(19) **RU** (11) **2 215 738** (13) **C1**

(51) МПК[7] **C 07 D 273/01**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2002118852/04, 17.07.2002

(24) Дата начала действия патента: 17.07.2002

(46) Дата публикации: 10.11.2003

(56) Ссылки: RU 2161153 C1, 27.12.2000. US 4031111 A, 21.06.1977. GB 1339667 A, 05.12.1973.

(98) Адрес для переписки:
119634, Москва, ул. Скульптора Мухиной, 10, корп.2, кв.19, С.П. Громову

(71) Заявитель:
Громов Сергей Пантелеймонович,
Дмитриева Светлана Николаевна,
Чуракова Марина Васильевна

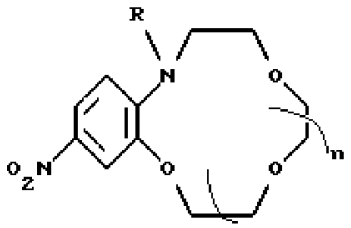
(72) Изобретатель: Громов С.П.,
Дмитриева С.Н., Чуракова М.В.

(73) Патентообладатель:
Громов Сергей Пантелеймонович,
Дмитриева Светлана Николаевна,
Чуракова Марина Васильевна

(54) НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ N-АЛКИЛБЕНЗОАЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области органической химии, а именно к новому типу производных бензоазакраун-соединений - нитропроизводным N-алкилбензоазакраун-соединений формулы I, где R - низший алкил, n=1, 2, 3 или 4, которые могут быть использованы в качестве селективных реагентов на катионы аммония, щелочных или щелочноземельных металлов, а также в органическом синтезе в химической промышленности. Описан также способ получения соединений с использованием доступных нитропроизводных бензокраунэфиров. 2 с.п. ф-лы, 2 табл.



I

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1

(19) **RU** (11) **2 215 738** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[7] **C 07 D 273/01**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2002118852/04, 17.07.2002**

(24) Effective date for property rights: **17.07.2002**

(46) Date of publication: **10.11.2003**

(98) Mail address:
119634, Moskva, ul. Skul'ptora Mukhinoj, 10, korp.2, kv.19, S.P. Gromovu

(71) Applicant:
Gromov Sergej Pantelejmonovich,
Dmitrieva Svetlana Nikolaevna,
Churakova Marina Vasil'evna

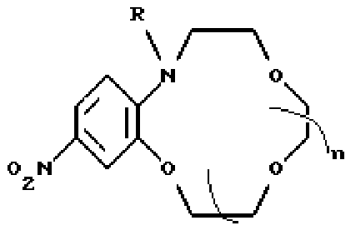
(72) Inventor: **Gromov S.P.,**
Dmitrieva S.N., Churakova M.V.

(73) Proprietor:
Gromov Sergej Pantelejmonovich,
Dmitrieva Svetlana Nikolaevna,
Churakova Marina Vasil'evna

(54) NITRO-DERIVATIVES OF N-ALKYLBENZOAZACROWN-COMPOUND AND METHOD FOR THEIR PREPARING

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology. SUBSTANCE: invention relates to the novel type of derivatives of benzoazacrown-compounds nitro-derivatives of N-alkylbenzoazacrown-compounds of the formula

(I)  wherein R

(I)

is lower alkyl; n = 1, 2, 3 or 4. These compounds can be used as selective reagents for cations of ammonium, alkaline or alkaline-earth metals and also in organic synthesis in chemical industry. Invention describes also method for preparing compounds using available nitro-derivatives of benzoazacrown-esters. EFFECT: improved preparing method. 2 cl, 2 tbl

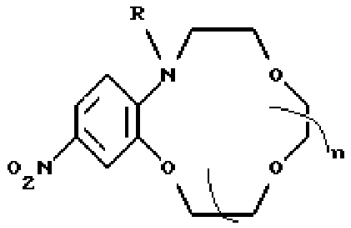
RU 2215738 C1

RU 2215738 C1

Текст описания в факсимильном виде (см. графическую часть).

Формула изобретения:

1. Нитропроизводные N-алкилбензоазакраун-соединений общей формулы

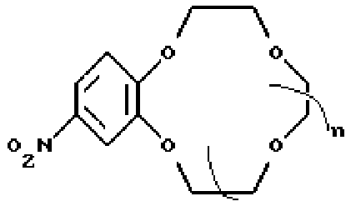


I

в которой R - низший алкил;

n= 1, 2, 3 или 4.

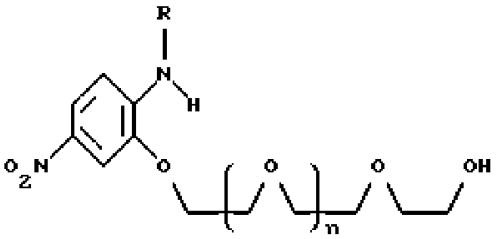
2. Способ получения соединений формулы I по п. 1, отличающийся тем, что он включает а) взаимодействие 4'-нитропроизводных бензокраун-эфиров общей формулы II



II

в которых n является таким, как определено в п. 1,

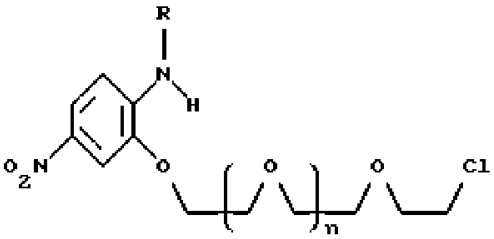
при нагревании с алкиламинами формулы RNH_2 в которых R является таким, как определено в п. 1, с образованием подвидов общей формулы III



III

в которых R и n являются такими, как определено в п. 1,

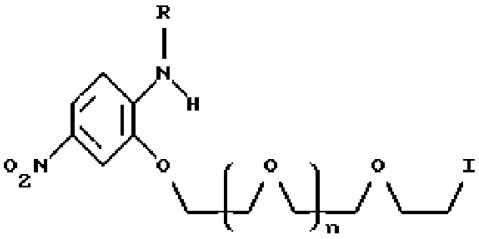
б) взаимодействие указанных подандов общей формулы III с хлористым тионилом с образованием соединений общей формулы IV



IV

в которых R и n являются такими, как определено в п. 1,

в) взаимодействие указанных соединений общей формулы IV с йодидами щелочных металлов с образованием соединений общей формулы V



V

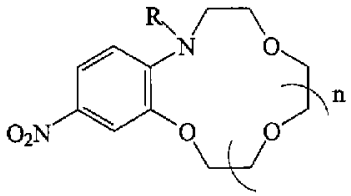
в которых R и n являются такими, как определено в п. 1,

г) циклизация указанных соединений общей формулы V в присутствии оснований, например, гидрида натрия с образованием нитропроизводных N-алкилбензоазакраун-соединений общей формулы I, в которых R и n являются такими, как определено в п. 1.

