

А. Д. Гребенюк, С. А. Андреев, И. А. Слемпневская,
М. Г. Левкович, А. К. Ташмухамедова

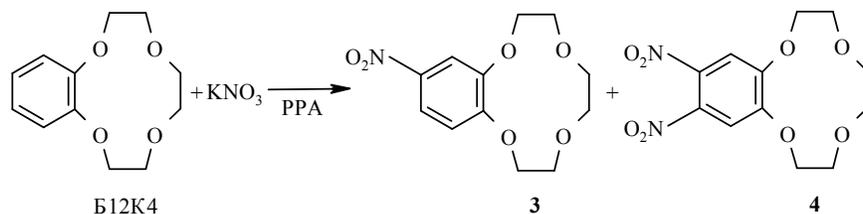
НИТРОВАНИЕ БЕНЗОКРАУН-ЭФИРОВ НИТРАТОМ КАЛИЯ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Разработан общий метод нитрования бензокраун-эфиров нитратом калия в полифосфорной кислоте. Получены моно- и динитропроизводные бензо-12-краун-4, бензо-15-краун-5, дибензо-18-краун-6, дибензо-24-краун-8. Доказана роль комплексообразования с нитратом калия в региоселективном течении нитрования дибензо-18-краун-6.

Ключевые слова: бензокраун-эфиры, нитрат калия, полифосфорная кислота, нитрование.

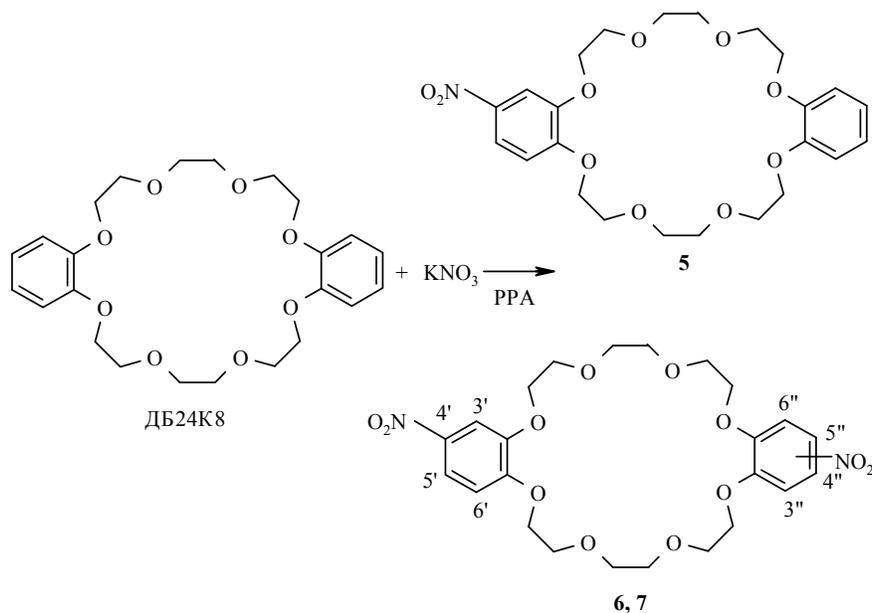
Изучение реакций электрофильного замещения бензокраун-эфиров показало, что они представляют специфический класс ароматических соединений, реакционная способность которых зависит от величины макроцикла и его конформации в условиях реакции. Ориентация при вступлении одного и двух заместителей также имеет особенности, которые определяются совокупностью стерических и электронных факторов [1].

