

**Чуракова Марина Васильевна**

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА  
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ БЕНЗОАЗА-, БЕНЗОТИААЗА-  
И ДИБЕНЗОДИАЗАКРАУН-ЭФИРОВ**

(02.00.03 – Органическая химия)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2008

Работа выполнена в лаборатории синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений Центра фотохимии Российской академии наук (ЦФ РАН, г. Москва)

Научный руководитель: доктор химических наук,  
профессор  
**Громов Сергей Пантелеймонович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор  
**Теренин Владимир Ильич**  
(химический факультет МГУ)

кандидат химических наук,  
доцент  
**Харитоновна Ольга Виленовна**  
(МИТХТ им. М. В. Ломоносова)

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова РАН

Защита состоится “17” марта 2008 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.120.01 при Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова по адресу: 119571, г. Москва, проспект Вернадского, д. 86.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова (119571, г. Москва, проспект Вернадского, д. 86.)

С авторефератом можно ознакомиться на сайте [www.mitht.ru](http://www.mitht.ru).

Автореферат разослан “ 15 ” февраля 2008 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник

А. И. Лютик

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность темы.** Важнейшим свойством краун-соединений является их способность образовывать комплексы с ионами металлов и органическими молекулами. Эта способность лежит в основе применения краун-соединений в качестве лигандов, экстрагентов, в ионселективных электродах, в светочувствительных системах и т. д.

Особый интерес представляют те из них, в которых атом азота макроцикла находится в сопряжении с хромофором. Такие азакраун-соединения перспективны для фотометрического и флуоресцентного анализа, фотоуправляемых экстракции и транспорта ионов через мембраны, при конструировании светочувствительных молекулярных устройств. Наибольшее распространение среди них получили фенилазакраун-эфиры, которые имеют существенный недостаток – их константы комплексообразования с ионами металлов невысоки. В этом отношении бензаннелированные производные азакраун-эфиров могут иметь преимущества. Бензоаза- и дибензодиазакраун-соединения получают конденсацией двух ациклических фрагментов. Однако этот подход позволяет получать бензоазакраун-эфиры только с низкими выходами, при этом большинство их производных остаются недоступными. Недостатком этого подхода для дибензодиазакраун-эфиров является многостадийность процесса и труднодоступность исходных соединений. Для использования в синтезе светочувствительных соединений наибольший интерес представляют нитро- и формильные производные бензоаза- и дибензодиазакраун-эфиров.

В ЦФ РАН был разработан метод ступенчатой трансформации макроцикла формильных и нитропроизводных бензокраун-эфиров в производные *N*-метилбензоазакраун-эфиров.

Дальнейшая разработка методологии синтеза бензоазакраун-эфиров из азотсодержащих подандов, образующихся при нуклеофильном раскрытии макроцикла доступных бензокраун-эфиров, под действием алкиламинов, а также нового подхода к синтезу дибензодиазакраун-эфиров, основанного на одностадийной трансформации макроцикла дибензокраун-эфиров, представляются нам в ряде случаев перспективными альтернативами существующим методам их синтеза.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 00-03-32177, 03-03-32177, 06-03-32456), фонда INTAS (№ 2001-0267), Министерства науки и технологий РФ (№ 402-19.2/20.1(00)-П, № 41.002.1.1.1404) и программы Президиума РАН (2003-2007).

**Целью работы.** Разработка методов синтеза неизвестных ранее нитропроизводных *N*-алкилбензоазакраун-эфиров и формильных производных *N*-метилбензотиа- и бензодитиаазакраун-эфиров, основанных на ступенчатой трансформации макроцикла доступных производных бензокраун- и бензотиакраун-

эфиров, через промежуточное образование азаподандов; разработка нового подхода к синтезу нитропроизводных дибензодиазакраун-эфиров, основанного на одностадийной трансформации макроцикла доступного динитродибензокраун-эфира; изучение структуры и комплексообразующей способности полученных макроциклических лигандов с катионами металлов и аммония.

**Научная новизна.** Предложен метод синтеза производных по атому азота нитробензоазакраун-эфиров, в которых атом азота сопряжён с бензольным циклом. Он основан на ступенчатой трансформации макроцикла доступных нитропроизводных бензокраун-эфиров, используемых в качестве синтонов. Метод включает раскрытие макроцикла нитробензокраун-эфиров под действием алкиламинов, замену гидроксильной группы в образовавшихся азаподандах на легко уходящую группу и последующую внутримолекулярную циклизацию полученных соединений в бензоазакраун-эфиры.

Разработан метод синтеза *N*-алкилаза- и *N*-метилтиазаподандов, основанный на нуклеофильном региоселективном раскрытии под действием алкиламинов макроцикла нитро- и формильных производных бензо-, бензотиа- и бензодитиакраун-эфиров.

Разработаны пути синтеза неописанных ранее галоген- и тозилных производных *N*-алкилаза- и *N*-метилтиазаподандов, содержащих в бензольном цикле нитро- или формильную группу, которые позволяют их получать с высокими выходами.

Предложен новый подход к синтезу нитропроизводных дибензодиазакраун-эфиров из доступного дибензокраун-эфира и алифатических диаминов. Найденная реакция представляет собой первый пример одностадийной трансформации макроцикла краун-эфира в азакраун-эфиры. Преимущества и возможности такого подхода для синтеза макрогетероциклических соединений ранее в литературе не обсуждались.

Проведен анализ особенностей структуры полученных нитропроизводных бензоаза- и дибензодиазакраун-эфиров и их комплексов с катионами металлов, установленных с помощью спектроскопии ЯМР и РСА.

Изучено комплексообразование нитро-*N*-алкилбензоазакраун-эфиров с ионами щелочных, щелочноземельных металлов и аммония методами ЯМР <sup>1</sup>Н-титрования. Обнаружена способность *N*-алкилбензоазакраун-эфиров к комплексообразованию, которая значительно превосходит аналогичную способность широко используемых фенилазакраун-эфиров, а в некоторых случаях и бензокраун-эфиров с тем же размером макроцикла. Установлено образование комплексов состава 1 : 1 и сэндвичевых комплексов состава 2 : 1.

**Практическая ценность.** Разработан удобный и эффективный метод получения нитро-*N*-алкилбензоазакраун-эфиров из легкодоступных нитробензокраун-эфиров.

Разработаны препаративные методы синтеза *N*-алкилаза- и *N*-метилтиазаподандов, основанный на раскрытии под действием алкиламинов макроцикла нитро- и формильных производных бензо-, бензотиа- и бензодитиакраун-эфиров.

Разработаны препаративные пути синтеза неописанных ранее галоген- и тозилных производных *N*-алкилаза- и *N*-метилтиазаподандов, которые позволяют их получать с высокими выходами.

Найдены условия и реагент для циклизации иодпроизводных азаподандов в нитро-*N*-алкилбензоазакраун-эфиры.

Измерены константы устойчивости комплексов нитропроизводных *N*-алкилбензоазакраун-эфиров с катионами металлов и аммония используя метод ЯМР <sup>1</sup>H-титрования. Была найдена способность к комплексообразованию, которая значительно превосходит аналогичную способность фенилазакраун-эфиров и в некоторых случаях бензокраун-эфиров. Светочувствительные лиганды, созданные на основе бензоазакраун-эфиров, могут иметь существенные преимущества перед лигандами на основе фенилазакраун-эфиров.

Предложен удобный и эффективный одностадийный способ получения нитропроизводных дибензодиазакраун-эфиров из легко доступного динитродибензо-18-краун-6-эфира и алифатических диаминов.

**Публикации и апробация работы.** По теме диссертационной работы опубликованы 5 статей. Результаты исследований докладывались и обсуждались на *XL – XLI Всероссийских конференциях по проблемам математики, информатики, физики и химии* (Москва, 2004 – 2005 гг.), *IX Международной конференции “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”* (Плес, 2004 г.), *Third International Symposium “Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures”* (Kazan, 2004), *VIII Молодежной научной школе-конференции по органической химии* (Казань, 2005 г.), *Ampere XIII NMR school* (Zakopane, Poland, 2005), *XXX International Symposium on Macrocyclic Chemistry* (Dresden, Germany, 2005), *Xth International seminar on inclusion compounds (ISIC-10)* (Kazan, 2005), *Международной конференции по химии гетероциклических соединений, посвященная 90-летию со дня рождения профессора А. Н. Коста* (Москва, 2005 г.), *Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам “ЛОМОНОСОВ-2006”*, (Москва, 2006 г.), *II Молодежной конференции ИОХ* (Москва, 2006 г.), *XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии.* – (Москва, 2007 г.), *XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии* (Одесса, 2007).

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа общим объёмом 154 страниц состоит из введения, списка используемых в диссертации сокращений,

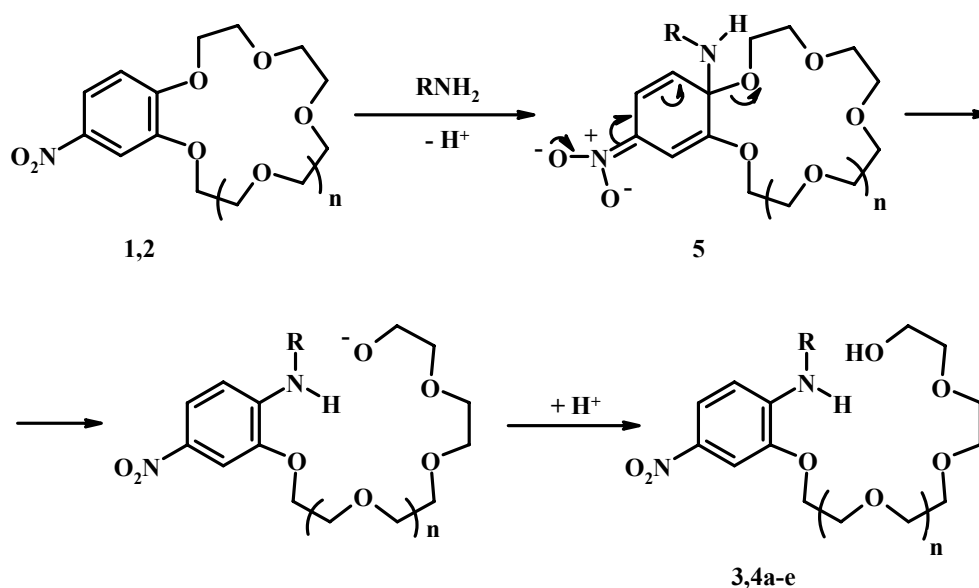
литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация содержит 121 схему, 38 таблиц и 19 рисунков. Список литературы включает 176 публикаций.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

### 1. Синтез нитропроизводных бензоазакраун-эфиров с различными алкильными группами при атоме азота макроцикла

#### 1.1. Раскрытие нитропроизводных бензокраун-эфиров под действием алкиламинов

Нами было исследовано образование *N*-алкилазаподандов из бензокраун-эфиров **1,2** под действием алкиламинов, содержащих углеводородные радикалы различной длины и степени разветвленности. Установлено, что нагревание нитробензокраун-эфиров **1,2** со спиртовыми растворами алкиламинов приводит к образованию азаподандов **3,4а-е** с выходами 20-100% (см. таблицу 1).