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1

Изобретение относится к органической химии, а именно к новому типу соединений — к нитропроизводным *N*-алкилбензоазакраун-соединений общей формулы I,



I

где R — низший алкил,

n = 1, 2, 3 или 4,

которые могут быть использованы в качестве селективных реагентов на катионы аммония, щелочных или щелочноземельных металлов, а также в органическом синтезе в химической промышленности, так как их структура открывает широкие возможности для получения разнообразных производных. Настоящее изобретение также относится к способу получения таких соединений.

Указанный тип производных бензоазакраун-соединений, их свойства и способ получения в литературе не описаны. Заявляемый новый тип соединений имеет структуру, относящуюся к нитробензомоноазакраун-соединениям. Полученные соединения содержат неизвестное ранее сочетание таких типов связей, совокупность которых составляют фрагменты моноазакраун-соединения и конденсированного с ним нитрозамещенного бензола, причем атом азота находится в сопряжении с бензольным циклом и в *пара*-положении к нитрогруппе, что позволяет отнести эти соединения к новому типу производных бензоазакраун-соединений.

Известны бензомоноазакраун-соединения, особенностью строения которых является сопряжение атома азота макроцикла с бензольным ядром, и которые получают

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1

конденсацией производных 2-аминофенола с производными олигоэтиленгликолей с образованием соединений, содержащих незамещенное бензольное ядро или бензольное ядро с 4-нитрофенилазо группой и незамещенный атом азота или ацильную, мезильную или пропильную группу при атоме азота [J. C. Lockhart, A. C. Robson, M. E. Thompson, S. D. Furtado, C. K. Kaura, A. R. Allan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 577.; C. J. Pedersen, N. J. Salem, M. H. Bromels, *US Patent*, 3,847,949, C07d 19/00, 1974.; S. A. G. Högberg, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 151.; J. R. Blackborow, J. C. Lockhart, D. E. Minnikin, A. C. Robson, M. E. Thompson, *J. Chromatog.* **1975**, *107*, 380.; J. C. Lockhart, M. E. Thompson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 202.; И. С. Маркович, Н. А. Филягина, В. М. Дзиомко, Ю. С. Рябокобылко, Г. М. Адамова, С. Л. Зеличенок, *Хим. гетероцикл. соед.* **1983**, 185.]. В связи с труднодоступностью бензомоноазакраун-соединений отсутствуют данные по их комплексообразованию.

Предложены бензомоноазакраун-соединения, содержащие бензольное ядро с ацильной группой и низшую алкильную группу при атоме азота в макрогетероцикле [С. П. Громов, А. И. Ведерников, С. Н. Дмитриева, *Патент 2161153 РФ, Бюлл. изоб,* 2000, № 36.]. В письме редактору [С. П. Громов, А. И. Ведерников, С. Н. Дмитриева, *Изв. АН, Сер. хим.* **1999**, 1204.] без приведения методик получения самих соединений были обсуждены преимущества новой неизвестной ранее методологии синтеза формильных производных *N*-алкилбензомоноазакраун-соединений. Однако предложенный ранее тип бензоазакраун-соединений может быть использован только для синтеза производных бензомоноазакраун-соединений с углеродсодержащими функциональными группами в бензольном цикле, но из них трудно или невозможно получить производные с другими функциональными группами. Комплексообразующие свойства ацильных производных бензомоноазакраун-соединения в указанном патенте не исследовались.

Изучены нитропроизводные бензокраун-эфиров, которые используют для синтеза краунсодержащих производных азобензола, применяемых в качестве селективных реагентов на катионы металлов и аммония. Введение нитрогруппы в бензольный цикл краун-соединений является задачей принципиально важной, решению которой посвящено большое количество научных публикаций и патентов [см., например, G. E. Pacey, Y. P. Wu, B. P. Bubnis, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 323.; R. Ungaro, B. El Haj, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5198.; О. В. Иванов, И. С. Маркович, Л. И. Блохина, С. П. Николаенко, М. П. Филатова, Г. В. Васильченко, RU, патент, 1544774, кл. 5 С 07 Д 323/00 1990.; S. Shinkai, *Cation Binding by Macrocycles,* Ed. by Y. Inoue, G. W. Gokel, Marcel Dekker, New York, 1990, 397.]. Восстановление нитрогруппы нитробензокраун-эфиров до аминогруппы с

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1

последующей ее модификацией известными методами позволяет выйти к целому семейству производных бензокраун-эфиров перспективных для использования в качестве комплексообразователей различного назначения. Однако нитропроизводные бензокраун-эфиров, в которых отсутствует атом азота в *пара*-положении к нитрогруппе, не позволяют получить, например, в качестве комплексообразователей краунсодержащие производные азобензола с длинноволновым поглощением в области 470-570 нм, особенно перспективной для спектрофотометрического анализа.

Задачей настоящего изобретения является создание нового типа производных бензоазакраун-соединений — нитропроизводных *N*-алкилбензомоноазакраун-соединений, обладающих выраженной способностью к комплексообразованию, что позволит использовать их в качестве комплексообразователей, и имеющих структуру, способную к дальнейшей химической модификации, что позволит использовать их также в качестве объекта исследований при изучении влияния различных заместителей в бензольном и азакраун-эфирном циклах на комплексообразующие свойства; задачей изобретения является также разработка способа получения целевых продуктов с высоким выходом из доступных веществ.