Полифосфорная кислота (ПФК) является прекрасным катализатором, растворителем и реагентом для реакций алкилирования и ацилирования бензокраун-эфиров [1–3], обнаружена способность ПФК превращать неорганические соли в активные электрофилы в реакциях с ароматическими соединениями [4]. Эти реакции были успешно распространены нами на бензокраун-эфиры [5]. Соли карбоновых кислот в ПФК оказались ацилирующими реагентами [6]. Описано нитрование дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) азотной кислотой различной концентрации в хлороформе и уксусной кислоте, приводящее к смеси 4',4"- и 4',5"-динитро-ДБ18К6 [7–9]. В присутствии нитратов редкоземельных элементов, а также скандия, иттрия и алюминия, которые образуют с ДБ18К6 комплексные соединения, нитрование 63 % азотной кислотой удалось направить селективно в зависимости от природы металла и растворителя в сторону образования моонитро-ДБ18К6, высокоплавкого или низкоплавкого изомера динитро-ДБ18К6 [10–12]. Нитрование дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8) упоминается в обзоре [13], но температура плавления продукта не приводится. Описано также нитрование некоторых монобензокраун-эфиров. Так, при действии 76 % HNO_3 в ледяной уксусной кислоте на бензо-18-краун-6 (Б18К6) и бензо-15-краун-5 (Б15К5) получены 4'-нитро-Б18К6, 4'-нитро-Б15К5 и 4',5'-динитро-Б15К5 соответственно [14]. Моонитропроизводные Б18К6 и Б15К5



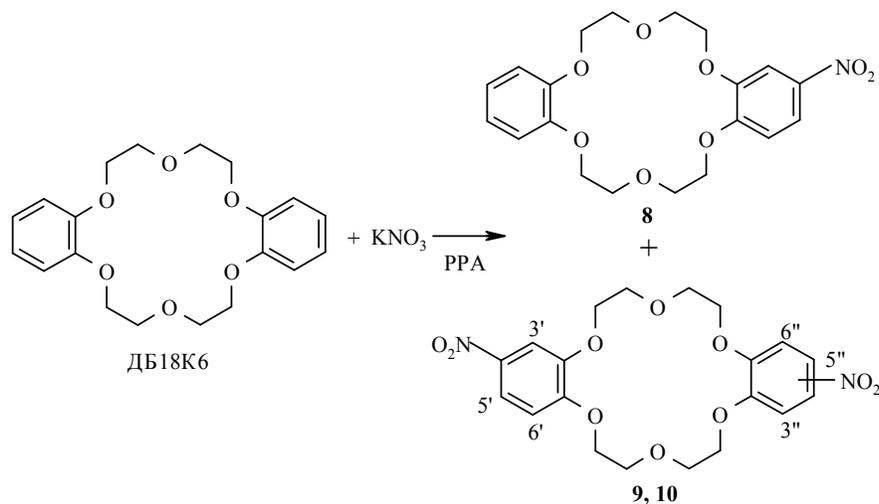
При избытке нитрата калия реакция идет очень быстро и с выходом 55 % образуется соединение **4**. Избыток субстрата (B12K4:KNO₃ 2:1) приводит к тому, что основным продуктом реакции также является динитропроизводное **4**, однако с незначительным выходом (~5 %) удалось получить и мононитропродукт **3**. В ИК спектре соединения **4** симметричные и антисимметричные колебания двух нитрогрупп проявляются очень интенсивными полосами при 1358, 1338 и дублетом с центром при 1530 см⁻¹. Это, по-видимому, связано с выходом нитрогрупп из плоскости бензольного кольца, что подтверждают наши расчеты молекулярной диаграммы методом MNDO. Понижение степени сопряжения сдвигает полосы поглощения в более высокочастотную область [17]. В спектре ЯМР ¹H имеется синглет при 7.41 м. д. ароматических протонов в положениях 3' и 6'.

При нитровании ДБ24К8 с первых минут реакции образуются моно- (**5**) и динитро-ДБ24К8 (**6, 7**).



Остановить реакцию на стадии образования соединения **5** не удастся. Его образец был получен [15] нитрованием эфира ДБ24К8 азотной кислотой и описан нами ранее [18]. Основной продукт, по данным ЯМР ¹H, представляет собой смесь структурных 4',4''- и 4',5''- изомеров **6** и **7** соответственно, которые разделить не удалось.

