b–d**, а также с соединениями **88a–c** обсуждаются в работах [117, 118]. Предложена модель структур [117] образующихся Ln(III) комплексов для макроциклов **80b–d** (по аналогии с описанным [119, 120]) (рис. 4). Данные РСА для комплекса **57a** приведены в работе [121]. Комплексообразование Hg(II) с макроциклом **29**, азааналогом дибензо-18-краун-6, в растворе исследовано методом ЯМР ^1H и ^{13}C [122]. Интересны комплексообразующие свойства макроциклов, содержащих краун-эфирный и тиокарбонгидразонный фрагменты [123].

Дибензотетраазамакрогетероциклы интересны селективностью взаимодействия с ионами постпереходных металлов. В наибольшей степени селективность проявляется в экстракционном варианте взаимодействия металла с дибензотетраазамакрогетероциклами. Вопросам селективной экстракции макроциклами ионов металлов посвящен ряд публикаций. Так, отмечено, что гетероцикл **29** селективно извлекает ртуть из водного раствора в органические растворители [31]. Кроме того, установлено, что макроциклами **4** и **29** при $\text{pH} > 7$ частично или полностью извлекаются металлы Ag, Hg, Co, Cu, Ni, Tl [32]. При исследовании экстракции соединением **6** всех щелочноземельных, переходных а также редкоземельных

металлов отмечена высокая степень экстракции для Pb(II) и относительно низкие значения для Dy(III) [40]. Данные об исследовании экстракционной способности макроциклических оснований Шиффа по отношению к переходным металлам (макроциклы **47a,c,d**, **48**), приведены в работах [67, 33, 124] (отмечена очень высокая избирательность макроцикла **47c** по отношению к Cu(II)). Авторы сообщают об использовании комплекса **98** [101] в качестве ионофора в полимерной матрице Ni(II)-селективного сенсора (сенсор успешно используется как индикаторный электрод при потенциометрическом титровании Ni(II)). Аналогично, 5,7,12,14-тетраметилдibenzo[*b,i*]-1,4,8,11-тетраазаацетотетрадекан может быть использован в качестве электроактивного материала для мембранного электрода для определения Cu(II) [125]. Представляет значительный интерес изучение комплексообразования рецепторов типа **38a-e**. Так, для соединений этого ряда было исследовано комплексообразование с катионами щелочных металлов (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) и с катионами аммониевых солей (NH₄⁺, MeNH₃⁺, *t*-BuNH₃⁺), а также с алифатическими и ароматическими диаммониевыми катионами (⁺H₃N(CH₂)_{*n*}NH₃⁺, *n* = 3–9; *o*-, *p*-фенилендиаммоний, и т. д.) [52, 54]. Отмечено сильное связывание дигидроксибензолов (гидрохинона, пирокатехина и резорцина) рецепторами типа **38e** [126]. Комплексообразование рецепторов на основе гликольурилы описано также в работах [55, 56, 58]. Сведения о синтезе, механизме связывания, самосборке супрамолекулярных объектов на основе гликольурилы обобщены в работе [127].

Следует отметить успехи китайских ученых, исследования которых в области супрамолекулярных полиядерных комплексов дибензотетраазамакрогетероциклов, содержащих амидный и азометиновый фрагменты, можно рассматривать как логическое продолжение работ Дэвида Блэка. В данных работах моноядерные комплексы типа **68–70** рассматриваются в качестве лигандов для создания на их основе более сложных супрамолекулярных систем, изучение магнитных свойств которых представляет значительный интерес (дизайн новых магнитных материалов). Так, в работе [128] сообщается о синтезе первого комплекса, содержащего макроциклические оксамидо- и (μ-1,1 и μ-1,3)азидомостики [Cu(L)Mn(N₃)₂]_{*n*} (H₂L = 2,3-диоксо-5,6:15,16-дibenzo-1,4,8,13-тетраазаацетопентадека-7,13-диен). Синтез комплекса был выполнен в соответствии с вышеизложенным принципом "комплекс как лиганд". Множество примеров успешной реализации данного подхода приведено ниже. Так, на основе моноядерных Cu(II) комплексов макроциклических оксамидов **112a-c**, получаемых



