

*Посвящается 65-летнему юбилею  
нашего учителя – проф. А. Ф. Пожарского*

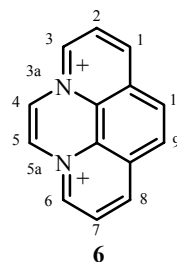
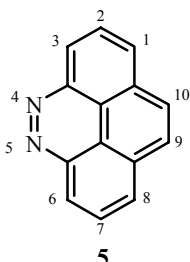
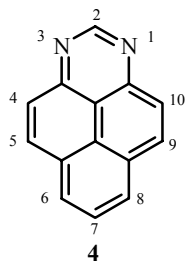
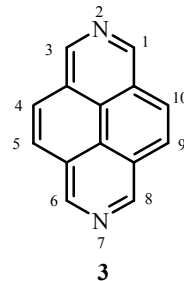
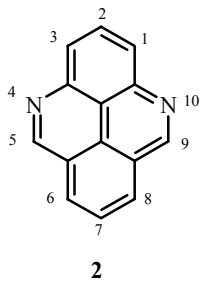
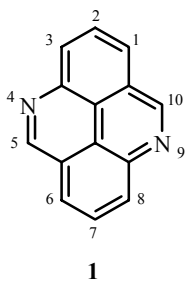
**И. В. Боровлев, О. П. Демидов**

**ДИАЗАПИРЕНЫ**

**(ОБЗОР)**

Обобщены литературные данные по методам синтеза и свойствам изомерных диазапиренов.

Диазапирены – потенциально многочисленный, но все еще очень малоизученный класс полиядерных гетероароматических соединений. Теоретически возможно существование 15 изомерных оснований этого типа, различающихся взаимным расположением атомов азота по периферии пиренового цикла, а также 20 моно- и 6 дикатионов с мостиковым атомом азота. Из всех этих систем к настоящему времени известны лишь 4,9-(**1**), 4,10-(**2**), 2,7-(**3**), 1,3-(**4**), 4,5-диазапирены (**5**), а также дикатион 3а,5а-диазониапирена (**6**):



Интерес к диазапиренам обусловлен не только общетеоретическими (ароматичность, механизм электрофильного замещения, стабильность ион-радикалов и др.), но и прикладными аспектами. В последнее время активно изучаются интеркаляторные свойства производных **1** и **3**.

2,7-Диазапирениевые катионы внедряются в двойную спираль ДНК и вызывают ее эффективное фоторасщепление [1, 2]. Получен ряд олигонуклеотидов, содержащих 2,7-диазапирен, [3] и новых агентов для селективного алкилирования ДНК [4]. Изучению механизма интеркаляции этих соединений посвящены работы [5–8]. Сообщается также об анальгетической активности [9], полупроводниковых [10] и фотофизических свойствах [11] производных **3**; запатентованы диспергирующие вещества для пигментов в неводных средах [12], получен новый люминесцентный материал с высокой чувствительностью к кислороду [13].

К группе новейших интеркаляторов относятся и производные **1** [14, 15]. Обнаруженная недавно их противораковая активность [16–18] объясняется именно этим их свойством.

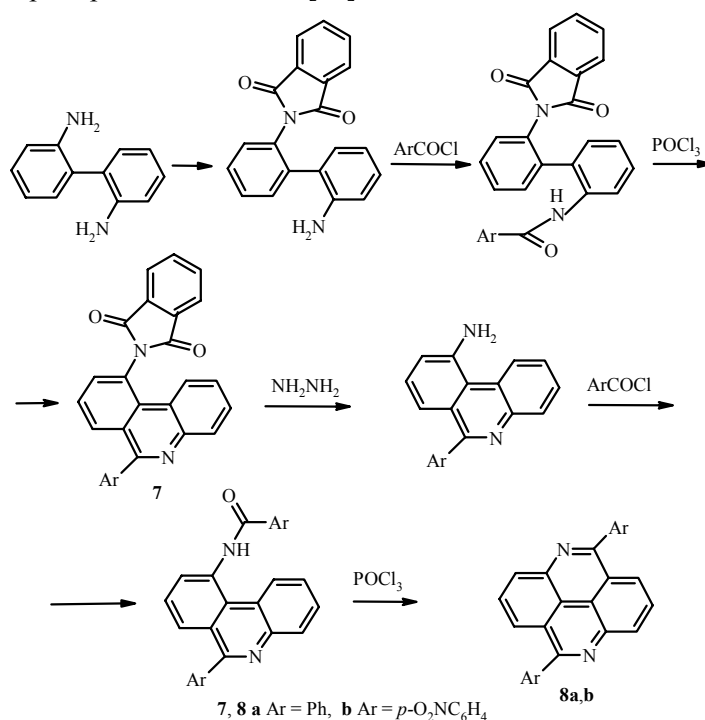
Дополнительный интерес к полиядерным системам, включая диазапирены, обусловлен развитием супрамолекулярной химии. Например, недавно предложена модель молекулярного переключателя на основе дикатиона 2,7-диазапирения [19].

Настоящий обзор является первым обобщением литературных данных по методам синтеза и свойствам соединений **1–6** и их производных. В нем используется общепринятая сейчас заместительная аза-номенклатура [20], хотя в ранних работах есть и иные названия этих соединений.

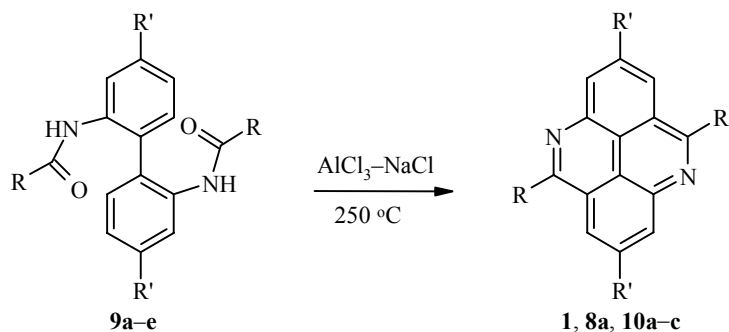
## 1. Синтез

### 1.1. 4,9-Диазапирены

Первый направленный синтез 4,9-диазапиренов датируется 1952 г., когда из 2,2'-диаминодифенила по многостадийной схеме были получены их 5,10-диарилпроизводные **8a,b** [21].

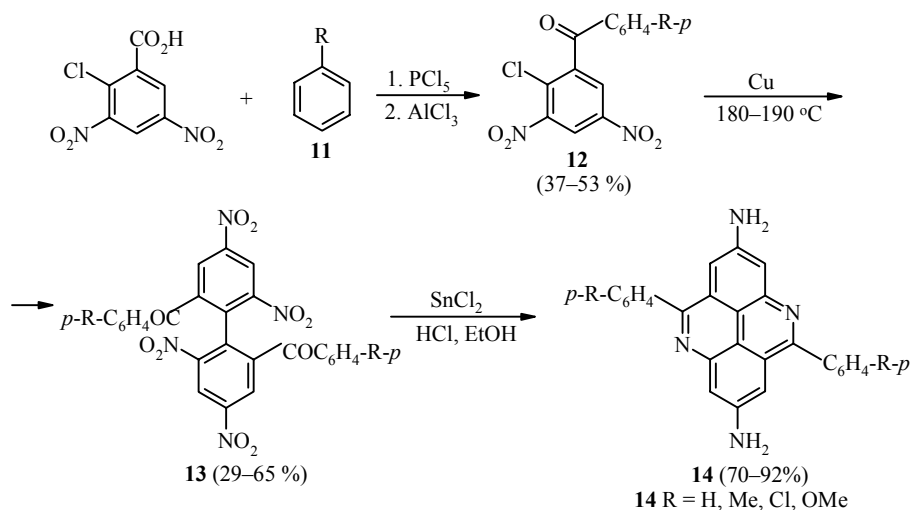


Ключевые стадии циклизации, ведущие к соединениям **7** и **8**, проводились путем длительного кипячения (16 ч) соответствующего субстрата с  $\text{POCl}_3$  в нитробензоле. В дальнейшем их удалось объединить путем сплавления соответствующих диамидов со смесью  $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$  при  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Так, из 2,2'-диациламинодифенилов **9a–e** были получены незамещенный **1**, его 5,10- и 2,7-диалкилпроизводные (**10a–c**) [22–25], а также 5,10-дифенил-4,9-дизапирен **8a** [26].



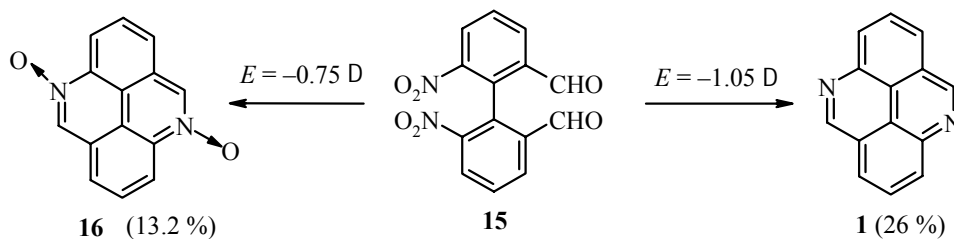
**1, 9a** R = R' = H; **9b, 10a** R = Me, R' = H; **9c, 10b** R = H, R' = Me; **9d, 10c** R = Et, R' = H; **8a, 9e** R = Ph, R' = H

2,7-Диамино-4,9-дизапирены **14** были синтезированы по следующей схеме [21]:

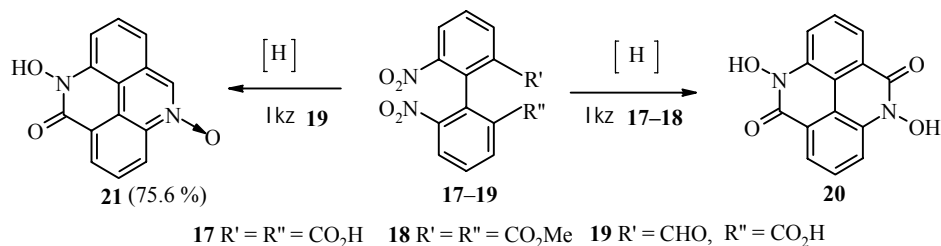


Кетоны **12** получены ацилированием по Фриделю–Крафтсу соединений **11** хлорангидридом 3,5-динитро-2-хлорбензойной кислоты. Ключевая стадия – синтез 2,2'-диароил-4,4',6,6'-тетранитродифенилов **13** по Ульману – модифицирована авторами [21] и протекает с хорошим выходом.