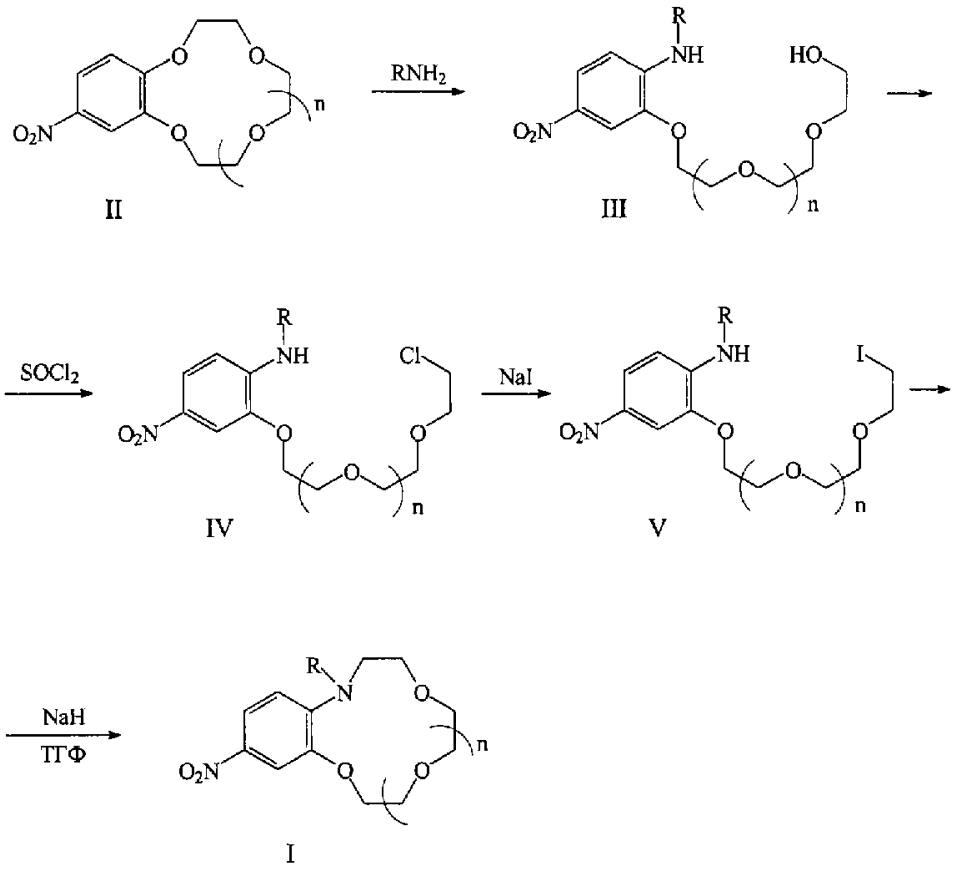
Решение поставленной задачи достигается структурой заявляемого нового типа производных бензоазакраун-соединений общей формулы I и способом их получения, заключающимся в том, что нитропроизводные бензокраун-эфиров с различным размером макроцикла общей формулы II взаимодействуют при нагревании с алкиламинами с образованием азотсодержащих открытоцепных аналогов краун-эфиров (подандов) общей формулы III с выходами до 99 %. Процесс проводят при температурах 70-130 °С в среде органического растворителя, например, спирта.

С целью последующего замыкания полученных азотсодержащих подандов в нитро-*N*-алкилбензоазакраун-соединения гидроксильную группу в подандах III заменяют на хлор обработкой хлористым тионилом в органическом растворителе, например, хлороформе, и получают хлорпроизводные IV с выходами до 96 %. Для облегчения последующей циклизации обменивают хлор в подандах IV на иод действием иодида щелочного металла, например, иодида натрия в среде органического растворителя, например, в ацетоне, с образованием иодпроизводных V.

Циклизацию иодпроизводных общей формулы V в целевые нитро-N-алкилбензоазакраун-соединения общей формулы I,

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1



где R и n имеют указанные значения,

проводят в среде органического растворителя, например, тетрагидрофурана при 20-110 °С под действием оснований, например, гидрида натрия.

Строение полученных соединений доказано с помощью спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, ИК спектроскопии, а также данными масс-спектрометрии. Чистоту полученных соединений контролировали тонкослойной хроматографией.

Пример 1. 2-(2-{2-[2-(Метиламино)-5-нитрофенокси]этокси}этокси)-1-этанол.

Смесь 1.077 г (4 ммоль) 4'-нитробензо-12-краун-4-эфира и 50 мл 35%-ного раствора метиламина в абсолютном этиловом спирте нагревали в запаянной ампуле 48 ч при 100 °С (водяная баня). Затем ампулу вскрывали, смесь упаривали в вакууме, остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (Kieselgel 60, 0.063-0.100 мм), используя в качестве элюента последовательно смесь бензол- этилацетат (1 : 1), этилацетат, смесь этилацетат - этанол (5 : 1). Получили 1.189 г (99 %) продукта в виде желтого масла.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 500 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 2.95 (д, 4 H, *J* = 5.1 , CH_3N, OH), 3.65 (м, 2 H, CH_2O), 3.73 (м, 6 H, 2 CH_2O, CH_2OH), 3.89 (м, 2 H, CH_2CH_2OAr), 4.23 (м, 2 H, CH_2OAr), 5.74 (уш.м, 1 H, NH), 6.46 (д, 1 H, *J* = 8.9, H-3), 7.62 (д, 1 H, *J* = 2.1, H-6), 7.93 (дд, 1 H, *J* = 8.9 и 2.1, H-4).

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 29.54 (к, *J* = 136.7, CH_3N), 61.80 (т, *J* = 142.8, CH_2OH), 67.94 (т, *J* = 144.3, CH_2OAr), 69.34 (т, *J* = 142.0, CH_2CH_2OAr), 70.19 (т, *J* = 140.3, CH_2O), 70.64 (т, *J* = 141.2, CH_2O), 72.40 (т, *J* = 140.8, CH_2O), 106.08 (дд, *J* = 163.0 и 4.9, С-6), 106.29 (дд, *J* = 161.6 и 5.8, С-3), 120.53 (дд, *J* = 166.8 и 4.3, С-4), 136.47 (С-5), 144.11 и 145.80 (С-1, С-2).

ИК-спектр (KBr): 3415 $см^{-1}$ (NH, OH); 1493 $см^{-1}$ (NO_2).

Масс-спектр (*m/z*, $I_{отн}$ (%)): 300 (M^+, 100), 168 (84), 167 (34), 133 (33), 121 (32), 89 (93).

Масс-спектр высокого разрешения: Вычислено, [M^+]: 300.1321. $C_{13}H_{20}N_2O_6$. Найдено, [M^+]: 300.1333.

Пример 2. 2-[2-(2-{2-[2-(Метиламино)-5-нитрофенокси]этокси}этокси)этокси]-1-этанол.