112a-c

a R = (CH₂)₂, **b** R = (CH₂)₃, **c** R = CH(Me)CH₂

по методу [129], были синтезированы: тетраядерные комплексы – $[(\text{CuL})_3\text{Mn}](\text{ClO}_4)_2$ ($L = \mathbf{112a,c}$) [130], $[(\text{CuL})_3\text{Co}](\text{ClO}_4)_2$ ($L = \mathbf{112a-c}$) [34], $[(\text{CuL})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($L = \mathbf{112a-c}$) [131], $[(\text{CuL})_3\text{Ni}](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($L = \mathbf{112a-c}$) [132], $[(\text{CuL})_3\text{Cr}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($L = \mathbf{112a-c}$) [133]; биядерные комплексы – $[\text{Cu}(L)\text{M}(L_1)_n](\text{ClO}_4)_2$ ($L = \mathbf{112a,b}$, $L_1 = 1,10$ -фенантролин и 2,2'-бипиридин, $n = 1-2$, $M = \text{Cu(II)}$, Ni(II) , Mn(II)) [134], $[\text{Cu}(L)\text{Ni}(L_1)\text{NCS}]\text{ClO}_4$ ($L = \mathbf{112a-c}$, $L_1 = \text{N,N,N',N',N''}$ -пентаметилдиэтилентриамин) [135], $[\text{Cu}(L)\text{Ni}(L_1)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($L = \mathbf{112a,c}$, $L_1 = \text{рац-5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан}$) [136].

Использование Ni(II) комплексов макроциклов **112a-c** в качестве исходных структурных элементов позволило получить: биядерный комплекс $[\text{Ag}(\text{NiL})(\text{EtOH})(\text{NO}_3)] \cdot \text{EtOH}$ ($L = \mathbf{112c}$) [137], триядерные комплексы – $[\text{Cu}(\text{NiL})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($L = \mathbf{112a}$) [138], $[\text{Mn}(\text{NiL})_2(\text{EtOH})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($L = \mathbf{112a}$) [139]. Синтез триядерного комплекса $[\text{Co}(\text{NiL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($L = \text{диэтил-5,6,7,8,16,17-гексагидро-6,7-диокса-16H-добензо}[e,n][1,4,8,12]$ -тетраазациклопентадецин-13,19-дикарбоксилат) описан в работе [140], триядерного комплекса $[\text{Co}(\text{NiL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ ($\text{NiL} = \mathbf{69}$, $R = \text{OMe}$) – в [141].

На основе комплекса **68** ($M = \text{Cu(II)}$, $n = 3$) были синтезированы: тетраядерный комплекс $[\text{Mn}(\text{CuL})_3](\text{ClO}_4)_2$ [142], тетрамерный и пентамерный комплексы $[\text{Cr}(\text{CuL}(\text{MeCN}))(\text{CuL}(\text{ClO}_4))_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{MeCN}$ и $[(\text{H}_2\text{O})\text{Gd}(\text{CuL})(\text{CuL}(\text{MeOH}))(\text{CuL}(\text{ClO}_4))_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [143], пентаядерные комплексы $[(\text{CuL})_3(\text{CuL}(\text{EtOH}))\text{La}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ [144] и $[(\text{CuL})_3\{\text{CuL}(\text{EtOH})\}\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$, $[(\text{CuL})_3\{\text{CuL}(\text{EtOH})\}\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [145], а также поляядерный комплекс $\{[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})](\text{CuL})\text{Mn}(\text{IM-2Py})\} \{[\text{CuL}(\text{MeOH})](\text{CuL})\text{Mn}(\text{IM-2Py})\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{MeOH}$ [146].