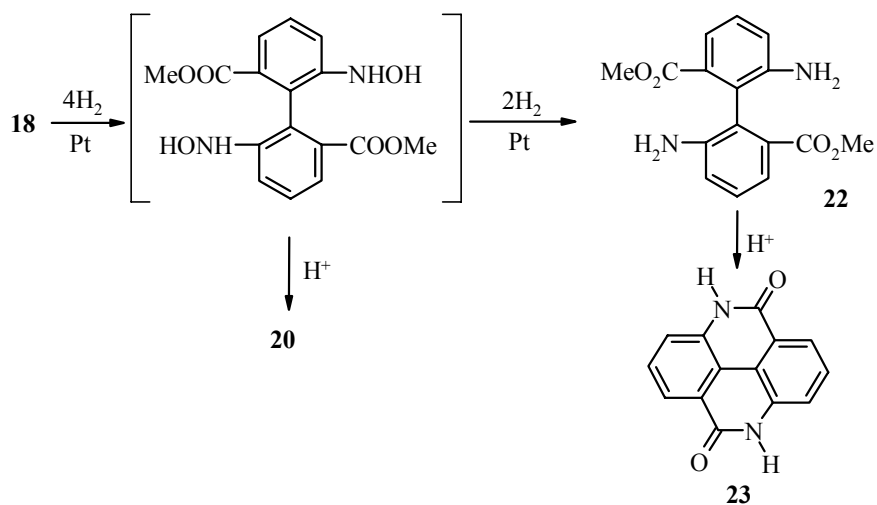
Электрохимическое восстановление 2,2'-динитро-6,6'-диформилдифенила **15** в зависимости от условий дает с небольшим выходом 4,9-дизапирен **1** или его N,N'-диоксид **16** [27]:



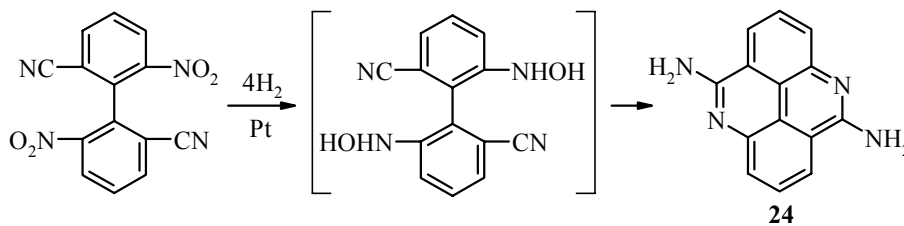
Электродитическим восстановлением бифенилов **17–19** получены N-гидроксипроизводные 4,9-дизапирина **20** и **21** [27]:



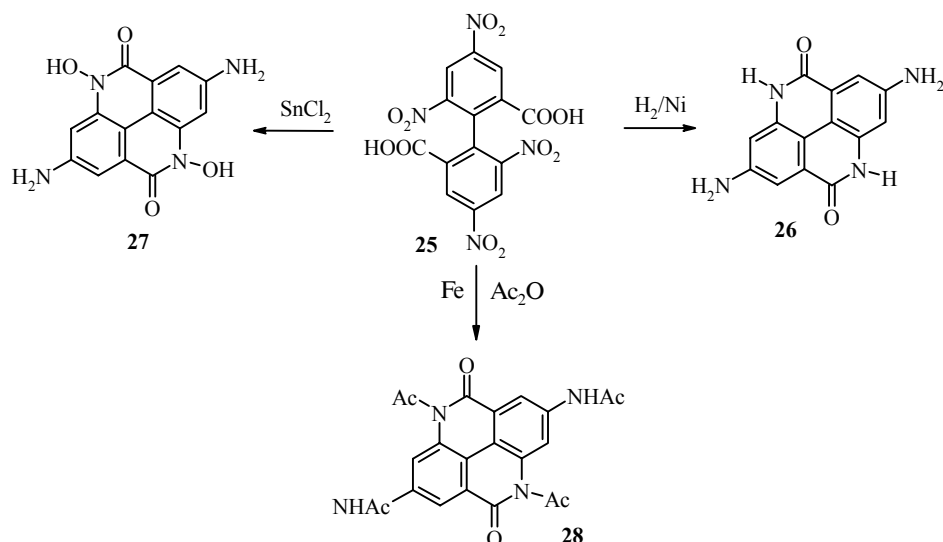
Дигидроксамовая кислота **20** получена также восстановлением бифенила **17** цинком и хлоридом аммония в этаноле [28], а также каталитическим гидрированием диэфира **18** в кислой среде; в отсутствие кислоты восстановление протекает до 2,2'-диамино-6,6'-дикарбометоксидифенила (**22**). Последний легко циклизуется в 5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-дизапирен (**23**) при нагревании с минеральной кислотой [29]:



В тех же условиях из 2,2'-динитро-6,6'-дицианодифенила образуется 5,10-диамино-4,9-дизапирен (**24**) [28].

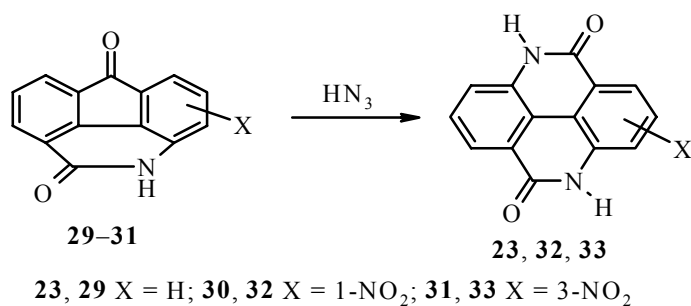


Предложен синтез 2,7-диамино-5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-дизапирина (**26**) и его 4,9-дигидроксипроизводного (**27**) из 4,4',6,6'-тетранитродифеновой кислоты (**25**), которую получают с выходом до 90% нитрованием дифеновой кислоты [30]. Кристи и Кеннер [31] проводили восстановление **25** хлористым оловом и продукту реакции ошибочно приписали структуру **26**. Спустя полвека Докунихин и сотр. установили, что в действительности это соединение является N,N'-дигидроксидом **27** [32].



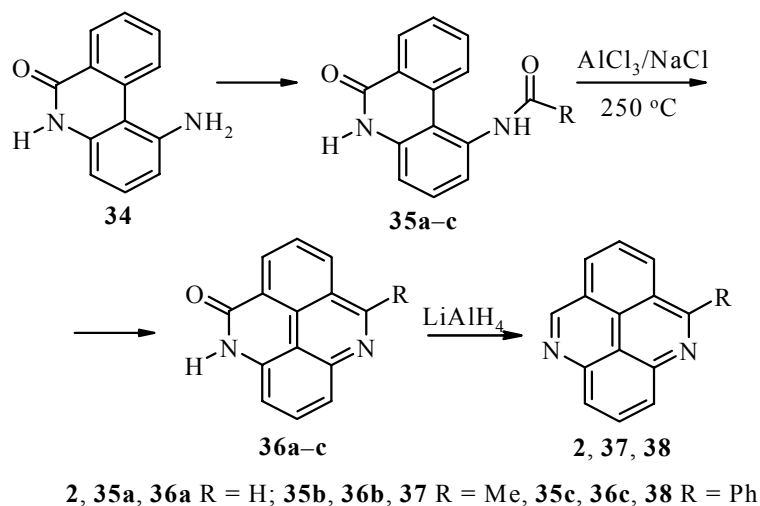
Диамин **26** получен каталитическим восстановлением **25** [30]; при действии железа в уксусном ангидриде выделено тетраацетильное производное 2,7-диамино-5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-дизапирина **28** [30].

Сообщалось, что соединение **23**, его 1- и 3-нитропроизводные **32**, **33** могут быть получены по реакции Шмидта из соединений **29–31** [33].

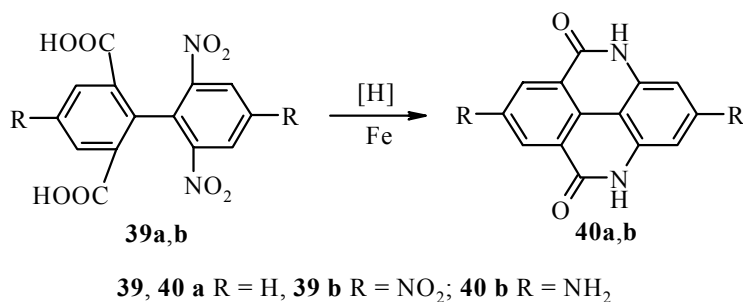


## 1.2. 4,10-Диазапирины

Исходным веществом для синтеза 4,10-дизапирина **2** и его 5-замещенных **37**, **38** стал 1-аминофенантридон (**34**) [34]. Из него были получены амиды **35a–c**, сплавление которых со смесью  $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$  привело к 5-оксо-4,5-дигидро-4,10-дизапиринам **36a–c**. Восстановление последних  $\text{LiAlH}_4$  дает 4,10-дизапирины **2**, **37**, **38** с выходом 81–92%.



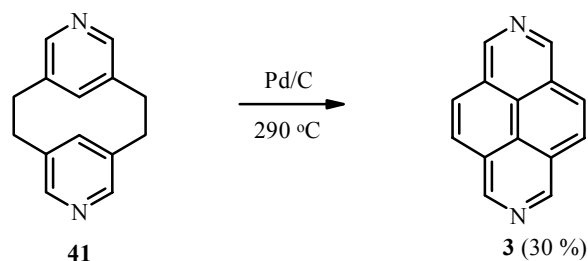
Восстановление 2',6'-динитро-2,6-дикарбоксидифенилов **39** сопровождается циклизацией с образованием 5,9-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,10-дизапиринов **40a,b** [35]:



Бисдизазониевая соль, образующаяся из диамина **40b**, была восстановлена в кислой среде фосфорноватистокислым натрием до соединения **40a**.

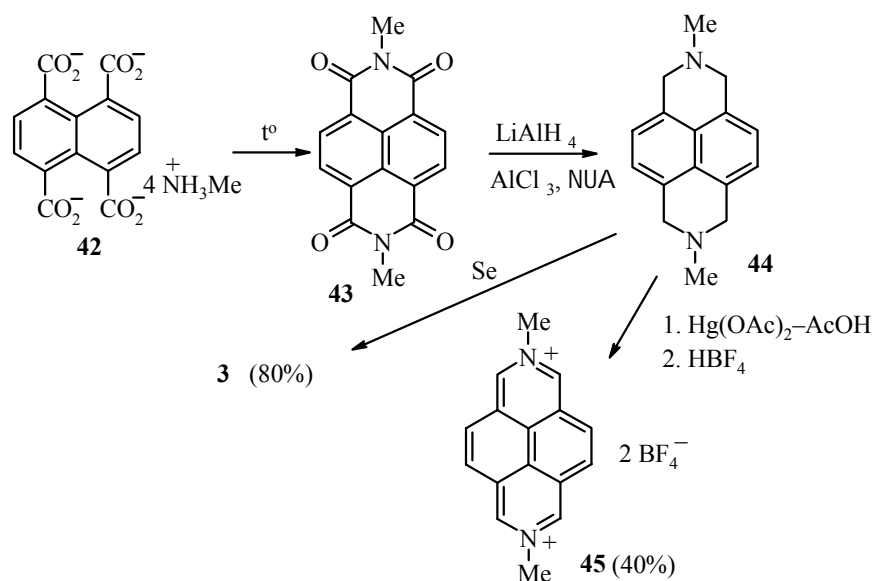
### 1. 3. 2,7-Дизапирены

2,7-Дизапирен **3** был синтезирован в 1968 г. двумя способами. Первый, представляющий скорее теоретический интерес, заключался в дегидрировании [2.2](3,5)пиридинофана (**41**) при нагревании с палладием на угле [36].

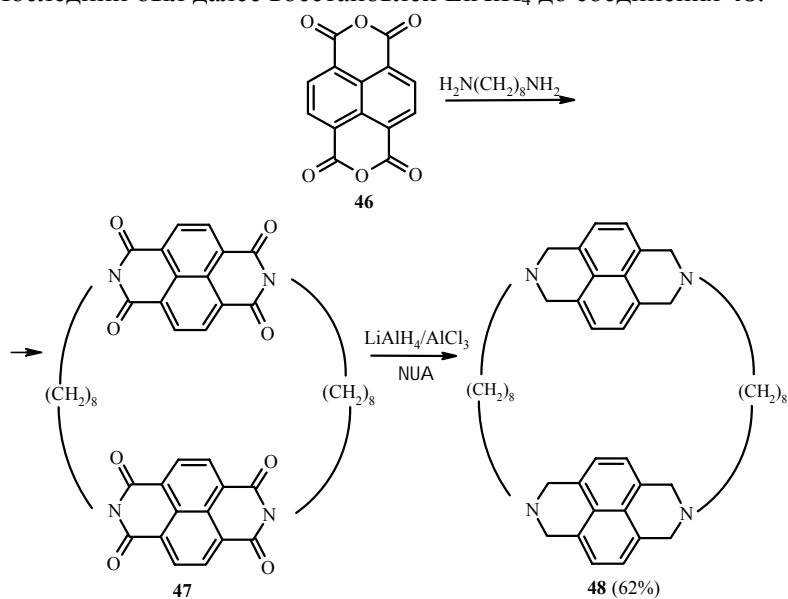


Исходное соединение **41** получено ранее из 3,5-ди(хлорметил)пиридина с выходом ~2% [37].

Второй способ базируется на коммерчески доступной 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоте или ее производных. Так, превращением тетра-N-метиламмонийной соли **42** в диимид **43** с последующим восстановлением  $\text{LiAlH}_4$  получен N,N'-диметил-1,2,3,6,7,8-гексагидро-2,7-дизапирен **44** [38, 39]. При его нагревании с селеном происходит окислительное дезалкилирование с образованием 2,7-дизапирена **3**; окисление диамина **44** диацетатом ртути или N-бромсукцинимидом с последующей обработкой  $\text{HBF}_4$  приводит к соли **45**. Возможно деметилирование диамина **44** с помощью палладия на угле при 300–310 °С, однако, выход 2,7-дизапирена в этом случае лишь 23% [40].

