

УДК547.03+547.562.4+547.241

ХІМІЯ КАЛІКСРЕЗОРЦИНОЛАРЕНІВ

О.М.Шиванюк

Інститут органічної хімії НАН України,
02094, м. Київ, вул. Мурманська, 5. E-mail: shivan@bpci.kiev.ua*Ключові слова: молекулярні платформи; каліксрезорциноларени; функціоналізація****В огляді систематизовані та узагальнені дані літератури з методів функціоналізації каліксрезорциноларенів, які є перспективними молекулярними платформами для дизайну різноманітних супрамолекулярних структур.*****CHEMISTRY OF CALIXRESORCINOLARENES****A. N. Shivanjuk*****The review summarizes the literature data in synthetic chemistry of calixresorcinolarenes, which are promising molecular platforms for designing of various supramolecular structures.*****ХИМИЯ КАЛИКСРЕЗОРЦИНОЛАРЕНОВ****А.Н.Шиванюк*****В обзоре систематизированы и обобщены литературные данные по методам функционализации каліксрезорциноларенов, которые являются перспективными молекулярными платформами для дизайна различных супрамолекулярных структур.***

Міжмолекулярні взаємодії, такі як водневі, іонні, координаційні зв'язки і сили Ван-дер-Ваальса [1], відіграють важливу роль в ензиматичному каталізі, утворенні активних конформацій протеїнів, реплікації ДНК [2-4], протеїн-протеїнових взаємодіях [5], зв'язуванні і транспорті кисню, імунному відгуку, а також в організації та функціонуванні біологічних мембран [6]. Оборотної утворення і відносна слабкість нековалентних взаємодій забезпечують необхідну для біологічних систем гнучкість та пристосовуваність, що дозволяє виправлення молекулярних помилок при перебігу прецизійних біохімічних процесів. Останнім часом нековалентні взаємодії все частіше використовуються для створення функціональних наноструктур методом цілеспрямованої асоціації комплементарних і самокомплементарних молекул. Більш глибоке розуміння міжмолекулярних сил досягається в результаті дослідження відносно простих синтетичних сполук, які моделюють окремі аспекти функціонування складних біомолекул [7-10]. Такі системи є об'єктами супрамолекулярної хімії [11-13] — відносно нового розділу хімічної науки, що вивчає умови утворення та структуру міжмолекулярних комплексів.

Кооперативність великої кількості асоціативних сил є необхідною умовою утворення стабільних молекулярних агрегатів [14]. Одним з найбільш ефективних методів досягнення такої кооперативності є передорганізація [15, 16] декількох функціональних груп високої спорідненості на молекулярній платформі [17]. Передорганізація зумовлює зменшення ентальпії і збільшення ент-

ропії комплексоутворення, що, як правило, приводить до утворення високостабільних молекулярних агрегатів.

Одними з найбільш перспективних молекулярних платформ є каліксарени **1** (схема 1) — вазоподібні молекули, які мають ліпофільну π -основу молекулярну порожнину, в яку можуть включатися комплементарні гості. Назва “каліксарен” походить від грецького “калікс” — “ваза-кратер”, а цифра у квадратних дужках показує кількість ароматичних кілець, що утворюють молекулярну вазу [18-22]. Найбільш широкого використання в супрамолекулярній хімії набули калікс[4]арени завдяки легкості їх синтезу і можливості контролю структури та конформаційної динаміки. Калікс[4]арени **1** (схема 1) містять чотири гідроксильні групи (вузький вінець) і чотири активних пара-положення фенольних кілець (широкий вінець), до яких можуть приєднуватися різноманітні функціональні фрагменти за допомогою методів, як правило, добре розроблених для простіших монофункціональних сполук.

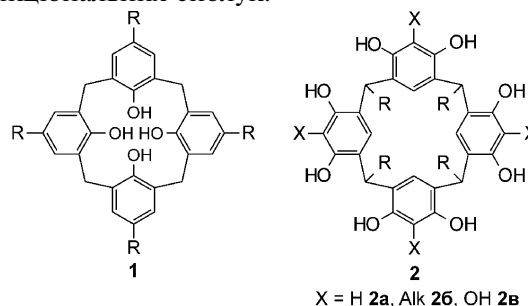


Схема 1

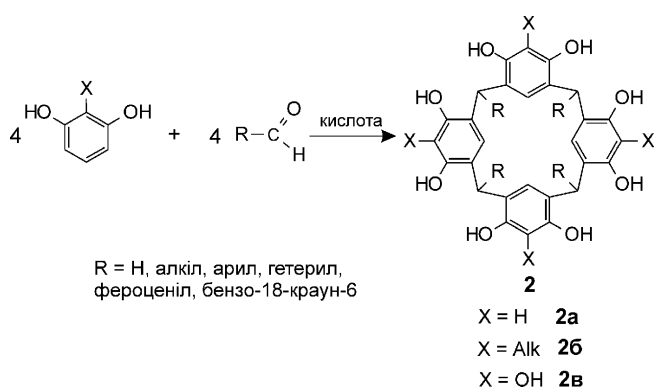


Схема 2

Калікс[4]резорциноларени 2 (схема 1) [23] — інший тип каліксаренів, які містять OH-групи на широкому вінці макроциклу і чотири функціональні фрагменти R на вузькому вінці. Цілеспрямована функціоналізація OH-груп, резорцинольних кілець та радикалів R сполук 2 є найбільш перспективним підходом до дизайну молекулярних контейнерів [24] — кавітандів [25], карцерандів та гемікарцерандів [26], а також катіонних та аніонних рецепторів.

Запропонований огляд присвячено відомим на сьогодні методами синтезу та функціоналізації калікс[4]резорциноларенів 2. Особлива увага приділяється частковим і селективним реакціям сполук і методам синтезу сполук, які містять різні функціональні групи на широкому і вузькому вінці макроциклу.

Синтез і структура каліксрезорциноларенів

Кислотнокаталізована конденсація резорцинолу і його 2-заміщених похідних з еквімолярними кількостями альдегідів (схема 2) або їх синтонів є загальним методом синтезу каліксрезорциноларенів [27, 28]. На сьогодні синтезована велика кількість сполук 2 з різноманітними замісниками при атомах вуглецю-зв'язок і на широкому вінці макроциклу.

В реакцію з резорцинолом і його 2-заміщеними похідними вступають: а) аліфатичні альдегіди від етаналу до ундеканалу [27]; б) функціоналізовані аліфатичні альдегіди, такі як 5-хлорпентаналь, 4-гідроксибутаналь [29], 2-сульфатоетаналь [30],

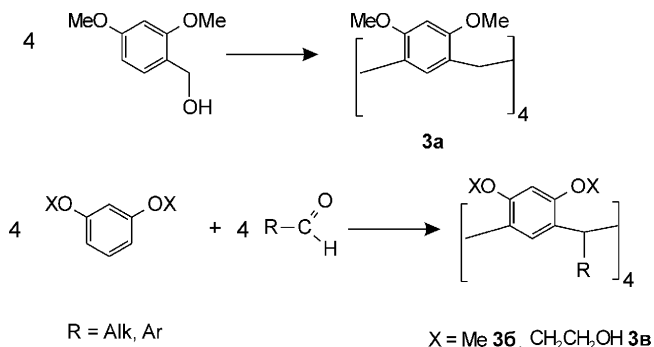


Схема 3

4

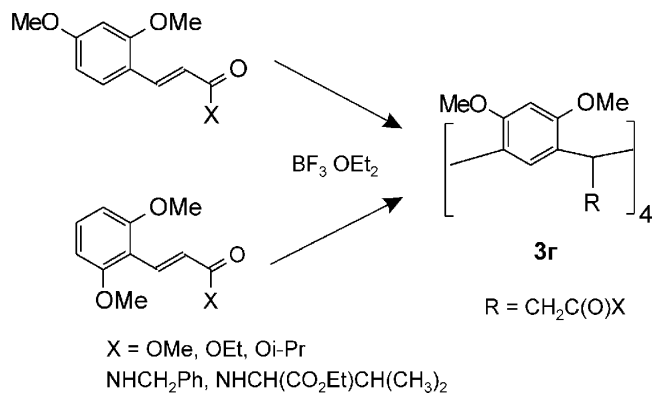


Схема 4

триметоксихоланаль [31]; в) аралкілальдегіди, такі як фенілметаналь і фенілетаналь; г) ненасичені аліфатичні альдегіди (9-деценаль) [32]; д) бензальдегіди, що містять OH [33, 34], CN [27], MeCO [27], V(OR)₂ [35], краунетер [36], глікозил [37]; е) гетероциклічні альдегіди [38]; є) фероценальдегід [39].

Високий вихід (70-90%) макроциклічних сполук 2 без використання умов високого розбавлення зумовлюється передорганізацією проміжного лінійного тетрамеру внутрішньомолекулярними водневими зв'язками між гідроксильними групами [33]. У деяких випадках разом з тетрамерами утворюються циклічні пентамери та гексамери [40]. Було показано, що конденсація резорцинолу із стерично затрудненими альдегідами або альдегідами, що містять в α-положенні електроноакцепторні групи (ClCH₂CHO, глюкоза) [27], не приводить до утворення циклічних тетрамерів. Реакційно здатний формальдегід реагує як в положення 4 і 6, так і в положення 2 резорцинольного кільця, внаслідок чого утворюються нерозчинні фенол-формальдегідні полімери. Реакція 2-пропілрезорцинолу з формальдегідом приводить до утворення “материнського” калікс[4]резорциноларену, який не містить радикалів при атомах зв'язок [41].

Октаметиловий етер найпростішого калікс[4]резорциноларену 3а отримують кислотнокаталізованою циклоконденсацією диметилового етеру гідроксиметилрезорцинолу (схема 3) [42]. Октаметиліві етери калікс[4]резорциноларенів 3б, в були синтезовані каталізованою SnCl₄ конденсацією 1,3-диметоксибензолу з аліфатичними альдегідами [43]. Було також показано, що каталізована HCl реакція β-дигідроксиетилового етеру резорцинолу з ароматичними альдегідами приводить з невисокими виходами до β-дигідроксиетилітових етерів 3г [44].

Каталізована Et₂OBF₃ циклотетрамеризація естерів або амідів (E)-2,4-диметоксицинамової чи (E)-2,6-диметоксицинамової кислоти (схема 4) дає октаметиліві етери 3г [45, 46]. При цьому 2,6-ізомер зазнає перегруповання.