3. Биологическая активность дибензотетраазамакрогетероциклов и их комплексов

С целью поиска новых физиологически активных соединений изучены психотропные свойства макроциклов **73a-g** [83]. Установлено, что все соединения **73a-g** в дозах 1.85–3.20 мг/кг обладают выраженным противосудорожным действием по тесту антагонизма с коразолом, а также защищают животных от тоникоэкстензорных судорог, вызываемых нанесением максимального электрошока (31–100 мг/кг). Наиболее выраженным противосудорожным действием обладало соединение **73b**. Отмечается, что все соединения **73a-g** обладают низкой токсичностью. Установлено, что макроциклы **78d-h** [85] в эксперименте на мышах снижают агрессивность животных по сравнению с контролем на 77% в дозах 25–50 мг/кг. Противосудорожное действие соединений **78d-h** (тест антагонизма с коразолом) проявляется в дозах 25–50 мг/кг, миорелаксанта́ный эффект отсутствует. Все макроциклы **78d-h** не защищают мышей от судорог,

вызванных электрошоком. Исследования свойств макроциклов **80c,d** [88] по тесту антагонизма с коразолом показало, что эти соединения имеют невысокую психотропную активность и в дозах 50 мг/кг на 30% защищают мышей от судорог, вызываемых коразолом. Также установлено, что макроцикл **80c** проявляет антиагрегационную активность IC_{50} 1.10^{-4} моль/л, что в 10 раз превышает таковую для ацетилсалициловой кислоты, широко используемой в медицинской практике в качестве антитромботического средства. Описанные выше [50] макроциклы **94a,b** с $SnCl_2$ дают окрашенные комплексы типа $[Sn(N_4L)Cl_2]$ ($N_4L = 94a,b$). Полученные таким образом комплексы проявляют антибактериальную активность (*Pseudomonas phaseolicola* (-), *Escherichia coli* (-)), а также обладают противогрибковым действием, причем металлохелаты более активны нежели тетраазамакроциклы. Отмечено, что моноядерный комплекс макроцикла **33** типа $[Sn(N_4L)Cl_2]$, где $N_4L = 33$, проявляет антимикробную активность [49].

* * *

Подводя краткий итог вышесказанному, можно предположить, что дальнейшие исследования в области дибензотетраазамакрогетероциклов, очевидно, будут тесно связаны с использованием принципа "синтетические макроциклы, как структурные элементы супрамолекулярных систем" (молекулярных клеток, цепей, квадратов, дендримеров, сэндвичевых структур). Такой подход в настоящее время прослеживается в цитированных выше работах китайских исследователей, а также в публикациях [147–153] и многих других.

Авторы выражают признательность др. Леонарду Линдой (Leonard Lindou) и др. Дэвиду Блэку (David Black) за помощь в подготовке данного обзора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. А. Золотов, В. П. Ионов, В. А. Бодня, Г. А. Ларикова, Н. В. Низьева, Г. Е. Власова, Е. В. Рыбакова, *Журн. аналит. химии*, **37**, 1543 (1982).
2. Н. В. Низьева, В. П. Ионов, И. В. Плетнев, Д. М. Кумина, В. М. Островская, И. А. Дьяконова, Ю. А. Золотов, *ДАН*, **274**, 611 (1984).
3. Н. В. Исакова, Ю. А. Золотов, В. П. Ионов, *Журн. аналит. химии.*, **44**, 1045 (1989).
4. M. Botta, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 399 (2000).
5. R. Hovland, C. Glodard, A. J. Aasen, J. Klaveness, *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 644 (2003).
6. R. Hovland, A. J. Aasen, J. Klaveness, *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 1707 (2003).
7. L. Burai, R. Scopelliti, E. Toth, *Chem. Commun.*, 2366 (2002).
8. L. V. Elst, M. Port, I. Raynal, C. Simonot, R. N. Muller, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2495 (2003).
9. L. Nezbedova, M. Hesse, K. Drandarov, C. Werner, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 4139 (2001).
10. S. Shinoda, T. Nishimura, M. Tadokoro, H. Tsukube, *J. Org. Chem.*, **66**, 6104 (2001).
11. M. E. Padilla-Tosta, J. M. Lloris, R. Martinez-Manez, A. Benito, J. Soto, T. Pardo, M. A. Miranda, M. D. Marcos, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 741 (2000).
12. В. Н. Голубев, А. Д. Гуцол, А. В. Богатский, Н. Г. Лукьяненко, Т. И. Кириченко, Ю. А. Попков, В. А. Шапкин, *ДАН*, **271**, 642 (1983).
13. В. Н. Голубев, А. Д. Гуцол, *Электрохимия*, **19**, 1588 (1983).

