

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи

Мальшева Анна Сергеевна

**Палладий-катализируемое аминирование в синтезе
энантиоселективных флуоресцентных детекторов**

1.4.3. - Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Аверин А.Д.

Москва – 2022

Оглавление

1. Введение. Общая характеристика работы	4
2. Обзор литературы. Энантиоселективные флуоресцентные хемосенсоры на основе 1,1'-би-2-бинафтола (БИНОЛа).....	9
2.1. Механизмы, используемые во флуоресцентных детекторах.....	11
2.2. Энантиоселективные хемосенсоры на основе БИНОЛа, не содержащие макроциклические структурные фрагменты.....	14
2.3. Энантиоселективные хемосенсоры на основе БИНОЛа, содержащие макроциклические структурные фрагменты.....	38
2.4 Механизмы взаимодействия детектора на основе БИНОЛа с аналитами	44
2.4.1 Образование водородных связей.....	44
2.4.2 Образование ковалентных связей	46
2.4.3 Комплексообразование с металлами	48
2.4.4 Электростатическое взаимодействие.....	50
2.5. Использование агрегационно-индуцированной эмиссии (АИЭ) для энантиоселективного детектирования	51
2.6. Энантиоселективные детекторы на основе 2,2'-диамино-1,1'-бинафталина (БИНАМа)	56
3. Обсуждение результатов.....	62
3.1. Синтез производных 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминонафталена, содержащих в своем составе хиральные и флуоресцентные заместители.....	64
3.2. Синтез производных (S)-БИНАМа, содержащих хиральные и флуоресцентные группы	74
3.3. Синтез макроциклических соединений на основе (S)-БИНАМа и их модификация экзоциклическими флуорофорными и хиральными заместителями	80
3.4. Исследование флуоресцентного детектирования энантиомеров аминспиртов и катионов металлов	90
3.4.1. Детектирование с использованием производных 3,3'-диаминобифенила, не содержащих макроциклические структурные фрагменты (структурный тип I)	95
3.4.2. Детектирование с использованием производных 2,7-диаминонафталена, не содержащих макроциклические структурные фрагменты	102
3.4.3. Детектирование с использованием производных макроциклических производных 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминонафталена	106
3.4.4. Детектирование с помощью производных БИНАМа, не содержащих макроциклические фрагменты (структурный тип IV)	110
3.4.5. Детектирование с помощью макроциклических производных БИНАМа, не содержащих дополнительных флуорофорных и хиральных заместителей (структурный тип Va).....	127
3.4.6. Детектирование с помощью макроциклических производных БИНАМа, содержащие дополнительные флуорофорные заместители (структурный тип Vб) ..	133
3.4.7. Детектирование с помощью макроциклических производных БИНАМа, содержащих дополнительные хиральные заместители (структурный тип Vв).....	145
3.4.8. Исследование комплексообразования макроциклов 81 и 83 с рядом аминспиртов с помощью ЯМР титрования	153

4. Экспериментальная часть.....	160
4.1. Синтез производных 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминонафталина	161
4.2. Синтез производных (S)-2,2'-диамино-1,1'-бинафтила, не содержащих макроциклических структурных фрагментов	178
4.3. Синтез макроциклических производных (S)-2,2'-диамино-1,1'-бинафтила.....	191
5. Заключение. Основные результаты и выводы	219
6. Список литературы	221
7. Приложение. Избранные спектры поглощения.....	235

1. Введение. Общая характеристика работы

Актуальность темы. Создание молекулярных сенсоров для распознавания различных аналитов является одной из приоритетных задач современной органической химии. В настоящее время все большее внимание уделяется флуоресцентным молекулярным сенсорам в связи с их высокой чувствительностью, селективностью и экспрессностью, а развитие инструментальных методов в этой области дает возможность широкого использования таких хемосенсоров в различных областях науки и промышленности. Подавляющее большинство известных к настоящему времени флуоресцентных хемосенсоров направлено на распознавание катионов металлов, в первую очередь, токсичных и тяжелых, с целью мониторинга состояния окружающей среды. Более специфическими являются флуоресцентные детекторы для распознавания энантиомеров органических соединений, среди которых наиболее востребованными являются аминокислоты, оксикислоты, дикислоты, аминоспирты, хиральные амины и диамины. Такие детекторы должны обладать выраженной флуоресценцией и представлять собой индивидуальные энантиомеры, чтобы молекулярные комплексы, образуемые с противоположными энантиомерами аналитов, являлись диастереомерами и, таким образом, их эмиссионные свойства могли различаться.

Степень разработанности темы. Известные к настоящему времени энантиоселективные флуоресцентные детекторы могут содержать в своем составе элементы с центральной хиральностью, а также фрагменты с осевой или планарной хиральностью. Наиболее исследованными являются производные 1,1'-би-2-нафтола (БИНОЛа), поскольку данный структурный фрагмент удачно сочетает в себе флуоресцентные свойства и C2-осевую хиральность. Ближайший аналог БИНОЛа 2,2'-диамино-1,1'-бинафтил (БИНАМ) к настоящему времени практически не изучен в таком качестве. В лаборатории ЭОС Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова разработаны удобные методы палладий-катализируемого аминирования арилгалогенидов для их разнообразной функционализации, в связи с этим представляется актуальным использовать этот метод для введения различных заместителей (в том числе, хиральных и обладающих флуоресцентными свойствами) в молекулу БИНАМа с целью создания широкой гаммы потенциальных энантиоселективных флуоресцентных детекторов. Кроме того, данные соединения могут быть использованы и для распознавания катионов металлов, таким образом, их функциональность значительно расширяется по сравнению с обычными флуоресцентными хемосенсорами, не содержащими хиральных групп.

Цель и задачи исследования. Цель работы заключается в синтезе хиральных соединений на основе 3,3'-дизамещенного бифенила, 2,7-дизамещенного нафталина и 2,2'-диамино-1,1'-бинафтила (БИНАМа) с использованием палладий-катализируемого аминирования, введении в их состав дополнительных флуорофорных групп и изучении полученных соединений в качестве энантиоселективных флуоресцентных детекторов с использованием ряда аминоспиртов.

Для достижения поставленной цели предполагается решение следующих конкретных задач:

(1) разработка синтетических подходов к ранее неизвестным производным 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминонафталина взаимодействием 3,3'-дибромбифенила и 2,7-дибромнафталина хиральными аминами в условиях палладиевого катализа и модификация полученных соединений дополнительными флуорофорными группами, такими как дансиламид (5-диметиламино-1-нафталинсульфонамид), хинолин, 7-метокси- и 6,7-диметоксикумарин;

(2) исследование Pd(0)-катализируемого аминирования *N,N'*-ди(бромфенил)замещенного 2,2'-диамино-1,1'-бинафтила (БИНАМа) оптически активными аминами, синтез макроциклических производных, содержащих эндоциклический фрагмент БИНАМа, модификация полученных соединений дополнительными экзоциклическими хиральными и флуорофорными группами;

(3) исследование зависимости спектров УФ и флуоресценции синтезированных соединений в присутствии хиральных аналитов – энантиомеров различных аминоспиртов, а также в присутствии катионов металлов, с целью нахождения наиболее эффективных флуоресцентных детекторов.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются новые хиральные потенциальные детекторы – производные бифенила, нафталина и БИНАМа, – и аналиты, такие как оптически активные аминоспирты и соли металлов. Предметом исследования является установление закономерностей протекания палладий-катализируемого аминирования на всех этапах синтеза указанных соединений и их способность к флуоресцентному детектированию оптически активных аминоспиртов и катионов металлов.

Научная новизна. В работе впервые получена обширная серия производных 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминонафталина, содержащих в своем составе по два идентичных хиральных заместителя, а также по два дополнительных флуорофорных фрагмента; введение хиральных заместителей осуществлялось путем Pd(0)-катализируемого аминирования, а флуорофоров – каталитическими и некаталитическими методами.

Получены ранее неизвестные производные азот- и кислородсодержащих макроциклов на основе бифенила и нафталина, модифицированных экзоциклическими оптически активными

азотсодержащими заместителями, в состав данных макроциклов введены дансиламидные флуорофорные группы.

С использованием палладий-катализируемого аминирования получена широкая гамма ранее неизвестных производных (*S*)-БИНАМа, содержащих в своем составе дополнительные хиральные заместители, ряд полученных соединений далее модифицирован флуорофорными группами.

Получены полиаза- и полиазаполиоксамакроциклические соединения, содержащие в своем составе эндоциклические структурные фрагменты (*S*)-БИНАМа, в которые далее были введены экзоциклические хиральные и флуорофорные группы, в том числе были получены порфиринсодержащие конъюгаты с данными макроциклами.

Проведено комплексное изучение свойств синтезированных соединений как энантиоселективных флуоресцентных детекторов с использованием представительного ряда хиральных аминоспиртов, также данные соединения были изучены в качестве потенциальных флуоресцентных хемосенсоров и молекулярных проб на катионы металлов, при этом показана сильная зависимость эффективности детектирования от строения исследованных соединений.

Теоретическая значимость. В ходе работы установлена зависимость выходов продуктов в реакциях палладий-катализируемого аминирования от строения исходных соединений, в первую очередь, пространственных препятствий у аминогруппы, показаны возможности и ограничения по введению в реакцию *орто*-замещенных производных, модификации вторичных аминов флуорофорными заместителями в зависимости от стерических факторов заместителей при аминогруппе и строения арилбромидов. Обнаружено, что самые незначительные изменения в строении исследуемых соединений влекут за собой сильные изменения в детектирующей способности как хиральных аналитов, так и катионов металлов, что свидетельствует о важности тонкой подстройки структуры потенциальных флуорофорных хемосенсоров для распознавания интересующих объектов. Продемонстрирована возможность изучения комплексообразования синтезированных соединений с аминоспиртами методами ЯМР-титрования при мольном соотношении детектор/аналит до 1:100.

Практическая значимость. Отработаны методы Pd(0)-катализируемого введения хиральных азотсодержащих заместителей в молекулы бифенила, нафталина, БИНАМа, в макроциклические производные на основе данных соединений.

Разработаны методы Pd(0)-катализируемого введения флуорофорных групп, таких как хинолин, антрацен, антрахинон, порфирилат цинка, в оптически активные производные бифенила, нафталина и БИНАМа.

С использованием спектроскопии УФ и флуоресценции найдены энантиоселективные флуоресцентные детекторы индивидуальных энантиомеров 8 модельных аминоспиртов,

характеризующиеся селективным изменением спектров эмиссии в присутствии одного из энантиомеров, позволяющим проводить их качественное распознавание. В ходе изучения зависимости спектров поглощения и эмиссии в присутствии 21 катиона металлов обнаружены флуоресцентные детекторы ряда катионов металлов, таких как Cu(II), Al(III), Zn(II), Cd(II), Hg(II), In(III), Co(II), что позволяет идентифицировать данные металлы по селективному изменению спектров испускания (интенсивность и максимум эмиссии).

Методология исследования. Синтез целевых соединений осуществлялся преимущественно с использованием метода палладий-катализируемого аминирования, в рамках данного подхода достигнуто большое структурное разнообразие соединений, отличающихся строением рецепторных и сигнальных фрагментов. Изучение детектирующей способности соединений проведено с использованием спектроскопии УФ и флуоресценции.

Положения, выносимые на защиту:

– Синтез производных 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминонафталина, содержащих хиральные и флуорофорные заместители, может быть осуществлен с использованием палладий-катализируемого аминирования.

– Сочетание каталитических и некаталитических подходов эффективно для модификации азот- и кислородсодержащих макроциклов на основе 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминонафталина хиральными азотсодержащими заместителями и флуорофорными группами.

– Каталитическое аминирование может быть успешно применено для синтеза производных (*S*)-БИНАМа, содержащих по два хиральных азотсодержащих фрагмента, и для введения в их состав дополнительных флуорофорных групп.

– Получение макроциклов на основе (*S*)-БИНАМа эффективно осуществляется палладий-катализируемой макроциклизацией с использованием различных оксадиаминов и полиаминов.

– Введение дополнительных хиральных и флуорофорных заместителей в молекулу БИНАМ-содержащих макроциклов позволяет в широкой степени модифицировать их способность к детектированию аминоспиртов и катионов металлов.

– Систематическое изучение зависимости спектров УФ и флуоресценции полученных соединений в присутствии аминоспиртов и солей металлов позволяет выявить энантиоселективные флуоресцентные детекторы для определенных аналитов и сделать выводы о зависимости детектирующих свойств от строения молекул.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием совокупности спектральных исследований (ЯМР, масс-спектропия, спектры УФ и флуоресценции) для характеристики синтезируемых соединений,

хорошей воспроизводимостью методик синтеза и взаимной согласованностью и непротиворечивостью полученных данных и выводов.

Личный вклад автора состоит в синтезе описываемых в диссертации соединений, проведении исследований их детектирующей способности с использованием спектроскопии УФ и флуоресценции, участии в планировании экспериментов, обсуждении полученных результатов и написании научных статей. В большинстве научных статей, опубликованных в соавторстве, вклад автора является определяющим.

Публикации и апробация работы. По результатам исследовательской работы опубликовано 10 печатных работ, в том числе, 4 статьи в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, рекомендованных Диссертационным Советом МГУ для публикации результатов диссертационных работ. Основные материалы работы были представлены в виде стендовых и устных докладов на российских и международных конференциях: V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии (Владикавказ, 2018), Всероссийская конференция «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней» (Красновидово, 2019), 5th International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing” (Москва, 2019), Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), EBS workshop on X-ray Emission Spectroscopy (Франция, 2019), Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений КОСТ-2021 (Сочи, 2021), XXI Международные научные конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, 2019), «Ломоносов-2020» (Москва, 2020), «Ломоносов-2021» (Москва, 2021).

2. Обзор литературы. Энантиоселективные флуоресцентные хемосенсоры на основе 1,1'-би-2-бинафтола (БИНОЛа)

Общеизвестно, что большинство молекул, встречающихся в биологических системах, являются хиральными; что обуславливает необходимость разработки методов обнаружения и детектирования этих молекул в виде индивидуальных энантиомеров. В связи с этим большое внимание уделяется разработке химических сенсоров для энантиоселективного распознавания хиральных соединений [1-6]. Данные сенсоры являются особенно актуальными для экспрессного анализа таких природных молекул, также они могут обеспечить высокопроизводительный скрининг синтетических соединений, таких как потенциальные лекарственные препараты, лиганды для хиральных катализаторов, агрохимикаты и т.д.

Особый интерес в последние время представляют производные на основе 1,1'-би-2-нафтола (БИНОЛа). БИНОЛ представляет собой молекулу с осевой симметрией, содержащую две идентичные структурные единицы нафтола с двумя гидроксильными группами (Рис.1). Затрудненное вращение двух нафтильных групп вокруг основной С1-С1'-связи придает этой молекуле стабильную хиральную конфигурацию. Рацемический BINOL можно легко разделить

на его оптически активные *R*- и *S*-энантиомеры [7-10].

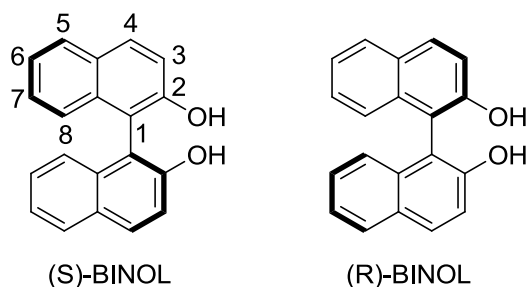


Рис.1 Два энантиомера БИНОЛа.

За последние несколько десятилетий был разработан ряд методов для селективной функционализации и модификации БИНОЛа по положениям 2, 3, 4, 5 и 6, что привело к получению большого разнообразия производных БИНОЛа в виде индивидуальных энантиомеров.

Возможность применения производных БИНОЛа была подробно исследована для различных приложений, таких как асимметрический катализ, молекулярное распознавание и новые материалы. [11-16]

В настоящее время наблюдается заметное увеличение разнообразия как возможных субстратов-детекторов, так и инструментальных методов детектирования. Для применения производных БИНОЛа в энантиоселективном молекулярном распознавании использовались различные аналитические методы, такие как флуоресценция, поглощение в УФ-видимой области, круговой дихроизм (КД), ЯМР, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), рентгеновская кристаллография и электрохимия [17-19].

Хиральные молекулярные детекторы могут образовывать диастереомеры с энантиомерами хирального аналита посредством различных межмолекулярных взаимодействий. Образующиеся комплексы проявляют различные свойства, на основе которых может быть осуществлён анализ с помощью ряда методов. В литературе выделяются два критерия оценки эффективности энантиоселективного молекулярного сенсора - чувствительность и селективность по отношению к определенному энантиомеру [16]. Предполагается, что более сильное взаимодействие между сенсорами и хиральными аналитами должно вызывать более глубокие структурные изменения и, следовательно, более значительные изменения сигнала, повышая чувствительность сенсора. Энантиоселективность зависит от различий в связывании двух энантиомеров хиральных субстратов (аналитов) с хиральным детектором. Данные различия, по-видимому, должны быть обусловлены близостью сайтов связывания сенсора и структурным фрагментом, обуславливающим его хиральность. Нафталин и гидроксильные группы БИНОЛа обеспечивают π - π взаимодействие и возможность образования водородных связей, которые структурно связаны с хиральными фрагментами бинафтила. Это делает БИНОЛ перспективным кандидатом для разработки хиральных сенсоров.

Чувствительность и энантиоселективность БИНОЛа можно дополнительно повысить путем введения дополнительных сайтов связывания и хиральных структурных фрагментов. К настоящему времени разработано большое количество хемосенсоров на основе БИНОЛа для энантиоселективного распознавания различающихся по структуре хиральных органических молекул. Опубликован ряд обзоров по использованию производных БИНОЛа для хирального распознавания, например, [20].

Широкое применение производных БИНОЛа в энантиоселективном распознавании заключается в использовании спектроскопии флуоресценции, поскольку сам БИНОЛ обладает свойствами флуорофора. Кроме того, использование флуоресцентного детектирования имеет ряд важных преимуществ по сравнению с другими методами детектирования, такие как высокая чувствительность и селективность сигнала. Таким образом, для обнаружения требуется лишь очень небольшое количество сенсоров и аналитов. Одним из важных практических требований к сенсорам является растворимость его в воде или в смеси органического растворителя с водой. Это связано с тем, что природные соединения приходится часто определять в водных растворах.

Кроме того, использование флуоресценции также позволяет использовать несколько режимов детектирования: режим эмиссии флуоресценции, режим возбуждения флуоресценции и режим измерения времени жизни возбуждённого состояния [21-23]. За последнее десятилетие было разработано значительное количество производных БИНОЛа для энантиоселективного

детектирования биологически и синтетически важных органических соединений с использованием флуоресценции [24-26].

Данные сенсоры на основе БИНОЛа могут быть классифицированы в соответствии с природой их взаимодействия с хиральными аналитами [27]. Однако в данной работе удобнее использовать классификацию основанную на структурных особенностях производных БИНОЛа.

2.1. Механизмы, используемые во флуоресцентных детекторах

Одной из самых широко обсуждаемых концепций хемосенсоров для молекулярного флуоресцентного распознавания является структура, содержащая сигнальный фрагмент, или флуорофор, и рецепторную часть, называемую ионофором. При этом флуорофор и ионофор находятся в пределах одной молекулы, связаны друг с другом либо непосредственно через ковалентную связь, либо с помощью линкера.

За взаимодействие хемосенсора с аналитом отвечает рецепторный фрагмент; как правило, это происходит за счёт образования комплекса. Данное взаимодействие, в свою очередь, оказывает влияние на сигнальную группу, которая отвечает за отклик на комплексообразование с аналитом и обеспечивает аналитический сигнал хемосенсора. Влияние комплексообразования с аналитом, как правило, выражается в изменении спектра поглощения лиганда. С точки зрения оптических свойств наиболее удобными хемосенсорами являются молекулы, максимумы поглощения и флуоресценции которых лежат в видимом диапазоне. Это связано с тем, что в УФ-области, как правило, наблюдается интенсивное поглощение излучения самими молекулами аналита, что сильно затрудняет селективное детектирование. Также использование видимой части спектра позволяет заметно упростить работу детектора. В связи с этим в качестве светопоглощающих групп удобно использовать заместители, имеющие в своём составе сопряжённые донорную и акцепторную группы. Такая комбинация обеспечивает перенос заряда с донорной части молекулы на акцепторную при возбуждении [28].

Механизм, обеспечивающий влияние комплексообразования с аналитом на спектр поглощения, связан с изменениями уровней энергии основного и возбуждённого состояний комплекса. Чтобы обеспечить максимальное изменение, необходимо, чтобы поглощающая часть непосредственно принимала участие во взаимодействии с аналитом. В качестве подобных групп часто используются производные антрахинона, азобензола, родамина и флуоресцеина [29-32].

Механизмы, обеспечивающие аналитический сигнал флуорофорной группы хемосенсора, обладают большим разнообразием. При поглощении флуорофором фотона

электрон переходит с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) молекулы на её низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО). Если данная молекула является флуоресцентной, возможна релаксация этого электрона на ВЗМО с испусканием фотона. В возбуждённом состоянии возможно протекание процессов, связанных с пространственным перераспределением энергии, такими как перенос заряда, электрона или протона. Как и в случае с поглощением, на все эти процессы существенным образом могут влиять структурная или энергетическая перестройка хемосенсора, вызываемые комплексообразованием с молекулой-аналитом. При этом, как правило, происходит изменение спектра флуоресценции, что и является источником аналитического сигнала при флуоресцентном детектировании (Рис. 2).

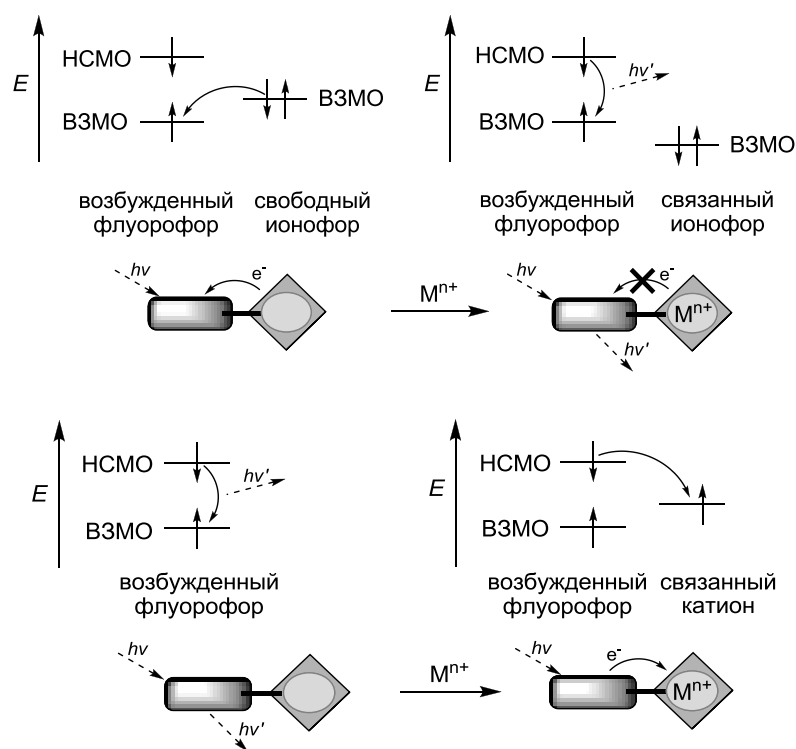


Рис. 2. Принципиальная схема PET и обратного PET-процессов.

Наиболее распространёнными механизмами флуоресценции в подобных системах являются фотоиндуцированный перенос электрона (photoinduced electron transfer, PET) и фотоиндуцированный перенос заряда (photoinduced charge transfer, PCT). Суть процесса PET заключается в переносе фотовозбуждённого электрона к какому-либо электроноакцепторному центру молекулы. Для оптимального протекания данного процесса требуется близость окислительно-восстановительных потенциалов центров переноса электрона, а также близость их взаимного расположения в пространстве [33]. Например, механизм PET возможен при наличии возбуждённого флуорофора и ковалентно связанного с ним ионофора, содержащего

неподелённую электронную пару гетероатома. При этом координация с аналитом может приводить либо к разгоранию флуоресценции за счёт подавления РЕТ, либо к тушению флуоресценции с реализацией обратного-РЕТ процесса. Необходимо отметить, что применение сенсоров на основе механизма РЕТ для количественного детектирования является затруднительным, поскольку в данном случае не происходит изменения положения максимумов поглощения и флуоресценции [34].

В случае механизма РСТ перенос электрона реализуется в рамках одной электронной системы. Как правило, в таком случае в структуре флуорофорных частей присутствуют как донорные, так и акцепторные фрагменты. При взаимодействии аналита с электронодонорной группой происходит дестабилизация возбуждённого состояния флуорофора, что приводит к появлению сдвига максимумов поглощения и флуоресценции в более коротковолновую область. В случае взаимодействия с электроноакцепторным фрагментом возбуждённое состояние системы стабилизируется, и спектры поглощения и эмиссии сдвинуты в длинноволновую область. Помимо изменения положения максимумов в спектре, в рамках РСТ-процесса может также наблюдаться изменение интенсивности флуоресценции. Данный механизм установлен для следующих флуорофоров: дансиламид, аминокумарин, 8-гидрокси- и 8-аминохинолин, аминафталимид, BODIPY (бор-дипиррометен) и др.

Для некоторых флуорофоров могут образовываться возбуждённые димеры – эксимеры. Это происходит при сближении в пространстве возбуждённой и невозбуждённой молекул флуорофора. При этом наблюдаются два максимума флуоресценции, один из которых, обладающий меньшей длиной волны, соответствует мономеру. Эксимерная полоса обычно характеризуется большей длиной волны максимума и существенно большим уширением. Поэтому, если при комплексообразовании с аналитом изменяется расстояние между флуорофорами в структуре хемосенсора, то изменение соотношения интенсивностей мономера и эксимера может быть характеристичным для данного аналита. Это позволяет применять данные хемосенсоры в количественном анализе. Примерами таких флуорофоров являются нафталин, антрацен и пирен.

При детектировании также возможен резонансный перенос энергии флуоресценции (FRET) от возбуждённого донорного флуорофора к акцептору, в роли которого может выступать либо светопоглощающая часть молекулы, либо другой флуорофор. Для реализации этого механизма должно наблюдаться наложение максимумов эмиссии и поглощения для донора и акцептора, соответственно.

2.2. Энантиоселективные хемосенсоры на основе БИНОЛа, не содержащие макроциклические структурные фрагменты

В 1978 году впервые было обнаружено тушение флуоресценции одного из простейших соединений - 1,1'-бинафталина в присутствии энантиомеров *N,N*-диметил- α -фенилэтиламина (Рис. 3) [35]. В данной работе было показано, что степень тушения флуоресценции зависит от природы растворителя (полярный или неполярный).

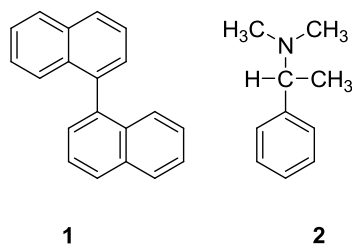


Рис. 3. 1,1'-Бинафталин (**1**) и *N,N*-диметил- α -фенилэтиламин (**2**)

Позже была опубликована работа по влиянию хиральных аминов на флуоресценцию оптически активного 1,1'-би-2-нафтола (БИНОЛа) (**3**), также обладающего собственными флуоресцентными свойствами, C_2 -осевой хиральностью и склонного к образованию молекулярных комплексов за счёт водородных связей с различными аналитами (в данном случае, с аминами **4-8**) (Рис. 4) [36].

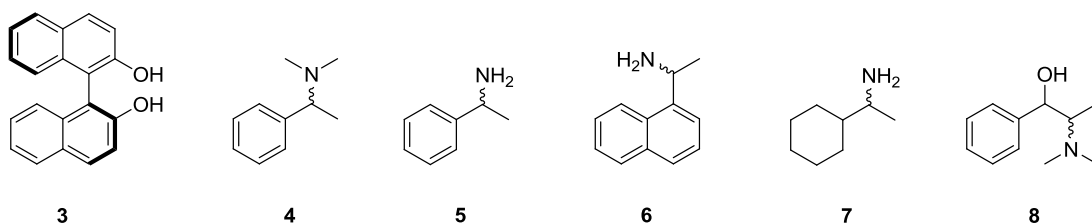


Рис. 4. 1,1'-Бинафтол (БИНОЛ) и амины – объекты исследования.

Также большое внимание в статье уделено влиянию различных растворителей на флуоресценцию БИНОЛа в присутствии индивидуальных оптически активных аминов. Было установлено, что наибольшая селективность в распознавании энантиомеров наблюдалась при проведении измерений в ацетонитриле.

Для увеличения энантиоселективности распознавания различных аналитов БИНОЛ модифицируют разными способами. Один из них описан в работах [37-38] где был получен по Схеме 1 ряд производных на основе БИНОЛа, содержащих в себе сложноэфирные группы в положении 3 и 3'. Карбонильные производные БИНОЛа, такие как **9-13**, используются для энантиоселективного распознавания с помощью тушения флуоресценции анионов *N*-Вос-производного аланина (Ala) и *N*-Вос-производного фенилаланина (Phe). В этих соединениях

бензоильная, этоксикарбонильная и этоксиоксилильная группы вводятся в положения 3 и 3' БИНОЛа и обеспечивают множественные водородные связи с аналитами.

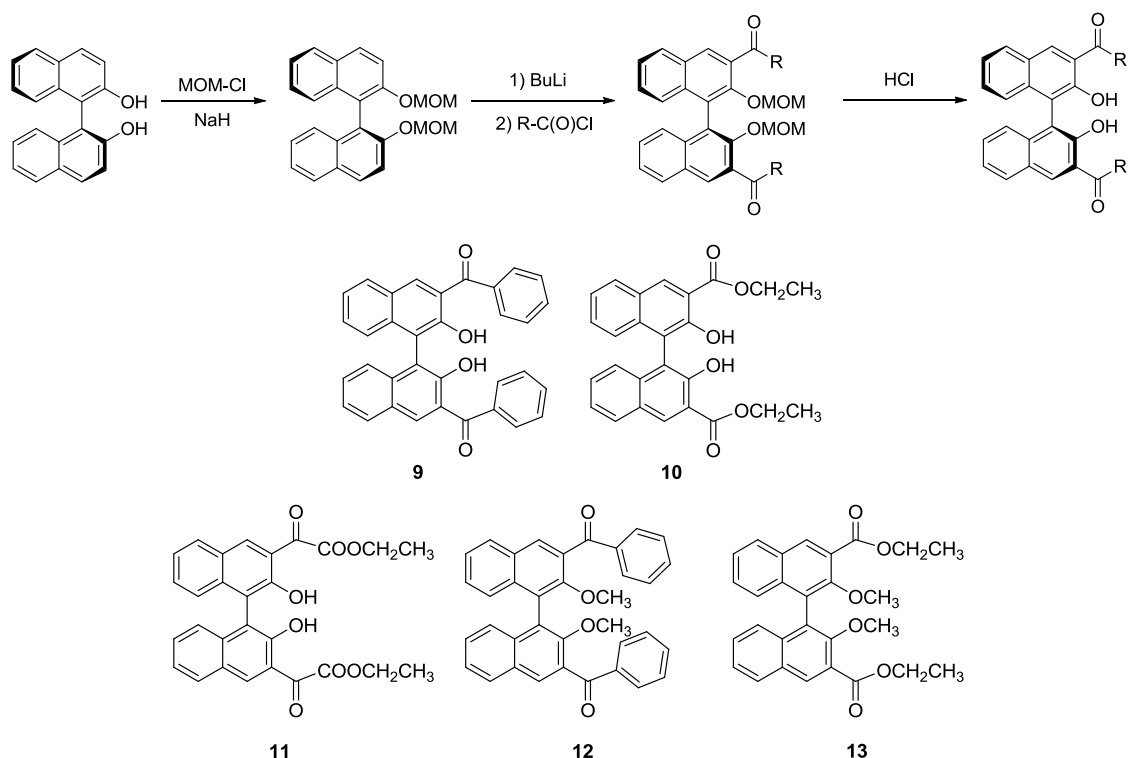


Схема 1.

Для усиления стерического эффекта и π - π -взаимодействия в структуру БИНОЛа был введён жесткий пиреновый фрагмент, который выступает в качестве флуорофора. Ряд соединений был исследован для хирального распознавания с модельными анионами D- и L-изомеров *N*-Вос-аминокислот, таких как аланин, фенилаланин, лейцин и серин [39]. Как показано на Рис. 5, соединение (*S*)-**14** содержит два фрагмента мочевины и два пиреновых заместителя. Данное соединение демонстрирует энантиоселективный флуоресцентный отклик на анион *N*-Вос-аланина в ДМСО. Димерное производное (*S,S*)-**15**, содержащее две бензильные аминогруппы и два пиреновых заместителя, показывает аналогичные результаты.

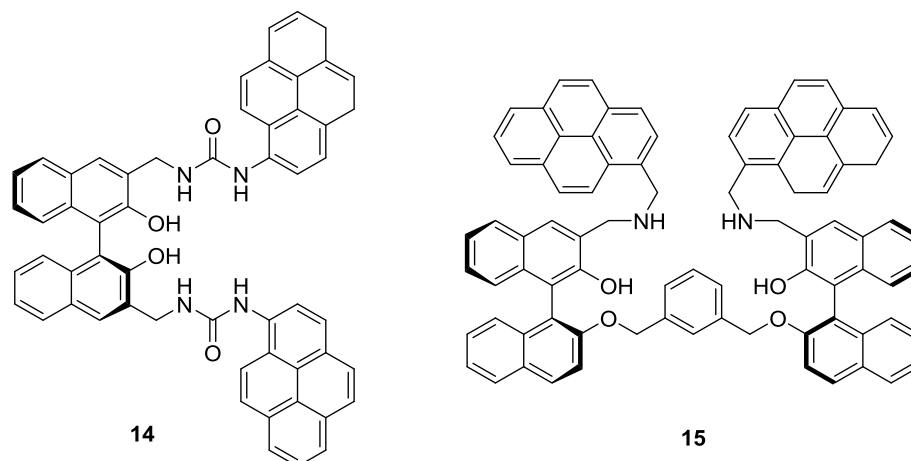


Рис. 5. Производные БИНОЛа с пиреновыми фрагментами **14** и **15**.

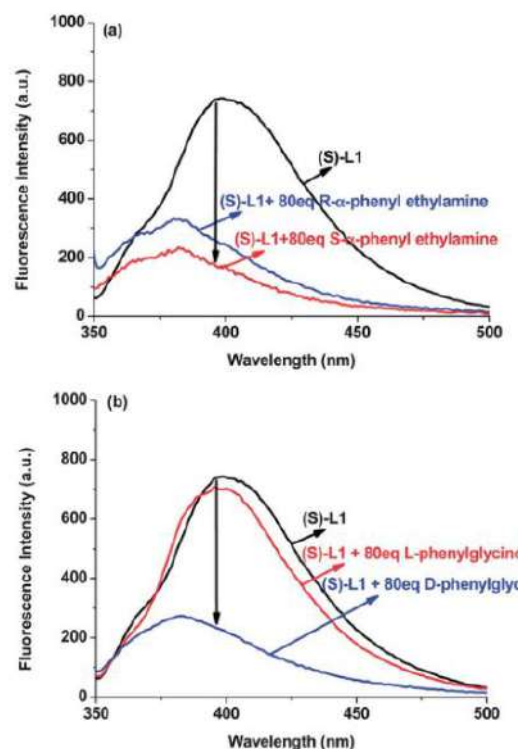
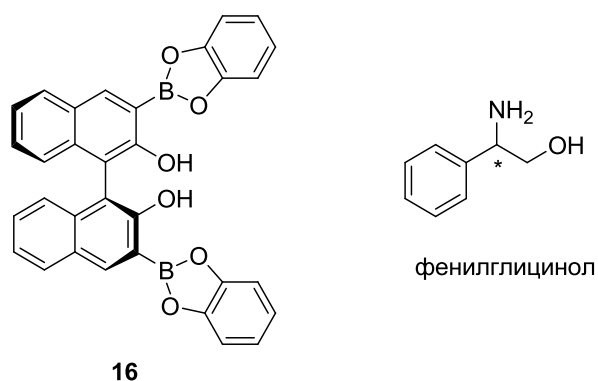


Рис. 6. Спектры флуоресценции соединения **16** (на спектре (S)-L1) в присутствии: **(a)** (R)- и (S)- α -фенилэтиламина; **(b)** (L)- и (D)-фенилглицинола.

Как правило, в молекуле атом бора обычно служит хорошим акцептором электронов из-за своей незаполненной *p*-орбитали. Соединение (S)-**16** содержит в своём составе борильные группы в 3,3-положениях (Рис. 6). Данное соединение демонстрирует высокую энантиоселективность в отношении фенилглицинола, поэтому оно может быть использовано в качестве потенциального энантиоселективного флуоресцентного сенсора [40].

При сочетании двух фрагментов БИНОЛа через атомы кислорода посредством аминного линкера получены более эффективные сенсоры на энантиомеры миндальной кислоты, использующие разгорание флуоресценции [41-42]. Соединение **17** представляет собой димерное производное БИНОЛа, которое взаимодействует с миндальной кислотой посредством множественных водородных связей, как показано на Схеме 2, и демонстрирует энантиоселективное увеличение интенсивности флуоресценции [41]. Для увеличения чувствительности соединения **17** также были синтезированы два дендримера **18** и **19**, включающие фенильные ветви, которые характеризуются значительным увеличением флуоресцентного отклика [42].

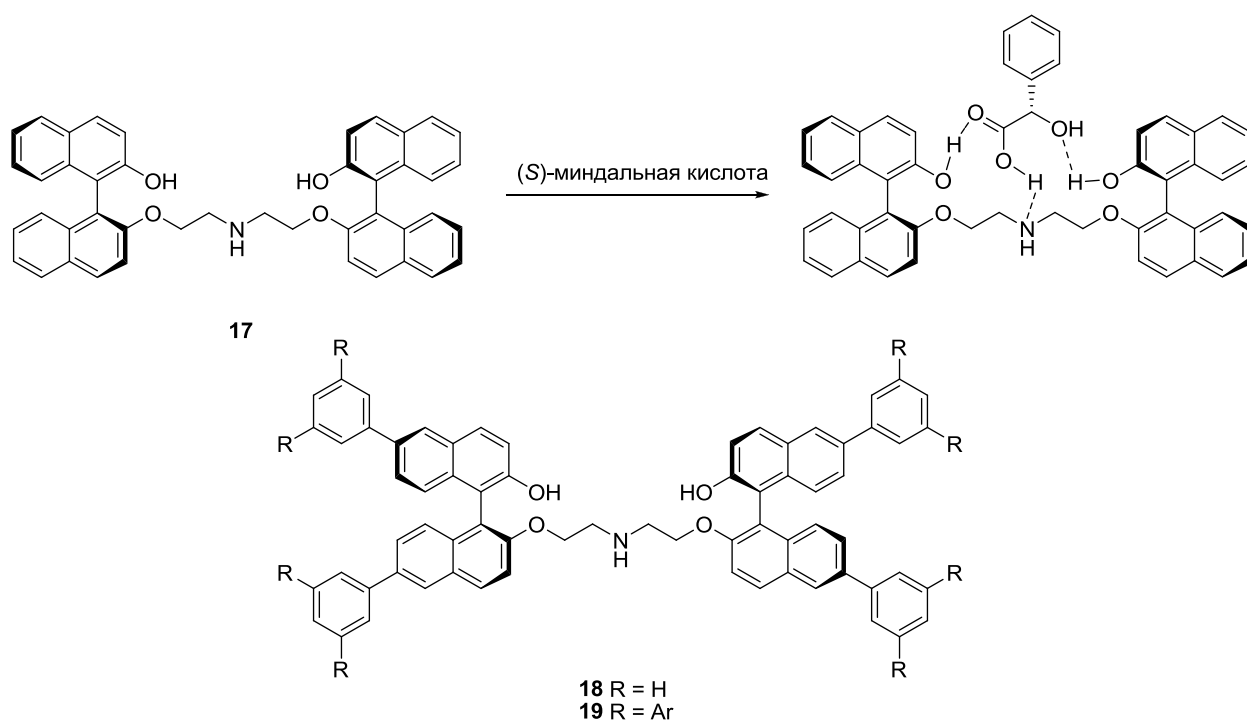


Схема 2.

Недавно, в 2019 г. был синтезирован ряд соединений на основе бис-БИНОЛЬНОГО производного пиридина с использованием гидроксильных групп молекулы БИНОЛа [43]. Таким образом, был получен чувствительный сенсор **20**, который образует комплекс с ацетатом цинка и позволяет детектировать разнообразные аминокислоты, такие как валин, метионин, фенилаланин, лейцин и аланин (Рис. 7). При этом разгорание флуоресценция наблюдается при добавлении L-изомеров аминокислот, в то время как D-изомеры не вызывают заметных изменений.

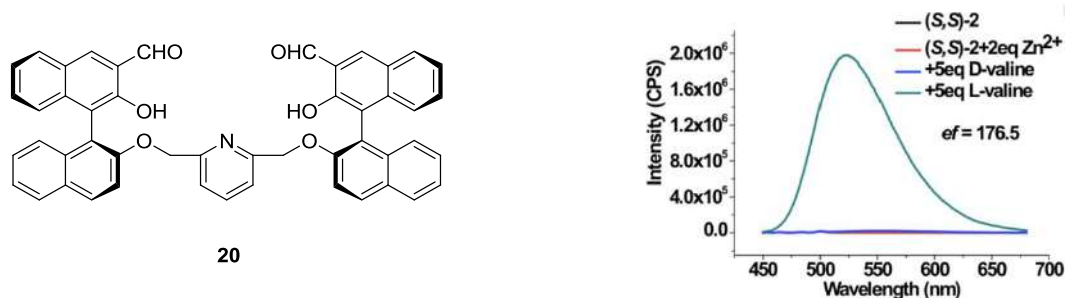


Рис. 7. Спектр флуоресценции соединения **20** в присутствии энантимеров валина.

В положения 3 и 3' вводили также хиральные аминокислотные группы для получения улучшенных хемосенсоров на энантимеры *N*-Бок-производных аминокислот и α -оксикислот [44-45] (Схема 3). Дальнейшая работа показала, что соединение **21** демонстрирует высокую энантиоселективность при распознавании изомеров миндальной кислоты и *N*-бензилоксикарбонилфенилглицина.

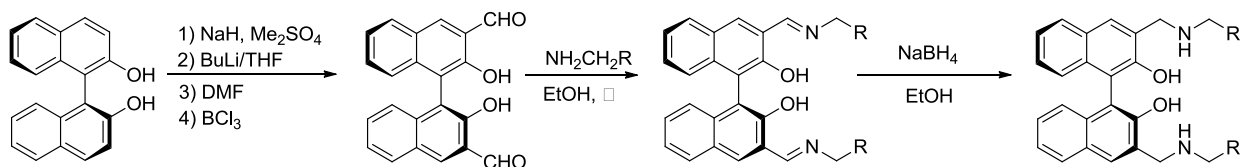


Схема 3.

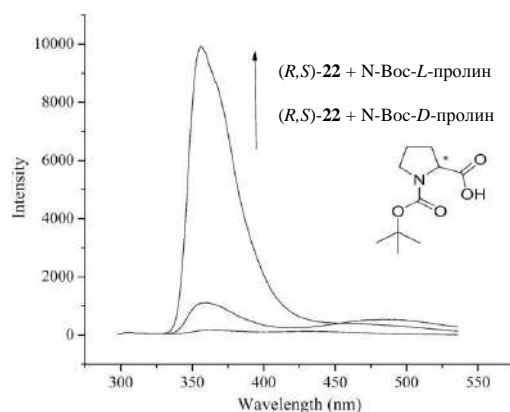
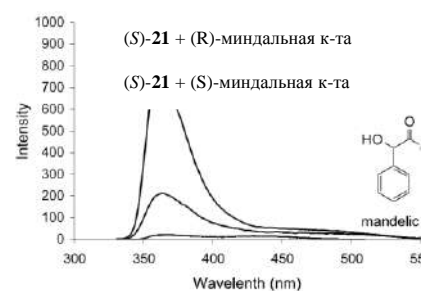
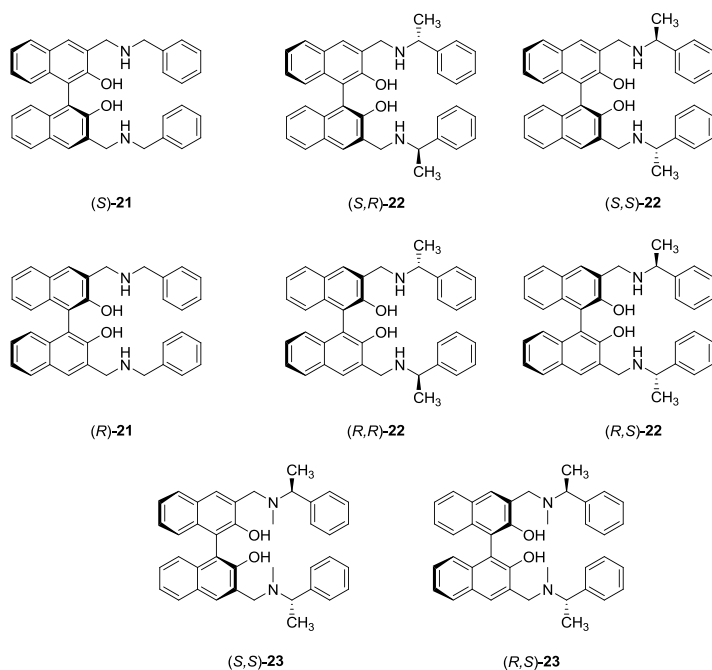


Рис. 8. Спектры флуоресценции соединения **(S)-21** в присутствии энантиомеров миндальной кислоты и соединения **(R,S)-22** в присутствии энантиомеров *N*-Вос-пролина.

Были синтезированы и исследованы и другие производные соединения **21**. С использованием фрагмента хирального амина получили два диастереомерных соединения **(R,R)-22** и **(R,S)-22**, которые продемонстрировали хорошую энантиоселективность в отношении *N*-защищенных аминокислот. Наиболее отчётливо сенсорные свойства **(R,S)**-изомера проявились при детектировании *N*-Вос-замещённого пролина (Рис. 8). Кроме того, были синтезированы диастереомеры соединения **23** и были изучены их флуоресцентные свойства в присутствии различных аналитов. Установлено, что как *L*-, так *D*- формы *N*-Вос-пролина приводят к разгоранию флуоресценции молекулы детектора, но в различной степени.

Ранее в литературе был описан ациклический сенсор **24**, который является эффективным детектором для энантиомеров *N*-Вос-замещённого фенилглицинола. [46] Данное соединение содержит в себе три хиральных фрагмента: БИНОЛ и два 1,2-диаминоциклогексановых фрагмента. Было замечено, что **(D)**-изомер фенилглицинола в значительной степени

увеличивает интенсивность флуоресценции лиганда, в то же время как (*L*)-изомер приводит лишь к незначительному разгоранию флуоресценции (Рис. 9).

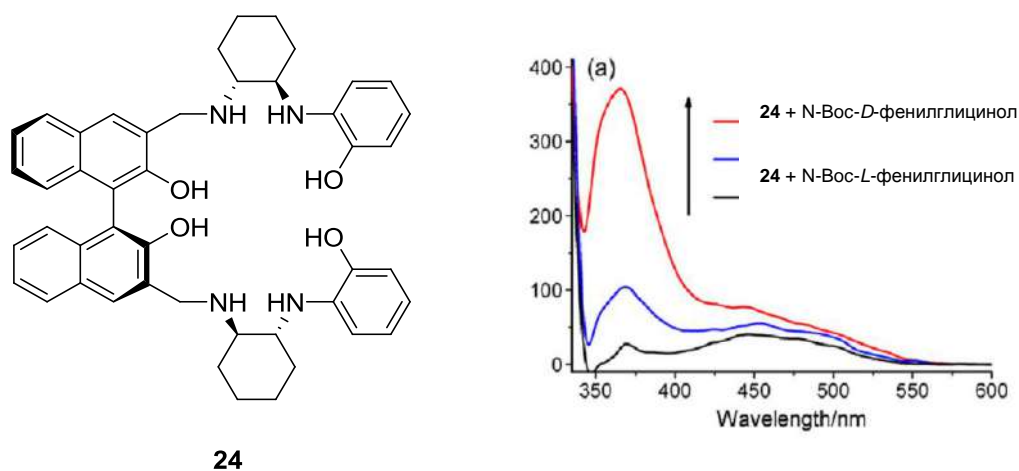


Рис. 9. Спектр флуоресценции соединения **24** в присутствии энантиомеров N-Вос-фенилглицинола.

Существует также интересный способ модификации БИНОЛа, при котором он вступает в реакцию с хиральными аминспиртами. Это позволяет увеличить количество хиральных центров в молекуле и добиться более высокой энантиоселективности [47-49]. Так, например, в работе [49] приводится синтез соединения **25**. Показано, что в присутствии (*D*)-изомера *N*-Cbz-защищённого серина интенсивность его флуоресценции заметно увеличивается (Рис. 10).

В данной работе был обнаружен интересный эффект. Соединение **25** с (*S*)-изомером миндальной кислоты образует комплекс, который может быть выделен в виде осадка; при этом происходит увеличение интенсивности флуоресценции. Однако в случае (*R*)-изомера образования осадка не происходит, при этом спектр флуоресценции детектора не изменяется.

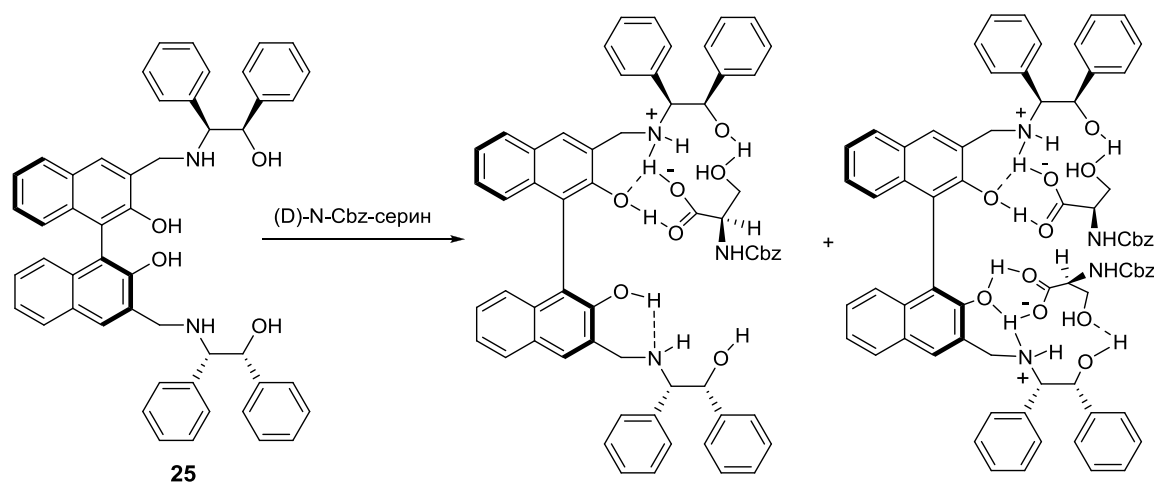


Рис. 10. Предложенная в работе [49] структура молекулярных комплексов соединения **25** с *D*-*N*-Cbz-серинном.

При увеличении стерических затруднений, вызванных объемными концевыми заместителями, наблюдается общая тенденция к увеличению энантиоселективности флуоресцентного распознавания хиральных α -гидроксикарбоновых кислот с различной структурой (Рис. 11). [50-52]



Рис. 11. Предложенная в работе [50] структура молекулярных комплексов соединения **26** с (*R*)-фенилмолочной кислотой.

В литературе имеется описание синтеза частично гидрированных производных БИНОЛа **27-32** (Схемы 4 и 5). Данные соединения характеризуются наличием sp^3 -атомов углерода в структуре. Это приводит к большей степени стерической нагруженности этих молекул и, как следствие, к изменению флуоресцентных свойств [53-55]. Установлено, что соединение **27** демонстрирует энантиоселективный флуоресцентный отклик на (*R*)-изомер миндальной кислоты.