При нитровании ДБ18К6 2- и 2.5-кратным избытком нитрата калия получена смесь 4'-нитро-ДБ18К6 (**8**) с 4',4''- и 4',5''-динитро-ДБ18К6 (**9** и **10** соответственно). Строение соединений **9** и **10** установлено на основании данных спектра ЯМР ^1H (см. ниже).



Смесь изомеров **9** и **10** разделяли методом дробной кристаллизации [7, 8]. С выходом 30 % был выделен индивидуальный (по данным ТСХ и ЯМР ^1H) изомер с т. пл. 242.5–244.5 °С. Основным продуктом реакции (выход ~60 %), как и в работе [8], является изомер с т. пл. 198–201 °С. Его не удалось очистить от небольшой примеси (по данным спектра ЯМР ^1H) высокоплавкого продукта. Мононитросоединение **8** в конечном продукте реакции присутствовало как примесь, которая фиксировалась с помощью ТСХ в маточных растворах. В качестве образца использовали чистый продукт **8**, полученный реакцией комплекса ДБ18К6·KNO₃ с ПФК (см. ниже).

Вопрос о том, какую из двух структур – **9** или **10** – имеет низкоплавкий изомер, до последнего времени решался неоднозначно [12, 13, 19] в связи с тем, что низкоплавкому изомеру была приписана [7] структура 4',5''-динитро-ДБ18К6, или *цис*-изомера **10**, а высокоплавкому – 4',4''-динитро-ДБ18К6, или *транс*-изомера **9** (по аналогии с геометрическими изомерами). По нашему мнению, такую аналогию проводить было нельзя, поскольку это типичные структурные, а не геометрические изомеры.

При ацилировании ДБ18К6 калиевыми солями карбоновых кислот в ПФК преимущественно образуются низкоплавкие 4',4''-изомеры, в частности диацетилпроизводного **11** [6]. Строение высокоплавкого 4',5''-диацетил-ДБ18К6 (**12**) доказано встречным синтезом [2]. Направление процесса было объяснено пассивирующим влиянием ацильной группы на положение 5'' незамещенного бензольного ядра в промежуточном моноацетил-ДБ18К6 посредством эффекта «трансаннулярной передачи» [20, 21]. Такому влиянию способствует конформация макроцикла со сближенными в пространстве кислородными атомами, которая фиксируется за счет координации с катионом калия. Мы считаем, что преимущественное образование низкоплавкого изомера динитропроизводного в реакциях нитрования ДБ18К6 нитратом калия в ПФК имеет те же причины.

Полученные ранее на спектрометрах Varian XL-100, XL-200, BS-567 Tesla спектры ЯМР ^1H диацетильных и динитропроизводных ДБ18К6 **9–12** не давали возможности различить 4',4''- и 4',5''-изомеры. В настоящей работе показано, что в спектрах ЯМР ^1H указанных производных, снятых на спектрометре Unity-400+ (см. таблицу), сигналы пар протонов 5'-Н, 5''-Н (4',4''-изомер) и 5'-Н,4''-Н (4',5''-изомер) имеют вид дублетов с разными химическими сдвигами. Положение дублетного сигнала протонов 3'-Н, 3''-Н (4',4''-изомер) также отличается от положения сигнала протонов 3'-Н, 6''-Н (4',5''-изомер). Сигналы 4',5''-изомеров сдвинуты в область слабого поля

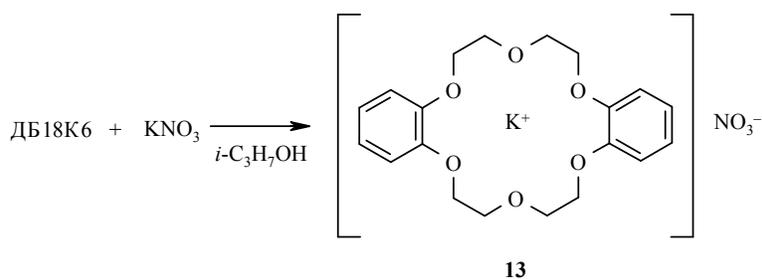
Спектры ЯМР ^1H 4',4''- и 4',5''-изомеров динитро- и диацетильных производных ДБ18К6, **8**, м. д., КССВ (J), Гц