Получен аналогично примеру 1 из 4'-нитробензо-15-краун-5-эфира. Очищали, используя в качестве элюента смесь хлороформ- этилацетат - этанол (8 : 4 : 1). Выход 97 %, желтое масло.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, 500 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 2.92 (д, 3 Н, *J* = 5.0, CH_3N), 3.04 (уш.с, 1 Н, OH), 3.59 (м, 2 Н, CH_2O), 3.61-3.73 (м, 10 Н, 4 CH_2O, CH_2OH), 3.86 (м, 2 Н, CH_2CH_2OAr), 4.19 (м, 2 Н, CH_2OAr), 5.72 (уш.м, 1 Н, NH), 6.43 (д, 1 Н, *J* = 8.9, Н-3), 7.59 (д, 1 Н, *J* = 1.4, Н-6), 7.89 (уш.д, 1 Н, *J* = 8.9, Н-4).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 29.46 (к, *J* = 136.8, CH_3N), 61.56 (т, *J* = 141.7, CH_2OH), 68.00 (т, *J* = 144.6, CH_2OAr), 69.30 (т, *J* = 143.2, CH_2CH_2OAr), 70.05 (т, *J* = 140.7, CH_2O), 70.32 (т, *J* = 141.0, CH_2O), 70.46 (т, *J* = 141.7, 2 CH_2O), 72.47 (т, *J* = 141.5, CH_2O), 105.98 (дд, *J* = 163.0 и 5.1, С-6), 106.09 (дд, *J* = 161.7 и 5.9, С-3); 120.40 (дд, *J* = 166.9 и 4.3, С-4), 136.31 (С-5), 144.12 и 145.78 (С-1, С-2).

ИК-спектр (KBr): 3402 $см^{-1}$ (NH, OH); 1493 $см^{-1}$ (NO_2).

Масс-спектр (*m/z*, $I_{отн}$ (%)): 344 (M^+, 100), 256 (22), 212 (22), 168 (72), 167 (30), 89 (98).

Масс-спектр высокого разрешения: Вычислено, [M^+]: 344.1583. $C_{15}H_{24}N_2O_7$. Найдено, [M^+]: 344.1571.

Пример 3. 14-[2-(Метиламино)-5-нитрофенокси]-3,6,9,12-тетраоксатетрадекан-1-ол.

Получен аналогично примеру 1 из 4'-нитробензо-18-краун-6-эфира. Очищали, используя в качестве элюента последовательно этилацетат, смесь этилацетат - этанол (5 : 1). Выход 99 %, желтое масло.

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 500 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 2.96 (д, 4 H, *J* = 5.1, CH_3N, OH), 3.61 (м, 2 H, CH_2O), 3.67-3.72 (м, 14 H, 7 CH_2O), 3.89 (м, 2 H, CH_2CH_2OAr), 4.23 (м, 2 H, CH_2OAr), 5.64 (уш.м, 1 H, NH), 6.43 (д, 1 H, *J* = 8.9, H-3), 7.59 (д, 1 H, *J* = 2.2, H-6), 7.90 (дд, 1 H, *J* = 8.9 и 2.2, H-4).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 29.47 (к, *J* = 136.8, CH_3N), 61.56 (т, *J* = 142.1, CH_2OH), 68.12 (т, *J* = 145.0, CH_2OAr), 69.28 (т, *J* = 143.7, CH_2CH_2OAr), 70.08 (т, *J* = 141.2, CH_2O), 70.38 (3 CH_2O), 70.43 (CH_2O), 70.46 (CH_2O), 72.52 (т, CH_2O, *J* = 140.9), 106.13 (дд, *J* = 162.5 и 4.8, C-3), 106.15 (дд, *J* = 162.5 и 4.8, C-6), 120.41 (дд, *J* = 166.9 и 4.3, C-4), 136.38 (C-5), 144.11 и 145.79 (C-1, C-2).

ИК-спектр (KBr): 3345 см$^{-1}$ (NH, OH); 1495 см$^{-1}$ (NO_2).

Масс-спектр (*m*/*z*, $I_{отн}$ (%)): 388 (M^+, 38), 168 (70), 89 (100), 73 (71), 61 (56), 60 (67).

Масс-спектр высокого разрешения: Вычислено, [M^+]: 388.1845. $C_{17}H_{28}N_2O_8$. Найдено, [M^+]: 388.1857.

Пример 4. *N*-(2-2-[2-(2-Хлорэтокси)этокси]этокси-4-нитрофенил)-*N*-метиламин.

К охлажденному до 0 °C раствору 1.050 г (3.5 ммоль) 2-(2-{2-[2-(метиламино)-5-нитрофенокси]этокси}этокси)-1-этанола и 0.31 мл (3.85 ммоль) сухого пиридина в 50 мл хлороформа добавляли по каплям раствор 6.4 мл (87.5 ммоль) хлористого тионила в 15 мл хлороформа. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 10 ч, после охлаждения добавляли 5 %-ный раствор соляной кислоты и экстрагировали хлороформом. Экстракт промывали 5 %-ным раствором карбоната натрия, водой, упаривали хлороформ в вакууме, остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (Kieselgel 60, 0.063-0.100 мм), используя в качестве элюента последовательно смесь бензол - этилацетат (5 : 1) и бензол - этилацетат (1 : 1). Получили 1.035 г (93 %) продукта в виде желтого масла.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 500 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 2.96 (с, 3 H, CH_3N), 3.64 (т, 2 H, CH_2Cl, *J* = 5.7), 3.72 (уш.с, 4 H, 2 CH_2O), 3.77 (2 H, CH_2O), 3.89 (м, 2 H, CH_2CH_2OAr), 4.23 (м, 2 H, CH_2OAr), 5.29 (уш.с, 1 H, NH), 6.47 (д, 1 H, *J* = 8.9, H-6), 7.64 (д, 1 H, *J* = 2.0, H-3), 7.93 (дд, 1 H, *J* = 8.9 и 2.0, H-5).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 29.59 (к, *J* = 137.0, CH_3N), 42.77 (т, *J* = 150.2, CH_2Cl), 68.44 (т, *J* = 144.5, CH_2OAr), 69.45 (т, *J* = 141.6, CH_2CH_2OAr), 70.58 (CH_2O), 70.62 (CH_2O), 71.36 (т, *J* = 145.7, CH_2O), 106.30 (д, *J* = 161.6, C-6), 106.46 (дд, *J* = 163.2 и 5.1, C-3), 120.42 (дд, *J* = 166.9 и 4.5, C-5), 136.69 (C-4), 144.15 и 145.66 (C-1, C-2).

ИК-спектр (KBr): 3380 см$^{-1}$ (NH); 1494 см$^{-1}$ (NO_2).

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1

Масс-спектр (*m/z*, $I_{отн}$ (%)): 318 (M^+, 43), 168 (63), 150 (54), 107 (77), 65 (81), 63 (100).

Масс-спектр высокого разрешения: Вычислено, [M^+]: 318.0982. $C_{13}H_{19}ClN_2O_5$. Найдено, [M^+]: 318.0975.

Пример 5. *N*-[2-(2-{2-[2-(2-Хлорэтокси)этокси]этокси}этокси)-4-нитрофенил]-*N*-метиламин.