14. K. Hu, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley, K. E. Krakowiak, N. Wu, M. L. Lee, *J. Heterocycl. Chem.*, **36**, 381 (1999).
15. N. Ishikawa, Y. Kaizu, *Coord. Chem. Rev.*, **226**, 93 (2002).
16. N. Kobayashi, *Coord. Chem. Rev.*, **227**, 129 (2002).
17. I. Lukes, J. Kotek, P. Vojtisek, P. Hermann, *Coord. Chem. Rev.*, **216–217**, 287 (2001).
18. F. Denat, S. Brandes, R. Guillard, *Synlett*, 561 (2000).
19. Н. Г. Лукьяненко, *Укр. хим. журн.*, **65**, № 9, 17 (1999).
20. А. Б. Соловьева, С. Ф. Тимашев, *Успехи химии*, **72**, 1081 (2003).
21. В. Ю. Павлов, Г. В. Пономарёв, *ХТС*, 483 (2004).
22. А. Ю. Цивадзе, *Успехи химии*, **73**, 6 (2004).
23. E. Kimura, T. Koike, *Chem. Commun.*, 1495 (1998).
24. D. Parker, R. S. Dickins, H. Puschmann, C. Crossland, J. A. K. Howard, *Chem. Rev.*, **102**, 1977 (2002).
25. К. Б. Яцимирский, А. Г. Кольчинский, В. В. Павлищук, Г. Г. Таланова, *Синтез макроциклических соединений*, Наук. думка, Киев, 1987.
26. К. Б. Яцимирский, Я. Д. Лампека, *Физикохимия комплексов металлов*, Наук. думка, Киев, 1985.
27. P. Mountford, *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 105 (1998).
28. P. Mountford, *Chem. Commun.*, 2127 (1997).
29. F. A. Cotton, J. Czuchajowska, *Polyhedron*, **9**, 2553 (1990).
30. A. J. Atkins, D. Black, A. J. Blake, A. Marin-Becerra, S. Parsons, L. Ruiz-Ramirez, M. Schroder, *Chem. Commun.*, 457 (1996).
31. М. К. Беклемишев, А. А. Формановский, Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов, *Журн. неорг. химии*, **31**, 2617 (1986).
32. М. К. Беклемишев, Л. И. Городилова, Н. И. Шевцов, Л. М. Кардиваренко, Н. М. Кузьмин, *Журн. аналит. химии*, **44**, 1058 (1989).
33. Ю. А. Золотов, В. П. Ионов, Н. В. Низьева, А. А. Формановский, *ДАН*, **277**, 1145 (1984).
34. E.-Q. Gao, G.-M. Yang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *Polish J. Chem.*, **74**, 867 (2000).