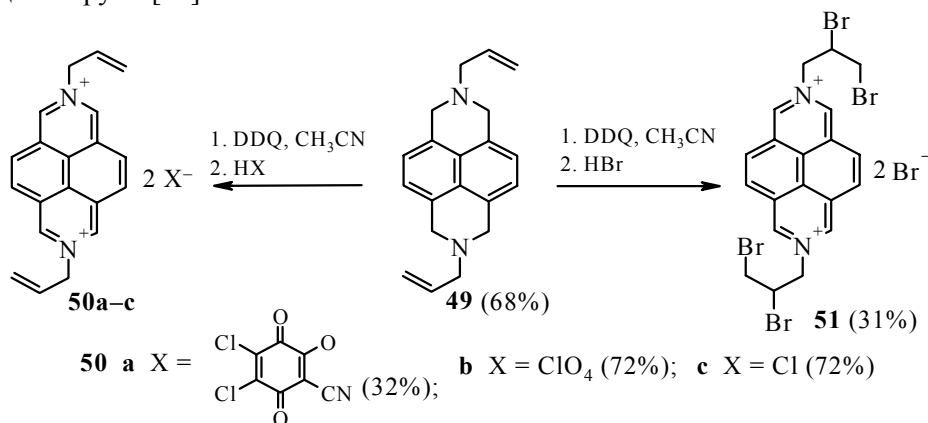


Для синтеза диимидов **43** чаще использовался диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты **46** [40, 41]. При действии на него 1,8-диаминооктаном с выходом 10% получен макроциклический тетраимид **47** [42]. Последний был далее восстановлен  $\text{LiAlH}_4$  до соединения **48**.



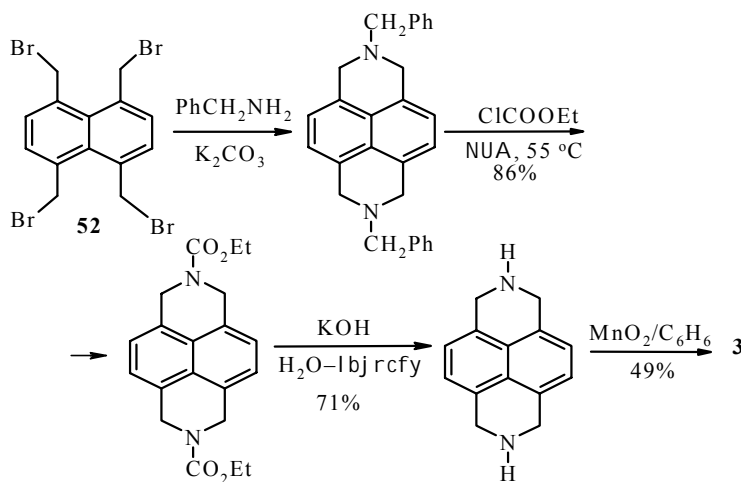
Действием 2-*tert*-бутиланилина на диангидрид **46** получены и разделены *син*- и *анти*-ротамеры N,N'-бис(2-*tert*-бутилфенил)нафталин-1,4,5,8-тетракарбосидиимида [43].

Окисление N,N'-диаллилпроизводного **49** 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (DDQ) с хорошим выходом приводит к соответствующему дикатиону **50** [41]. Природа противоиона в этом случае зависит не только от используемой для обработки реакционной массы кислоты, но и от растворителя для перекристаллизации сырого продукта. Если она проводится в смеси CH<sub>3</sub>OH–H<sub>2</sub>O, противоионом в образующемся красном кристаллическом веществе **50a** является анион 3-гидрокси-5,6-дихлор-2-циано-1,4-бензохинона независимо от кислоты, применяемой на завершающей стадии. Образование такого аниона объясняется гидролизом одной из цианогрупп [44].



С другой стороны, если кристаллизация проводится в безводном ацетонитриле, продуктом является диперхлорат **50b** или дихлорид **50c** N,N'-диаллил-2,7-диазапирения в зависимости от применяемой после окисления кислоты. Наконец, если окисление DDQ завершается обработкой HBr, анион Br<sup>-</sup> окисляется непрореагировавшим DDQ до Br<sub>2</sub> и конечным продуктом является дибромид N,N'-бис(2,3-дибромпропил)-2,7-диазапирения (**51**).

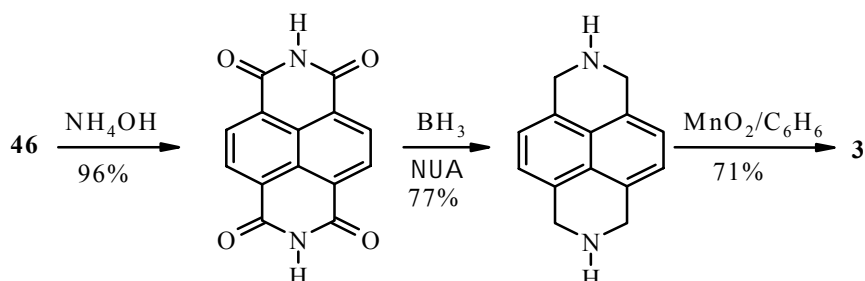
Авторы [45] синтезировали 2,7-диазапирен **3** из 1,4,5,8-тетракис(бромметил)нафталина (**52**) по следующей схеме:





Недостатком этого метода является относительная трудная доступность соединения **52**, которое получают в три этапа из 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты [46].

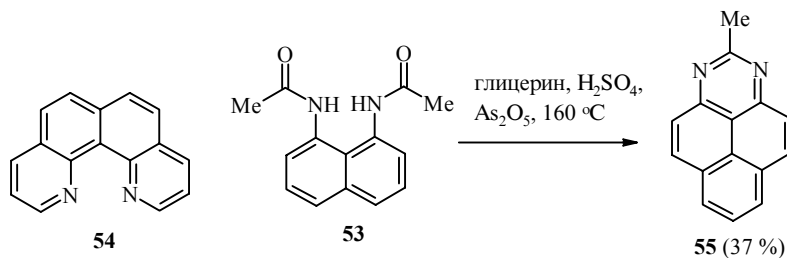
Недавно предложен удобный способ синтеза соединения **3** в три стадии, исходя из диангирида **46** [47]:



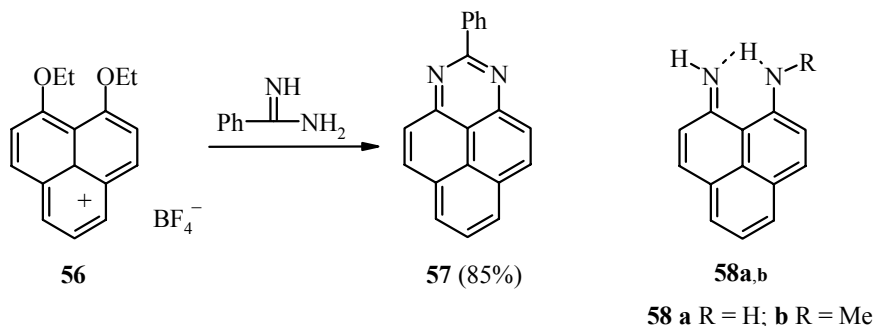
Повышение выхода 2,7-дизапирина на заключительном этапе, по сравнению с предыдущим методом [45], объясняется дополнительной экстракцией продукта с поверхности  $\text{MnO}_2$ .

#### 1.4. 1,3-Дизапирины

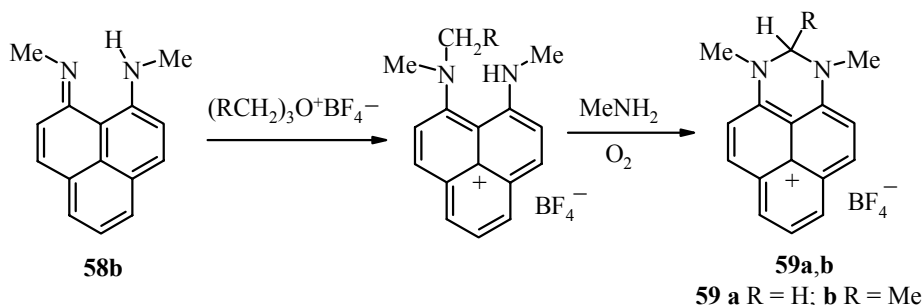
Конденсацией N,N'-диацетил-1,8-нафтилендиамина (**53**) по Скраупу получен продукт, которому первоначально приписали структуру хино[7,8-*h*]-хинолина (**54**) [48]. Позднее, однако, авторы [49] установили, что в действительности он представляет собой 2-метил-1,3-дизапирен (**55**):



2-Фенил-1,3-дизапирен (**57**) был получен действием бензамидина на тетрафторборат 1,9-диэтоксифеналения (**56**) [50]:



Хорошим предшественником 1,3-диазапирена **4** мог быть давно описанный 9-аминофеналенонимин (**58a**) [51], однако о попытках его циклизации не сообщалось. В то же время, N-метилированный аминокимин **58b** был использован для получения солей 1,3-диметил-1,2-дигидро-1,3-диазапирения (**59a,b**) [52].



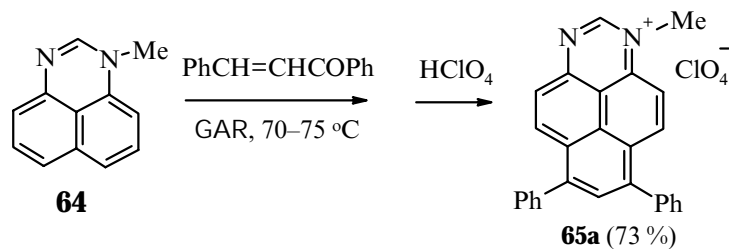
Удобным исходным соединением для синтеза 1,3-диазапиренов оказался перимидин **60**. Особенностью его строения является сильное смещение  $\pi$ -электронного облака из гетерокольца в нафталиновый фрагмент молекулы, в результате чего он легко вступает в реакции электрофильного замещения (см. обзоры [53, 54]). Аннелирование 6,7-перу-кольца к молекуле **60** возможно при двойной электрофильной атаке по этим положениям, что предполагает использование 1,3-бифункциональных электрофилов. Действительно, при взаимодействии перимидинов **60–62** с  $\alpha,\beta$ -непредельными кетонами в ПФК образуются 6,8-ди- или 2,6,8-тризамещенные 1,3-диазапирены **63** [55, 56]. Реакция протекает как двойное C-алкилирование перимидинов халконами с последующей дегидратацией и самопроизвольным окислением (ср. с легким автоокислением дигидропроизводных 1,3,6,8-тетразапирена [57, 58]).