Получен аналогично примеру 4 из 2-[2-(2-{2-[2-(метиламино)-5-нитрофенокси]этокси}этокси)этокси]-1-этанола. Очищали, используя в качестве элюента смесь бензол - этилацетат (5 : 1). Выход 94 %, желтое масло.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, 500 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 2.94 (д, 3 H, *J* = 5.2, CH_3N), 3.61 (т, 2 H, *J* = 5.8, CH_2Cl), 3.66 (уш.с, 4 H, 2 CH_2O), 3.69 (м, 4 H, 2 CH_2O), 3.74 (м, 2 H, CH_2O), 3.87 (м, 2 H, CH_2CH_2OAr), 4.20 (м, 2 H, CH_2OAr), 5.40 (уш.с, 1 H, NH), 6.45 (д, 1 H, *J* = 8.9, H-6), 7.62 (д, 1 H, *J* = 2.2, H-3), 7.91 (дд, 1 H, *J* = 8.9 и 2.2, H-5).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 29.52 (к, *J* = 137.1, CH_3N), 42.67 (т, *J* = 149.9, CH_2Cl), 68.45 (т, *J* = 144.6, CH_2OAr), 69.35 (т, *J* = 141.7, CH_2CH_2OAr), 70.49 (CH_2O), 70.58 (м, 3 CH_2O), 71.26 (т, *J* = 141.6, CH_2O), 106.24 (дд, *J* = 161.7 и 5.6, C-6), 106.48 (дд, *J* = 163.1 и 4.8, C-3), 120.39 (дд, *J* = 166.9 и 4.3, C-5), 136.58 (C-4), 144.14 и 145.72 (C-1, C-2).

ИК-спектр (KBr): 3421 $см^{-1}$ (NH); 1496 $см^{-1}$ (NO_2).

Масс-спектр (*m/z*, $I_{отн}$ (%)): 362 (M^+, 41), 168 (93), 167 (50), 107 (96), 65 (55), 63 (100).

Масс-спектр высокого разрешения: Вычислено, [M^+]: 362.1244. $C_{15}H_{23}ClN_2O_6$. Найдено, [M^+]: 362.1264.

Пример 6. *N*-{2-[(14-Хлор-3,6,9,12-тетраоксатетрадецил)окси]-4-нитрофенил}-*N*-метиламин.

Получен аналогично примеру 4 из 14-[2-(метиламино)-5-нитрофенокси]-3,6,9,12-тетраоксатетрадекан-1-ола. Очищали, используя в качестве элюента смесь бензол - этилацетат (1 : 1). Выход 96 %, желтое масло.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, 500 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 2.95 (д, 3 H, *J* = 4.7, CH_3N), 3.62 (т, 2 H, *J* = 5.8, CH_2Cl), 3.66 (уш.с, 8 H, 4 CH_2O), 3.70 (м, 4 H, 2 CH_2O), 3.74 (м, 2 H, CH_2O), 3.87 (м, 2 H, CH_2CH_2OAr), 4.21 (м, 2 H, CH_2OAr), 5.39 (уш.м, 1 H, NH), 6.47 (д, 1 H, *J* = 8.9, H-6), 7.63 (д, 1 H, *J* = 2.1, H-3), 7.92 (дд, 1 H, *J* = 8.9 и 2.1, H-5).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 29.56 (к, *J* = 137.4, CH_3N), 42.68 (т, *J* = 150.3, CH_2Cl), 68.48 (т, *J* = 144.4, CH_2OAr), 69.36 (т, *J* = 141.4, CH_2CH_2OAr), 70.50

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1

(CH_2O), 70.56, 70.58 и 70.60 (м, 5 CH_2O), 71.28 (т, J = 145.1, CH_2O), 106.26 (дд, J = 161.7 и 5.0, C-6), 106.52 (дд, J = 163.2 и 5.0, C-3), 120.44 (дд, J = 166.9 и 4.4, C-5), 136.62 (C-4), 144.15 и 145.73 (C-1, C-2).

ИК-спектр (KBr): 3419 $см^{-1}$ (NH); 1496 $см^{-1}$ (NO_2).

Масс-спектр (m/z, $I_{отн}$ (%)): 406 (M^+, 28), 168 (47), 109 (46), 107 (67), 65 (56), 63 (100).

Масс-спектр высокого разрешения: Вычислено, [M^+]: 406.1506. $C_{17}H_{27}ClN_2O_7$. Найдено, [M^+]: 406.1508.

Пример 7. *N*-(2-{2-[2-(2-Иодэтокси)этокси]этокси}-4-нитрофенил)-*N*-метиламин.

Раствор 0.477 г (1.5 ммоль) *N*-(2-2-[2-(2-хлорэтокси)этокси]этокси-4-нитрофенил)-*N*-метиламина и 4.5 г (30 ммоль) безводного иодида натрия в 60 мл сухого ацетона кипятили при перемешивании в течение 100 ч, упаривали ацетон в вакууме, добавляли 100 мл воды и экстрагировали хлороформом. Экстракт упаривали в вакууме, остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (Kieselgel 60, 0.063-0.100 мм), используя в качестве элюента смесь бензол - этилацетат (1 : 1). Получили 0.603 г (98 %) продукта в виде оранжевого масла.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, 500 МГц, δ, м.д., J/Гц): 2.97 (д, 3 H, J = 5.2, CH_3N), 3.27 (т, 2 H, J = 6.8, CH_2I), 3.71 (м, 4 H, 2 CH_2O), 3.77 (м, 2 H, CH_2CH_2I), 3.91 (м, 2 H, CH_2CH_2OAr), 4.24 (м, 2 H, CH_2OAr), 5.30 (уш.с, 1 H, NH), 6.48 (д, 1 H, J = 8.9, H-6), 7.65 (д, 1 H, J = 2.2, H-3), 7.94 (дд, 1 H, J = 8.9 и 2.2, H-5).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц, δ, м.д., J/Гц): 2.84 (т, J = 150.9, CH_2I), 29.67 (CH_3N), 68.44 (т, J = 144.5, CH_2OAr), 69.50 (CH_2CH_2OAr), 70.22 (т, J = 140.5, CH_2O), 70.61 (CH_2O), 71.94 (CH_2CH_2I), 106.35 (дд, J = 161.7 и 5.7, C-6), 106.46 (дд, J = 163.4 и 5.3, C-3), 120.45 (дд, J = 167.4 и 4.7, C-5), 136.75 (C-4), 144.16 и 145.63 (C-1, C-2).

ИК-спектр (KBr): 3377 $см^{-1}$ (NH); 1491 $см^{-1}$ (NO_2).

Масс-спектр (m/z, $I_{отн}$ (%)): 410 (M^+, 25), 199 (40), 168 (63), 167 (63), 154 (100), 77 (32).