$n = 1$  (**1,3**),  $2$  (**2,4**);  $\text{R} = \text{Et}$  (**a**), *n*-Pr (**b**),  $\text{PhCH}_2$  (**c**), *i*-Pr (**d**),  $\text{PhMeCH}$  (**e**)

Можно было ожидать, что увеличение длины и стерического объема радикалов в амине  $\text{RNH}_2$  затруднит его присоединение к соединению **1,2** с образованием  $\sigma$ -комплекса Мейзенгеймера **5** и, соответственно, будет препятствовать протеканию реакции нуклеофильного замещения. Действительно, было найдено, что использование вместо  $\text{R} = \text{Me}$  других алкильных заместителей приводит к постепенному (по мере увеличения длины и степени разветвленности алкильного радикала у атома азота амина) снижению выходов азаподандов, например, с 100% для  $\text{R} = \text{Et}$  (**4a**) до 20% для  $\text{R} = \text{PhMeCH}$  (**4e**).

Кроме того было показано, что для полного протекания реакции образования азаподандов, в случае использования алкиламинов с объемистыми заместителями ( $R = i\text{-Pr}$ ,  $\text{PhMeCH}$ ), требуется значительно больше времени, чем при использовании алкиламинов с линейным углеводородным радикалом ( $R = \text{Et}$ ,  $n\text{-Pr}$ ).

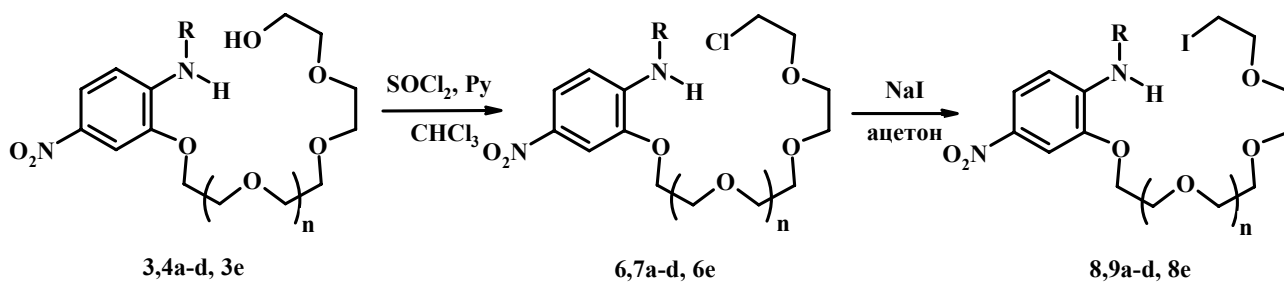
**Таблица 1.** Условия реакций раскрытия макроциклов бензокраун-эфиров **1,2** под действием аминов и выходы азаподандов **3,4а-е**.

| Амин                       | Поданд    | Время реакции (ч) | Температура реакции (°C) | Выход (%) |
|----------------------------|-----------|-------------------|--------------------------|-----------|
| $\text{EtNH}_2$            | <b>3a</b> | 100               | 130                      | 96        |
| $n\text{-PrNH}_2$          | <b>3b</b> | 100               | 130                      | 97        |
| $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$ | <b>3c</b> | 300               | 130                      | 81        |
| $i\text{-PrNH}_2$          | <b>3d</b> | 300               | 130                      | 74        |
| $\text{PhMeCHNH}_2$        | <b>3e</b> | 300               | 130                      | 23        |
| $\text{EtNH}_2$            | <b>4a</b> | 100               | 130                      | 100       |
| $n\text{-PrNH}_2$          | <b>4b</b> | 100               | 130                      | 99        |
| $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$ | <b>4c</b> | 300               | 130                      | 86        |
| $i\text{-PrNH}_2$          | <b>4d</b> | 300               | 130                      | 84        |
| $\text{PhMeCHNH}_2$        | <b>4e</b> | 300               | 130                      | 21        |

Таким образом, протекание реакции нуклеофильного раскрытия макроциклов нитробензокраун-эфиров под действием алкиламинов зависит от длины, объема радикала у атома азота в амине, и его степени разветвленности. Полученные данные являются аргументом в пользу предложенной схемы раскрытия макроцикла нитробензокраун-эфиров.

## 1.2. Синтез галогенпроизводных *N*-алкилазаподандов

Наличие в азаподандах **3,4а-е** вторичной аминогруппы и терминальной гидроксильной группы позволяет разработать на их основе метод внутримолекулярной циклизации в неизвестные ранее *N*-алкилбензоазакраун-эфиры. Для успешной циклизации азаподандов **3,4а-е** в бензоазакраун-эфиры необходимо было заменить гидроксильную группу на легко уходящую группу. Поэтому нами были получены сначала хлорпроизводные **6,7а-е** взаимодействием подандов **3,4а-е** с  $\text{SOCl}_2$  в присутствии пиридина с выходами 92-97%. Затем их реакция с  $\text{NaI}$  позволила осуществить замену атома хлора в **6,7а-е** на атом иода **8,9а-е** с выходами 75-97%.



$n = 1$  (**3,6,8**),  $2$  (**4,7,9**);  $R = \text{Et}$  (**a**),  $n\text{-Pr}$  (**b**),  $\text{PhCH}_2$  (**c**),  $i\text{-Pr}$  (**d**),  $\text{PhMeCH}$  (**e**)

### 1.3. Реакция циклизации иодпроизводных азаподандов в нитропроизводные *N*-алкилбензоазакраун-эфиров

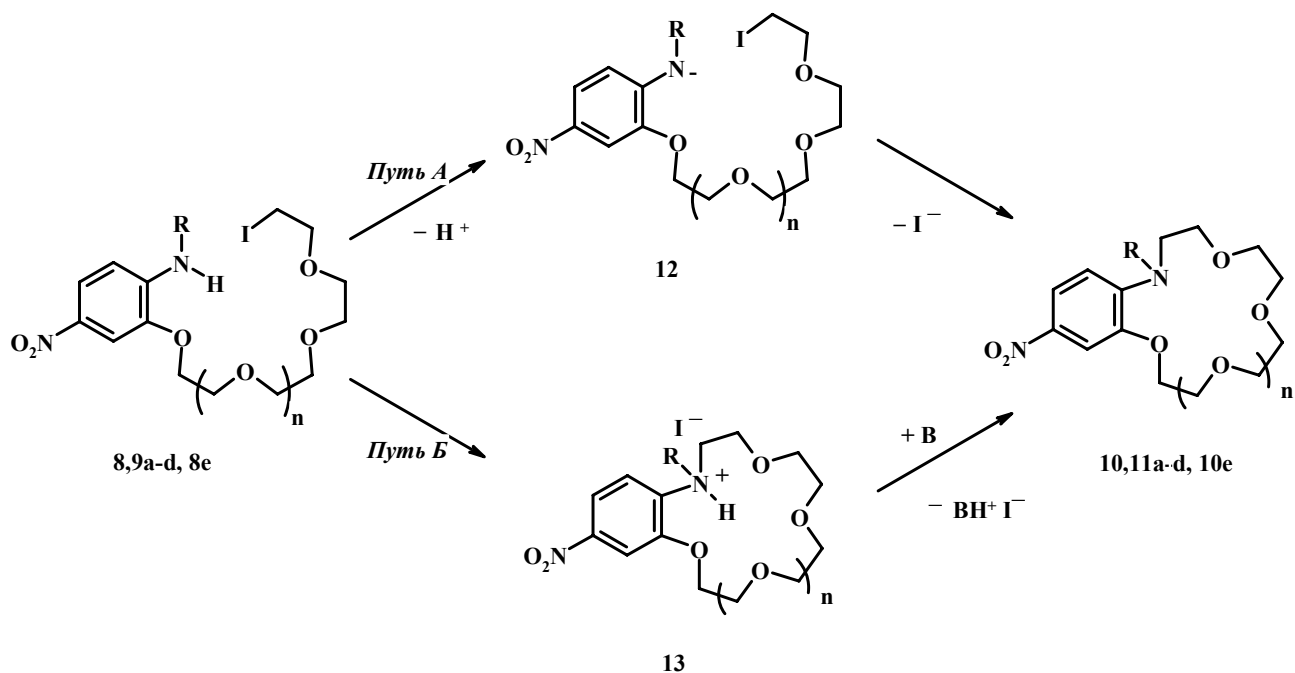
Представляло интерес исследовать ключевую стадию синтеза нитробензоазакраун-эфиров **10,11a–d,10e** реакцию циклизации **8,9a–d,8e**. Теоретически она может протекать или через промежуточное образование аниона **12** (*путь А*), который образуется под действием основания в результате отрыва протона от аминогруппы, или в результате внутримолекулярной реакции *N*-алкилирования вторичной аминогруппы с образованием макроциклической соли аммония **13** (*путь В*). В первом случае происходит внутримолекулярное нуклеофильное замещение в **12** отрицательно заряженным атомом азота атома иода с образованием макрогетероцикла (схема 4). Во втором — реакция завершается депротонированием соли аммония **13** под действием основания.

При реализации *пути А* наличие в **8,9a–d,8e** акцепторной нитрогруппы должно способствовать образованию под действием основания аниона **12**. Реакция циклизации с промежуточным образованием аниона, если только он образуется в достаточном количестве, очевидно, должна идти быстро в силу большей нуклеофильности отрицательно заряженного атома азота по сравнению с нейтральным.

При осуществлении *пути В* можно ожидать длительного протекания реакции, поскольку атом азота в иодидах **8,9a–d,8e** малоактивен в реакции *N*-алкилирования из-за того, что его неподеленная электронная пара находится в сопряжении с электроноакцепторной нитрогруппой.

Можно было рассчитывать, что использование сильных оснований, способных создать достаточно высокую концентрацию ариламидных анионов **12**, приведет к протеканию реакции циклизации иодидов **8,9a–d, 8e** по *пути А*.