35. S. A. G. Hogberg, D. J. Cram, *J. Org. Chem.*, **40**, 151 (1975).
36. P. Mukhopadhyay, B. Sarkar, P. K. Bharadwaj, K. Naettinen, K. Rissanen, *Inorg. Chem.*, **42**, 4955 (2003).
37. M. Kawaguchi, J. Ohashi, Y. Kawakami, Y. Yamamoto, J. Oda, *Synthesis*, 701 (1985).
38. M. Ecke, M. Muhlstadt, K. Hollmann, *J. Prakt. Chem.*, **336**, 172 (1994).
39. M. M. Htay, O. Meth-Cohn, *Tetrahedron Lett.*, **17**, 79 (1976).
40. S. H. Hausner, *PhD thesis*, Cincinnati, 2001.
41. J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, H. An, R. M. Izatt, *J. Heterocycl. Chem.*, **27**, 2113 (1990).
42. V. N. Pastushok, J. S. Bradshaw, A. V. Bordunov, R. M. Izatt, *J. Org. Chem.*, **61**, 6888 (1996).
43. L. F. Lindoy, S. Mahendran, K. E. Krakowiak, H. An, J. S. Bradshaw, *J. Heterocycl. Chem.*, **29**, 141 (1992).
44. C. A. Davis, P. A. Duckworth, L. F. Lindoy, W. E. Moody, *Aust. J. Chem.*, **48**, 1819 (1995).
45. J. Jurczak, in *Abstracts of Ukrainian-Polish-Moldavian Symposium on Supramolecular Chemistry*, Kyiv, Ukraine, 2003, p. 34.
46. А. А. Формановский, И. В. Михура, С. А. Соколовский, А. С. Мураховская, П. Б. Терентьев, П. А. Шарбатьян, *ХТС*, 1128 (1988).
47. М. Г. Воронков, В. И. Кнутов, М. К. Бутин, *ХТС*, 273 (1992).
48. М. Г. Воронков, В. И. Кнутов, О. Н. Шевко, М. К. Бутин, *ХТС*, 130 (1993).
49. A. Chaudhary, R. V. Singh, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Related Elements*, **178**, 603 (2003).
50. A. Chaudhary, R. Swaroop, R. Singh, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, **47**, 203 (2002).
51. C. H. Gaozza, H. Grinberg, S. Lamdan, *J. Heterocycl. Chem.*, **9**, 883 (1972).
52. J. W. H. Smeets, R. P. Sijbesma, L. Dalen, A. L. Spek, W. J. J. Smeets, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.*, **54**, 3710 (1989).