Структура калікс[4]резорциноларену характеризується конфігурацією, яка задається розташуванням радикалів зв'язок відносно площини атомів вуглецю зв'язок (головної площини макро-

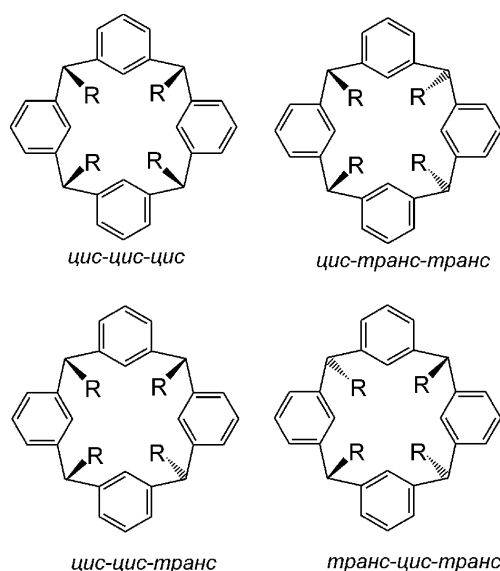


Рис. 1. Можливі конфігурації калікс[4]резорциноларенів.

циклу), а також конформацією, яка характеризується відносним розташуванням резорцинольних кілець. Для описання конфігурації один з радикалів R обирають відліковим і відносно нього та головної площини макроциклу визначають положення всіх інших радикалів. Якщо розглянуті і відлікові радикали знаходяться по один бік цієї площини, то має місце цис-розташування, а якщо по різні — то транс-розташування. Напрямок розгляду вибирається так, щоб перший радикал знаходився в цис-положенні до відлікового радикалу. Варто зазначити, що конфігураційні ізомери калікс[4]резорциноларенів є діастереомерами, і перехід між ними може здійснюватися тільки при розриві ковалентних зв'язків макроциклу.

Теоретично можливими є чотири конфігурації: цис-цис-цис, цис-транс-транс, цис-цис-транс і транс-цис-транс (рис. 1). В умовах кінетичного контролю (кімнатна температура і короткий час реакції) конденсація резорцинолу з аліфатичними альдегідами приводить до утворення суміші ізомерів: корона цис-цис-цис, крісло цис-транс-транс і ромб цис-цис-транс (рис. 2 а,в,г). Тільки ці три ізомери, а також ізомер човен цис-цис-цис (рис. 2б) є повністю охарактеризованими методами ЯМР та рентгеноструктурного аналізу.

Підвищення температури і подовження часу реакції (термодинамічний контроль) приводить до утворення найбільш термодинамічно стійкого конформера корона цис-цис-цис. Цей ізомер має внутрішньомолекулярну порожнину, стабілізовану чотирма водневими зв'язками між найближчими гідроксильними групами сусідніх резорцинольних кілець і тому є цінним будівельним блоком для супрамолекулярної хімії.

Варто зазначити, що відносні кількості цис-цис-цис і цис-транс-транс ізомерів сильно залежать від природи альдегіду. Так, конденсація ароматичних і гетероароматичних альдегідів з резорцинолом в умовах кінетичного контролю дає на-

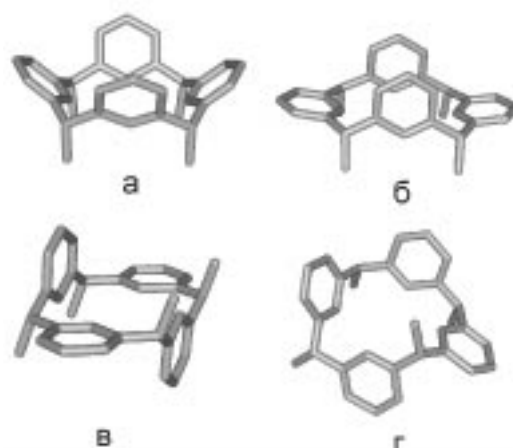


Рис. 2. Відомі конформації калікс[4]резорциноларенів:

- а) корона цис-цис-цис;
 б) човен цис-цис-цис;
 в) крісло цис-транс-транс;
 г) ромб (diamond) цис-цис-транс.

багато більше цис-транс-трансдіастереомеру, ніж реакція з аліфатичними альдегідами.

Було показано, що цис-цис-цис ізомери сполук 2 утворюють у кристалічному стані і розчинах гексамерні [47-49] та димерні капсули [50-52], а також мономерні глибокі порожнини [53-55], здатні ефективно зв'язувати нейтральні молекули, катіони або (та) аніони. У випадку цис-транс-транс ізомерів спостерігалось утворення унікальних сильносольватованих кристалічних структур, які моделюють процеси сольватації в полярних апротонних розчинниках [56].

Повна функціоналізація каліксрезорциноларенів

Ефективним методом цілеспрямованої зміни структури, гідрофільно-ліпофільного балансу, розчинності та рецепторних властивостей калікс[4]резорциноларенів є хімічні модифікації їх гідроксильних груп, резорцинольних кілець і радикалів біля метинових атомів вуглецю зв'язок [57]. Як правило, реакції повної функціоналізації перебігають з високими виходами і приводять до утворення одного продукту.

Реакції повного бромовання [58], діазотування [59], тіо- [60], алкокси- [61], сульфато- [62] і амінометилювання [63-65] в положення 2 резорцинольних кілець цис-цис-цис калікс[4]резорциноларенів 2 приводять до утворення сполук 4 (схема 5).

Сполуки 4 існують у кристалічному стані і у розчинах у конформації корона, стабілізованій чотирма внутрішньомолекулярними водневими зв'язками. Було показано, що р-основні порожнини молекул 4 можуть селективно включати молекули ацетонітрилу та ацетальдегіду [66].

З'єднання сусідніх гідроксильних груп цис-цис-цис ізомерів октанолів 2а використовувалося для синтезу кавітаннів 5 [67-74], які в залежності від природи містка і групи R¹ є конформаційно жорсткими або мобільними. Повне ацилювання або алкілювання сполук 2 приводить до естерів і

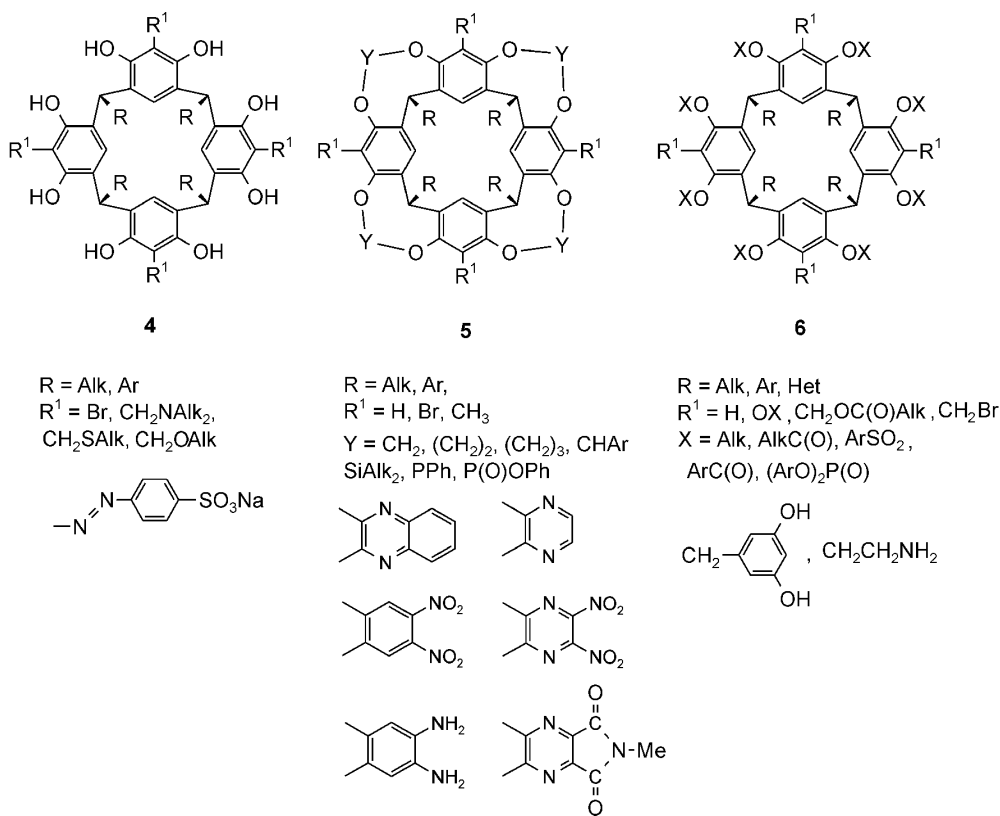


Схема 5

етерів типу 6 ($R^1 = \text{H, OX}$) [75-85] (схема 5), які є конформаційно мобільними у розчинах, а в кристалічному стані існують у конформації човен цис-цис-цис. Аналогічні реакції описані також для цис-транс-транс ізомерів сполук 2 [86].

Ацилювання тетраамінів 4 ангідридами аліфатичних кислот при підвищених температурах дає ацилоксиметильні сполуки 6 ($R = \text{Alk, R}^1 = \text{CH}_2\text{OC(O)Alk, X} = \text{C(O)Alk}$), обробка яких HBr в оцтовій кислоті дає відповідні тетрабромометильні сполуки [61].

Реакція антмарковніковського приєднання алкілтіолів до подвійних зв'язків сполуки 2a ($R = (\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$) приводить до тетрасульфиду 7a (схема 6). Фотохімічне приєднання AcSH до подвійних зв'язків 2a ($R = (\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$) і наступний гідроліз дають тетрамеркаптан 7б [87].

Сполуку 7в, аміногрупи якої захищені трет-бутилоксикарбонільними (BOC) групами, було син-

тезовано з октаолу 2a ($R = (\text{CH}_2)_9\text{OH}$) селективним бензилюванням фенольних гідроксилів (схема 6), ацилюванням пропіленольних фрагментів з утворенням трифлатів, нуклеофільним заміщенням трифлатних груп на азидні, відновленням тетразиду до відповідного тетраміну, *in situ* ацилюванням тетраміну ВОС-ангідридом і зняттям бензильних груп гідруванням [88, 89]. Сполуки 7a, б використовувалися для отримання самоорганізованих моно- і полімолекулярних шарів на поверхні золота [90], а також для створення хемосенсорів на нейтральні молекули.