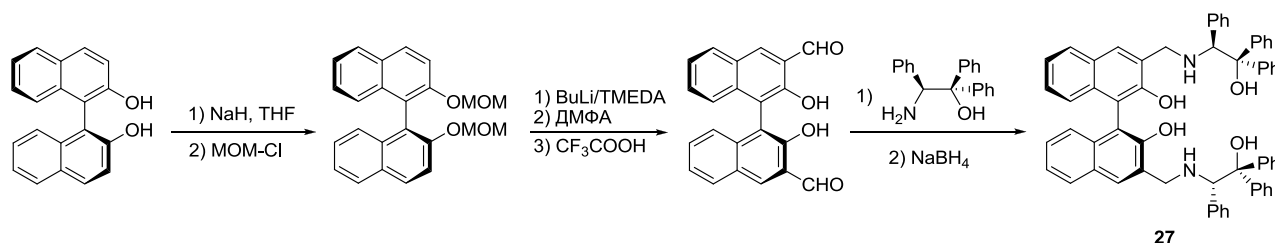


Схема 4.

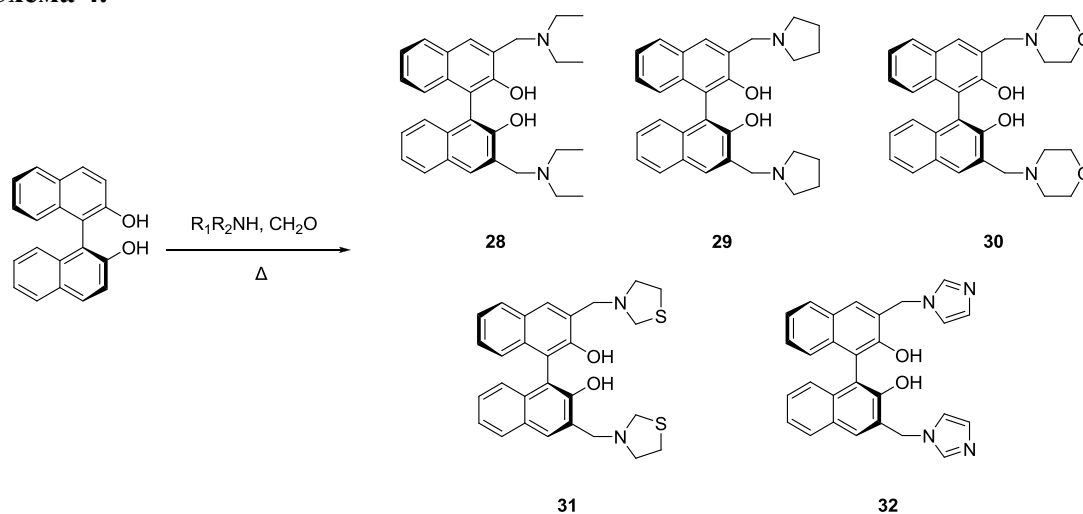


Схема 5.

Интересным подходом к энантиоселективному детектированию является использование молекул-рецепторов, проявляющих флуоресцентные свойства только при образовании нового соединения при реакции с аналитом. Так, в работе [56] описано соединение **33**, само по себе не обладающее флуоресцентными свойствами. Однако, при добавлении *транс*-1,2-диаминоциклогексана возникают два пика эмиссии при 370 и 438 нм (Схема 6). При этом в присутствии (*R,R*)-диаминоциклогексана интенсивность второго пика увеличивается. Таким образом, при измерении интенсивности первого максимума флуоресценции, а также соотношения интенсивностей пиков, возможно как количественное определение концентрации аналита, так и установление энантиомерного состава *транс*-1,2-диаминоциклогексана.

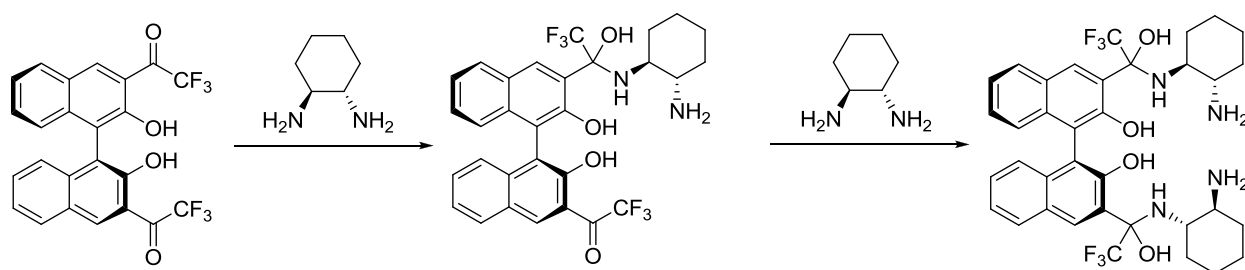
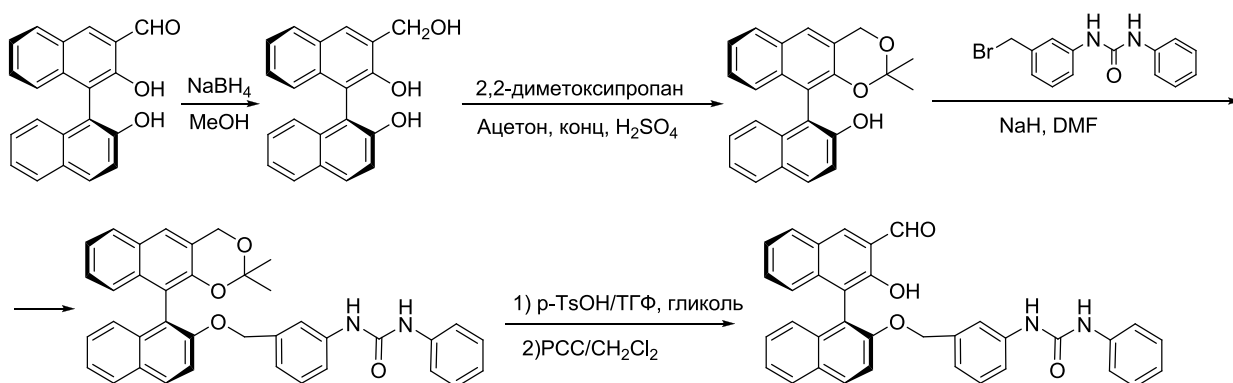


Схема 6.

Другим распространённым способом модификации БИНОЛа является введение заместителей с помощью реакций, затрагивающих гидроксильные группы. В работе [57] описано получение соединения **34**, которое содержит в своём составе фрагмент мочевины (Схема 7). Установлено, что помимо водородных связей, значительный вклад в комплексообразование с анализируемыми аминокислотами вносит обратимое образование имина. Данный сенсор проявил высокую эффективность в энантиоселективном распознавании триптофана.



34

Схема 7.

В литературе также описана модификация молекулы БИНОЛа введением фрагментов тиомочевины через гидроксильные группы. Соединения **35-36** проявляют активность в комплексообразовании с энантиомерами анионов миндальной кислоты (Рис. 12). Показано, что молекула **36** может выступать в роли энантиоселективного колориметрического сенсора по отношению к (*L*)-изомеру аналита [58].

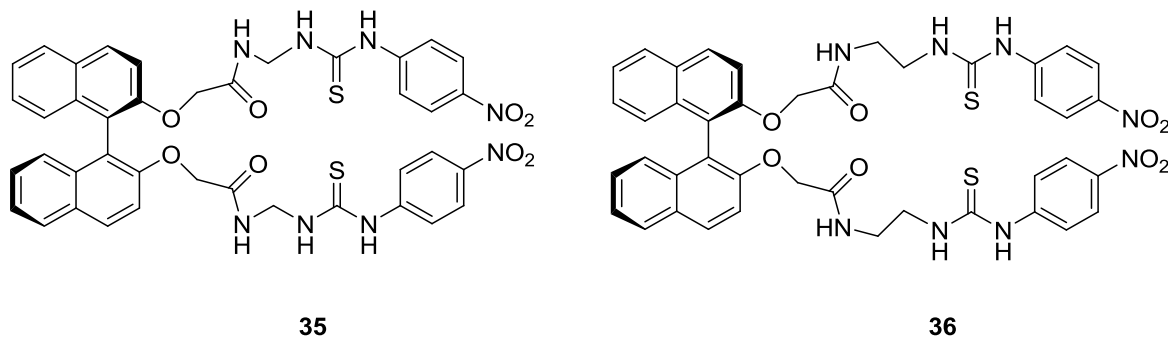


Рис. 12. Сенсоры на основе БИНОЛа и тиомочевины **35** и **36**.

Одной из ключевых задач является хиральное детектирование анионов аминокислот. Показано, что производные БИНОЛа **37-38**, содержащие фрагмент (*L*)-триптофана, обладают высокой энантиоселективностью по отношению к *N*-Boc-защищёнными анионами аланина и фенилаланина (Рис. 13) [59].

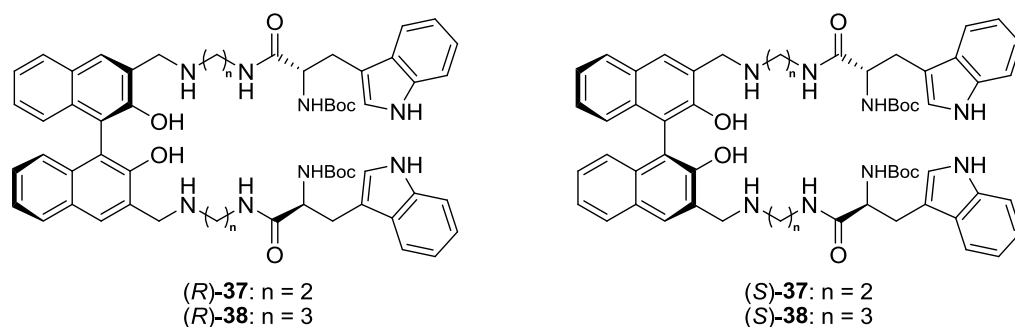


Рис. 13. Сенсоры на основе аминокислот-БИНОЛа **37** и **38**.

Перспективным направлением также является модификация БИНОЛа заместителями, содержащими гетероциклические фрагменты. Например, введение имидазольных заместителей позволяет получать хемосенсоры, проявляющие активность не только по отношению к энантиомерам хиральных аминокислот, но и выступающие в качестве детекторов на фторид- и ацетат-анионы (Рис. 14) [60].

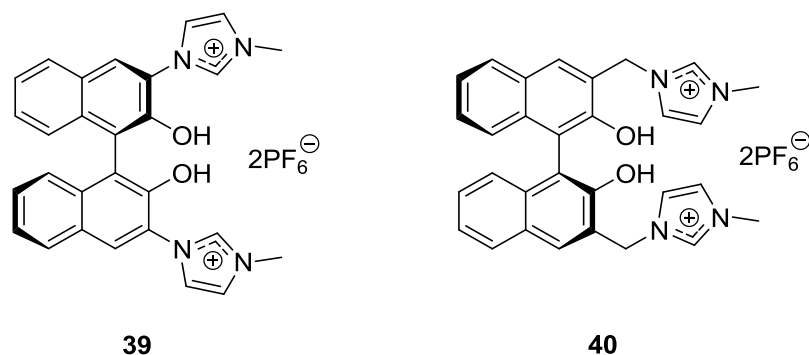


Рис. 14. Структуры хиральных детекторов **R-39** и **S-40**.

В работе [61] проводили изучение производных БИНОЛа, модифицированных бор-дипиррометеновыми флуорофорными группами (BODIPY) в 3,3'-положениях (Рис. 15). Установлено, что интенсивность флуоресценции соединения **41** снижается при добавлении диизопропилэтиламина, однако для молекулы **42** данный эффект не обнаружен.

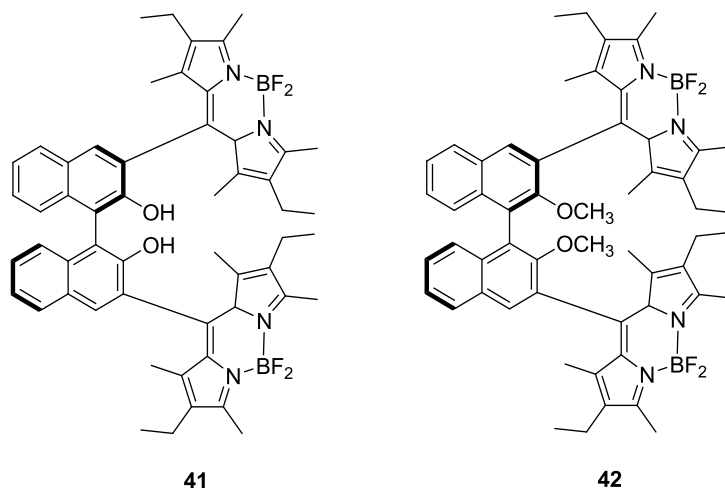


Рис. 15. Оптически активные бинафталинборные производные **41** и **42**.

Описано производное БИНОЛа **43**, которое может образовывать комплекс **44** с хлоридом меди (Рис. 16). Установлено, что данный комплекс демонстрирует энантиоселективный флуоресцентный отклик по отношению к (*S*)-фенилглицинолу. При этом свободный лиганд без иона меди не проявляет заметных сенсорных свойств. Данный эффект, по-видимому, объясняется вытеснением меди аминспиртом из образующегося комплекса. [62].

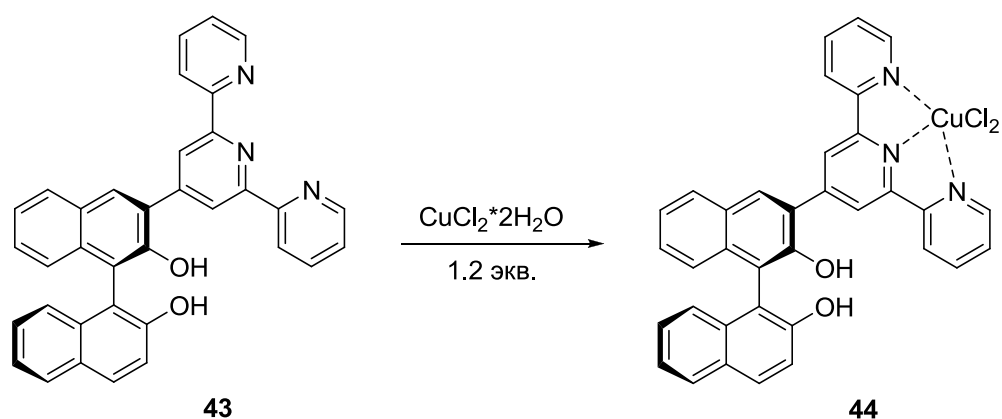


Рис. 16. Предложенная в работе [62] структура комплекса соединения **43** с хлоридом меди.

Последнее время наблюдается интерес исследователей по отношению к гетерогенным системам для энантиоселективного детектирования. В работе [63] сообщается о синтезе высокопористого кадмий-содержащего гетерогенного флуоресцентного детектора на основе соединения **45** (Схема 8). Данный хемосенсор характеризуется откликом на ряд аминоспиртов, при этом наибольшая активность достигается в случае лейцинола. Наблюдаемая закономерность, по-видимому, объясняется оптимальным соотношением размеров молекулы-аналита и полости детектора.

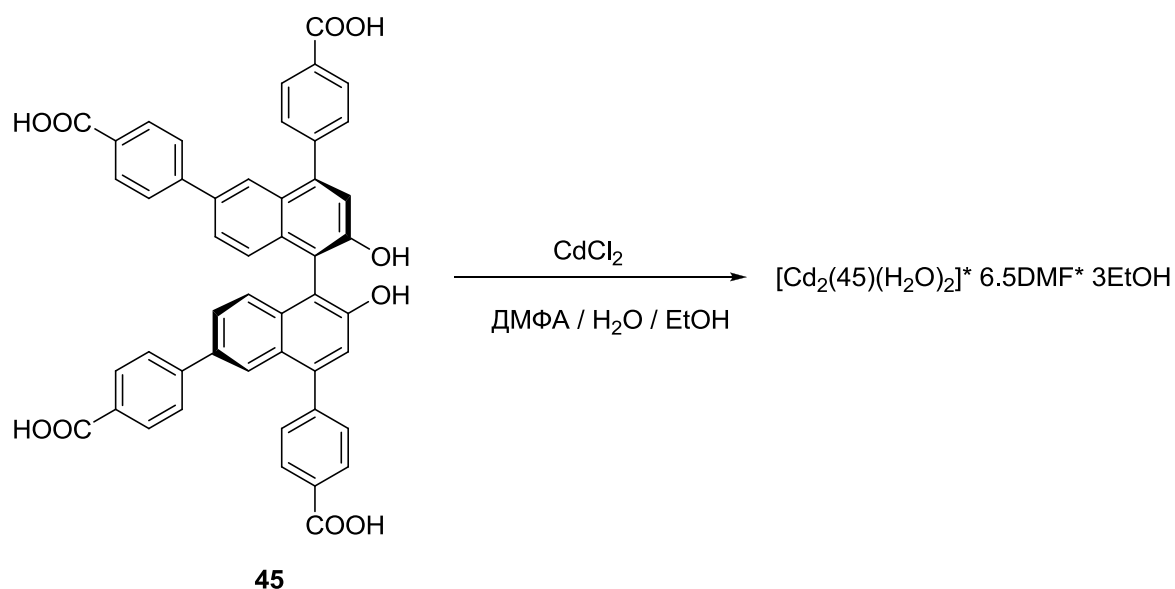


Схема 8.

Для анализа хиральных аминов и аминоспиртов часто используют димерные, олигомерные и дендримерные производные БИНОЛа, в которых заместители находятся в положениях 3,3' либо 6,6'. Рассмотрим каждый тип отдельно.

Димерные производные на основе БИНОЛа **46** и **47** с *para*-этинилбензолом в качестве спейсера были синтезированы в работе [64] для энантиоселективного распознавания α -метилбензиламина и метилового эфира валина (Рис. 17). Установлено, что хиральные димерные производные на основе БИНОЛа показали наилучшую эффективность распознавания амина и сложного эфира α -аминокислоты, чем чистый БИНОЛ. Это было обнаружено с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , спектрофотометрического и флуоресцентного титрования.

Также в работе [64] проводилось компьютерное моделирование сложных молекул, которые описали конформационные изменения хиральной молекулы-детектора после образования комплекса с молекулой-аналитом, что привело к возможности хирального распознавания с использованием спектроскопии ^1H ЯМР и положительно сказалось на оптических свойствах.

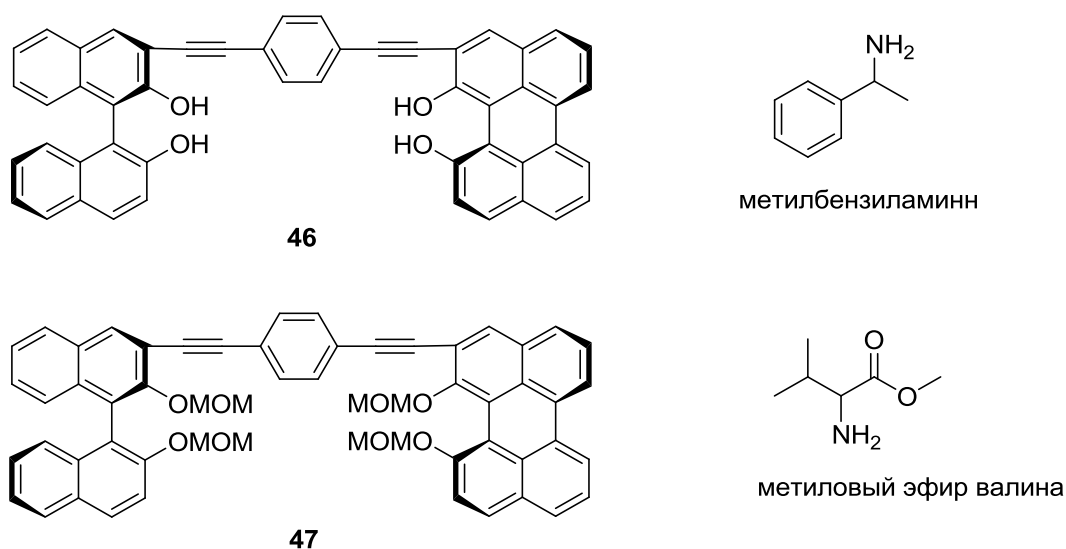


Рис. 17. Димерные соединения на основе БИНОЛа **46** и **47** и их аналиты α -метилбензиламин и метиловый эфир валина.

Разработан и синтезирован простой флуоресцентный хемосенсор **49** на основе димерного БИНОЛа (Схема 9), который продемонстрировал высокую селективность по отношению к Hg^{2+} в присутствии всех других ионов металлов (переходных, тяжелых и щелочных) при нейтральном значении pH. Для того чтобы определить координационные структуры образующихся комплексов Hg^{2+} , были проведены дополнительные эксперименты по титрованию **49** с помощью спектроскопии ^1H ЯМР (Рис. 18). В результате было обнаружено, что добавление Hg^{2+} к раствору **49** приводит к смещению химсдвигов протонов OH и NH в сильное поле, таким образом, можно сделать вывод что данные группы БИНОЛа в соединении **49** участвуют в координации ионов Hg^{2+} . Кроме того, предел обнаружения детектора **49** по

отношению к Hg^{2+} составил $4,4 \times 10^{-7}$ М, что указывает на то, что сенсор **49** может быть полезен для биологических, токсикологических и экологических применений [65].

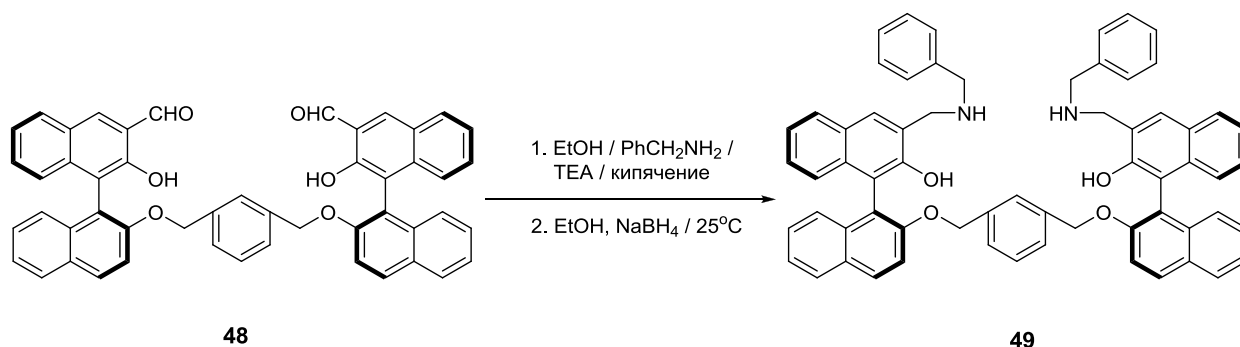


Схема 9.

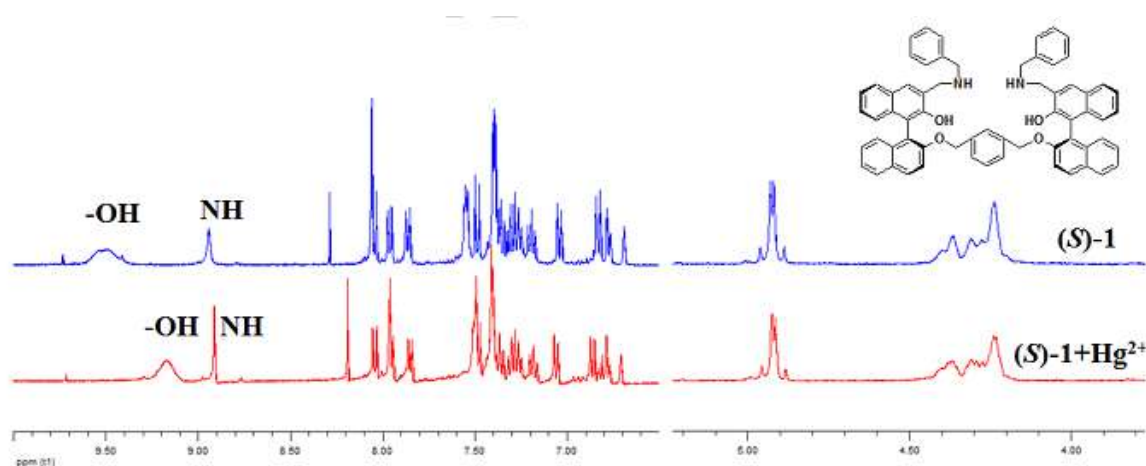


Рис. 18. Спектры ^1H -ЯМР при титровании соединения **49** (S-1) с Hg^{2+} в смеси $\text{D}_2\text{O}/\text{DMCO}$.

Функционализированное производное БИНОЛа **50** с кремнийорганическими заместителями было синтезировано с помощью реакции каталитического гидросилилирования 1-метил-2,3,4,5-тетрафенил-1*H*-силациклопентадиена с соответствующим промежуточным соединением БИНОЛа (Схема 10). Новый функционализированный (*R*)-(+)-БИНОЛ **50** демонстрирует высокий потенциал обнаружения взрывчатых веществ в водных суспензиях благодаря своей уникальной структуре.[66]

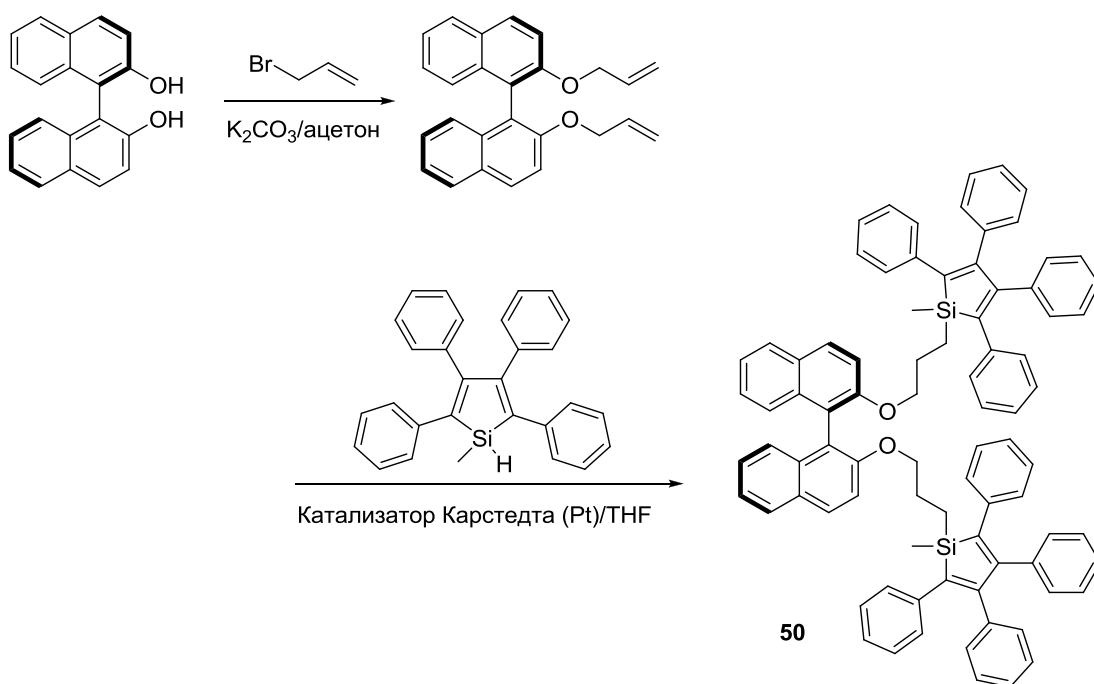


Схема 10.

Синтезировано новое производное БИНОЛа, содержащее в своем составе 4,5-дифенил-1*H*-имидазолильный флуоресцентный фрагмент **51**, который может быть использован для определения Zn^{2+} с высокой чувствительностью и селективностью (Схема 11). Исследования показали, что детектор **51** способен обнаруживать ионы Zn^{2+} по двум разными механизмам, при этом влияние мешающих примесей практически не наблюдается (Рис. 19). Кроме того, был предложен механизм обнаружения Zn^{2+} на основе спектров флуоресценции, поглощения, масс-спектрометрии, ИК-спектров и спектра КД. [67]

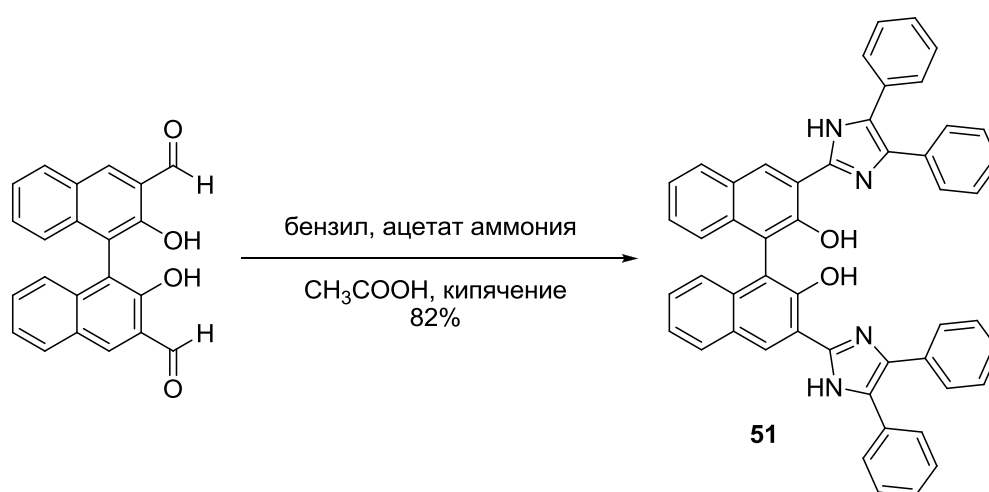


Схема 11.

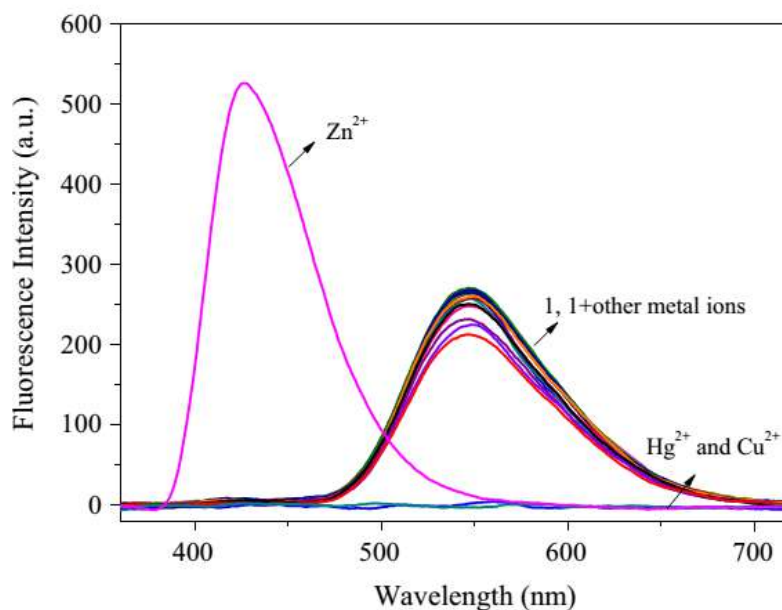


Рис. 19. Спектры флуоресценции раствора **51** ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, pH 7,2) в отсутствие и в присутствии различных ионов металлов.

В ходе исследований был разработан водорастворимый альдегид на основе БИНОЛа **52** содержащий в своём составе четвертичный аммониевый фрагмент. Для соединения **52** в сочетании с $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ характерно сильное разгорание эмиссии в присутствии глутатиона (GSH) в водном растворе (pH = 7,5), но в присутствии цистеина (Cys), гомоцистеина (Hcy) и других аминокислот наблюдается в лучшем случае лишь незначительное усиление флуоресценции (Рис. 20). Эта высокая селективность делает этот детектор потенциально полезным для анализа биологически важного глутатиона [68].

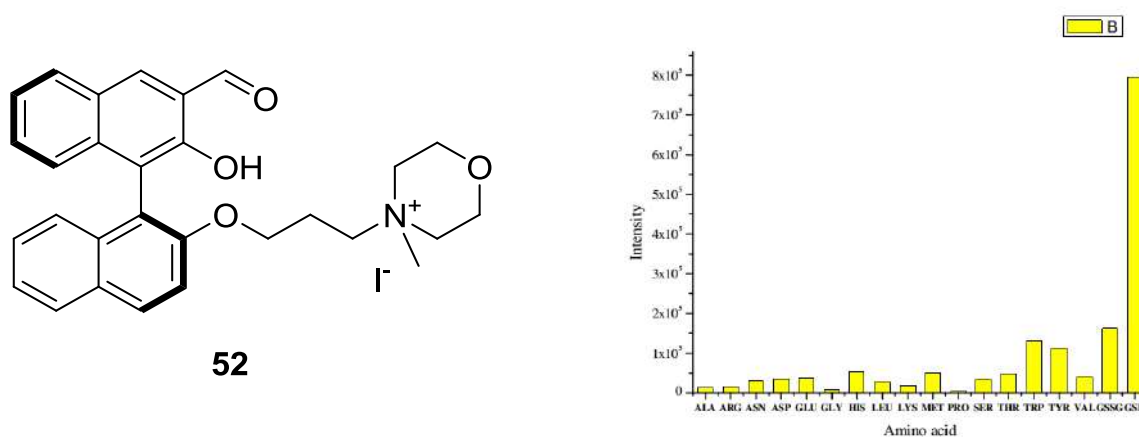


Рис. 20. Интенсивность флуоресценции соединения **52** после добавления различных аминокислот.

Были исследованы хиральные полиэфиры на основе БИНОЛа (Схема 12), способные выступать в качестве энантиоселективных флуоресцентных детекторов на анион фенилаланина. Сенсоры *(S,S)*-**54** и *(R,R)*-**54**, содержащие олигоэтиленгликольные звенья, показали высокую энантиоселективность. (Рис. 21). [69]

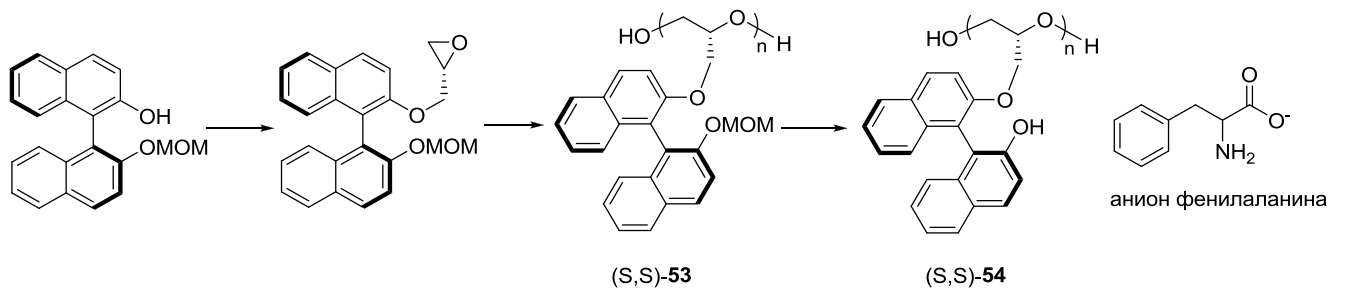


Схема 12.

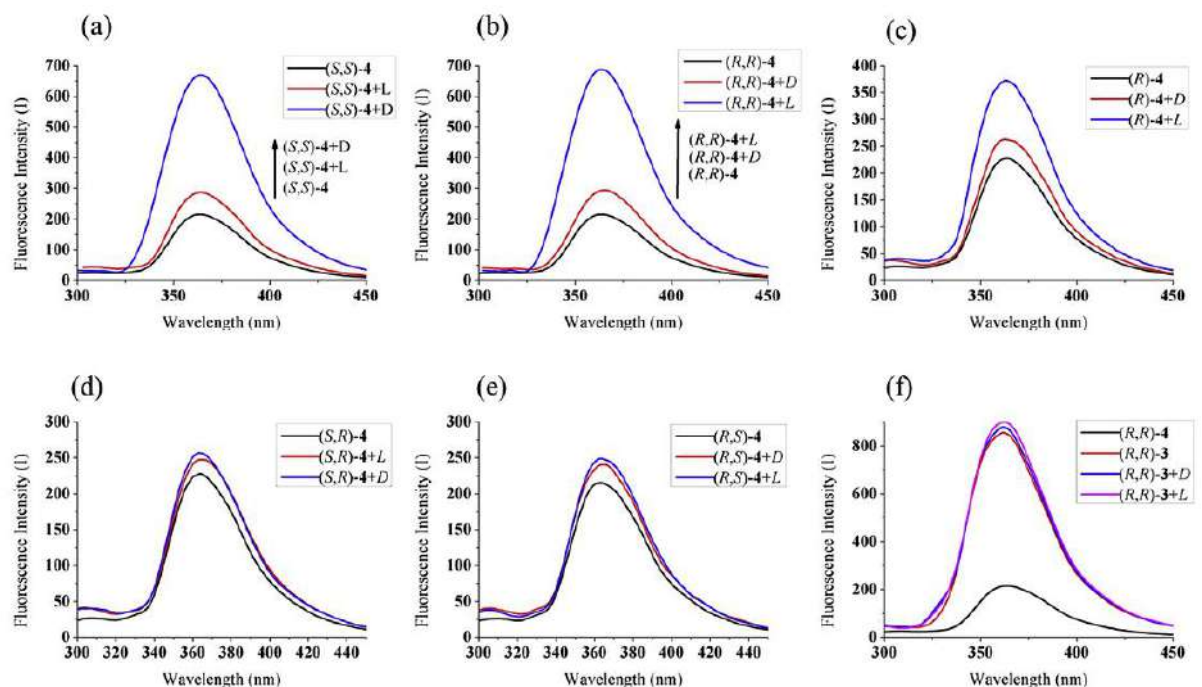
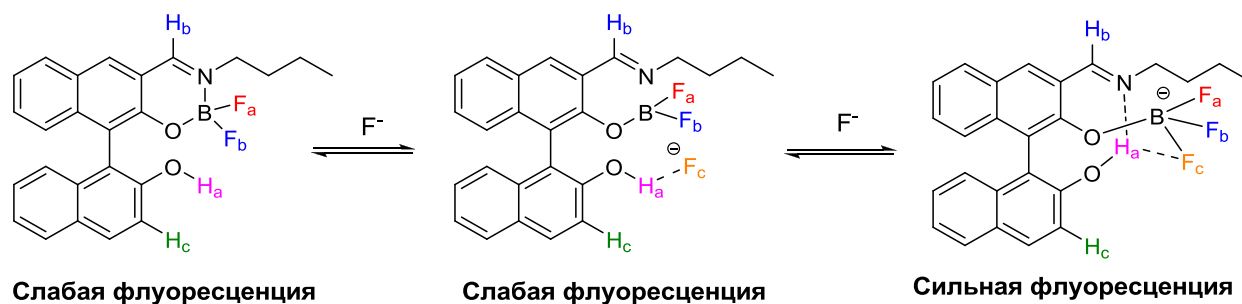


Рис. 21. Спектры флуоресценции полиэфиров **53** и **54** (на спектре **3** и **4** соответственно) в присутствии анионов (*D*)- и (*L*)-фенилаланина.

Следует отметить, что производные БИНОЛа также могут быть использованы для флуоресцентного детектирования неорганических катионов и анионов. Так, разработан простой комплекс бора на основе имин-содержащего БИНОЛа **55** (FVB), строение которого подтверждено рентгеноструктурным анализом. (Схема 13) Полученный комплекс проявил сильное увеличение флуоресценции в присутствии ионов фтора с высокой селективностью и чувствительностью по сравнению с другими анионами. Предполагаемый механизм образования комплекса показан на Рис.22 [70].



Схема 13.

Рис. 22. Предложенный в работе [70] механизм связывания **54** (FBB) и ионов F^- .

Сенсор на основе БИНОЛа, содержащий два имидазолильных фрагмента, обладает высокой селективностью по отношению к катионам $Cu(II)$ среди протестированных ионов металлов (Рис. 23). В дополнение к этому, комплекс с $Cu(II)$, полученный *in situ*, продемонстрировал значительное увеличение флуоресценции с хорошей энантиоселективностью в протонных растворителях по отношению к немодифицированным α -аминокислотам. [71]

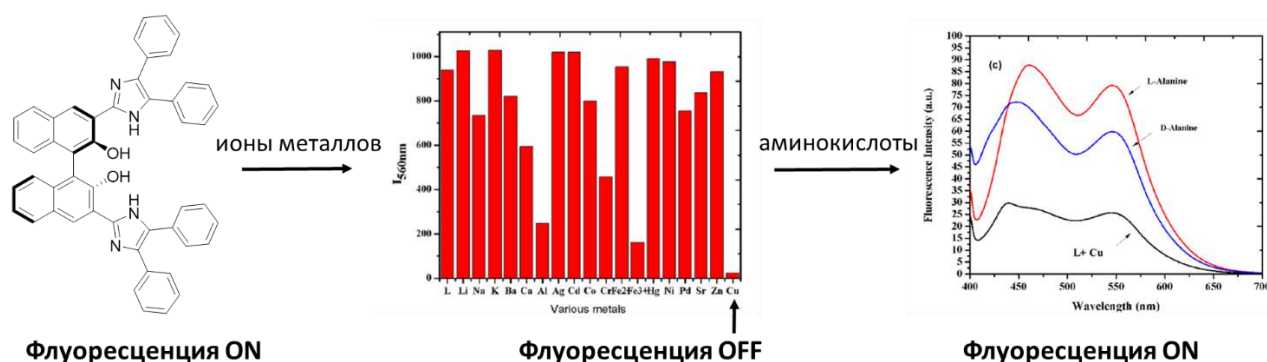


Рис. 23. Флуоресцентные свойства производного БИНОЛа с двумя имидазолильными фрагментами в присутствии различных металлов и аланина.

Получен высокоселективный хемосенсор по отношению к катиону Al^{3+} , обладающий способностью к электрохимическому и флуоресцентному обнаружению данного катиона.

Таким образом, лиганд **56** представляет собой первый пример молекулы хемосенсора на Al^{3+} , которая сочетает в себе достоинства электрохимического и флуоресцентного детектирования. В присутствии данного катиона происходит 200-кратное увеличение интенсивности флуоресценции (Рис. 24). На основании ЯМР и масс-спектроскопического анализа предполагается образование комплекса состава лиганд:металл 1:2. Таким образом, лиганд **56** имеет большой потенциал для обнаружения Al^{3+} в окружающей среде [72,73].

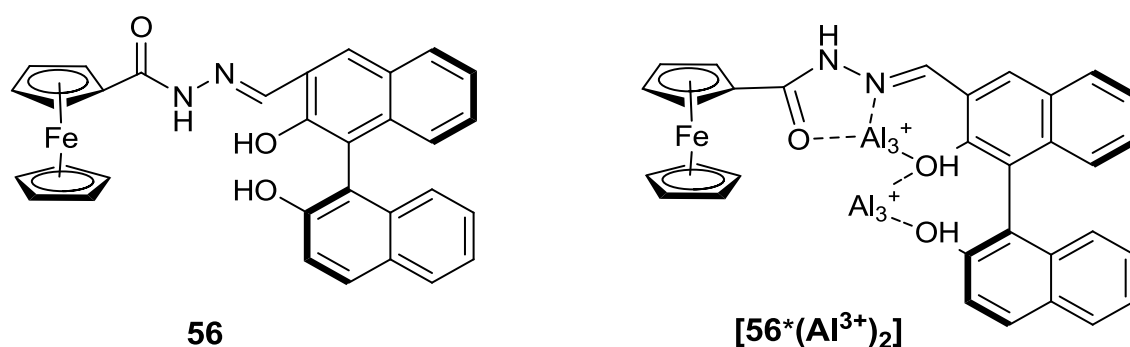


Рис. 24. Предлагаемый комплекс в работе [72] соединения **56** с катионом Al^{3+} .

Три флуоресцирующих комплекса **57-59**, представляющих собой гетероциклические производные силилового эфира БИНОЛА, были предложены для обнаружения диэтилхлорфосфата, аналога смертельных нервнопаралитических агентов (Схема 14). Эти три флуоресцентных детектора характеризуются зеленой, желтой и оранжевой флуоресценцией, соответственно. Кроме того, данная серия флуоресцентных детекторов отличается малым временем отклика, низким пределом обнаружения (0.0097 ммоль/л), высокой чувствительностью и возможностью обнаружения присутствия аналита невооруженным глазом. [74]

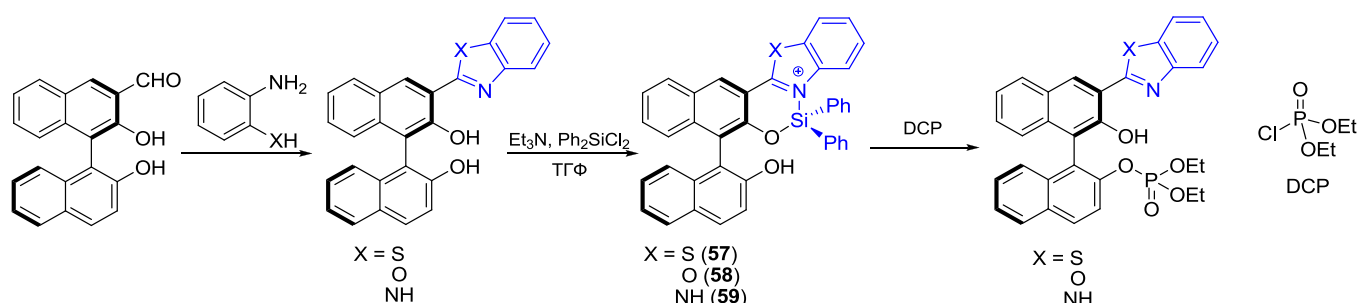


Схема 14.

В несколько стадий был получен БИНОЛ-пиреновый конъюгат **60** (ВРС), который характеризуется высокой селективностью и чувствительностью к ионам Ag^+ и CO_3^{2-} без влияния мешающих ионов (Схема 15). Механизм тушения флуоресценции при детектировании

ионов Ag^+ и CO_3^{2-} с помощью ВРС в основном обусловлен обратным механизмом ПЭТ. Аналогичная стратегия обнаружения этих ионов была в дальнейшем применена к живым клеткам, и их предел обнаружения снизился до 1.2×10^{-7} М и 1.4×10^{-6} М соответственно, что близко по стандартам Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ) для питьевой воды. ВРС может быть использован в качестве потенциального флуоресцентного сенсора для ионов Ag^+ и CO_3^{2-} в экологическом мониторинге [75,76].

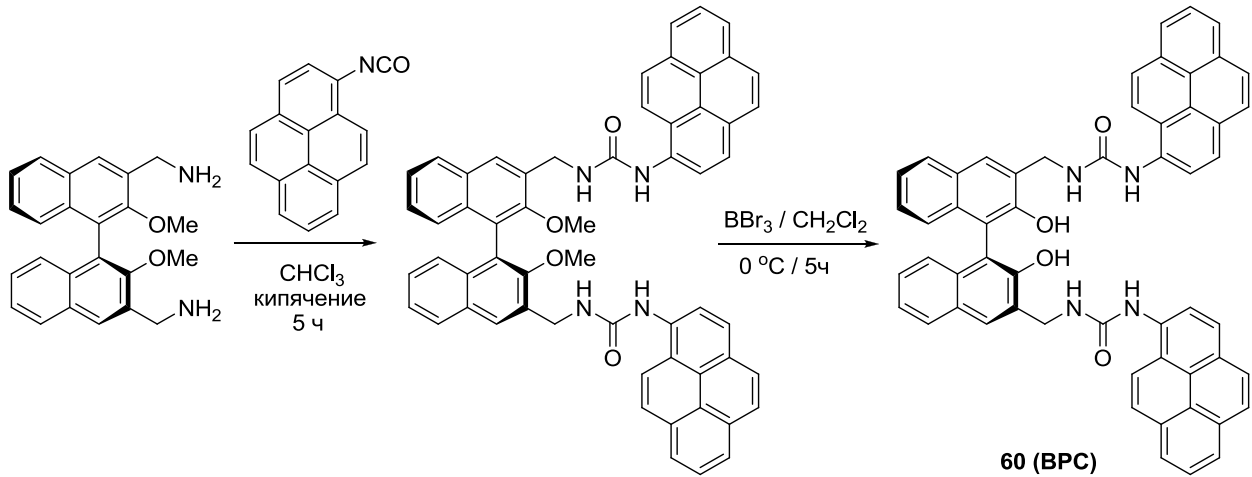


Схема 15.

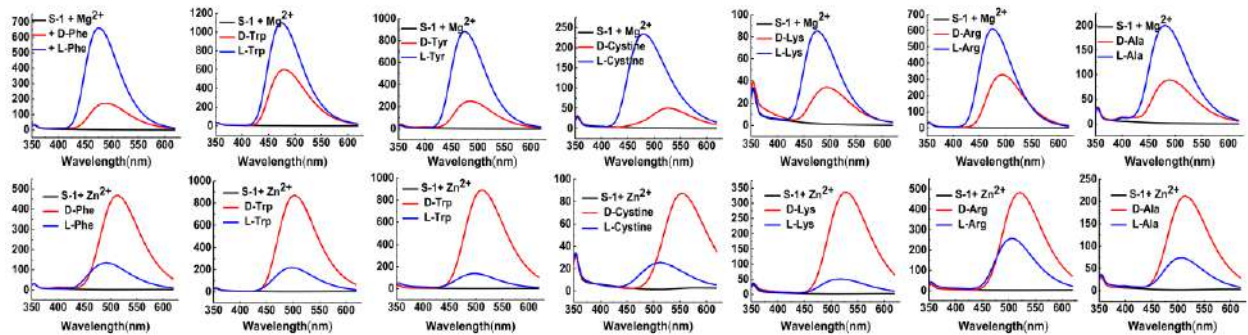
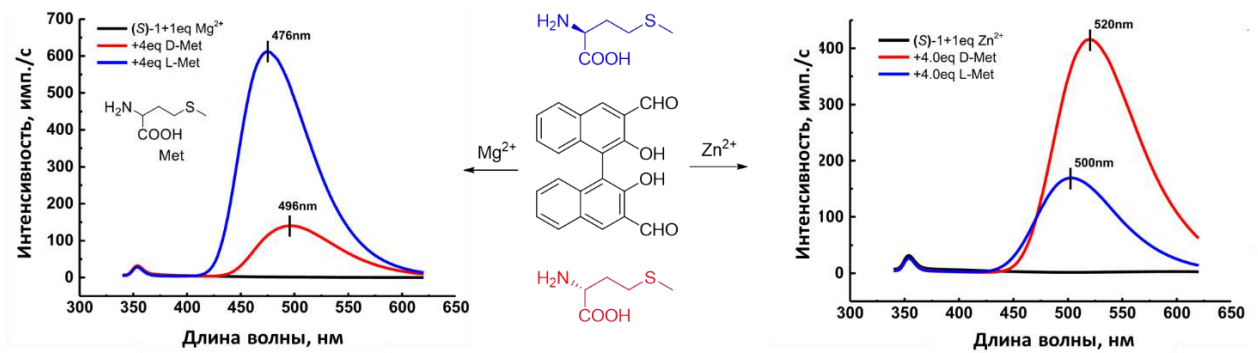


Рис. 25. Спектры флуоресценции диальдегида (на спектре (S)-1) с ионами Mg^{2+} (первая строка) и ионами Zn^{2+} (вторая строка) (в смеси $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) в присутствии различных энантимеров аминокислот.

В ходе исследований было обнаружено, что в присутствии Mg^{2+} диальдегид на основе БИНОЛа проявляет энантиоселективный флуоресцентный отклик по отношению к аминокислотам (Рис. 25). Кроме того, обнаружено, что энантиоселективные флуоресцентные отклики молекулярного сенсора в присутствии Mg^{2+} на определенные аминокислоты противоположны таковым в присутствии Zn^{2+} , то есть использование Mg^{2+} с *L*-изомером аминокислоты вызывает гораздо большее усиление флуоресценции, чем с соответствующей *D*-аминокислотой, но использование Zn^{2+} комплекса с *D*-аминокислотой дает гораздо более интенсивную флуоресценцию, чем с соответствующим *L*-энантиомером (Рис. 25). Таким образом, простое изменение добавки катиона металла позволяет легко регулировать знак хирального молекулярного распознавания [77].