С этой целью нами была изучена циклизация иодидов **8,9a–d,8e** в **10,11a–d,10e** под действием гидрида натрия в тетрагидрофуране. Данные о выходах бензоазакраун-эфиров **10,11a–d,10e** представлены в таблице 2. Для сравнения в таблице также представлены выходы *N*-метилбензоазакраун-эфиров **10,11f**.



$n = 1$  (**8,10**),  $2$  (**9,11**);  $R = \text{Et}$  (**a**),  $n\text{-Pr}$  (**b**),  $\text{PhCH}_2$  (**c**),  $i\text{-Pr}$  (**d**),  $\text{PhMeCH}$  (**e**)

**Таблица 2.** Условия циклизации иодидов **8,9a–d,f,8e** под действием гидрида натрия в ТГФ и выходы нитробензоазакраун-эфиров **10,11a–d,f,10e**.

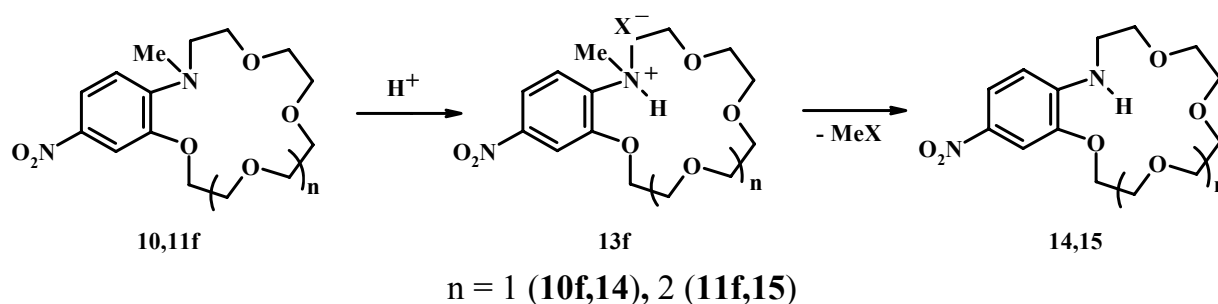
| Иодид     | R               | n | Время<br>реакции (ч) | Температура<br>реакции (°C) | Выходы<br><b>10, 11</b> (%) |
|-----------|-----------------|---|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>8f</b> | Me              | 1 | 0.5                  | 64                          | 80                          |
| <b>8a</b> | Et              | 1 | 2                    | 64                          | 78                          |
| <b>8b</b> | $n\text{-Pr}$   | 1 | 5                    | 64                          | 51                          |
| <b>8c</b> | $\text{PhCH}_2$ | 1 | 2                    | 64                          | 10                          |
| <b>8c</b> | $\text{PhCH}_2$ | 1 | 7                    | 25                          | 19                          |
| <b>8d</b> | $i\text{-Pr}$   | 1 | 50                   | 25                          | 10                          |
| <b>8e</b> | $\text{PhMeCH}$ | 1 | 67                   | 25                          | 0                           |
| <b>9f</b> | Me              | 2 | 0.5                  | 64                          | 71                          |
| <b>9a</b> | Et              | 2 | 2                    | 64                          | 34                          |
| <b>9b</b> | $n\text{-Pr}$   | 2 | 4                    | 64                          | 17                          |
| <b>9c</b> | $\text{PhCH}_2$ | 2 | 7                    | 25                          | 9                           |
| <b>9d</b> | $i\text{-Pr}$   | 2 | 93                   | 25                          | 5                           |

Как видно из таблицы, увеличение длины и стерического объема заместителя при атоме азота иодподандов **8,9** приводит к снижению выходов бензокраун-эфиров **10,11**. Так, максимальные выходы до 78% наблюдаются для  $N$ -этилбензоазакраун-эфиров **10,11a**. В случае иодида **8e** мы не получили нитробензоазакраун-эфир **10e**, образование которого наиболее затруднено (по сравнению с другими бензоазакраун-эфирами) из-за сильных стерических препятствий, создаваемых самым объемным

заместителем у атома азота.

Целевые 15-членные *N*-алкилбензоазакраун-эфиры получают с более высокими выходами, чем 18-членные. Было также показано, что уменьшение температуры реакции циклизации до комнатной в случае иодидов **8,9d** увеличивает выход целевых нитробензоазакраун-эфиров **10,11d** по сравнению с проведением реакции в кипящем тетрагидрофуране.

Исследована эффективность протекания реакции *N*-деметилирования наиболее доступных *N*-метильных производных нитробензо-15(18)-краун-5(6)-эфиров **10,11f**. Реакция *N*-деметилирования была проведена под действием двух различных реагентов. Во всех случаях реакция не доходила до конца. Так, **14** был получен кипячением **10f** в смеси уксусной кислоты и этилацетата в течении 120 ч с выходом 35%. Кипячение **10,11f** с иодидом аммония в кипящем MeCN в течении 100 ч дало бензоазакраун-эфиры **14,15** со степенью превращения 62 и 19%. Выходы соединений **14,15** на вступившие **10,11f** составили 88% и 89%, соответственно.



Так как реакция протекает в присутствии кислых агентов и в течении длительного времени, образование **14,15**, по-видимому, происходит через промежуточное образование макроциклической соли аммония **13f**, от которой затем под действием нуклеофила ( $\text{AcO}^-$  или  $\text{I}^-$ ) отщепляется метильная группа.

Синтез *N*-деметилированных производных бензоазакраун-эфиров позволит получать при использовании традиционных методов алкилирования по атому азота труднодоступные другими методами функциональные производные бензокраун-эфиров.

## 2. Структура и комплексообразование нитро-*N*-алкилбензоазакраун-эфиров

### 2.1. Спектроскопия ЯМР нитро-*N*-алкилбензоазакраун-эфиров и их комплексов

Спектроскопия ЯМР позволяет получить детальную информацию о строении краун-соединений, составе, строении и прочности их комплексов в растворах.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  **10,11a-c** мы наблюдали значительные сдвиги на 0.18 – 0.33 м.д. в слабые поля сигналов протонов Н(3) по сравнению с их положением в

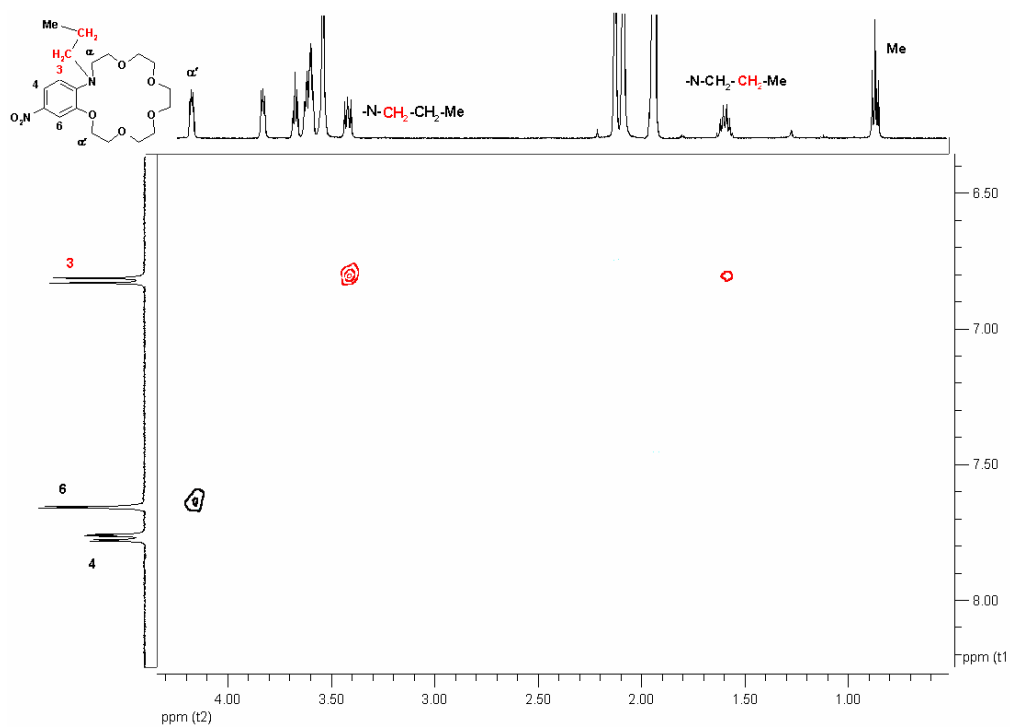
исходных иодазаподандах **8,9a-c**. Это предполагает меньшую степень сопряжения НЭП атома азота с бензольным циклом в **10,11a-c** по сравнению с исходными иодподандами, что, по-видимому, связано с поворотом фрагмента  $N(Alk)CH_2$  вокруг связи  $Ar-N$  из-за сильного стерического взаимодействия с расположенным в *орто*-положении фрагментом  $OCH_2$ . Положения сигналов протонов  $H(3)$  в *N*-деметилованных бензоазакраун-эфирах **14,15** близко к их положениям в спектрах иодидов **8,9a-c**, что указывает на высокую степень сопряжения атома азота с ароматическим циклом.

В спектрах NOE бензоазакраун-эфиров **10a,b** мы наблюдали интенсивные кросс-пики между метиленовыми протонами *N*-заместителей  $N-CH_2-CH_3$  в **10a**,  $N-CH_2-CH_2-CH_3$  в **10b** и бензольным протоном  $H(3)$ , находящимся в *орто*-положении по отношению к атому азота. Это говорит о том, что в растворе протон  $H(3)$  пространственно сближен с протонами  $N-CH_2$  по сравнению с протонами *N*-метиленовой группы краун-эфирного фрагмента  $N-CH_2-CH_2-O$  (в последнем случае кросс-пики отсутствуют).