Селективна функціоналізація калікс[4]резорциноларенів

Селективні хімічні модифікації молекулярних платформ дозволяють передорганізувати різні функціональні групи на певних відстанях і у пев-

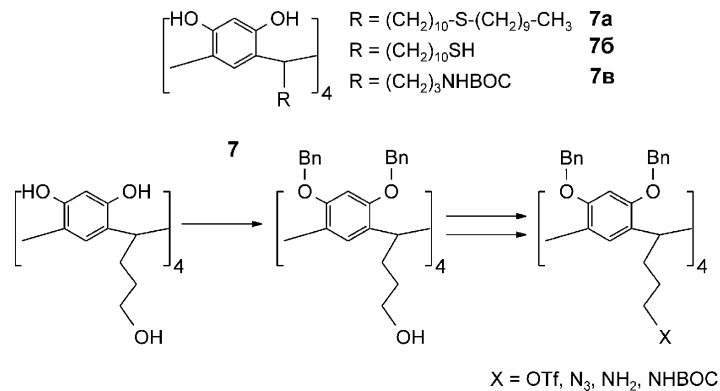


Схема 6

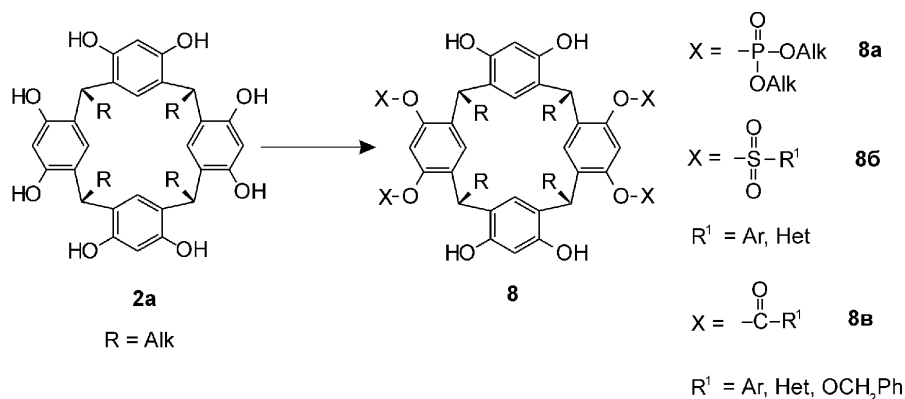


Схема 7

них взаємних розташуваннях, що дає змогу отримувати різноманітні поліфункціональні супрамолекулярні структури, політопні та алостеричні рецептори. Багатофункціональність сполук 2 зумовлює синтетичні труднощі при проведенні часткових і селективних реакцій, оскільки можливим є утворення великої кількості частково заміщених сполук.

Першим прикладом регіоселективного О-ацилювання октаолів 2 є тетрафосфорилування діалкілхлорофосфатами у присутності триетиламіну або трикомпонентним фосфорилуючим агентом Аттертона-Тодда ((AlkO)₂P(O)H/CCl₄/Et₃N), яке дає C_{2v}-симетричні тетрафосфати 8a (схема 7) з виходами 25-40% [81, 91]. Селективне тетраацилювання сполук 2 чотирма еквівалентами арилсульфохлоридів [92, 93], ароїлхлоридів, гетароїлхлоридів і бензилхлороформіату [94, 95] приводить відповідно до C_{2v}-симетричних тетрасульфонатів 8b і тетраестерів 8в з виходами 15-50%. Варто зазначити, що сполуки 8 є мезоформами, оскільки їх молекули містять дві пари хіральних метинових атомів вуглецю зв'язок R і S конфігурації. Було показано, що молекули сполук 8 існують у кристалічному стані і в розчинах у конформації човен.

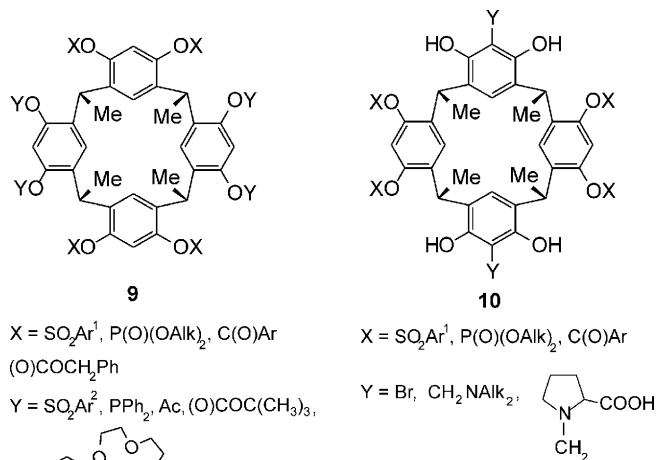


Схема 8

вен і утворення внутрішньо-молекулярних водневих зв'язків залежать від характеру ацильних груп і від природи розчинника.

Метод селективного тетраацилювання має певні обмеження. Так, ацилювання октаолів 2а діарилхлорофосфатами, алкілсульфохлоридами, паранітрофенілсульфохлоридом, сульфохлоридом бензо-15-краун-5, хлороангідрідами і ангідридами аліфатичних кислот та ВОС-ангідрідом перебігають неселективно. Селективність реакції тетраацилювання значною мірою зумовлюється природою основи та розчинника.

Оскільки статистично розрахований вихід сполуки 8 становить менше 1%, висока селективність тетраацилювання повинна зумовлюватися хімічними чинниками. Одним з таких чинників є реакційна здатність резорцинолу в реакціях часткового ацилювання. Так, було встановлено, що модельна реакція резорцинолу з одним мольним еквівалентом тозилхлориду та триетиламіну приводить до утворення еквімольної суміші вихідного резорцинолу та дитозилату резорцинолу [96]. Це пояснюється підвищенням кислотності, а отже, і реакційної здатності другої ОН-групи резорцинолу внаслідок ацилювання першої ОН-групи. Іншим важливим чинником є кристалізація сполук 8 з реакційної суміші, що приводить до запобігання подальшого ацилювання ОН-груп.

Сполуки 8 утворюють водневозв'язані молекулярні агрегати і димерні капсули, здатні включати катіони тропілію і амонію [97-100], а також вони є перспективними молекулярними платформами для дизайну різноманітних макроциклічних сполук і супрамолекулярних структур. Так, реакція тетрафосфатів 8a з Me₃SiBr і наступний метаноліз нестійких триметилсилілфосфатів кількісно дає відповідні водорозчинні тетрафосфорні кислоти [101, 102].

Повне ацилювання та алкілювання чотирьох гідроксилів молекул 8 приводить до октаестерів 9 (схема 8), які містять два типи функціональних груп на широкому вінці макроциклу [103-106]. Було показано, що сполуки 9, які містять краунетерні фрагменти, є ефективними рецепторами катіонів лужних металів, а фосфоровмісні сполуки утворюють різноманітні комплекси з катіонами перехідних та благородних металів.

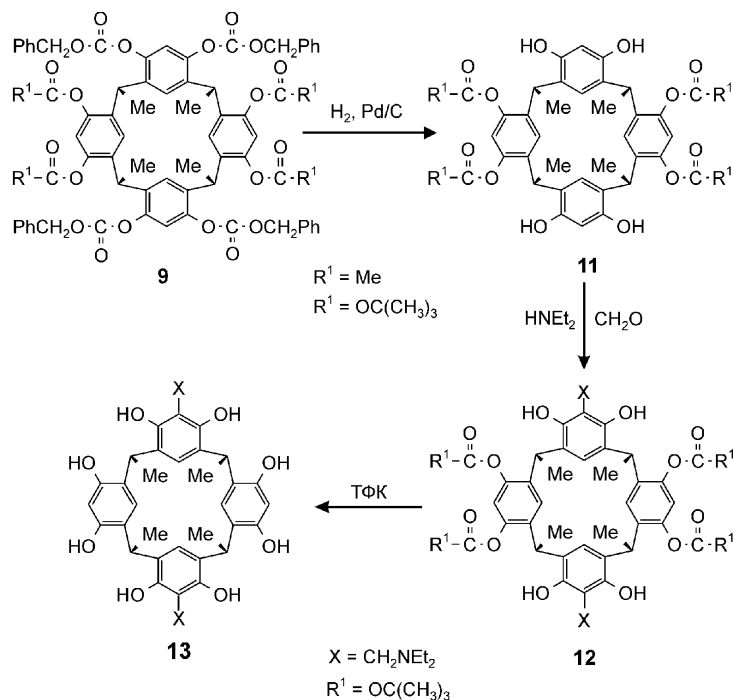


Схема 9

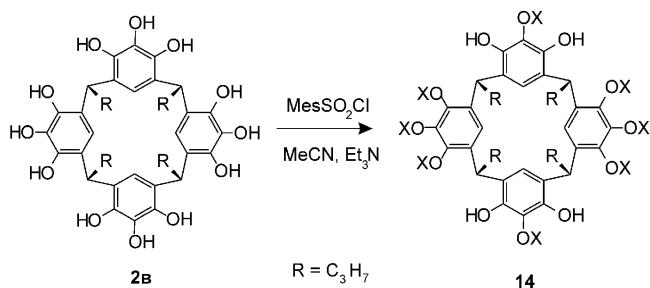


Схема 10

Амінометилювання сполук 8 вторинними амінами і CH_2O або бромовання N-бромосукцинімідом перебігають регіоселективно в положення 2 неацильованих резорцинольних кілець і приводять з високими виходами до дистально заміщених сполук 10. Очевидно, що причиною такої селективності є електроноакцепторні і стеричні ефекти ацильних груп, які суттєво знижують реакційну здатність положень 2 діацильованих резорцинольних кілець.

Селективне зняття бензилкарбонатних захисних груп (Pd/C , H_2) сполук 9 дає тетра-естери 11 (схема 9), які неможливо отримати прямим тетра-

ацилюванням октаолів 2a. Таким методом було захищено чотири гідроксили сполук 2a ВОС-групами, які є стійкими в умовах подальшої функціоналізації і легко відщеплюються в кислому середовищі. Амінометилювання сполуки 11b діетиламіном і CH_2O приводить до утворення сполуки 12, яка зняттям ВОС-груп кількісно переводиться в дистально заміщений октаол 13. Очевидно, що така методологія раціонального синтезу відкриває доступ до практично необмеженого структурного і функціонального різномайття калікс[4]резорциноларенів, селективно заміщених по ОН-групах і положеннях 2 резорцинольних кілець.

Нещодавно було показано, що ацилювання калікс[4]пірогалоларену 2b мезитилсульфохлоридом приводить з препаративними виходами до тетраолів 14 (схема 10), які містять чотири ОН-групи на широкому вінці макроциклу [107]. Можливо, причиною такої селективності є утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між ОН-групами і сусідніми сульфонільними фрагментами, а також стеричні ефекти мезитильних фрагментів.