Соединение	5'-, 5''-Н/5'-, 4''-Н 2Н, д. д	3'-, 3''-Н/3'-, 6''-Н 2Н, д	6'-, 6''-Н/6'-, 3''-Н 2Н, д	4 α -ОСН ₂ , 8Н, м	4 β -ОСН ₂ , 8Н, м
9*	7.820 $J_1 = 8.9; J_2 = 2.7$	7.643 $J_2 = 2.6$	6.794 $J_1 = 9.0$	4.169	3.970
10	7.823 $J_1 = 8.9; J_2 = 2.7$	7.640 $J_2 = 2.6$	6.799 $J_1 = 8.9$	4.170	3.970– 3.959
11	7.468 $J_1 = 8.3; J_2 = 1.95$	7.413 $J_2 = 1.95$	6.769 $J_1 = 8.42$	4.176–4.124	3.990– 3.920
12	7.477 $J_1 = 8.4; J_2 = 2.0$	7.414 $J_2 = 2.0$	6.770 $J_1 = 8.4$	4.176–4.134	3.996– 3.930

* Получены путем вычитания из спектра смеси соединений **9**, **10** сигналов протонов соединения **10**.

по сравнению с соответствующими сигналами 4',4''-изомеров. Кроме того, наблюдались различия в химических сдвигах сигналов пар протонов 6'-Н, 6''-Н (4',4''-изомер) и 6'-Н, 3''-Н (4',5''-изомер). Высокоплавкий изомер динитро-ДБ18К6 по характеру смещения сигналов подобен высокоплавкому образцу диацетилпроизводного ДБ18К6, для которого, как было указано выше, встречаемым синтезом доказано строение 4',5''-изомера **12**. На основании изложенного образцу динитро-ДБ18К6, имеющему т. пл. 242.5–244.5 °С, логично приписать строение 4',5''-изомера **10**. Образец динитро-ДБ18К6 с т. пл. 198–201 °С на основании спектра ЯМР ^1H является смесью 4',4''- и 4',5''-изомеров с преобладанием первого. Таким образом, ацилирование [6] и нитрование ДБ18К6 соответствующими солями калия в ПФК происходит регионаправленно. Ацилирование является более селективным процессом, при котором образуется только низкоплавкий 4',4''-изомер **11**, а более активное нитрование протекает менее селективно, приводя к смеси изомеров с преобладанием низкоплавкого 4', 4''-изомера **9**.

Для выяснения влияния координации на процесс нитрования мы получили комплексы нитрата калия с ДБ18К6, а также с его мононитропроизводным **8** и изучили их поведение в ПФК. Комплекс ДБ18К6 с KNO_3 (**13**) получен нами по методике, заключающейся в нагревании компонентов в пропанол-2.

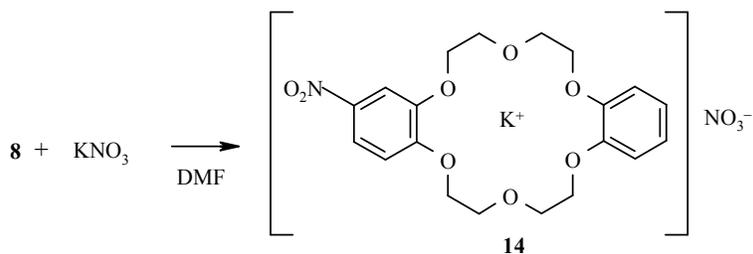


Комплекс **13** растворяли в 20-кратном избытке ПФК; при этом наблюдалась энергичная реакция с образованием мононитропродукта **8**, строение которого подтверждено данными масс-спектра и ЯМР ^1H . Таким образом, введение катиона калия в макроцикл не пассивирует бензольные ядра либо пассивация компенсируется резким увеличением активности аниона NO_3^- в краун-разделенной электронной паре, из которого образуется нитрующий агент.