Разработана и получена уникальная серия молекул БИНОЛ-содержащих β -дикетонов, связанных алкенильными линкерами (Схема 16). Поскольку присутствие такого линкера, связанного с фрагментом БИНОЛа, помогает предотвратить кето-енольную-таутомеризацию и межмолекулярные π - π -взаимодействия, эти π -сопряженные системы обладают высокой эмиссией как в растворе, так и в твердом состоянии. Данные соединения можно использовать не только для определения катионов/анионов, но и для распознавания хиральных аминокислот. Более того, при низких концентрациях эти флуоресцентные молекулы с небольшой цитотоксичностью по отношению к живым клеткам могут окрашивать цитоплазму. Таким образом, они предоставляют новую веху для разработки детекторов, работающих в биологических средах [78].

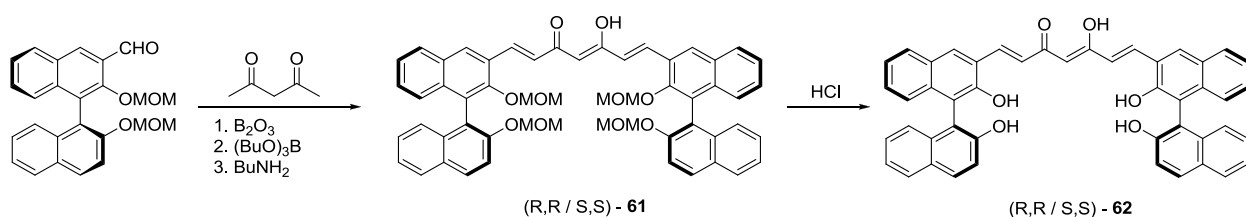


Схема 16.

Для создания нового флуоресцентного сенсора структуру БИНОЛа модифицировали двумя арилалкильными фрагментами, дополнительно содержащими альдегидную группу (Схема 17). Было обнаружено, что полученный сенсор **63** в сочетании с Zn^{2+} является первым хемоселективным, а также энантиоселективным флуоресцентным детектором для серина, поскольку *L*-серин может вызывать значительное усиление флуоресценции при 471 нм. Предполагается, что иминовый продукт **64**, образующийся в результате конденсации

соединения **63** с *L*-серином, может связывать Zn^{2+} с образованием структурно-жесткого комплекса, что приводит к наблюдаемому значительному усилению флуоресценции; в свою очередь, *D*-серин и другие аминокислоты не вызывают такого эффекта [79].

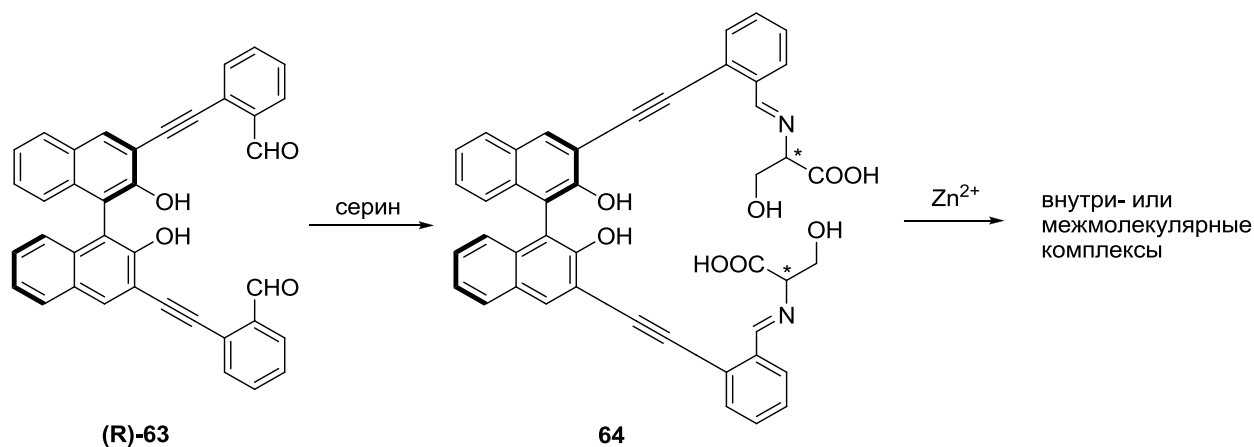
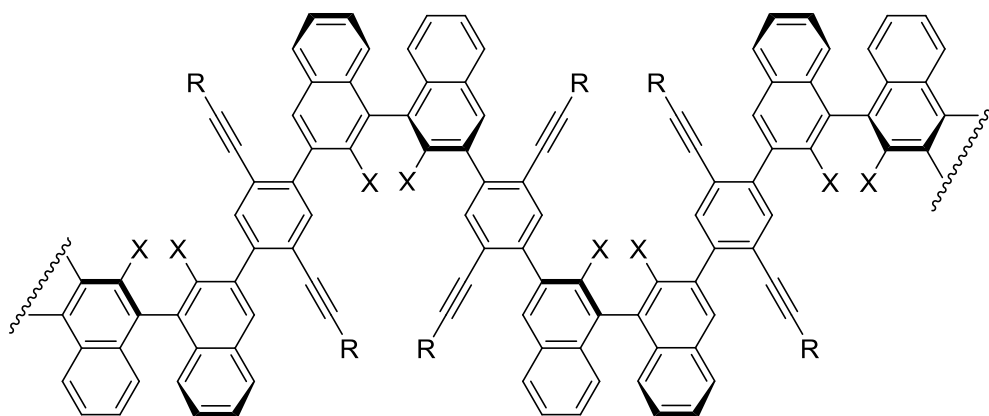


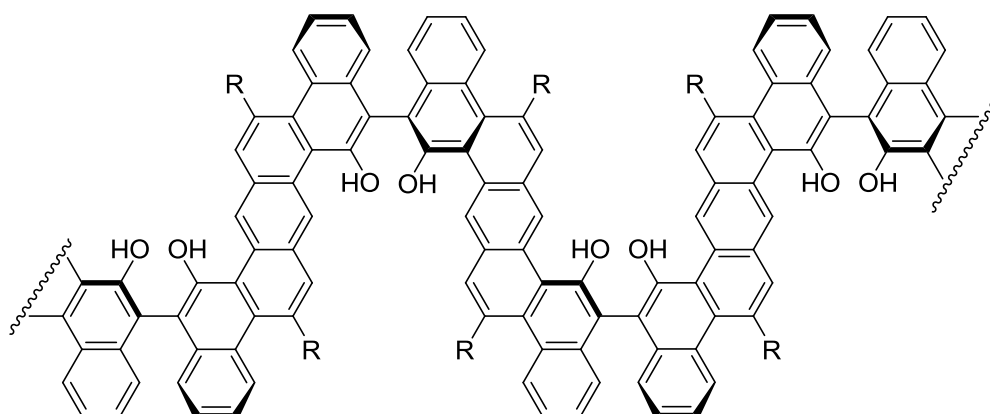
Схема 17.

В 2004 г. опубликована работа [80], где был проведён синтез полибинафтила **66** путём обработки полимера **65** трифторуксусной кислотой в нормальных условиях. За счёт наличия большего числа конденсированных ароматических колец полимер **66** оказался в несколько раз чувствительнее к хиральным анализам по сравнению с чистым БИНОЛОм. Так, было обнаружено, что он обладает большей энантиоселективностью по отношению к энантиомеру *N*-метилэфедрина, которая заметно превосходит энантиоселективность чистого БИНОЛа.

Также при сравнении флуоресцентных свойств полимеров **65** и **66** было обнаружено смещение максимума эмиссии в красную область. Это может быть связано с заметными эффектами сопряжения в этом полимере. Полимеры такой новой спиральной и сопряженной структуры могут найти применение в таких областях, как хиральное детектирование, излучение поляризованного света, нелинейная оптика и асимметричный катализ. (Рис. 26).



65: R = *p*-*n*-C₆H₁₃OPh-
X = OCH₂OCH₃



66: R = *p*-*n*-C₆H₁₃OPh-

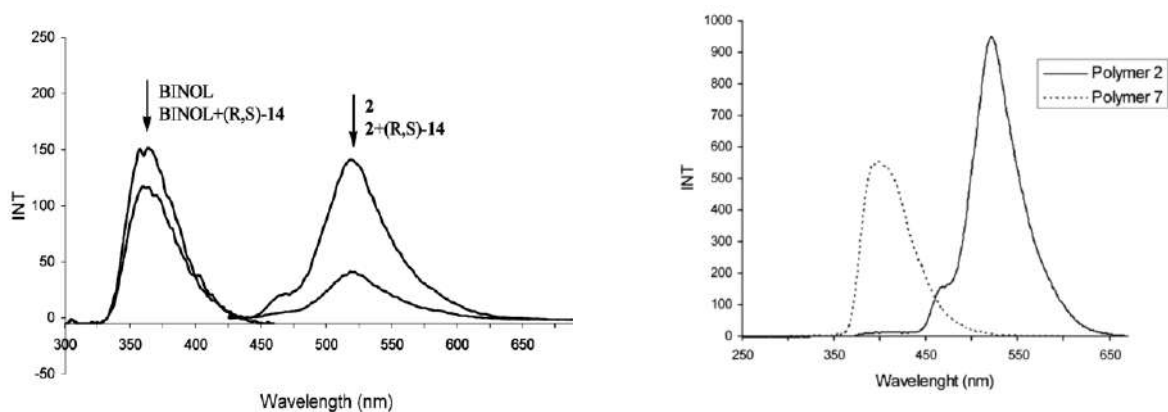


Рис. 26. Спектр флуоресценции БИНОЛа и полимера **66** (на спектре **2**) с *N*-метилэфедрином (на спектре *(R,S)*-**14**) и в свободном состоянии (слева) и сравнение спектров флуоресценции полимера **66** (на спектре **2**) и полимера **65** (на спектре **7**) (справа).

С помощью реакций сочетания Сузуки и Стилле был синтезирован ряд энантиочистых олигомеров на основе БИНОЛа, связанных друг с другом по положениям 6, и 6' (Рис. 26). По

мере увеличения длины цепи соединения демонстрируют более интенсивную флуоресценцию. Интенсивность флуоресценции олигонафтолов почти на 2 порядка выше, чем у 1,1'-би-2-нафтола. Таким образом, они демонстрируют эффективное энантиоселективное тушение флуоресценции в присутствии *транс*-1,2-диаминоциклогексана. Полученные олигомеры БИНОЛа по данным рентгеноструктурных исследований и кругового дихроизма имеют зигзагообразную, а не спиральную конформацию [81].

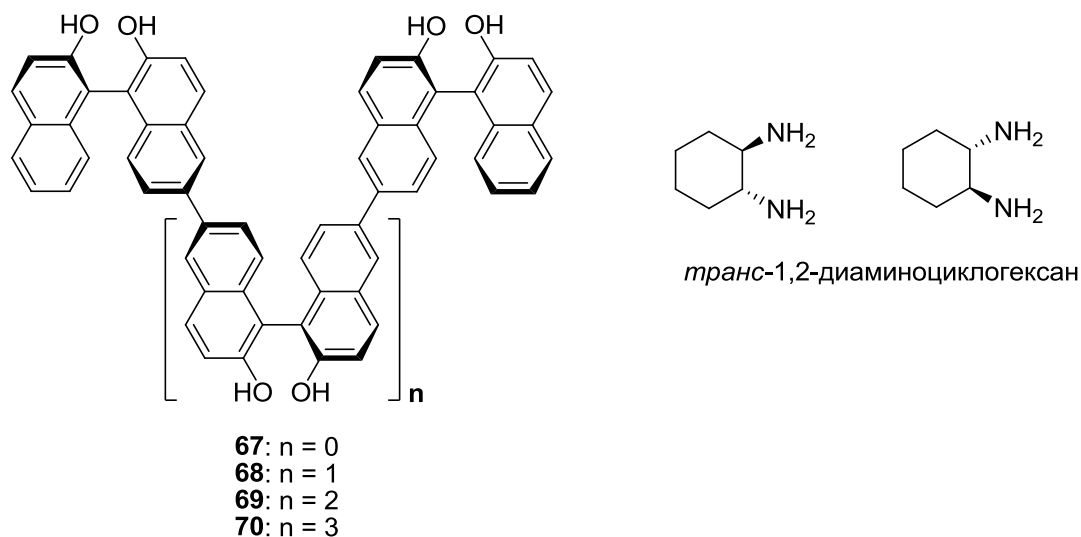


Рис. 27. Тримерные БИНОЛы (*S*)-**67-70** и *транс*-1,2-диаминоциклогексан.

На сегодняшний день в литературе также продемонстрирована возможность использования в качестве флуоресцентных детекторов дендримерных производных БИНОЛа [82-84], например, на основе фенилацетилена. Показано, что спектры поглощения данных соединений содержат две полосы: низкоинтенсивный сигнал в области 340-400 нм, отвечающий непосредственно БИНОЛу, и интенсивную полосу в области 250-300 нм, относящуюся к «ветвям» дендримерной структуры. При этом по мере увеличения длины дендримерных заместителей интенсивность полосы в коротковолновой области заметно увеличивается, что говорит о более эффективном поглощении данными структурами по сравнению с чистым БИНОЛОм. Это приводит также и к увеличению эффективности флуоресценции – более протяжённые дендримерные «ветви» приводят к более высокой интенсивности флуоресценции (Рис. 28).

Указанная особенность дендримерных производных БИНОЛа позволила использовать их в качестве детекторов. Было обнаружено тушение флуоресценции в присутствии даже небольших количеств хиральных аминоспиртов – валинола, лейцинола и фенилаланинола. При этом обнаружена энантиоселективность тушения эмиссии – снижение флуоресценции (*S*)-дендримеров заметно сильнее в присутствии (*S*)-изомеров аминоспиртов. Для (*R*) изомеров наблюдалась подобная картина.

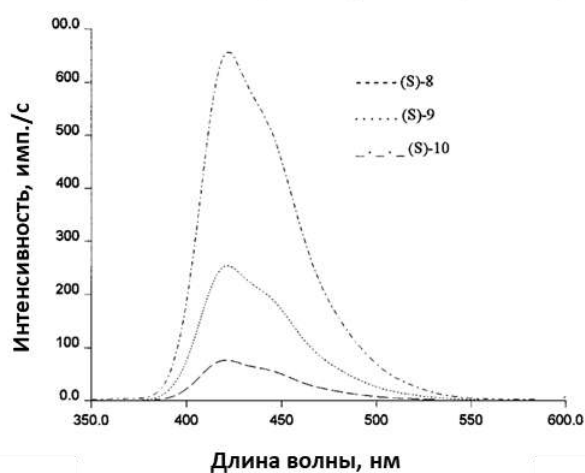
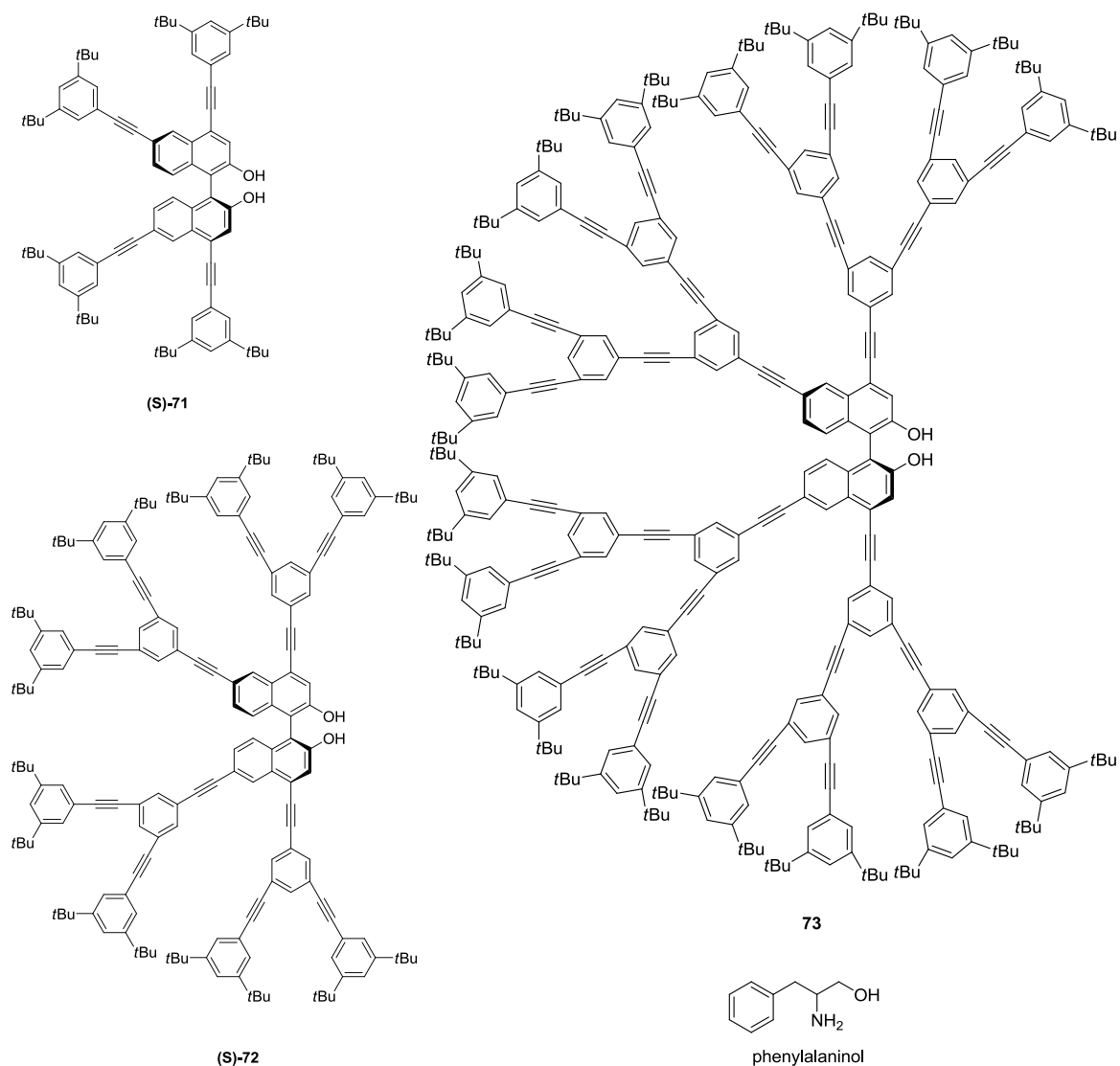


Рис.28. Спектр флуоресценции хиральных дендримеров 71-73 (на спектре 8,9 и 10 соответственно).

Также имеются данные о синтезе дендримерных производных БИНОЛа, боковые заместители которых состоят исключительно из ароматических колец (Рис. 29) [85]. Показано,

что при добавлении 2-амино-1-пропанола к раствору соединения **76** в дихлорметане заметного тушения флуоресценции не происходит. Однако в смеси растворителей дихлорметан-гексан полученные структуры демонстрируют ярко выраженный сенсорный отклик на аминспирт. Стоит отметить, что в данном случае также наблюдается энантиоселективность детектирования – наиболее эффективное тушение флуоресценции наблюдается в случае (*R*)-изомеров исследуемых аминспиртов.

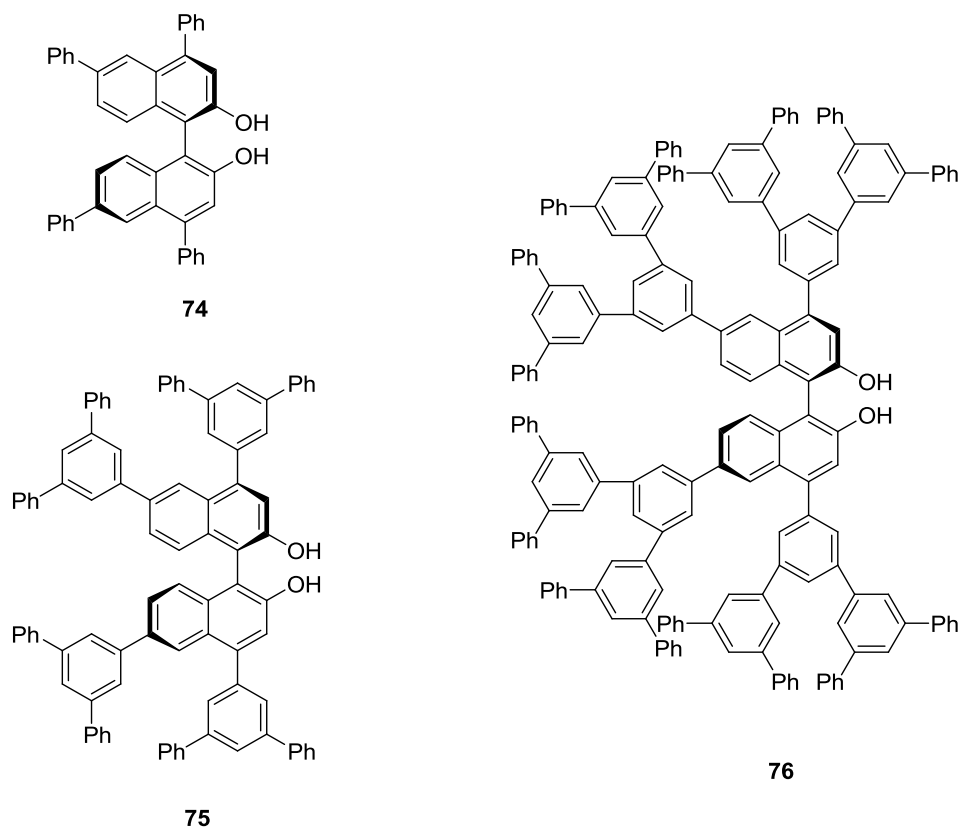


Рис. 29. Хиральные дендримеры на основе фенилена **74-76**.

2.3. Энантиоселективные хемосенсоры на основе БИНОЛа, содержащие макроциклические структурные фрагменты

В настоящее время известен целый ряд синтетических методов, позволяющих получить большое разнообразие макроциклических структур на основе БИНОЛа. В работах [86,87] показано, что введение хиральных диаминов приводит к улучшению сенсорных свойств по отношению к хиральным аминам. При этом вторичные амины и гидроксильные группы, содержащиеся в структуре молекул-детекторов **77-80**, способствуют более эффективному образованию водородных связей с аналитами и тушению флуоресценции по механизму PET (Рис. 30). Стоит отметить высокую энантиоселективность данных сенсоров: при добавлении миндальной кислоты к соединению **77** наблюдалось значительное разгорание флуоресценции в

случае её (*S*)-изомера. Похожие данные для указанного ряда соединений были получены также при использовании в качестве аналитов гексагидроминдальной кислоты и *N*-Вос-защищённого фенилглицина. Установлено, что при комплексообразовании аминогруппы соединений **77-80** находятся в протонированной форме, что способствует подавлению процесса РЕТ и, следовательно, увеличению интенсивности флуоресценции.

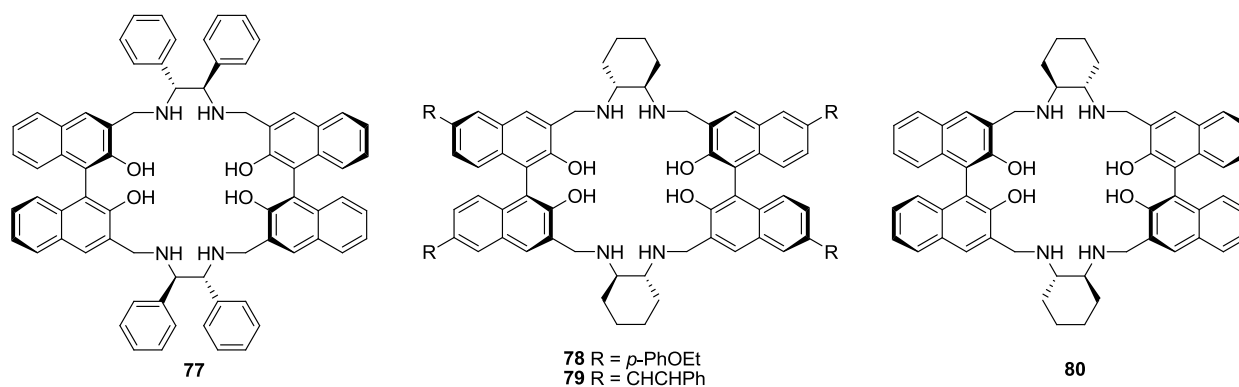


Рис. 30. Макроциклические производные БИНОЛа **77-80**, содержащие хиральные диамины.

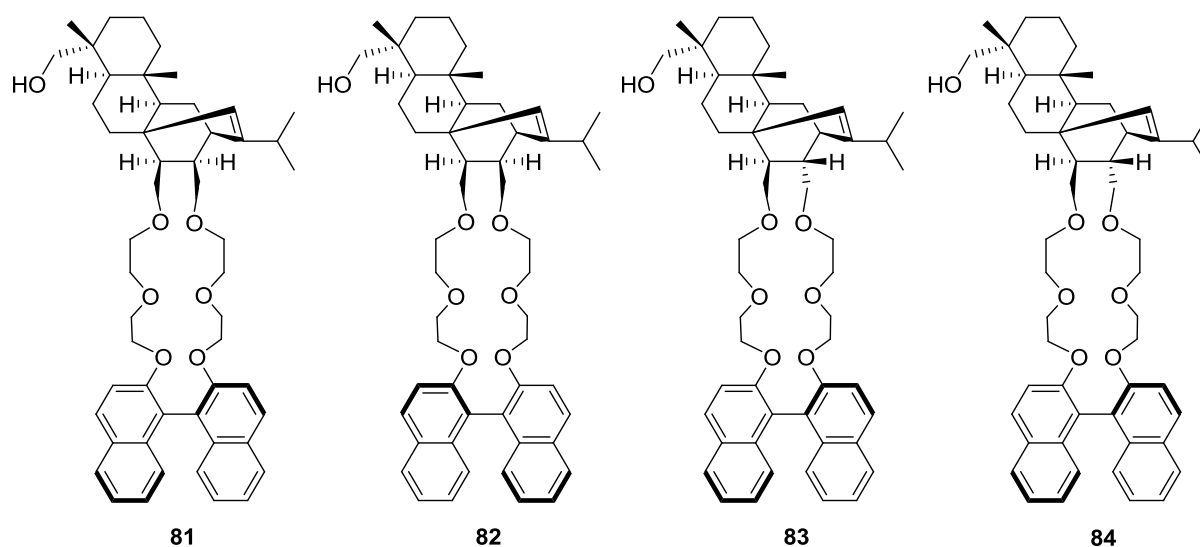
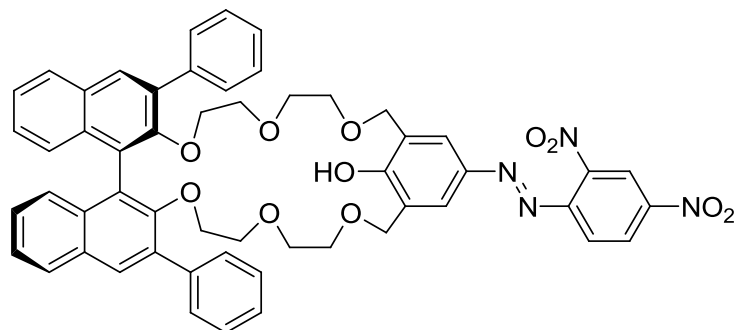


Рис. 31. Макроциклы на основе БИНОЛа **81-84**, содержащие хиральные 22-краун-6 эфиры.

Вовлечение в реакции гидроксильных групп БИНОЛа также может быть использовано для получения макроциклических структур. В работе [88-90] были синтезированы новые хиральные 22-краун-6 эфиры с использованием абиетиновой кислоты (Рис. 31). Наилучшие сенсорные свойства при взаимодействии с энантиомерами 1-(1-нафтил)этиламина показали соединения **81** и **84**.

Интересным примером макроциклического сенсора является соединение **85**, содержащее хиральный БИНОЛ, а также фрагменты краун-эфира и 2,4-динитрофенилазофенола,

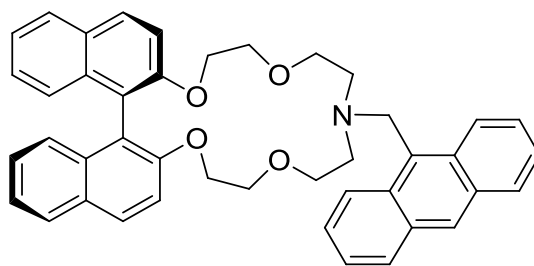
выступающие в качестве участка связывания и сигнальной группы соответственно (Рис. 32) [91]. Установлено, что в присутствии энантимеров фенилаланинола наблюдается изменение положения максимума поглощения. Образующиеся комплексы имеют различную окраску: розовую в случае (*R*)-изомера и синюю в присутствии (*S*)-изомера [92].



85

Рис. 32. Структура хирального сенсора на основе БИНОЛа **85**.

В работе [93] сообщается о синтезе макроциклических производных БИНОЛа, содержащих фрагменты азакраун-эфира и антрацена; последний выступает в роли более мощной флуорофорной группы. Соединение **86** демонстрирует хороший сенсорный отклик на перхлорат 2-фенилглицинола, обеспечивая энантиоселективное разгорание флуоресценции в случае (*R*)-изомера. Помимо этого, флуоресценция данного соединения существенно меняется в присутствии катионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Hg^{2+} . Это позволяет рассматривать полученный сенсор в качестве селективного детектора ионов металлов.



86

Рис. 33. Макроциклическое производное БИНОЛа **86**, содержащая фрагмент азакраун-эфира и антрацена.

Также известен пример получения макроциклических производных БИНОЛа с имидазолом [94]. Исследование комплексообразования между данными молекулами и рядом аминокислот в водной среде показало, что ключевую роль играет водородная связь, в образовании которой участвует атом водорода при атоме С-2 имидазольного кольца (Рис. 34). Показано, что хемосенсор на основе соединения **87** демонстрирует высокую энантиоселективность по отношению к *D*-изомеру триптофана.

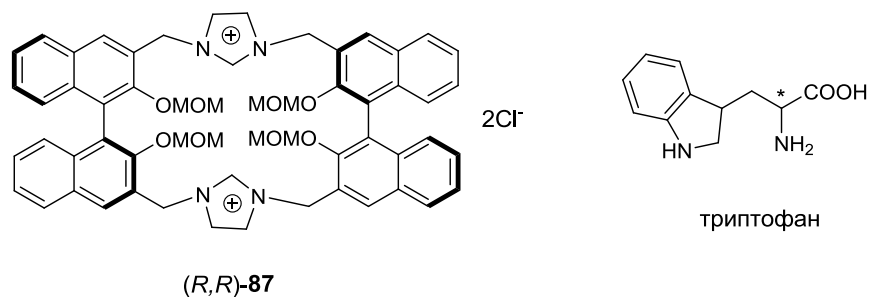


Рис. 34. БИНОЛ-имидазолиевый макроцикл (R,R)-87 – сенсор на D-триптофан.

Кроме того, была показана эффективность использования БИНОЛа для получения детекторов, содержащих фрагменты каликсаренов. В частности, в работе [95] синтезирован хиральный каликс[4]пиррол с привитым к нему БИНОЛом **88** (Схема 18). Показано, что данный макроцикл образует более устойчивые комплексы с (*S*)-изомером фенилбутирата по сравнению с (*R*)-изомером.

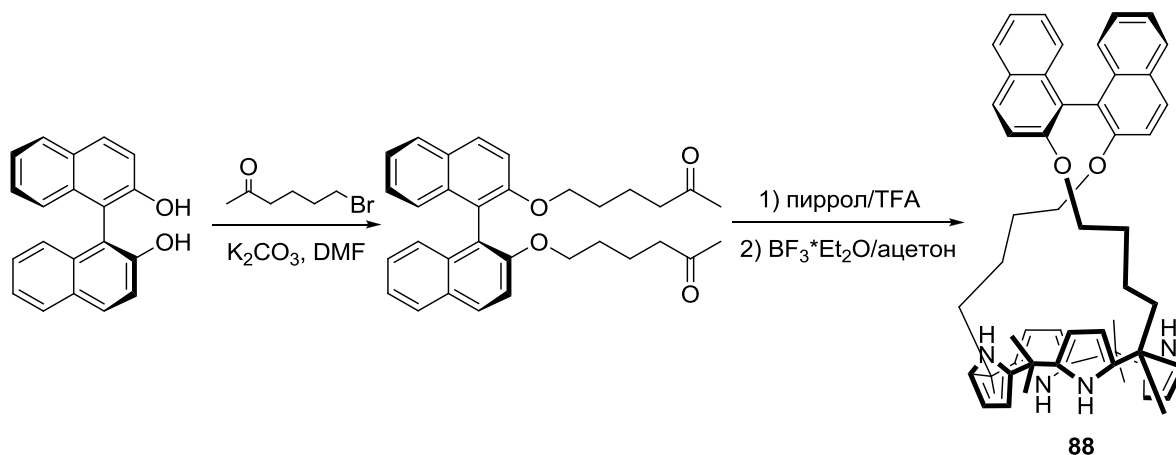


Схема 18.

Использование БИНОЛа позволяет создавать и более сложные макроциклические структуры. В литературе описан пример получения макроцикла **89**. Для его синтеза производное БИНОЛа вводилось в реакцию с карбонильным комплексом рения $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, при этом наблюдалась самосборка супрамолекулярных структур за счёт координации атомов азота с металлом (Рис. 35). Полученный таким образом макроцикл характеризуется наличием четырёх атомов рения в структуре цепи [96]. В спектре флуоресценции данного соединения наблюдаются два максимума при 412 и 536 нм. Установлено, что сенсор на основе этого макроцикла характеризуется существенным тушением флуоресценции в присутствии (*R*)-изомера 2-амино-1-пропанола.

Были синтезированы хиральные флуоресцентные хемосенсоры, содержащие макроциклы, включающие дополнительный фрагмент БИНОЛа и ряд функциональных групп – доноров водородных связей **90-93** (Рис. 36). Для усиления флуоресценции хемосенсоров в 3,3-положения БИНОЛа вводили ароматические и алкинилароматические фрагменты. Полученные хемосенсоры распознают энантиомеры ряда карбоксилатов, а именно энантиомеры ибупрофена, кетопрофена, 2-фенилпропаноата, миндальной кислоты и фенилаланина. В зависимости от структуры хемосенсора присутствие карбоксилата приводит к разгоранию или тушению флуоресценции. Этот аналитический сигнал можно использовать для определения идентичности анализируемого вещества, включая распознавания его конкретного энантиомера. Проведены количественные эксперименты по анализу энантиомерного избытка хиральных карбоксилатов, при этом ошибка определения не превышает 1.6% [97-99].

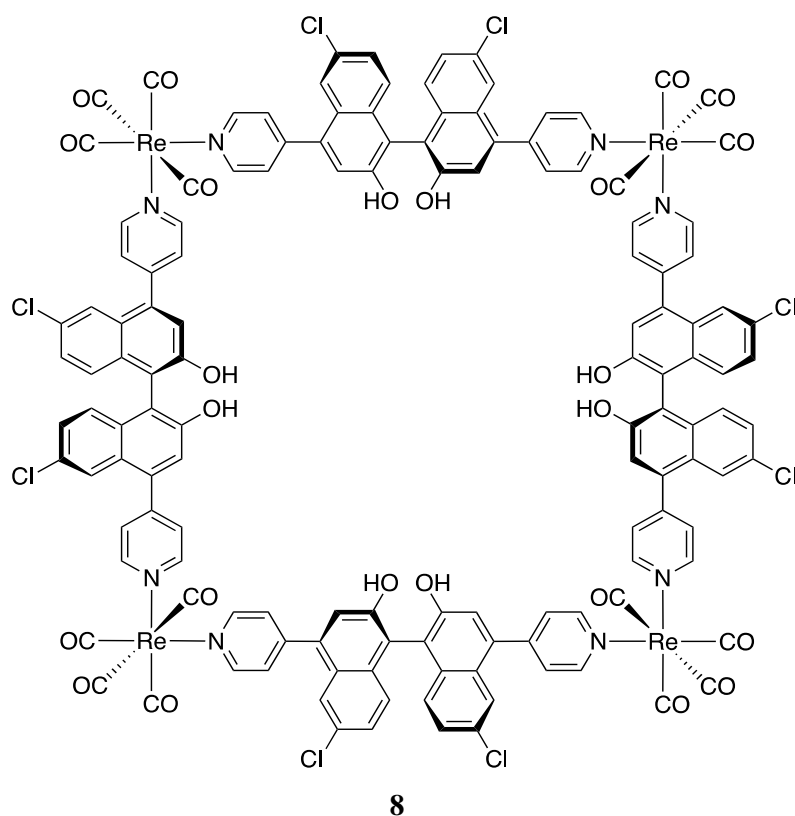


Рис. 35. Хиральное макроциклическое производное БИНОЛа **89**.

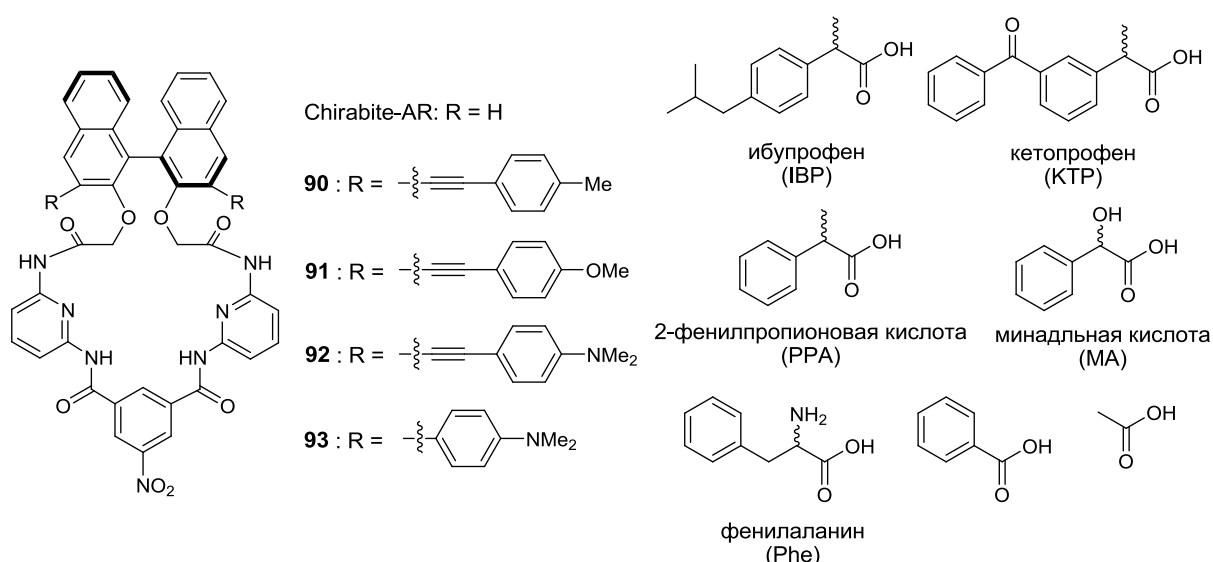


Рис. 36. Структуры сенсоров (**90-93**) (слева) и аналитов (справа), используемые в исследовании.

Были описаны пять новых диазакоронандов на основе (*R*)-БИНОЛа **94-98** (Рис. 37), отличающихся размером макроцикла, гибкостью цепи и количеством акцепторов водородных связей. УФ-титрование в ацетонитриле показало, что все сенсоры дают больший отклик на (*R*)-энантиомер по сравнению с (*S*)-энантиомером гидрохлорида α -фенилэтиламина. Энантиоселективность зависит от количества акцепторов водородной связи, размера и гибкости макрокольца. Кроме того, комплексообразующая способность по отношению к данному аналиту зависит от размера макроцикла и расположения гетероатомов в макроциклическом скелете. Самое эффективное энантиоселективное распознавание наблюдалось в случае 20-членного макроцикла **96**, содержащего шесть акцепторов водородной связи [100].

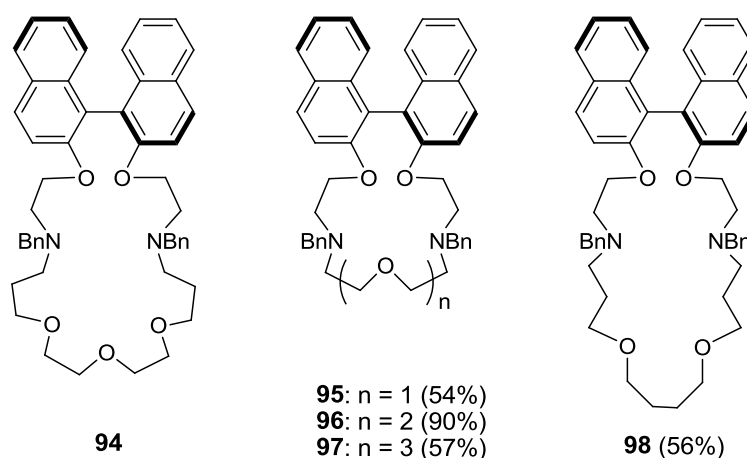


Рис. 37. Диазакоронанды на основе (*R*)-БИНОЛа **94-98**.

2.4 Механизмы взаимодействия детектора на основе БИНОЛа с аналитами

2.4.1 Образование водородных связей

В литературе существует немало работ, более глубоко изучающих механизмы взаимодействия энантиоселективных флуоресцентных детекторов с аналитами. Так, соединение (*S*)-**99**, содержащее каликс[4]арен и бифенильные группы в своей структуре (Рис. 38), характеризуется энантиоселективным тушением флуоресценции в присутствии аниона *N*-Бок-глутаминовой кислоты [101]. Авторы считают, что жесткость структуры, стерические эффекты рецептора **99** и совместное синергетическое действие множественных водородных связей в комплексообразовании приводят к хорошему энантиоселективному распознаванию энантиомеров глутамат-аниона. Связывающие свойства для анионов исследовали с использованием спектров флуоресценции и ЯМР ^1H .

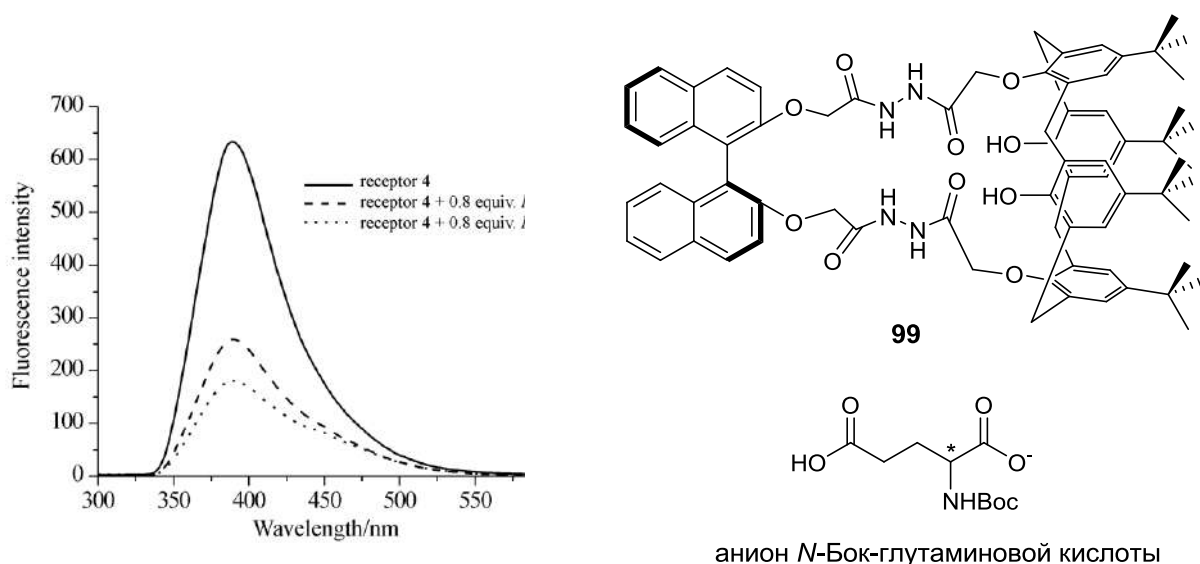


Рис. 38. Спектр флуоресценции детектора **99** (на спектре **4**) в присутствии анионов *N*-Бок-*D*- и *L*-глутамата в ДМСО.

Использование макроциклов, содержащих в своём составе хиральные фрагменты БИНОЛа и диаминов, представляет собой еще одну успешную попытку увеличить энантиоселективность распознавания соединений на основе БИНОЛа. В сообщениях [102-104] сообщается, что макроциклы (*S,R,R,S*)-**77** и (*S,R,R,S*)-**100** могут быть легко получены четырехкомпонентной конденсацией (Рис. 39). Эти макроциклические структуры не только содержат в своем составе большое количество хиральных центров и сайтов связывания, но также обладают макроциклической полостью или карманом для хирального распознавания. Они продемонстрировали высокую энантиоселективность распознавания миндальной и гексагидроминдальной кислот.

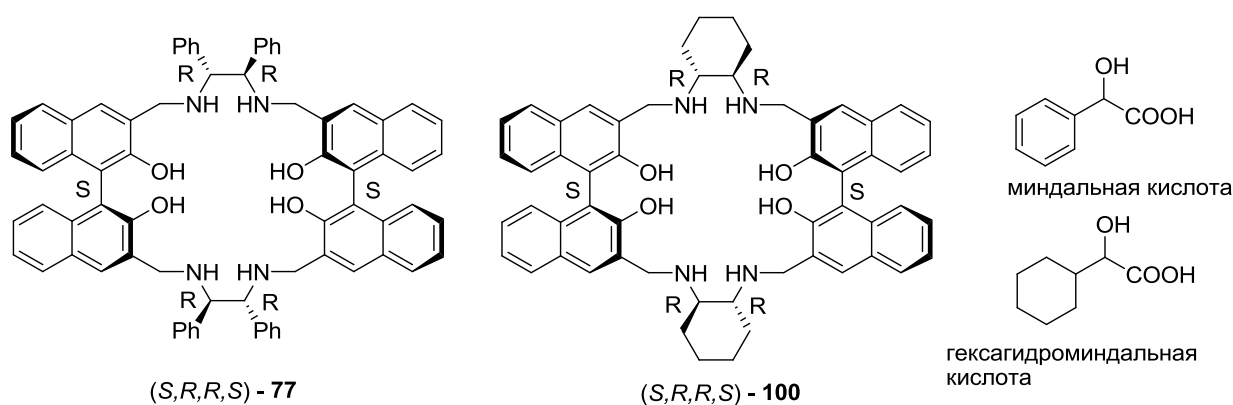


Рис. 39. Макроциклы на основе БИНОЛа **77** и **100** – сенсоры на миндальную и гексагидроминдальную кислоты.

Известно, что краун-эфиры хорошо связывают ионы аммония. В то же время триазин содержит несколько атомов азота в своей структуре, что делает его очень хорошим акцептором водородных связей. Таким образом, путем объединения этих двух структур были получены краун-эфиры БИНОЛа на основе триазина (*R*)-**101** - (*R*)-**103** (Рис. 40). Полученные соединения исследовали с помощью флуоресцентного титрования и спектроскопии ЯМР ^1H . Сенсоры **101-103** демонстрируют превосходную способность к энантиоселективному флуоресцентному распознаванию анионов α -аминокислот, образуя комплексы состава 1:1 с их анионами. Добавление одного энантиомера увеличивает флуоресценцию этих соединений в 5-6 раз, в то время как другой почти не изменяет флуоресценцию [105].

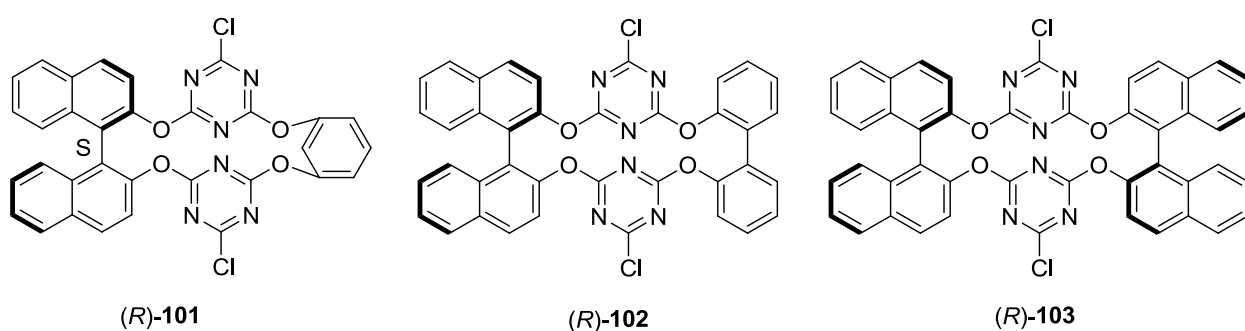


Рис. 40. Детекторы на основе БИНОЛ-триазина (*R*)-**101-103**.

Конденсированный с фураном БИНОЛ (Рис.41) может увеличивать стерические препятствия вдоль 1,1'-оси хиральности и, таким образом, способствует более выраженной способности по хиральной дискриминации энантиомеров аналитов. Такое производное БИНОЛа (*R*)-**104** проявляет энантиоселективность в отношении фенилэтиламина и этилового эфира валина [106].

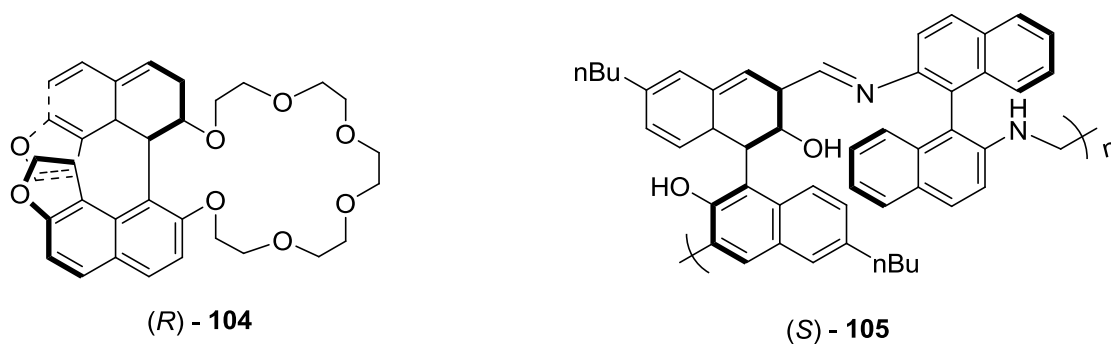


Рис. 41. Конденсированный с фураном БИНОЛ (*R*)-**104** и хиральный БИНОЛ-содержащий полимер (*S*)-**105**.

Хиральные полимеры, состоящие из множества хиральных мономерных фрагментов, могут давать синергетический эффект при взаимодействии нескольких хиральных фрагментов и центров связывания с аналитами. Хиральный полимер (*S*)-**105** (Рис. 41), включающий фрагменты (*S*)-БИНОЛа и (*S*)-2,2-бинафтилдиамина (БИНАМа) в основную цепь полимера, демонстрирует заметное энантиоселективное усиление флуоресценции по отношению к одному из энантиомеров фенилаланинола [107].

2.4.2 Образование ковалентных связей

Ковалентная связь представляет собой гораздо более сильное взаимодействие, чем водородная связь, и на нее должны меньше влиять протонные растворители, такие как спирты и вода. Чтобы использовать образование ковалентной связи при хиральном распознавании, для экспрессного анализа необходимо обеспечить быстрое протекание химических реакций между сенсорами и хиральными субстратами. Эти реакции также необходимы для получения значительных изменений в спектрах флуоресценции.

Фенилборные кислоты обладают уникальной способностью ковалентно связываться с диолами с образованием сложных эфиров борной кислоты. В результате их можно использовать для анализа полигидроксильных субстратов, таких как сахара и винная кислота, в водных растворителях. В 1995 году Джеймс и Шинкай сообщили, что БИНОЛ-борная кислота (*R*)-**106** может энантиоселективно распознавать моносахариды (фруктозу, глюкозу и галактозу) с флуоресцентным откликом, образуя циклический комплекс состава 1:1 (*R*)-**107**, как показано на схеме 19 [108]. Позже разнообразие аналитов было расширено до винной кислоты и ряда сахарных кислот. Было изучено влияние pH раствора на энантиоселективное распознавание с использованием соединения (*R*)-**106**. При pH = 5,6 один энантиомер способствует разгоранию флуоресценции, а другой ее тушит [109].