Реакція тетраолів 8б і 8в з двома молями 1, 3-дифторо-4,6-динітробензолу приводить до міст-

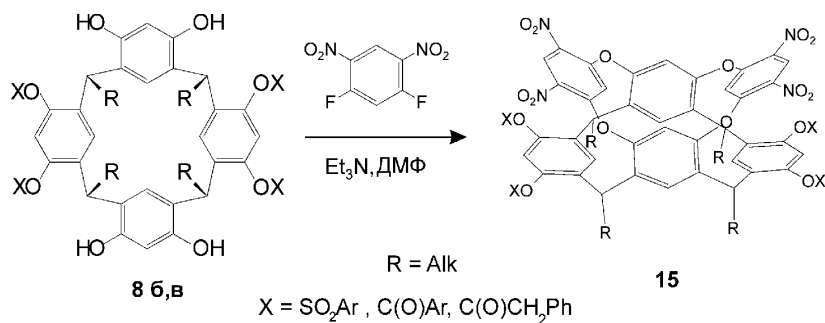
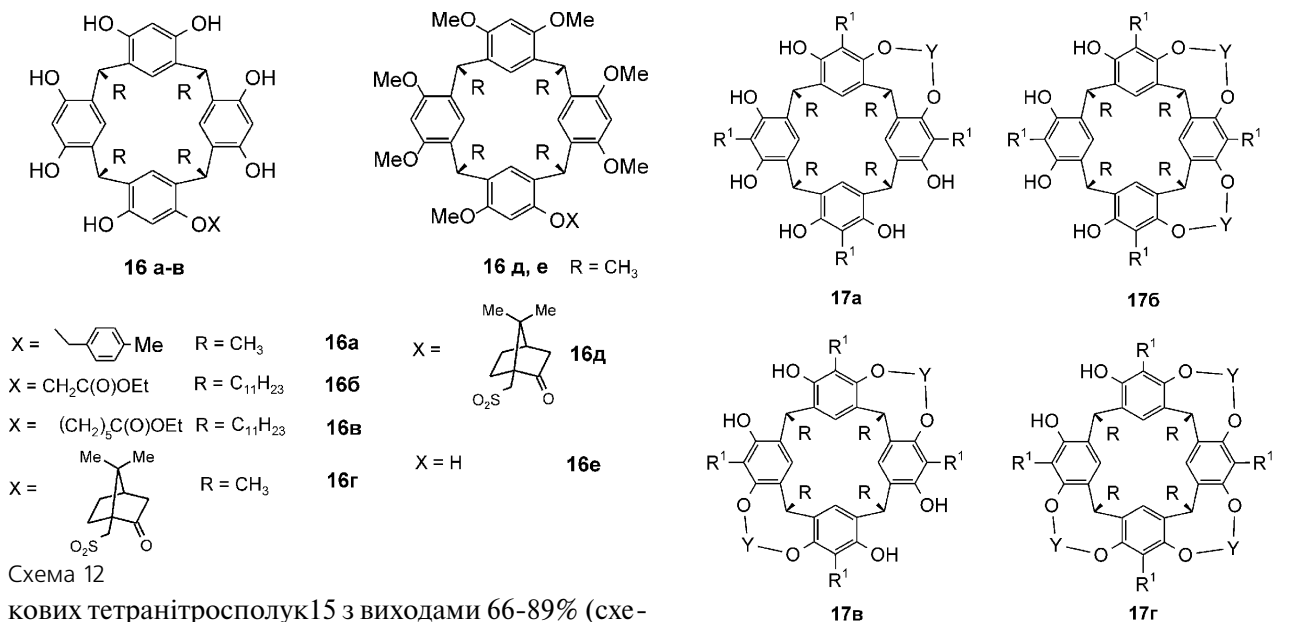


Схема 11



кових тетранітросполук15 з виходами 66-89% (схема 11) [108]. Високі виходи макроциклів 15 без використання умов високого розбавлення зумовлюються ідеальним розташуванням чотирьох ОН-груп сполук 8 для попарного з'єднання мета-феніленовими містками.

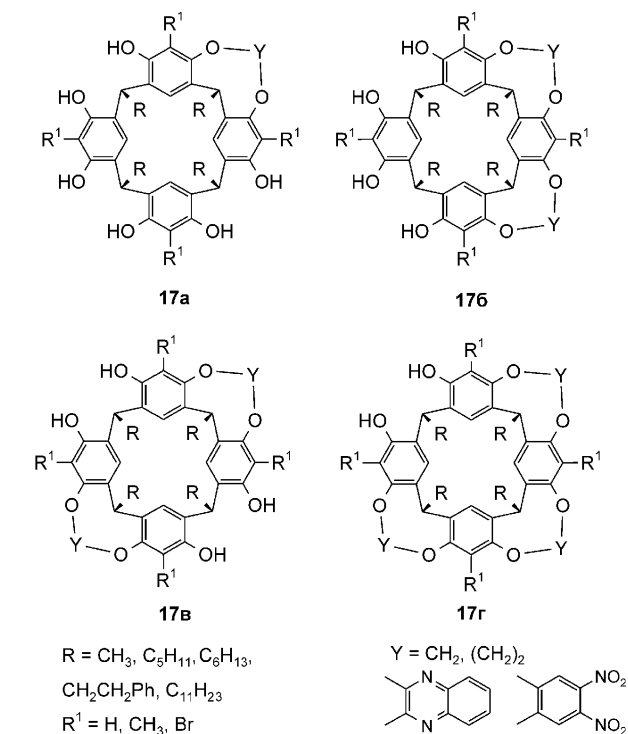
Реакція октаолів 2а з еквімольною кількістю пара-метилбензилброміду [109] або естерів бромаліфатичних кислот [110] приводить до хіральных монозамішених похідних 16а-в (схема 12), які використовувалися в синтезі молекулярних рецепторів і біскалікс-[4]резорциноларенів.

Ацилювання октаолу 2а (R = Me) одним мольним еквівалентом S-(+)-10-камфорсульфохлориду приводить до утворення суміші діастереомерів 16г (схема 12) [111], які розділялися хроматографічно. Метилювання ОН-груп сполук 16г діазометаном дає гептаметилкові етери 16д, які подальшим відщепленням камфорсульфонільного фрагменту легко перетворюються на похідні 16е.

Часткове заміщення ОН-груп сполук 2 найчастіше відбувається під час синтезу місткових сполук 5 (кавітантів). На сьогодні відомі гексаоли 17а, тетраоли 17б, в та діоли 17г (схема 13), молекули яких закріплюються аліфатичними, ароматичними і гетероциклічними містковими групами [112-114]. Було показано, що найлегше отримуються сполуки 17г внаслідок стерично зумовленого уповільнення реакції утворення четвертого містка.

Вища реакційна здатність моно-О-алкільованих резорцинольних кілець кавітантів 17 використовувалась для отримання сполук 18 (схема 14), які містять різні замісники в положеннях 2 сусідніх ароматичних кілець [115, 116]. Сполуки 17 є також вихідними для синтезу кавітантів 19 і 20 з двома типами містків [117-120], серед яких є хіральні молекулярні контейнери, а також ефективні дитопні рецептори і супрамолекулярні каталізатори.

Хіральний С₄-симетричний калікс[4]резорциноларен 21 (схема 15) отримується у вигляді рацемічної суміші кислотнокаталізованою дегідра-



тацією тетракарбонової кислоти 22 [121]. При цьому відбувається розкриття чотирьох ацетальних фрагментів і замкнення чотирьох більш стійких кетопіранільних циклів. Найвища стабільність С₄-симетричного ізомеру зумовлюється утворенням максимально можливої кількості (чотирьох) внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між гідроксильними групами і атомами кисню кетопіранільних фрагментів. Варто зазначити, що метинові атоми вуглецю зв'язок у молекулах 21 є хіральними і мають однакову конфігурацію.

Амінометилювання октаолів 2 первинними амінами і формальдегідом (реакція Манніха) перебігає в положення 2 резорцинольних кілець (схема 16), а подальша конденсація з формальдегідом приводить до регіоселективного алкілювання чотирьох ОН- груп, яке дає рацемічну суміш С₄-симетричних тетраоксазінів 23а [122-125], серед яких — порожнинні рецептори катіонів і аніонів [126], парамагнітні молекулярні контейнери [127] та дендримери [128].

Амінометилювання хіральним 1-α-фенілетил-аміном і його пара-замішеними похідними приводить до утворення одного з двох можливих діастереомерів [129-131]. Ця реакція є оборотною, а її висока діастереоселективність зумовлюється різною розчинністю ізомерів в реакційні суміші [132]. Як і у випадку сполуки 21 вища стабільність С₄-симетричної структури тетраоксазінів 23а є результатом утворення чотирьох внутрішньомолекулярних водневих зв'язків О-Н...О.

Амінометилювання октаолів 2 аміноетанолом також перебігає з утворенням тетраоксазінів 23а (R=CH₂CH₂OH), в той час як реакція з заміщеними аміноетанолами дає переважно тетраоксазо-