Рассмотренный процесс позволил получить 4'-нитропроизводное **8**, в то время как во всех других случаях использование смеси краун-эфира и KNO_3 приводило одновременно с мононитро- к значительному количеству динитро-ДБ18К6.

Комплекс нитросоединения **8** с KNO_3 (**14**) получен в результате кипячения указанных реагентов в ДМФА [22].

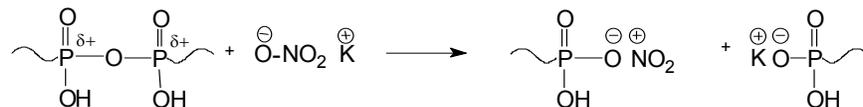


При растворении этого комплекса в ПФК также происходила экзотермическая реакция с образованием 4',4''-динитро-ДБ18К6, имеющего т. пл. 217–219 °С, близкую температурам плавления, приводимым в литературе для низкоплавкого изомера **9**.



Результаты проведенных опытов подтвердили, что координация с катионом калия ответственна за региоселективное течение нитрования. Успешное нитрование через комплексы с KNO_3 наглядно показало, что

нитрующий агент образуется из нитрат-аниона. Мы предполагаем, что образование катиона нитрония из NO_3^- происходит в результате атаки положительно заряженного атома фосфора ПФК этим анионом. Образующийся ионизированный смешанный ангидрид азотной и полифосфорной кислот является одновременно носителем катиона нитрония и акцептором протона, вытесняемого из бензольного ядра, роль которого выполняет полифосфат-анион.



Изученные бензокраун-эфиры, несмотря на структурное сходство, заметно различаются по подвижности водорода в бензольных ядрах. Особенностью нитрования бензокраун-эфиров нитратом калия в ПФК является вступление второй нитрогруппы в начале реакции, когда еще присутствует большой избыток исходного краун-эфира. Этот факт указывает на высокую реакционную способность мононитробензокраун-эфиров по сравнению с незамещенным соединением. Аналогичное явление, которое наблюдалось при нитровании дибензодиоксиана, объясняют исходя из катион-радикального механизма нитрования активных ароматических соединений [23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборах BS-567, Tesla, Unity-400+ в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры измерены на спектрометре Lambda-16 (Perkin-Elmer) в вазелиновом масле. Масс-спектр снят на приборе Kratos MS-25 RF. Квантово-химические расчеты проводили по программе HyperHim5. Индивидуальность и чистоту синтезированных соединений проверяли ТСХ в системе гексан–ацетон, 2:1. Для колоночной и тонкослойной хроматографии использовали нейтральную окись алюминия IV степени активности. Анализы проводились на анализаторе фирмы Karlo-Erba EA-1108.

Нитрование бензокраун-эфиров нитратом калия в ПФК (Общая методика). Смесь краун-эфира и KNO_3 (молярное соотношение краун-эфир– KNO_3 1:2 или 1:1.2) растирают и добавляют при перемешивании в несколько приемов к ПФК, взятой в 20-кратном весовом избытке по отношению к краун-эфиру. Реакционная смесь разогревается до температуры $40\text{ }^\circ\text{C}$, которую поддерживают далее охлаждением водой. По окончании реакции (по данным ТСХ) реакционную массу разлагают водой, продукт экстрагируют хлороформом. Экстракт промывают водой до нейтральной реакции, сушат и часть растворителя отгоняют. Полученный концентрат пропускают через тонкий слой окиси алюминия для удаления смолистых веществ. Светло-желтый остаток после полного удаления растворителя перекристаллизовывают из спирта. Осадок дибензокраун-эфиров, образующийся после разложения реакционной смеси, отфильтровывают, промывают водой, высушивают и очищают пропусканием раствора в хлороформе через слой окиси алюминия.

4'-Нитро-Б15К5 (1). Выход 5 %. Т. пл. $91\text{--}94\text{ }^\circ\text{C}$. Лит. т. пл. $95\text{--}95.5\text{ }^\circ\text{C}$ [15].