Масс-спектр высокого разрешения: Вычислено, [M^+]: 410.0336. $C_{13}H_{19}IN_2O_5$. Найдено, [M^+]: 410.0342.

Пример 8. *N*-[2-(2-{2-[2-(2-Иодэтокси)этокси]этокси}этокси)-4-нитрофенил]-*N*-метиламин.

Получен аналогично примеру 7 из *N*-[2-(2-{2-[2-(2-хлорэтокси)этокси]этокси}этокси)-4-нитрофенил]-*N*-метиламина. Очищали, используя в качестве элюента последовательно смесь бензол - этилацетат (5 : 1) и этилацетат. Выход 95 %, оранжевое масло.

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 500 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 2.95 (с, 3 H, CH_3N), 3.24 (т, 2 H, CH_2I, *J* = 6.8), 3.66 (уш.с, 4 H, 2 CH_2O), 3.70 (м, 4 H, 2 CH_2O), 3.74 (м, 2 H, CH_2CH_2I), 3.87 (м, 2 H, CH_2CH_2OAr), 4.21 (м, 2 H, CH_2OAr), 5.36 (уш.с, 1 H, NH), 6.46 (д, 1 H, *J* = 8.9, H-6), 7.62 (д, 1 H, *J* = 2.2, H-3), 7.91 (дд, 1 H, *J* = 8.9 и 2.2, H-5).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 2.83 (т, *J* = 150.8, CH_2I), 29.56 (к, *J* = 136.9, CH_3N), 68.45 (т, *J* = 144.5, CH_2OAr), 69.35 (т, *J* = 142.6, CH_2CH_2OAr), 70.11 (т, *J* = 141.5, CH_2O), 70.52 (м, CH_2O), 70.59 (м, 2 CH_2O), 71.84 (т, *J* = 144.3, CH_2CH_2I), 106.24 (д, *J* = 161.7, C-6), 106.47 (дд, *J* = 163.2 и 4.9, C-3), 120.38 (дд, *J* = 166.8 и 4.5, C-5), 136.58 (C-4), 144.11 и 145.66 (C-1, C-2).

ИК-спектр (KBr): 3425 см$^{-1}$ (NH); 1496 см$^{-1}$ (NO_2).

Масс-спектр (*m*/*z*, $I_{отн}$ (%)): 454 (M^+, 68), 199 (60), 168 (67), 167 (55), 155 (100), 121 (48).

Масс-спектр высокого разрешения: Вычислено, [M^+]: 454.0601. $C_{15}H_{23}IN_2O_6$. Найдено, [M^+]: 454.0583.

Пример 9. *N*-2-[(14-Иод-3,6,9,12-тетраоксатетрадецил)окси]-4-нитрофенил-*N*-метиламин.

Получен аналогично примеру 7 из *N*-{2-[(14-хлор-3,6,9,12-тетраоксатетрадецил)окси]-4-нитрофенил}-*N*-метиламина. Очищали, используя в качестве элюента смесь бензол - этилацетат (1 : 1). Выход 84 %, оранжевое масло.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 500 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 2.95 (уш.д, 3 H, CH_3N), 3.24 (т, 2 H, *J* = 6.8, CH_2I), 3.65 (уш.с, 4 H, 2 CH_2O), 3.66 (уш.с, 4 H, 2 CH_2O), 3.70 (м, 4 H, 2 CH_2O), 3.74 (м, CH_2CH_2I), 3.88 (м, 2 H, CH_2CH_2OAr), 4.22 (м, 2 H, CH_2OAr), 5.44 (уш.с, 1 H, NH), 6.47 (д, 1 H, *J* = 8.9, H-6), 7.63 (д, 1 H, *J* = 2.0, H-3), 7.92 (дд, 1 H, *J* = 8.9 и 2.0, H-5).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 2.84 (т, *J* = 150.8, CH_2I), 29.58 (к, *J* = 136.9, CH_3N), 68.44 (т, *J* = 144.4, CH_2OAr), 69.37 (т, *J* = 142.1, CH_2CH_2OAr), 70.13 (т, *J* = 141.1, CH_2O), 70.50 (CH_2O), 70.54 (CH_2O), 70.56 (CH_2O), 70.61 (2 CH_2O), 71.89 (т, *J* = 145.3, CH_2CH_2I), 106.27 (д, *J* = 161.1, C-6), 106.49 (дд, *J* = 163.2 и 5.1, C-3), 120.46 (дд, *J* = 167.2 и 4.4, C-5), 136.60 (C-4), 144.15 и 145.74 (C-1, C-2).

ИК-спектр (KBr): 3419 см$^{-1}$ (NH); 1496 см$^{-1}$ (NO_2).

Масс-спектр (*m*/*z*, $I_{отн}$ (%)): 498 (M^+, 37), 212 (25), 199 (40), 168 (48), 154 (100), 128 (40).

Масс-спектр высокого разрешения: Вычислено, [M^+]: 498.0861. $C_{17}H_{27}IN_2O_7$. Найдено, [M^+]: 498.0867.

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1

Пример 10. 10-Метил-13-нитро-2,3,5,6,9,10-гексагидро-8*H*-1,4,7,10-бензотриоксазациклододецин.

Смесь 144 мг (0.35 ммоль) *N*-(2-{2-[2-(2-иодэтокси)этокси]этокси}-4-нитрофенил)-*N*-метиламина, 15 мл сухого ТГФ и 0.14 г (3.5 ммоль) 60% NaH в парафине кипятили при перемешивании в течение 7 ч. После охлаждения реакционную смесь разбавляли водой и экстрагировали бензолом (4 × 30 мл). Экстракт промывали водой, упаривали в вакууме, остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (Kieselgel 60, 0.063-0.100 мм), элюируя смесью растворителей бензол - этилацетат (5 : 1). Получили 36 мг (36 %) продукта в виде оранжевого масла, которое кристаллизуется при стоянии. После перекристаллизации из смеси гексана и CH_2Cl_2 т. пл. 108-109°C.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 500 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 2.94 (с, 3 H, CH_3N), 3.59 (т, 2 H, *J* = 6.6, CH_2N), 3.76 (м, 4 H, 2 CH_2O), 3.92 (м, 2 H, CH_2O), 3.96 (м, 2 H, CH_2CH_2OAr), 4.21 (м, 2 H, CH_2OAr), 6.76 (д, 1 H, *J* = 9.0, H-11), 7.66 (д, 1 H, *J* = 2.4, H-14), 7.84 (дд, 1 H, *J* = 9.0 и 2.4, H-12).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 39.86 (CH_3N), 54.69 (NCH_2), 68.43 (CH_2CH_2OAr), 69.03 (CH_2OAr), 69.35 (CH_2O), 69.93 (CH_2O), 71.95 (CH_2O), 108.32 (C-14), 114.60 (C-11), 118.54 (C-12), 139.61 (C-13), 147.93 (C-10a), 148.86 (C-14a).