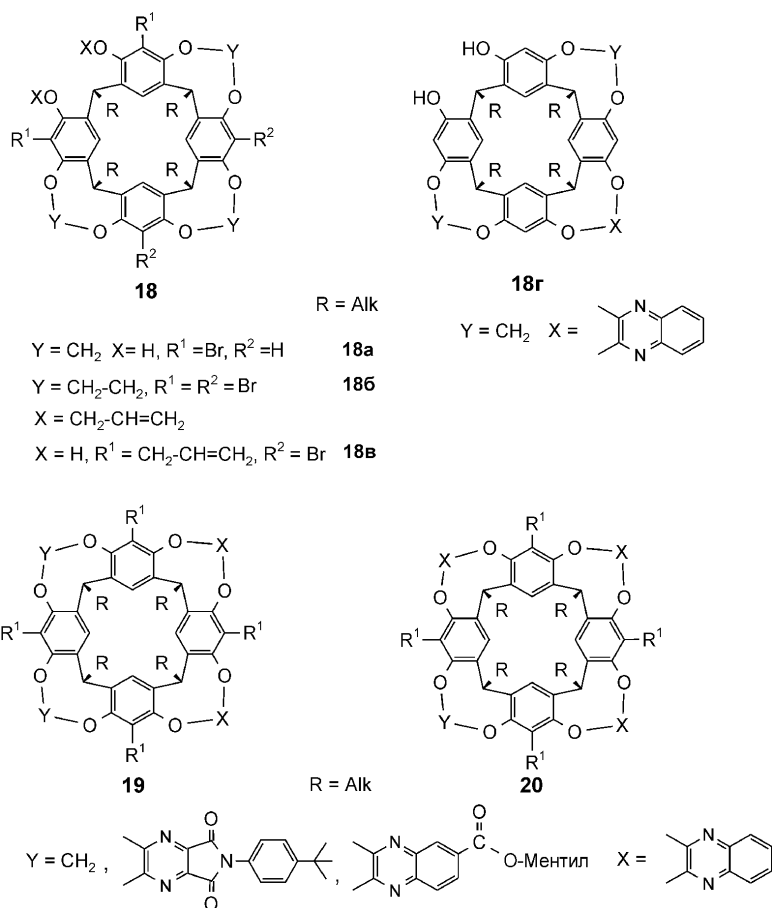


Схема 14

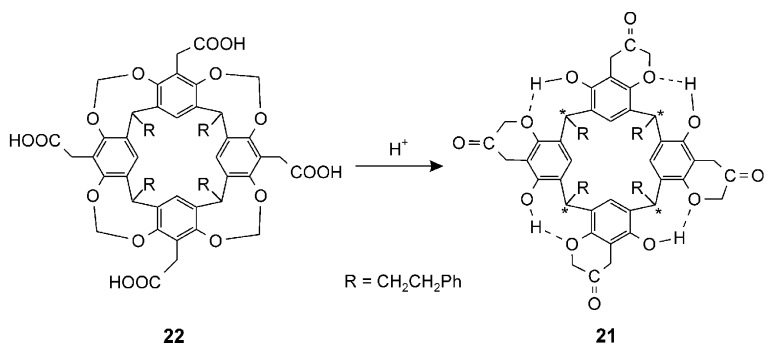


Схема 15

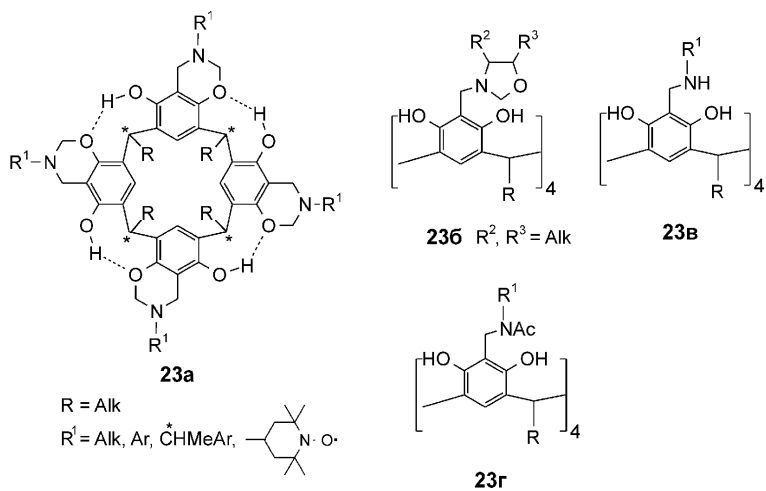


Схема 16

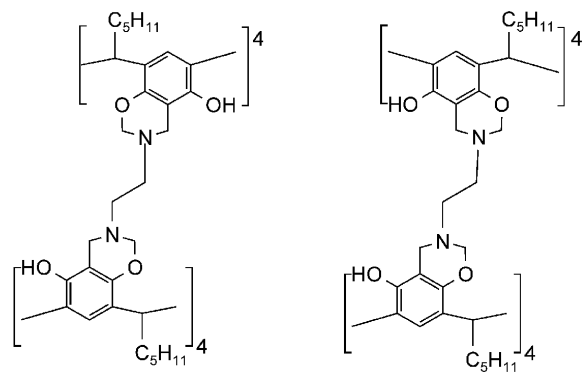
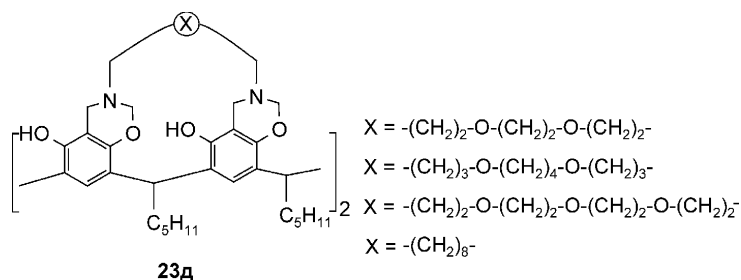


Схема 17

ли 23б [133]. Реакція сполук 23а з HCl або HBr і H₂O приводить до розкриття оксазинових циклів і утворення солей тетраамінів 23в [134]. Ацилювання оцтовим ангідридом перебігає по атомах азоту, а подальше розкриття оксазинових гетероциклів дає з низькими виходами тетрааміди 23г [135].

Реакції октаолів 2а з відповідними діамінами і СН₂О в умовах високого розбавлення дають бісмісткові тетраоксазини 23д [136] (схема 17), а у випадку етилендіаміну приводять до капсульного біскалікс[4]резорциноларену 23е [137]. У резуль-

таті з'єднання двох С₄-симетричних тетраоксазинів можливим є утворення двох діастереомерних димерів 23г з однаковою чи протилежною орієнтацією оксазинових фрагментів, однак авторам не вдалося однозначно встановити структуру отриманого продукту.

Методами рентгеноструктурного аналізу і спектроскопії ЯМР було показано, що сполуки 23а-д існують у конформації корона (рис. 1), стабілізованій чотирма внутрішньомолекулярними водневими зв'язками.

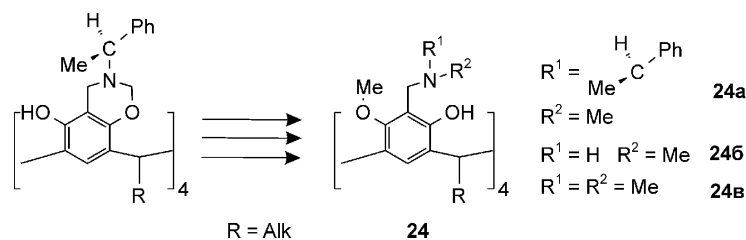


Схема 18

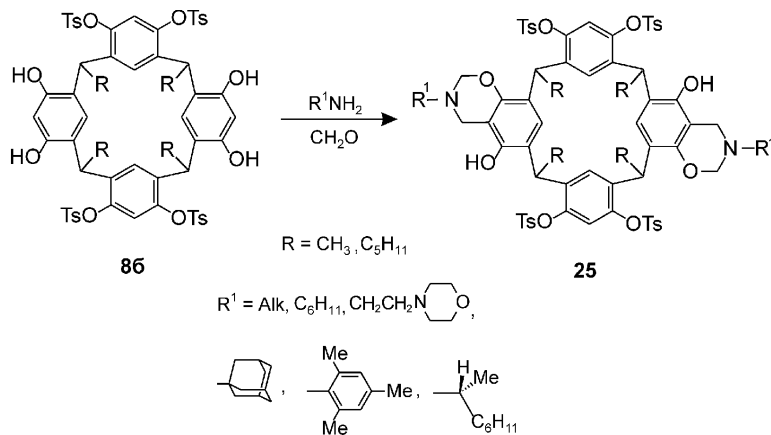


Схема 19

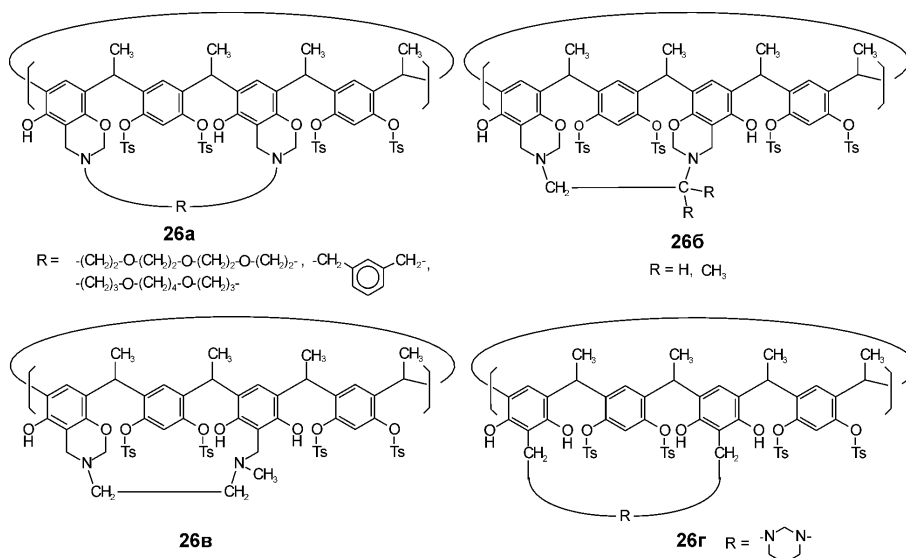


Схема 20

Метилування ОН-груп хіральних тетраоксазінів 23а диметилсульфатом при -78°C приводить до одного енантіомеру тетраметилового етеру 24а (схема 18). Подальші ретрореакції Манніха з амінами дають сполуки 24 б-г, які є хіральними внаслідок C_4 -симетричного розташування метокси- і гідроксигруп на широкому вінці макроциклу і наявності в молекулі чотирьох хіральних метинових атомів вуглецю зв'язок [138, 139].

Амінометилування C_{2v} -симетричних тетратозилатів 8б первинними амінами і CH_2O приводить до регіоселективного амінометилування неацильованих резорцинольних кілець і стереоселективного утворення C_2 -симетричних бісоксазінів 25 з виходами 65-74% (схема 19) [140]. Селективність цієї реакції зумовлюється мінімальними відштовхуваннями між радикалами R^1 оксазинових фрагментів. Реакція з хіральним циклогексилетил-аміном приводить до суміші обох можливих діастереомерів у співвідношенні 6:4.

Реакції тетрасульфонатів 8б з відповідними ді-амінами і CH_2O в умовах високого розбавлення приводить до C_2 -симетричних місткових бісоксазінів 26а. Аналогічна реакція з етилендіаміном, N -метилетилендіаміном дає C_5 -симетричні місткові сполуки 26б, в, оскільки утворення C_2 -симетричних ізомерів є геометрично неможливим. Аналогічні сполуки були отримані з хіральними діамінами [141]. Конденсація сполуки з пропілендіаміном приводить до замкнення пергідропіримідинового циклу і утворення місткової сполуки 26г.

Було встановлено, що сполуки 25 і 26 існують у кристалічному стані в конформації човен, в якій

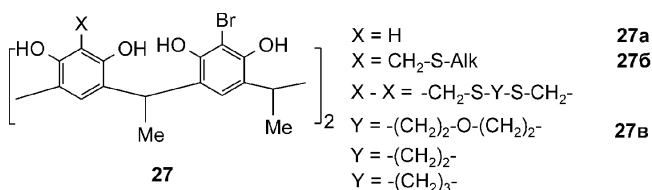


Схема 21

тозилувані резорцинольні кільця є квазікопланарними.