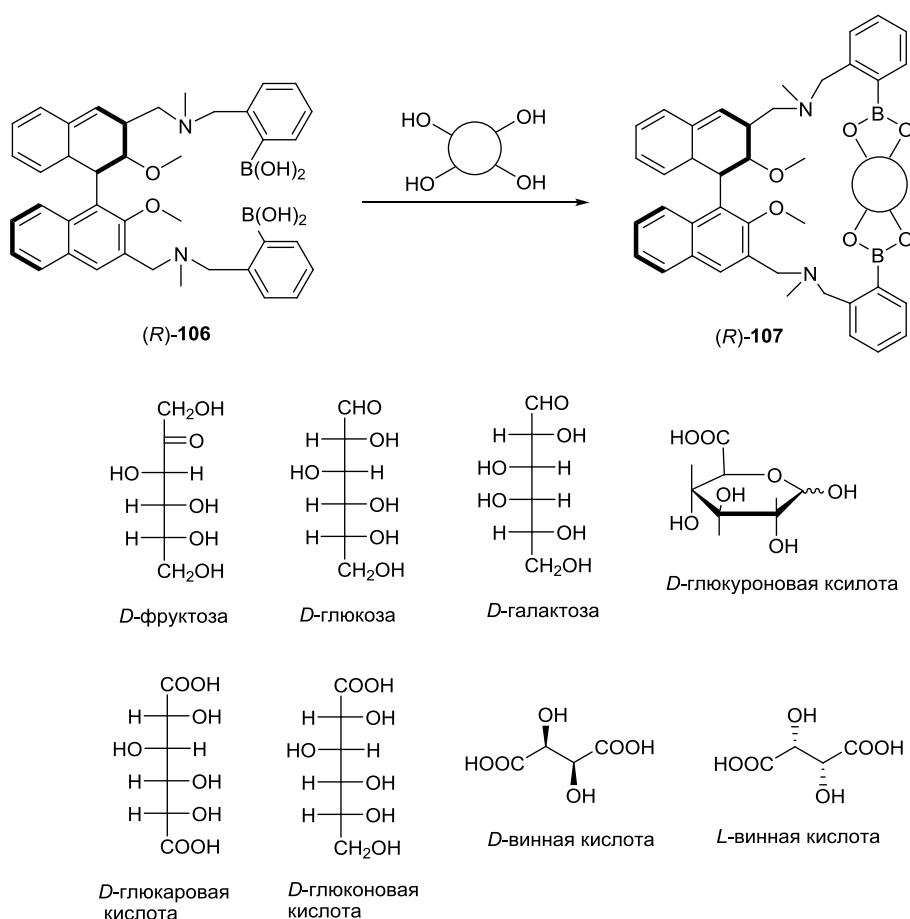


Схема 19.

Перемещение координирующих центров из положений 3,3' (как в детекторе (R)-106) в 6,6'-положения (как в соединении 108) дает более высокие константы связывания и увеличивает энантиоселективность в отношении сахаров (Рис. 42) [110].

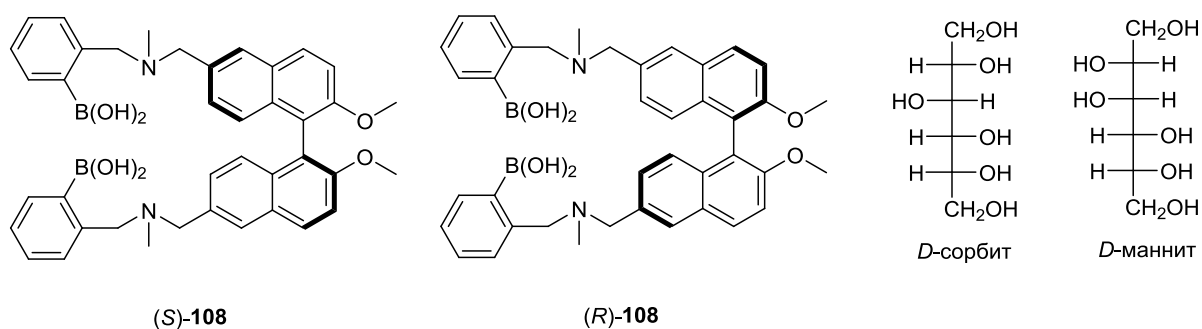


Рис. 42. Детекторы на основе БИНОЛ-содержащих борных кислот (S)- и (R)-123 и их аналиты.

Введение дополнительных хиральных центров, как показано на примере соединений (S,S)-109 и (S,R)-109 (Рис. 43), улучшает селективность по отношению к хиральным аналитам,

таким как винная кислота и сорбит [111]. В результате присоединения фенолборной кислоты к гидроксильной группе БИНОЛа получили соединение (*R*)-**110**, которое характеризуется только умеренной энантиоселективностью по отношению к моносахаридам [112].

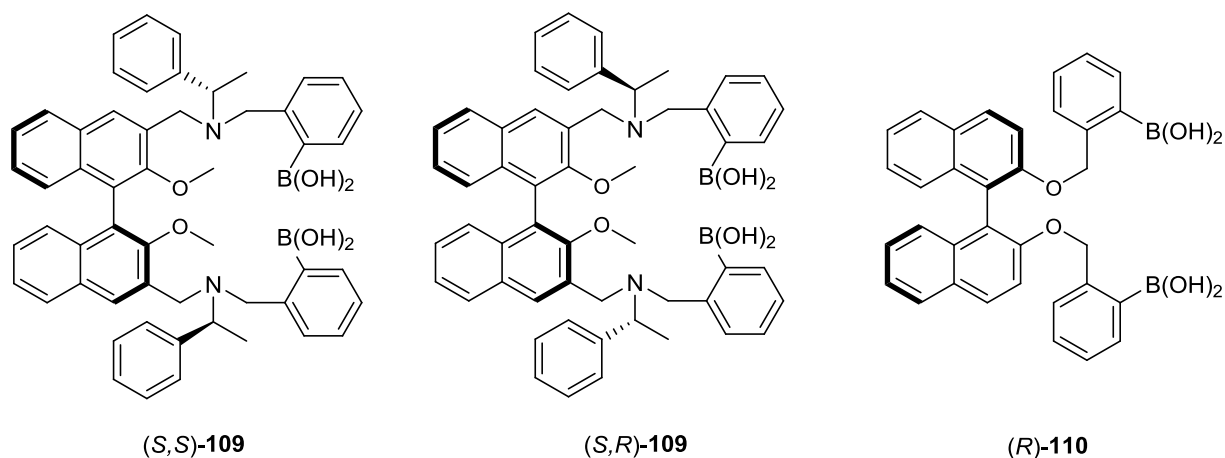


Рис. 43. Структуры сенсоров на основе БИНОЛ-содержащих борных кислот (*S,S*)-**109**, (*S,R*)-**109** и (*R*)-**110**.

2.4.3 Комплексообразование с металлами

Комплексообразование с металлами – еще одно взаимодействие, используемое для хирального распознавания, поскольку координация металлического центра с флуорофорным детектором обычно изменяет его флуоресцентные свойства. Хиральные аналиты могут конкурировать с детектором за координацию с металлическим центром, либо замещая его, либо образуя тройные комплексы, проявляющие своеобразный флуоресцентный отклик.

Комплексообразование с металлами используется для энантиоселективного распознавания свободных аминокислот. Добавление 2 экв Cu(II) полностью тушит флуоресценцию макроцикла (*S,R,R,S*)-**111**, состоящего из двух фрагментов БИНОЛа и двух циклогексилдиаминовых структурных субъединиц (Рис. 44). Этот генерируемый *in situ* комплекс (*S,R,R,S*)-**111***Cu(II) проявляет значительное усиление флуоресценции в присутствии определенных энантиомеров немодифицированных α -аминокислот в протонных растворителях посредством замещения лиганда у катионного центра [113].

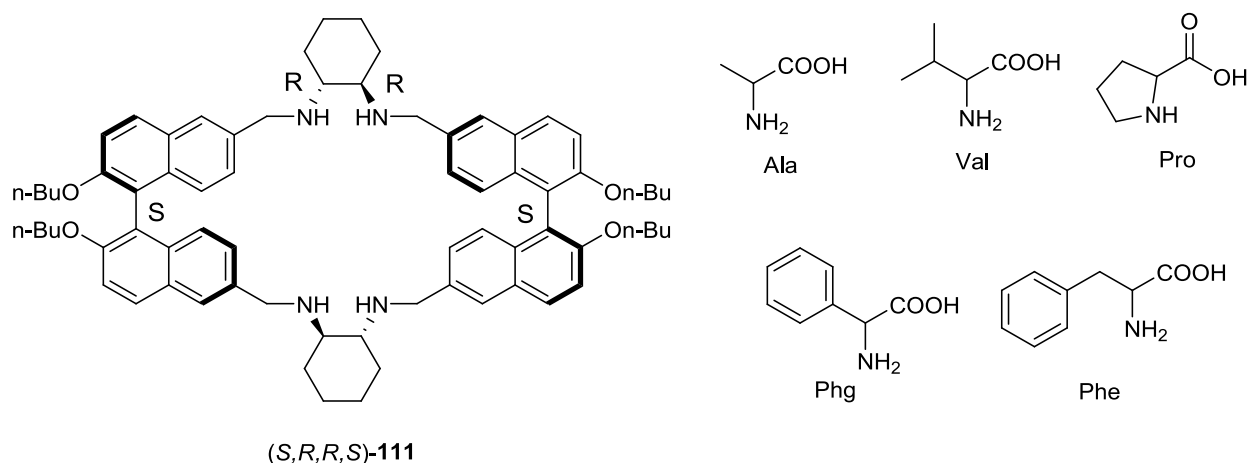


Рис. 44. Макроцикл **(S,R,R,S)-111** и детектируемые α -аминокислоты.

Диальдегид **(R)-112** широко используется в качестве промежуточного соединения для создания различных более сложных производных на основе БИНОЛа (Рис. 45). Это соединение проявляет очень слабую флуоресценцию в метаноле. Недавно было обнаружено, что в присутствии $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ при добавлении обоих энантиомеров *транс*-1,2-диаминоциклогексана флуоресценция многократно усиливается, причем максимумы эмиссии оказываются смещены в красную область более чем на 100 нм по сравнению с незамещенным БИНОЛом.

Кроме того, усиление флуоресценции, вызванное добавлением **(S,S)**-диамина, намного выше, чем усиление флуоресценции в присутствии **(R,R)**-диамина. Различия как в длине волны излучения, так и в интенсивности флуоресценции позволяют осуществить энантиоселективное распознавание аналитов не только с помощью флуориметра, но даже невооруженным глазом. Подобные энантиоселективные флуоресцентные отклики также наблюдаются для других аналитов с аминогруппами, таких как аминоспирты и аминокислоты. Флуоресценция с максимумом при $\lambda > 500$ нм может быть связана с образованием комплексов иминов с катионами $\text{Zn}(\text{II})$, таких как **(R)-113**. $\text{Zn}(\text{II})$ не только катализирует образование иминовых соединений, но также координируется образующимися лигандами, способствуя значительному усилению флуоресцентного отклика [114].

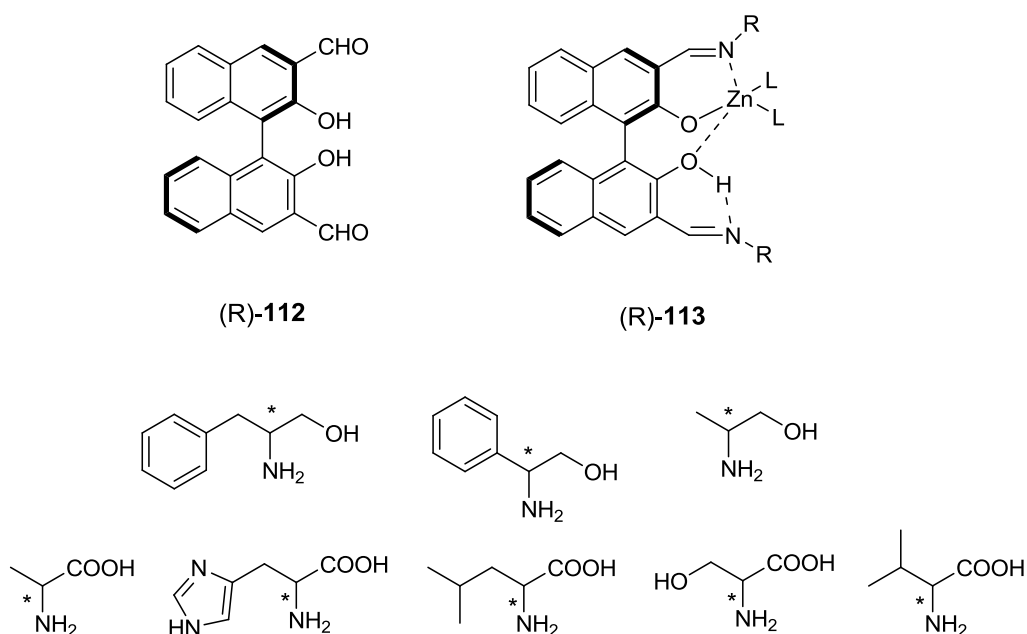


Рис. 45. Диальдегидное производное БИНОЛа (R)-112, цинковый комплекс с его иминовым производным (R)-113 и анализы с аминогруппами.

2.4.4 Электростатическое взаимодействие

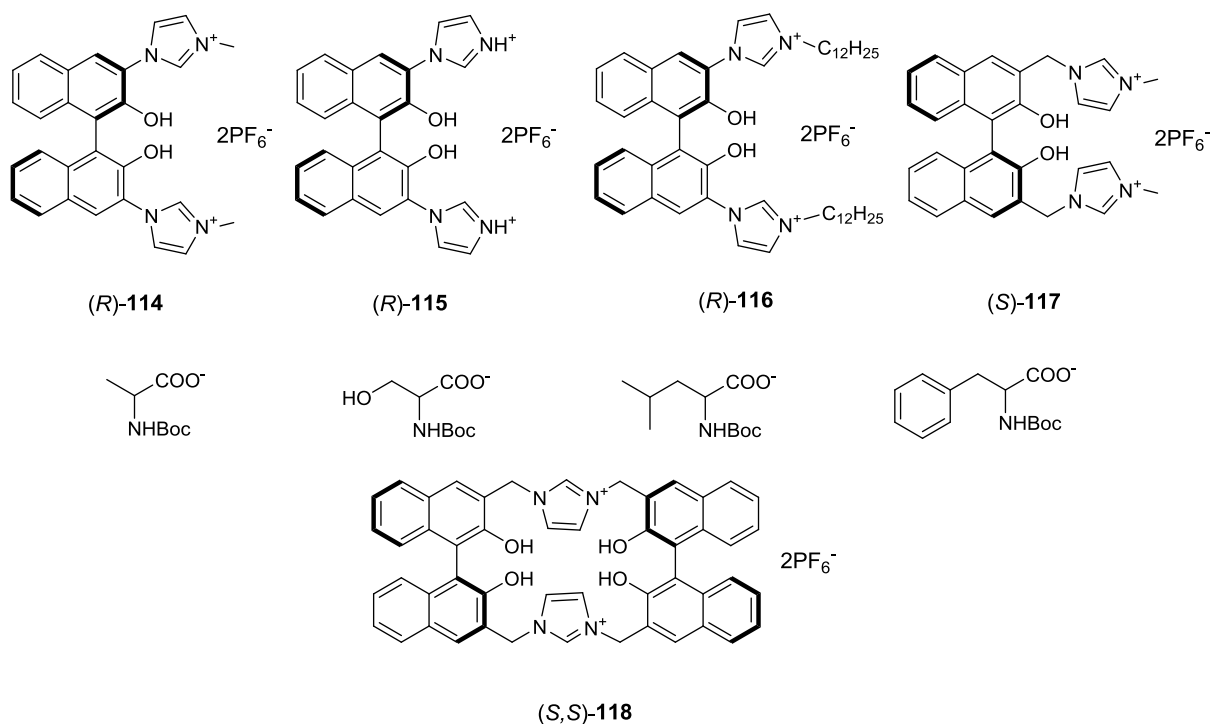


Рис.46. БИНОЛ-имидазолиевые сенсоры 114-117 и серия N-Бок-аминокислот.

Имидазолиевые производные использовались в качестве рецепторов ряда анионов посредством электростатического взаимодействия типа. Для этого БИНОЛ был модифицирован N-метилямидазолиевыми группами с целью хирального распознавания анионов аминокислот.

Соединения (*R*)-114, (*R*)-115, (*R*)-116 и (*S*)-117 с двумя имидазолиевыми группами, находящихся в положениях 3,3' БИНОЛа, демонстрируют энантиоселективное тушение флуоресценции анионов *N*-Вос аминокислот (Рис. 46) [115,116]. Макроцикл (*S,S*)-118, состоящий из двух фрагментов БИНОЛа и двух имидазолиевых групп, обладает высокой селективностью в отношении ионов фтора, а также проявляет умеренную энантиоселективность по отношению к изомерам *N*-Бок-фенилаланина в ацетонитриле [117].

2.5. Использование агрегационно-индуцированной эмиссии (АИЭ) для энантиоселективного детектирования

В 2001 году было обнаружено, что новый класс органических соединений обладает сильной флуоресценцией в твердом агрегатном состоянии, но не излучает в растворе. Это новое явление было впервые названо группой Танга как эмиссия, индуцированная агрегацией (или агрегационно-индуцированная эмиссия, АИЭ (AIE)), а сами молекулы, способные к такому росту эмиссии, получили название AIEgens (Рис. 47) [118]. Данный феномен привлекает к себе пристальное внимание и активно исследуется [119-126] в связи с тем, что агрегация обычных люминофоров приводит к тушению флуоресценции, а индуцирование эмиссии за счет описываемого эффекта предполагает огромный потенциал такого явления для использования в твердотельных эмиттерах и хемо/биосенсорах. До сих пор наиболее популярным объяснением феномена АИЭ является так называемое ограничение внутримолекулярных движений. В соответствии с этим механизмом внутримолекулярные движения, такие как вращение и колебания, которые могут уменьшать энергию системы без излучения в растворе, блокируются в твердом состоянии, при этом отсутствует π - π -стекинг, который может активно тушить флуоресценцию (Рис.48). В результате молекулы могут обладать сильной эмиссией в агрегированном состоянии.

Когда молекулы AIEgen-типа (AIEgens) наделены хиральностью, результирующие флуоресцентные свойства материала обладают новыми функциональными возможностями и лучшими характеристиками. Хиральные AIEgens могут не только детектировать обычные химические соединения и биологические объекты, но также могут эффективно различать и анализировать энантиомеры оптически активных соединений. Особенно важна такая способность в современной фармацевтической и агрохимической промышленности, где не менее 60% лекарственных препаратов и 40% агрохимикатов являются хиральными [127-129], в связи с чем экспрессное и надежное определение энантиомерной чистоты приобретает исключительно важное значение [130-132]. Именно благодаря эффекту агрегации хиральные AIEgens демонстрируют исключительно высокую энантиоселективность и чувствительность

при хиральном распознавании по сравнению с другими типами хиральных флуоресцентных сенсоров [134-138].

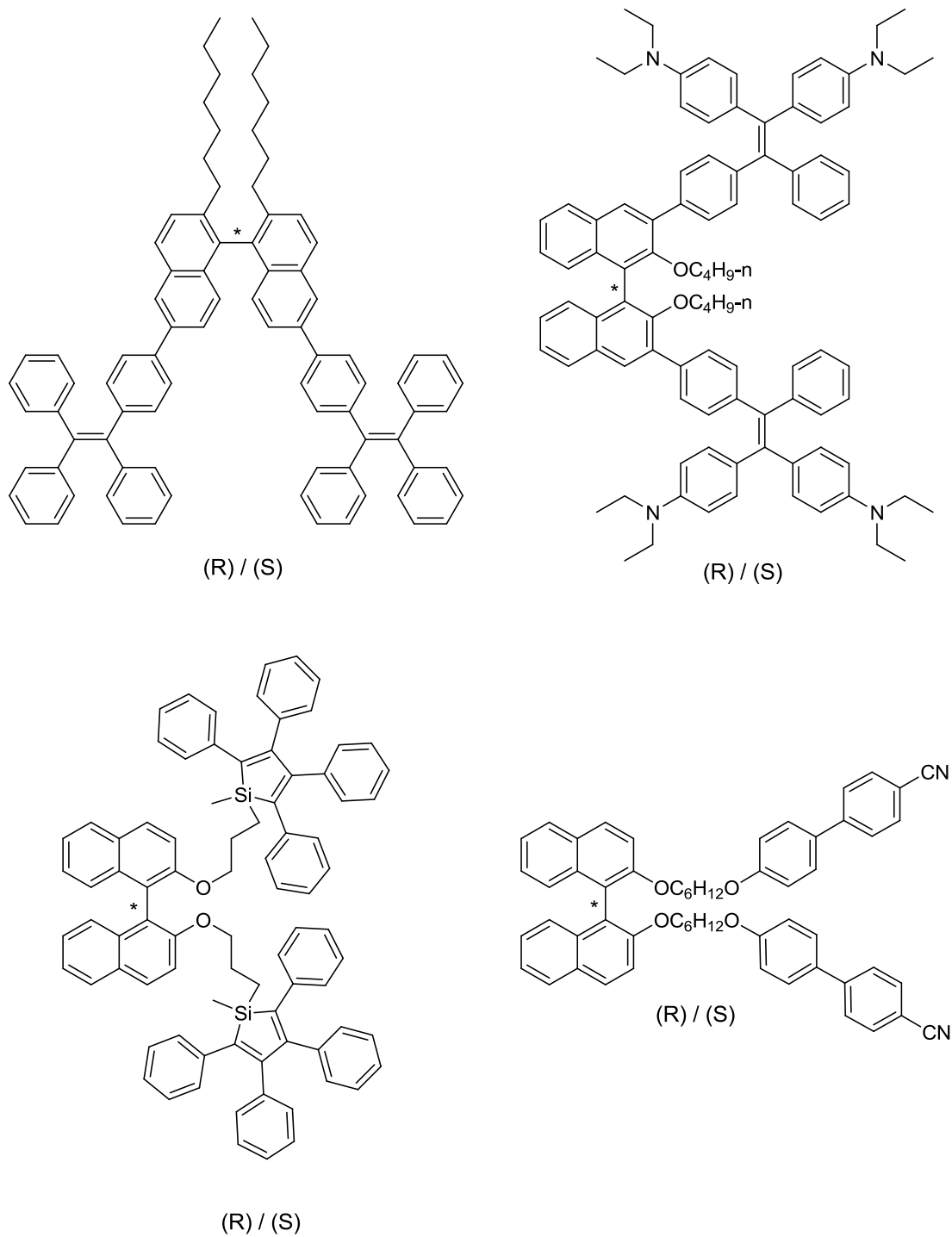


Рис. 47. Мономерные молекулы AIЕgen-типа.

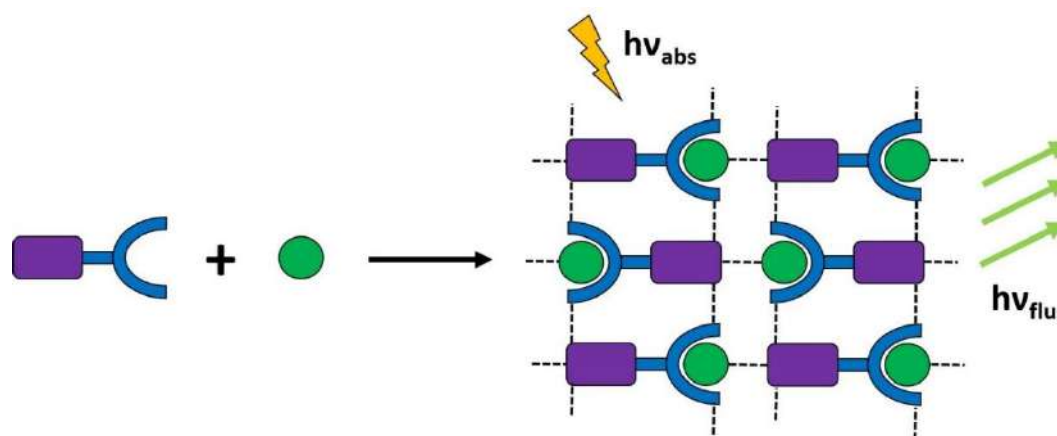


Рис. 48. Механизм возникновения агрегационно-индуцированной эмиссии.

Важной разновидностью метода АИЭ является применение полимерных детекторов такого рода. Так, тетрафенилэтилен может подвергаться конденсации с диальдегидом БИНОЛа с получением хирального ковалентного органического каркаса (COF) **119** [139]. В отличие от линейного полимера, эта разветвлённая система обладает упорядоченной структурой, характеризующейся наличием полостей и каналов, которые можно использовать в качестве соединения-хозяина. COF **119** обладает узким распределением пор по размерам со средней шириной пор 0.81 и 1.1 нм и обладает сильной флуоресценцией из-за эффекта АИЭ. Нано-лист, полученный ультразвуковой обработкой полимера (*R*)-**119**, будучи суспендирован в ацетонитриле, в присутствии α -пинена демонстрирует тушение флуоресценции. Однако, (-)-пинен тушит эмиссию более чем в 3 раза эффективнее, чем изомерный (+)-пинен.

Более того, нано-листы (*R*)-**119** вместе с поливинилиденфторидом (PVDF) могут создавать нановолокна, которые, в свою очередь, могут формировать мембрану (*R*)-**119**-PVDF на подложках из алюминиевой фольги и сохранять большую площадь поверхности и поры. При этом, флуоресценция этой мембраны может тушиться даже парами пинена. Как и в растворе, (-)-пинен тушит флуоресценцию в большей степени, чем (+)-пинен, демонстрируя высокую энантиоселективность (степень тушения отличается почти в 10 раз). Другие хиральные терпены, включая карвон, фенхон, лимонен и терпинен-4-ол, также могут тушить флуоресценцию парами, при этом разница в степени уменьшения интенсивности эмиссии составляет от 1.7 до 9.5 крат (Рис. 49). Хиральные каналы данного COF усиливают хиральную дискриминацию аналитов из-за стерического ограничения в хиральной микросреде.

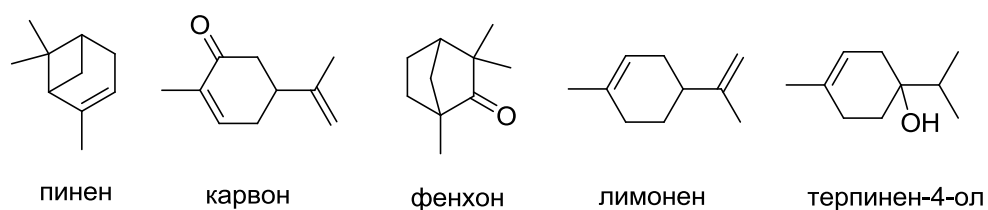
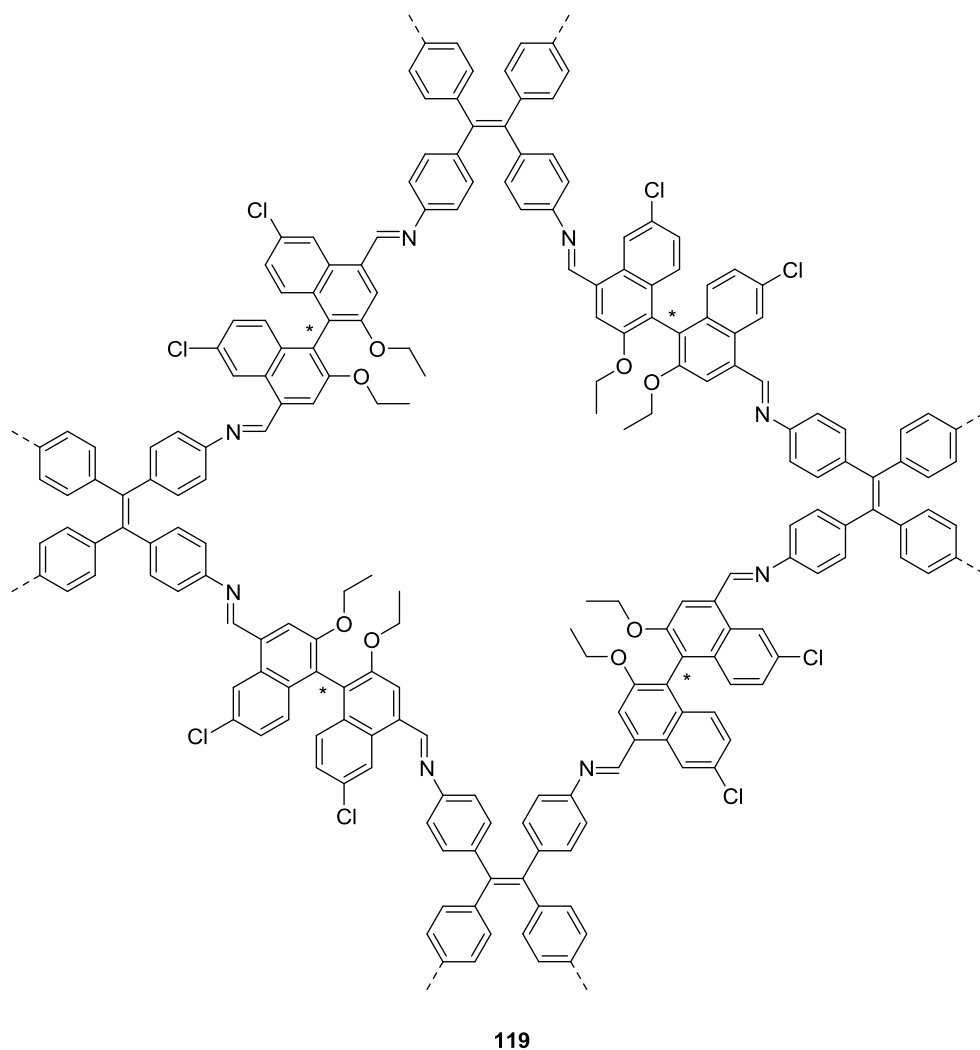


Рис. 49. Разветвлённая система на основе БИНОЛа **119** и серия хиральных терпенов.

Также вызывают интерес полимерные AIEgens с осевой хиральностью. Продукты конденсации тетрафенилэтлена, БИНОЛа и BODIPY **120-122** (Рис. 50) обладают заметной оптической активностью, проявляя свойства кругового дихроизма как в растворах (системы дихлорметан-гексан и ТГФ-вода), так и в твёрдой фазе. [140-142]

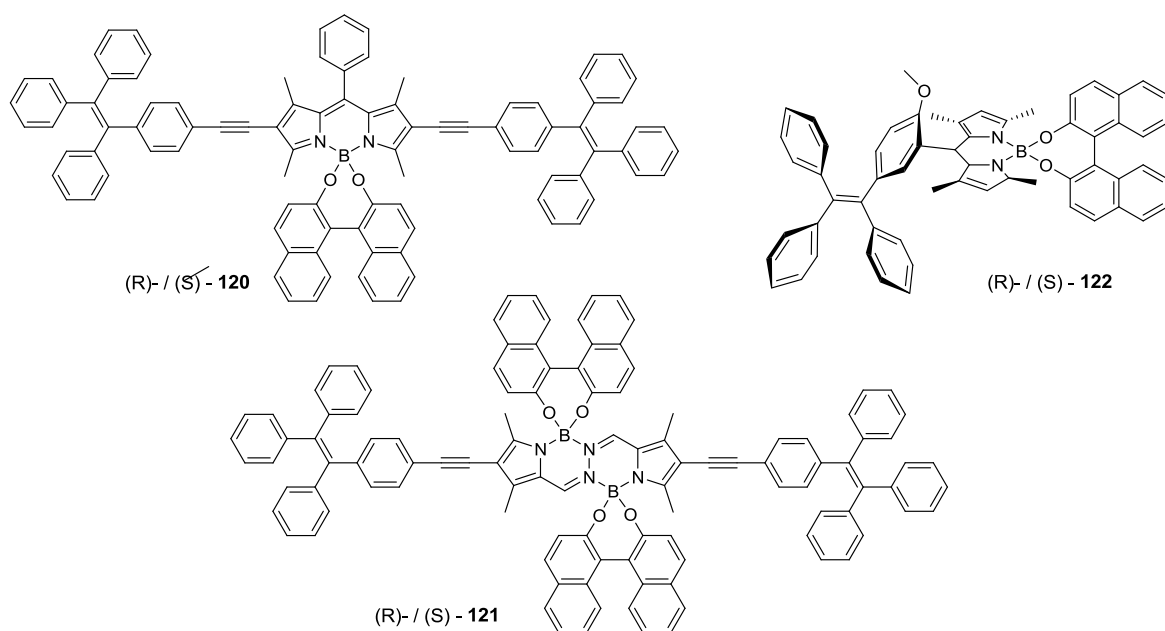


Рис. 50. Полимеры AIEgens **120-122** с осевой хиральностью

Строго говоря, добавление фрагмента БИНОЛа к подходящим флуорофорам является универсальным и эффективным подходом для получения подобных оптически активных систем. Так, Cheng показал, что AIEgen на основе продукта конденсации БИНОЛа и двух фрагментов 1,8-нафталимида **123a** демонстрирует отклик в спектре кругового дихроизма как в чистом ТГФ, так и в водосодержащих растворах. Похожими свойствами обладает БИНОЛ-содержащий AIEgen **124** (Рис. 51). Кроме того, он может быть использован для обнаружения ионов Cu^{2+} [143-147].

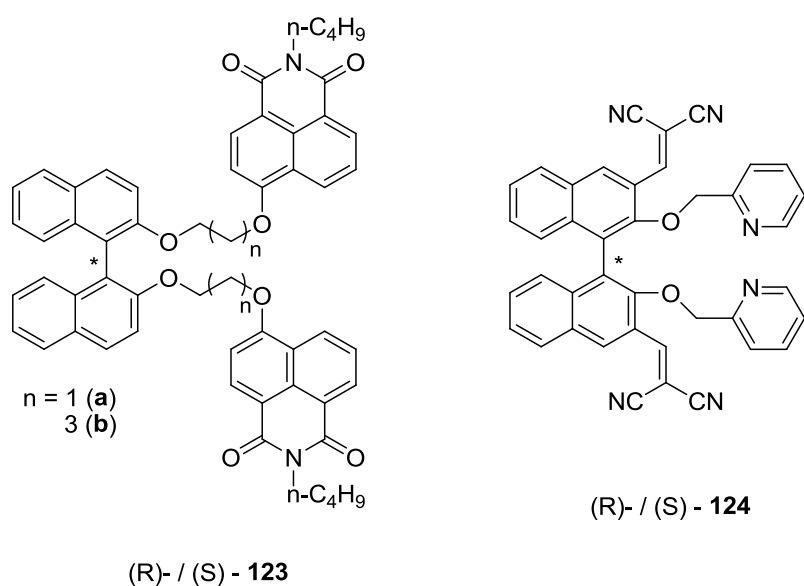


Рис. 51. AIEgen на основе продукта конденсации БИНОЛа **123-124**.

2.6. Энантиоселективные детекторы на основе 2,2'-диамино-1,1'-бинафталина (БИНАМа)

Стоит подчеркнуть, что 2,2'-диамино-1,1'-бинафталин (БИНАМ) проявил себя как флуоресцентный энантиоселективный детектор для определения энантиомеров α -фенилэтиламина [148]. Однако, исследования БИНАМа в качестве потенциального хемосенсора не получили дальнейшего продолжения. В литературе были описаны лишь отдельные случаи его использования в данном качестве.

В работе [149] сообщалось о попытках анализа энантиомеров триптофана незамещённым БИНАМом. Для этого использовали (*R*)- или (*S*)-(-)-1,1'-бинафтил-2,2'-диилгидрофосфаты, иммобилизованные на поверхности нанокристаллического ZnO, в качестве флуоресцентного сенсора.

В 2017 году был синтезирован энантиоселективный детектор на основе (*S*)-2,2'-диамино-1,1'-бинафталина. [150]. Полученное производное **125** было исследовано в качестве энантиоселективного флуоресцентного хемосенсора для определения энантиомеров 1,2-диаминоциклогексана. (Схема 20). При этом для (*R,R*)-1,2-диаминоциклогексана наблюдается существенное разгорание флуоресценции сенсора, а в присутствии (*S,S*)-изомера этого не происходит.

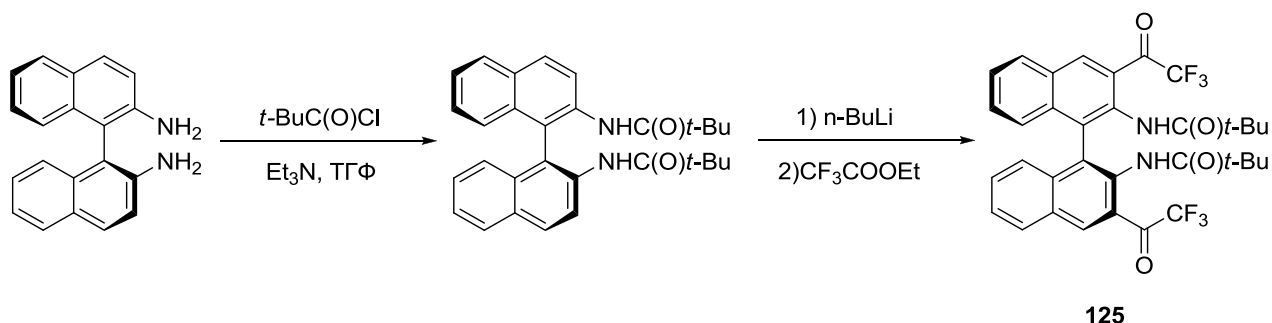


Схема 20.

Представляют интерес полимерные структуры на основе БИНАМа, которые могут использоваться для детектирования малых органических молекул [151]. Полимер **126** (Схема 21) проявляет энантиоселективное разгорание флуоресценции в присутствии (*D*)-аланинола (Рис. 52). При взаимодействии с двумя энантиомерами аланинола раствор полимера в ультрафиолетовом свете может изменять свою окраску.

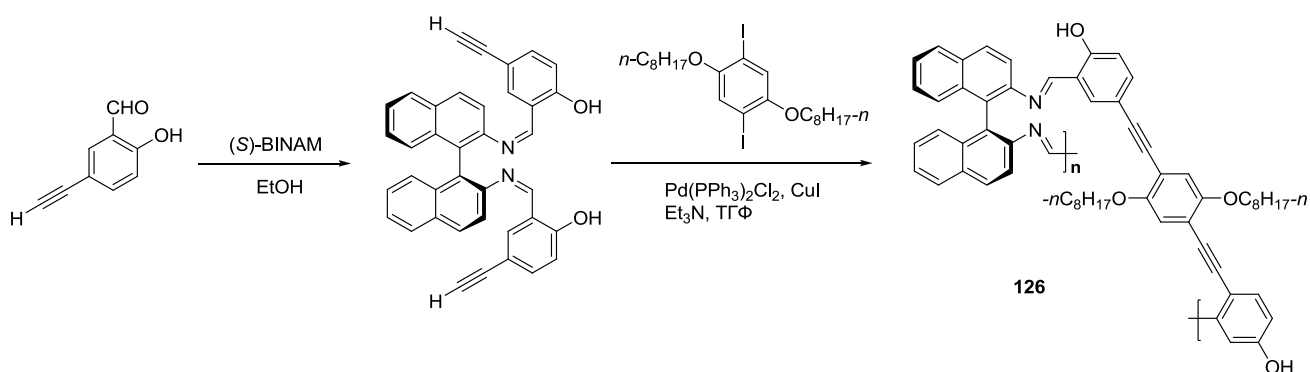


Схема 21.

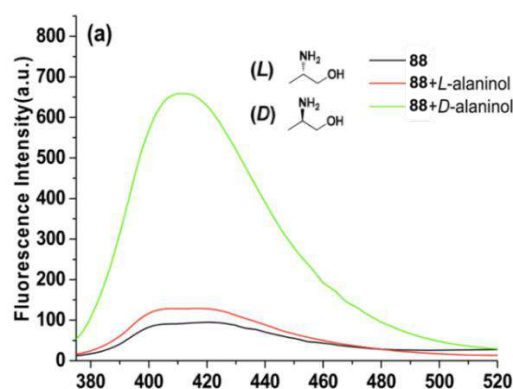


Рис. 52. Спектр флуоресценции соединения **126** (на спектре **88**) в присутствии энантиомеров аланинола.

На основе БИНАМа и БИНОЛа были созданы хиральные полимеры для детектирования фенилаланинола за счёт увеличения интенсивности эмиссии [152]. Так для соединения **127** в присутствии (*D*)-фенилаланинола наблюдается существенное разгорание флуоресценции, тогда как (*L*)-изомер не вызывает заметных изменений. Похожая картина наблюдается и в случае с энантиомерами аланинола, но с меньшей селективностью. Производное **128** даёт флуоресцентный отклик на фенилаланинол, но не энантиоселективно (Рис. 53).

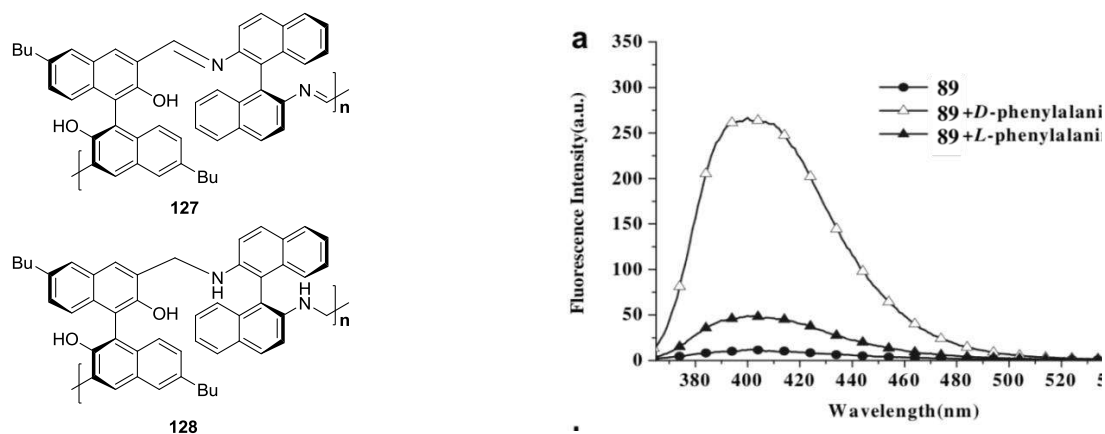


Рис. 53. Спектр флуоресценции соединения **127** (на спектре **89**) в присутствии энантиомеров фенилаланинола.

Предложено использовать хиральные макроциклические соединения, содержащие эндоциклический фрагмент БИНАМа в качестве потенциальных хемосенсоров. В работе 2016 г. [153] исследованы пути образования макроциклов на основе БИНАМа с использованием различных оксидиаминовых и полиаминовых линкеров в условиях палладий-катализируемого аминирования (Схемы 22, 23).

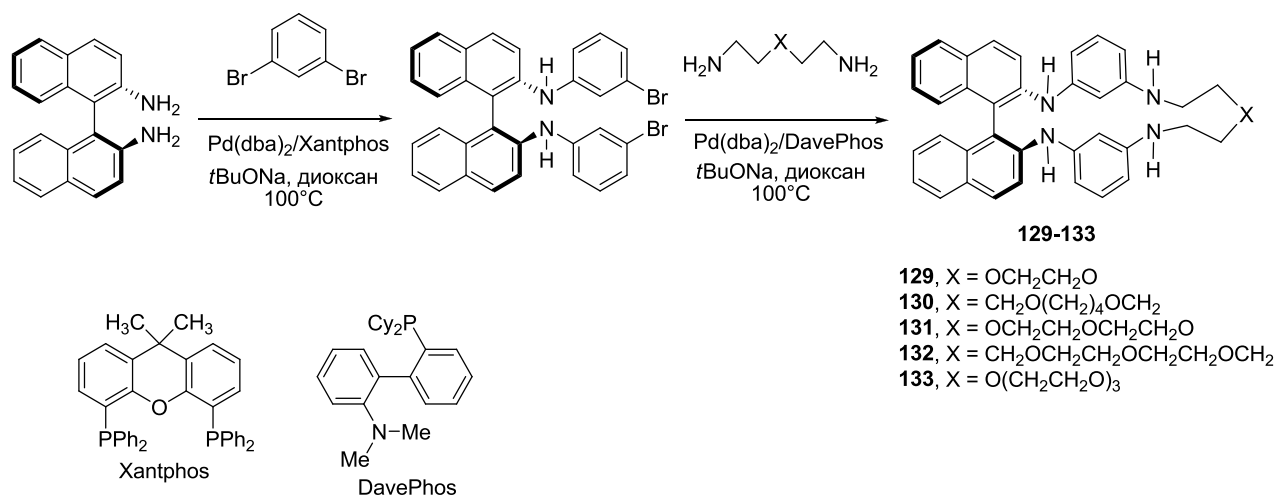


Схема 22.

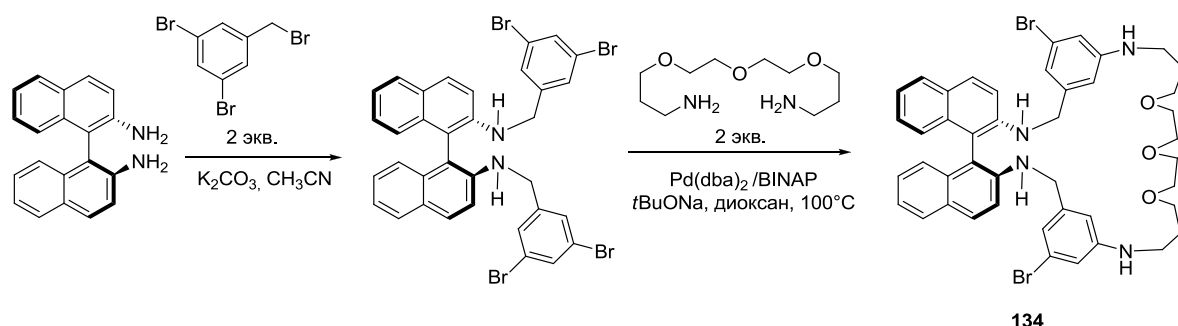


Схема 23.

В 2017 году впервые были синтезированы хиральные БИНАМ-содержащие макроциклы с эндоциклическими 1,8- и 1,5-дизамещенными структурными фрагментами антрахинона (Схема 24). Данные соединения хорошо себя показали в распознавании энантиомеров 2-амино-1,2-дифенилэтанола, лейцинола и 2-амино-1-пропанола за счет того, что заметные изменения флуоресценции наблюдались только в присутствии одного из энантиомеров данных аналитов (Рис.54-55). [154].

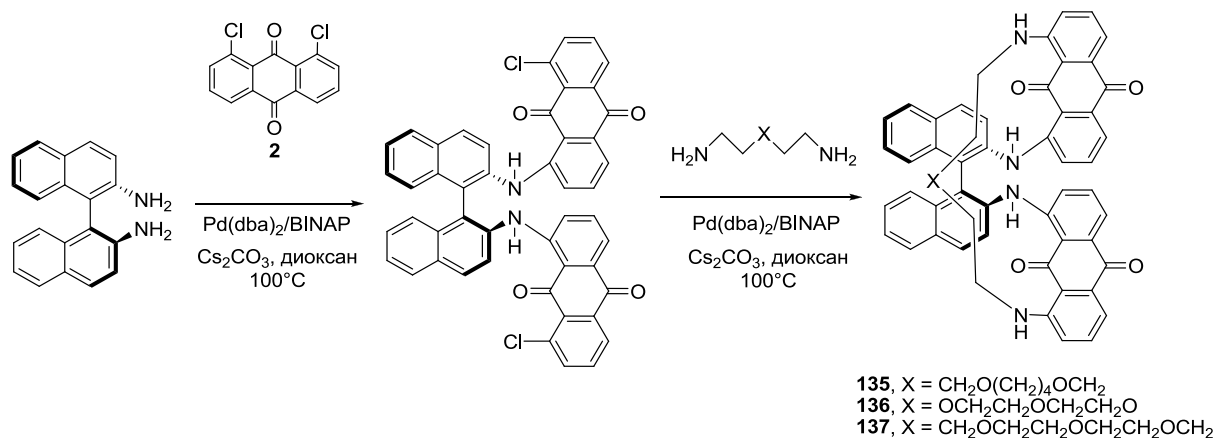


Схема 24.

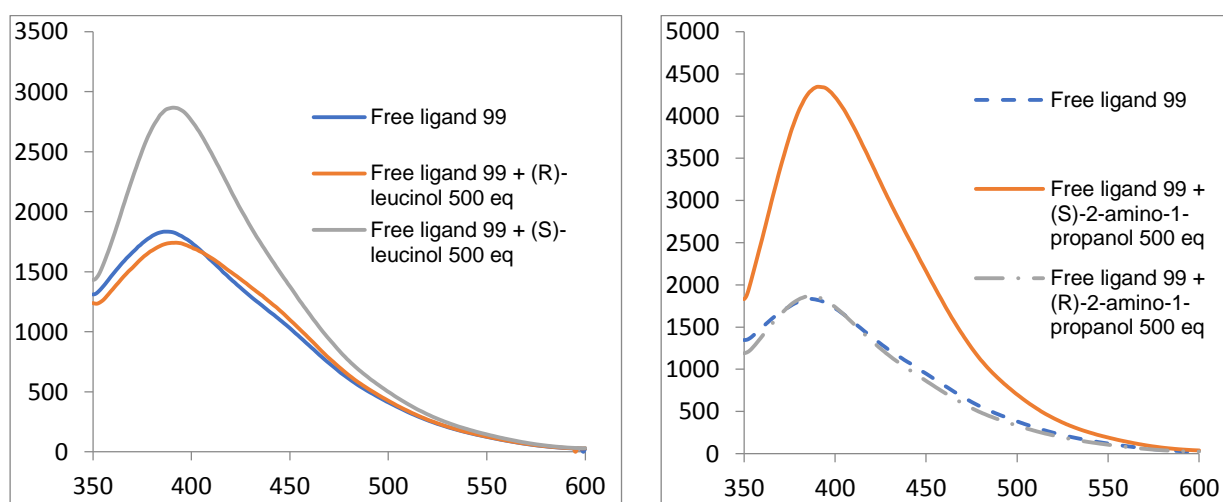


Рис. 54. Спектр флуоресценции соединения **99** в присутствии энантимеров лейцинола и 2-амино-1-пропанола

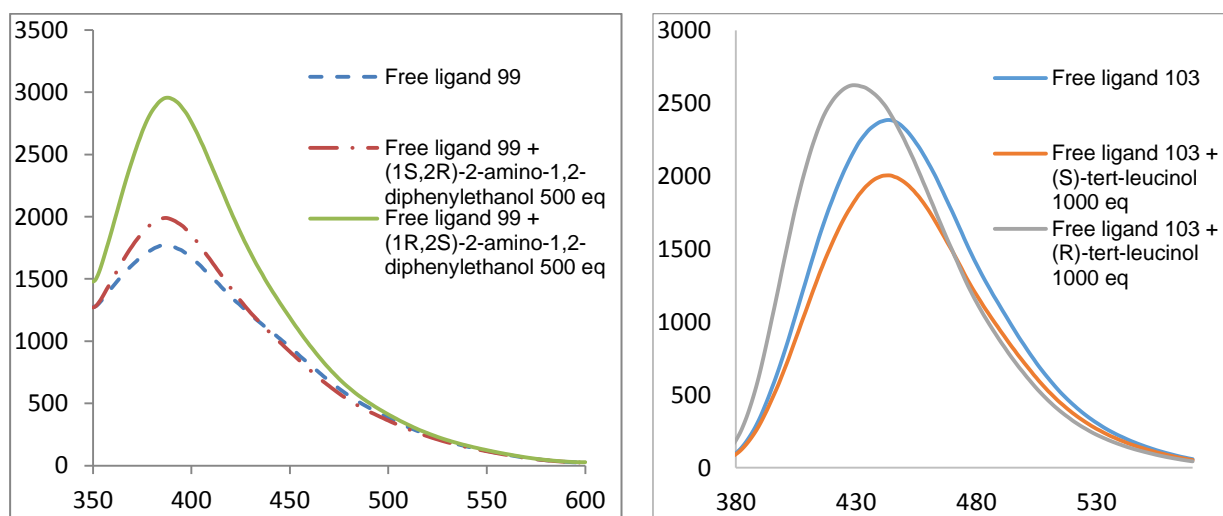


Рис. 55. Спектр флуоресценции соединения **137** (на спектре **99**) в присутствии энантимеров 2-амино-1,2-дифенилэтанола и спектр флуоресценции соединения **141** (на спектре **103**) в присутствии энантимеров *tert*-лейцинола.