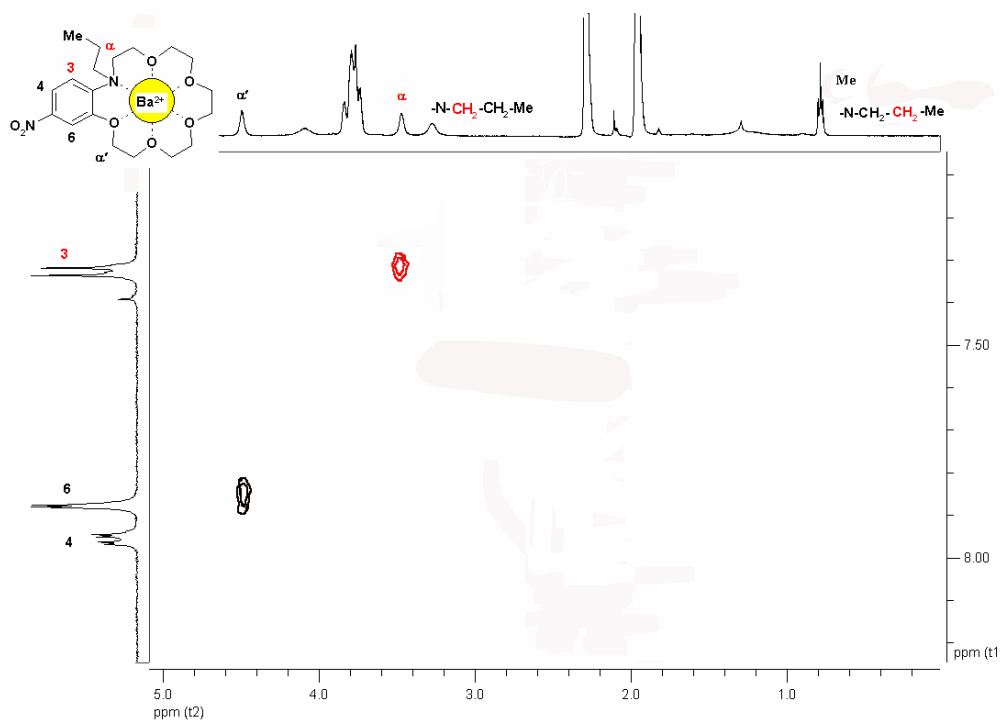
Полученные данные указывают на то, что атом азота в *N*-алкилбензоазакраун-эфирах в значительной степени выведен из сопряжения с бензольным циклом. Соответственно его неподеленная электронная пара может дотироваться на образование координационной связи с катионом металла. Вместе с тем, на комплексообразование должны оказывать влияние стерический объём и индуктивный эффект алкильного заместителя при атоме азота.

Мы сравнили NOE спектры нитробензоазакраун-эфиров и их комплексов с  $Ba(ClO_4)_2$ . Оказалось, что в случае 15-членных бензоазакраун-эфиров (показано, на примере *N*-метильного производного **10f**), в NOE спектрах свободного лиганда и его комплекса наблюдается интенсивный кросс-пик между метильной группой и протоном  $H(3)$ . Следовательно, конформация фрагмента макроцикла вблизи атома азота принципиально не меняется при комплексообразовании с  $Ba^{2+}$ . Эти данные хорошо согласуются с данными РСА для **10f** и его комплекса с  $Ba(ClO_4)_2$  (см. раздел 2.4).

Другая картина наблюдается для 18-членных бензоазакраун-эфиров (см., например, *N*-пропильное производное **11b** на рис. 1,2). В NOE спектре свободного лиганда присутствует интенсивный кросс-пик между *N*-метиленовыми протонами алкильного заместителя и протоном  $H(3)$  (рис. 1), а в спектре комплекса наблюдается кросс-пик для  $\alpha$ -метиленовых протонов макроцикла и протона  $H(3)$  (рис. 2). Следовательно, конформация макроцикла вблизи атома азота при комплексообразовании претерпевает существенные изменения вследствие погружения иона бария в полость макроцикла.



**Рис 1.** Спектр NOE бензоазакраун-эфира **11b** ( $\text{MeCN-d}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ ).

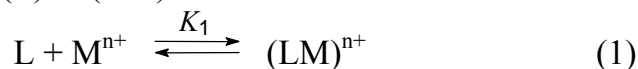


**Рис. 2.** Спектр NOE комплекса бензоазакраун-эфира **11b** с  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{MeCN-d}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ ).

### 2.3. Исследование комплексообразования нитро-*N*-алкилбензоазакраун-эфиров методом ЯМР $^1\text{H}$ -титрования

Для количественной оценки способности нитробензоазакраун-эфиров **10,11a,b,f** к образованию комплексов с перхлоратами металлов и аммония был использован метод прямого ЯМР  $^1\text{H}$ -титрования в  $\text{MeCN-d}_3$ .

Из зависимостей изменений химических сдвигов протонов лиганда от количества добавленной соли при помощи программы NYPNMR рассчитывали константы устойчивости комплексов, которые хорошо соответствовали схеме образования комплексов состава 1(L) : 1(M<sup>n+</sup>):

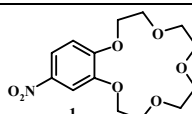
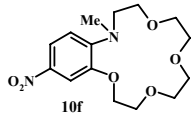
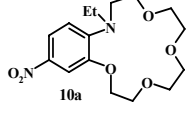
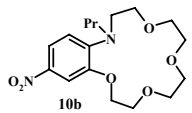
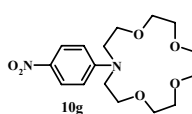


где L – краун-соединение, M<sup>n+</sup> – катион металла или аммония (n = 1, 2), K<sub>1</sub> (M<sup>-1</sup>) – константа устойчивости комплекса 1 : 1. В случае катионов металлов с большим ионным радиусом учитывали также возможность образования сэндвичевых комплексов состава 2(L) : 1(M<sup>n+</sup>):



где K<sub>2</sub> (M<sup>-1</sup>) – константа устойчивости комплекса 2 : 1. Для сравнения была исследована способность образовывать комплексы с указанными солями ряда ближайших структурных аналогов бензоазакраун-эфиров, таких как бензокраун-эфиры **1,2** и N-фенилазакраун-эфиры **10,11g**. Результаты представлены в таблицах 3,4.

**Таблица 3.** Константы устойчивости комплексов нитропроизводных бензоаза-15-краун-5-эфиров, бензо-15-краун-5-эфира и N-фенилаза-15-краун-5-эфира с катионами металлов и аммония в MeCN-d<sub>3</sub> при 30±1°C (<sup>[a]</sup> лит. данные).

| Лиганд   |                  | Ионы                         |                                |                        |                        |                        |                        |
|--|------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|  |                  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | EtNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup>        | K <sup>+</sup>         | Ca <sup>2+</sup>       | Ba <sup>2+</sup>       |
| <br>1   | lgK <sub>1</sub> | 2.1±0.1                      | 1.7±0.1                        | 3.4±0.1                | 2.6±0.1                | 2.9±0.1 <sup>[a]</sup> | 4.1±0.2                |
|  | lgK <sub>2</sub> |                              |                                |                        |                        |                        | 3.5±0.3                |
| <br>10f | lgK <sub>1</sub> | 1.7±0.1 <sup>[a]</sup>       | 1.2±0.2                        | 2.7±0.1 <sup>[a]</sup> | 1.9±0.1 <sup>[a]</sup> | 3.3±0.1 <sup>[a]</sup> | 4.2±0.2 <sup>[a]</sup> |
|  | lgK <sub>2</sub> |                              |                                |                        |                        | 2.5±0.2 <sup>[a]</sup> | 1.6±0.3 <sup>[a]</sup> |
| <br>10a | lgK <sub>1</sub> | 1.6±0.1                      | 1.1±0.2                        | 1.8±0.1                | 1.7±0.1                | 3.8±0.1                | 3.2±0.1                |
|  | lgK <sub>2</sub> |                              |                                |                        |                        | 1.7±0.2                | 2.4±0.2                |
| <br>10b | lgK <sub>1</sub> | 1.5±0.2                      | 1.2±0.2                        | 2.5±0.1                | 1.8±0.1                | 2.8±0.1                | 2.7±0.1                |
| <br>10g | lgK <sub>1</sub> | 1.8±0.1                      | 1.2±0.2                        | 1.7±0.1                | 0.7±0.2                | 2.3±0.1                | 1.4±0.2                |

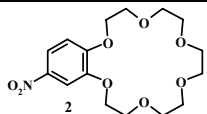
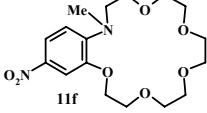
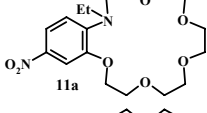
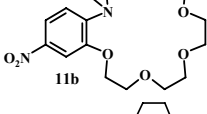
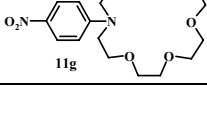
Было обнаружено, что способность изученных краун-эфиров к образованию комплексов зависит от природы, размера и заряда катиона, размера макроцикла и степени сопряжения атома азота с бензольным фрагментом, а также от алкильной группы при атоме азота бензоазакраун-эфиров.

Для двухзарядных катионов значения констант устойчивости комплексов 15-краун-5- и 18-краун-6-эфиров превышают аналогичные значения для однозарядных катионов. Большинство изученных соединений образует с ионами  $\text{NH}_4^+$  более устойчивые комплексы по сравнению с ионами  $\text{EtNH}_3^+$ .

Значения констант устойчивости комплексов 18-краун-6-эфиров в среднем на 0.5-2 порядка больше, чем аналогичных 15-краун-5-эфиров. В случае *N*-метил- и *N*-этилбензоазакраун-эфиров **10f** и **10a** наблюдается образование сэндвичевых комплексов с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ .

Сравнение значений констант устойчивости комплексов бензоазакраун-эфиров с различными алкильными заместителями при атоме азота макроцикла показали, что введение алкильных заместителей при атоме азота в нитробензоаза-15-краун-5-эфирах **10a,b,f** практически не влияет на константу устойчивости с катионами аммония, кроме того их значения близки к значениям констант устойчивости для аналогичных комплексов с *N*-фенилаза-15-краун-5-эфиром **10g**.

**Таблица 4.** Константы устойчивости комплексов нитропроизводных бензоаза-18-краун-6-эфиров, бензо-18-краун-6-эфира и *N*-фенилаза-18-краун-6-эфира с катионами металлов и аммония в  $\text{MeCN-d}_3$  при  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  (<sup>[a]</sup>лит. данные).