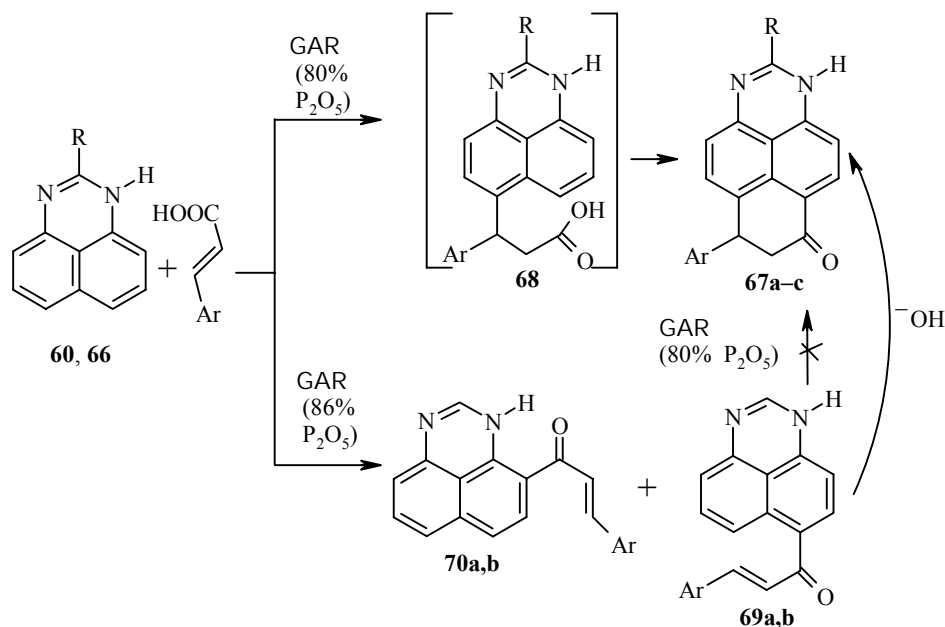
**63 a–d, f** R' = H, **e** R' = Me; **a, c–f** R'' = Ph, **b** R'' = Me; **a, b, e, f** R''' = Ph, **c** R''' = 4-BrPh, **d** R''' = 4-MeOPh; **4** R' = R'' = R''' = H, выход, %: **63 a** 36, **b** 29, **c** 32, **d** 40, **e** 27, **f** 25, **4** 27

Синтез 1,3-диазапиренов **63a,b,e,f** осуществлен также и в условиях щелочного катализа (180–185 °С, гликолят натрия в этиленгликоле) [59], что предполагает 1,6-амбидентность анионов **60–62**. Незамещенный 1,3-диазапирен **4** был получен взаимодействием **60** с глицерином в ПФК при 180–190 °С [56]. По сути, реагентом в этом случае является образующийся *in situ* акролеин.

Реакция 1-метилперимидина **64** с бензальацетофеноном в среде ПФК также сопровождается ароматизацией: в виде перхлората выделена соль **65a** [60].



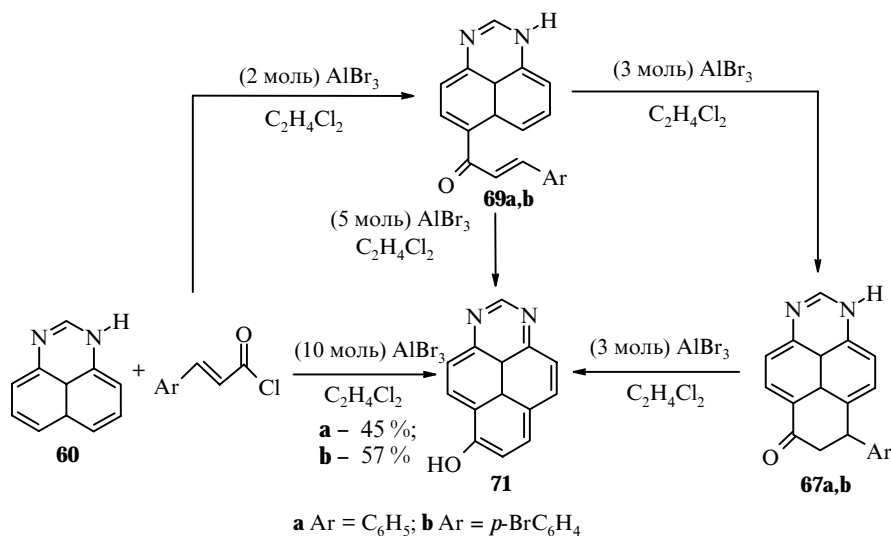
Взаимодействие перимидинов **60** и **66** с коричной и *n*-бромкоричной кислотами в стандартной ПФК (80% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) при 45–70 °С завершается образованием 2-R-6(8)-оксо-8(6)-арил-1,6,7,8-тетрагидро-1,3-дизапиренов **67** с выходом до 61% [61–63]. Однако, при увеличении содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в ПФК до 86% направление реакции меняется, поскольку образуются 6(7)-циннамоилперимидины **69a,b** наряду с небольшим количеством 4(9)-изомеров **70a,b** [61, 63].



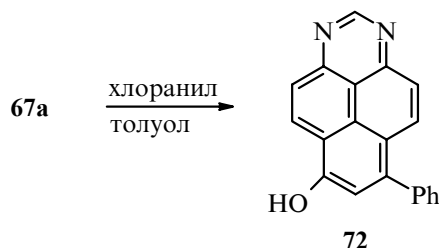
**66** R = CF<sub>3</sub>; **67 a** R = H, Ar = Ph; **b** R = H, Ar = 4-BrPh; **c** R = CF<sub>3</sub>, Ar = Ph;  
**69, 70 a** Ar = Ph; **b** Ar = 4-BrPh

Поскольку соединения **69a,b** не циклизируются в условиях синтеза **67**, последние образуются в ПФК путем алкилирования перимидинов амбидентным циннамоил-катионом и последующим внутримолекулярным ацилированием кислоты **68** по соседнему *peri*-положению. Вместе с тем, циклизация соединений **69a,b** происходит при их кипячении с KOH в этиленгликоле с образованием соединений **67a,b** [64].

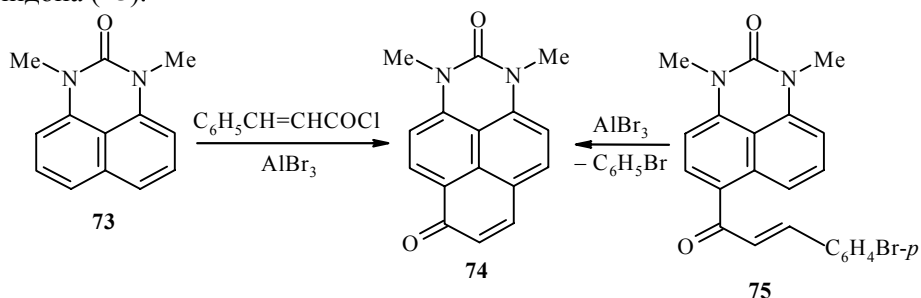
При проведении циклизации соединений **69a,b** в присутствии AlBr<sub>3</sub> единственным продуктом реакции оказался 6-гидрокси-1,3-дизапирен **71** [62]. Это же соединение образуется *in one pot* при взаимодействии соединения **60** с хлорангидами как коричной, так и *n*-бромкоричной кислот в условиях реакции Фриделя–Крафтса.



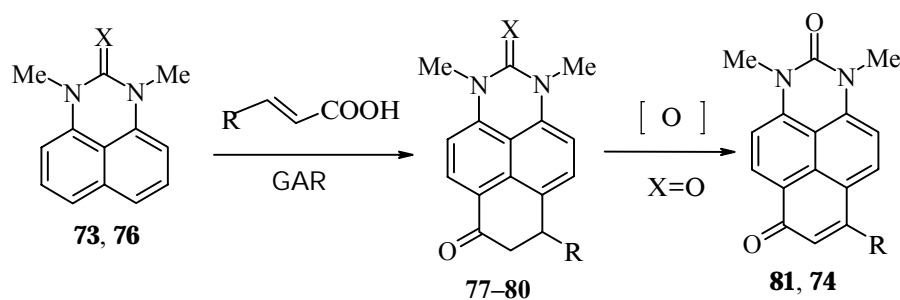
Данное превращение включает в себя стадии ацилирования, внутри-молекулярного алкилирования и последующего дезариллирования. Было найдено, что не только **69a,b**, но и **67a,b** в тех же условиях (дихлорэтан, комнатная температура, избыток AlBr<sub>3</sub>) образуют **71** [63]. Его аналог – 6-гидрокси-8-фенил-1,3-дизапирен **72** – получен дегидрированием **67a** [63]. Спектральными методами установлено, что соединения **71** и **72** существуют исключительно в таутомерной 6-гидроксиформе 1,3-дизапирена.



Ацилирование 1,3-диметилперимидона **73** хлорангидридом коричной кислоты в дихлорэтане в присутствии избытка AlBr<sub>3</sub> приводит сразу к 2,6-диоксо-1,3-диметил-1,2,3,6-тетрагидро-1,3-дизапирену (**74**) [63]. Соединение **74** было получено также из 6-*n*-бромциннамоил-1,3-диметилперимидона (**75**).



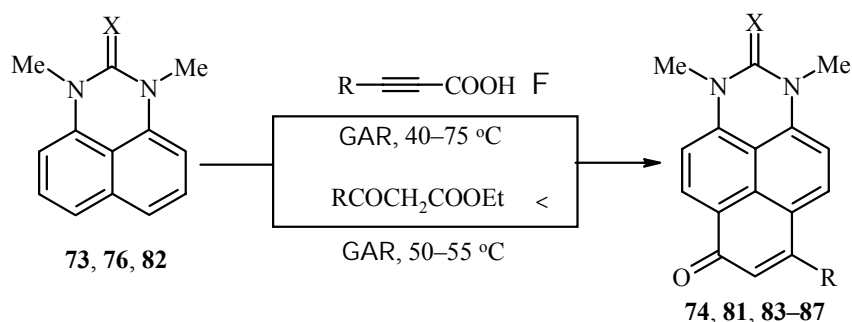
Ацилирование 1,3-диметилзамещенных перимидона **73** и 2,3-дигидроперимидина **76** коричной и акриловой кислотами в ПФК протекает уже при 40–55 °С и приводит к образованию 6-оксо-1,3-диметил-1,2,3,6,7,8-гексагидро-1,3-дизапиренов **77**, **78** и их 2-оксоаналогов **79**, **80** [65]:



77 X = 2H, R = H; 78 X = 2H, R = Ph; 79 X = O, R = H; 80 X = O, R = Ph;  
81 R = Ph; 74 R = H

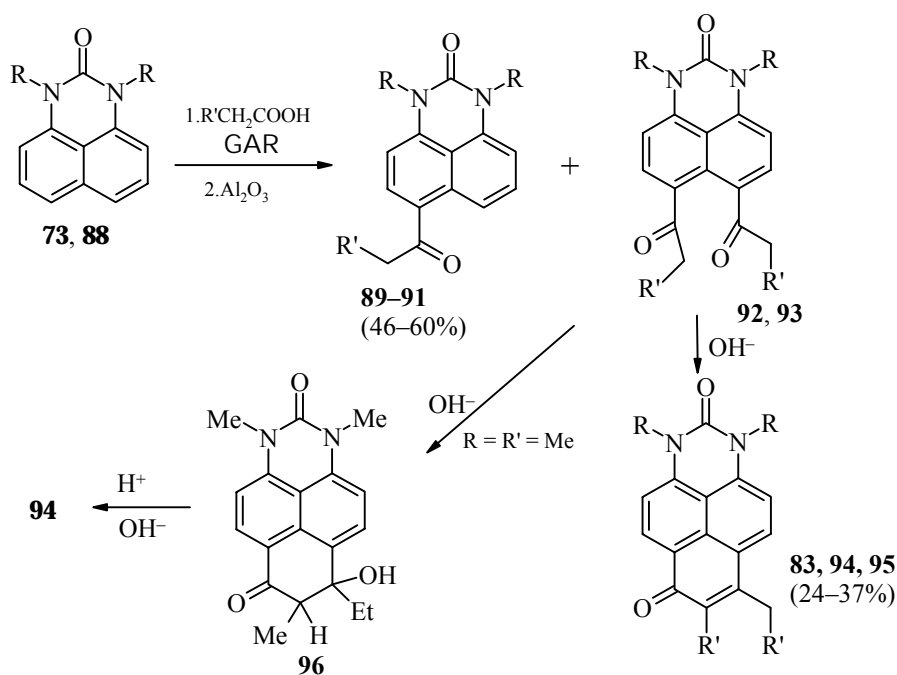
Дегидрированием **79** и **80** получены соединения **74** и 2,6-диоксо-1,3-диметил-8-фенил-1,2,3,6-тетрагидро-1,3-дизапирен (**81**). Последнее соединение получено также прямым взаимодействием соединения **73** с коричневой кислотой в среде ПФК при 130–135 °С [65].