Ряд оптически активных макробициклических криптандов был получен путем палладий-катализируемой реакции аминирования между (*S*)-БИНАМом и *N,N'*-бис(бромбензил)производными диазакраун-эфиров [155] и таких тетраазамакроциклов, как циклен и циклам [156]. Была показана зависимость выходов макробициклических продуктов от строения производных диазакраун-эфиров (Схемы 25, 26). Проведено комплексное исследование влияния ряда оптически активных аминоспиртов на спектры флуоресценции полученных соединений. Производное **141** проявило хороший отклик в присутствии энантиомеров *трет*-лейцинола (Рис. 55).

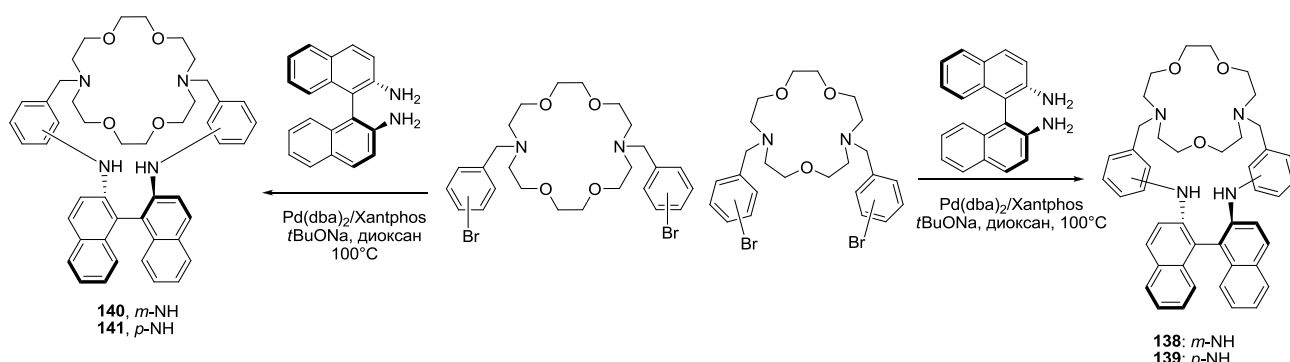


Схема 25.

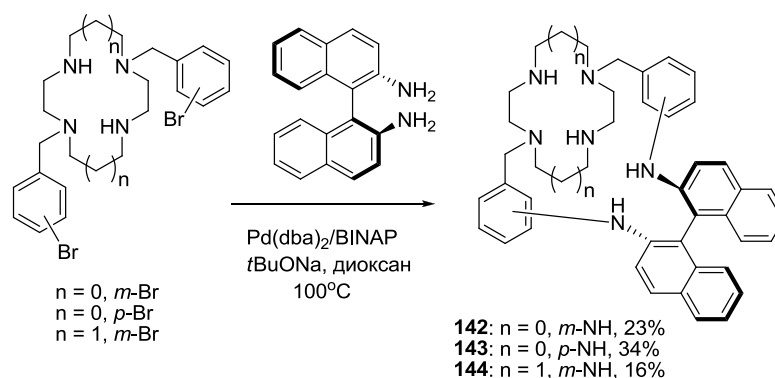


Схема 26.

Таким образом, подробный анализ литературных источников показал, что БИНОЛ и его азотсодержащий аналог БИНАМ могут быть использованы для создания эффективных флуоресцентных энантиоселективных хемосенсоров. В то время как разнообразные детекторы на основе БИНОЛа уже хорошо изучены и разработаны многообразные способы модификации данного структурного фрагмента, этого нельзя сказать о производных БИНАМа. С учетом удобства использования метода палладий-катализируемого аминирования для введения

различных заместителей к атомам азота, который активно используется в лаборатории ЭОС, представляется весьма перспективным разработка синтетических подходов к различным производным БИНАМа данным методом, а также сравнение эффективности получаемых потенциальных флуоресцентных детекторов с другими соединениями, отличающимися по строению, что должно изменять их способность к распознаванию хиральных аналитов.

3. Обсуждение результатов

Как следует из обзора литературы, 1,1'-би-2-нафтол (БИНОЛ) находит широкое применение в синтезе энантиоселективных флуоресцентных детекторов. При этом следует отметить, что подавляющее число реакций модификации БИНОЛа проводится без применения металлокомплексного катализа, который во многих случаях может существенно повысить эффективность синтетических подходов. В то же время в литературе наблюдается отсутствие достаточного количества систематических экспериментальных данных относительно возможностей использования в целях детектирования азотсодержащего аналога БИНОЛа – 2,2'-диамино-1,1'-бинафталина (БИНАМа). В связи с этим в данной работе решается ряд задач, направленных на создание новых энантиоселективных флуоресцентных детекторов на основе БИНАМа. Для этого впервые осуществлён синтез разнообразных хиральных соединений – производных БИНАМа, как содержащих, так и не содержащих макроциклические фрагменты, а также различные дополнительные флуорофорные группы. В качестве основного метода образования С-N связи в данной работе использован метод Pd(0)-катализируемого аминирования, впервые открытый в середине 1990-х гг. независимо Бухвальдом, Хартвигом и Белецкой [157-159] и получивший широкое развитие в исследованиях лаборатории ЭОС Химического факультете МГУ.

В настоящем исследовании все синтезированные соединения можно классифицировать по их структуре следующим образом:

- 1) производные 3,3'-дизамещенного бифенила и 2,7-дизамещенного нафталина, не содержащие макроциклических структурных фрагментов (структурные типы I и II);
- 2) макроциклические производные бифенила и нафталина (структурный тип III);
- 3) производные БИНАМа, не содержащие макроциклических фрагментов (структурный тип IV);
- 4) макроциклы – производные БИНАМа (структурный тип V).

Указанные соединения характеризуются как наличием разнообразных типов хиральных и флуорофорных групп, так и их различным взаимным расположением. Это должно приводить к различиям в эффективности комплексообразования с хиральными аналитами различного строения и, следовательно, к различным сенсорным свойствам. Следует также отметить, что комплексообразованию с аналитами должно способствовать большое число атомов азота и

кислорода, входящее в состав молекул-детекторов. Данные атомы являются центрами связывания как для модельных аминоспиртов, так и для катионов металлов, детектированию которых в работе также уделено соответствующее внимание.

Поскольку Pd(0)-катализируемое аминирование является ключевым синтетическим методом в данной работе, предварительно остановимся на основных моментах каталитического цикла (Рис. 1). В качестве источника нульвалентного палладия широко используется устойчивый и хорошо растворимый в органических растворителях комплекс $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (dba = дибензилиденацетон), при взаимодействии которого с бидентатным дифосфиновым лигандом происходит замещение части лигандов dba на дифосфин.

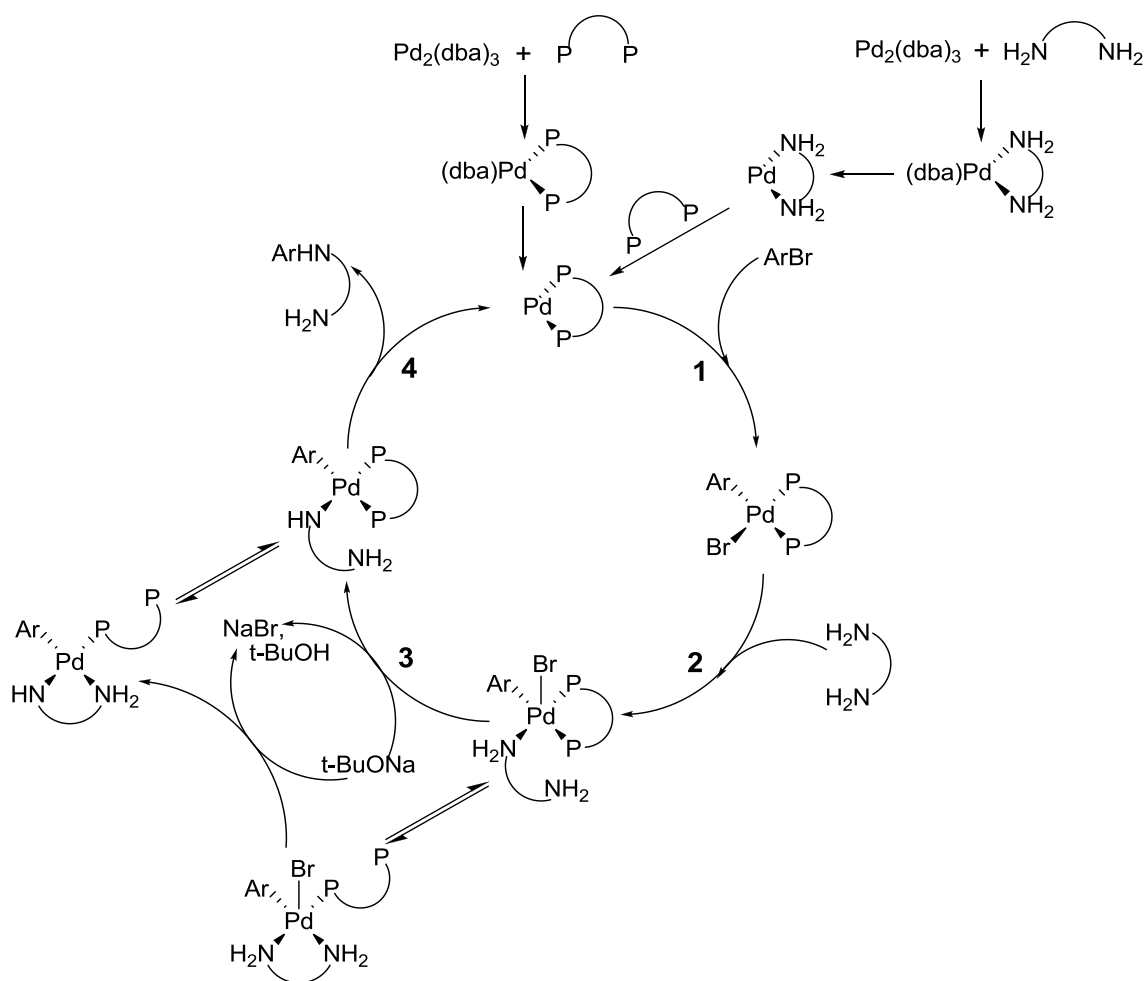


Рис. 1. Каталитический цикл палладий-катализируемого аминирования (вариант с использованием ди- и полиаминов).

Далее этот промежуточный комплекс вступает в окислительное присоединение с арилгалогенидом (стадия 1), на следующем этапе образовавшийся комплекс Pd(II) образует аминовый комплекс с амином или диамином (стадия 2), который превращается в amidный комплекс под воздействием основания (стадия 3). На последней стадии происходит

восстановительное элиминирование с образованием целевого ариламина и регенерацией комплекса нульвалентного палладия. Механизм палладий-катализируемого аминирования был предметом многочисленных исследований [160-165] и до сих пор продолжает активно изучаться. Особое внимание уделяется роли фосфиновых лигандов для того, чтобы максимально расширить круг использующихся аминов и арилгалогенидов в данном каталитическом процессе [166-171].

3.1. Синтез производных 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминонафталина, содержащих в своем составе хиральные и флуоресцентные заместители

На первом этапе исследований для получения потенциальных флуоресцентных хиральных хемосенсеров использовали 3,3'-дибромбифенил (**1**), который синтезировали из коммерчески доступного 2-бромнитробензола в три стадии [172]. Ввиду того, что 3,3'-диаминобифенил, хотя и обладает собственными флуоресцентными свойствами, но максимум его флуоресценции находится в УФ-области, для получения флуоресцентных энантиоселективных детекторов в молекулу вводили не только хиральные, но и флуорофорные заместители. Для этого провели реакцию соединения **1** с хиральным (*S*)-тетрагидрофурфуриламином (**2**) (2 экв.) в каталитической системе Pd(dba)₂/BINAP, которая часто используется для аминирования арилгалогенидов [173] (BINAP = *rac*-2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафталин), в присутствии основания *tert*-бутоксид натрия; реакцию вели в атмосфере аргона при кипячении в диоксане при концентрации соединения **1** 0.1 М (Схема 1). В результате с помощью колоночной хроматографии было выделено бис(тетрагидрофурфуриламиновое) производное **3** с выходом 30%. Здесь и далее все полученные выходы приведены после хроматографической очистки на силикагеле.

Соединение **3** модифицировали в условиях обычного нуклеофильного замещения с 5-(диметиламино)нафталин-1-сульфонилхлоридом (**4**) (далее – дансилхлорид). Данное соединение часто используется для получения флуоресцентных производных аминов. Реакции проводили при комнатной температуре в ацетонитриле с небольшим избытком дансилхлорида (2.2 экв.) и с использованием K₂CO₃ в качестве основания. Таким образом, полученное соединение **5** содержит в себе как хиральные, так и флуорофорные группы; выход данного продукта составил 31%. Также промежуточное соединение **3** модифицировали другим флуорофорным заместителем, проводя реакцию с 4-(бромметил)-7-метоксикумарином (**6**), для этого, в отличие от предыдущей реакции, использовали 2.5 экв. реагента и нагревание при

50°C. В результате было получено кумариновое производное **7**, содержащее две флуорофорные группы, с выходом 92%.

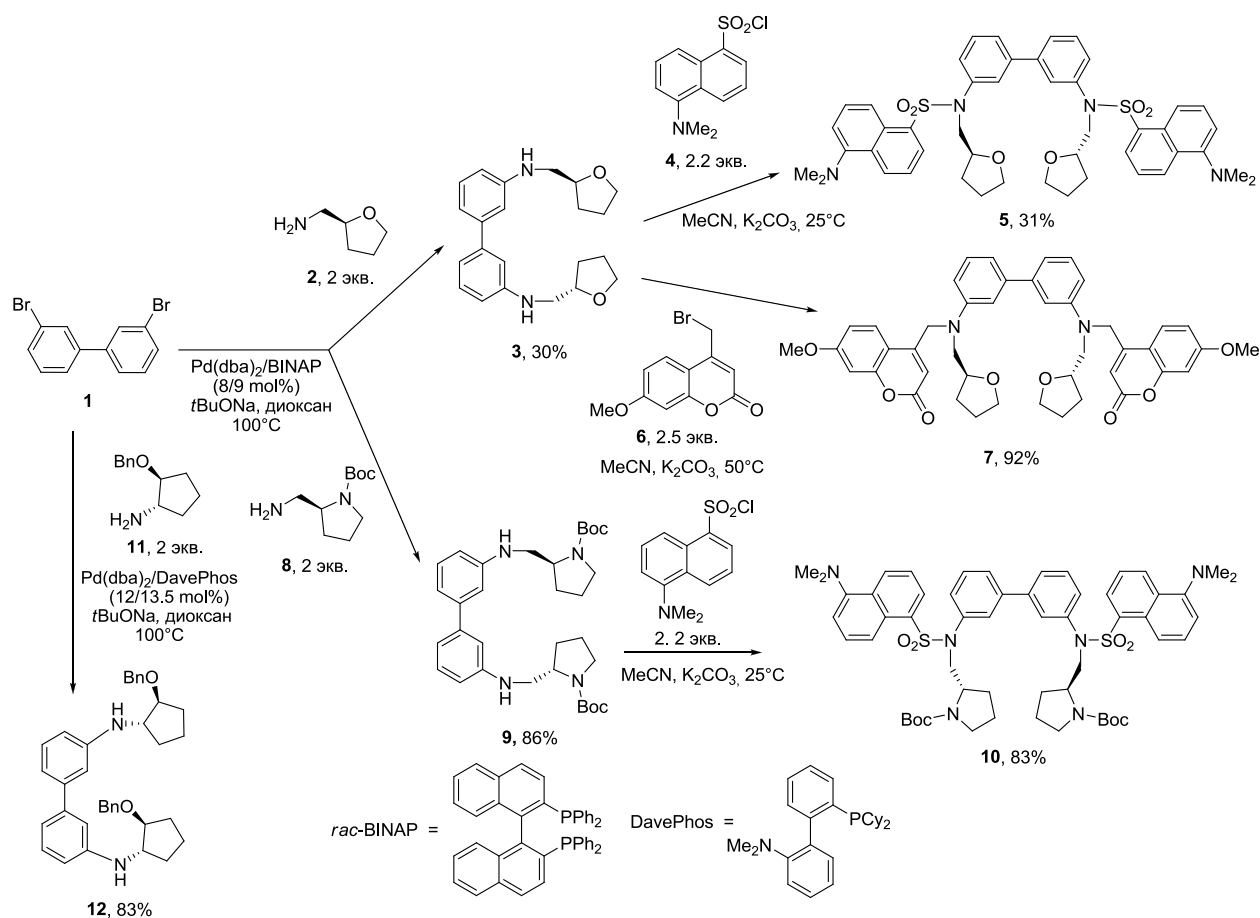


Схема 1.

В реакции каталитического аминирования 3,3'-дибромбифенила (**1**) с (*S*)-*N*-(*трет*-бутоксикарбонил)-2-(метиламино)пирролидином (**8**) было получено хиральное диаминопроизводное **9** с 86% выходом (Схема 1). Следует отметить, что за счёт ограниченного вращения вокруг связи C-N в *N*-(*трет*-бутоксикарбонил)производных в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C наблюдается уширение сигналов и увеличение их числа в связи с образованием нескольких ротамеров полученного соединения. Реакцию с дансилхлоридом проводили в условиях, описанных для предыдущей реакции, с 2.2 экв. реагента, выход целевого продукта **10** составил 83%. Помимо реакций 3,3'-дибромбифенила с (*S*)-тетрагидрофурфуриламином (**2**) и (*S*)-2-(аминометил)-*N*-Бокпирролидином (**8**) был проведен синтез соединения **12**, содержащего два хиральных фрагмента бензилоксициклопентиламина, с выходом в 83%. В данном случае необходимо было использовать другой лиганд – электронодонорный DavePhos (2-диметиламино-2'-(дидицилогексилфосфино)-бифенил) [174], поскольку амин **11** характеризуется

пространственными препятствиями у аминогруппы. Таким образом, получены соединения **3**, **9** и **12**, не содержащие дополнительных флуорофорных групп, и соединения **5**, **7** и **10**, включающие в свой состав дополнительные флуорофорные заместители, представляющие собой потенциальные энантиоселективные флуоресцентные детекторы, относящиеся к структурному типу I. Важно подчеркнуть, что вводимые флуорофорные группы имеют в своем составе атомы кислорода и азота, способные к координации за счет образования водородных связей, что в значительной степени модифицирует не только флуоресцентные, но и комплексообразующие свойства исходных хиральных производных. Это в дальнейшем было подтверждено нами экспериментально.

2,7-Диаминанафталин обладает собственными выраженными флуоресцентными свойствами, соответственно, интерес представляют его производные, содержащие хиральные заместители. Так, была осуществлена модификация 2,7-дибромнафталина (**13**) двумя фрагментами (*S*)-тетрагидрофурфуриламина (**2**) с получением диаминопроизводного нафталина **14** (Схема 2). В данном случае использование лиганда BINAP оказалось неэффективным, кроме того, использование 8 мол% каталитической системы Pd(*dba*)₂/DavePhos было недостаточно для полной конверсии исходного соединения **13**. Однако при повышении количества лиганда до 12 мол% удалось увеличить выход соединения **14** до 71%.

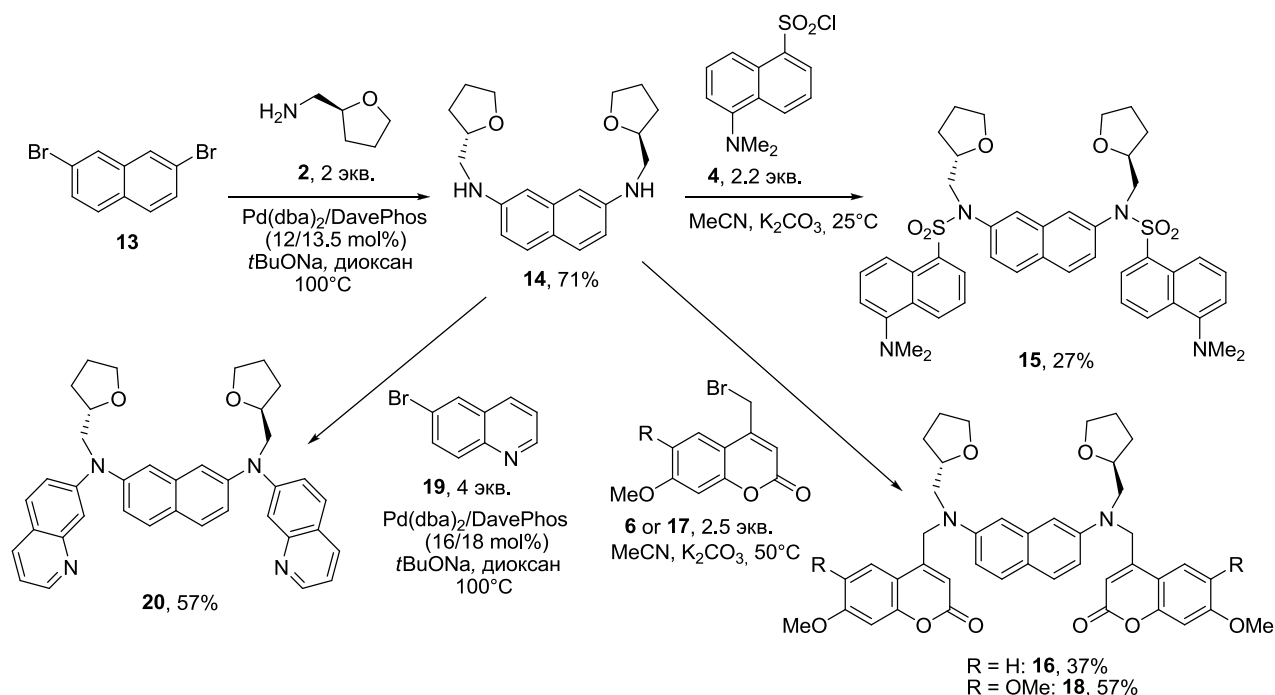


Схема 2.

Полученное соединение **14** модифицировано флуорофорными заместителями (дансиламидом, 7-метокси- и 6,7-диметоксикумарином) в некаталитических условиях, поскольку максимум собственной флуоресценции 2,7-диаминонафталина лежит в УФ-области. Так, введение в реакцию 2.2 экв. дансилхлорида привело к получению соединения **15**; также были проведены реакции с 7-метокси и 6,7-диметоксикумариновыми производными (**6** и **17**), в результате чего удалось выделить дикумариновые производные **16** и **18** с выходами 37% и 57% соответственно. Помимо уже использованных флуорофоров, осуществили реакцию каталитического аминирования с 6-бромхинолином (**19**). Для этого соединение **14** ввели в реакцию с 4 экв. 6-бромхинолина (**19**) в присутствии 16 мол% катализатора. Такое достаточно большое количество катализатора необходимо для более эффективного дигетероарилрования вторичных аминогрупп, которое в обычных условиях протекает медленно и неполно. В результате было получено дихинолиновое производное **20** с выходом 57% (Схема 2). Данный процесс также требует использования лиганда DavePhos.

В целях увеличения разнообразия хиральных азотсодержащих заместителей для возможного более точного управления детектирующей способностью производных 2,7-дизамещенного нафталина проведены реакции 2,7-дибромнафталина (**13**) с рядом других хиральных аминов, такими как (*S*)-*N*-Бок-производным 2-(аминометил)пирролидина (**8**), (1*S*,2*S*)-2-(бензилокси)циклопентанамином (**11**) и (*S*)-*N*-Бок-производным 3-(аминометил)пиперидина (**24**) (Схема 3). Все реакции проводили в присутствии каталитической системы Pd(dba)₂/DavePhos (10-12 мол%), целевые продукты были выделены хроматографически. Интересно, что производное **22** было выделено с 43% выходом, в то время как соединение **23** удалось выделить с выходом 86%, а максимальный выход продукта диаминирования составил 96% в случае соединения **25**. Такая разница в выходах целевых соединений может быть обусловлена различной реакционной способностью производных аминов, что приводит к разному количеству побочных процессов. Стоит отметить, что специально проведенные исследования показали, что введение дополнительных флуорофорных групп в соединение **23**, содержащее два бензилоксициклопентиламиновых фрагмента, невозможно ввиду стерических препятствий у аминогруппы. Таким образом, была синтезирована серия потенциальных флуоресцентных детекторов типа II.

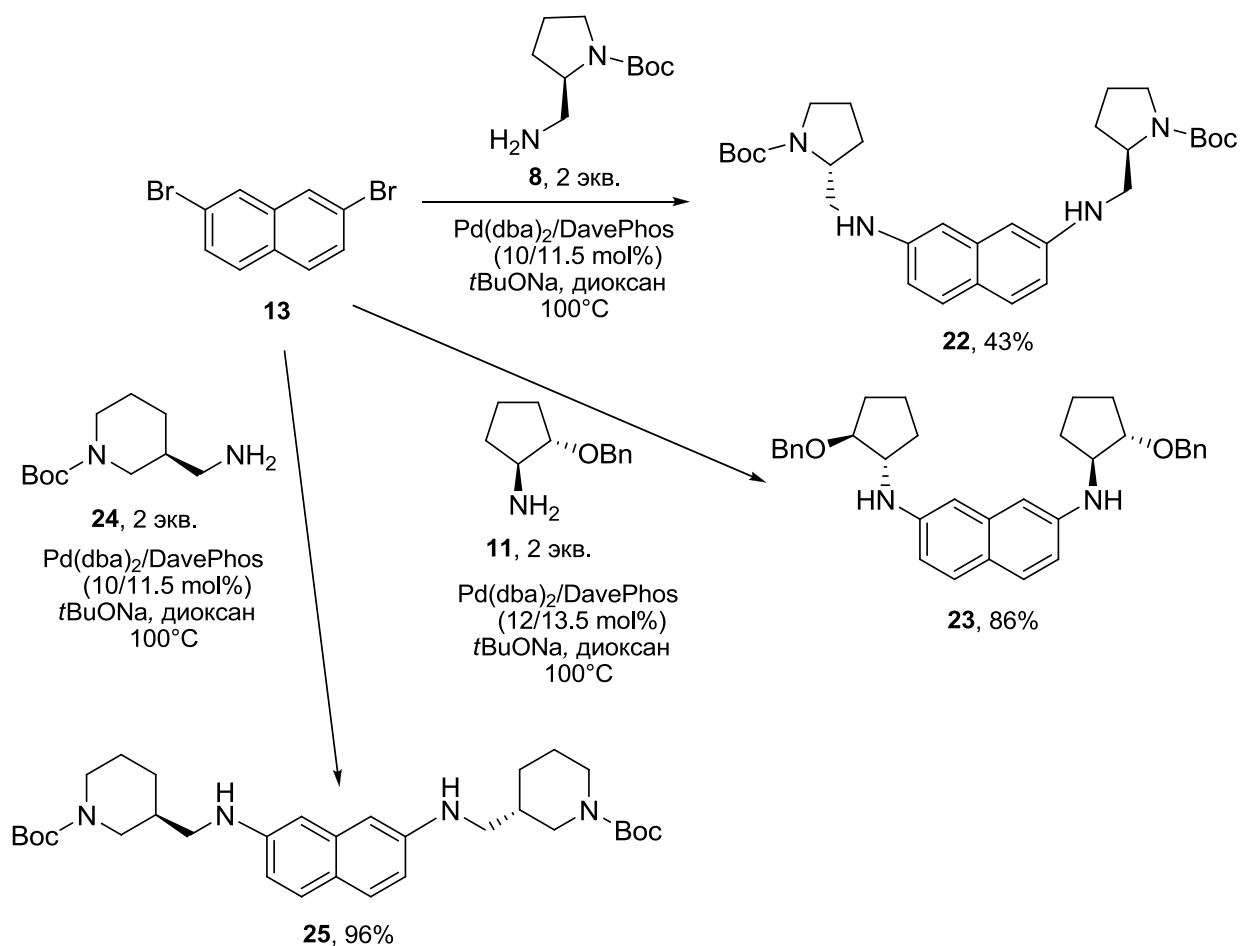
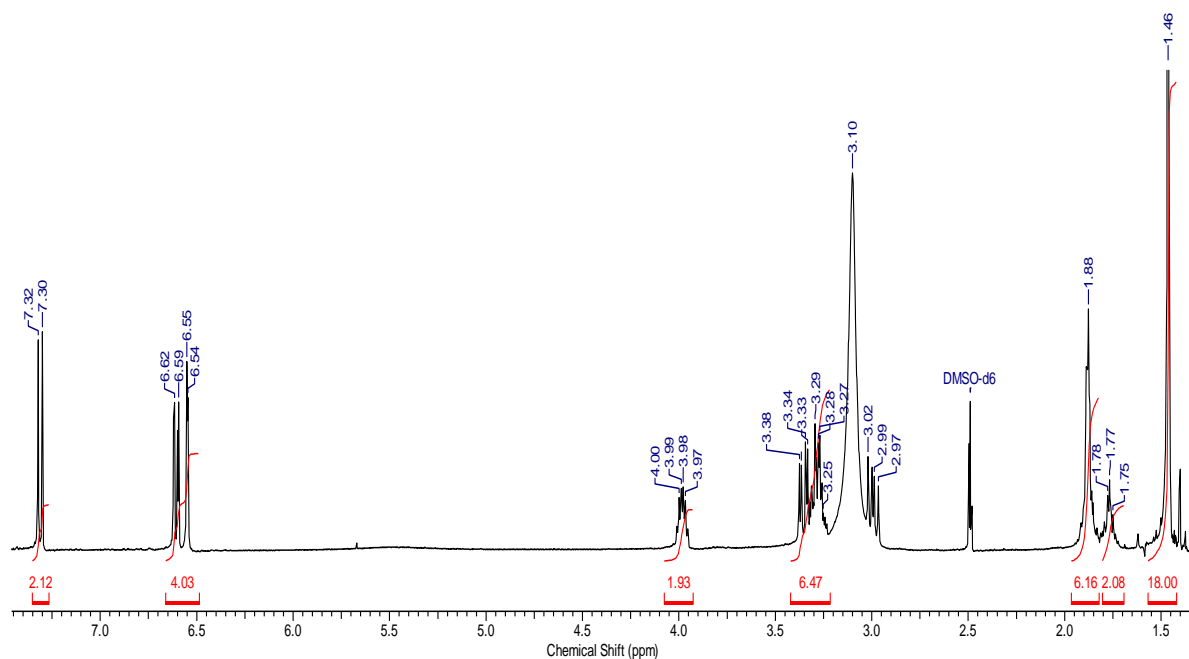
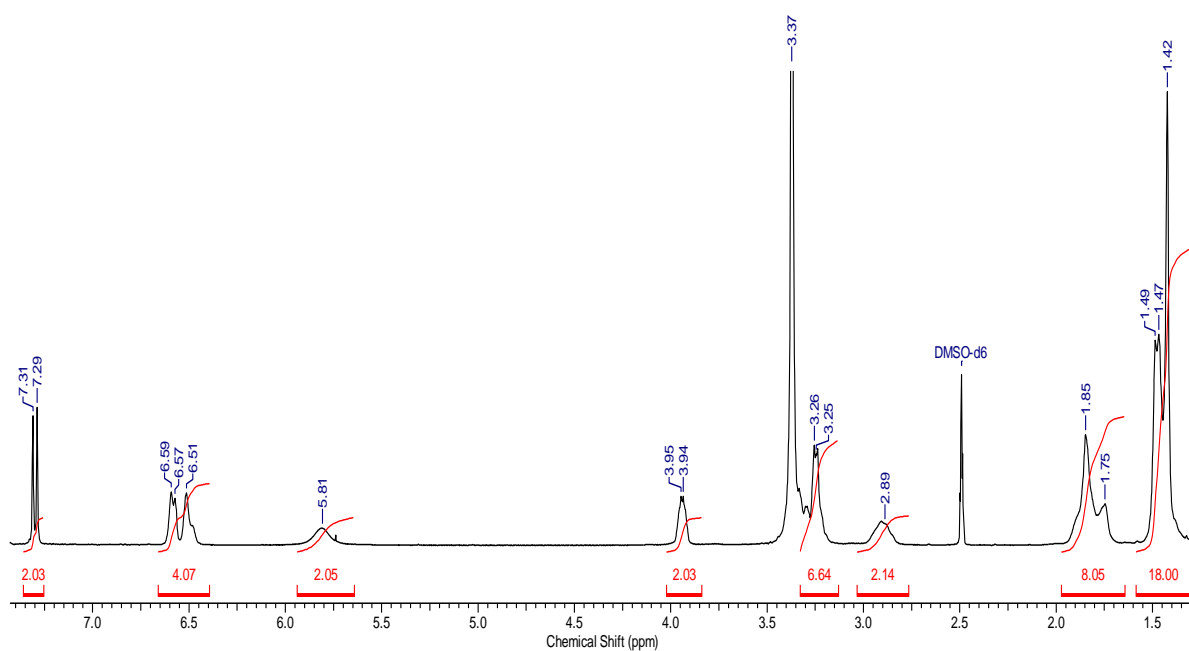


Схема 3.

Для соединения **22**, как и в случае соединения **9**, наблюдается усложнение спектров ЯМР. Это связано с наличием нескольких ротамеров из-за присутствия двух *N*-Бок-фрагментов в молекулах. На Рис. 2 приведён вид спектров ЯМР ^1H данного соединения при комнатной температуре и при нагревании до 343 К. Следует отметить, что в спектрах ЯМР соединения **25** усложнение за счет ротамеров проявляется в гораздо меньшей степени. Вероятно, это связано с удалённостью *N*-Бок-фрагмента от заместителя в цикле.



(б)



(а)

Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H соединения **20** в ДМСО- d_6 , зарегистрированные при 298 К (а) и 343 К (б).

Дальнейшие исследования в области синтеза потенциальных флуоресцентных детекторов связаны с получением макроциклических соединений на основе бифенила и нафталина и модификацией данных макроциклов хиральными и флуорофорными группами. При реализации данного подхода первоначально получены макроциклические соединения **29-**

31 по ранее описанному методу [175] взаимодействием 3,3'-дибромбифенила с оксадиаминами **26-28**, различающимися длиной цепи и количеством атомов кислорода и метиленовых групп между атомами азота и кислорода (Схема 4).

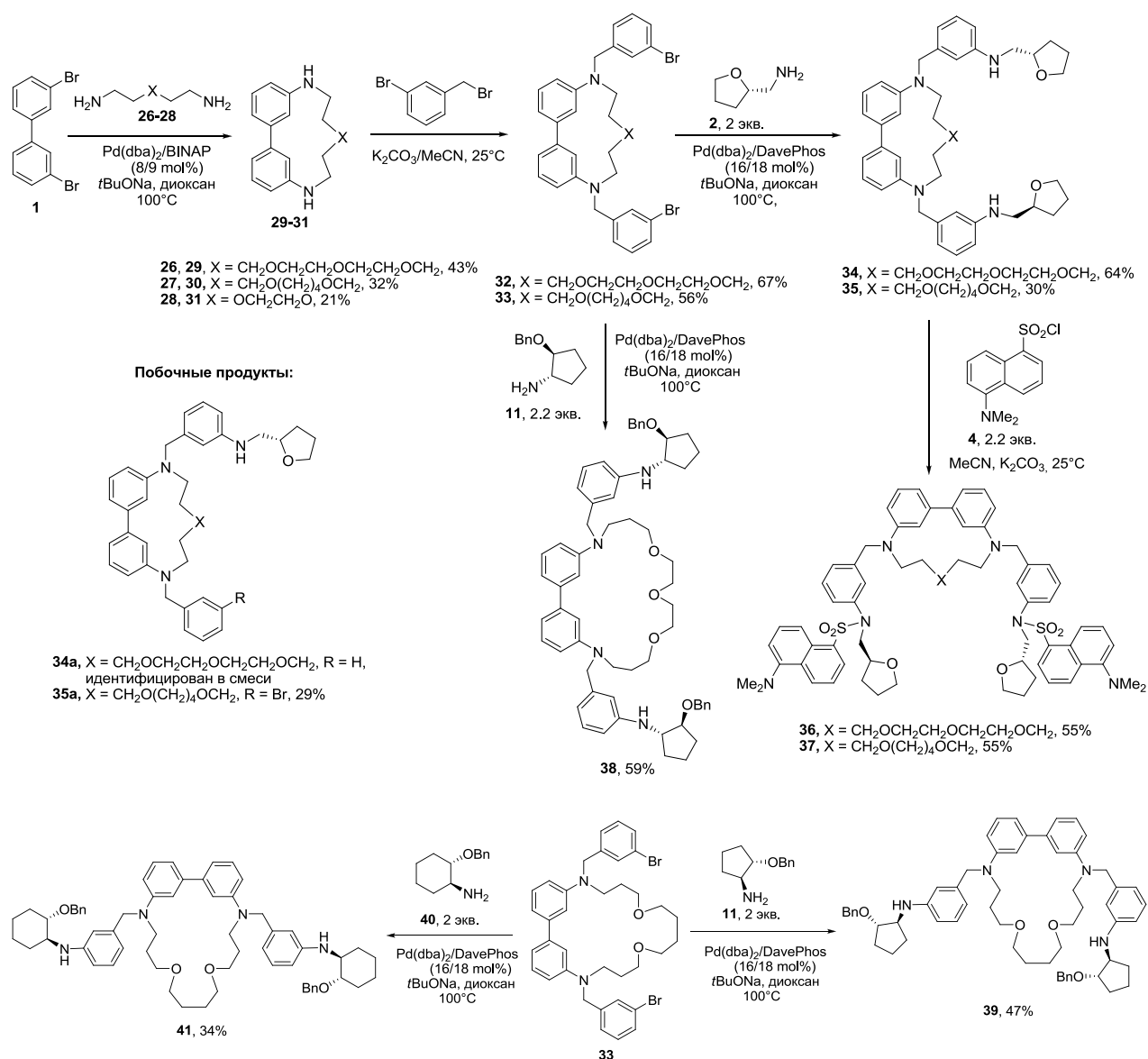


Схема 4.

Реакции проводили при катализе Pd(dba)₂/BINAP и при концентрации реагентов 0.02 М, выходы макроциклов составили 21-43%. Соединения **29** и **30** обработали 2 экв. 3-бромбензилбромида в ацетонитриле в присутствии поташа, при этом получили производные макроциклов **32** и **33** с выходами 67 и 56%, соответственно. Далее эти соединения были введены в реакции с (*S*)-тетрагидрофуруриламином (**2**), а соединение **32** – также в реакцию с оптически активным бензилоксициклопентиламином **11**, данные процессы проходили в присутствии каталитической системы Pd(dba)₂/DavePhos. Продукты диаминарования **34**, **35** и **38**

были выделены с выходами 64, 30 и 59%, соответственно, при этом было отмечено образование побочных моноаминированных продуктов, в частности, соединение **35a** было выделено в индивидуальном состоянии с выходом 29%, что объясняет невысокий выход целевого продукта **35**. Соединения **34** и **35** обработали 2 экв. дансилхлорида **4** и оба дидансированных производных **36** и **37** были выделены с выходами по 55%. Соединение **38**, напротив, не может быть снабжено дополнительными флуорофорными группами из-за сильных пространственных препятствий у аминогруппы.

Макроцикл **33** с диоксадиаминовым звеном также был введен в реакции с бензилоксизамещенными циклопентиламином **11** и циклогексиламином **40** (Схема 4). Для катализа использовали ту же систему Pd(dba)₂/DavePhos, и целевые модифицированные макроциклы **39** и **41** выделили с выходами 47 и 34%, соответственно. Таким образом, получена серия бифенил-содержащих макроциклов, в состав которых введены различные азотсодержащие хиральные заместители.

Для синтеза соединения с иным взаимным расположением макроциклической полости и хиральных заместителей было получено производное макроцикла **42**, содержащее два 2-бромбензильных заместителя (Схема 5). Это соединение было введено в палладий-катализируемую реакцию с (*S*)-тетрагидрофурфуриламином (**2**), при этом использовали двукратный избыток амина (4 экв.) для обеспечения диаминирования. В результате целевое производное **43** выделили с выходом 52%, что вполне сопоставимо с таковым для изомерного соединения **34**. В результате проведенных синтезов получены макроциклические производные нафталина, относящиеся к структурному типу Ша.

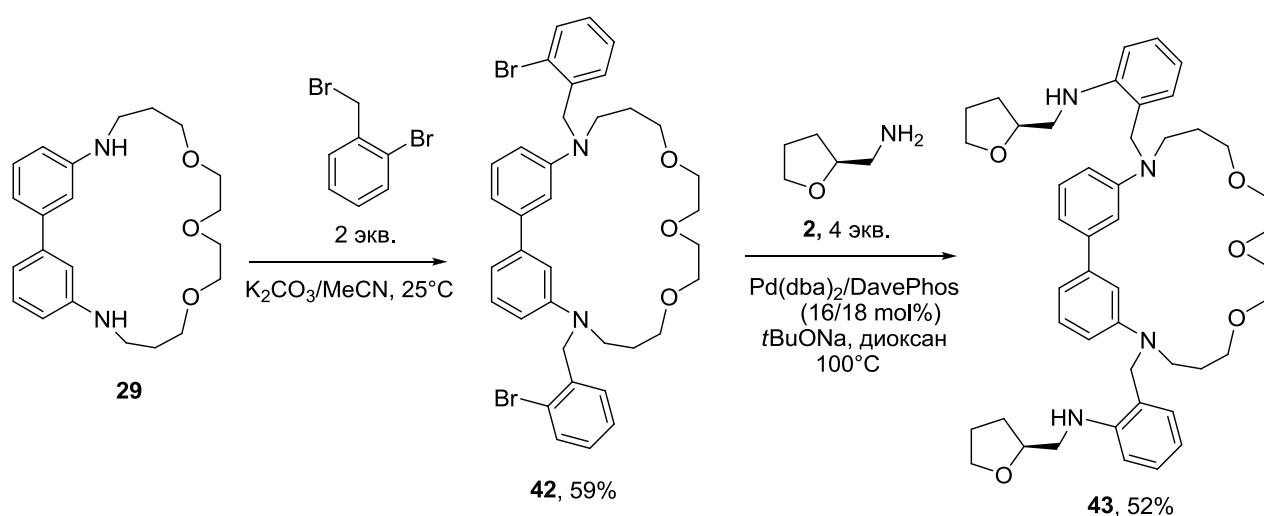


Схема 5.

В целях выяснения влияния взаимного расположения в молекуле двух хиральных заместителей (в части расстояния между ними) на детектирующую способность синтезировано производное 2,7-диаминонафталина **46**. Для этого в молекулу нафталина вводили с помощью палладий-катализируемого аминирования два пиперазиновых заместителя. В этом случае использовали систему Pd(dba)₂/BINAP, т.к. DavePhos является более активным лигандом и способствует активному протеканию диарилрования диаминов, в данном случае нежелательному в связи с образованием олигомеров. Выход соединения **44** составил 43%. (Схема 6). После реакции с 3-бромбензилбромидом и проведения каталитического аминирования было получено производное **46**, в котором два (*S*)-тетрагидрофуруламиновых фрагмента располагаются на значительном удалении друг от друга, обеспечиваемом пиперазиновыми спейсерами, что должно препятствовать их одновременной координации с одной молекулой хирального анализатора. Соединение **46** было получено с выходом 47%. (Схема 6).

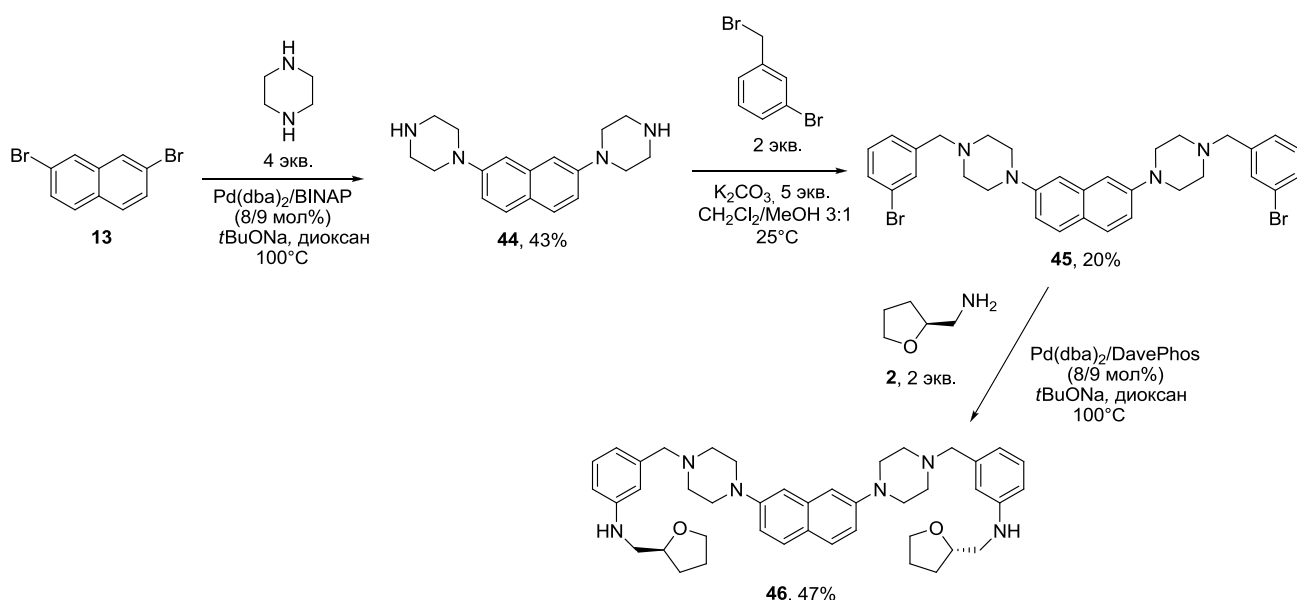


Схема 6.

По известному методу [176] получен макроцикл **47**, включающий в свой состав 2,7-диаминонафталиновый структурный фрагмент (Схема 7), при этом была осуществлена попытка модификации его другим хиральным заместителем с использованием (*S*)-2-хлор-1-фенилэтанола (**48**). Попытка оказалась неудачной, так как в результате образовывался только фенилоксиран в результате процесса внутримолекулярного нуклеофильного замещения. В итоге удалось выделить продукт алкилирования (соединение **50**) с незначительным выходом (20%) только при взаимодействии с гомологом – (*S*)-1-фенил-3-хлорпропанол-1 (**49**) (Схема 7).

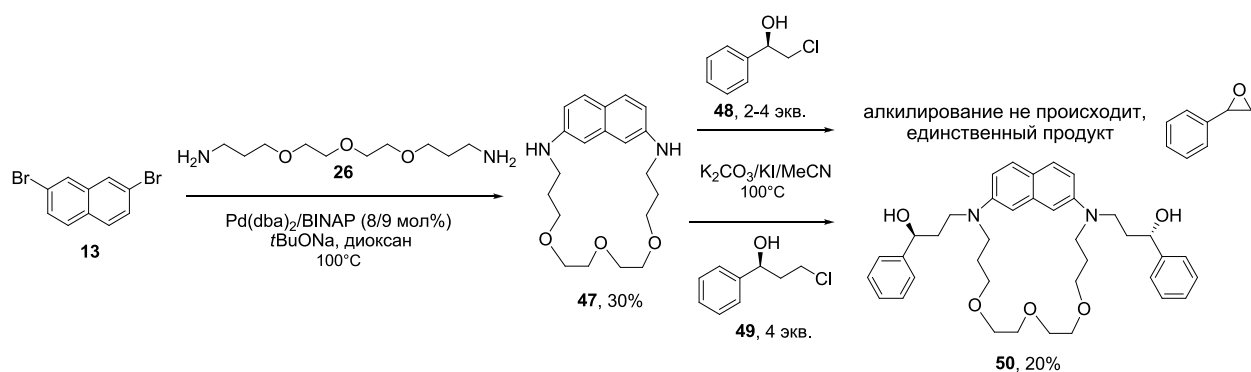


Схема 7.

Альтернативный способ введения хиральных заместителей в состав макроцикла заключается в первоначальной модификации его 3-бромбензильными заместителями (соединение **51**) с последующим палладий-катализируемым аминированием хиральными аминами **2** и **11** (Схема 8). Таким образом, получены макроциклы **52** и **53**, содержащие по два идентичных хиральных азотсодержащих заместителя различного строения с выходами 27% и 15% соответственно. В обоих случаях было необходимо использовать каталитическую систему $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{DavePhos}$, при этом выходы нафталин-содержащих модифицированных макроциклов **52** и **53** были меньше соответствующих производных с эндоциклическим фрагментом бифенила (Схема 4) Данные макроциклы относятся к структурному типу ШБ.

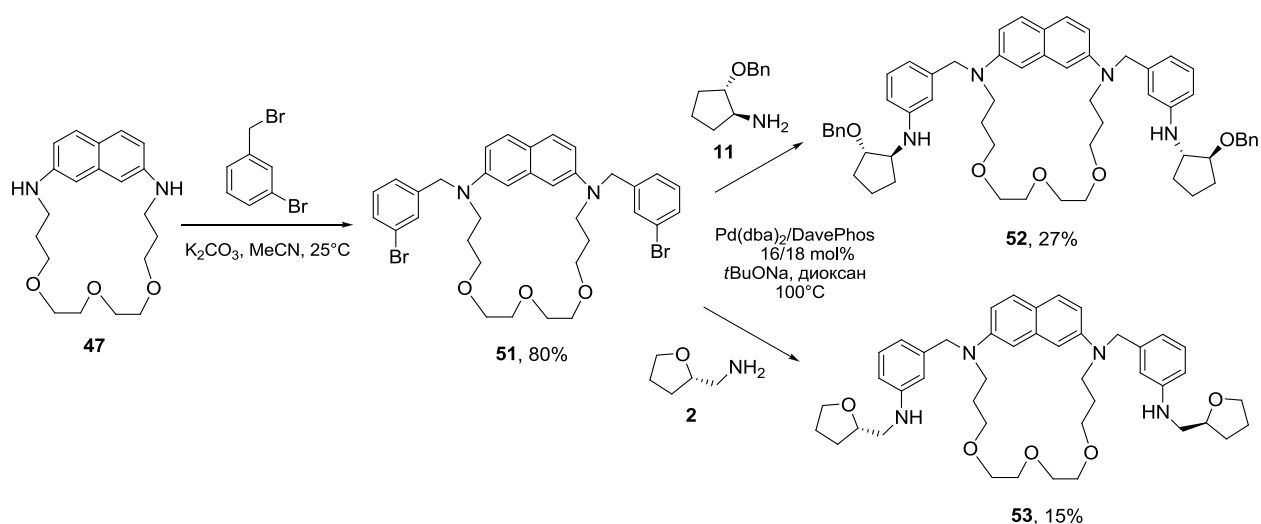


Схема 8.

3.2. Синтез производных (*S*)-БИНАМа, содержащих хиральные и флуоресцентные группы

Весьма интересным и перспективным классом соединений для целей создания энантиоселективных флуоресцентных детекторов являются производные на основе 2,2'-диамино-1,1'-бинафталина (БИНАМа). Промежуточный *N,N'*-ди(3-бромфенил)замещенный БИНАМ **56** получили по известному методу [153] с выходом 66% из свободного диамина, при этом в качестве фосфинового лиганда использовали Xantphos (9,9-диметил-4,5-дифенилфосфиноксантен) для подавления реакций олигомеризации. В дальнейшем это соединения использовали для модификации и получения целого ряда производных БИНАМа, не содержащих макроциклического структурного фрагмента. Так как БИНАМ обладает собственными флуоресцентными свойствами, то его производные могут быть использованы и без введения дополнительных флуорофорных групп. Реакции с хиральными аминами **2** и **8** проводили в каталитической системе Pd(*dba*)₂/BINAP (8/9 мол%), в результате выходы полученных соединений **57** и **58** оказались высокими и составили 90% и 85% соответственно.

Далее соединение **56** модифицировали амином **11**, но, поскольку в данном амине имеются стерические препятствия у атома азота, загрузка катализатора была увеличена до 16 мол%, при этом выход целевого продукта **61** составил 79%. Промежуточное соединение **56** ввели и в реакцию Pd(0)-катализируемого аминирования с 2-метоксиэтиламином (**59**) для получения открытоцепного аналога соответствующего диоксидаминового макроцикла, описанного ранее [153], выход целевого соединения **60** составил 89%. В дополнение к производному БИНАМа (*S,S,S*)-**57** был получен его диастереомер (*S,R,R*)-**57** по аналогичной реакции с (*R*)-изомером амина **2**. Данное соединение необходимо для сравнения эффективности и селективности распознавания аминок спиртов диастереомерными производными (*S*)-БИНАМа. Таким образом, полученный ряд соединений может быть использован для того, чтобы сравнить эффективность детектирования хиральных аналитов в зависимости от строения рецепторной части хемосенсора. (Схема 9).