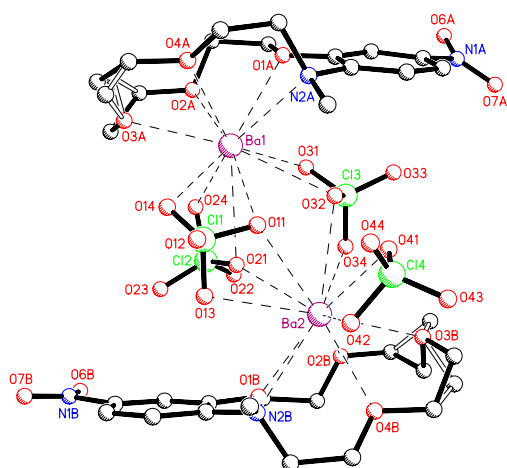
| Лиганд  |           | Ионы            |                   |               |               |                     |
|---|-----------|-----------------|-------------------|---------------|---------------|---------------------|
|   |           | $\text{NH}_4^+$ | $\text{EtNH}_3^+$ | $\text{Na}^+$ | $\text{K}^+$  | $\text{Ca}^{2+}$    |
|  | $\lg K_1$ | $3.7 \pm 0.1$   | $3.4 \pm 0.1$     | $3.3 \pm 0.1$ | $4.9 \pm 0.2$ | $> 6.0$             |
|  | $\lg K_1$ | $3.5 \pm 0.1$   | $3.6 \pm 0.1$     | $3.5 \pm 0.1$ | $4.2 \pm 0.2$ | $5.8 \pm 0.3^{[a]}$ |
|  | $\lg K_1$ | $4.4 \pm 0.2$   | -                 | $4.9 \pm 0.2$ | $4.2 \pm 0.2$ | -                   |
|  | $\lg K_1$ | $4.5 \pm 0.2$   | $3.2 \pm 0.1$     | $4.1 \pm 0.2$ | $4.0 \pm 0.2$ | $5.4 \pm 0.3$       |
|  | $\lg K_1$ | $2.3 \pm 0.1$   | $1.5 \pm 0.2$     | $3.2 \pm 0.1$ | $2.1 \pm 0.1$ | $4.2 \pm 0.2$       |

В случае бензоаза-18-краун-6-эфиров **11a,b,f** константы устойчивости комплексов с катионами аммония и этиламмония на 1-2 порядка выше констант устойчивости аналогичных комплексов с *N*-фенилаза-18-краун-6-эфиром **11g**. При образовании комплексов *N*-алкилбензоазакраун-эфиров с щелочными и щелочноземельными металлами не наблюдается чётких закономерностей влияния длины алкильного заместителя и его +I-эффекта на константу устойчивости комплекса. Однако в некоторых случаях замена метильной группы на этильную приводит к заметному изменению селективности комплексообразования. Так, например, это имеет место для 15-членных бензоазакраун-эфиров в случае ионов кальция и бария, для 18-членных бензоазакраун-эфиров в случае натрия и калия.

Выявлена характерная особенность *N*-алкильных производных бензоазакраун-эфиров, которая заключается в образовании более устойчивых комплексов со всеми исследованными катионами металлов (в случае 18-членных бензоазакраун-эфиров и с катионами аммония и этиламмония) по сравнению с ближайшими структурными аналогами – фенилазакраун-эфирами, а в отдельных случаях и с бензокраун-эфирами с тем же размером макроцикла.

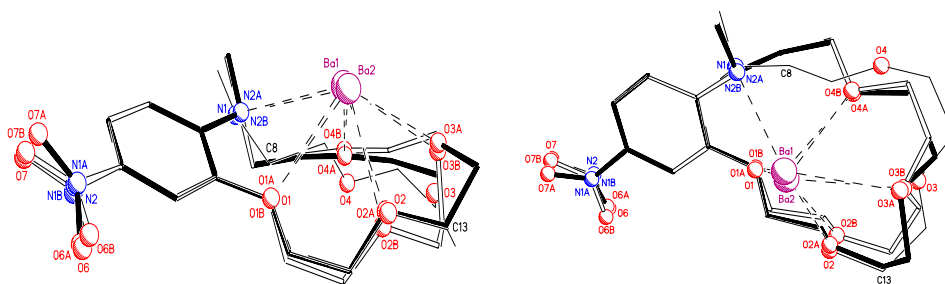
#### 2.4. Рентгеноструктурный анализ нитробензо-15-краун-5-эфира, нитро-*N*-метилбензоаза-15-краун-5-эфира и его комплекса с $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

Нам удалось вырастить монокристаллы комплекса *N*-метилбензоаза-15-краун-5-эфира **10f** с перхлоратом бария. РСА показал, что этот комплекс является биядерным и состоит из двух молекул **10f**, двух ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и четырех анионов  $\text{ClO}_4^-$  (рис. 3). Каждый катион  $\text{Ba}^{2+}$  координирован пятью гетероатомами **10f**. Катион  $\text{Ba}^{2+}$  имеет слишком большой диаметр для полного погружения в полость 15-членного макрогетероцикла, поэтому он располагается приблизительно над центром полости образуя структуру полусэндвича.



**Рис. 3.** Строение биядерного комплекса **10f**· $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ . Водородные атомы не приведены.

Представляет интерес сравнение конформаций свободного азкараун-эфира **10f** и в составе комплекса. На рис. 4 показаны две проекции наложения молекул **10f** и двух независимых комплексов **10f**·Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> по бензольным фрагментам. Видно, что конформация **10f** при комплексообразовании меняется незначительно в бензаннелированной цепи между атомами C(8) и C(13), что указывает на значительную жесткость этого фрагмента молекулы. Напротив, вторая половина макроциклического фрагмента **10f** претерпевает существенную перестройку в комплексах, чтобы сделать возможным эффективное участие периферийных атомов кислорода O(3) и O(4) в связывании катиона Ba<sup>2+</sup>.



**Рис. 4.** Наложение молекул свободного **10f** (тонкие линии) и в составе двух независимых комплексов с Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (утолщенные и полые линии) по бензольным фрагментам в двух проекциях. Атомы минорных конформеров **10f** и перхлоратные анионы не показаны.

Таким образом, несмотря на достаточно жесткий скелет 15-членный бензоазакраун-эфир оказался способным к перестройке конформации макроциклического фрагмента для максимально эффективного участия всех гетероатомов макроцикла в связывании катиона металла. Образование комплекса приводит к “переключению” НЭП атома азота макроцикла **10f** от сопряжения с бензольным кольцом к образованию координационной связи с катионом металла. Такое поведение, по-видимому, характерно для всех бензоазакраун-эфиров, что отражают высокие константы устойчивости их комплексов с перхлоратами металлов и аммония, определенные методом ЯМР <sup>1</sup>H-титрования.

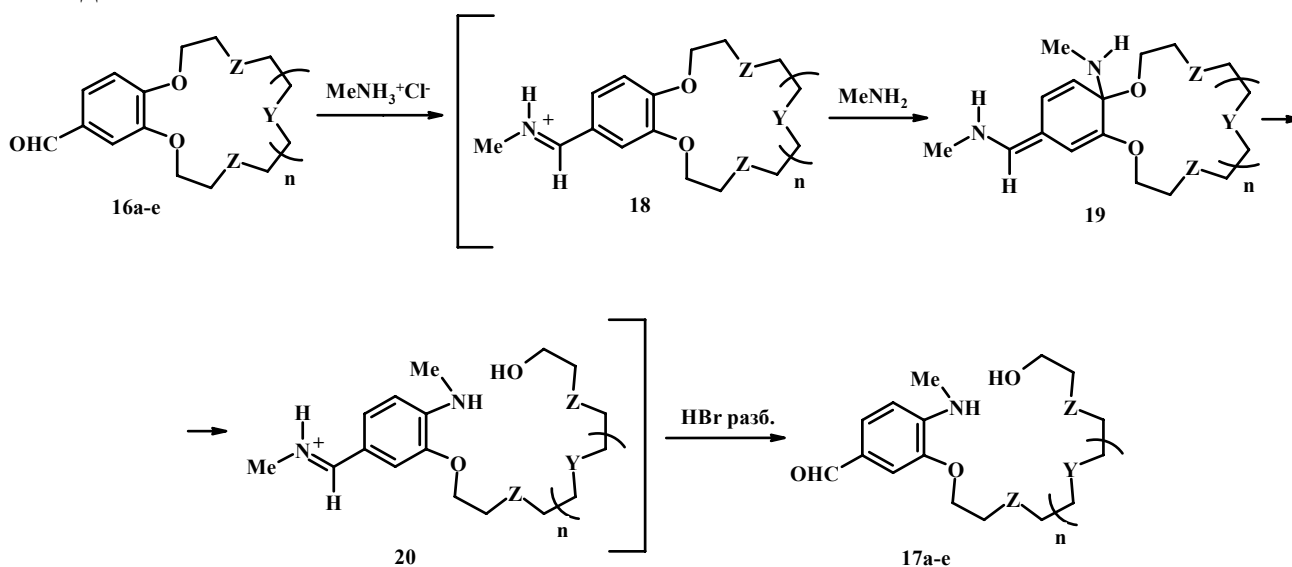
### 3. Разработка синтеза формильных производных бензотиа- и бензодитиаазакраун-эфиров

Представляет интерес разработка подходов к синтезу формильных производных бензокраун-эфиров, содержащих в макроцикле гетероатомы O, N, S в различных сочетаниях, учитывая их важность для получения хромо- и флуороионофоров способных к эффективному и селективному связыванию катионов переходных и тяжелых металлов.

### 3.1. Раскрытие макроцикла формильных производных бензотиа- и бензодитиакраун-эфиров

Исходные формильные производные бензотиа- и бензодитиакраун-эфиров **16a-e** были синтезированы по описанным методикам.

Нами были найдены условия при которых нагревание **16a-e** с этанольным раствором  $\text{MeNH}_2$  и  $\text{MeNH}_3^+ \text{Cl}^-$  и последующий гидролиз реакционной смеси разбавленной кислотой приводят к образованию *N*-метилтиазаподандов **17a-e** с выходами 40-90%.



**16,17:** Z = S; Y = O; n = 0 (a), 1 (b), 2 (c), 3 (d)  
Z = O; Y = S; n = 1 (e).

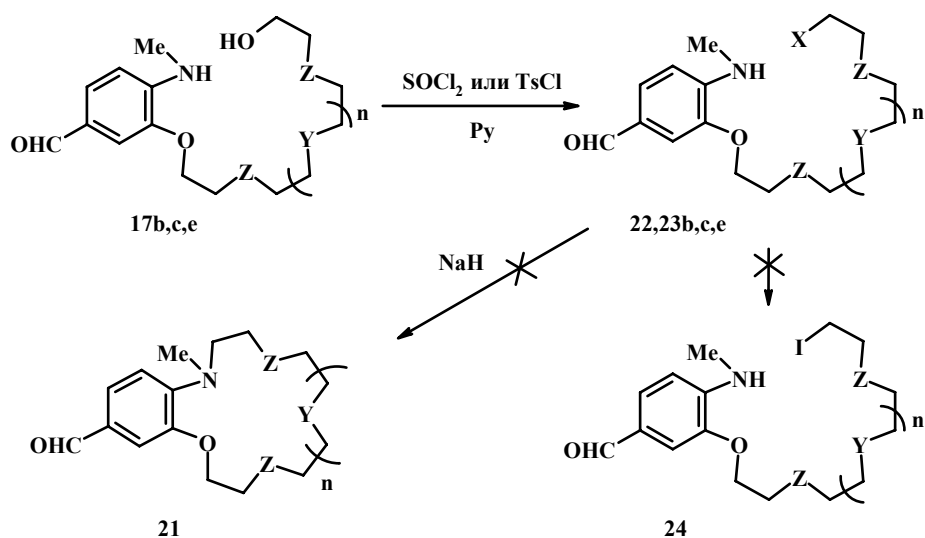
Мы предполагаем, что при взаимодействии метиламина и его хлористоводородной соли с **16a-e** первоначально возникают иминиевые производные краунсодержащих бензальдегидов **18**, которые в большей степени активированы к нуклеофильному замещению в *para*-положение, чем исходные соединения. Затем, по-видимому, происходит присоединение  $\text{MeNH}_2$  в *para*-положении к иминиевой группе **18** с образованием  $\sigma$ -комплекса Мейзенгеймера **19** и уход алкоксильного остатка. При обработке образовавшегося поданда **20** разбавленной кислотой иминиевая группа гидролизуется и получают целевые соединения **17**.