Реакція октаолу 2 ($R=\text{Me}$) з N -бромсукцин-імідом у мольних співвідношеннях від 1:1 до 1:3 приводить до утворення сумішей всіх можливих частково бромованих по положеннях 2 резорцинольних кілець калікс[4]резорциноларенів [142]. За всіх умов вихід дистального C_{2v} -симетричного дибромопохідного 27а (схема 21) є вищим, ніж статистично передбачуваний, що свідчить про певну регіоселективність часткового бромовання.

Кислотнокаталізованою реакцією сполуки 27а з CH_2O і тіолами було синтезовано C_{2v} -симетричне похідне 27б, яке містить два типи функціональних груп на широкому вінці макроциклу. Аналогічною реакцією з дитіолами отримувалися дистально заміщені місткові сполуки 27в [143].

Часткове амінометилування октаолу 2а ($R=\text{Me}$) діізопропіламіном і CH_2O дає триамін 28 з виходом 41% (схема 22) [144]. Аналогічна реакція тетрасульфонату 8 дає амін 29 з виходом 28%. Було показано, що однією з причин утворення сполуки

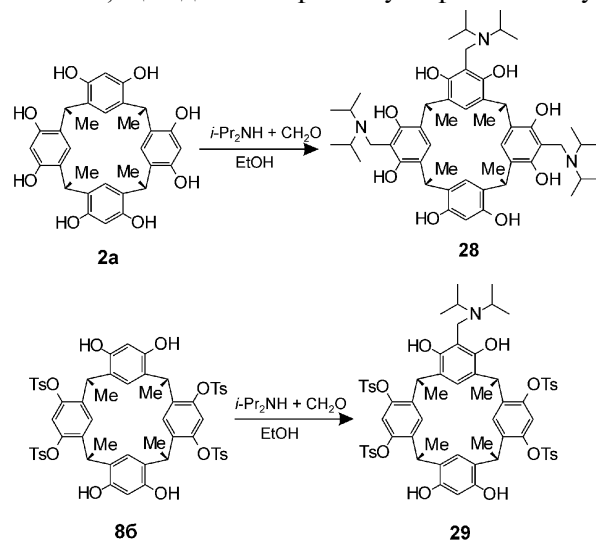


Схема 22

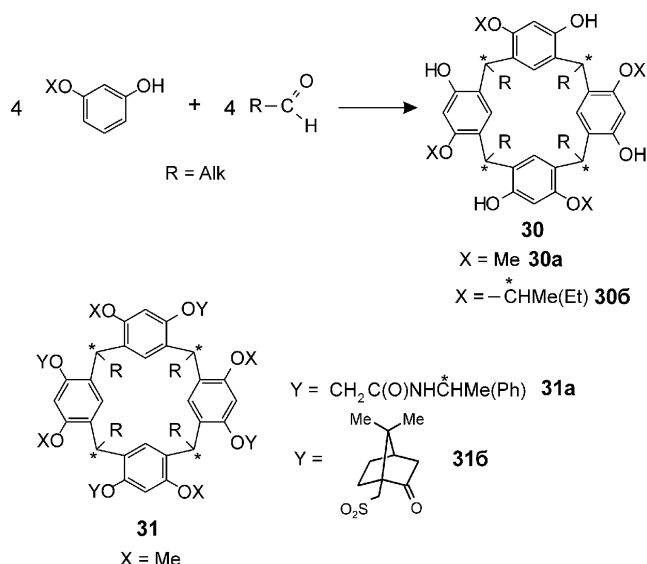


Схема 23

28 є стеричні ефекти ізопропільних груп дізопропіламіну.

Альтернативним методом синтезу частково заміщених по ОН-групах калікс[4]-резорциноларенів є конденсація моноетерів резорцинолу з альдегідами, яка в умовах каталізу кислотами Люїса приводить до регіоселективного утворення С₄-симетричних етерів калікс[4]резорциноларенів 30 (схема 23) [145, 146], у молекулах яких метинові атоми вуглецю зв'язок є хіральними і мають однакову конфігурацію.

У випадку метилового етеру резорцинолу утворюється рацемічна суміш продуктів, в той час як конденсація з хіральними ізо-бутиловими етерами (R або S) дає індивідуальні діастереомери. Висока селективність зумовлюється утворенням максимально можливої кількості (чотирьох) внутрішньо-молекулярних зв'язків у молекулі 30 порівняно з іншими можливими ізомерами.

Ацилювання ОН-груп рацемічної суміші сполук 30а S-(+)-10-камфорсульфохлоридом приводить до діастереомерних тетрасульфонатів 31а, які після хроматографічного розділення і лужного гід-

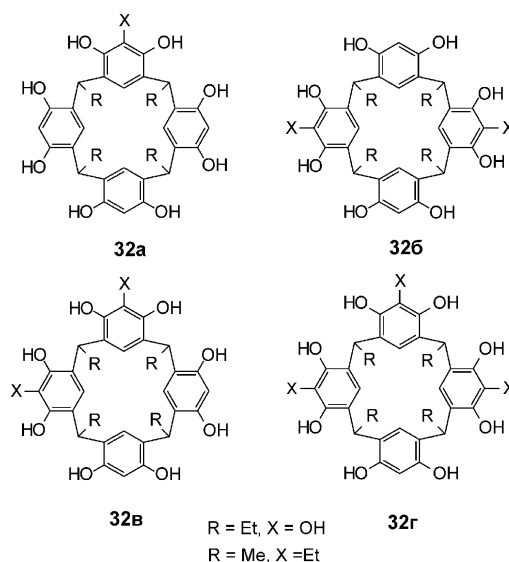


Схема 24

ролізу дають з препаративними виходами енантіомерно чисті тетраоли 30а. Алкілювання ОН-груп рацемічної суміші тетраолів 30 метилбромоацетатом і подальший аміноліз тетраметилацетатних похідних R-α-фенілетиламіном приводить до суміші діастереомерних амідів 31б, які легко розділяються простою кристалізацією.

Конденсація еквімолярних кількостей резорцинолу і пірогалолу з альдегідами дає суміші сполук 32 (схема 24) [147], молекули яких містять резорцинольні і пірогалольні кільця у різних співвідношеннях. Сполука 32б виділялася простою кристалізацією і була охарактеризована рентгеноструктурним аналізом. Аналогічні продукти утворюються в результаті конденсації суміші резорцинолу і 2-етилрезорцинолу з ацетальдегідом [148].

Калікс[4]резорциноларени 33, які містять два типи радикалів біля атомів вуглецю зв'язок, були синтезовані з низькими виходами кислотнокаталізованою 2+2 циклоконденсацією заміщених трифенілметанів з альдегідами (схема 25) [149].

Епоксидування одного подвійного зв'язку октаола 2а (R=(CH₂)₉CH=CH₂) дає епоксид 34а,

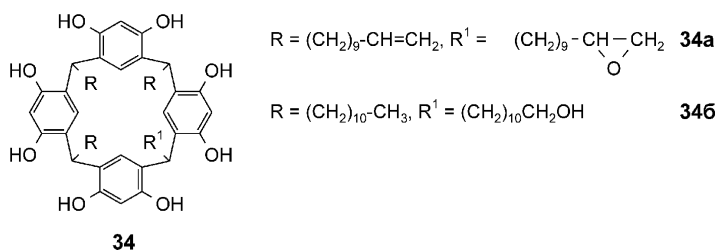
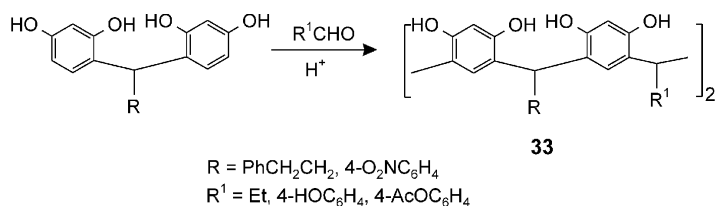


Схема 25

каталітичне гідрогенування якого приводить до спирту 346 [150], що використовувався для синтезу самокомплементарних кавітандів. Нещодавно було показано, що калікс[4]резорциноларени, які містять різні радикали біля атомів вуглецю зв'язок, можна також отримати каталізованою кислотою конденсацією резорцинолу і його 2-заміщених похідних із сумішшю двох альдегідів [151, 152].

Висновки

1. Синтетична хімія каліксрезорциноларенів інтенсивно розвивається. Основними її напрямками є:

а) модифікація ОН-груп різноманітними функціональними фрагментами з метою створення рецепторів, молекулярних контейнерів, капсул та наноструктур;

б) функціоналізація положень 2 реакційноздатних резорцинольних кілець, яка дозволяє в широких межах варіювати розчинність та реакційну здатність калікс[4]резорциноларенів, а також дає можливість легко створювати хіральні, водорозчинні та забарвлені сполуки;

в) введення функціональних груп у радикали біля метинових атомів зв'язок.

2. Вищезазначені хімічні перетворення можуть здійснюватись як функціоналізацією калікс[4]резорцинолареноктаолів, так і конденсацією резорцинолу або його похідних з відповідними альдегідами.

3. Однією з найбільш актуальних проблем синтетичної хімії каліксрезорциноларенів є розробка методів селективної функціоналізації, які відкривають можливість створення поліфункціональних супрамолекулярних структур, таких як кавітанди з різними центрами зв'язування та політопні рецептори.

4. Найбільш дослідженими є хімічні властивості цис-цис-цис ізомерів калікс[4]резорциноларенів, в той час як хімія інших діастереомерів, а також калікс[5]- і калікс[6]резорциноларенів практично не вивчалась. Тому доцільним вважається проведення систематичних досліджень за цими напрямками з метою створення нових функціональних макроциклів і супрамолекулярних систем.