53. J. W. H. Smeets, R. P. Sijbesma, F. G. M. Niele, A. L. Spek, W. J. J. Smeets, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 928 (1987).
54. J. W. H. Smeets, L. Dalen, V. E. M. Kaats-Richter, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.*, **55**, 454 (1990).
55. V. N. Pastushok, T. Yu. Bogaschenko, N. G. Lukyanenko, in *Abstracts of Ukrainian-Polish-Moldavian Symposium on Supramolecular Chemistry*, Kyiv, Ukraine, 2003, p. 176.
56. J. A. A. W. Elemans, R. Gelder, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.*, 1553 (1998).
57. J. A. A. W. Elemans, R. R. J. Slangen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.*, **68**, 9040 (2003).
58. F. G. M. Niele, C. F. Martens, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2078 (1989).
59. Л. К. Комогорцева, Дис. канд. хим. наук, Одесса, 1982.
60. D. St. C. Black, P. W. Kortt, *Aust. J. Chem.*, **25**, 281 (1972).
61. D. St. C. Black, M. J. Lane, *Aust. J. Chem.*, **23**, 2039 (1970).
62. D. St. C. Black, D. J. Brockway, G. I. Moss, *Aust. J. Chem.*, **39**, 1231 (1986).
63. D. St. C. Black, A. J. Hartshorn, *Aust. J. Chem.*, **29**, 2271 (1976).
64. D. St. C. Black, N. E. Rothnie, *Aust. J. Chem.*, **36**, 2395 (1983).
65. D. St. C. Black, N. E. Rothnie, *Tetrahedron Lett.*, **19**, 2835 (1978).
66. H. K. Reddy, G. Krishnaiah, Y. Sreenivasulu, *Polyhedron*, **10**, 2785 (1991).
67. T. Matsushita, K. Takaishi, M. Fujiwara, T. Shono, *Polyhedron*, **6**, 289 (1987).
68. P. G. Owston, R. Peters, E. Ramsammy, P. A. Tasker, J. Trotter, *Chem. Commun.*, 1218 (1980).
69. C. W. G. Ansell, M. F. H. Y. J. Chung, M. McPartlin, P. A. Tasker, *Dalton Trans.*, 2113 (1982).
70. J. Bergman, A. Brynolf, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2979 (1989).
71. E. Uhlemann, M. Plath, *Z. Chem.*, **9**, 234 (1969).
72. P. A. Gugger, D. C. R. Hockless, G. F. Swiegers, S. B. Wild, *Inorg. Chem.*, **33**, 5671 (1994).
73. M. Hashimoto, K. Sakata, *J. Heterocycl. Chem.*, **29**, 493 (1992).
74. J. Sundermeyer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Can. J. Chem.*, **67**, 1785 (1989).
75. D. St. C. Black, C. H. B. Vanderzalm, A. J. Hartshorn, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **12**, 657 (1976).
76. D. St. C. Black, G. I. Moss, *Aust. J. Chem.*, **40**, 129 (1987).
77. D. St. C. Black, G. I. Moss, L. C. H. Wong, *Tetrahedron Lett.*, **19**, 2837 (1978).
78. D. St. C. Black, H. Blatt, C. H. B. Vanderzalm, A. J. Liepa, *Aust. J. Chem.*, **36**, 1133 (1983).
79. M. E. Derieg, R. M. Schweining, R. I. Fryer, *J. Org. Chem.*, **34**, 179 (1969).
80. А. В. Богатский, А. В. Бенько, С. А. Андронати, *ДАН УССР, Сер. Б*, 801 (1977).
81. А. А. Dvorkin, Т. І. Malinowsky, Yu. A. Simonov, S. A. Andronati, A. V. Kuzmina, A. S. Yavorsky, *Acta Cryst.*, **41**, 796 (1985).
82. А. А. Дворкин, Ю. А. Симонов, А. В. Кузьмина, С. А. Андронати, А. С. Яворский, Т. И. Малиновский, *ДАН*, **283**, 1188 (1985).
83. А. В. Кузьмина, Дис. канд. хим. наук, Одесса, 1988.
84. А. В. Богатский, Л. К. Комогорцева, С. А. Андронати, *ДАН*, **262**, 1387 (1982).
85. Р. Б. Баджпай, Дис. канд. хим. наук, Одесса, 1986.
86. П. Б. Терентьев, Х. С. Ажан, Ю. Г. Бундель, Л. К. Комогорцева, С. А. Андронати, А. В. Богатский, *ХТС*, 528 (1987).
87. A. Stempel, I. Douvan, E. Reeder, L. H. Sternbach, *J. Org. Chem.*, **32**, 2417 (1967).
88. О. В. Куликов, С. А. Андронати, В. І. Павловський, О. В. Мазепа, Т. А. Кабанова, *Вісник ОНУ*, **5**, № 2, 68 (2000).
89. A. Stempel, I. Douvan, L. H. Sternbach, *J. Org. Chem.*, **33**, 2963 (1968).
90. О. В. Куликов, В. И. Павловский, А. В. Мазепа, С. А. Андронати, *ХТС*, 566 (2003).