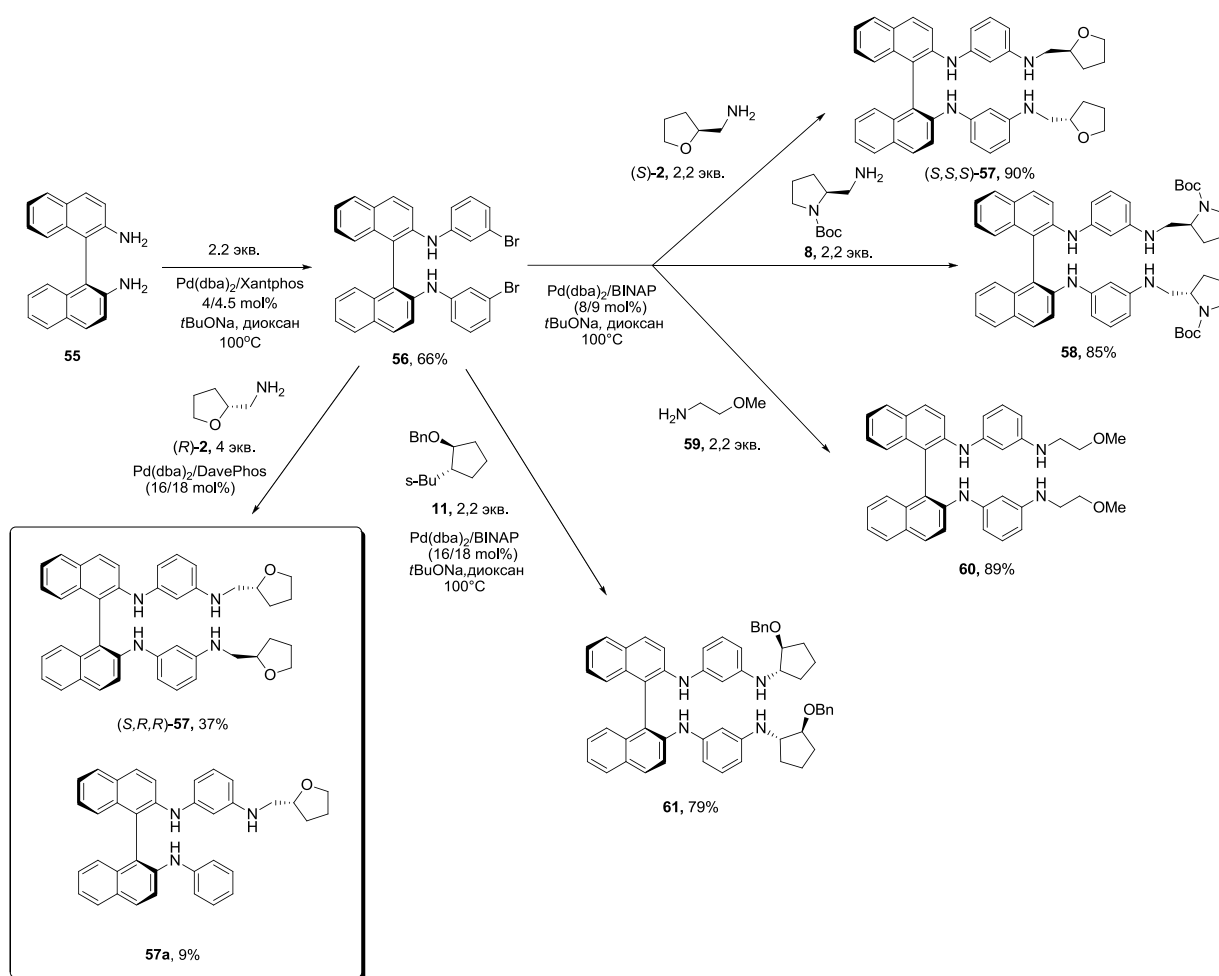


Схема 9.

Соединение (S,S,S)-57 модифицировали дополнительными флуорофорными группами (дансиламидом и 7-метоксикумарином), реакции проводили в некаталитических условиях, причем соответствующие соединения **62**, **63** были выделены практически с количественными выходами в чистом состоянии простой обработкой реакционной смеси без необходимости хроматографирования. Избыток дансилхлорида был гидролизован до соответствующей сульфоновой кислоты, которая была отмыта водой. (Схема 10). Введение хинолиновой флуорофорной группы проведено с использованием палладиевого катализа, выход соединения **64** составил 58%.

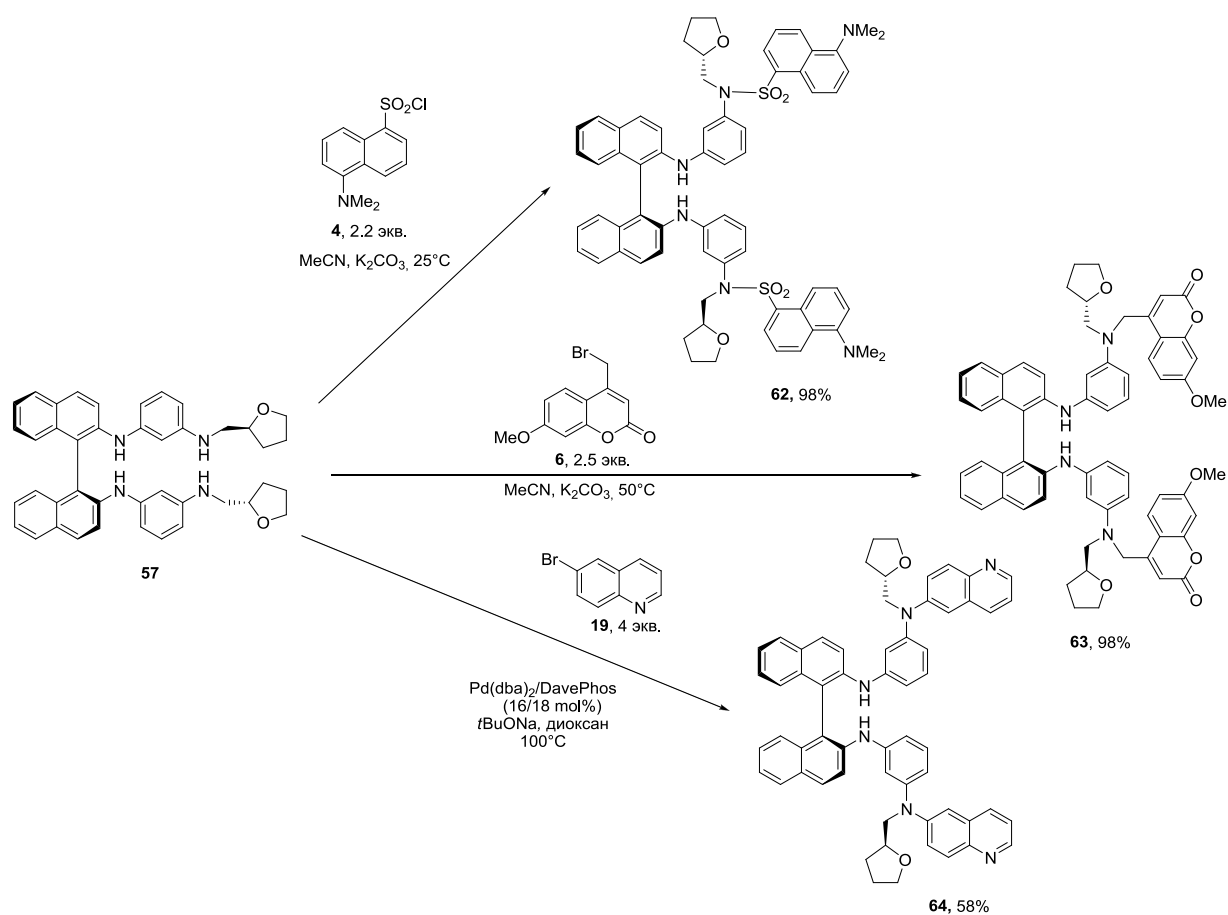


Схема 10.

Аналогичным образом модифицировали соединение **58** (Схема 11). Соединение **65** также было выделено практически с количественным выходом в чистом состоянии без необходимости хроматографирования. Производные **66** и **67** были выделены с выходами 71% и 41% соответственно. Идентификация соединений, содержащих *N*-трет-бутоксикарбонильный фрагмент (**65-67**), с помощью спектров ЯМР оказалось непростой задачей, что связано с затруднённым вращением вокруг связи C-N и появлением ротамеров. Это способствует уширению сигналов и увеличению их количества.

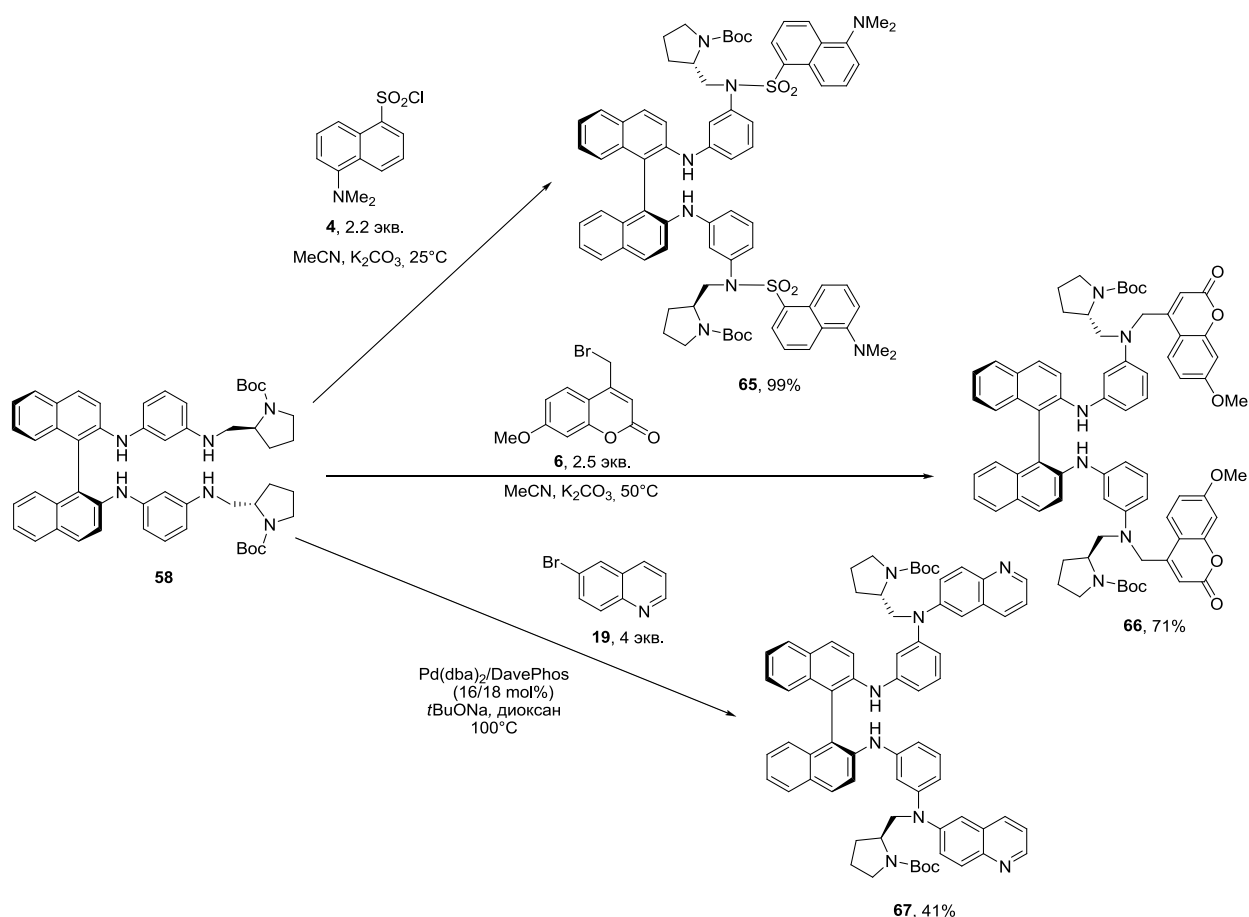


Схема 11.

Проведена серия реакций для модификации ди(2-метоксиэтиламино)замещенного БИНАМа **60** различными флуорофорными группами (дансильными, кумариновыми и хинолиновыми). В результате осуществления реакций в некаталитических условиях получили дидансильное и дикумариновые производные **68-70** с очень высокими выходами, а введение хинолинового флуорофора было осуществлено с помощью каталитического аминирования с использованием изомерных 6- и 3-бромхинолинов (Схема 12). Целевые соединения **71** и **73** были получены с 71% и 39% выходами соответственно. Разное расположение атомов азота в 3- и 6-аминохинолине должно способствовать различному связыванию данными молекулами полярных оптически активных аналитов. Вероятно, большая разница в выходах этих продуктов связана с тем, что исходный 3-бромхинолин (**72**) и целевой продукт **73** имеют очень близкие значения R_f , что требует проведения повторной хроматографической очистки и уменьшает выход реакции, а использование двукратного избытка бромхинолина неизбежно для максимально полной конверсии соединения **60** в продукт **73**. Таким образом, синтезирована представительная серия производных БИНАМа, относящихся к структурному типу IVa.

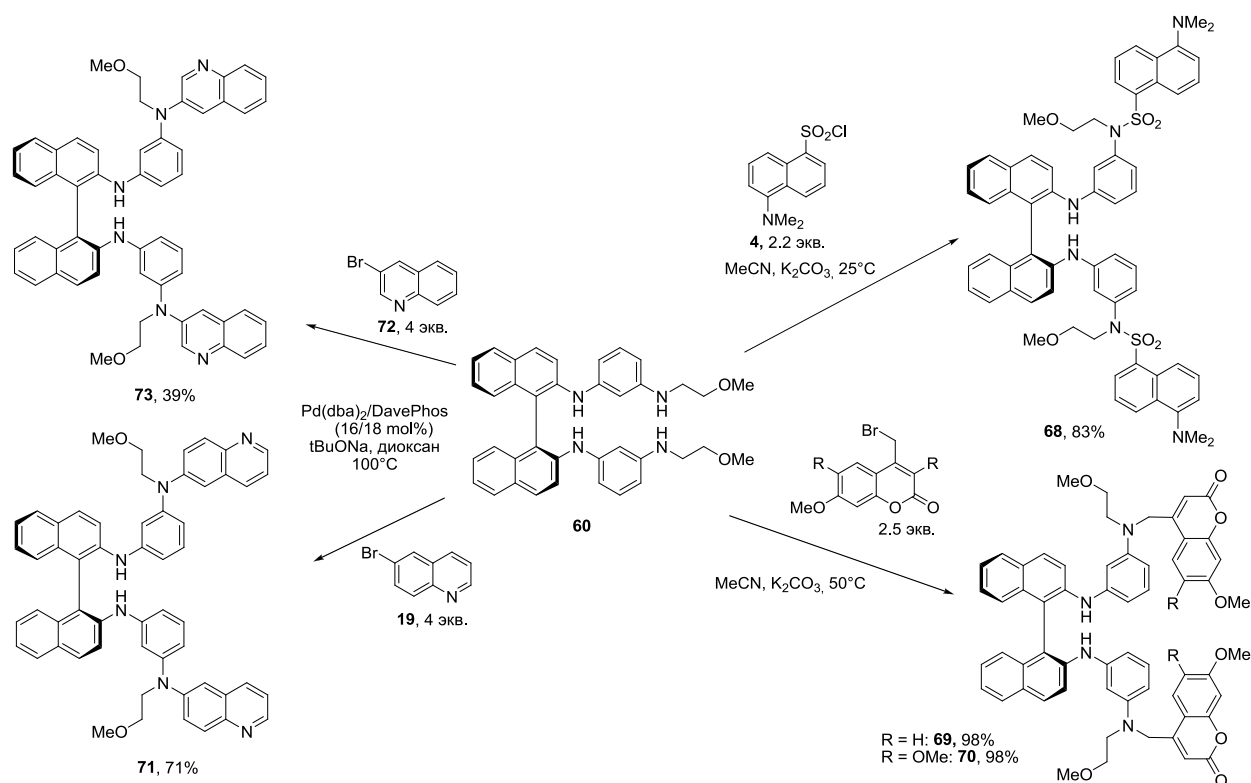


Схема 12.

Другим способом модификации (*S*)-БИНАМа (**55**) флуорофорными группами может служить его арилирование галогенаренами, представляющими собой конденсированные ароматические соединения, обладающие протяженной π -системой, что может быть использовано для образования молекулярных комплексов с хиральными аналитами, также содержащими в своем составе ароматические группы, за счет π - π -взаимодействий. Первоначально было введено два дансильных флуорофорных фрагмента по реакции (*S*)-БИНАМа с 2 экв. дансилхлорида **4** (Схема 13). Выход продукта **74** составил 44%, что связано, очевидно, со стерическими препятствиями у аминогрупп. В спектре ЯМР ^1H данного соединения следует отметить смещение ряда сигналов дансильного фрагмента в сильное поле до 0.9 м.д. (например, 6.13 м.д. для протонов Н6, 6.62 м.д. для протонов Н7), что может быть объяснено действием кольцевого тока ароматической системы бинафтила, над плоскостью которой могут располагаться дансильные фрагменты из-за конформационной подвижности сульфамидного линкера между данными ароматическими группами. Реакцию с 1-хлорантраценом (**75**) проводили в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{BINAP}$, выход соединения **76** составил 31%, а взаимодействие с более пространственно затрудненным 9-бромантраценом (**77**) оказалось проблемным процессом. Целевое соединение **78** выделили

после нескольких хроматографических очисток лишь с 10% выходом, при этом было получено побочное соединение **78a** – продукт окисления одного аминокантрахинонового фрагмента в иминоантрахиноновый. При длительном стоянии соединение **78a** частично превращается в ди(иминоантрахиноновое) производное **78b**, которое, однако удалось зафиксировать только в смеси спектрально ($[M^+]$ 664.2 в спектре МАЛДИ). Спектральная идентификация несимметричного производного БИНАМа **78a** оказалась осложнена тем, что в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C наблюдается сильное уширение многих сигналов за счет недостаточной конформационной подвижности конденсированных ароматических фрагментов, в связи с чем в спектре ЯМР ^{13}C не удалось идентифицировать ряд четвертичных атомов углерода.

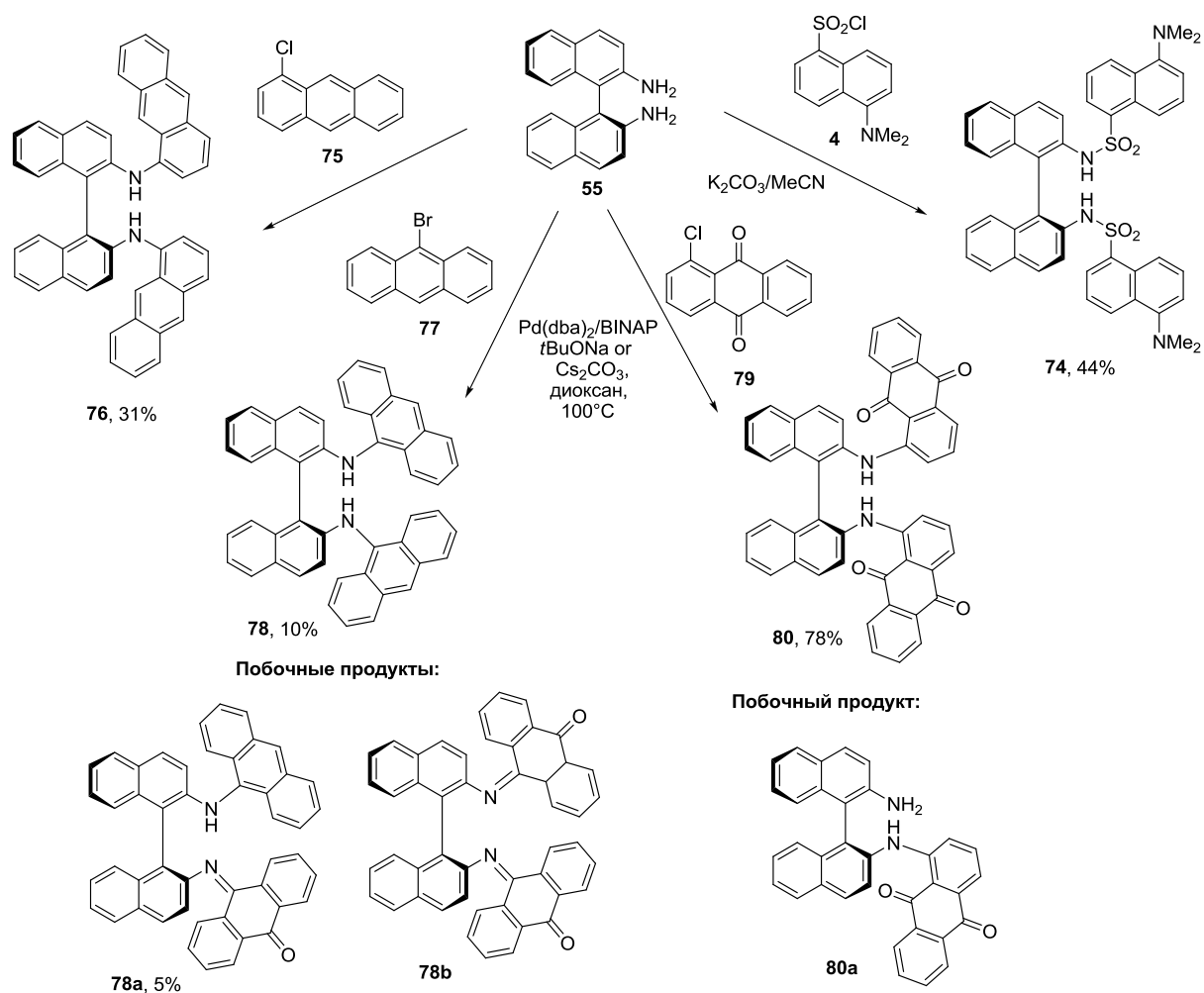


Схема 13.

На удивление с высоким выходом прошло взаимодействие (*S*)-БИНАМа с 1-хлорантрахиноном (**79**) – выход продукта **80** составил 78%, при условии использования 4 экв. арилгалогенида, в качестве основания использовали Cs_2CO_3 в связи с тем, что в присутствии стандартного *трет*-бутилата натрия антрахиноновый фрагмент разрушается. Также следует

отметить, что использование стехиометрического количества (2 экв.) 1-хлорантрахинона привело к образованию смеси ди- и монозамещенного продукта **80a**, примерно в равном соотношении, а их хроматографическое разделение оказалось невозможным. Указанные производные БИНАМа относятся к структурному типу IVб.

3.3. Синтез макроциклических соединений на основе (*S*)-БИНАМа и их модификация экзоциклическими флуорофорными и хиральными заместителями

Как показано в Обзоре литературы, ряд макроциклических производных (*S*)-БИНАМа оказался пригодным для флуоресцентного распознавания энантиомеров аминокислот. В настоящем исследовании предпринято систематическое изучение возможностей модификации БИНАМ-содержащих полиазаполиоксамакроциклов экзоциклическими флуорофорными и хиральными заместителями с целью сравнения эффективности таких производных и исходных немодифицированных макроциклов во флуоресцентном детектировании оптически активных аминокислот и катионов металлов. Первоначально по описанному ранее методу [153] синтезированы диазаполиоксамакроциклы **81-83** взаимодействием *N,N'*-ди(3-бромфенил)производного БИНАМа **56** с оксидиаминами **26-28**, в результате с выходами 40-53% получены макроциклы, отличающиеся количеством атомов кислорода и метиленовых звеньев между атомами азота и кислорода (Схема 14).

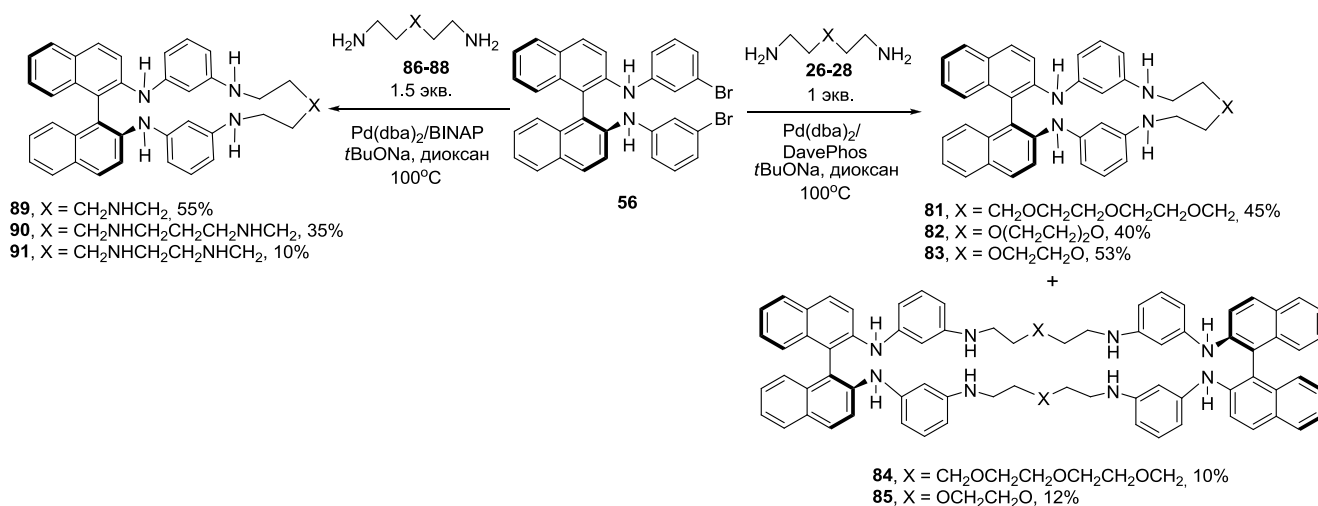


Схема 14.

В двух случаях удалось выделить в индивидуальном состоянии циклодимеры **84** и **85**, отличающиеся размером полости макроцикла, и также представляющими интерес для использования в детектировании. Продемонстрирована возможность введения в данную реакцию также триамина **86** и тетрааминов **87**, **88**, при этом следует использовать в качестве фосфинового лиганда не DavePhos, а BINAP, а также применять 1.5 экв. полиаминов (Схема 14). В результате макроциклы **89** и **90** с триаминовым и тетрааминовым звеньями получены с выходами 55 и 35%, однако уменьшение длины цепи на одно метиленовое звено (тетраамин **88** по сравнению с тетраамином **87**) неожиданно привело к падению выхода макроцикла **91** до 10%. Данные макроциклы на основе БИНАМа относятся к структурному типу Va.

Показана возможность исчерпывающего дансирования циклодимеров **84** и **85** при использовании 4.5 экв. дансилхлорида **4** (Схема 15). Выходы продуктов **92** и **93** были невелики в связи со сложностью хроматографического отделения от побочных соединений, содержащих меньшее количество дансильных групп. Аналогичным образом осуществлен синтез тетрадансильного производного тетразамакроцикла **94**, при этом даже использование полуторакратного избытка (по сравнению со стехиометрическим количеством) реагента не позволило избежать образования побочных соединений, содержащих меньшее количество дансильных групп, что привело к 20% выходу целевого соединения.

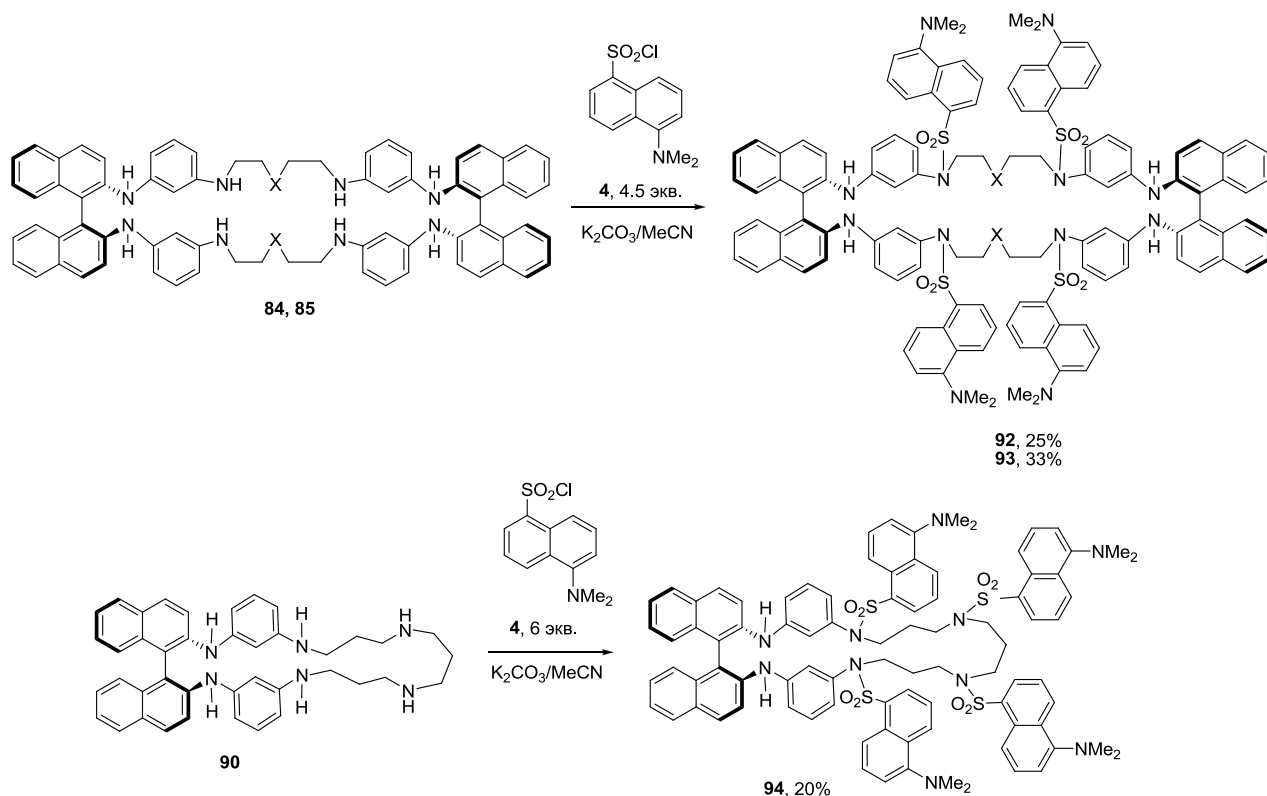


Схема 15.

В целях сравнения детектирующей способности полидансильрованных макроциклических соединений были получены тетрадансилпроизводные двух тетрааминов **95** и **87**, отличающихся числом метиленовых звеньев между атомами азота (Схема 16).

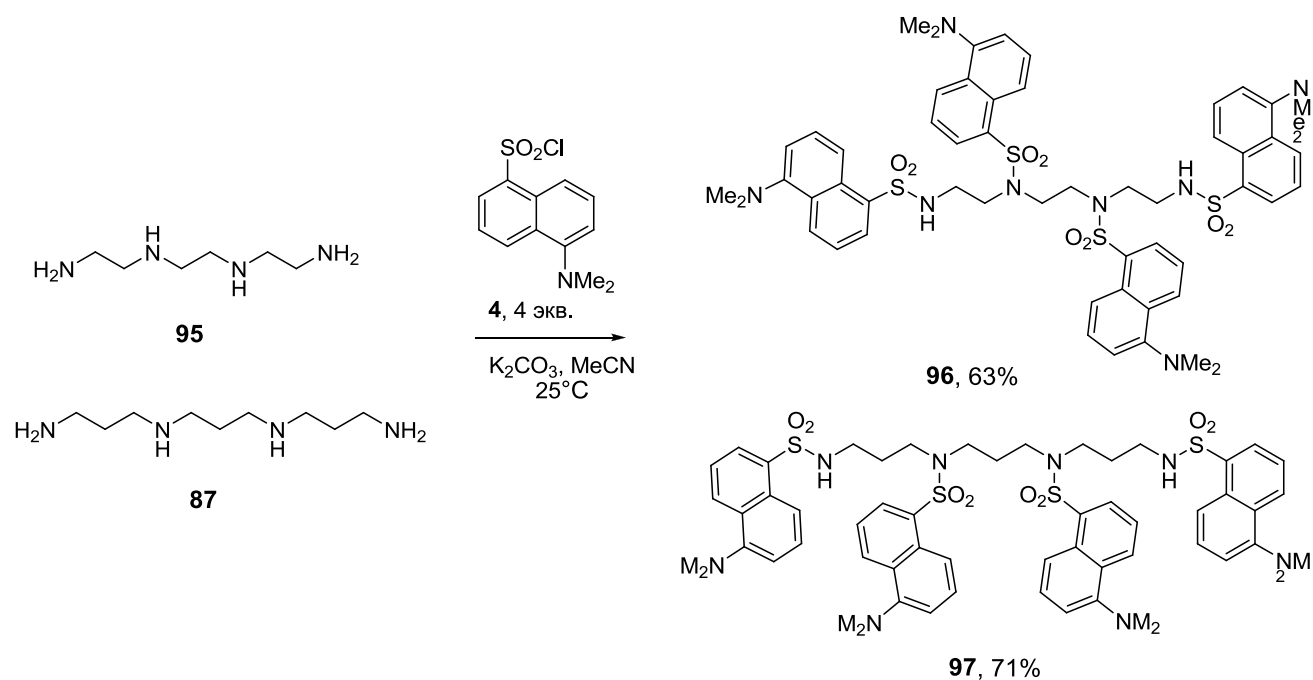


Схема 16.

Реакция с точно рассчитанным количеством дансилхлорида (4 экв.) позволила избежать хроматографического выделения, и целевые тетрадансильные производные **96** и **97** были выделены с хорошими выходами простой обработкой реакционных смесей.

Интересные данные получены при взаимодействии производного БИНАМа **56** с разветвленным тетраамином (3-аминопропил)амином (гомо-треном) (**98**) (Схема 17). Для данной макроциклизации были опробованы различные лиганды (BINAP, DavePhos, Josiphos), было найдено, что оптимальным является DavePhos, при этом следует использовать 1.5 кратный избыток амина. Выход макроцикла **101**, содержащего дополнительный аминопропильный заместитель, могущий участвовать в комплексообразовании, составил 19%. Интересно, что попытка провести аналогичную реакцию с монодансилпроизводным гомо-трена **99** оказалась неудачной, а с хинолин-6-ильным производным гомо-трена **100** выход макроцикла **103**, напротив, составил 38%, что в 2 раза выше, чем с незамещенным гомо-треном.

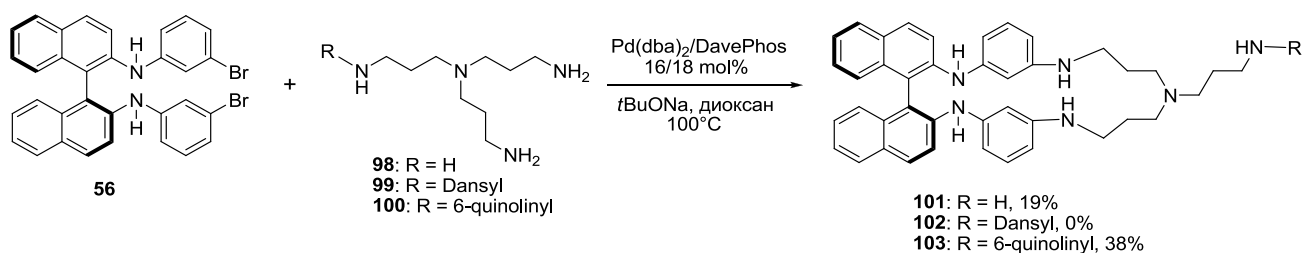


Схема 17.

Для получения дансилпроизводного макроцикла **101** проводили его реакции с различным количеством дансилхлорида. Так, при использовании 0.9 экв. дансилхлорида было получено монодансилпроизводное **102**, причем замещение прошло по концевой, наиболее стерически доступной и нуклеофильной аминогруппе, при этом в качестве побочного соединения выделили дидансилированное производное **104** (Схема 18). В реакции макроцикла **101** с избытком дансилхлорида удалось получить тридансилзамещенный продукт **105** с выходом 39%. Разное количество дансильных групп должно заметно модулировать свойства соединений **102**, **104** и **105** как комплексообразователей и детекторов, поскольку меняется основность и нуклеофильность атомов азота макроцикла, увеличивается число флуорофорных групп, также содержащих в своем составе группы, способные к комплексообразованию (NMe_2 и SO_2).

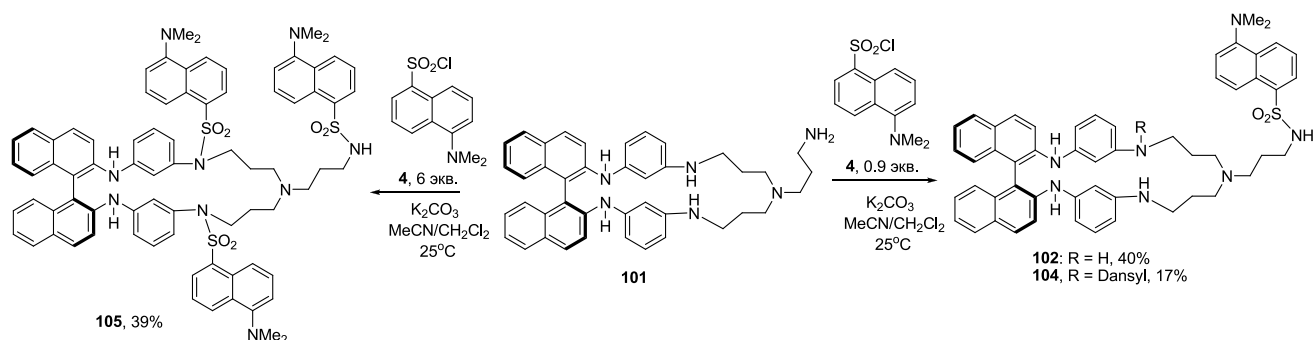


Схема 18.

Проведено систематическое изучение возможностей модификации БИНАМ-содержащих макроциклов различными флуорофорными группами на примере соединений **81** и **83** (Схема 19). Введение двух дансильных флуорофоров осуществлялось в некаталитических условиях и позволило получить дидансильные производные **106** и **107** с выходами 65 и 97% без дополнительной хроматографической очистки в последнем случае. Реакция с 7-метокси-4-(бромметил)кумарином (**6**) идет не столь гладко, поэтому синтезы проводились при

повышенной температуре, в результате были выделены дикумариновые производные **108** и **109** с выходами 28 и 47%, соответственно. Для введения двух хинолиновых флуорофорных групп необходимо использовать палладий-катализируемое аминирование в присутствии каталитической системы Pd(dba)₂/DavePhos, при этом требуется использование 4 экв. 6- и 3-бромхинолинов для более полного протекания процесса. Интересно, что реакции с 3-бромхинолином дали более высокие выходы целевых соединений **112** и **113**, несмотря на трудности, связанные с отделением избытка 3-бромхинолина от продукта реакции. В результате получена представительная серия макроциклов с C2-осевой хиральной эндоциклической структурной основой, отличающихся как строением оксадиаминовых звеньев, так и строением флуорофорных групп, что приводит не только к модуляции флуоресцентных свойств данных соединений, но и к модификации их комплексообразующей способности за счет наличия дополнительных координационных сайтов в их структуре. Соединения такого типа представляют собой структурный тип Vб.

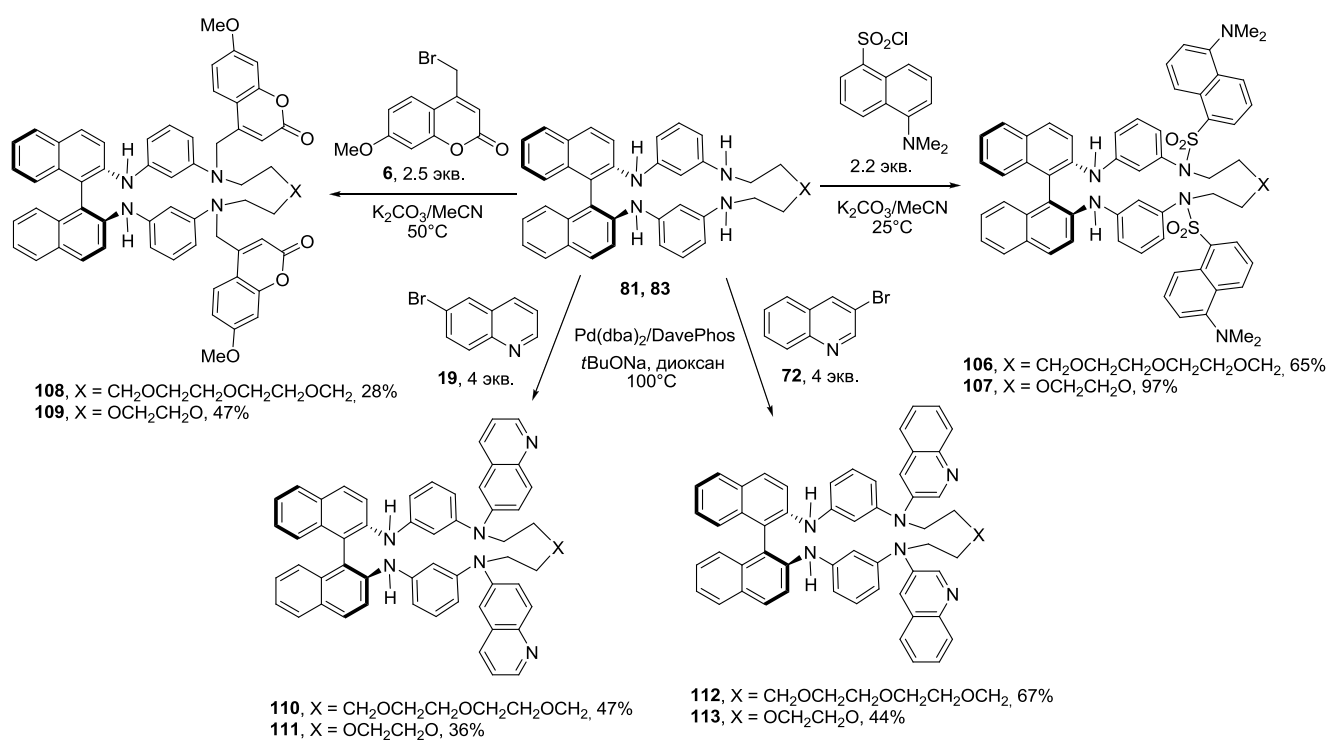


Схема 19.

На следующем этапе ряд БИНАМ-содержащих макроциклов модифицировали сначала экзоциклическими хиральными заместителями, а потом вводили и дополнительные флуорофорные группы. Так, макроциклы **81** и **83** на первой стадии были снабжены двумя 3-бромбензильными заместителями, причем данные реакции прошли с высокими выходами полупродуктов **114** и **115** (93 и 87% соответственно) (Схема 20). На втором этапе было

осуществлено палладий-катализируемое диаминирование данных соединений, введение двух хиральных (*S*)-тетрагидрофуруламиновых фрагментов дало возможность получить соединения **116** и **117**, сочетающих в своем составе элементы осевой и центральной хиральности. Введение дансильных флуорофорных групп оказалось успешным только для соединения **116**, содержащего триоксадиаминовое звено макроцикла, и с выходом 31% был получен целевой продукт **118**. В случае соединения **117** образовались сложные смеси продуктов реакции, из которых оказалось невозможным выделить целевое дидансильрованное производное. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединения **118** характеризуются значительным уширением ряда сигналов, что может быть связано с ограничением конформационной подвижности за счет наличия двух сульфамидных фрагментов. Похожее явление, выраженное в меньшей степени, наблюдали и для ряда других дидансильпроизводных, полученных в данной работе, в частности, для макроциклов **106** и **107**.

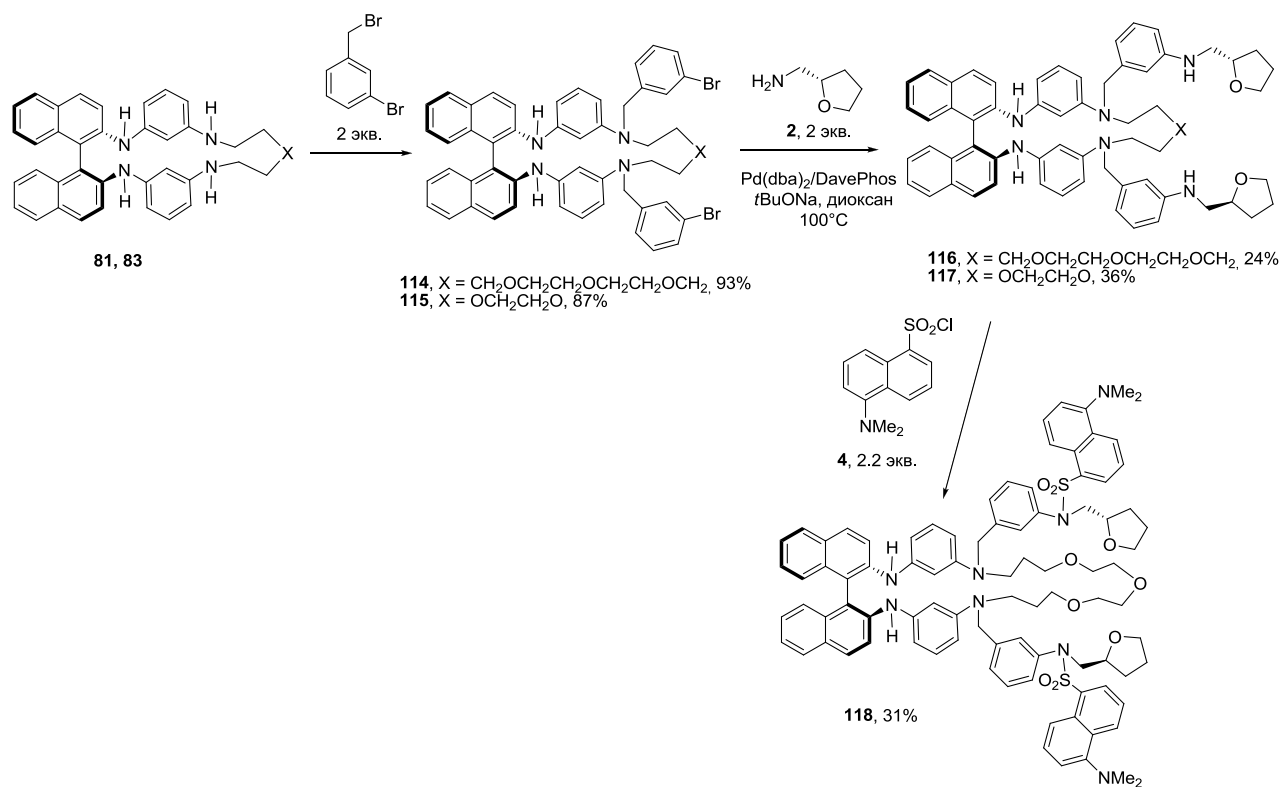


Схема 20.

Аналогичным образом проведено взаимодействие ди(3-бромбензил)производных макроциклов **114** и **115** с другим оптически активным амином – (*S*)-2-аминометил-*N*-Бок-пирролидином (**8**). Как и в предыдущих синтезах, катализ осуществляли с помощью каталитической системы Pd(dba)₂/DavePhos, а выходы соединений **119** и **120** оказались несколько выше их аналогов **116** и **117** – 43 и 36%, соответственно (Схема 21). Введение 7-

метоксикумариновых флуорофорных групп оказалось возможно осуществить только для соединения **119**, содержащего в своем составе триоксадиаминовое звено, в результате дикумаринового производное **121** было выделено с выходом 33%. Данный результат аналогичен таковому, полученному при дансировании производных макроциклов **116** и **117**. Возможно, причиной затруднений введения заместителей к атомам азота в соединениях **117** и **120**, содержащих более короткое диоксадиаминовое звено, являются стерические препятствия, вызванные особенностями конформации макроцикла с меньшим размером полости. Поскольку в соединениях **119-121** присутствуют два *N*-Бок-содержащих структурных фрагмента, ответственных за образование конформационно устойчивых ротамеров, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C данных соединений характеризуются уширением большей части сигналов; некоторые из них проявляются в виде совокупности нескольких отдельных сигналов разной интенсивности. Эта особенность *N*-Бок производных уже обсуждалась выше на примере соединений **9** и **22**.

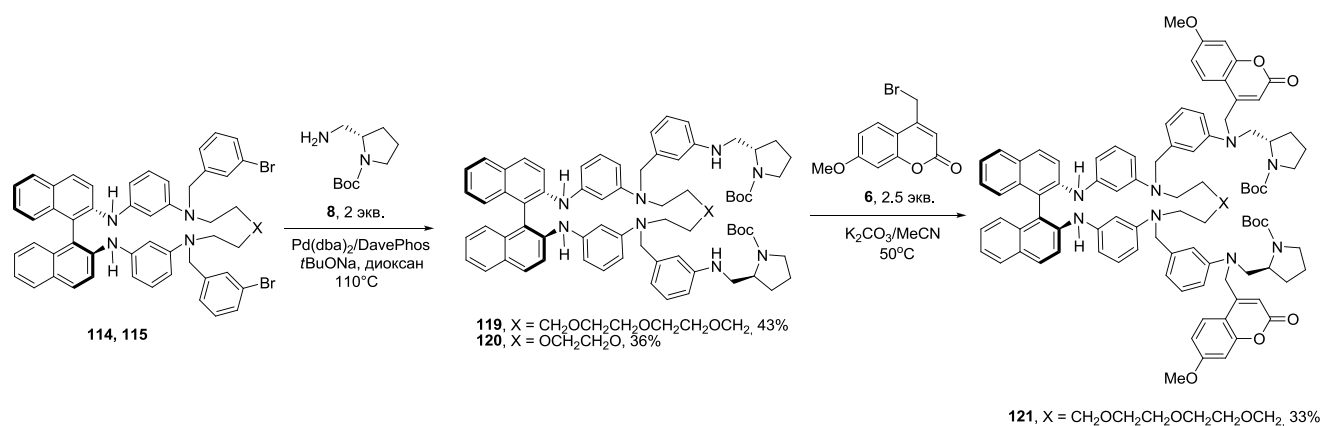


Схема 21.

Другая модификация была проведена только для макроциклического производного триоксадиамина **114** (Схема 22). В условиях палладий-катализируемого аминирования данное соединение было введено в реакцию с оптически активным производным *N*-Бок-пиперидина **24** с образованием диаминированного продукта **122** с выходом 37%. Далее это соединение было снабжено двумя дансильными флуорофорными группами, и выход целевого продукта **123** составил 36%.

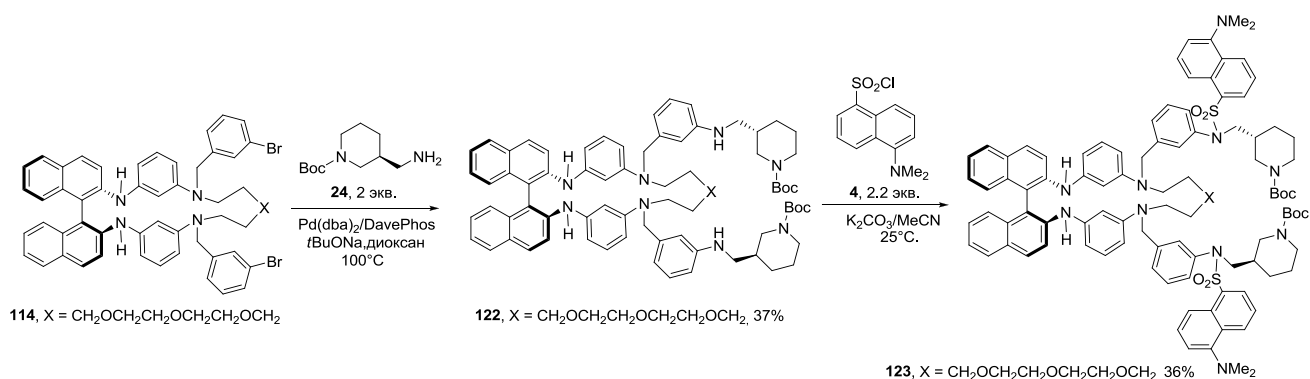


Схема 22.