4',5'-Динитро-Б15К5 (2). Выход 60 %. Т. пл. $169\text{--}170.5\text{ }^\circ\text{C}$. Лит. т. пл. $168\text{ }^\circ\text{C}$ [14].

4'-Нитро-Б12К4 (3). Выход 5 %. Т. пл. $104\text{--}105.5\text{ }^\circ\text{C}$. Лит. т. пл. $105\text{--}108\text{ }^\circ\text{C}$ [16].

4',5'-Динитро-Б12К4 (4). Выход 55 %. Т. пл. $112.5\text{--}113.5\text{ }^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1530, 1358, 1338 (NO_2), 1297 (ArOCH_2), 1122 (CH_2OCH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.41 (2H, с, 3'- и 6'-H); 4.20–4.35 (4H, м, $2\alpha\text{-OCH}_2$); 3.75–3.90 (4H, м, $2\beta\text{-OCH}_2$); 3.67 (4H, с, $2\gamma\text{-OCH}_2$). Найдено, %: N 8.71. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: N 8.91.

Смесь 4',4''- и 4',5''-динитро-ДБ24К8 (6 и 7). Выход 91 %. Т. пл. 135–140.5 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1510, 1341 (NO_2), 1281 (ArOCH_2), 1144 (CH_2OCH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J , Гц: 7.81 (2H, д, д, $J_1 = 9.5$, $J_2 = 3.0$, 5'- и 4''- или 5''-H); 7.65 (2H, д, $J = 3.0$, 3'- и 3''- или 6''-H); 6.80 (2H, д, $J = 9.5$, 6'- и 6''- или 3''-H); 4.0–4.31 (8H, м, 4 α -OCH₂); 3.82–4.0 (8H, м, 4 β -OCH₂); 3.78 (8H, с, 4 γ -OCH₂).

Смесь 4',4''- и 4',5''-динитро-ДБ18К6 (9 и 10). Выход 97 %. Т. пл. 168–191 °С. Смесь разделяют на изомеры кипячением в метил- или этилцеллозольве с последующим отделением фильтрованием и перекристаллизацией из ДМФА плохо растворимого изомера **10**. Отгонкой метилцеллозольва выделяют изомер **9** с примесью изомера **10**.

4',4''-Динитро-ДБ18К6 (9) с незначительной примесью изомера **10**. Выход 62 %. Т. пл. 198–201 °С. Лит. т. пл. 200–201 °С [8], 210–211 °С [9], 208–213 °С [7], 212–213 °С [10]. Спектр ЯМР ^1H см. таблицу.

4',5''-Динитро-ДБ18К6 (10). Выход 30 %. Т. пл. 242–244 °С. Лит. т. пл. 247–252 °С [7], 257–258 °С [9], 249–251 °С [12]. Спектр ЯМР ^1H см. таблицу.

Конкурирующие реакции краун-эфиров Б15К5 и Б12К4 с KNO_3 в ПФК. В опытах используют эквимолярные количества краун-эфиров Б15К5, Б12К4 и KNO_3 . При 70 °С растворяют смесь Б15К5 и Б12К4 в ПФК, взятой в 20-кратном весовом избытке по отношению к сумме весовых количеств краун-эфиров. После почти полного растворения субстратов смесь охлаждают до комнатной температуры и при энергичном перемешивании вносят в нее нитрат калия. Каждые 5 мин из раствора отбирают пробы для ТСХ. Через 15 мин Б12К4 полностью исчезает из реакционной смеси.