ИК-спектр (KBr): 1494 см$^{-1}$ (NO_2).

Масс-спектр (*m*/*z*, $I_{отн}$ (%)): 282 (M^+, 74), 251 (71), 181 (100), 179 (80), 148 (76), 57 (79).

Найдено, %: C 55.38; H 6.36; N 9.83.

$C_{13}H_{18}N_2O_5$.

Вычислено, %: C 55.31; H 6.43; N 9.92.

Пример 11. 13-Метил-16-нитро-2,3,5,6,8,9,12,13-октагидро-11*H*-1,4,7,10,13-бензотетраоксазациклопентадецин.

Получен аналогично примеру 10 из *N*-[2-(2-{2-[2-(2-иодэтокси)этокси]этокси}этокси)-4-нитрофенил]-*N*-метиламина. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 0.5 ч. Очищали, используя в качестве элюента последовательно смесь растворителей бензол - этилацетат (5 : 1) и бензол - этилацетат (1 : 1). Выход 80 %, оранжевое масло, которое кристаллизуется при стоянии. После перекристаллизации из смеси гексана и CH_2Cl_2 т. пл. 93-95°C.

Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 500 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 2.97 (с, 3 H, CH_3N), 3.48 (т, 2 H, *J* = 7.3, CH_2N), 3.70 (уш.с, 4 H, 2 CH_2O), 3.72 (м, 4 H, 2 CH_2O), 3.94-3.98 (м, 4 H, 2 CH_2O), 4.23

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1

(м, 2 H, CH_2O), 6.75 (д, 1 H, J = 9.0, H-14), 7.65 (д, 1 H, J = 2.5, H-17), 7.83 (дд, 1 H, J = 9.0 и 2.5, H-15).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц, δ, м.д., J/Гц): 40.22 (к, J = 136.1, CH_3N), 54.75 (т, J = 138.6, NCH_2), 68.34 (т, J = 144.1, CH_2OAr), 69.04 (т, J = 142.3, 2 CH_2O), 69.70 (CH_2O), 69.80 (т, J = 141.1, CH_2O), 69.90 (т, J = 140.9, CH_2O), 70.79 (CH_2O), 106.94 (дд, J = 162.8 и 5.2, C-17), 114.46 (д, J = 161.2, C-14), 118.30 (дд, J = 168.0 и 5.1, C-15), 139.59 (C-16), 147.90 (C-13a), 148.80(C-17a).

ИК-спектр (KBr): 1497 $см^{-1}$ (NO_2).

Масс-спектр (m/z, $I_{отн}$ (%)): 326 (M^+, 44), 325 (49), 181 (70), 180 (54), 179 (100), 65 (68).

Найдено, %: C 55.24; H 6.76; N 8.56.

$C_{15}H_{22}N_2O_6$.

Вычислено, %: C 55.21; H 6.79; N 8.58.

Пример 12. 16-Метил-19-нитро-2,3,5,6,8,9,11,12,15,16-декагидро-14*H*-1,4,7,10,13,16-бензопентаоксазациклооктадецин.

Получен аналогично примеру 10 из *N*-2-[(14-иод-3,6,9,12-тетраоксатетрадецил)окси]-4-нитрофенил-*N*-метиламина. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 0.5 ч. Очищали, используя в качестве элюента этилацетат. Выход 71 %, оранжевое масло.

Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, 500 МГц, δ, м.д., J/Гц): 3.04 (с, 3 H, CH_3N), 3.63 (м, 6 H, CH_2N, 2 CH_2O), 3.65 (уш.с, 4 H, 2 CH_2O), 3.70 (уш.с, 4 H, 2 CH_2O), 3.83 (м, 2 H, CH_2O), 3.92 (м, 2 H, CH_2CH_2OAr), 4.20 (м, 2 H, CH_2OAr), 6.73 (д, 1 H, J = 9.0, H-17), 7.65 (д, 1 H, J = 2.3, H-20), 7.82 (дд, 1 H, J = 9.0 и 2.3, H-18).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц, δ, м.д., J/Гц): 41.04 (к, J = 136.5, CH_3N), 54.43 (т, J = 136.5, CH_2N), 67.91 (т, J = 144.3, CH_2OAr), 69.27 (т, J = 142.1, CH_2CH_2OAr), 70.03 (т, J = 141.2, CH_2O), 70.52 (2 CH_2O), 70.61 (т, J = 140.0, CH_2O), 70.72 (т, J = 140.6, CH_2O), 70.96 (т, J = 139.6, CH_2O), 71.34 (т, J = 140.9, CH_2O), 107.34 (дд, J = 162.5 и 5.2, C-20), 114.59 (дд, J = 161.0, C-17), 118.45 (дд, J = 168.0 и 5.0, C-18), 139.39 (C-19), 147.48 (C-16a), 148.42 (C-20a).

ИК-спектр (KBr): 1500 $см^{-1}$ (NO_2).

Масс-спектр (m/z, $I_{отн}$ (%)): 370 (M^+, 20), 369 (47), 181 (100), 151 (28), 92 (34), 91 (57).

Масс-спектр высокого разрешения: Вычислено, [M^+]: 370.1740. $C_{17}H_{26}N_2O_7$. Найдено, [M^+]: 370.1756.

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1

Полученные новые соединения были исследованы в качестве комплексообразователей. Способность к комплексообразованию заявленных соединений была исследована методом ^{1}H ЯМР-титрования. Нами было найдено, что эта способность существенно различается в ряду изученных соединений как между собой, так и по отношению к различным катионам металлов и катиону аммония.

Найденные зависимости изменений химических сдвигов протонов нитробензоазакраун-соединений от количества добавленного перхлората металла в общем случае хорошо соответствуют двум схемам образования комплексов состава 1(L):1(M^{n+}) и 2(L):1(M^{n+}).

$$L + M^{n+} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} (LM)^{n+} \qquad (1)$$

$$(LM)^{n+} + L \overset{K_2}{\rightleftharpoons} (LML)^{n+} \qquad (2)$$

где L - бензокраун-соединение, K_1 и K_2 - константы стабильности. Константы стабильности представлены в таблицах 1 и 2. Для сравнения в тех же условиях была определена константа стабильности комплекса нитробензо-15-краун-5-эфира II, n = 2 с Ca^{2+}, поскольку среди ближайших структурных аналогов I, n = 2 нитробензо-15-краун-5-эфир II, n = 2 имеет наибольшую константу стабильности с этим катионом. Значение K_1 в случае бензоазакраун-соединения II, n = 3 и Ca^{2+} оказалось превышающим верхний порог применимости метода прямого ^{1}H ЯМР-титрования. Чтобы более точно оценить это значение, мы провели конкурентное ^{1}H ЯМР-титрование комплекса этого соединения с ионом Ca^{2+}, используя в качестве конкурента нитробензо-15-краун-5-эфир II, n = 2 с известным из прямого титрования значением K_1.