Было найдено, что выходы *N*-метилтиазаподандов **17a-e** зависят от размера макроцикла исходного бензокраун-эфира **16a-e**. Максимальные выходы наблюдались для подандов **17b,e** полученных из бензотиа-15-краун-5-эфиров, при этом существенных различий в реакционной способности соединений **16b** и **16e** мы не обнаружили. При увеличении или уменьшении размера макроцикла **16a,c,d** выходы

подандов уменьшаются.

### 3.2. Исследование циклизации производных тиазаподандов

Для циклизации азаподандов **17a-e** в бензотиаазакраун-эфиры **21** необходимо было осуществить оптимальную модификацию их гидроксильной группы, т.е. заменить ее на легко уходящую группу. Поэтому нами были получены тозилное производное **22** и хлорпроизводные **23b,c,e** взаимодействием подандов **17b,c,e** с TsCl или SOCl<sub>2</sub> в присутствии пиридина с выходами 30% и 79-95%, соответственно.



**17,23:** X = Cl, Z = S, Y = O, n = 1 (**b**), 2 (**c**); X = Cl, Z = O, Y = S, n = 1 (**e**)  
**22:** X = TsO, Z = O, Y = S; n = 1

Нам не удалось получить иодпроизводные подандов **24** из-за их неустойчивости. К сожалению, попытка осуществить циклизацию тозилных и хлорпроизводных под действием гидрида натрия не увенчалась успехом.

Таким образом, высокая реакционная способность производных тиазаподандов содержащих легко уходящие группы, по-видимому, препятствует реакции циклизации из-за активного протекания побочных процессов, что делает необходимым для синтеза бензотиаазакраун-эфиров поиск или разработку новых нестандартных подходов.

## 4. Синтез нитропроизводных дибензодиазакраун-эфиров

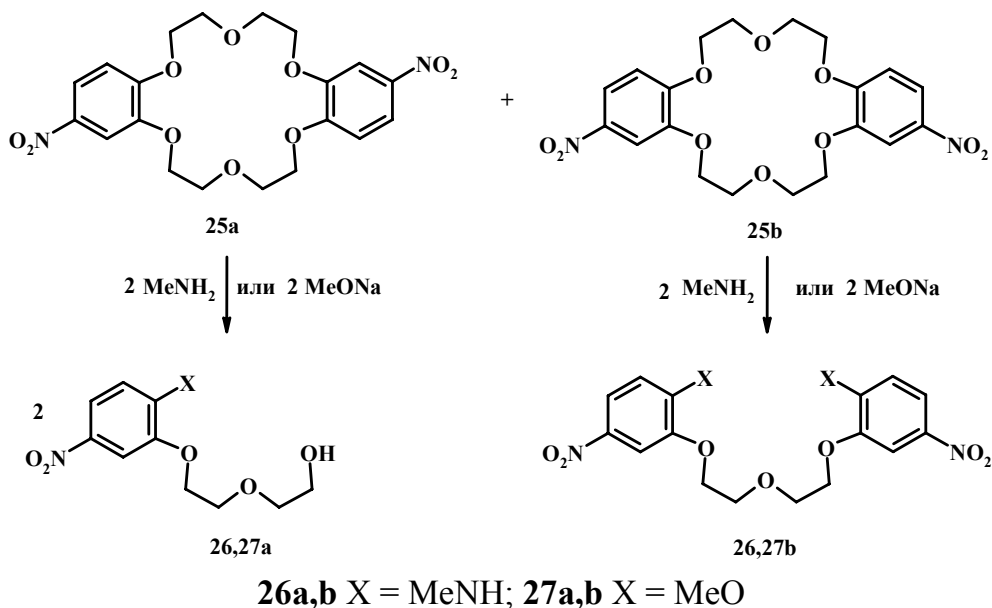
### 4.1. Синтез исходных соединений

В качестве исходных соединений мы использовали смесь структурных изомеров динитродибензо-18-краун-6-эфира **25a,b**, которую получали по описанной методике нитрованием дибензо-18-краун-6-эфира.

Ранее в ЦФ РАН была изучена реакция раскрытия макроцикла 4',4''(5'')

динитродибензо-18-краун-6-эфиров **25a,b** под действием метиламина, которая приводила к образованию азотсодержащих подандов **26a,b**. Этим способом в качестве исходных соединений были получены два азаподанда **26a,b** соответствующих раскрытию *транс*- и *цис*-изомеров **25a,b**, с выходами 44% и 52%.

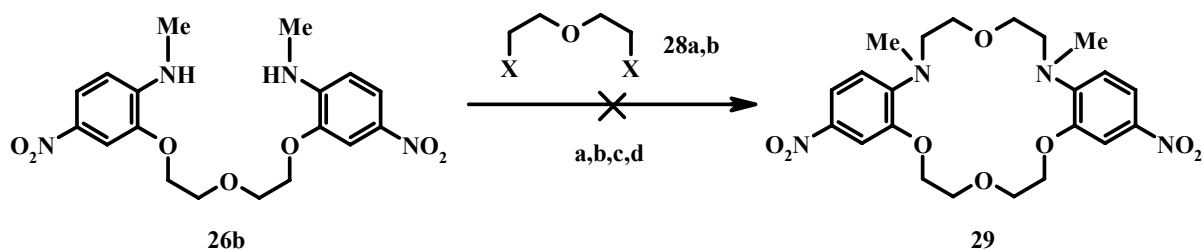
Нами было исследовано взаимодействие  $4',4''(5'')$ -динитродибензо-18-краун-6-эфиров **25a,b** с MeONa. В результате этой реакции были выделены два поданда **27a,b** с выходами 45% и 55%, соответственно, в мольном соотношении (1 : 0.6).



Благодаря количественному протеканию изученную реакцию можно рассматривать, как перспективный способ оценки состава продуктов нитрования дибензо-18-краун-6-эфира.

#### 4.2. Реакции конденсации 1 + 1

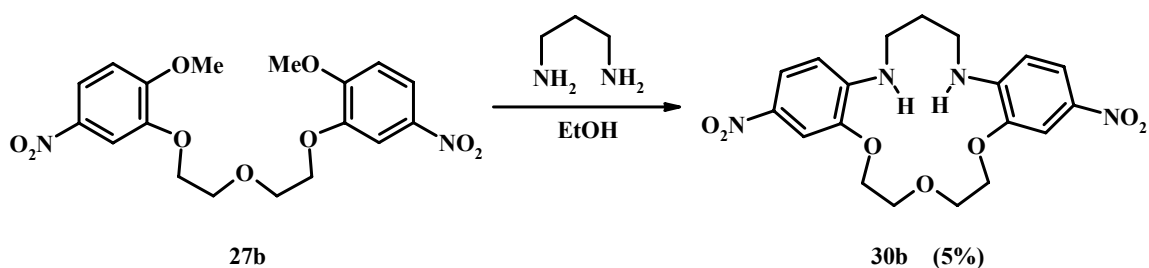
Первым подходом, который был изучен с целью получения нитропроизводных дибензодиазакраун-эфиров, была попытка провести реакцию конденсации 1 + 1 полученного поданда **26b** с дигалогенидами диэтиленгликоля **28a,b** в присутствии сильного основания. Нами было показано, что под действием оснований и в различных условиях при варьировании количества дигалогенида диэтиленгликоля от 20%-ного до 10 кратного мольного избытка реакция конденсации не приводит к образованию динитродибензодиазакраун-эфира **29**.



X = Cl (a), I (b).

Реагенты: а) NaOH, диоксан; б) KOH, диоксан; с) NaN, диоксан; д) NaN, ДМФА

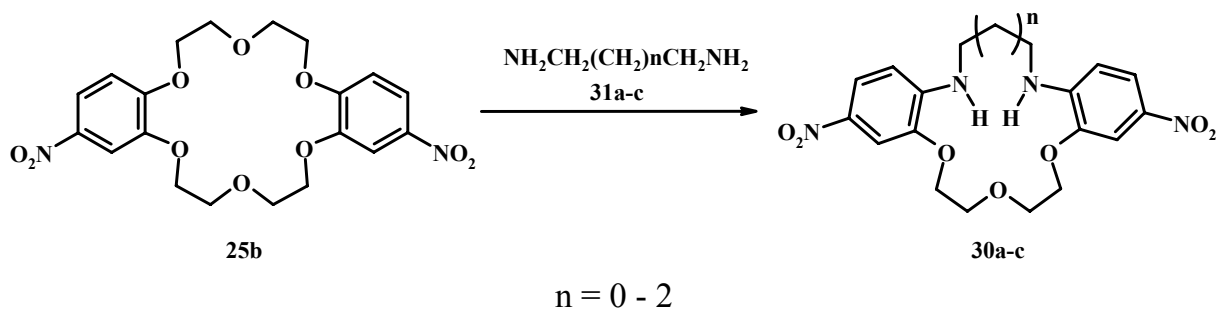
Второй подход заключался в получении 4',4''-динитродибензодиазакраун-эфира **30b** при нагревании диметоксиподанда **27b** с 1,3-диаминопропаном в EtOH в условиях аналогичных синтезу динитродибензодиазакраун-эфиров из 4',4''(5'')-динитродибензо-18-краун-6-эфиров (см. раздел 4.3). Выход **30b** составил лишь 5%.



Эти результаты наглядно демонстрируют ограничения возможностей конденсации 1 + 1 в синтезе динитродибензодиазакраун-эфиров.