91. Ю. А. Симонов, К. Сувинска, В. И. Павловский, О. В. Куликов, Э. В. Ганин, С. А. Андронати, *Допов. НАН України*, **140** (2001).
92. V. I. Pavlovsky, O. V. Kulikov, in *Selected Methods for Synthesis and Modification of Heterocycles*, V. G. Kartsev (Ed.), IBS Press, Moscow, 2002, **1**, p. 542.
93. O. V. Kulikov, V. I. Pavlovsky, A. V. Mazepa, S. A. Andronati, in *Abstracts of International Conference Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles*, Kharkiv, Ukraine, 2003, p. 96.
94. С. А. Андронати, В. И. Павловский, О. В. Куликов, А. В. Мазепа, в кн. *XX Українська конференція з органічної хімії. Тез. доповідей*, Астропринт, Одесса, 2004, с. 261.
95. Yu. A. Simonov, M. Gdaniets, O. V. Kulikov, V. I. Pavlovsky, S. A. Andronati, in *Abstracts of Ukrainian-Polish-Moldavian Symposium on Supramolecular Chemistry*, Kyiv, Ukraine, 2003, p. 155.
96. K. Henrick, P. M. Judd, P. G. Owston, R. Peters, P. A. Tasker, R. W. Turner, *Chem. Commun.*, 1253 (1983).
97. 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, *Dalton Trans.*, 3435 (1990).
98. H. Hiller, P. Dimroth, H. Pfitzner, *Liebigs Ann. Chem.*, **717**, 137 (1968).
99. K. Sakata, S. Wada, N. Sato, M. Kurisu, M. Hashimoto, Ya. Kato, *Inorg. Chim. Acta*, **119**, 111 (1986).
100. D. D. Klaehn, H. Paulus, R. Grewe, H. Elias, *Inorg. Chem.*, **23**, 483 (1984).
101. V. K. Gupta, R. Prasad, A. Kumar, *Sensors*, **2**, 384 (2002).
102. Э. Е. Нифантьев, А. И. Завалишина, Е. И. Смирнова, В. Ф. Филимонов, *Журн. общ. химии*, **55**, 2806 (1985).
103. J. M. Barendt, E. G. Bent, S. M. Young, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *Inorg. Chem.*, **30**, 325 (1991).
104. M. M. Htay, O. Meth-Cohn, *Tetrahedron Lett.*, **17**, 469 (1976).
105. C. A. Davis, P. A. Duckworth, A. J. Leong, L. F. Lindoy, A. Bashall, M. McPartlin, *Inorg. Chim. Acta*, **273**, 372 (1998).
106. C. A. Davis, A. J. Leong, L. F. Lindoy, J. Kim, S. Lee, *Aust. J. Chem.*, **51**, 189 (1998).
107. J. R. Roper, H. Elias, *Inorg. Chem.*, **31**, 1210 (1992).
108. F. Fages, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, J.-M. Lehn, Y. Barrans, P. Marsau, M. Meyer, A.-M. Albrecht-Gary, *J. Org. Chem.*, **59**, 5264 (1994).
109. A. F. Cotton, J. Czuchajowska, L. R. Falvello, X. Feng, *Inorg. Chim. Acta*, **172**, 135 (1990).
110. K. R. Adam, D. Baldwin, P. A. Duckworth, A. J. Leong, L. F. Lindoy, M. McPartlin, P. A. Tasker, *Chem. Commun.*, 1124 (1987).
111. K. R. Adam, M. Antolovich, L. G. Brigden, A. J. Leong, L. F. Lindoy, P. J. Baillie, D. K. Uppal, M. McPartlin, B. Shah, D. Proserpio, L. Fabbriizzi, P. A. Tasker, *Dalton Trans.*, 2493 (1991).
112. K. Henrick, L. F. Lindoy, M. McPartlin, P. A. Tasker, M. P. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1641 (1984).
113. C. W. G. Ansell, K. P. Dancey, M. McPartlin, P. A. Tasker, L. F. Lindoy, *Dalton Trans.*, 1789 (1983).
114. A. J. Leong, L. F. Lindoy, D. C. R. Hockless, G. F. Swiegers, S. B. Wild, *Inorg. Chim. Acta*, **246**, 371 (1996).
115. K. R. Adam, C. W. G. Ansell, K. P. Dancey, L. A. Drummond, A. J. Leong, L. F. Lindoy, P. A. Tasker, *Chem. Commun.*, 1011 (1986).
116. К. Б. Яцимирский, А. В. Богатский, Я. Д. Лампека, Л. К. Комогорцева, *ДАН*, **245**, 128 (1979).
117. В. И. Павловский, О. В. Куликов, Н. В. Русакова, С. А. Андронати, Ю. В. Коровин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 755 (2004).
118. N. Rusakova, V. Pavlovsky, O. Kulikov, Yu. Korovin, S. Kost, S. Andronati, *Chem. Listy*, **98**, 6 (2004).
119. А. Н. Чехлов, *Коорд. химия*, **28**, 173 (2002).