Література

1. *Molecular Interactions.* / Ed. H. Ratajczak, W. Orville-Thomas, J. Willey and Sons: Chichester New York, Brisbane, Toronto, 1980.
2. Mathews C.K., van Holde K.E., Ahern K.G. *Biochemistry.* — San Francisco: Addison Wesley Longman, Inc., 2000. — 1186 p.
3. Stryer L. *Biochemistry.* — New York: W.H. Freeman and Co., 1995. — 1064 p.
4. Рубин А.Б. Теоретическая биофизика. *Биофизика.* Кн. 1. — М.: Высш. шк., 1987. — С. 130-143.
5. Stites W.E. // *Chem. Rev.* — 1997. — Vol. 97, №5. — P. 1233-1250.
6. Рубин А.Б. Биофизика клеточных процессов. *Биофизика.* Кн. 2. — М.: Высш. шк., 1987. — С. 5-186.
7. Collman J., Brauman J., Rose E., Suslick K.S. // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* — 1978. — Vol. 75, №3. — P. 1052-1055.
8. Lee D.H., Granja J.R., Martinez J.A. et al. // *Nature.* — 1996. — Vol. 382. — P. 525-528.
9. Collman J.P., Boulatov R., Shiryayeva I.M., Sunderland C.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2002. — Vol. 41, №21. — P. 4139-4142.
10. Wintner E.J., Rebek Jr. // *Acta Chem. Scand.* — 1996. — Vol. 50, №2. — P. 469-485.
11. Lehn J.M. *Supramolecular chemistry: concepts and perspectives.* — Weinheim.: VCH, 1996. — 281 p.
12. Vogtle F. *Supramolekulare Chemie. Die Einfuehrung.* — Stuttgart.: B.G. Taubner, 1992. — 595 S.
13. Steed J.W., Atwood J.L. *Supramolecular chemistry.* — Wiley & Sons, 2000.
14. Prins L.J., Reinhoudt D.N., Timmerman P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2001. — Vol. 40, №13. — P. 2382-2426.
15. Cram D.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 1986. — Vol. 25, №12. — P. 1039-1057.
16. Cram D.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 1988. — Vol. 27, №8. — P. 1009-1020.
17. Higler I., Timmerman P., Verboom V., Reinhoudt D.N. // *Eur. J. Org. Chem.* — 1998. — №12. — P. 2689-2702.
18. Gutsche C.D. *Calixarenes a versatile class of macrocyclic compounds.* — Kluwer Academic Publishes, Dordrecht, 1991.
19. *Calixarenes 2001*, P. 26-54. / Ed. Z. Asfari, V. Bohmer, J. Harrowfield, J. Vicens. — Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2001.
20. *Calixarenes in Action.* Ed. L. Mandolini, R. Ungaro. — Imperial College Press, World Scientific, 2000.
21. Bohmer V. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* — 1995. — Vol. 34, №7. — P. 713-745.
22. Bohmer V. // *Liebigs Ann. Recueil.* — 1997. — №4. — P. 2019-2030.
23. Timmerman P., Verboom W., Reinhoudt D.N. // *Tetrahedron.* — 1996. — Vol. 52, №8. — P. 2663-2704.
24. Cram D.J., Cram J.M. *Container molecules and their guests* — Cambridge.: Royal society of chemistry, 1994.
25. Rudkevich D.M., Rebek J.Jr. // *Eur. J. Org. Chem.* — 1999. — №9. — P. 1991-2005.
26. Jasat A., Sherman J.C. // *Chem. Rev.* — 1999. — Vol. 99, №4. — P. 931-968.
27. Tunstad L.M., Tucker J.A., Dalcanale E. et al. // *J. Org. Chem.* — 1989. — Vol. 54, №6. — P. 1305-1312.
28. Morikawa O., Ueno R., Nakajima K. et al. // *Synthesis.* — 2002. — №4. — P. 761-765.
29. Gibb B.C., Chapman R.G., Sherman J.C. // *J. Org. Chem.* — 1996. — Vol. 61, №4. — P. 1505-1509.
30. Kobayashi K., Asakawa Y., Kato Y., Aoyama Y. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1992. — Vol. 114, №24. — P. 10307-10313.
31. Yoshino N., Satake A., Kobuke Y. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2001. — Vol. 40, №2. — P. 457-459.
32. van Velzen T.E.U., Engbersen J.F.J., Reinhoudt D.N. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1994. — Vol. 116, №8. — P. 3597-3598.
33. Weinelt F., Schneider H.-J. // *J. Org. Chem.* — 1991. — Vol. 56, №19. — P. 5527-5535.
34. Shivanyuk A., Paulus E.F., Bohmer V. // *Gazz. Chim. Ital.* — 1997. — Vol. 127. — P. 741-747.
35. Lewis P.T., Davis C.J., Saraiva M.C. et al. // *J. Org. Chem.* — 1997. — Vol. 62, №18. — P. 6110-6111.
36. Beer P.D., Tite E.L., Ibbotson A. // *Chem. Commun.* — 1989. — №24. — P. 1874-1876.

37. Curtis A.D.M. // *Tetrahedron Lett.* — 1997. — Vol. 38, №24. — P. 4295-4296.
38. Egberink R.J.M., Cobben P.L.H.M., Verboom W. et al. // *J. Incl. Phenom.* — 1992. — Vol. 12, №1. — P. 151-158.
39. Beer P.D., Tite E.L., Ibbotson A. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* — 1991. — №7. — P. 1691-1698.
40. Purse B., Shivanyuk A., Rebek J.Jr. // *Chem. Commun.* — 2002. — №22. — P. 2612-2613.
41. Konishi H., Nakamura T., Ohata K. et al. // *Tetrahedron Lett.* — 1996. — Vol. 37, №41. — P. 7383-7386.
42. Konishi H., Sakakibara H., Kobayashi K., Morikawa O. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* — 1999. — №18. — P. 2583-2584.
43. Iwanek W. // *Tetrahedron.* — 1998. — Vol. 54, №46. — P. 14089-14094.
44. Шиванюк А.Н., Тимошенко В.М., Рудкевич Д.М. и др. // *ЖОХ.* — 1994. — Т. 64, Вып.6. — С. 837-839.
45. Botta B., Iacomacci P., Giovanni C.D. et al. // *J. Org. Chem.* — 1992. — Vol. 57, №12. — P. 3259-3261.
46. Botta B., Iacomacci P., Giovanni C.D. et al. // *J. Org. Chem.* — 1994. — Vol. 59, №6. — P. 1534-1542.
47. MacGillivray L.R., Atwood J.L. // *Nature.* — 1997. — Vol. 389. — P. 469-472.
48. Gerkensmeier T., Iwanek W., Agena C. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* — 1999. — №9. — P. 2257-2262.
49. Shivanyuk A., Rebek J.Jr. // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* — 2001. — Vol. 98, №14. — P. 7662-7665.
50. Shivanyuk A., Rissanen K., Kolehmainen E. // *Chem. Commun.* — 2000. — №13. — P. 1107-1108.
51. Mansikkamaki H., Nissinen M., Schalley C.A., Rissanen K. // *New J. Chem.* — 2003. — №1. — P. 88-97.
52. Shivanyuk A., Friesse J., Doring S., Rebek J.Jr. // *J. Org. Chem.* — 2003. — Vol. 68, №17. — P. 6489-6496.
53. MacGillivray L.R., Spinney H.A., Reid J.L., Ripmeester J.A. // *Chem. Commun.* — 2000. — №6. — P. 517-518.
54. MacGillivray L.R., Atwood J.L. // *Chem. Commun.* — 1999. — №2. — P. 181-182.
55. MacGillivray L.R., Atwood J.L. // *Supramol. Chem.* — 2000. — Vol. 11, №4. — P. 293-299.
56. Shivanyuk A., Paulus E.F., Bohmer V., Vogt W. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1997. — Vol. 36, №4. — P. 1301-1303.
57. Thondorf I., Shivanyuk A., Bohmer V. *Calixarenes 2001* / Eds. Z.Asfari, V.Bohmer, J.Harrowfield, J.Vicens. — Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. — P. 26-53.
58. Cram D.J., Karbach S., Kim H.E. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1988. — Vol. 110, №7. — P. 2229-2237.
59. Manabe O., Asakura K., Nishi T., Shinkai S. // *Chem. Lett.* — 1990. — №7. — P. 1219-1222.
60. Konishi H., Yamaguchi H., Miyashiro M. et al. // *Tetrahedron Lett.* — 1996. — Vol. 37, №47. — P. 8547-8548.
61. Nummelin S., Falabu D., Shivanyuk A., Rissanen K. // *Org. Lett.* — 2004. — Vol. 6, №17. — P. 2869-2872.
62. Mustafina A.R., Skripacheva V.V., Kazakova E. Kh. et al. // *J. Incl. Phen. Macr. Chem.* — 2002. — Vol. 42, №1. — P. 77-81.
63. Schneider U., Schneider H.-J. // *Chem. Ber.* — 1994. — Vol. 127, №11. — P. 2455-2459.
64. Leigh D.A., Linnane P., Pitchard R.G., Jackson G. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1994. — №4. — P. 389-390.
65. Linnane P., Shinkai S. // *Tetrahedron Lett.* — 1995. — Vol. 36, №22. — P. 3865-3866.
66. Falabu D., Shivanyuk A., Nissinen M., Rissanen K. // *Org. Lett.* — 2002. — Vol. 4, №18. — P. 3019-3022.
67. Tucker J.A., Knobler C.B., Trueblood K.N., Cram D.J. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1989. — Vol. 111, №10. — P. 3688-3699.
68. Moran J.R., Ericson J.L., Dalcanale E. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1991. — Vol. 113, №15. — P. 5707-5714.
69. Moran, J.R., Karbach S., Cram D.J. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1982. — Vol. 104, №24. — P. 5826-5828.
70. Hu W., Vital J.J., Puddephatt J.P. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1993. — Vol. 115, №14. — P. 6456-6457.
71. Xu W., Rourke J.P., Vittal J.J., Puddephatt R.J. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1993. — №2. — P. 145-147.
72. Delangle P., Dutasta J.-P. // *Tetrahedron Lett.* — 1995. — Vol. 36, №51. — P. 9325-9328.
73. Lippmann T., Wilde H., Dalcanale E. et al. // *J. Org. Chem.* — 1995. — Vol. 60, №1. — P. 235-242.
74. Cram D.J., Choi H.-J., Bryant J.A., Knobler C.B. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1992. — Vol. 114, №20. — P. 7748-7765.
75. Hogberg A.G.S. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1980. — Vol. 102, №19. — P. 6046-6050.
76. Hogberg A.G.S. // *J. Org. Chem.* — 1980. — Vol. 45, №22. — P. 4498-4500.
77. Abis L., Dalcanale E., Du Vosel A., Spera S. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* — 1990. — №12. — P. 2075-2080.
78. Abis L., Dalcanale E., Du Vosel A., Spera S. // *J. Org. Chem.* — 1988. — Vol. 53, №23. — P. 5475-5479.
79. Beer P.D., Tite E.L. // *Tetrahedron Lett.* — 1988. — Vol. 29, №19. — P. 2349-2352.
80. Cometti G., Dalcanale E., Du Vosel A., Levelut A.-M. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1990. — №2. — P. 163-165.
81. Кальченко В.И., Рудкевич Д.М., Шиванюк А.Н. и др. // *ЖОХ.* — 1994. — Т. 64, вып. 5. — С. 731-742.
82. Xu W., Rourke J.P., Vittal J.J., Puddephatt R.J. // *Inorg. Chem.* — 1995. — Vol. 34, №1. — P. 323-329.
83. Kalchenko V.I., Solov'yov A.V., Gladun N.R. et al. // *Supramol. Chem.* — 1997. — Vol. 8. — P. 269-297.
84. Neda I., Siedentop T., Vollbrecht A. et al. // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* — 1998. — Vol. 53, №8. — P. 841-848.
85. Vollbrecht A., Neda I., Schmutzler R. // *Phosphorus, Sulfur and Silicon.* — 1995. — Vol. 107, №1. — P. 173-179.
86. Middel O., Verboom W., Hulst R. et al. // *J. Org. Chem.* — 1998. — Vol. 63, №23. — P. 8259-8265.
87. Davis F., Stirling C. // *Langmuir.* — 1996. — Vol. 63, №22. — P. 5365-5374.
88. Haino T., Rudkevich D.M., Rebek, J.Jr. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1999. — Vol. 121, №48. — P. 11253-11254.
89. Haino T., Rudkevich D.M., Shivanyuk A. et al. // *Chem. Eur. J.* — 2000. — Vol. 6, №20. — P. 3797-3805.
90. Schierbaum K.D., Weiss T., Thoden van Velzen E.U. et al. // *Science.* — 1994. — Vol. 265. — P. 1413-1415.
91. Lipkowski J., Kalchenko O.I., Slowikowska J. et al. // *J. Phys. Org. Chem.* — 1998. — Vol. 11, №2. — P. 426-435.
92. Lukin O.V., Pirozhenko V.V., Shivanyuk A.N. // *Tetrahedron Lett.* — 1995. — Vol. 36, №42. — P. 7725-7728.
93. Lukin O., Shivanyuk A., Pirozhenko V.V. et al. // *J. Org. Chem.* — 1998. — Vol. 63, №25. — P. 9510-9516.
94. Shivanyuk A., Paulus E.F., Bohmer V., Vogt W. // *J. Org. Chem.* — 1998. — Vol. 63, №19. — P. 6448-6449.
95. Shivanyuk A., Falabu D., Rissanen K. // *Вісник Львів. унів.* — 2005. — №45. — С. 67-72.
96. Шиванюк О.М. Функціональні калікс[4]арени і калікс[4]резорциноларени в самоорганізації та молекулярному розпізнаванні: Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. 02.00.03 / Ін-т орг. хім. НАН України. — 2005. — С. 5.