Взаимодействие 1,3-диметилзамещенных перимидона **73**, тиоперимидона **82** и 2,3-дигидроперимидина **76** с пропионовыми кислотами [66] или с эфирами β-кетокислот [65, 67] в среде ПФК протекает весьма легко и приводит к соответствующим 1,3-дизапиренам:



73, 74, 81, 83 X = O, 76, 84, 86 X = 2H, 82, 85, 87 X = S; 74 R = H, 81, 84, 85 R = Ph, 83, 86, 87 R = Me; выход, % (метод синтеза): 74 13 (А); 81 72 (А), 58 (Б); 83 83 (Б); 84 50 (А), 85 14 (А); 86 (Б); 87 (Б)

При ацилировании 1,3-диалкилперимидонов **73**, **88** алифатическими кислотами в среде ПФК образуется смесь 6-моно- и 6,7-диацилпроизводных **89–91** и **92**, **93** соответственно. Последние в присутствии основных катализаторов, например при разделении на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легко циклизуются, образуя 1,3-диалкил-2,6-диоксо-1,2,3,6-тетрагидро-1,3-дизапирены **83**, **94**, **95** [65, 68]. Выделен также нестойкий продукт альдольной конденсации **93** – соединение **96**.

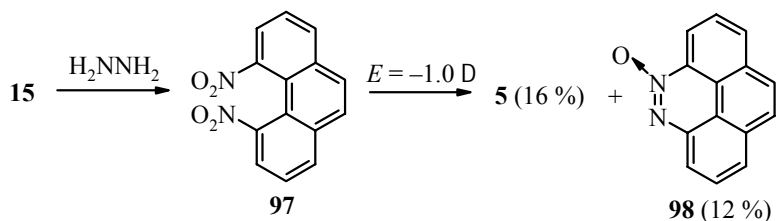


89, 92, 83 R = Me, R' = H; 90, 93, 94 R = R' = Me; 91, 95 R = Et, R' = H

Хорошим синтоном для синтеза 1,3-дизапиренов из перимидина представлялись β-дикетоны. Однако, реакция **60** с ацетилацетоном в ПФК начинается лишь выше 100 °С; единственным ее продуктом (выход 10%) оказался 4(9)-ацетилперимидин [56].

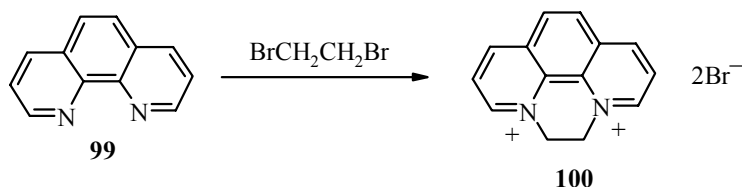
### 1.5. 4,5-Дизапирены

При взаимодействии соединения **15** с гидразингидратом образуется 4,5-динитрофенантрен (**97**), электрохимическое восстановление которого дает смесь дизапирена **5** и его моно-N-оксида (**98**) [27].

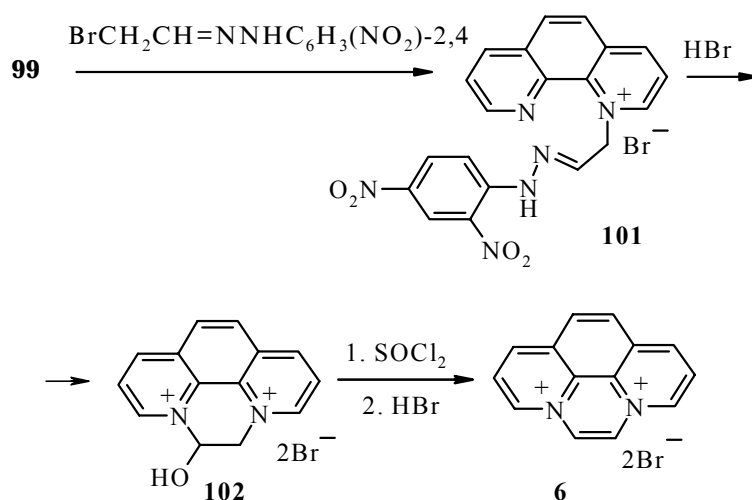


### 1.6. Дикатион 3а,5а-дизониапирена

Найдено, что 1,10-фенантролин (**99**) подвергается двойной кватернизации 1,2-дибромэтаном, образуя с выходом 70% дибромид 4,5-дигидро-3а,5а-дизониапирена **100** [69] (позднее выход был увеличен до 80% [39]).

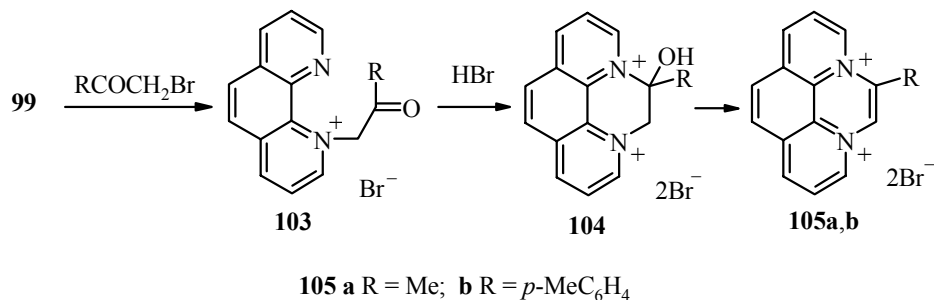


Ароматический дикатион соединения **6** был синтезирован в три стадии [70]. При взаимодействии фенантролина **99** и 2,4-динитрофенилгидразона бромацетальдегида с выходом 90% получена монотетвертичная соль **101**, которая при нагревании с избытком конц.  $\text{HBr}$  превращается в дикатион **102**. Кипячение **102** с избытком тионилхлорида и последующая обработка  $\text{HBr}$  приводят к дибромиду **6**.



Соединение **6** устойчиво в водном растворе, однако, быстро разлагается в присутствии оснований с образованием продуктов неустановленного строения.

По аналогичной схеме через образование **103**, **104** были синтезированы соли **105a,b** [71].

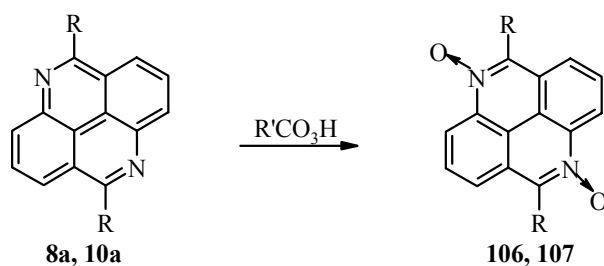


## 2. Свойства

Синтезированные диазапирены **1–5** и их простые производные представляют собой кристаллические вещества с высокими температурами плавления. Основность определена лишь для 4,9-изомера **1**:  $pK_a$  10.40 (MeCN) [72]. Результаты изучения 2,7-диазапирена и его катионов методом линейного и кругового дихроизма приведены в [5, 73, 74], эмиссионный спектр флуоресценции соединения **3** – в [75]. Кристаллографическое исследование 5,10- и 2,7-диметилпроизводных 4,9-диазапирена **10a,b** [23] позволило установить для них  $\beta$ -тип упаковки кристаллов, сходный со структурой графита и характеризующийся сильным  $\pi,\pi$ -взаимодействием.

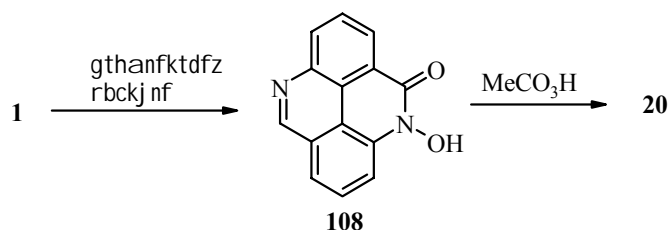
### 2.1. Окисление

5,10-Диметил- (**10a**) и 5,10-дифенил-4,9-диазапирены (**8a**) гладко окисляются до ди-N-оксидов **106** и **107** надуксусной или надфталевой кислотами [26]. Попытки получить моно-N-оксид привели к образованию смеси диоксида и исходного диазапирена.



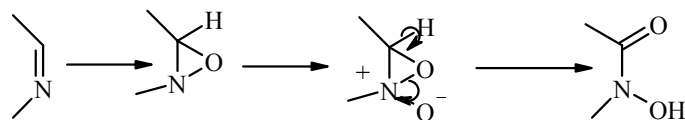
**106** R = Me, **107** R = Ph

Однако, при окислении самого 4,9-диазапирена **1** надфталевой кислотой образуется моногидроксамовая кислота **108**, которая при действии надуксусной кислоты превращается в дигидроксамовую кислоту **20** [76] (о ее кислотноосновном равновесии см. [77]).

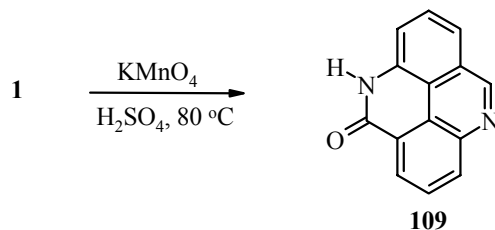


Образование соединений **108** и **20** объясняется анилоподобным характером 4,5- и 9,10-связей в 4,9-диазапирене, что позже было подтверждено расчетами [72] (в пирене они также в значительной мере имеют характер двойных связей [78]). По мнению авторов [76], атака надкислотой по связи C=N дает оксазиридин, который окисляется далее в N-оксид оксазиридина, и после перегруппировки образуется гидроксамовая кислота:

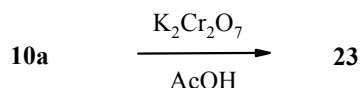




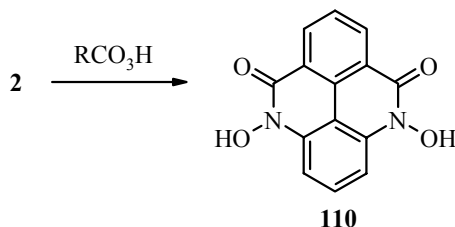
Попытки окислить 4,9-диазапирен **1** пероксидом водорода оказались безуспешными [22], тогда как хинолин в этих условиях превращается в хинолиновую кислоту [79]. При окислении 4,9-диазапирена **1**  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде с выходом 44% образуется 5-оксо-4,5-дигидро-4,9-диазапирен **109** [76]:



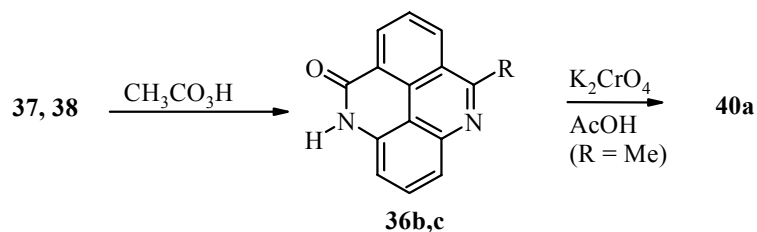
Окисление 5,10-диметил-4,9-диазапирена (**10a**) бихроматом калия в ледяной уксусной кислоте приводит к 5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-диазапирену (**23**) (ср. с окислением 9-метилфенантридина в фенантридон [80]).



Подобно 4,9-изомеру, 4,10-диазапирен **2** при действии надкислот образует N,N'-дигидрокси-5,9-диоксо-4,5,9,10-тетрагидропроизводное (**110**) [34].

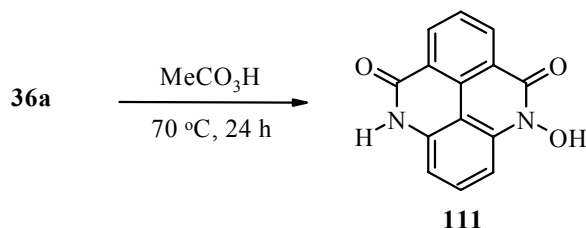


Однако, при окислении 5-метил- **37** или 5-фенил-4,10-диазапиренов **38** надуксусной кислотой вместо N-оксидов получены соответствующие моноамиды **36b,c** [34].



При дальнейшем окислении 9-метил-5-оксо-4,5-дигидро-4,10-диазапирена (**36b**)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в уксусной кислоте образуется диамид **40a** [34].

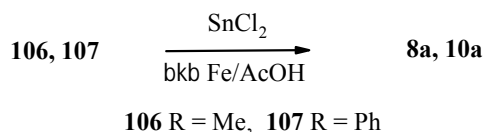
Соединения **36b,c** и **40a** не реагируют с надуксусной кислотой, однако диазапирен **36a** окисляется с образованием 4-гидрокси-5,9-диоксо-4,10-диазапирена (**111**) [34].