Выше (Схема 5) был показана возможность введения хиральных азотсодержащих заместителей в *орто*-положение фенильного спейсера. Проверена возможность получения замещенных макроциклов на основе (*S*)-БИНАМа по аналогичной схеме с использованием *орто*-бромбензильных спейсеров. Для этой цели макроциклы **81** и **83** были модифицированы 2-бромбензильными заместителями, и соответствующие полупродукты **124** и **125** выделены с высокими выходами (Схема 23). Однако их Pd(0)-катализируемое аминирование хиральным амином **2** не прошло, и в результате были получены только продукты восстановления связи C-Br (в индивидуальном состоянии выделено соединение **126**), что, несомненно, связано с возросшими стерическими препятствиями в такого рода соединениях.

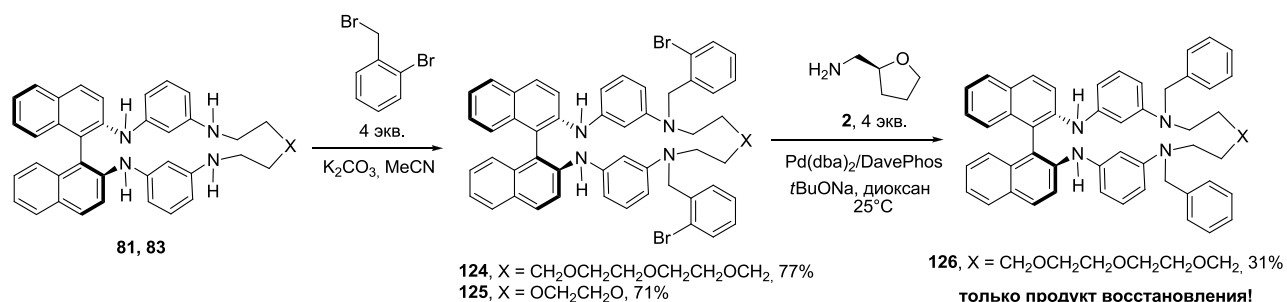


Схема 23.

С другой стороны, продемонстрирована возможность Pd(0)-катализируемого арилирования (*S*)-БИНАМа *орто*-дибромбензолом (Схема 24), при этом реакции в присутствии каталитических систем Pd(dba)₂/Xantphos и Pd(dba)₂/BINAP проходят примерно с одинаковым результатом, выход соединения **127** составил 30%. Его диаминирование хиральным амином **2** прошло также вполне успешно, при условии использования 4 экв. амина, и целевое соединение **128** выделено с выходом 39%. Это демонстрирует, что заранее трудно просчитать, насколько

стерические затруднения при аминировании *орто*-бромпроизводных будут препятствовать процессу.

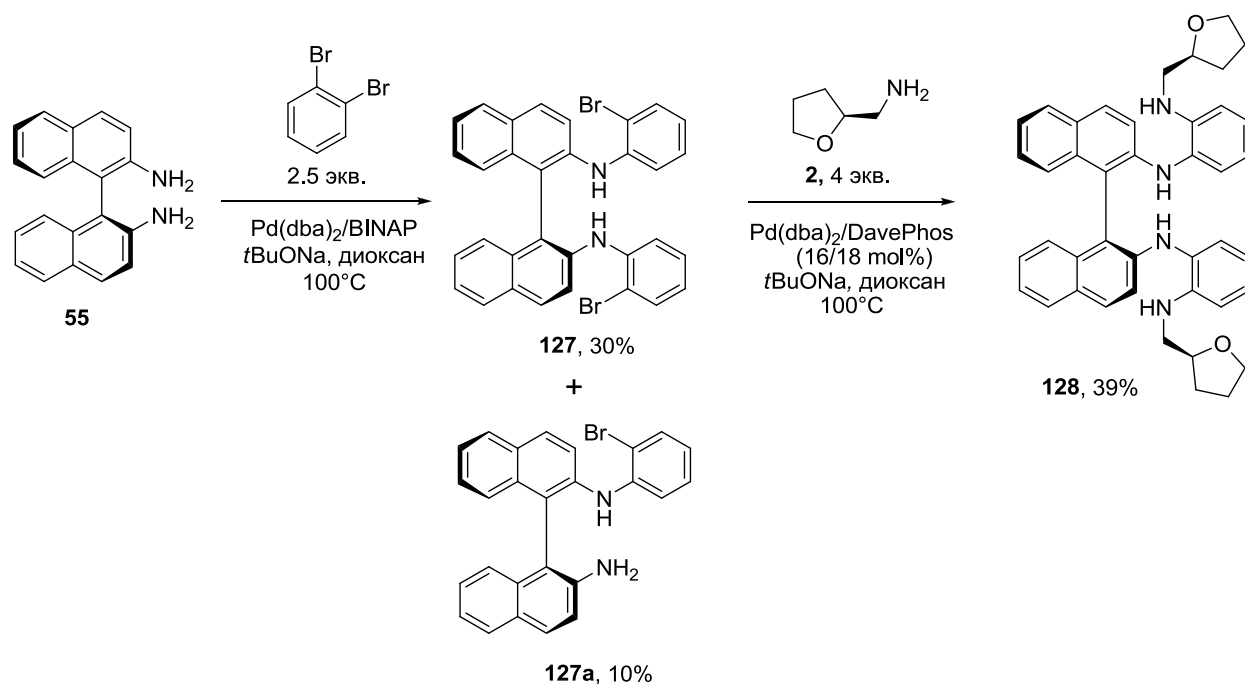


Схема 24.

В целях увеличения структурного разнообразия и определения области применимости нашего подхода к созданию макроциклов на основе БИНАМа проверена возможность использования более протяженного и более конформационно подвижного 3,3'-дизамещенного бифенила в качестве ароматического спейсера. Для этого в оптимизированных для *мета*-дибромбензола условиях провели реакцию (*S*)-БИНАМа с 3,3'-дибромбифенилом в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{Xantphos}$ и получили промежуточное бис(бромбифенильное) производное **129** с выходом 30% (Схема 25). Данное соединение было введено в реакцию палладий-катализируемой макроциклизации с триоксадиамином **26**, в результате чего был выделен интересующий нас макроцикл **130**, обладающий макроциклической полостью большего размера, чем его аналог с фениленовыми спейсерами **81**.

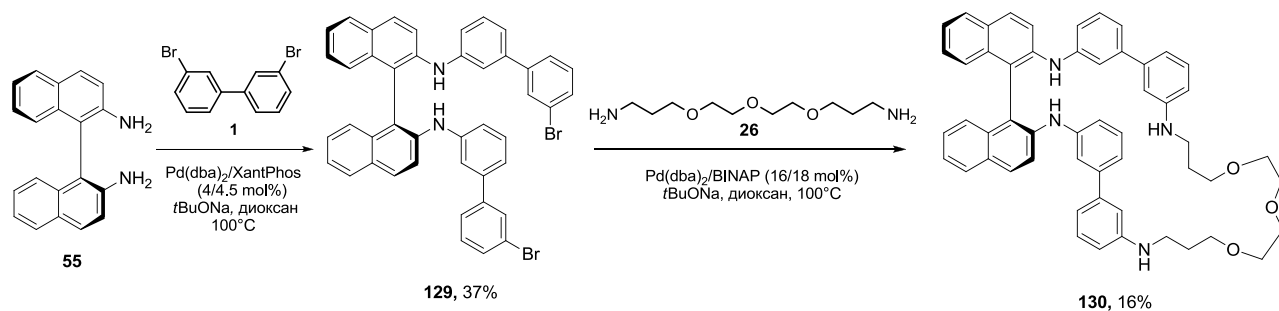


Схема 25.

Важным способом модификации макроциклических соединений флуорофорными группами является создание конъюгатов макроциклов с порфиринами, разработанный в лаборатории ЭОС [177-180]. Порфирины и порфирилаты металлов, таких как цинк, никель, кобальт, олово обладают выдающимися флуоресцентными свойствами, их производные находят применение в качестве детекторов катионов металлов, и их сочетание с макроциклическими рецепторами оказалось полезным для этих целей. В настоящем исследовании макроциклы с осевой хиральностью **81-83** были введены в реакции Pd(0)-катализируемого аминирования с 2 экв. октаалкилпорфирината цинка **131** в присутствии каталитической системы Pd(dba)₂/DavePhos, при этом биспорфиринатные конъюгаты **132-134** были получены с очень хорошими для таких систем выходами 42-61% (Схема 26).

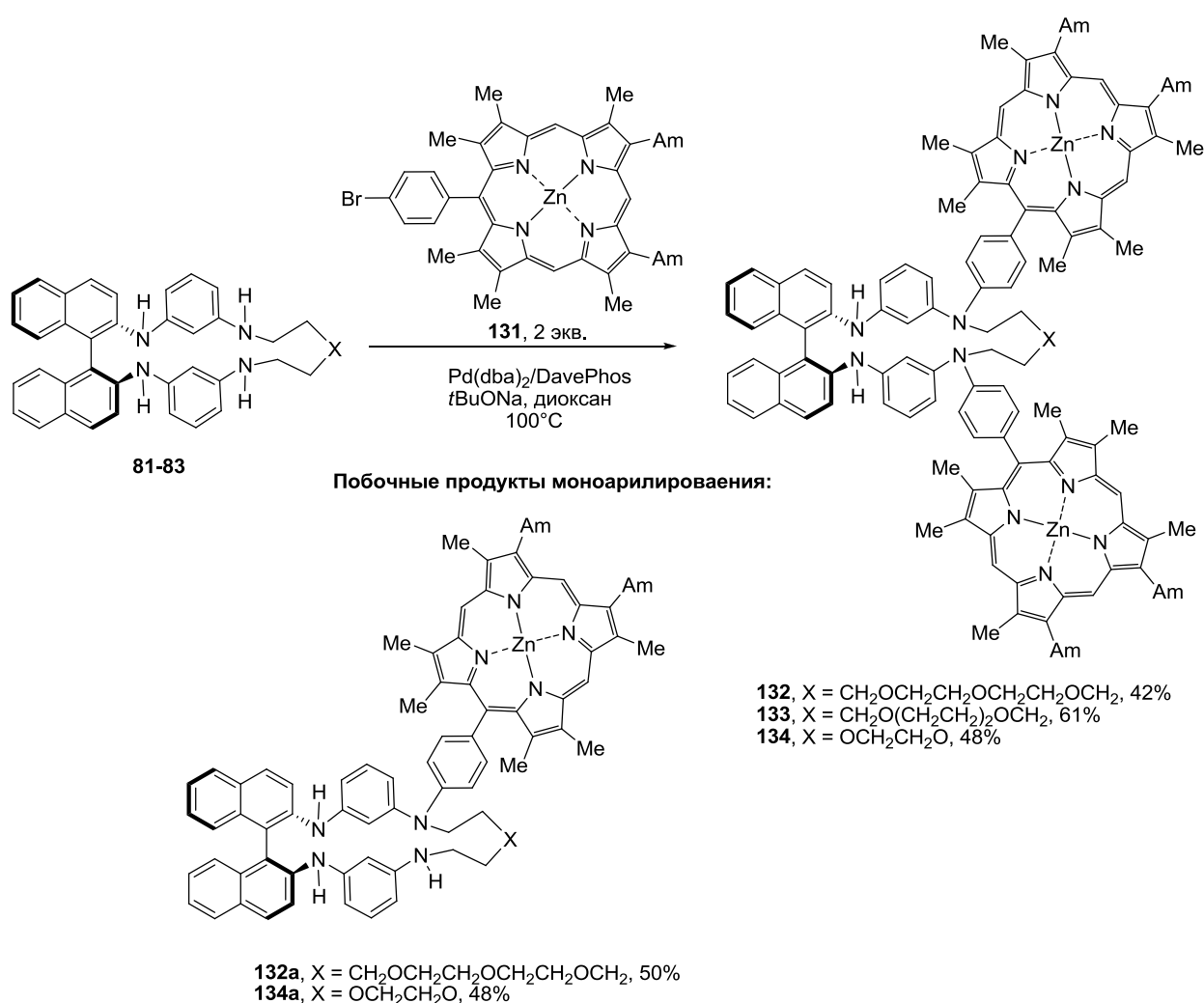


Схема 26.

Тонкое разделение продуктов с помощью препаративной ВЭЖХ позволило в двух случаях выделить также и монопорфиринатные конъюгаты **132a** и **134a** с выходами 50 и 48%, соответственно. Интересной особенностью полученных соединений является атропоизомерия порфириновых колец, связанная с отсутствием свободного вращения их относительно

хирального остова, приводящая к понижению симметрии данных структурных фрагментов, что приводит к заметному усложнению спектров ЯМР. Так, в данных соединениях наблюдается неэквивалентность шести метильных и двух амильных заместителей в порфириновом заместителе, а также неэквивалентность всех трех незамещенных *мезо*-положений порфиринового цикла. В спектрах ЯМР ^{13}C это приводит к сильному увеличению числа сигналов в алифатической и ароматической частях, отвечающих неэквивалентным атомам углерода.

Кроме того, наблюдается усложнение спектров ЯМР ^1H в части оксадиаминового фрагмента, связанное с тем, что ряд протонов метиленовых групп CH_2O смещен в сильное поле (до 1 м.д. по сравнению с их обычными химсдвигами), что можно объяснить действием кольцевых токов близкорасположенных порфириновых колец. По этой же причине заметно изменение химических сдвигов протонов фрагмента БИНАМа, что делает затруднительным точное отнесение этих сигналов и объясняет наличие сложных мультиплетов в ароматической области. В наибольшей степени эти изменения характерны для моно-порфиринатных производных **132a** и **134a**. Данные соединения представляют большой интерес для сравнения их детектирующей способности с биспорфиринатными конъюгатами, поскольку обладают разным количеством различных по природе координационных сайтов.

3.4. Исследование флуоресцентного детектирования энантиомеров аминоспиртов и катионов металлов

Хиральные аминоспирты являются полезными интермедиатами для получения различных биологически активных молекул, а также в качестве лигандов в асимметрическом катализе. В литературе имеется небольшое количество сведений об энантиоселективном детектировании аминоспиртов [181, 182]. Хотя к настоящему времени известны методы энантиоселективного синтеза хиральных аминоспиртов, необходимы дальнейшие исследования в области энантиоселективного флуоресцентного детектирования данных соединений. В данной работе проведено систематическое исследование возможностей большинства синтезированных целевых соединений по флуоресцентному детектированию энантиомеров аминоспиртов и катионов металлов. Шестьдесят шесть соединений, для которых изучены спектры поглощения и флуоресценции, сгруппированы следующим образом: 1) производные 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминонафталина, не содержащие макроциклических структурных фрагментов (структурные типы I и II); 2) макроциклические производные бифенила и нафталина

(структурный тип III); 3) соединения, содержащие фрагмент (*S*)-БИНАМа, дополнительные хиральные и флуорофорные группы, и не содержащие макроциклических структурных фрагментов (структурный тип IV); 4) макроциклические производные (*S*)-БИНАМа (структурный тип V).

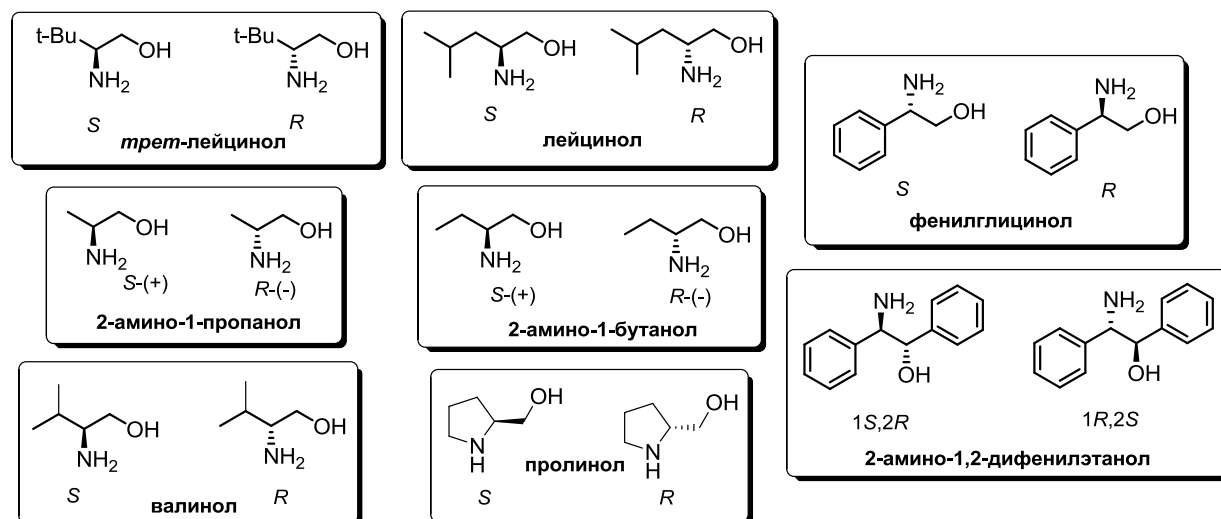


Рис. 3. Исследованные оптические изомеры аминокспиртов.

Для проведения спектральных исследований готовили растворы изучаемых соединений в высокочистом ацетонитриле с концентрацией 10^{-5} – 10^{-6} М, регистрировали спектр поглощения, устанавливали положение наиболее длинноволнового максимума поглощения, и использовали данную длину волны для возбуждения спектра флуоресценции. Далее регистрировали спектры УФ и флуоресценции исследуемого соединения в индивидуальном состоянии и при добавлении 100, 200, 500 и 1000 экв. индивидуальных энантиомеров аминокспиртов. На Рис. 3 приведены энантиомеры восьми аминокспиртов, использованных в исследовании. В Таблице 1 приведены спектральные характеристики исследованных соединений.

Таблица 1. Спектральные характеристики исследованных соединений.

№	Номер соединения	λ_{abs} , нм	A	Концентрация C, М	lg ϵ	λ_{ex} , нм	λ_{max} , нм
1	3	312	0,102	$21,6 \cdot 10^{-6}$	3,67	315	398
2	5	343	0,052	$9,77 \cdot 10^{-6}$	3,73	340	525

3	7	319	0,334	$1,1*10^{-5}$	4,48	320	392
4	9	319	0,066	$13,1*10^{-6}$	3,70	320	396
5	10	344	0,065	$7,87*10^{-6}$	3,92	340	526
6	12	317	0,056	$17,2*10^{-6}$	3,51	320	400
7	14	356	0,063	$13,4*10^{-6}$	3,67	340	397
8	15	337	0,070	$1,01*10^{-5}$	3,84	340	527
9	20	321	0,399	$1,38*10^{-5}$	4,46	320	511
10	22	357	0,077	$16,8*10^{-6}$	3,66	340	390
11	23	357	0,068	$1,58*10^{-5}$	3,63	356	400
12	34	308	0,102	$8,3*10^{-6}$	4,09	310	395
13	36	323	0,049	$6,58*10^{-6}$	3,87	330	523
14	37	325	0,078	$6,74*10^{-6}$	3,06	327	524
15	38	306	0,079	$7,2*10^{-6}$	3,95	310	390
16	46	351	0,0141	$10,8*10^{-6}$	3,12	350	410
17	52	351	0,055	$14,6*10^{-6}$	3,58	350	397
18	53	354	0,046	$12,0*10^{-6}$	3,58	350	397
19	57a	356	0,074	$7,3*10^{-6}$	4,01	363	442
20	(SRR)-57	355	0,099	$6,1*10^{-6}$	4,21	363	459
21	(SSS)-57	357	0,127	$1,26*10^{-6}$	5,00	350	455
22	60	358	0,019	$2,4*10^{-6}$	3,90	365	459
23	62	347	0,111	$7,27*10^{-6}$	4,18	340	524
24	63	317	0,294	$7,1*10^{-6}$	4,59	315	396
25	64	364	0,142	$8,1*10^{-6}$	4,22	360	510
26	68	350	0,111	$6,9*10^{-6}$	4,20	350	522
27	69	364	0,08	$7,6*10^{-6}$	4,02	370	387
28	70	341	0,257	$7,2*10^{-6}$	4,55	350	423
29	71	365	0,168	$8,6*10^{-6}$	4,29	360	502
30	73	365	0,175	$9,6*10^{-6}$	4,26	350	500
31	74	355	0,092	$4,0*10^{-6}$	3,36	335	519
32	76	408	0,095	$9,4*10^{-6}$	4,00	411	496
33	78	413	0,04	$5,3*10^{-6}$	3,88	417	497
34	80	338	0,064	$3,6*10^{-6}$	4,25	340	390
35	81	311	0,207	$1,53*10^{-5}$	4,13	309	455
36	82	355	0,096	$11,2*10^{-6}$	3,93	350	470
37	83	353	0,207	$2,48*10^{-5}$	3,92	350	455
38	84	354	0,117	$7,04*10^{-6}$	4,22	350	463
39	85	351	0,094	$8,64*10^{-6}$	4,04	350	456

40	89	351	0,074	$15,0 \cdot 10^{-6}$	3,69	350	460
41	90	353	0,144	$16,1 \cdot 10^{-6}$	3,95	350	465
42	92	346	0,147	$4,0 \cdot 10^{-6}$	4,57	340	520
43	93	348	0,149	$4,0 \cdot 10^{-6}$	4,57	350	520
44	94	343	0,163	$5,7 \cdot 10^{-6}$	4,46	350	520
45	96	342	0,107	$6,8 \cdot 10^{-6}$	4,20	340	520
46	97	341	0,107	$6,8 \cdot 10^{-6}$	4,20	340	515
47	106	355	0,047	$7,16 \cdot 10^{-6}$	3,82	356	524
48	107	355	0,103	$8,55 \cdot 10^{-6}$	4,08	356	520
49	108	314	0,271	$8,56 \cdot 10^{-6}$	4,50	315	430
50	109	358	0,084	$9,6 \cdot 10^{-6}$	3,94	350	445
51	110	365	0,084	$9,7 \cdot 10^{-6}$	3,94	360	510
52	111	365	0,112	$9,2 \cdot 10^{-6}$	4,09	365	500
53	112	366	0,170	$8,4 \cdot 10^{-6}$	4,31	350	500
54	113	366	0,199	$9,6 \cdot 10^{-6}$	4,32	350	500
55	116	356	0,085	$8,4 \cdot 10^{-6}$	4,01	350	460
56	117	350	0,048	$7,6 \cdot 10^{-6}$	3,80	350	458
57	118	350	0,089	$5,6 \cdot 10^{-6}$	4,20	350	456
58	119	354	0,086	$7,2 \cdot 10^{-6}$	4,08	350	457
59	120	352	0,073	$7,2 \cdot 10^{-6}$	4,01	350	454
60	121	358	0,053	$4,8 \cdot 10^{-6}$	4,04	350	448
61	122	353	0,057	$6,4 \cdot 10^{-6}$	3,95	350	460
62	123	351	0,070	$4,8 \cdot 10^{-6}$	4,16	350	523
63	126	354	0,093	$8,8 \cdot 10^{-6}$	4,03	350	450
64	128	354	0,152	$5,8 \cdot 10^{-6}$	4,42	360	463
65	132	407	0,133	$4,4 \cdot 10^{-6}$	5,48	407	577/630
66	132a	409	0,102	$3,6 \cdot 10^{-6}$	5,45	409	578/628
67	133	410	0,104	$2,65 \cdot 10^{-6}$	5,59	410	580/640
68	134	411	0,091	$3,28 \cdot 10^{-6}$	5,44	410	580/640

Вывод об эффективности использования того или иного соединения для указанных целей делали на основании следующих принципов. Вещество может считаться пригодным для качественного детектирования при условии, что в присутствии противоположных энантиомеров аналита либо происходит изменение интенсивности спектра эмиссии с разным знаком, либо изменения в спектрах наблюдаются только в присутствии одного из энантиомеров, либо в присутствии противоположных энантиомеров наблюдается значимое

различие в максимумах спектров флуоресценции. При изменениях интенсивности флуоресценции с одним знаком, но разных по модулю, соединение может быть использовано для количественного измерения энантиомерного избытка определенного аналита. В случае катионов металлов хемосенсором является соединение, значимым образом меняющее спектр поглощения и/или флуоресценции в присутствии одного катиона металла; при изменениях, вызываемых рядом металлов, соединение может рассматриваться в качестве молекулярной пробы на данные катионы. Для большинства соединений также изучены спектры УФ и флуоресценции в присутствии солей 21 металла: перхлоратов Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II) и нитратов Ga(III), In(III), Y(III). Эти исследования также важны, поскольку позволяют выявить потенциальных хемосенсоры и молекулярные пробы на катионы металлов, оценить зависимость детектирующей способности от строения детекторов. При исследовании отклика на катионы металлов в спектрофотометрическую кювету добавляли последовательно 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 экв. (при необходимости 50, 100 экв.) соответствующих солей металлов в высокочистом ацетонитриле. Разница в количестве добавляемых эквивалентов аминспиртов и солей металлов связана с очень большой разницей в устойчивости образующихся молекулярных комплексов. В рамках настоящей работы исследования влияния других катионов (т.н. «мешающих» катионов) на детектирование какого-либо катиона металла не проводили и константы комплексообразования не рассчитывали, ограничиваясь только качественной оценкой селективности детектирования. Предполагается, что это будет сделано в дальнейшем при более детальном изучении селективных детекторов. Что касается данных спектроскопии УФ при анализе аминспиртов, изменения в них в присутствии данных аналитов либо совершенно отсутствовали, либо были крайне малозначимыми, поэтому они не обсуждаются в данной работе. Изменения в спектрах УФ исследованных соединений при добавлении катионов металлов, как правило, также были малозначимыми, однако, в тех случаях, когда они значительны и могут представлять интерес для целей детектирования, спектры УФ обсуждаются. Далее приводится обсуждение характеристических результатов, позволяющих обрисовать в целом возможности детектирования полученными соединениями и зависимость результатов от наличия в их составе тех или иных структурных фрагментов.

3.4.1. Детектирование с использованием производных 3,3'-диаминобифенила, не содержащих макроциклические структурные фрагменты (структурный тип I)

На Рис. 4 приведены структуры шести соединений, изученных в данном разделе.

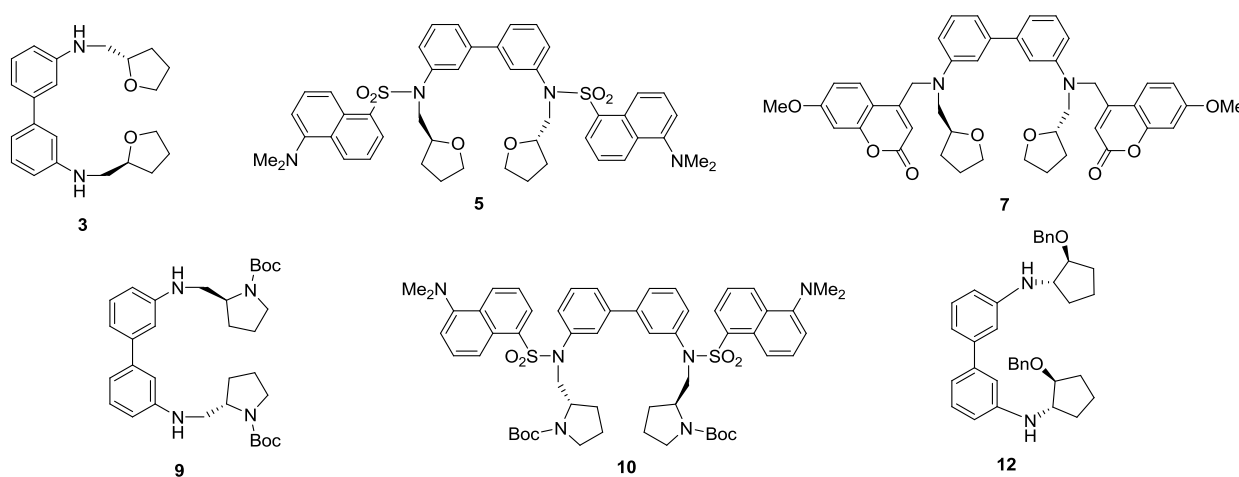


Рис. 4. Исследованные в детектировании производные 3,3'-диаминобифенила (структурный тип I).

Один из наиболее простых представителей соединений структурного типа I – бис(тетрагидрофурфуриламиновое) производное бифенила **3** обладает максимумом эмиссии при 400 нм и позволяет в определенной степени различать энантиомеры нескольких аминокислот. В случае *трет*-лейцинола, 2-фенилглицинола и 2-амино-1,2-дифенилэтанола наблюдается тушение эмиссии без сдвига ее максимума для одного из энантиомеров, в то время как в присутствии противоположного энантиомера изменений в спектрах флуоресценции не происходит (Рис. 5а-в). При добавлении (*S*)-лейцинола наблюдается образование нового максимума эмиссии в виде плеча при 485 нм, в то время как в присутствии (*R*)-изомера значимых изменений в спектрах нет (Рис. 5г).

Другое производное 3,3'-диаминобифенила **7**, содержащее два 7-метоксикумариновых флуорофорных фрагмента, характеризуется максимумом поглощения при 320 нм и максимумом флуоресценции при 390 нм. При добавлении аминокислот происходит, как правило, разгорание флуоресценции для обоих энантиомеров, однако, в разной степени, как это показано для лейцинола (Рис. 6а) и 2-фенилглицинола (Рис. 6б).

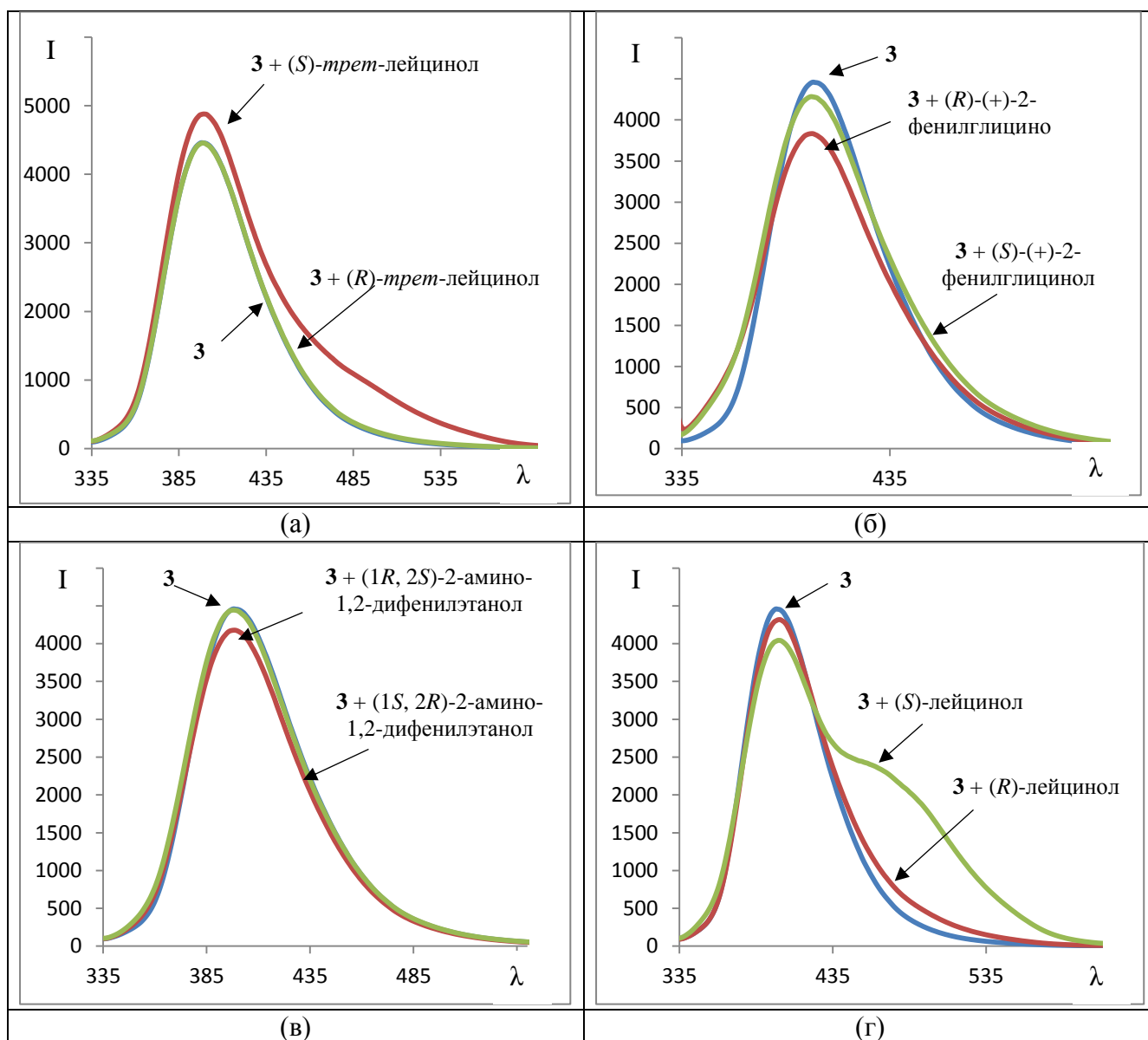


Рис. 5. Спектр флуоресценции соединения **3** и его изменения в присутствии оптических изомеров *трет*-лейцинола (а) 2-фенилглицинола (б), 2-амино-1,2-дифенилэтанол (в) и лейцинола (г) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 320 нм).

Эта особенность может быть использована для количественного определения энантиомерного избытка. Иначе обстоит дело в случае 2-амино-1-пропанола: в присутствии (*R*)-изомера интенсивность эмиссии соединения **7** практически не меняется, а добавление противоположного энантиомера приводит к увеличению интенсивности флуоресценции (Рис. 6в). Таким образом, соединение **7** может рассматриваться в качестве энантиоселективного флуоресцентного детектора на энантиомеры данного аминок спирта.

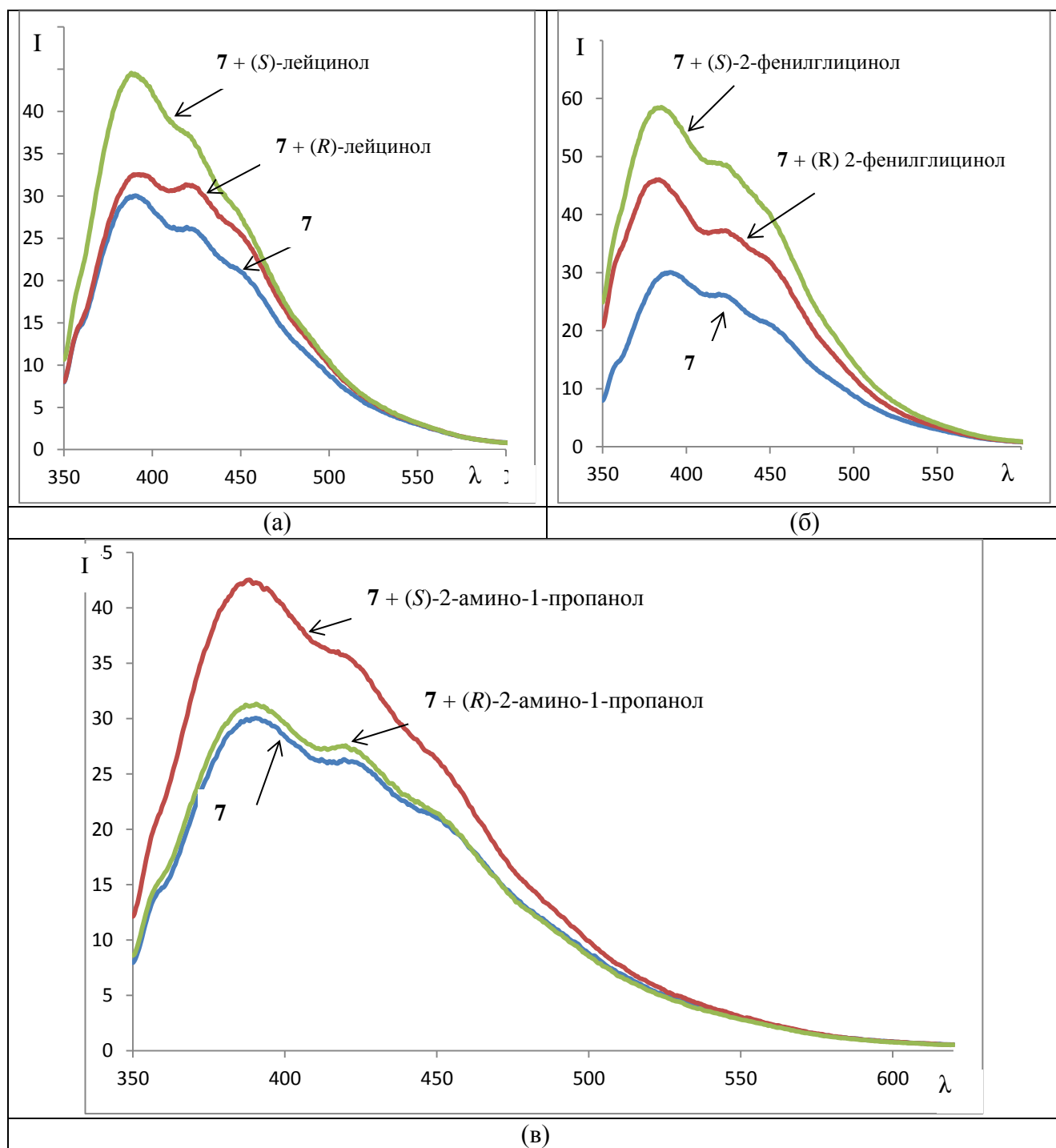


Рис. 6. Спектр флуоресценции соединения **7** и его изменения в присутствии оптических изомеров лейцинола (а), 2-фенилглицинола (б) и 2-амино-1-пропанола (в) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 320 нм).

Производное бифенила **9**, содержащее два (*S*)-аминометил-*N*-Бок-пирролидиновых фрагмента, можно рассматривать в качестве потенциального количественного сенсора на энантимеры лейцинола, поскольку в обоих случаях при их добавлении происходит тушение флуоресценции, но в заметно разной степени (Рис. 7а). С другой стороны, прибавление *D*-

валинола приводит к тушению флуоресценции этого соединения, в то время как *L*-изомер не влияет на спектр эмиссии (Рис. 7б), что можно использовать для качественного распознавания.

Соединение **10**, также содержащее в своем составе два аминотетра-*N*-Бок-пирролидиновых хиральных фрагмента и дополнительно два дансильных флуорофора, не изменяет спектры флуоресценции в присутствии протестированных аминоспиртов и не может использоваться для детектирования. Вероятно, объемистые дансильные заместители в сочетании с *трет*-бутильными группами затрудняют подход аналитов к молекуле детектора и не позволяют образовывать молекулярные комплексы.

Производное **12**, содержащее два бензилоксициклопентиламиновых фрагмента (в каждом из которых имеется по два хиральных центра) уверенно распознает энантиомеры *трет*-лейцинола, поскольку только в присутствии (*R*)-изомера происходит тушение флуоресценции (Рис. 7в).

Рассмотрим отклик изученных соединений на добавленные катионы металлов. Для удобства сравнения на рисунках приведены спектры свободного лиганда и лиганда в присутствии 5 или 10 экв. тех или иных металлов. Именно на этих значения можно наиболее наглядно продемонстрировать возможности по детектированию металлов.

При добавлении солей металлов к соединению **3** в ряде случаев наблюдается небольшое разгорание флуоресценции, в ряде случаев – ее тушение в определенной степени, наиболее выражено тушение эмиссии для катионов меди (Рис. 8а). Данное производное бифенила не может служить для качественного определения катионов ввиду низкой селективности отклика.

Соединение **5** дает отклик флуоресценции на такие катионы как Cu(II), Al(III) и Cr(III) (полное тушение при добавлении 5 экв.), а в присутствии катионов In(III) происходит одновременно тушение флуоресценции и появление дополнительного максимума эмиссии при 390 нм (Рис. 8б). Ртуть (II) и свинец (II) в меньшей степени уменьшают интенсивность эмиссии лиганда **5**. Интересно, что спектрах УФ наблюдаются изменения в присутствии многих металлов: Cr(III), Ga(III), Cu(II), In(III), Pb(II), Al(II) (Рис. П1 (в Приложении)). Данное соединение также не может служить для качественного определения катионов.

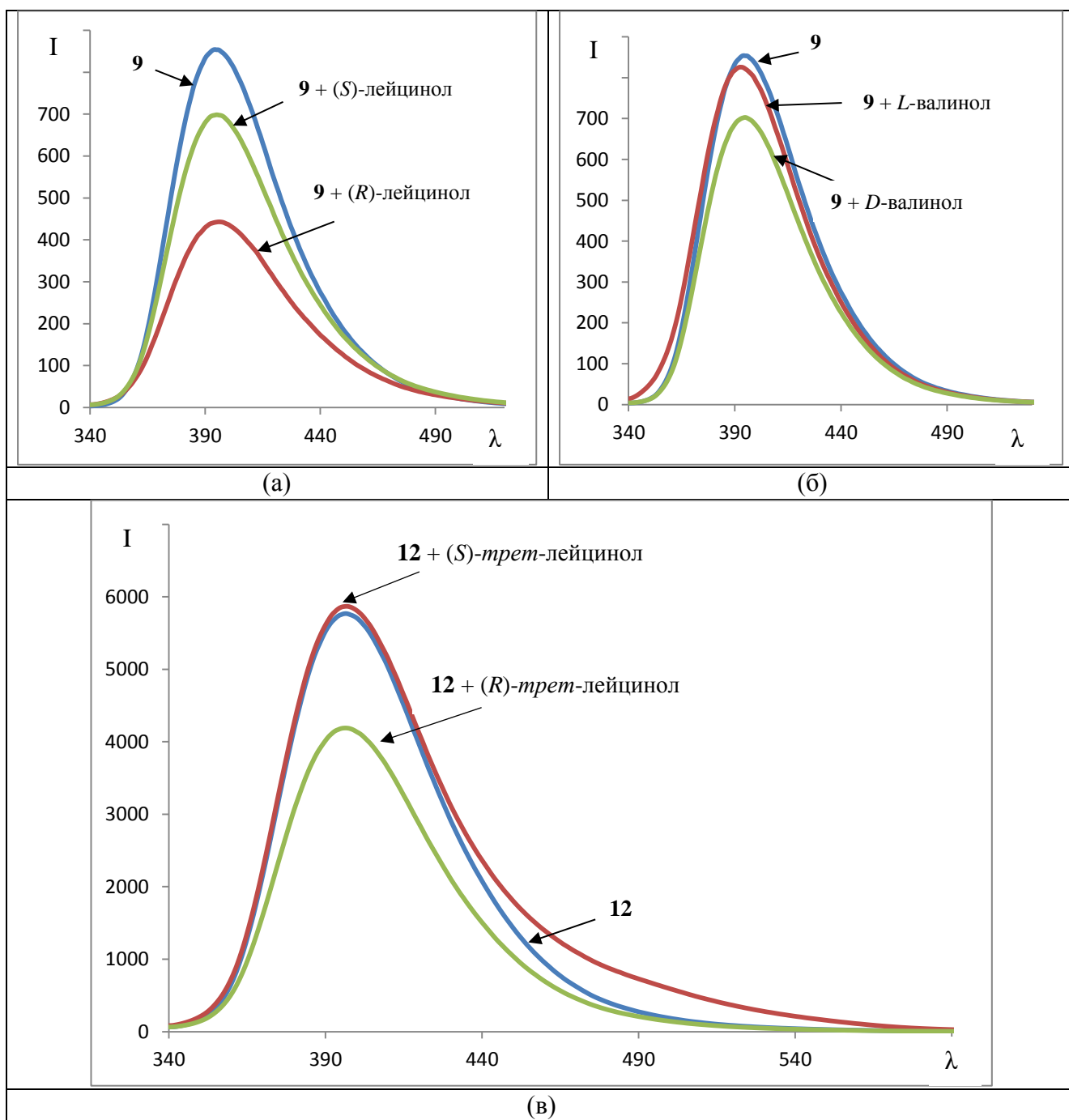


Рис. 7. Спектр флуоресценции соединения **9** и его изменения в присутствии оптических изомеров лейцинола (а), валинола (б); спектр флуоресценции соединения **12** и его изменения в присутствии оптических изомеров лейцинола (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 320 нм).

Что касается соединения **7**, то подавляющее большинство катионов незначительно влияют на спектр эмиссии, включая и Cu(II), в то время как добавление 5 экв. In(III) вызывает примерно двукратный рост интенсивности эмиссии (Рис. 8в). Производное бифенила **7** можно рассматривать как потенциальный хемосенсор на данный катион.

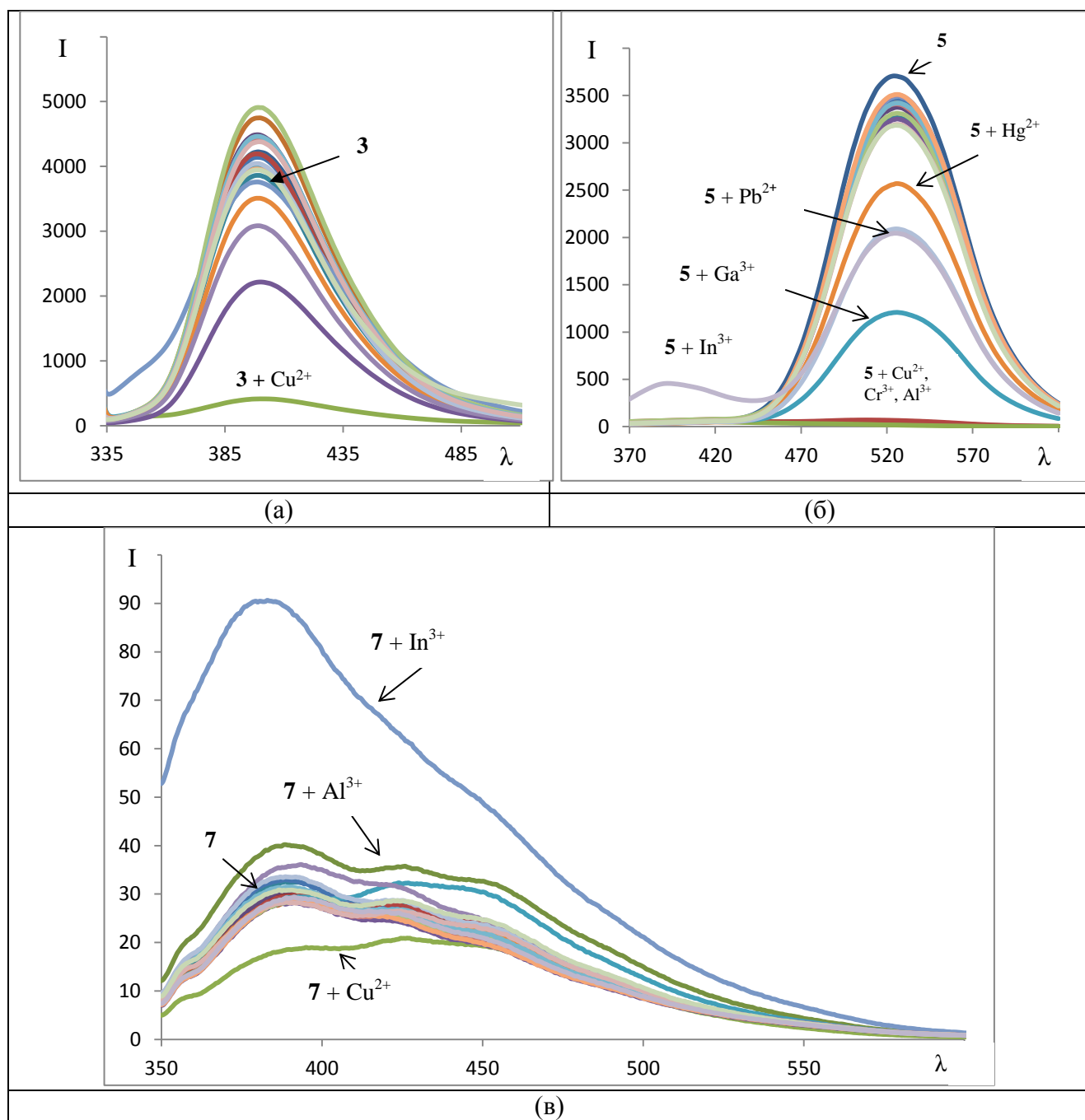


Рис. 8. Спектры флуоресценции лиганда **3** (а), **5** (б) и **7** (в) в присутствии 5 экв. солей Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) в MeCN (λ_{ex} 320 нм (а, в), 340 нм (б)).

Добавление большинства катионов металлов к раствору соединения **9** незначительно меняет интенсивность его флуоресценции в сторону уменьшения или увеличения (Рис. 9а). В наибольшей степени тушат флуоресценцию Cu(II) и Al(III), причем последний отличается от всех металлов батохромным сдвигом максимума эмиссии примерно на 40 нм. В спектре УФ наблюдаются изменения в присутствии таких металлов как Cu(II), Hg(II) и Al(III) (Рис. П2), таким образом данное соединение может в принципе рассматриваться как двухканальная молекулярная проба на катионы алюминия.

В случае соединения **12** в наибольшей степени тушение флуоресценции в основном максимуме происходит при добавлении соли Fe(III), а в присутствии катионов цинка появляется заметное батохромное плечо в области 510 нм (Рис. 9б), что отличает данный металл от всех остальных. Спектр УФ данного соединения заметным образом изменяется в присутствии таких катионов, как Pb(II) и Zn(II) (Рис. ПЗ), что делает производное **12** потенциальной двухканальной молекулярной пробой на катионы цинка.

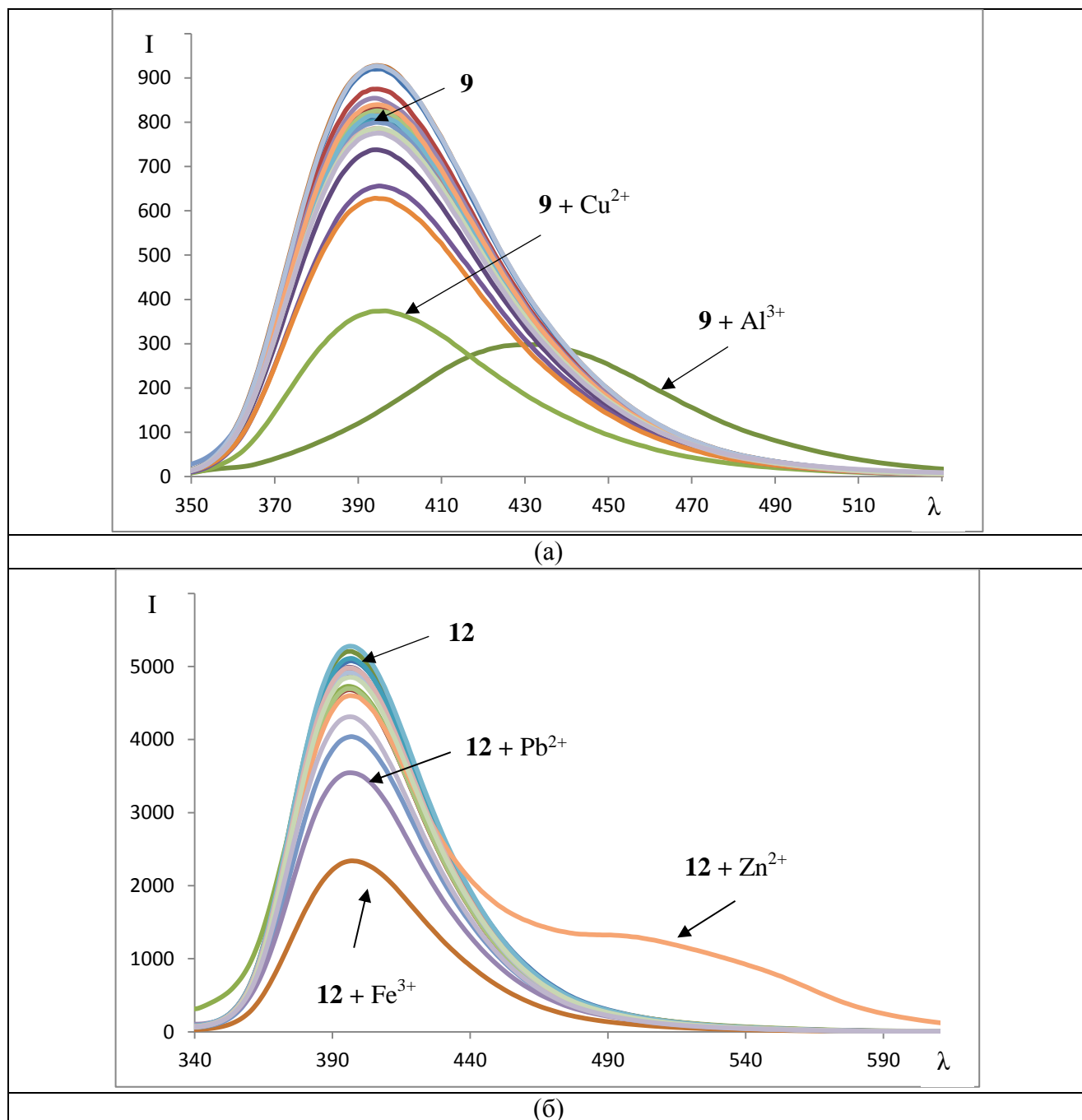


Рис. 9. Спектры флуоресценции лиганда **9** (а), **12** (б) в присутствии 5 экв. солей Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) в MeCN (λ_{ex} 320 нм).