120. Н. Р. Стрельцова, Л. В. Ивакина, В. К. Бельский, П. А. Стороженко, Б. М. Булычев, А. И. Горбунов, *Журн. общ. химии*, **58**, 861 (1988).
121. E. N. Maslen, L. M. Engelhardt, A. H. White, *Dalton Trans.*, 1799 (1974).
122. Д. В. Баженов, М. К. Беклемишев, Ю. К. Гришин, Ю. А. Устынюк, *Вестн. МГУ*, **30**, 394 (1989).
123. А. В. Попова, И. В. Подгорная, О. В. Федорова, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 618 (1987).
124. Н. В. Исакова, Ю. А. Зологов, В. П. Ионов, *Журн. аналит. химии*, **44**, 859 (1989).
125. V. K. Gupta, R. Prasad, A. Kumar, *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 381 (2003).
126. R. P. Sijbesma, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.*, **56**, 3122 (1991).
127. A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 995 (1999).
128. S.-B. Wang, G.-M. Yang, D.-Z. Liao, L.-C. Li, *Inorg. Chem.*, **43**, 852 (2004).
129. E.-Q. Gao, W.-M. Bu, G.-M. Yang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.-L. Wang, *Dalton Trans.*, 1431 (2000).
130. E.-Q. Gao, G.-M. Yang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.-L. Wang, H.-Z. Kou, *Trans. Met. Chem.*, **24**, 244 (1999).
131. E.-Q. Gao, G.-M. Yang, J.-K. Tang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *Polyhedron*, **18**, 3643 (1999).
132. E.-Q. Gao, G.-M. Yang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.-L. Wang, *J. Chem. Res. (S)*, 278 (1999).
133. E.-Q. Gao, J.-K. Tang, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, *Trans. Met. Chem.*, **26**, 473 (2001).
134. E.-Q. Gao, H.-Y. Sun, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *Polyhedron*, **21**, 359 (2002).
135. E.-Q. Gao, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *Polyhedron*, **20**, 923 (2001).
136. E.-Q. Gao, J.-K. Tang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.-L. Wang, *Helv. Chim. Acta*, **84**, 908 (2001).
137. X.-Z. Li, J.-H. He, B.-L. Liu, D.-Z. Liao, *Acta Chim. Slov.*, **51**, 343 (2004).
138. X.-Z. Li, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *J. Molec. Struct.*, **643**, 135 (2002).
139. X.-Z. Li, L.-H. Yu, S.-F. Si, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *Inorg. Chem. Commun.*, **5**, 478 (2002).
140. X.-Z. Li, B.-L. Liu, J.-H. He, D.-Z. Liao, *Z. Naturforsch.*, **59b**, 757 (2004).
141. X.-Z. Li, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *Trans. Met. Chem.*, **28**, 506 (2003).
142. Z.-L. Liu, D.-Q. Zhang, J.-L. Luo, Z.-H. Jiang, D.-Z. Liao, D.-B. Zhu, *J. Coord. Chem.*, **57**, 647 (2004).
143. L. Zhang, S.-B. Wang, G.-M. Yang, J.-K. Tang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Cheng, *Inorg. Chem.*, **42**, 1462 (2003).
144. Y.-Q. Sun, G.-M. Yang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 799 (2003).
145. Y.-Q. Sun, M. Liang, W. Dong, G.-M. Yang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S. P. Yan, P. Cheng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1514 (2004).
146. Z.-L. Liu, L.-C. Li, L. Zhang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *New. J. Chem.*, **27**, 583 (2003).
147. D. Chartres, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, *Coord. Chem. Rev.*, **216–217**, 249 (2001).
148. L. F. Lindoy, *Coord. Chem. Rev.*, **174**, 327 (1998).
149. Y. Dong, L. F. Lindoy, *Coord. Chem. Rev.*, **245**, 11 (2003).
150. J. Beves, Y. Dong, J. Chartres, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, G. Wei, in *Abstracts of XXVIII International Symposium on Macrocyclic Chemistry*, Gdansk, Poland, 2003, p. 21.
151. M. J. Gunter, *Eur. J. Org. Chem.*, 1655 (2004).
152. T. Gross, F. Chevalier, J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.*, **40**, 4762 (2001).
153. A. Balakumar, A. B. Lysenko, C. Carcel, V. L. Malinovskii, D. T. Gryko, K.-H. Schweikart, R. S. Loewe, A. A. Yasseri, Z. Liu, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **69**, 1435 (2004).

*Физико-химический институт
им. А. В. Богатского НАН Украины,
Одесса 65076
e-mail: physchem@paco.net
e-mail: wizard@homei.net.ua*

Поступило в редакцию 18.04.2005