## 2.2. Восстановление

Специальных исследований по химическому восстановлению ароматических диазапиренов не проводилось. Можно лишь отметить устойчивость 4,10-изомеров **2**, **37**, **38**, поскольку в условиях образования они не восстанавливаются избытком  $\text{LiAlH}_4$  [34].

Ди-N-оксиды 5,10-диметил- (**106**) и 5,10-дифенил-4,9-диазапиренов (**107**) дезоксируются хлоридом олова или, лучше, железом в уксусной кислоте до исходных диазапиренов [26].

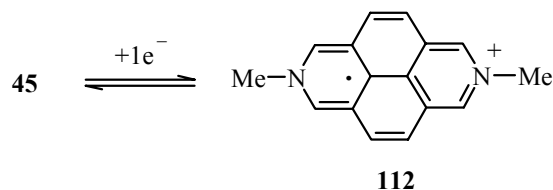


Соединения **108** и **20** подвергаются N-дезоксированию при действии железа в уксусной кислоте или гидразина на никеле Ренея с образованием, соответственно, моно- **109** или диамида **23** [76]:



Аналогично восстанавливается N,N'-дигидроксипроизводное ряда 4,10-диазапирена **110** [34].

Активно изучалось электро- и фотохимическое восстановление N,N'-бисметильного дикатиона 2,7-диазапирена **45**. Установлено, что он легко подвергается одноэлектронному восстановлению с образованием устойчивого катион-радикала **112** [39, 81]:



Сравнительное полярографическое изучение 4,4'-дипиридиниевых, фенантролиниевых и 2,7-диазапирениевых биссолей показало, что восстановление протекает в две стадии, причем дикатион **45** имеет не только самые низкие потенциалы восстановления, но и образует наиболее устойчивый катион-радикал. В апротонных растворителях (ДМФА, MeCN) обратимы обе стадии, тогда как в воде – лишь первая [81].

Под действием света дикатион **45** способен окислять донорные органические субстраты (третичные амины, спирты, глюкозу и т.п.), превращаясь при этом в катион-радикал **112** [82]. Раствор быстро обесцвечивается под действием кислорода воздуха и восстанавливается спектр исходного дикатиона. Однако, при более длительном облучении или электрохимическом восстановлении образуются иные частицы; реакция с кислородом сильно замедляется и не является полностью обратимой. Для катион-радикала **112** измерен спектр ЭПР [83].

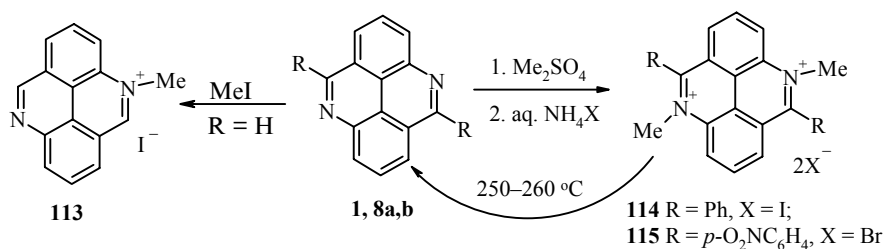
В работах [84, 85] приведены сравнительные данные полярографического восстановления 4,9-диазапирена и других полициклических азотсодержащих соединений в безводных ДМСО и ДМФА. Полярографическое восстановление дикатионов **100** и диазониапирена **6** [81] в апротонных полярных растворителях протекает в две одноэлектронные стадии, причем вторая стадия необратима.

При обработке водных растворов дибромидов **100** и **6** цинковой пылью развивается глубокая красная или фиолетовая окраска, приписанная образованию катион-радикалов [69, 70]. После удаления восстановителя и встряхивания на воздухе окраска в случае дибромидов **100** исчезает вследствие окисления катион-радикала до исходного соединения. Однако, в случае дибромидов **6** исходная соль не регенерируется. Полярографическое восстановление дикатиона **6** в воде также приводит к его необратимому разложению [81].

Имеются сведения о спектральных характеристиках анион-радикала N,N'-бис(2,5-ди-*трет*-бутилфенил)нафталин-1,4,5,8-тетракарбоксидиимида, полученного путем его электрохимического восстановления [86].

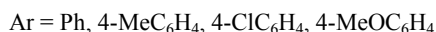
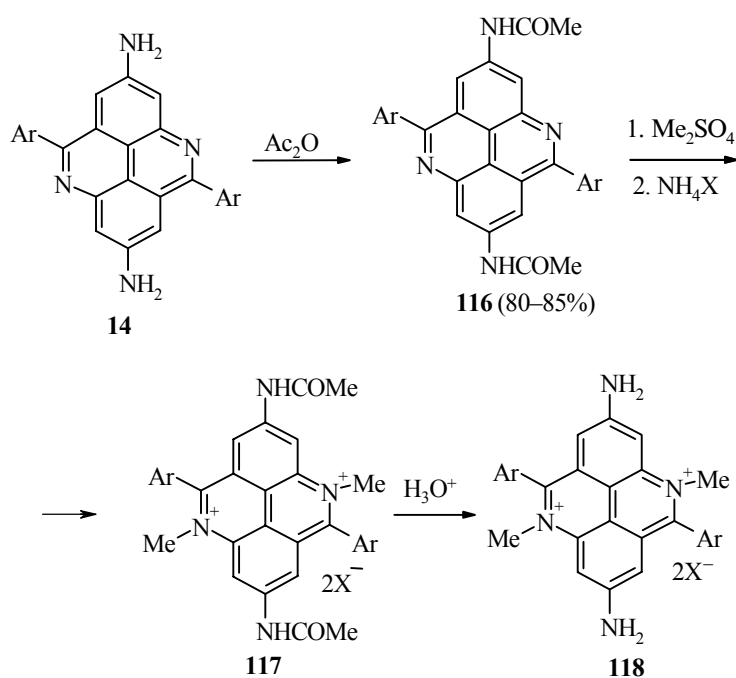
### 2.3. Четвертичные соли диазапиренов

Кипячением 4,9-диазапирена **1** в избытке йодистого метила с выходом 70% получена моночетвертичная соль **113** [26]. При нагревании 5,10-диарил-4,9-диазапиренов **8a,b** с избытком диметилсульфата в нитробензоле с последующим обменом противоиона получены бисчетвертичные соли **114**, **115** [21]. Выше 250 °C они деметилируются с образованием исходных диазапиренов.



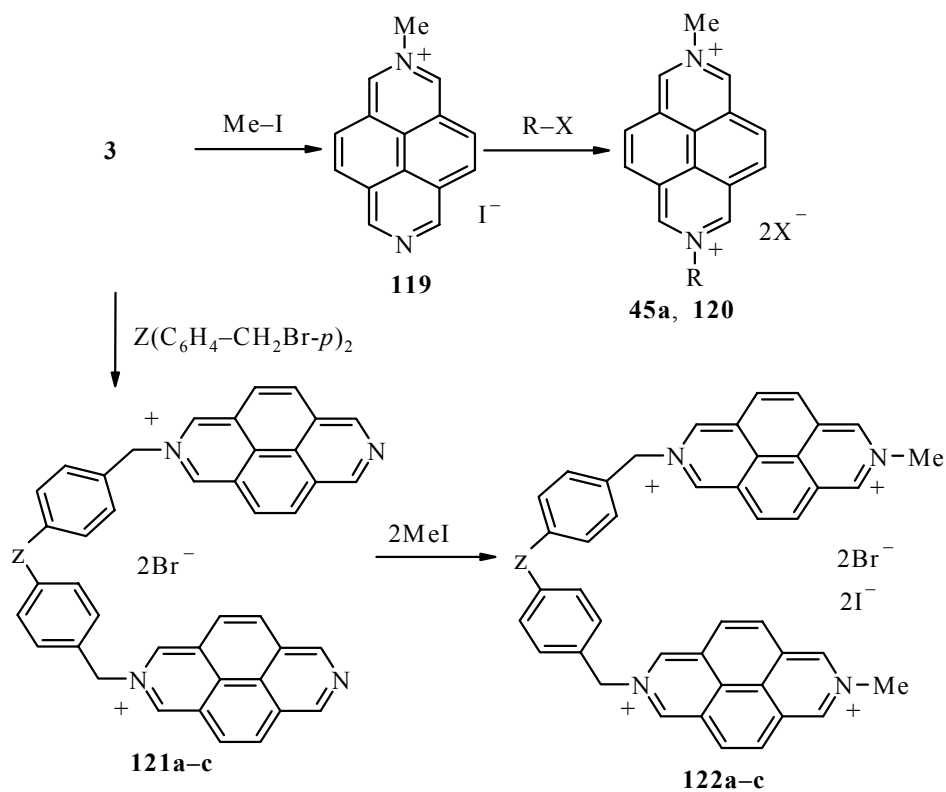
Недавно синтезированы димерные соли 4,4'-*m*- и 4,4'-*n*-ксилиленбис-4,9-дизапиридия [14].

Полученные из диаминов **14** диацетильные производные **116** дают при кватернизации соли **117**, а после гидролиза – **118** [21].



4,10-Дизапирен образует с MeI монотетрвичную соль [34].

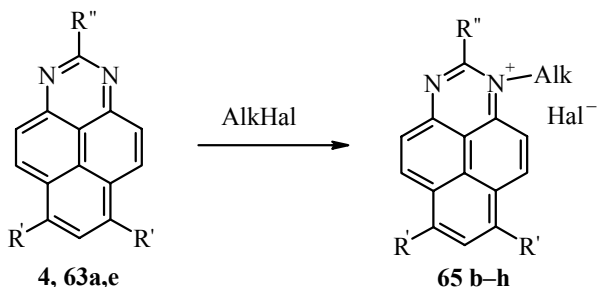
Дизапирен **3** реагирует с тетрафторборатом триметиллоксония с образованием соли **45** (84%) [38]. Последняя дезалкилируется при нагревании с KI в триэтиленгликоле с образованием 2,7-дизапирена (50%). Действием на соединение **3** MeI в хлороформе получена монотетрвичная соль **119**. Дальнейшим метилированием или бензилированием синтезированы симметричные (**45a**) и несимметричные (**120**) бисчетвертичные соли 2,7-дизапирена [82].



**45a** R = Me, X = I; **120** R = PhCH<sub>2</sub>, 2X = I, Br;  
**121, 122 a** Z = CH<sub>2</sub>; **b** Z = O; **c** Z = Me<sub>2</sub>C

Димерный дикатион **121a** получен с выходом 70% при взаимодействии бис[4-(бромметил)фенил]метана с 2.2 молярным избытком 2,7-диазапирена. Аналогично синтезированы дикатионы **121b,c**. Действием избытка MeI они были превращены в димерные тетракатионы **122** [82]. Недавно синтезированы катенаны и ротаксаны, содержащие дикатион 2,7-диазапирения [87].

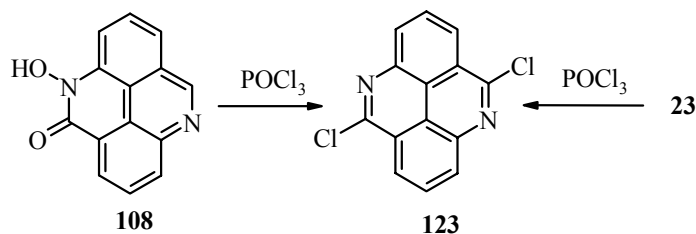
Кватернизация симметричных 1,3-диазапиренов **4, 63a,e** избытком алкилгалогенидов приводит к солям 1-алкил-1,3-диазапирения **65b-h** [60] (о синтезе **65a** см. раздел 1.4).