### 4.3. Реакция трансформации макроцикла нитропроизводных дибензокраун-эфиров

Третьим подходом к синтезу дибензодиазакраун-эфиров стала реакция трансформации макроцикла *цис*-изомера **25b** из полученной нами смеси *цис*- и *транс*-изомеров 4',4''(5'')-динитродибензо-18-краун-6-эфиров **25a,b** в динитродибензодиазакраун-эфиры **30a-c**. Было найдено, что реакция с образованием **30a-c** протекает под действием динуклеофилов, в качестве которых были использованы диамины **31a-c**.

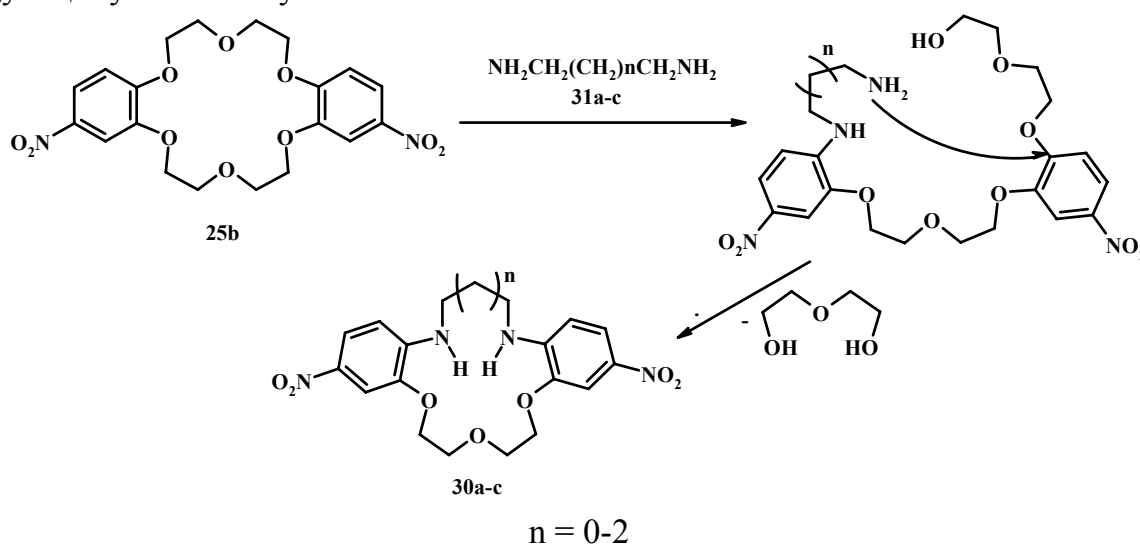


Оптимальным для проведения реакции является 5%-ный этанольный раствор

диамина, взятый в 20-ти кратном мольном избытке по отношению к краун-эфиру **25b**, а температура реакционной смеси 130 °С.

Взаимодействие **25b** в найденных условиях с этилендиамином, пропандиамином и бутандиамином приводит к образованию неописанных ранее динитродибензодиазакраун-эфиров **30a-c** с выходами 17%, 31% и 19%, соответственно. То есть, изученная реакция является общей для **25b** и диаминов с различной длиной полиметиленовой цепочки.

Мы предполагаем, что реакция трансформации макроцикла протекает по следующему механизму.



На первой стадии, по-видимому, происходит атака атомом азота диаминоалкана по атому углерода, находящемуся в *para*-положении по отношению к нитрогруппе бензольного цикла, в результате которой происходит раскрытие макрогетероцикла с образованием поданда. Второй стадией реакции трансформации макроцикла является внутримолекулярное нуклеофильное замещение второго конца остатка диалкоксигруппы. В результате образуется целевой продукт – динитродибензодиазакраун-эфир **30a-c** и диэтиленгликоль. Так как увеличение количества диаминоалкана до двадцатикратного мольного избытка не приводит к увеличению степени протекания побочной реакции (замещению по двум бензольным циклам двумя молекулами диаминоалкана), следовательно, можно сделать предположение, что вторая стадия реакции трансформации макроцикла протекает намного быстрее.

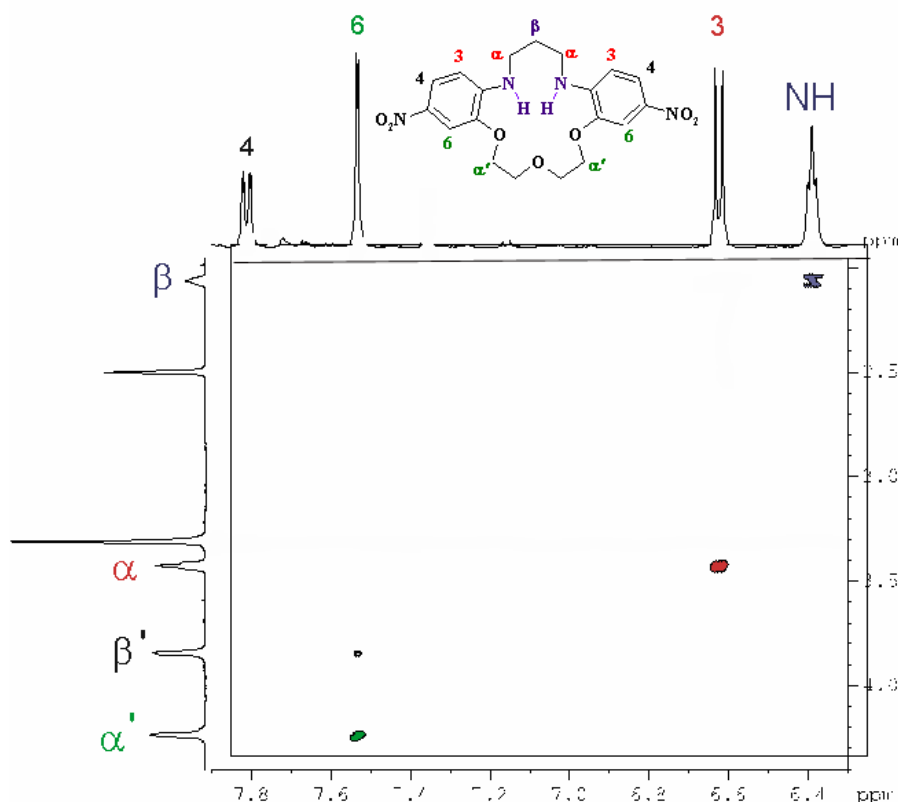
Таким образом, разработан новый подход к синтезу нитропроизводных дибензодиазакраун-эфиров из доступных динитродибензокраун-эфира и алифатических диаминов, который заключается в одностадийной трансформации макрогетероцикла.

#### 4.4. Структура нитропроизводных дибензодиазакраун-эфиров

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдается значительное сходство химических сдвигов сигналов *орто*-протонов H(3) для дибензодиазакраун-эфиров (особенно в случае **30c**) и поданда **26b**.

В спектре NOE дибензодиазакраун-эфира **30b** присутствует интенсивный кросс-пик между *орто*-протонами H(3) и протонами группы  $\text{CH}_2\text{N}$  и отсутствует взаимодействие между H(3) и NH (см. рис. 5).

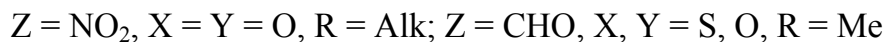
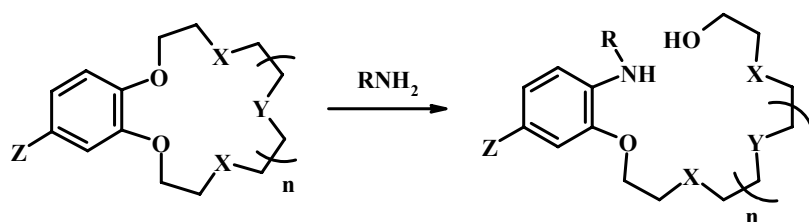
Эти факты указывают на высокую степень сопряжения атомов азота макроцикла с бензольными циклами и на то, что протоны NH-групп направлены внутрь макрогетероцикла, возможно, образуя водородные связи с некоторыми из краун-эфирных атомов кислорода.



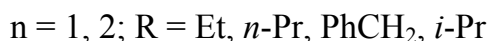
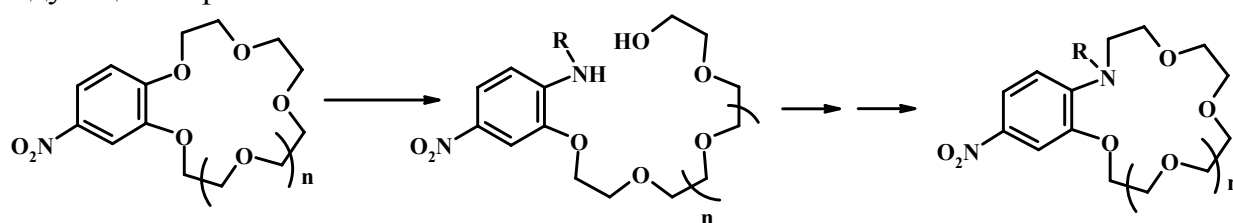
**Рис. 5.** Спектр NOE дибензодиазакраун-эфира **30b** ( $\text{MeCN-d}_3$ , 30 °C).

## 5. Заключение

В результате выполненного исследования изучена реакция раскрытия макроцикла бензокраун-эфиров, содержащих электроноакцепторные заместители в бензольном кольце, под действием аминов. Изучены механизмы протекания этой реакции и подобраны оптимальные условия.



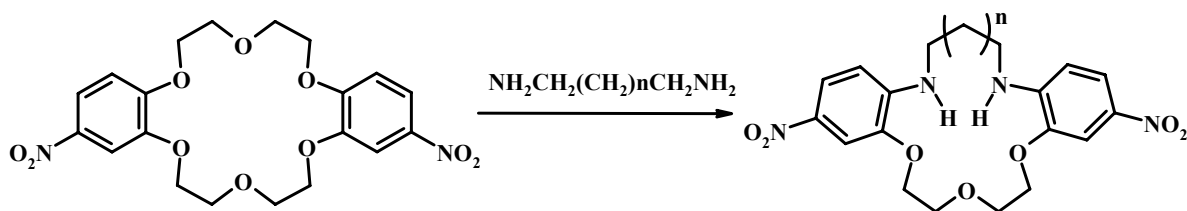
Разработан метод синтеза неизвестных ранее нитропроизводных бензоазакраун-эфиров, с различными алкильными группами при атоме азота в макроцикле, основанный на ступенчатой трансформации макроцикла доступных нитробензокраун-эфиров, используемых в качестве синтонов. Схема ступенчатой трансформации макроцикла нитробензокраун-эфиров может быть представлена следующим образом:



Было показано, что реакция циклизации иодпроизводных азаподандов происходит под действием NaH. Выход целевых продуктов сильно зависит от длины и степени разветвленности радикала при атоме азота. Для получения бензоазакраун-эфиров с разветвленными углеводородными радикалами целесообразно проводить реакцию циклизации в мягких условиях.