97. Shivanuyuk A. // *Chem. Comm.* — 2001. — №16. — P. 1472-1473.
98. Shivanuyuk A., Paulus E.F., Buhmer V. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 1999. — Vol. 38, №19. — P. 2906-2909.
99. Shivanuyuk A. // *Tetrahedron.* — 2005. — Vol. 61, №2. — P. 349-352.
100. Shivanuyuk A., Paulus E.F., Rissanen K. et al. // *Chem. Eur. J.* — 2001. — Vol. 7, №9. — P. 1944-1951.
101. Кальченко В.И., Шиванюк А.Н., Пироженко В.В., Марковский Л.Н. // *ЖОХ.* — 1994. — Т. 64, вып. 9. — С. 1562-1563.
102. Bazzanella A., Bachmann K., Milbradt R. et al. // *Electrophoresis.* — 1999. — Vol. 20, №1. — P. 92-99.
103. Шиванюк А.Н., Кальченко В.И., Пироженко В.В., Марковский Л.Н. // *ЖОХ.* — 1994. — Т. 64, вып. 9. — С. 1558-1559.
104. Eisler D.J., Puddephatt R.J. // *Inorg. Chem.* — 2003. — Vol. 42, №20. — P. 6352-6365.
105. Eisler D.J., Kirby C.W., Puddephatt R.J. // *Inorg. Chem.* — 2003. — Vol. 42, №23. — P. 7626-7634.
106. Eisler D.J., Puddephatt R.J. // *Inorg. Chem.* — 2003. — Vol. 42, №25. — P. 8192-8202.
107. Ahman A., Luostarinen M., Schalley C.A. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* — 2005. — №5. — P. 2793-2801.
108. Shivanuyuk A., Rafai Far A., Rebek J.Jr. // *Org. Lett.* — 2002. — Vol. 4, №9. — P. 1555-1558.
109. Konishi H., Tamura T., Ohkubo H. et al. // *Chem. Lett.* — 1996. — №3. — P. 685-686.
110. Menger F.M., et al. // *Org. Lett.* — 2004. — Vol. 6, №2. — P. 261-264.
111. Agena C., Wolff C., Mattay J. // *Eur. J. Org. Chem.* — 2001. — №12. — P. 2977-2981.
112. Cram D.J., Tunstad L.M., Knobler C.B. // *J. Org. Chem.* — 1992. — Vol. 57, №57. — P. 528-535.
113. Cram D.J., Choi H.J., Bryant J.A., Knobler C.B. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1992. — Vol. 114, №20. — P. 7748-7765.
114. Suman M., Freddi M., Massera C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2003. — Vol. 125, №40. — P. 12068-12069.
115. Sorel T.N., Richards J.L. // *Synlett.* — 1992. — №1. — P. 155-156.
116. Timmerman P., Mook M.G.A., Verboom W. et al. // *Tetrahedron Lett.* — 1992. — Vol. 33, №23. — P. 3377-3380.
117. Soncini P., Bonsignore S., Dalcanale E., Ugozzoli F. // *J. Org. Chem.* — 1992. — Vol. 67, №17. — P. 4608-4612.
118. Lucking U., Chen J., Rudkevich D.M., Rebek J.Jr. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2001. — Vol. 123, №41. — P. 9929-9934.
119. Starnes S.D., Rudkevich D.M., Rebek J.Jr. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2001. — Vol. 123, №20. — P. 4659-4669.
120. Azov V.A., Skinner P.J., Yamakoshi Y. et al. // *Helv. Chem. Act.* — 2003. — Vol. 86, №11. — P. 3648-3670.
121. Choi H.J., Buhring D., Quan M.L.C. et al. // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* — 1992. — №23. — P. 1733-1734.
122. Matsushita Y., Matsui T. // *Tetrahedron Lett.* — 1993. — Vol. 34, №46. — P. 7433-7437.
123. Arnecke R., Bohmer V., Paulus E.F., Vogt W. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1995. — Vol. 117, №11. — P. 3286-3288.
124. Airola K., Bohmer V., Paulus E.F. et al. // *Tetrahedron.* — 1997. — Vol. 53, №31. — P. 10709-10724.
125. Iwanek W., Wolf C., Mattay J. // *Tetrahedron Lett.* — 1995. — Vol. 36, №49. — P. 8969-8972.
126. Atwood J.L., Szumna A. // *Chem. Commun.* — 2003. — №8. — P. 940-941.
127. Krock L., Shivanuyuk A., Goodin D.B., Rebek J.Jr. // *Chem. Commun.* — 2004. — №3. — P. 272-273.
128. Luostarinen M., Laitinen T., Schalley C.A., Rissanen K. // *Synthesis.* — 2004. — №2. — P. 255-262.
129. Iwanek W., Mathay J. // *Lieb. Ann.* — 1995. — №7. — P. 1463-1469.
130. El Gihani M.T., Heaney H., Slawin A.M.Z. // *Tetrahedron Lett.* — 1995. — Vol. 36, №27. — P. 4905-4908.
131. Arnecke R., Buhmer V., Friebe S. et al. // *Tetrahedron Lett.* — 1995. — Vol. 36, №35. — P. 6221-6224.
132. Schmidt C., Paulus E.F., Bohmer V. et al. // *New J. Chem.* — 2001. — Vol. 25, №3. — P. 374-378.
133. Schmidt C., Straub T., Falabu D. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* — 2000. — №23. — P. 3937-3944.
134. Shivanuyuk A., Spaniol T.P., Rissanen K. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2000. — Vol. 39, №19. — P. 3497-3500.
135. Schmidt C., Paulus E.F., Bohmer V., Vogt W. // *New J. Chem.* — 2000. — Vol. 24, №3. — P. 123-125.
136. Schmidt C., Airola K., Bohmer V. et al. // *Tetrahedron.* — 1997. — Vol. 53, №52. — P. 17691-17698.
137. Schmidt C., Thondorf I., Kolehmainen E. et al. // *Tetrahedron Lett.* — 1998. — Vol. 39, №48. — P. 8833-8836.
138. Bulman Page P.C., Heaney H., Sampler E.P. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1999. — Vol. 121, №28. — P. 6751-6752.
139. Bulman Page P.C., Heaney H., McGrath M.J. et al. // *Tetrahedron Lett.* — Vol. 44, №18. — P. 2965-2970.
140. Shivanuyuk A., Schmidt C., Bohmer V. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1998. — Vol. 120, №18. — P. 4319-4326.
141. Arnott G., Page P.C., Heaney H. et al. // *Synlett.* — 2001. — №3. — P. 412-414.
142. Konishi H., Nakamaru H., Nakatani H. et al. // *Chem. Lett.* — 1997. — №1. — P. 185-186.
143. Morikawa O., Nakanishi K., Miyashiro M. et al. // *Synthesis.* — 2000. — №1. — P. 233-236.
144. Luostarinen M., Shivanuyuk A., Rissanen K. // *Org. Lett.* — 2001. — Vol. 3, №26. — P. 4141-4144.
145. McIldowie M.J., Mocerino M., Skelton B.W., White A.H. // *Org. Lett.* — 2000. — Vol. 2, №24. — P. 3869-3871.
146. Klaes M., Agena C., Kohler M. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* — 2003. — №10. — P. 1404-1409.
147. Atwood J.L., Barbour L.J., Jerga A. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* — 2002. — Vol. 99, №8. — P. 4837-4841.
148. Cortes Lopez G., Tunstad L.M.G. // *Synlett.* — 1998. — Vol. 2, №1. — P. 139-140.
149. Rumboldt G., Bohmer V., Botta B., Paulus E.F. // *J. Org. Chem.* — 1998. — Vol. 63, №26. — P. 9618-9619.
150. Saito S., Rudkevich D.M., Rebek J.Jr. // *Org. Lett.* — 1999. — Vol. 1, №8. — P. 1241-1244.
151. Ihm H., Ahn J.-S., Lah M.S. et al. // *Org. Lett.* — 2004. — Vol. 6, №22. — P. 3893-3896.
152. Hauke F., Myles A.J., Rebek J.Jr. // *Chem. Commun.* — 2005. — №33. — P. 4164-4166.

Надійшла до редакції 06.02.2006 р.