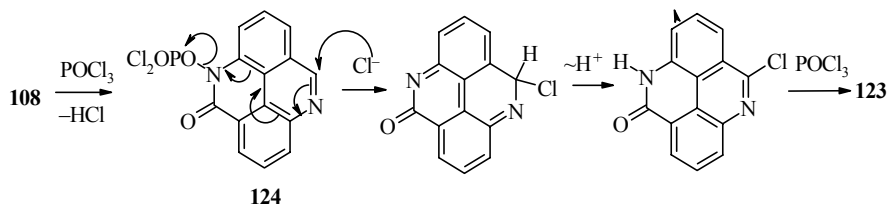
**65 b, c** R' = H, **d-h** R' = Ph; **b-g** R'' = H, **h** R'' = Me; **b, d, h** Alk = Me, **c, e** Alk = Et,  
**f** Alk = Bn, **g** Alk = All; **b-e, h** Hal = I, **f** Hal = Cl, **g** Hal = Br

## 2.4. Реакции нуклеофильного замещения

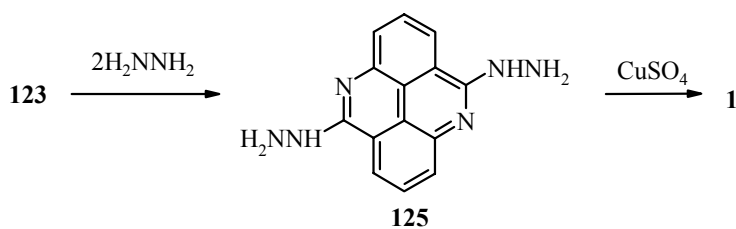
При взаимодействии 4-гидрокси-5-оксо-4,5-дигидро-4,9-диазапирена (**108**) с хлороксидом фосфора в диметил- или диэтиланилине был неожиданно получен 5,10-дихлор-4,9-диазапирен (**123**) [76]. Это же соединение образуется при действии  $\text{POCl}_3$  на диамид **23**:



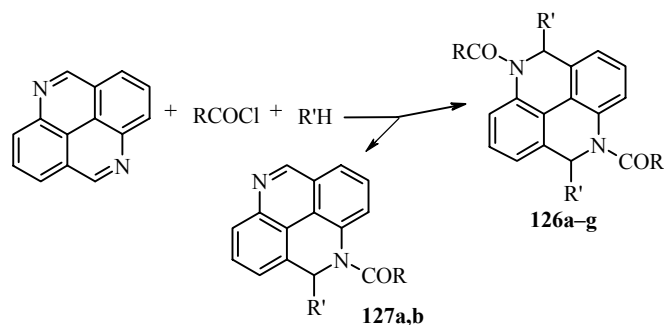
Ключевой стадией превращения **108**  $\rightarrow$  **123** предположительно является *теле*-нуклеофильная атака [88] аниона хлора по положению 10 интермедиата **124**.



Соединение **123** было превращено в 4,9-диазапирен **1** через дигидразинпроизводное **125** с последующим окислительным элиминированием гидразиногрупп [76]:

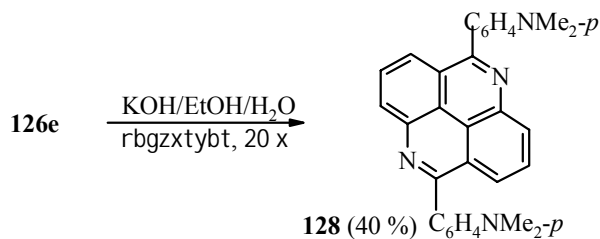


Изучена реакция гетарилирования донорных субстратов N-ацелиевыми солями 4,9-диазапирена, образуемыми *in situ* [72]. Установлено, что при взаимодействии смеси **1** и ацилгалогенидов с  $\pi$ -избыточными ароматическими субстратами образуются 5,10-дизамещенные 4,9-диацил-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-диазапирены **126**. Авторы [72] считают это первым примером двойного гетарилирования в ряду диазинов. Впрочем, в двух случаях отмечено образование и монозамещенных **127**.

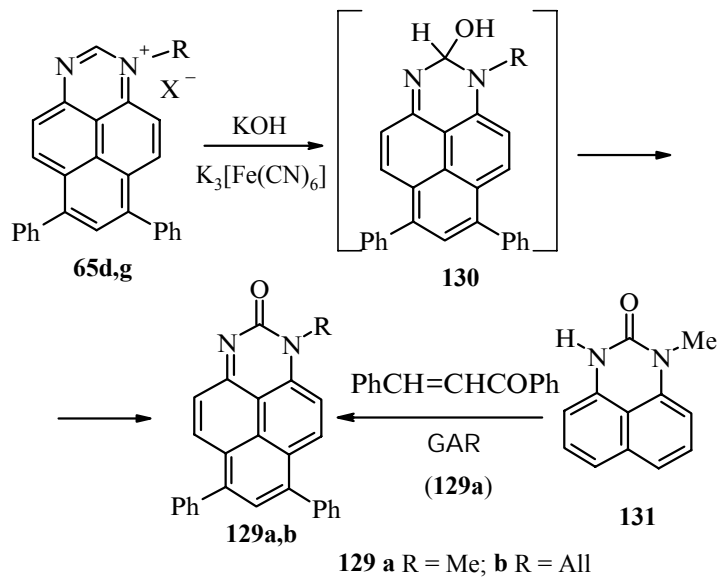


**126 a, c–g** R = Ph, **b** R = Me; **a** R' = 3-индолил (60%); **b** R' = 3-индолил (50%); **c** R' = 1-метил-3-индолил (43%); **d** R' = 2-метил-3-индолил (45%); **e** R' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2-p</sub> (51%); **f** R' = 1-метил-2-пирролил (50%); **g** R' = 1-фенил-2-пирролил (40 %); **127 a** R = Ph, R' = CH<sub>2</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (35%); **b** R = Ph, R' = 5-метил-2-фурил (50%)

При длительном кипячении соединения **126e** в среде водно-спиртовой щелочи помимо гидролиза происходит ароматизация, по-видимому, за счет окисления кислородом воздуха и образуется соединение **128** [72].



При обработке солей 1,3-дизапиридия **65d,g** водной щелочью в присутствии K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] были выделены 1-алкил-6,8-дифенил-1,2-дигидро-1,3-дизапириены-2 **129a,b** с выходом 85 и 32% соответственно [60]. Очевидно, как и в ряду других азаароматических катионов [89], реакция протекает через стадию образования псевдооснования **130** и его последующее окисление. Соединение **129a** получено также действием халкона на 1-метилперимидон **131** в среде ПФК [60].



Обратимое образование псевдооснований обнаружено недавно в водных растворах моно- и бисчетвертичных солей 4,9-диазапирения [14].

## 2.5. Реакции электрофильного замещения

Установлено, что диазапирены **1**, **2** крайне инертны по отношению к электрофильным агентам. Так, соединение **1** не удалось ввести в реакции нитрования и бромирования в серной кислоте [22], хотя хиолин легко нитруется в тех же условиях [90]. Попытки бромирования соединения **2** всегда приводили к выделению исходного соединения. Нитрование также не протекает ни в конц.  $H_2SO_4$  с  $KNO_3$  при  $100\text{ }^\circ C$ , ни в уксусном ангидриде дымящей  $HNO_3$  [34]. Об отношении других ароматических диазапиренов к электрофилам не сообщалось.

Диазапирены с донорными заместителями легко вступают в реакцию нитрования. Так, в зависимости от концентрации  $HNO_3$  из диазапирена **23** получены 1- и 3-моно-, 1,8- и 3,8-ди-, 1,3,6- и 1,3,8-три- и 1,3,6,8-тетранитропроизводные; а из **40a** синтезированы 1-нитро-, 1,3-динитро- и 1,3,7-тринитропроизводные [33]. Восстановлением нитропроизводных получены соответствующие амины [91]; изучены некоторые превращения аминов 4,9-диазапиренового ряда [30, 92].

## 2.6. Комплексообразование

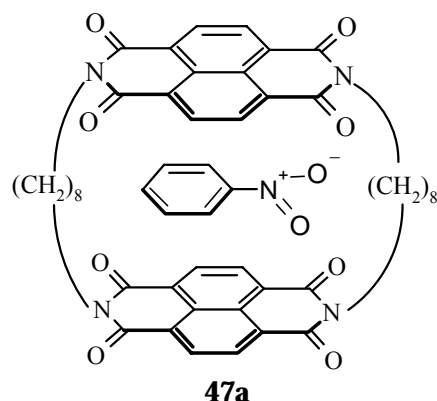
Спектральными методами исследовано связывающее взаимодействие анионных субстратов с катионами 2,7-диазапирения **45a**, **120–122a**. В их присутствии у ароматических поликарбоксилатов в водном растворе **45a**, **120–122a** наблюдается сильнополюсный сдвиг (до 2 м. д.) сигналов ароматических протонов. Это отнесено авторами [82] за счет образования прочных катион-анионных ассоциатов. Образование комплексов происходит путем частичного переноса заряда, поскольку сопровождается изменением окраски раствора **45a**, **120–122a** при добавлении донорных молекул. Найдено, что комплексы димерных дикатионов **122a** по меньшей мере в 10 раз более прочные по сравнению с мономерными дикатионами **45a**, **120**.

По сравнению с дикатионом 4,4'-бипиридила, его 2,7-диазапирениевый аналог образует гораздо более устойчивый комплекс с алифатическими аминами [93, 94] и ароматическими  $\pi$ -донорами [19].

Описан ряд других примеров комплексообразования за счет нековалентного взаимодействия. Так, при перекристаллизации тетраимида **47** из нитробензола получены бесцветные кристаллы, содержащие одну молекулу растворителя. Исследование методом РСА показало [42], что это соединение включения **47a**, содержащее молекулу нитробензола во внутренней полости.

Подобные соединения образуют и ациклические аналоги **47**. Установлено, например [43], что, если *анти*-ротамер N,N'-бис(2-*трет*-бутилфенил)нафталин-1,4,5,8-тетракарбосидимид легко образует соединения типа "гость-хозяин" с различными гостевыми молекулами, то *син*-ротамер их не образует.

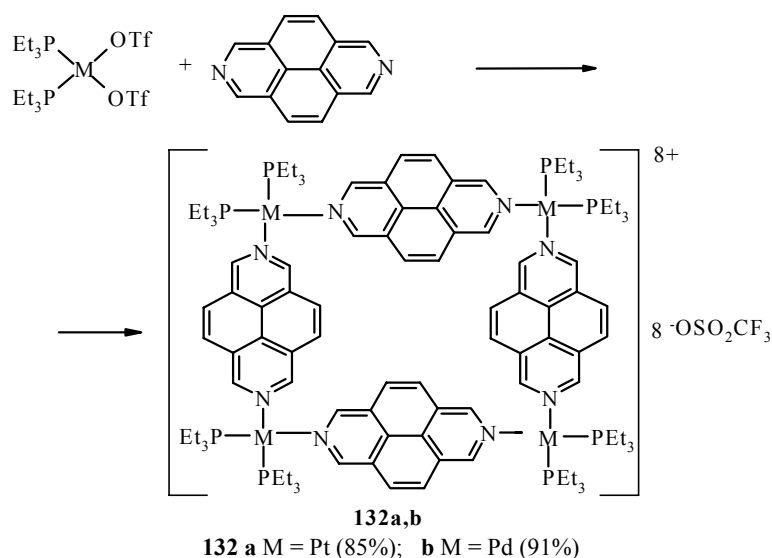




Особенности образования агрегатов в растворе дикатиона N,N'-диаллил-2,7-диазапирения с различными противоионами обсуждаются в работе [41]. Образование различных ассоциатов между молекулами N,N'-дибутил-5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-диазапирена в спиртовом растворе при низких температурах зафиксировано авторами [95]. Выяснилось, что при быстром охлаждении до 77 К ассоциаты имеют сэндвичеобразную структуру, а при более медленном – форму "ступни" ("foot" structure; угол между плоскостями молекул  $\sim 90^\circ$ ).

Активно изучаются металлокомплексные соединения 2,7-диазапирена **3**, например, с  $W(CO)_5$  [96], с ионами Cu(I) и Ag(I) [97, 98]. Получены сложные комплексы, в которых соединение **3** выполняет роль мостикового лиганда между комплексообразующими катионами металлов [99]. Авторами работы [100] измерена константа скорости внутримолекулярного переноса электрона от железа к кобальту в комплексе  $(NH_3)_5Co(III)LFe(II)(CN)_5$ , где L – соединение **3**.