4'-Нитро-ДБ24К8 (5) (см. также [18]). К охлажденному льдом раствору 0.25 г (0.56 ммоль) ДБ24К8 в 10 мл ацетонитрила приливают 0.04 мл (0.53 ммоль) азотной кислоты ($d = 1.37$). Смесь интенсивно перемешивают 2 ч и выдерживают 3 суток при комнатной температуре. Реакционную массу выливают в 50 мл ледяной воды, выпавший осадок продукта **5** отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и очищают колоночной хроматографией (элюент гексан–ацетон, 2:1). Выход 0.09 г (33 %). Т. пл. 119–120 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1515, 1338 (NO_2), 1281 (ArOCH_2), 1144 (CH_2OCH_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J , Гц: 7.85 (1H, д, д, $J_1 = 8.7$, $J_2 = 3.5$, 5'-H); 7.70 (1H, д, $J = 3.5$, 3'-H); 6.85 (4H, с, 3'', 4'', 5''- и 6''-H); 6.83 (1H, д, $J = 8.7$, 6'-H); 4.00–4.25 (8H, м, 4 α -OCH₂); 3.85–4.00 (8H, м, 4 β -OCH₂); 3.80 (8H, с, 4 γ -OCH₂).

Комплекс ДБ18К6 с нитратом калия (13). Растирают 1.09 г (3 ммоль) ДБ18К6 с 0.61 г (6 ммоль) KNO_3 и смесь кипятят 11 ч в 15 мл пропанола-2. Остаток после отгонки растворителя растирают в порошок и промывают горячим хлороформом. При охлаждении из хлороформного раствора выпадает кристаллический осадок комплекса **13**. Выход 0.71 г (53 %). Т. пл. 192–194 °С. Лит. т. пл. 195–196 °С [22].

Взаимодействие комплекса 13 с ПФК. 4'-Нитро-ДБ18К6 (8). К 11.8 г ПФК при энергичном перемешивании присыпают 0.59 г (1.3 ммоль) мелко растертого комплекса **13**. Смесь разогревается до температуры 40 °С, которую поддерживают охлаждением водой. Через 40 мин реакцию прекращают добавлением льда. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат на воздухе. По данным ТСХ, он состоит из соединения **8** с примесью исходного краун-эфира и 4',4''(5'')-динитро-ДБ18К6. Продукт очищают колоночной хроматографией от исходного краун-эфира (элюент CHCl_3) и перекристаллизацией из бензола – от примеси динитро-ДБ18К6. Получают 0.44 г (84 %) 4'-нитро-ДБ18К6 **8**. Т. пл. 174–175 °С. Лит. т. пл. 173–177 °С [12]. Найдено: М 405. $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено: М 405. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J , Гц: 7.85 (1H, д, д, $J_1 = 9.5$, $J_2 = 3.7$, 5'-H); 7.64 (1H, д, $J = 3.7$, 3'-H); 6.81 (5H, с, 6'-, 3'', 4'', 5''- и 6''-H); 4.05–4.37 (8H, м, 4 α -OCH₂); 3.67–4.07 (8H, м, 4 β -OCH₂).

Комплекс 4'-нитро-ДБ18К6 с нитратом калия (14). Горячие растворы 0.185 г (0.46 ммоль) 4'-нитро-ДБ18К6 в 5 мл ДМФА и 0.046 г (0.46 ммоль) KNO_3 в 5 мл ДМФА сливают и нагревают до кипения. После удаления растворителя в вакууме получают 0.22 г (94 %) ярко-желтого комплекса **14**. Т. пл. 185–188 °С. Найдено, %: N 5.44. $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{KN}_2\text{O}_{11}$. Вычислено, %: N 5.53. Разложением комплекса **14** водой получают соединение **8** с т. пл. 174–175 °С. Смешанная проба с образцом, полученным действием ПФК на комплекс **13**, не дает депрессии.