Установлена высокая эффективность комплексообразования *N*-алкильными производными бензоазакраун-эфиров катионов металлов и аммония, обусловленная специфическими свойствами третичного атома азота в составе макроцикла. Устойчивость полученных комплексов *N*-алкильных производных бензоазакраун-эфиров превосходит устойчивость комплексов фенилазакраун-эфиров, а в отдельных случаях и бензокраун-эфиров, с тем же размером макроцикла.

Предложен новый подход к синтезу неизвестных ранее нитропроизводных дибензодиазакраун-эфиров из легко доступного динитродибензокраун-эфира и алифатических диаминов. Найденная реакция представляет собой первый пример одностадийной трансформации макроцикла краун-эфира в азакраун-эфиры.



Разработанные подходы открывают широкие возможности для синтеза новых перспективных групп комплексообразователей, экстрагентов ионов металлов, ионселективных красителей и флуороионофоров.

## ВЫВОДЫ

1. Предложен метод синтеза функциональных производных по атому азота нитробензоазакраун-эфиров, который заключается в ступенчатой трансформации макроцикла бензокраун-эфиров в *N*-алкилбензоазакраун-эфиры. Найдены условия и реагент для циклизации под действием оснований иодпроизводных *N*-алкилазаподандов в нитро-*N*-алкилбензоазакраун-эфиры.
2. Разработан метод синтеза *N*-алкилаза- и *N*-метилтиазаподандов, основанный на нуклеофильном региоселективном раскрытии под действием алкиламинов макроцикла нитро- и формильных производных бензо-, бензотиа- и бензодитиакраун-эфиров. Установлено, что протекание реакции зависит от длины углеводородных радикалов и их степени разветвленности.
3. Разработаны пути синтеза хлор-, иод- и тозильных производных *N*-алкилаза- и *N*-метилтиазаподандов, содержащих в бензольном цикле нитро- или формильную группу, которые позволяют их получать с высокими выходами.
4. На примере синтеза нитропроизводных бензоаза-15(18)-краун-5(6)-эфиров продемонстрирована возможность проведения реакции *N*-деметилирования нитро-*N*-метилбензоазакраун-эфиров под действием мягких кислых агентов.
5. Разработан новый подход к синтезу нитропроизводных дибензодиазакраун-эфиров из доступных динитродибензокраун-эфира и алифатических диаминов, который заключается в одностадийной трансформации макрогетероцикла.
6. Проведен анализ особенностей структуры полученных нитропроизводных бензоаза- и дибензодиазакраун-эфиров и их комплексов с катионами металлов, установленных с помощью спектроскопии ЯМР и РСА.
7. Изучено комплексообразование нитропроизводных *N*-алкилбензоазакраун-эфиров с катионами щелочных, щелочноземельных металлов и аммония методами ЯМР <sup>1</sup>H-титрования. Найдена способность *N*-алкилбензоазакраун-эфиров к комплексообразованию, которая значительно превосходит аналогичную способность широко используемых фенилазакраун-эфиров, а в отдельных случаях и бензокраун-эфиров с тем же размером макроцикла.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Громов С. П., Дмитриева С. Н., Ведерников А. И., Чуракова М. В. “Новая методология синтеза бензоазакраун-соединений трансформацией макроцикла бензокраун-эфиров.” // *Изв. АН, Сер. хим.* – 2004. - № 7. – С. 1362-1371.
2. Dmitrieva S. N., Churakova M. V., Vedernikov A. I., Gromov S. P. “Macrocyclic opening in crown ethers. Synthesis of thiazapodands from 4'-formylbenzothiazacrown ethers.” // *Arkivoc* – 2004. – No. 11. – P. 36-42.
3. Дмитриева С. Н., Чуракова М. В., Громов С. П. “Раскрытие макроцикла краун-эфиров. Превращение 4'-формилбензотиакраун-эфиров в поданды под действием метиламина.” // *ЖОрХ* – 2005. – Т. 43. – № 3. - С. 468-471.
4. Громов С. П., Дмитриева С. Н., Чуракова М. В. “Фенилаза- и бензоазакраун-соединения с атомом азота сопряжённым с бензольным циклом.” // *Усп. хим.* – 2005. – № 5. – С. 503-532.
5. Громов С. П., Чуракова М. В., Дмитриева С. Н. “Новый подход к синтезу дибензодиазакраун-соединений.” // *Изв. АН, Сер. хим.* – 2005. - № 3. – С. 797-798.
6. Чуракова М. В., Дмитриева С. Н., Курчавов Н. А., Ведерников А. И. “Синтез и комплексообразование функциональных производных по атому азота нитробензоазакраун-эфиров.” // *XL Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии: Тез. докл.* - Москва. - 19-23 апреля 2004. - С. 85-87.
7. Чуракова М. В., Дмитриева С. Н., Курчавов Н. А., Ведерников А. И., Громов С. П. “Комплексообразующие свойства нитропроизводных монобензоазакраун-соединений.” // *IX Международная конференция Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах.* - Плес. - 28 июня - 2 июля 2004. - С. 173.
8. Churakova M. V., Dmitrieva S. N., Vedernikov A. I., Kurchavov N. A., Gromov S. P. “Synthesis and complexation of N-functionalized benzoazacrown ethers.” // *Third International Symposium. Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures.* - Kazan. - Russia. - 20-24 September, 2004. - P-15 - P. 68.
9. Громов С. П., Дмитриева С. Н., Чуракова М. В. “Синтез, структура и комплексообразование фенилаза- и бензоазакраун-эфиров с атомом азота, сопряжённым с бензольным кольцом.” // *VIII Молодежная научная школа-конференция по органической химии* - Казань. - 22-26 июня 2005. - С. 19.
10. Курчавов Н. А., Ведерников А. И., Дмитриева С. Н., Чуракова М. В., Тихонова О. В., Фрейдзон А. Я., Авакян В. Г., Кузьмина Л. Г., Громов С. П. “Исследование комплексообразования фенил- и бензо-15(18)-краун-5(6)-эфиров с катионами металлов и аммония методом ЯМР.” // *VIII Молодежная научная школа-конференция по органической химии* - Казань. - 22-26 июня 2005. - С. 122.

11. Churakova M. V., Strelenko Yu. A., Vedernikov A. I., Kurchavov N. A., Dmitrieva S. N., Tikhonova O. V., Avakyan V. G., Kuz'mina L. G., Gromov S. P. "NMR studies of structure and complexation of benzoaza- and phenylazacrown ethers." // *Ampere XIII NMR school*. – Zakopane. – Poland. – June 5-10, 2005. – P. 64.
12. Чуракова М. В., Дмитриева С. Н., Курчавов Н. А., Ведерников А. И., Громов С. П. "Новый подход к синтезу нитропроизводных бензоаза- и дибензодиазакраун-эфиров." // *VIII Молодежная научная школа-конференция по органической химии - Казань*. - 22-26 июня 2005. - С. 126.
13. Churakova M. V., Dmitrieva S. N., Vedernikov A. I., Kurchavov N. A., Kuz'mina L. G., Strelenko Yu. A., Gromov S. P. "Synthesis and complexation of novel nitrobenzoaza- and dinitrodibenzodiazacrown ethers." // *XXX International Symposium on Macrocyclic Chemistry*. – Drezden. – Germany. – July 17 – 21, 2005. – B 23. – P. 218.
14. Dmitrieva S. N., Churakova M. V., Vedernikov A. I., Tikhonova O. V., Kuz'mina L. G., Gromov S. P. "New methodology for the synthesis of promising benzoaza- and dibenzodiazacrown compounds by ring transformation of benzo- or dibenzocrown ethers." // *Xth International seminar on inclusion compounds (ISIC-10)*. – Kazan. – Russia. – September 18-22, 2005. – P-21. – P. 79.
15. Kurchavov N. A., Vedernikov A. I., Dmitrieva S. N., Churakova M. V., Tikhonova O. V., Freidzon A. Ya., Avakyan V. G., Kuz'mina L.G., Gromov S. P. "NMR Study of complexation of phenylaza- and benzoaza-15(18)-crown-5(6) ethers with metal and ammonium cations." // *Xth International seminar on inclusion compounds (ISIC-10)*. – Kazan. – Russia. – September 18-22, 2005. – P-46. – P. 104.
16. Громов С. П., Дмитриева С. Н., Ведерников А. И., Чуракова М. В. "Новая методология синтеза бензоазакраун-эфиров трансформацией макроцикла бензокраун-эфиров." // *Международная конференция по химии гетероциклических соединений, посвященная 90-летию со дня рождения профессора А. Н. Коста*. – Москва. – Россия. – 17-21 октября, 2005. – П14. - С. 22.
17. Чуракова М. В., Дмитриева С. Н., Громов С. П. "Синтез нитробензоазакраун-эфиров." // *Материалы Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам "ЛОМОНОСОВ-2006", Химия, Тез. докл.* - Т. 2. - Москва. - 12-15 апреля 2006. - С. 202.
18. Чуракова М. В., Дмитриева С. Н., Ведерников А. И., Курчавов Н. А., Громов С. П. "Синтез и комплексообразование функциональных производных бензоаза-, бензотиааза- и дибензодиазакраун-эфиров." // *II Молодежная конференция ИОХ РАН*. Тез. докл. - Москва. - 13-14 апреля 2006. - С. 49-51.
19. Dmitrieva S. N., Churakova M. V., Kurchavov N. A., Vedernikov A. I., Kuz'mina L. G., Howard J. A. K., Gromov S. P. "N-Alkylbenzoazacrown ethers with nitrogen atom conjugated with the benzene ring: synthesis, structure and complex formation with metal

and ammonium cations.” // *XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*. - Москва. – 23 - 28 сентября 2007. - С. 2201.

20. Дмитриева С. Н., Чуракова М. В., Курчавов Н. А., Ведерников А. И., Кузьмина Л. Г., Ховард Дж. А. К., Громов С. П. “Синтез, структура и комплексообразование *N*-алкилбензоазакраун-эфиров.” // *XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии*. – Одесса. - 4 - 7 сентября 2007. - С. 395-396.