При взаимодействии с плоскими *цис*-бистрифлатными комплексами платины и палладия 2,7-диазапирен в нитрометане при комнатной температуре подвергается самосборке, образуя с высоким выходом макроциклические катионные структуры **132a,b** [40] – весьма устойчивые кристаллическими вещества, растворимые в органических растворителях.



Благодаря высокому положительному заряду (8+) они являются эффективными акцепторами для "гостевых" электроноизбыточных субстратов [40]. Известны и другие металломакроциклы 2,7-диазапирена с комплексами платины(II) и палладия(II) [101].

### Заключение

Значительное число публикаций, посвященных научному и практическому использованию диазапиренов, при отсутствии системного подхода к разработке методов синтеза и исследованию их химических свойств должно стимулировать, на наш взгляд, интерес химиков-органиков к этим гетероциклам, что предполагает в ближайшие годы прогресс в данной области органической химии.

*Авторы выражают благодарность проф. А. Ф. Пожарскому за ценные замечания при прочтении рукописи, а также О. Н. Надеину за помощь в информационном поиске.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. J. Blacker, J. Jazwinski, J.-M. Lehn, F. X. Wilhels, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1035 (1986).
2. J. Blacker, J. Jazwinski, J.-M. Lehn, US Pat. 4925937 (1990).
3. H. Ikeda, K. Fuji, K. Tanaka, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **6**, 101 (1996).
4. A. Okamoto, T. Nakamura, K. Yoshida, K. Nakatani, J. Saito, *Org. Lett.*, **21**, 3249 (2000).
5. H.-C. Becker, B. Norden, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5798 (1997).
6. H.-C. Becker, A. Broo, B. Norden, *J. Phys. Chem.*, **101**, 8853 (1997).
7. A. M. Brun, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8153 (1991).
8. A. M. Brun, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3656 (1992).
9. A. D. Andricopolo, L. A. Muller, V. C. Filho, G.-N. R. J. Cani, R. A. Yunes, *Farmaco.*, **55**, 319; *Chem. Abstr.*, **133**, 217586 (2000).
10. H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger, W. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7787 (2000).
11. S. Alp, S. Erten, C. Karapire, B. Koz, A. O. Doroshenko, S. Icli, *J. Photochem. Photobiol.*, **135**, 103; *Chem. Abstr.*, **133**, 259160 (2000).
12. K. Kitamura, G. Matsushita, T. Sato, Jpn Pat. 191, 937; *Chem. Abstr.*, **133**, 90774 (2000).
13. N. Leventis, I. A. Elder, D. R. Rolison, M. L. Anderson, C. I. Merzbacher, *Chem. Mater.*, **11**, 2837 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 337552 (1999).
14. I. Piantanida, V. Tomisic, M. Zinic, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 375 (2000).
15. B. S. Palm, I. Piantanida, M. Zinic, H.-J. Schneider, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 385 (2000).
16. S. Roknic, L. Glavas-Obrovac, I. Karner, I. Piantanida, M. Zinic, K. Pavelic, *Chemotherapy*, **46**, 143 (2000).
17. I. Piantanida, B. S. Palm, M. Zinic, H.-J. Schneider, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1808 (2001).
18. I. Steiner-Biocic, L. Glavas-Obrovac, I. Karner, I. Piantanida, M. Zinic, K. Pavelic, J. Pavelic, *Anticancer Res.*, **16**, 3705 (1996).
19. V. Balzani, A. Credi, S. J. Langford, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3542 (2000).
20. П. Кан, О. Дермер, *Введение в химическую номенклатуру*, Химия, Москва, 1983, 116.
21. A. E. S. Fairfull, D. A. Peak, W. F. Short, T. I. Watkins, *J. Chem. Soc.*, 4700 (1952).
22. W. L. Mosby, *J. Org. Chem.*, **22**, 671 (1957).
23. R. Kiralj, B. Kojic-Prodic, I. Piantanida, M. Zinic, *Acta Crystallogr.* **B55**, 55 (1999).
24. Г. С. Матвелашвили, С. Ф. Белевский, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников, *ХТС*, 1044 (1969).

25. G. M. Badger, W. F. H. Sasse, *J. Chem. Soc.*, 4 (1957).
26. R. F. Robbins, *J. Chem. Soc.*, 2553 (1960).
27. Y. Mugnier, E. Laviron, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, No. 1–2, 39 (1978).
28. J. Kenner, W. V. Stubbing, *J. Chem. Soc.*, 593 (1921).
29. C. W. Muth, J. R. Elkins, M. L. DeMatte, S. T. Chiang, *J. Org. Chem.*, **32**, 1106 (1967).
30. Г. И. Мигачев, А. М. Терентьев, В. И. Лисодед, *ХГС*, 1672 (1979).
31. G. H. Christie, J. Kenner, *J. Chem. Soc.*, 470 (1926).
32. Г. И. Мигачев, А. М. Андриевский, Н. С. Докунихин, *ХГС*, 1699 (1975).
33. Г. И. Мигачев, Н. Г. Грехова, А. М. Терентьев, *ХГС*, 388 (1981).
34. B. Coffin, R. F. Robbins, *J. Chem. Soc.*, 3379 (1965).
35. Г. И. Мигачев, Л. В. Еременко, Я. Г. Урман, А. Х. Булай, К. М. Дюмаев, *ЖОрХ*, **15**, 1491 (1979).
36. W. Jenny, H. Holzrichter, *Chimia*, **22**, 247 (1968).
37. W. Jenny, H. Holzrichter, *Chimia*, **21**, 509 (1967).
38. E. F. Lier, S. Hunig, H. Quast, *Angew. Chem.*, **80**, 799 (1968).
39. S. Hunig, J. Gross, E. F. Lier, H. Quast, *Ann.*, 339 (1973).
40. P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6273 (1995).
41. C. Sotiriou-Leventis, Z. Mao, A.-M. M. Rawashdeh, *J. Org. Chem.*, **65**, 6017 (2000).
42. J. Jazwinski, A. J. Blacker, J.-M. Lehn, M. Cesario, J. Guilhem, C. Pascard, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 6057 (1987).
43. K. Kishikawa, C. Iwashima, S. Kohmoto, K. Yamaguchi, M. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2217 (2000).
44. H.-D. Becker, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **40**, 625 (1987).
45. T. Kamata, N. Wasada, *Jpn Pat.* 11322, 747; *Chem. Abstr.*, **131**, 337016 (1999).
46. T. Kamata, N. Wasada, *Synthesis*, 967 (1990).
47. C. Sotiriou-Leventis, Z. Mao, *J. Heterocycl. Chem.*, **37**, 1665 (2000).
48. M. Dufour, N. P. Buu-Hoi, P. Jacquignon, *J. Chem. Soc. C*, 1415 (1967).
49. A. Edel, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 727 (1985).
50. R. Neidlein, Z. Behzadi, *Chem. Ztg.*, **102**, No. 5, 199 (1978).
51. R. Neidlein, Z. Behzadi, *Chem. Ztg.*, **102**, No. 5, 150 (1978).
52. K.-D. Franz, *Chemistry Lett.*, No. 3, 221 (1979).
53. А. Ф. Пожарский, В. В. Дальниковская, *Успехи хими*, **50**, 1559 (1981).
54. R. M. Claramunt, J. Dotor, J. Elguero, *An. Quim.*, **91**, 151 (1995).
55. И. В. Боровлев, А. В. Аксёнов, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 1579 (1997).
56. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 1109 (2002).
57. O. Dimrot, H. Roos, *Ann.*, **456**, 177 (1927).
58. F. Gerson, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1484 (1964).
59. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 278 (2002).
60. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, А. В. Чернышев, А. Ф. Пожарский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 132 (2002).
61. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 133 (2001).
62. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 1136 (2001).
63. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, А. Ф. Пожарский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 794 (2002).
64. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 1247 (2002).
65. И. В. Боровлев, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 833 (1978).
66. И. В. Боровлев, А. Ф. Пожарский, А. с. 563417 СССР; *Б. И.*, № 24 (1977).
67. И. В. Боровлев, А. Ф. Пожарский, А. с. 596581 СССР; *Б. И.*, № 9 (1978).
68. И. В. Боровлев, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 1688 (1975).
69. L. A. Summers, V. A. Pickles, *Chem. Ind.*, 619 (1967).
70. A. L. Black, L. A. Summers, V. A. Pickles, *Chem. Ind.*, 1836 (1967).
71. I. C. Calder, W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.*, **21**, 2951 (1968).
72. А. К. Шейнкман, М. М. Местечкин, А. П. Кучеренко, В. В. Артемова, В. Н. Полтавец, Ю. Б. Высоцкий, *ХГС*, 537 (1974).
73. E. W. Thulstrup, J. W. Downing, J. Michl, *Chem. Phys.*, **23**, No. 2, 307 (1977).
74. E. W. Thulstrup, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5594 (1982).
75. S. A. Tacker, H. Darmodjo, W. E. Acree, M. Zander, E. C. Meister, *Appl. Spectrosc.*, **46**, 1630 (1992).
76. M. Gawlak, R. F. Robbins, *J. Chem. Soc.*, 5135 (1964).
77. Б. Е. Зайцев, Г. И. Мигачев, О. П. Ковальчукова, В. В. Матюшенко, *ХГС*, 94 (1993).

78. W. F. H. Sasse, in "Current Trends in Heterocyclic Chemistry", ed. A. Albert, Badger and Shoppen, London, Butterworths, 1958, p. 83.
79. A. T. Hawkinson, A. A. Elston, US Pat. 2, 371, 691 (1945).
80. L. P. Walls, *J. Chem. Soc.*, 1405 (1935).
81. S. Hunig, J. Gross, *Tetrahedron Lett.*, 2599 (1968).
82. A. J. Blacker, J. Jazwinski, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **70**, 1 (1987).
83. J. Bruhin, F. Gerson, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 2422 (1975).
84. V. Podany, A. Vashalkova, S. Miertus, L. Bahna, *Neoplasma*, **22**, 5 (1975).
85. V. Podany, A. Vashalkova, L. Bahna, *Neoplasma*, **23**, 617 (1976).
86. D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem., A*, **104**, 6545 (2000).
87. P. R. Ashton, S. E. Boyd, A. Brindle, S. J. Langford, S. Menzer, L. Perez-Garcia, J. A. Preece, M. Raymo, N. Spencer, S. J. Fraser, A. J. P. White, D. J. Williams, *New J. Chem.*, **23**, 587 (1999).
88. А. Ф. Пожарский, *Теоретические основы химии гетероциклов*, Химия, Москва, 1985, 212.
89. J. W. Bunting, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **25**, 1 (1979).
90. L. F. Fieser, E. V. Hershberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1640 (1940).
91. Г. И. Мигачев, А. М. Терентьев, *ХГС*, 394 (1981).
92. Б. Е. Зайцев, Г. И. Мигачев, Л. В. Сахашик, Ю. П. Кобзев, Д. Н. Громов, З. К. Одинец, А. М. Терентьев, К. М. Дюмаев, А. с. 1388408 СССР; *Б. И.*, № 14, 117 (1988).
93. A. Credi, V. Balzani, S. J. Langford, M. Montalti, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *New J. Chem.*, **22**, 1061 (1998).
94. R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. J. Langford, S. Menzer, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 978 (1996).
95. N. N. Barashkov, I. V. Korotkova, T. V. Sakhno, *J. Luminesc.*, **87-89**, 794 (2000).
96. E. Waldhoer, M. M. Zulu, S. Zalis, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1197 (1996).
97. A. J. Blake, N. R. Champness, A. N. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W.-S. Li, M. Schroeder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **15**, 1339 (1997).
98. A. J. Blake, G. Baum, N. R. Champness, S. S. M. Chung, P. A. Cooke, D. Fenske, A. N. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W.-S. Li, M. Schroeder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4285 (2000).
99. T. Ito, T. Yamaguchi, C. P. Kubiak, *Macromol. Symposia*, **156**, 269 (2000).
100. G.-H. Lee, L. D. Ciana, A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2535 (1989).
101. P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, A. M. Arif, *Organometallics*, **15**, 904 (1996).

Ставропольский государственный  
университет, биолого-химический факультет  
Ставрополь 355009, Россия  
e-mail: nauka@stavsru.ru

Поступило в редакцию 25.03.2003