Таблица 1

Константы стабильности для комплексов *N*-метилнитробензоазакраун-соединений I и нитробензо-15-краун-5-эфира II с $Ca(ClO_4)_2$.[а]

Лиганд	I, n = 1	I, n = 2	I, n = 3	II, n = 2
$\lg K_1$	1.1±0.1	3.3±0.1	5.8±0.2[б]	2.9±0.1
$\lg K_2$	---	5.7±0.1	---	---

[а] В CD_3CN при 25°C. [б] Метод конкурентного титрования с II, n = 2.

Найденные константы стабильности комплексов сильно возрастают с увеличением размера макроцикла в гомологическом ряду *N*-метилнитробензоазакраун-соединений I,

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1

причем соединение I, n = 2 значительно прочнее связывает ионы Ca^{2+} по сравнению с нитробензо-15-краун-5-эфиром II того же размера. Так, при переходе от II, n = 2 к *N*-метилнитробензоаза-15-краун-5-соединению I, n = 2 наблюдается возрастание константы стабильности K_1 с 800 до 2000, то есть в 2.5 раза. Это свидетельствует о доступности неподеленной электронной пары атома азота в макроциклах этого типа для образования координационной связи с катионом металла и о лучшей конформационной предорганизации макроцикла в I, n = 2 к комплексообразованию.

Значение константы стабильности комплексов соединения I, n = 2 зависит от величины заряда катиона. Было установлено, что двухзарядные катионы щелочноземельных металлов образуют значительно более прочные комплексы, чем ионы щелочных металлов или аммония. Так, из двух катионов примерно одинакового радиуса двухзарядный образует в ацетонитриле более прочный комплекс, чем однозарядный: $\lg K_1 = 2.7$ для Na^+ и $\lg K_1 = 3.3$ для Ca^{2+}.

Таблица 2

Константы стабильности для комплексов *N*-метилнитробензоаза-15-краун-5-соединения I с $NaClO_4$, NH_4ClO_4, $Mg(ClO_4)_2$ и $Ba(ClO_4)_2$.[a]

I, n = 2	Na^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ba^{2+}
$\lg K_1$	2.7±0.1	1.7±0.1	3.2±0.1	3.8±0.1
$\lg K_2$	---	---	---	9.7±0.1

[a] В CD_3CN при 25°C.

Из таблиц 1 и 2 видно, что для I, n = 2 значение K_1 растет в ряду Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} с одновременным ростом K_2. Размер полости краун-эфирного цикла в I, n = 2, по-видимому, наилучшим образом соответствует диаметру иона Ca^{2+}, как это наблюдалось для структурных аналогов бензоазакраун-соединений производных фенилаза-15-краун-5-эфиров [см., например, С. П. Громов, Е. Н. Ушаков, О. А. Федорова, В. А. Солдатенкова, М. В. Алфимов, *Изв. АН, Сер. хим.* **1997**, 1192.]. Значительная величина константы стабильности K_1 с Ba^{2+}, по-видимому, обусловлена образованием полусэндвичевых (частично инклюзивных) комплексов и связана с более высокой степенью предорганизации макроцикла I, n = 2 по сравнению с производными бензо-15-краун-5-эфиров и фенилаза-15-краун-5-эфиров к комплексообразованию с ионами большого ионного радиуса.

Известно, что для катионов большого диаметра, прежде всего таких как Cs^+, Ba^{2+}, и производных бензо-15-краун-5-эфира наблюдается образование сэндвичевых комплексов стехиометрии 2:1 [см., например, А. Ф. Солотнов, В. П. Соловьев, Л. В. Говоркова,

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1

Т. Н. Кудря, А. А. Чайковская, О. А. Раевский, *Коорд. химия* **1989**, *15*, 319.; М. Хираока, *Краун-соединения. Свойства и применения.* - М., Мир, 1986, 363 с.]. Обнаружение сэндвичевых комплексов для I, n = 2 и катионов Ca^{2+} и Ba^{2+} позволяет рассчитывать на возможность целенаправленного синтеза комплексообразователей, содержащих два фрагмента бензоаза-15-краун-5-соединения, обладающих высокой селективностью на ионы большого ионного радиуса.

Спектры ЯМР ^1H были получены на спектрометре "Bruker DRX-500". Химические сдвиги измеряли с точностью до 0.01 м.д. Две различные методологии ^1H ЯМР-титрования были использованы, чтобы изучить комплексообразование с ионами металлов: непосредственное титрование солями металлов и метод конкурентного титрования. Константы стабильности комплексов были получены с использованием программы HYPNMR для равновесий [C. Frassineti, S. Ghelli, P. Gans, A. Sabatini, M. S. Moruzzi, A. Vacca, *Anal. Biochem.* **1995**, *231*, 374.]

Таким образом, получен новый тип производных бензоазакраун-соединений — нитропроизводные *N*-алкилбензоазакраун-соединений, установлено их строение и обнаружена их ярко выраженная способность к комплексообразованию, что позволит использовать заявленные соединения в качестве селективных реагентов на катионы аммония, щелочных или щелочноземельных металлов. Разработан способ получения заявленных соединений высокой степени чистоты и с хорошими выходами (до 80%) из доступных веществ.

Заявленные соединения имеют структуру, способную к дальнейшей химической модификации, что позволит использовать их также в качестве объекта исследований при изучении влияния различных заместителей на комплексообразующие свойства, что важно для разработчиков новых селективных реагентов на ионы металлов, поиску которых посвящено большое количество работ [см., например, *Химия комплексов "гость-хозяин". Синтез, структуры и применения.* под ред. Ф. Фёгтле, Э. Вебера. - М.: Мир, 1988, 511 с.; M. V. Alfimov, S. P. Gromov, in *Applied fluorescence in chemistry, biology, and medicine*, Eds. W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader, H. Seifert, Springer-Verlag: Berlin, 1999, 161.; K. Gloe, H. Graubaum, M. Wüst, T. Rambusch, W. Seichter, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 103.; P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1593.].

RU 2215738 C1

RU 2215738 C1