Взаимодействие комплекса 14 с ПФК. 4',4''-Динитро-ДБ18К6 (9). Присыпают 0.19 г мелко растертого комплекса **14** к 4.93 г ПФК при энергичном перемешивании. Реакционная смесь разогревается и окрашивается в коричневый цвет. Через 30 мин, по данным ТСХ, в ней отсутствует соединение **8**. Массу перемешивают еще 10 мин и

разлагают льдом. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, высушивают на воздухе и растворяют в хлороформе. Раствор пропускают через небольшой слой окиси алюминия для отделения от окрашенных примесей. После отгонки хлороформа получают 0.11 г (70 %) светло-желтого порошка продукта **9**. Т. пл. 217–219 °С из метилцеллозоля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б. А. Ташмухамедов, А. И. Гагельганс, А. К. Ташмухамедова, З. Мирходжаев, М. В. Замараева, А. В. Шкинев, Ш. К. Норов, *Синтез, мембраноактивные свойства и биологические эффекты краун-эфиров*, Фан, Ташкент, 1987, 264.
2. А. К. Ташмухамедова, И. А. Стемпневская, Н. Ж. Сайфуллина, Р. А. Абдуллаева, М. Т. Адълбеков, *Биоорганическая химия*, **4**, 806 (1978).
3. А. К. Ташмухамедова, И. А. Стемпневская, Н. Ж. Сайфуллина, М. Г. Левкович, *ХГС*, 1461 (1986).
4. S. Sastry, N. A. Kudav, *Indian J. Chem.*, **18B**, N 2, 198 (1979).
5. А. Д. Гребенюк, А. К. Ташмухамедова, *ДАН РУз.*, № 6, 32 (1994).
6. А. Д. Grebenyuk, I. A. Stempnevskaya, N. J. Sayfullina, A. K. Tashmukhamedova, *XVIII Intern. Symp. on Macrocyclic Chemistry*, The Netherlands, 1993, A-73.
7. W. M. Feigenbaum, R. N. Michel, *J. Polym. Sci. (A-1)*, **9**, 817 (1971).
8. E. Shchori, J. Jagur-Grodzinski, M. Shporer, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3842 (1973).
9. В. А. Попова, И. В. Подгорная, И. Я. Постовский, Н. Н. Фролова, *Хим.-фарм. журн.*, **10**, № 6, 66 (1976).
10. В. С. Калишевич, Д. В. Загоревский, А. И. Грень, О. С. Тимофеев, *ДАН УССР, Сер. Б*, № 2, 34 (1984).
11. В. С. Калишевич, О. С. Тимофеев, Н. С. Захаров, А. И. Грень, *ЖОрХ*, **24**, 396 (1988).
12. В. С. Калишевич, А. И. Грень, О. С. Тимофеев, *ЖОрХ*, **29**, 179 (1993).
13. J. Bradshaw, P. E. Stott, *Tetrahedron*, **36**, 461 (1980).
14. R. Ungaro, V. El Haj, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5198 (1976).
15. О. В. Иванов, И. С. Маркович, Л. И. Блохина, С. П. Николаенко, М. П. Филатова, Г. В. Васильченко, А. с. СССР 1544774; *РЖХим.*, 14Н134П (1990).
16. S. Shinkai, T. Ogawa, J. Kusano, O. Manabe, K. Kikukawa, T. Joto, I. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1960 (1982).
17. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, ИЛ, Москва, 1963, 427.
18. V. T. Loktev, I. L. Mudrakovsky, A. K. Tashmukhamedova, I. A. Stempnevskaya, I. Yu. Morozova, *J. Magn. Res. Chem.*, **28**, 176 (1990).
19. Ю. А. Симонов, А. А. Дворкин, С. В. Мендеман, А. И. Грень, В. С. Калишевич, *Кристаллография*, **33**, 878 (1988).
20. А. К. Ташмухамедова, И. А. Стемпневская, Н. Ж. Сайфуллина, *ДАН УзССР*, № 8, 35 (1988).
21. А. К. Tashmukhamedova, I. A. Stempnevskaya, *J. Inclusion Phenomena*, **30**, No. 2, 91 (1998).
22. И. А. Алексеева, В. А. Попова, И. В. Подгорная, *ЖОХ*, **48**, 1630 (1978).
23. А. С. Морковник, *Успехи химии*, **57**, 254 (1988).

Ташкентский государственный
университет им. М. Улугбека,
Ташкент 700095, Узбекистан
e-mail: root@tsu.silk.org

Поступило в редакцию 22.04.99
После переработки 26.03.2000