3.4.2. Детектирование с использованием производных 2,7-диаминонафталина, не содержащих макроциклические структурные фрагменты

На Рис. 10 приведены структуры соединений, изученных в данном разделе.

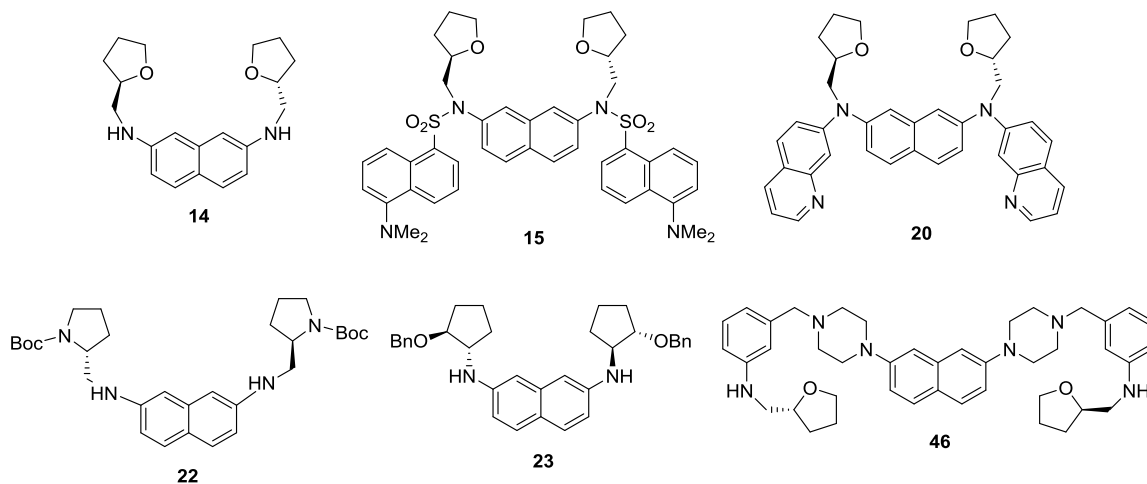


Рис. 10. Исследованные в детектировании производные 2,7-диаминонафталина.

Производное нафталина **14**, содержащее два хиральных тетрагидрофуруламиновых заместителя, имеет максимум поглощения при 350 нм и максимум эмиссии при 400 нм. При добавлении энантиомеров всех аминоспиртов наблюдается в определенной степени тушение флуоресценции, однако в разной степени для противоположных энантиомеров. Наиболее различается степень уменьшения интенсивности эмиссии для 2-амино-1-пропанола (Рис. 11а) и для 2-амино-1,2-дифенилэтанола (Рис. 11б).

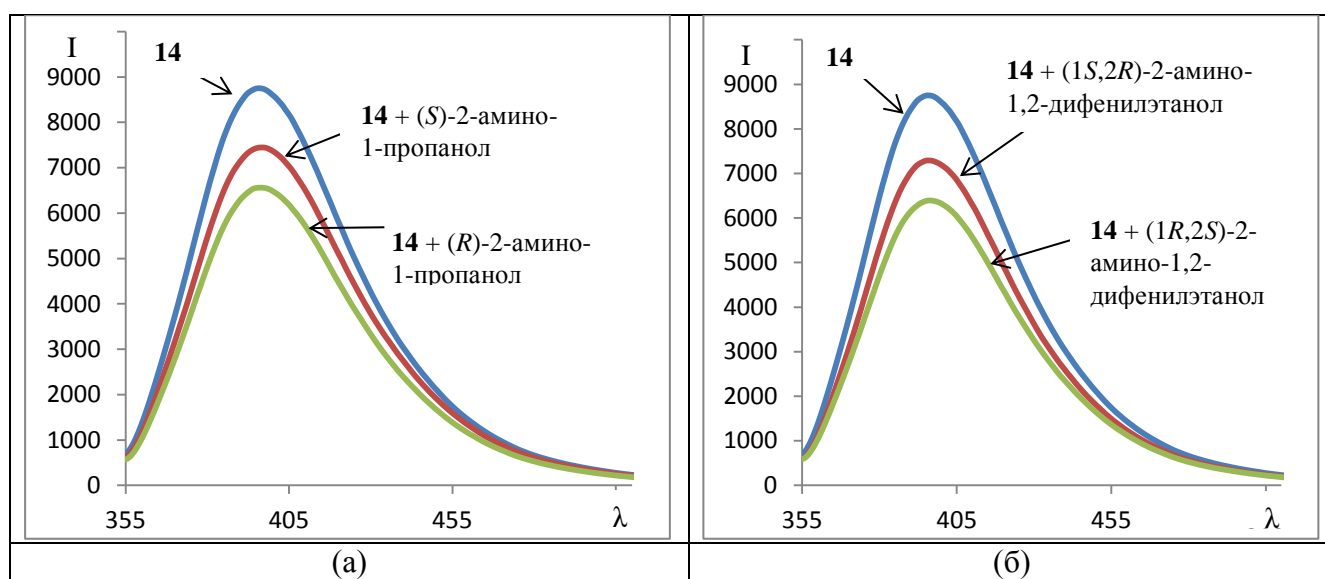


Рис. 11. Спектр флуоресценции соединения **14** и его изменения в присутствии оптических изомеров 2-амино-1-пропанола (а) и 2-амино-1,2-дифенилэтанола (б) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 350 нм).

Как и в случае дидансильного производного бифенила **10**, так и в случае дидансилпроизводного **15** добавление аминспиртов не приводит к изменению спектров флуоресценции, таким образом, оно не может быть использовано в качестве энантиоселективного флуоресцентного детектора.

Более значимы изменения флуоресценции в случае добавления аминспиртов к дихинолиновому производному нафталина **20**. Практически во всех случаях наблюдается тушение флуоресценции для обоих энантиомеров, причем оно происходит в разной степени для противоположных энантиомеров, а в случае лейцинола для (*R*)-изомера характерен рост плеча эмиссии в области 400 нм, чего не наблюдается для (*S*)-изомера (Рис. 12а). Соединение **22**, которое содержит два хиральных *N*-Бок-замещенных аминотетрагидропирролидиновых заместителя, имеет максимум поглощения при 355 нм и максимум эмиссии при 400 нм. Добавление аминспиртов приводит к тушению эмиссии, для некоторых аминспиртов оба энантиомера тушат практически одинаково (2-фенилглицинол), для других уменьшение интенсивности флуоресценции отличается в случае разных энантиомеров (например, *трет*-лейцинол).

Соединение **23** также характеризуется полосой поглощения при 355 нм и максимумом эмиссии при 400 нм за счет фрагмента диаминобифенила. При добавлении аминспиртов в той или иной степени происходит тушение флуоресценции, наибольшая разница для противоположных энантиомеров в степени уменьшения интенсивности эмиссии наблюдается для *трет*-лейцинола и 2-фенилглицинола (Рис. 12б, в).

В соединении **46** хиральные азотсодержащие заместители находятся на значительном удалении друг от друга, и конформация пиперазиновых циклов не позволяет им приблизиться друг ко другу, чтобы совместно образовать молекулярных комплекс с аминспиртом. Флуоресценция данного соединения практически не зависит от добавленных аминспиртов, содержащих один хиральный центр, лишь только добавление (*R*)-изомера 2-фенилглицинола в очень незначительной степени приводит к тушению флуоресценции, в то время как (*S*)-изомер совершенно не влияет на спектр флуоресценции в области максимума. Это подтверждает сделанное предположение о том, что для уверенного распознавания энантиомеров аналитов необходимо участие в их комплексообразовании как минимум двух групп, содержащих оптические центры.

В присутствии 5 экв. солей Ga(III) и Al(III) наблюдается примерно двукратное снижение интенсивности флуоресценции соединения **14** с одновременным батохромным сдвигом максимума (на 10 нм для Ga(III) и на 20 нм для Al(III)), в присутствии соли меди (II) происходит полное тушение флуоресценции (Рис. 13а).

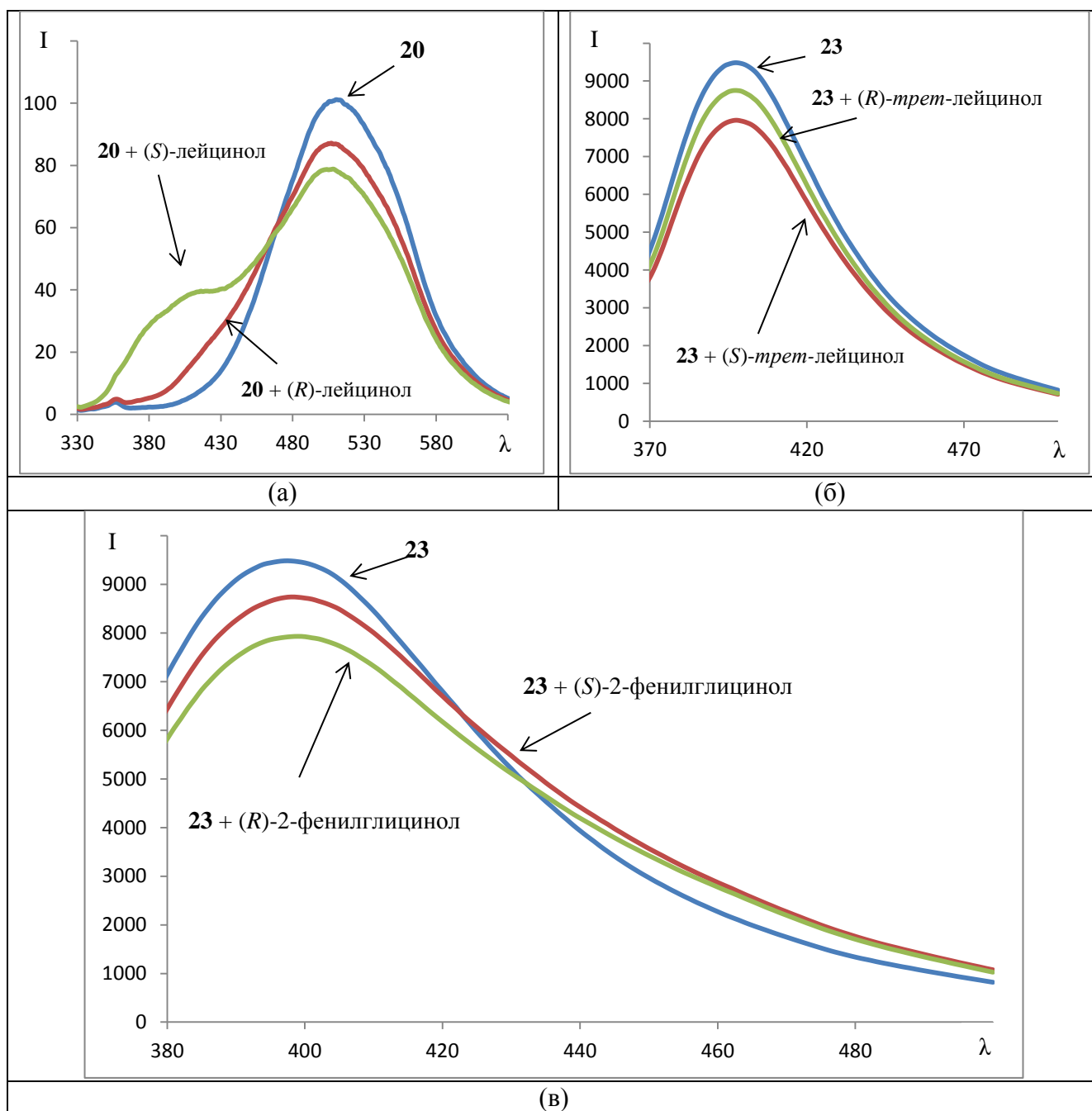


Рис. 12. Спектр флуоресценции соединений **20** (а) и **23** (б, в) и его изменения в присутствии оптических изомеров лейцинола (а), *трет*-лейцинола (б) и 2-фенилглицинола (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 370 нм (а), 355 нм (б, в)).

Соединение **15** оказалось более пригодным для флуоресцентного детектирования катионов металлов, поскольку только в присутствии катионов меди (II) наблюдается практически полное тушение флуоресценции, в то время как при добавлении индия (III) появляется вторая полоса эмиссии с максимумом при 395 нм (Рис. 13б). Таким образом, соединение **15** можно рассматривать в качестве флуоресцентной молекулярной пробы на катионы Cu(II) и In(III).

Соединение **23** оказалось чувствительным к катионам меди (II): при добавлении 5 экв. перхлората меди наблюдается полное тушение эмиссии, в то время как другие металлы незначительно влияют на спектр флуоресценции (Рис. 13в), в связи с чем данный лиганд можно рассматривать как потенциальный флуоресцентный хемосенсор на данный металл.

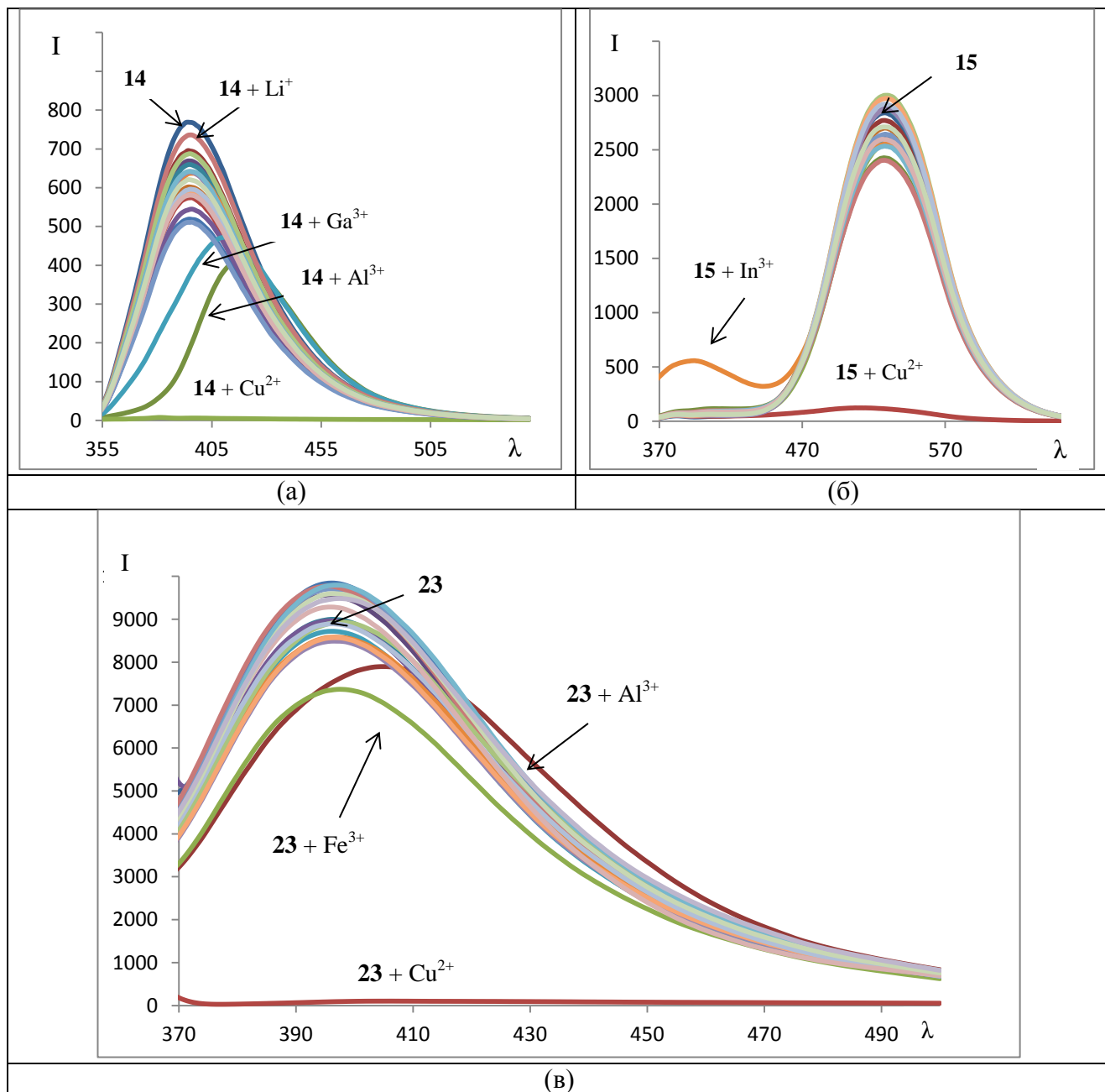


Рис. 13. Спектры флуоресценции соединений **14** (а), **15** (б) и **23** (в) в присутствии 5 экв. солей Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) в MeCN (λ_{ex} 350 нм (а), 340 нм (б), 355 нм (в)).

3.4.3. Детектирование с использованием производных макроциклических производных 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминонафталина

На Рис. 14 приведены структуры соединений, изученных в данном разделе.

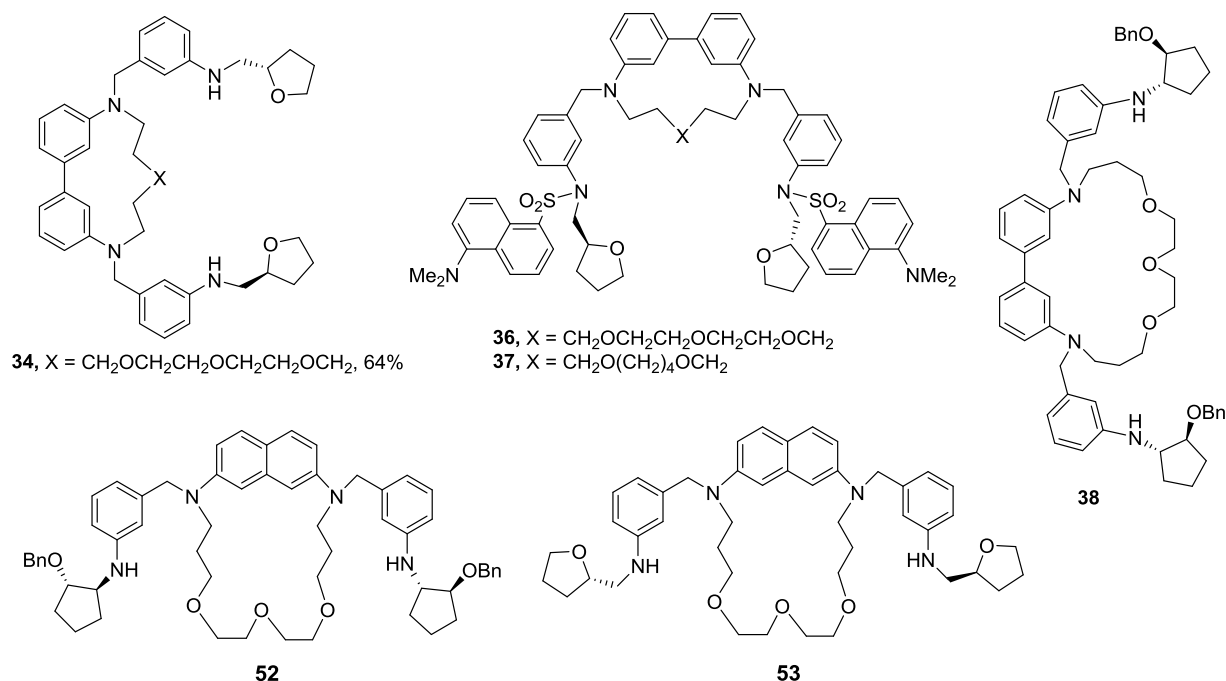


Рис. 14. Исследованные в детектировании макроциклические производные 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминонафталина.

Макроциклические соединения **34** и **38**, содержащие хиральные заместители и обладающее собственной флуоресценцией 3,3'-диаминобифенильного фрагмента, оказались неэффективными для распознавания энантиомеров аминоспиртов, поскольку во всех случаях оба энантиомера слабо тушат их флуоресценцию. Были проведены спектральные исследования с использованием как ацетонитрила, так и практически некоординирующего растворителя дихлорметана, но заметной разницы обнаружено не было.

Макроциклические производные 3,3'-диаминобифенила **36** и **37** с оксадиаминовыми звеньями и содержащие дополнительные дансильные флуорофорные группы также не могут служить адекватными молекулярными детекторами для аминоспиртов, поскольку практически во всех случаях оба энантиомера одного и того же аминоспирта в незначительной степени тушат флуоресценцию.

Немного более эффективными можно назвать и макроциклы – производные 2,7-диаминонафталина. Так, соединение **52** может быть охарактеризовано условно как

распознающее энантимеры *трет*-лейцинола ввиду разного по знаку изменения флуоресценции в их присутствии (Рис. 15а), в то время как при добавлении (*R*)-лейцинола к макроциклу **53** происходит очень незначительное разгорание эмиссии, отсутствующее в присутствии (*S*)-энантиомера (Рис. 15б).

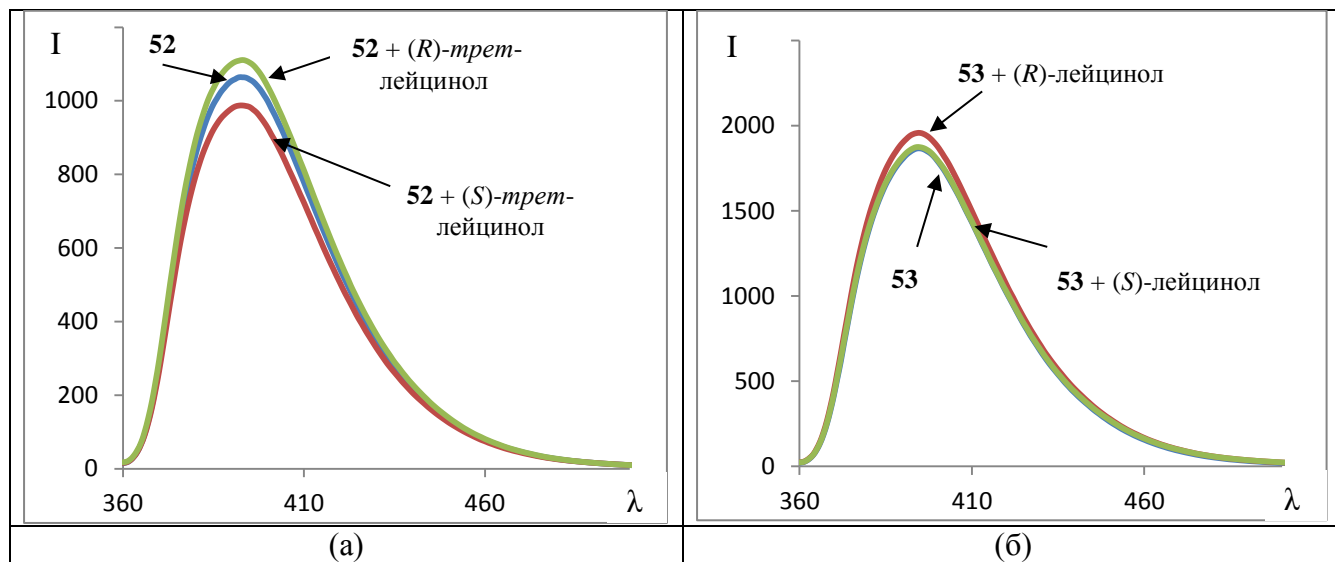


Рис. 15. Спектры флуоресценции соединений **52** (а) и **53** (б, в) и их изменения в присутствии оптических изомеров *трет*-лейцинола (а) и лейцинола (б) в MeCN (λ_{ex} 350 нм).

Интересно отметить, что макроциклы **34**, **36**, **37** и **38** оказались более эффективными в детектировании металлов. Например, в спектре УФ соединения **34** в присутствии катионов Cu(II) и Hg(II) наблюдаются заметные и селективные изменения (Рис. П4). В присутствии 5 экв. катионов меди (II) происходит примерно двукратное уменьшение интенсивности флуоресценции макроцикла **36** (Рис. 16а), а уменьшение длины оксадиаминового линкера макроцикла всего на один атом кислорода в соединении **37** приводит к тому, что в присутствии 5 экв. Cu(II) наблюдается полное тушение эмиссии (Рис. 16б), что дает возможность считать это соединение потенциальным флуоресцентным хемосенсором на данный металл. В УФ спектре детектора **37** (Рис. П5) также наблюдаются сильные изменения в присутствии Cu(II), позволяя отнести это соединение к двухканальному сенсору на катионы меди. В случае макроцикла **38** в спектре УФ наблюдаются заметные изменения в присутствии достаточно большого числа металлов: Cu(II), Hg(II), Zn(II), Fe(III) и Mn(II) (Рис. П6)

Соединения **52** и **53** отличаются меньшей селективностью изменения спектров флуоресценции в присутствии солей металлов. Добавление значительного числа солей металлов (в том числе и тяжелых, таких как свинец или ртуть) приводит не только к ослаблению эмиссии, но и к заметному батохромному сдвигу максимума примерно на 30 нм (Рис. 16в.г).

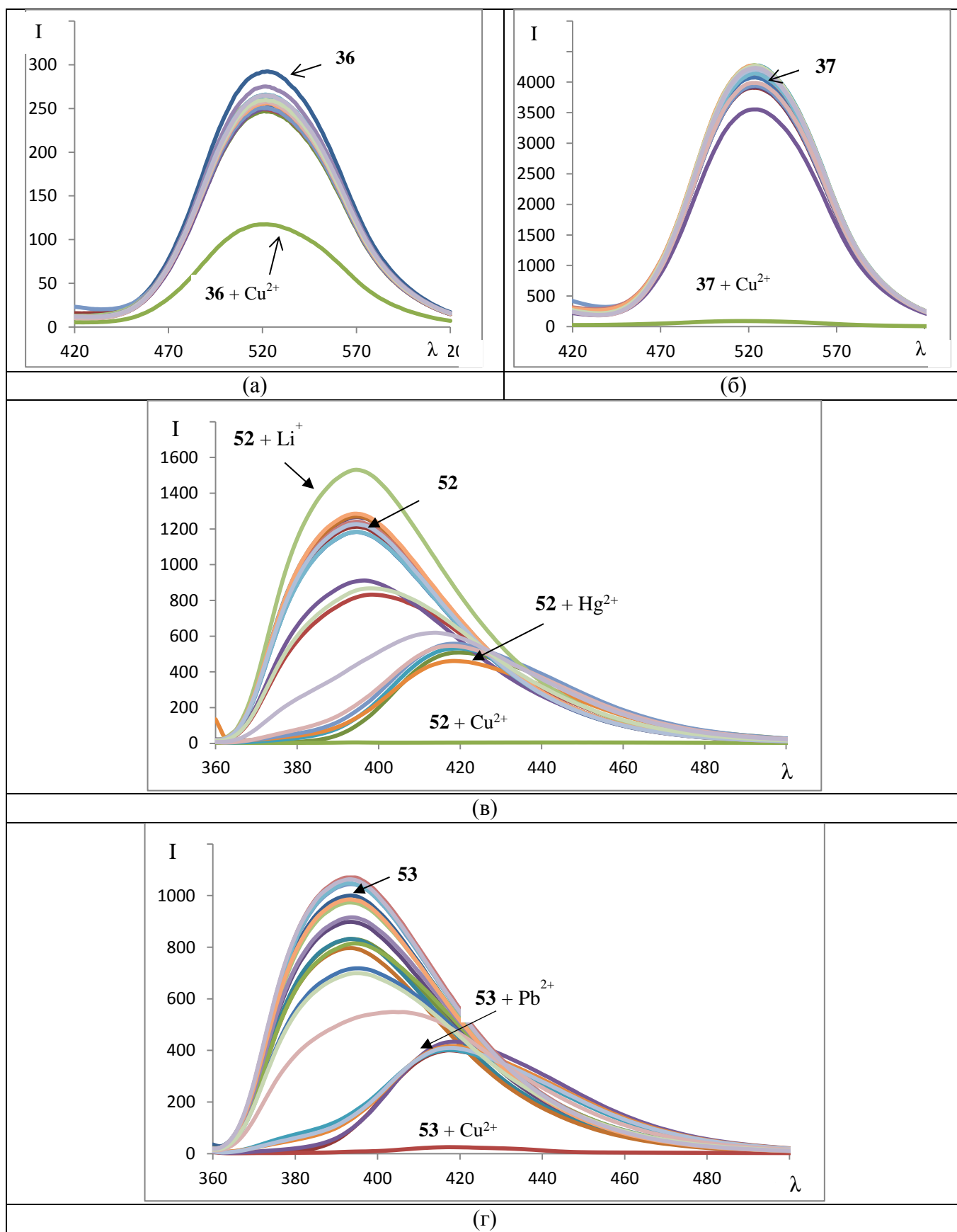


Рис. 16. Спектры флуоресценции макроциклов **36** (а), **37** (б), **52** (в) и **53** (г) в присутствии 5 экв. солей Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) в MeCN (λ_{ex} 340 нм (а, б), 350 нм (в, г)).

Однако, в обоих случаях особняком стоит медь: в присутствии 5 экв. данного катиона происходит полное тушение флуоресценции, что делает данные макроциклы молекулярными пробами на этот металл. Интересно, что если в случае макроцикла **52** очень многие металлы (медь, свинец, алюминий, железо, ртуть и индий) вызывают самые разнообразные изменения в спектре поглощения (Рис. П7), то аналогичный по строению детектор **53** чувствителен только к присутствию катионов Cu(II) и Fe(III) (Рис. П8).

3.4.4. Детектирование с помощью производных БИНАМа, не содержащих макроциклические фрагменты (структурный тип IV)

На Рис. 17 приведены структуры соединений, изученных в данном разделе.

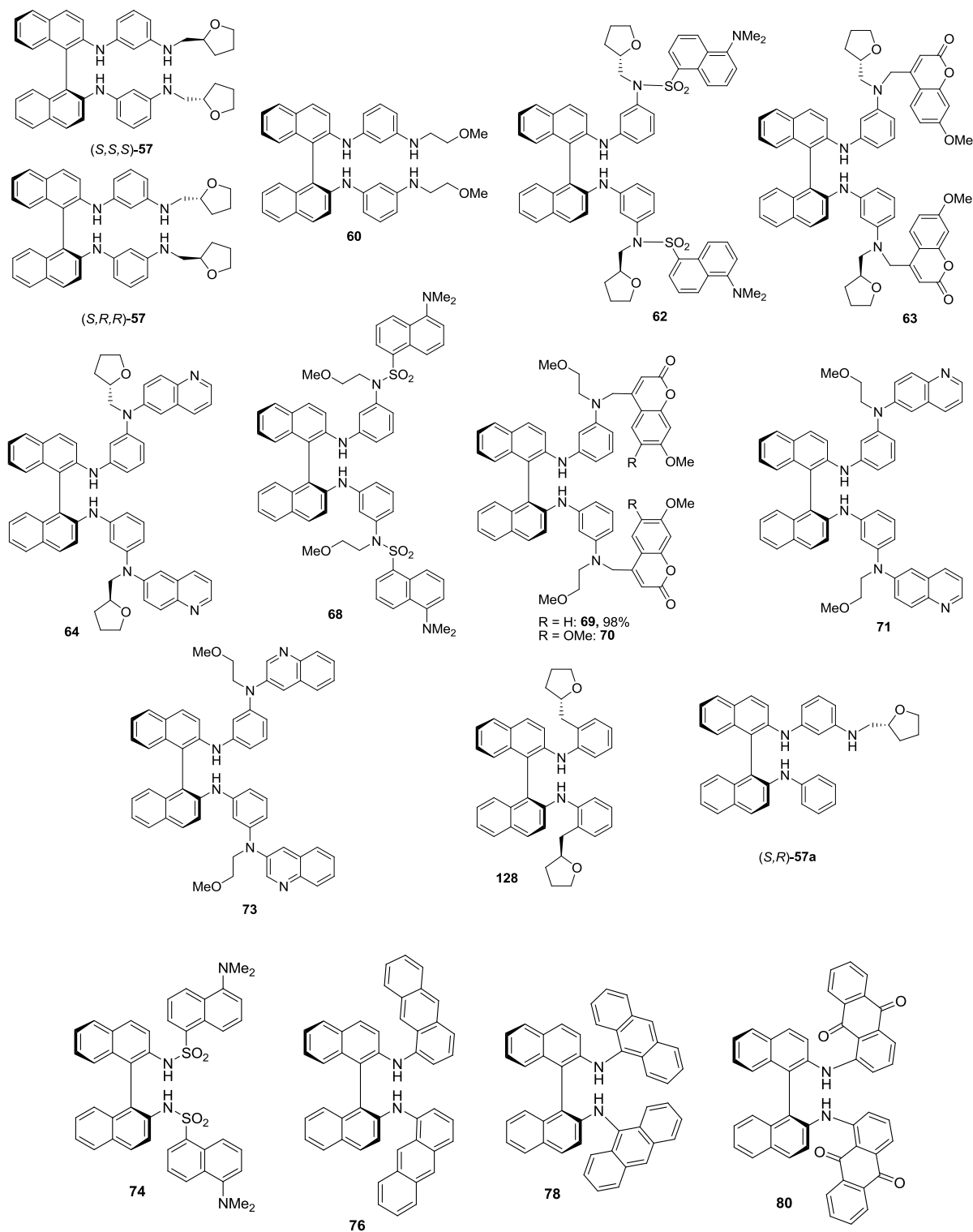


Рис. 17. Исследованные в детектировании производные БИНАМа, не содержащие макроциклические фрагменты.

Первоначально в данной серии было исследовано соединение (S,S,S) -**57**, содержащее два хиральных тетрагидрофуруриламиновых фрагмента. Данное соединение характеризуется полосой поглощения с максимумом при 310 нм и максимумом эмиссии при 460 нм. При добавлении (S) -*трет*-лейцинола наблюдается заметное тушение флуоресценции, в то время как противоположный энантиомер не вызывает изменений в спектре (Рис. 18а). Добавление других аминокспиртов либо не вызывает изменений эмиссии, либо приводит к одинаковым и при этом незначительным изменениям.

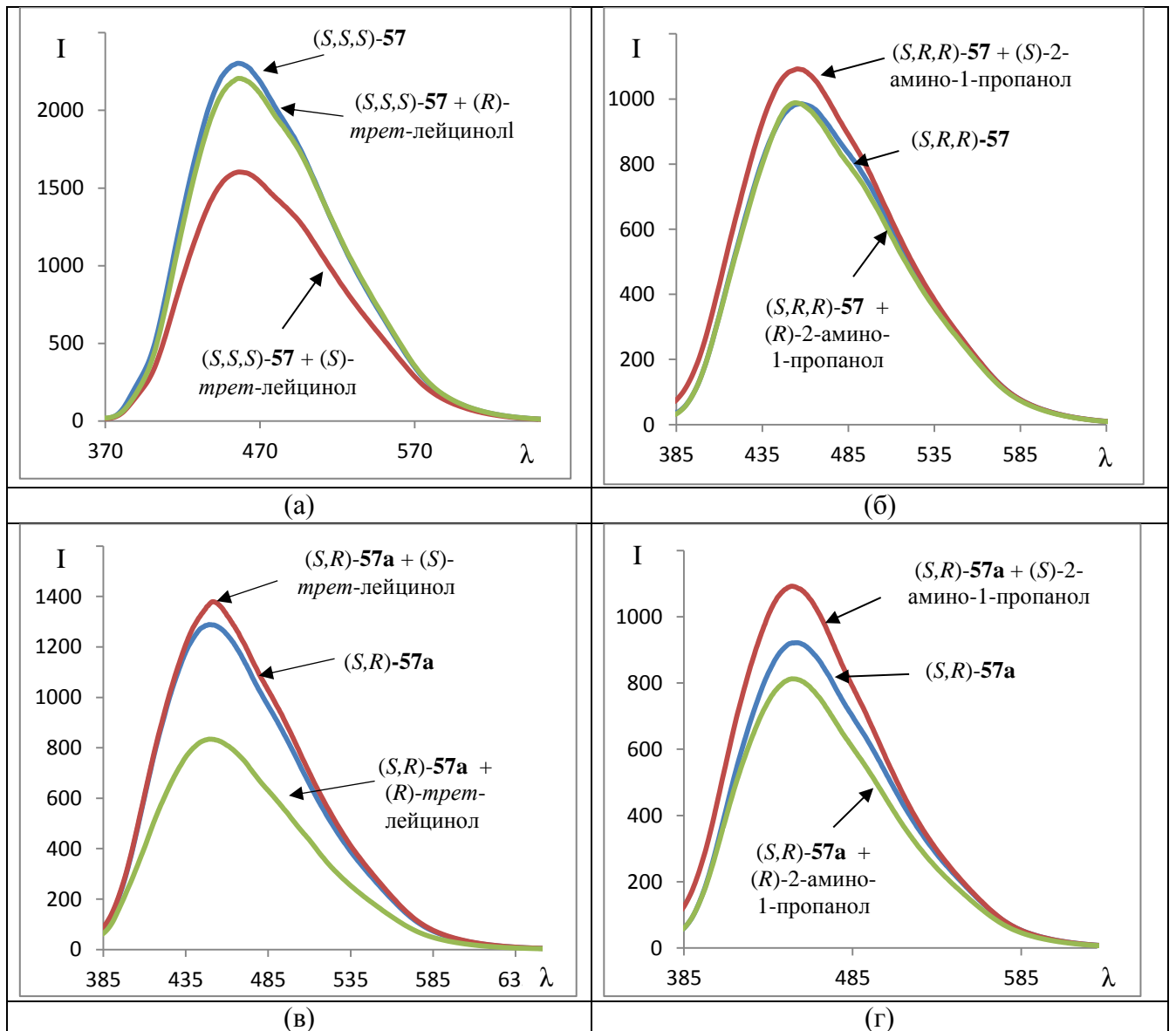


Рис. 18. Спектры флуоресценции соединения (S,S,S) -**57** (а), (S,R,RS) -**57** (б) и (S,R) -**57a** (г) в присутствии энантиомеров *трет*-лейцинола (а, в), 2-амино-1-пропанола (б, г) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 310 нм).

Исследование флуоресценции другого диастереомера (*S,R,R*)-**57** в присутствии аминоспиртов показало, что данное соединение может быть рассмотрено как детектор на энантиомеры 2-амино-1-пропанола, поскольку в присутствии (*S*)-изомера происходит небольшое усиление флуоресценции, в то время как в присутствии противоположного энантиомера изменений в спектре нет (Рис. 18б). Другие аминоспирты в одинаковой и незначительной степени меняют спектр флуоресценции данного лиганда. Интересно, что более существенные изменения в спектрах флуоресценции при добавлении некоторых аминоспиртов наблюдаются в случае производного БИНАМа с одним (*R*)-тетрагидрофурфуриламиновым заместителем (*S,R*)-**57а**: в случае (*R*)-*трет*-лейцинола происходит существенное уменьшение эмиссии, в то время как противоположный энантиомер почти не меняет спектр (Рис. 18в). При добавлении противоположных изомеров 2-амино-1-пропанола к этому детектору происходит значимое изменение флуоресценции с разным знаком (Рис. 18г). Таким образом, на примере приведенных трех производных БИНАМа можно видеть, что небольшие структурные изменения приводят к заметному различию в детектирующей способности.

Весьма продуктивным в распознавании энантиомеров аминоспиртов оказался лиганд **128**, содержащий два (*S*)-тетрагидрофурфурильных заместителя в *орто*-положениях фениленового линкера. Во-первых, данное соединение имеет совершенно иной спектр флуоресценции. При возбуждении эмиссии на длине волны 360 нм наблюдается очень уплощенный максимум в области 420-500 нм. Во-вторых, при добавлении тех или иных аминоспиртов изменяется не только интенсивность флуоресценции, но и форма линии спектра и положение максимума эмиссии. Так, в присутствии (*S*)-изомера *трет*-лейцинола происходит разгорание флуоресценции с максимумом эмиссии 475 нм, при добавлении (*R*)-изомера происходит уменьшение эмиссии в области длин волн, бóльших 440 нм (Рис. 19а), при этом в области 420-440 нм сохраняется почти плоский максимум флуоресценции. В присутствии обоих энантиомеров лейцинола происходит увеличение интенсивности флуоресценции, но в разной степени, при этом формы спектра отличаются и характеризуются различными максимумами (для (*R*)-изомера 445 нм, для (*S*)-изомера 455 нм) (Рис. 18б). Сильное разгорание флуоресценции характерно для (*S*)-2-амино-1-пропанола (максимум при 450 нм) (Рис. 19в), а оба энантиомера 2-амино-1-бутанола приводят к тушению флуоресценции, но в разной степени (Рис. 19г). Наконец, оба энантиомера 2-амино-1,2-дифенилэтанола приводят в той или иной степени к разгоранию флуоресценции лиганда **128**, однако (*1R,2S*)-изомер делает это в гораздо большей степени, при этом максимум эмиссии острый и находится при 408 нм (Рис. 19д).

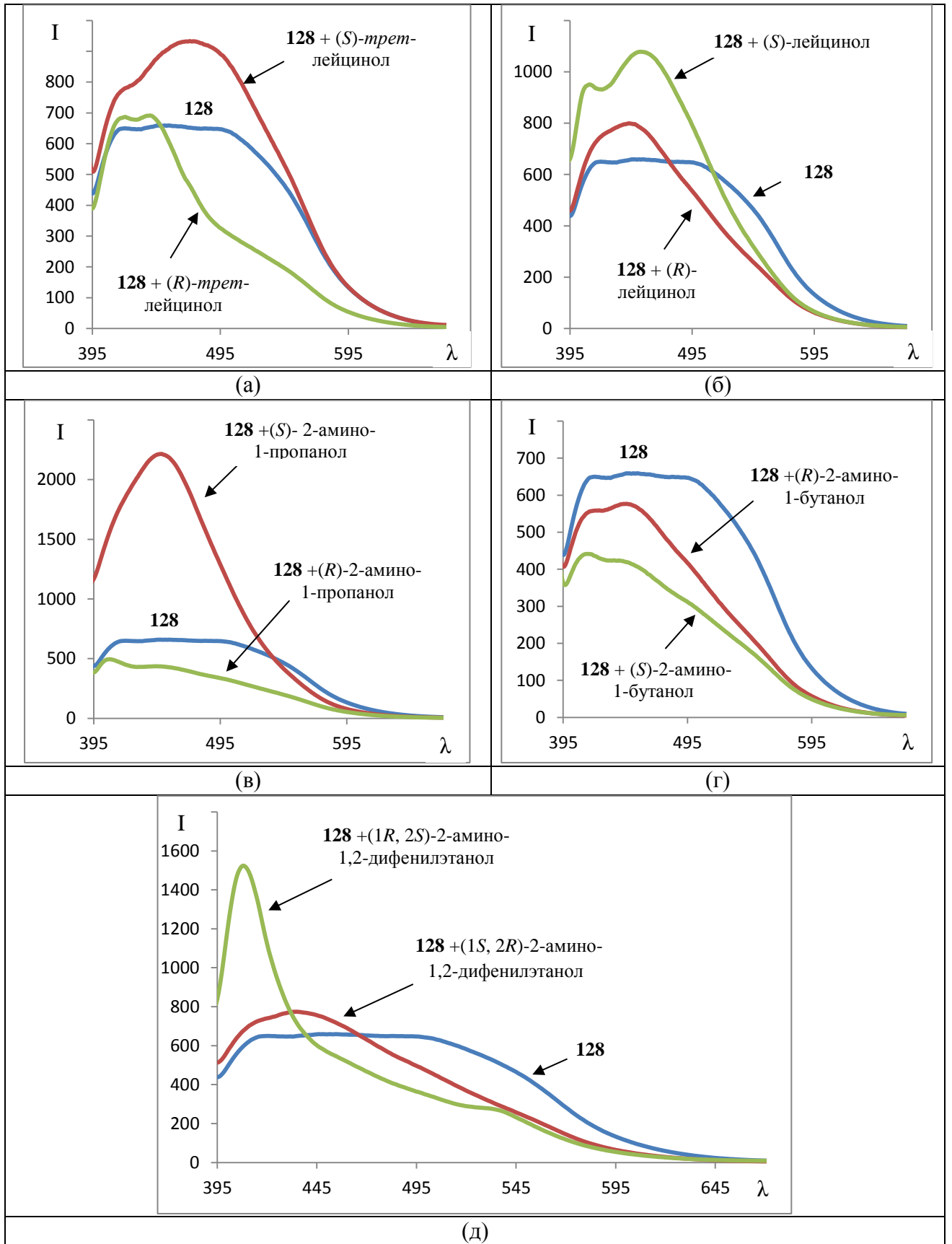


Рис. 19. Спектры флуоресценции соединения **128** в присутствии энантиомеров *трет*-лейцинола (а), лейцинола (б), 2-амино-1-пропанола (в), 2-амино-1-бутанола и 2-амино-1,2-дифенилэтанола (д) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 360 нм).

Таким образом, соединение **128** может уверенно распознавать энантиомеры как минимум трех аминокислот – *трет*-лейцинола, 2-амино-1-пропанола и 2-амино-1,2-дифенилэтанола. Такая сильная зависимость спектров флуоресценции от присутствия аминокислот данного детектора, несомненно, связана со сближенностью тетрагидрофурфуриламиновых заместителей и центрального структурного фрагмента БИНАМа по сравнению с соединением **57**.

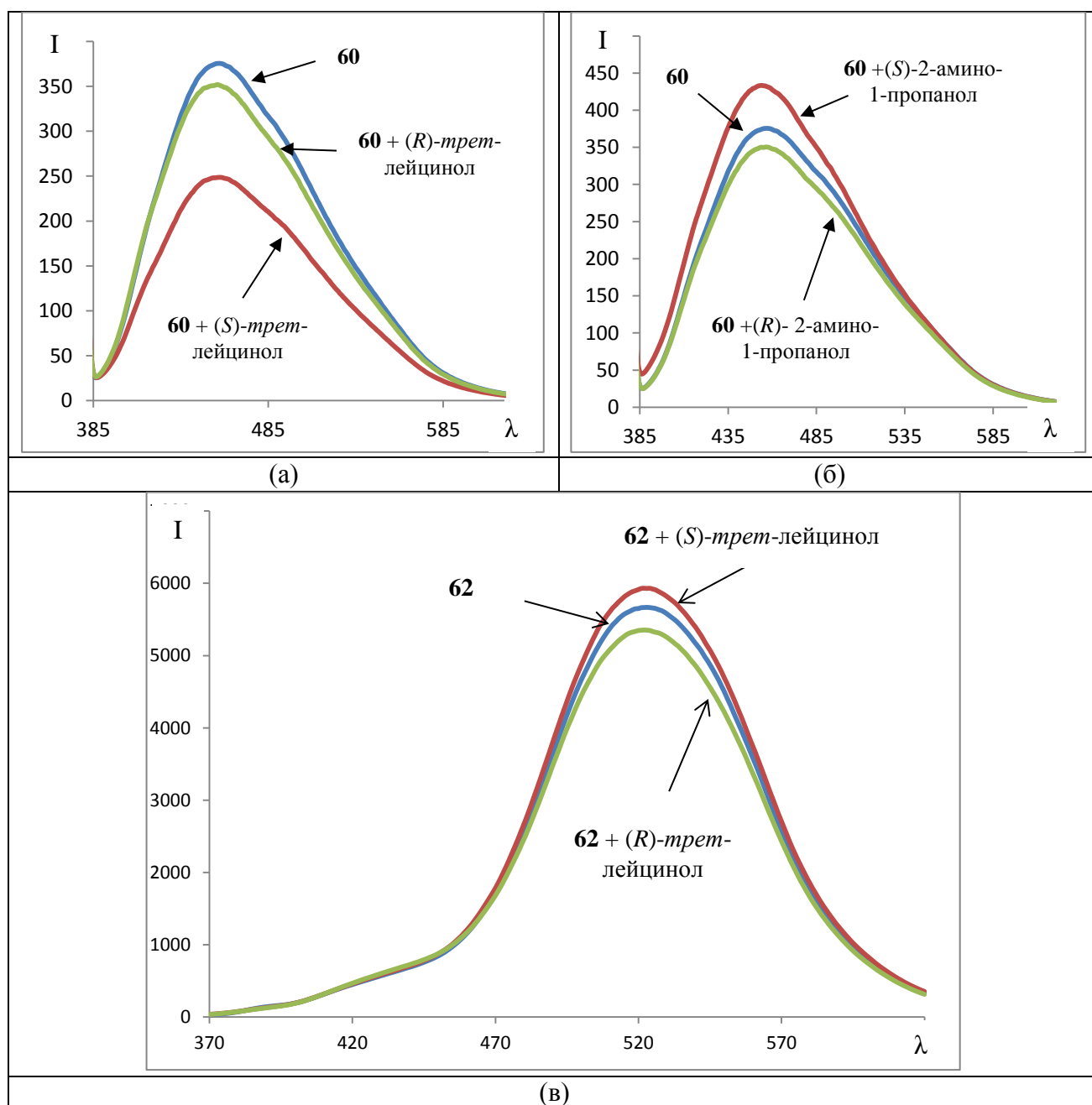


Рис. 20. Спектры флуоресценции соединений **60** (а, б) и **62** (в) в присутствии энантиомеров *трет*-лейцинола (а, в) и 2-амино-1-пропанола (б) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 310 нм (а, б), 340 нм (в)).

Производное БИНАМа **60**, не содержащее дополнительных хиральных заместителей, тоже можно использовать для распознавания энантиомеров некоторых аминок спиртов. Так, в случае *трет*-лейцинола добавление (*S*)-изомера приводит к заметному тушению флуоресценции, в то время как (*R*)-изомер практически не влияет на спектр (Рис. 20а). В меньшей степени меняется интенсивность спектра флуоресценции в присутствии энантиомеров 2-амино-1-пропанола, однако знак этих изменений противоположный для разных энантиомеров (Рис. 20б).

Введение двух дансильных заместителей в молекулу (*S,S,S*)-**57** с образованием соединения **62** приводит к изменению максимумов поглощения и флуоресценции (340 и 525 нм, соответственно), однако делает вещество менее чувствительным к добавленным анализам, и только в случае энантиомеров *трет*-лейцинола наблюдаются малые изменения, но с противоположным знаком (Рис. 20в).

Бис(7-метокси)кумариновое производное **63** обладает максимумом поглощения при 320 нм и максимумом эмиссии при 390 нм. При добавлении (*S*)-лейцинола интенсивность флуоресценции возросла в некоторой степени, в то время как с (*R*)-изомером не было зафиксировано изменения в спектре эмиссии (Рис. 21а), а в присутствии противоположных энантиомеров 2-амино-1-пропанола изменения флуоресценции наблюдались с противоположным знаком, но незначительные по модулю (Рис. 21б). На другие аминок спирты практически не было зафиксировано значимых откликов.

Лиганд **64** содержит две 6-аминохинолиновых группы и имеет максимум эмиссии при 505 нм. Добавление энантиомеров лейцинола приводит к практически одинаковому тушению флуоресценции в основном максимуме, однако для (*S*)-изомера наблюдается образование второго максимума при 415 нм, что может быть использовано для распознавания двух энантиомеров (Рис. 21в). В случае (*S*)-2-амино-1-пропанола также наблюдалось появления плеча в области 400-420 нм (Рис. 21г). Природа этого дополнительного максимума неясна. В случае с другими лигандами данные аминок спирты не приводили к появлению аналогичных сигналов эмиссии. Возможно, это явление объясняется возникновением специфического взаимодействия между хинолиновым и БИНАМным флуорофорами в молекулярном комплексе с (*S*)-изомером; другое возможное объяснение заключается в координации только (*S*)-изомеров данных аминок спиртов по атому азота хинолинового фрагмента. Это интересное явление в любом случае должно быть исследовано дополнительно.

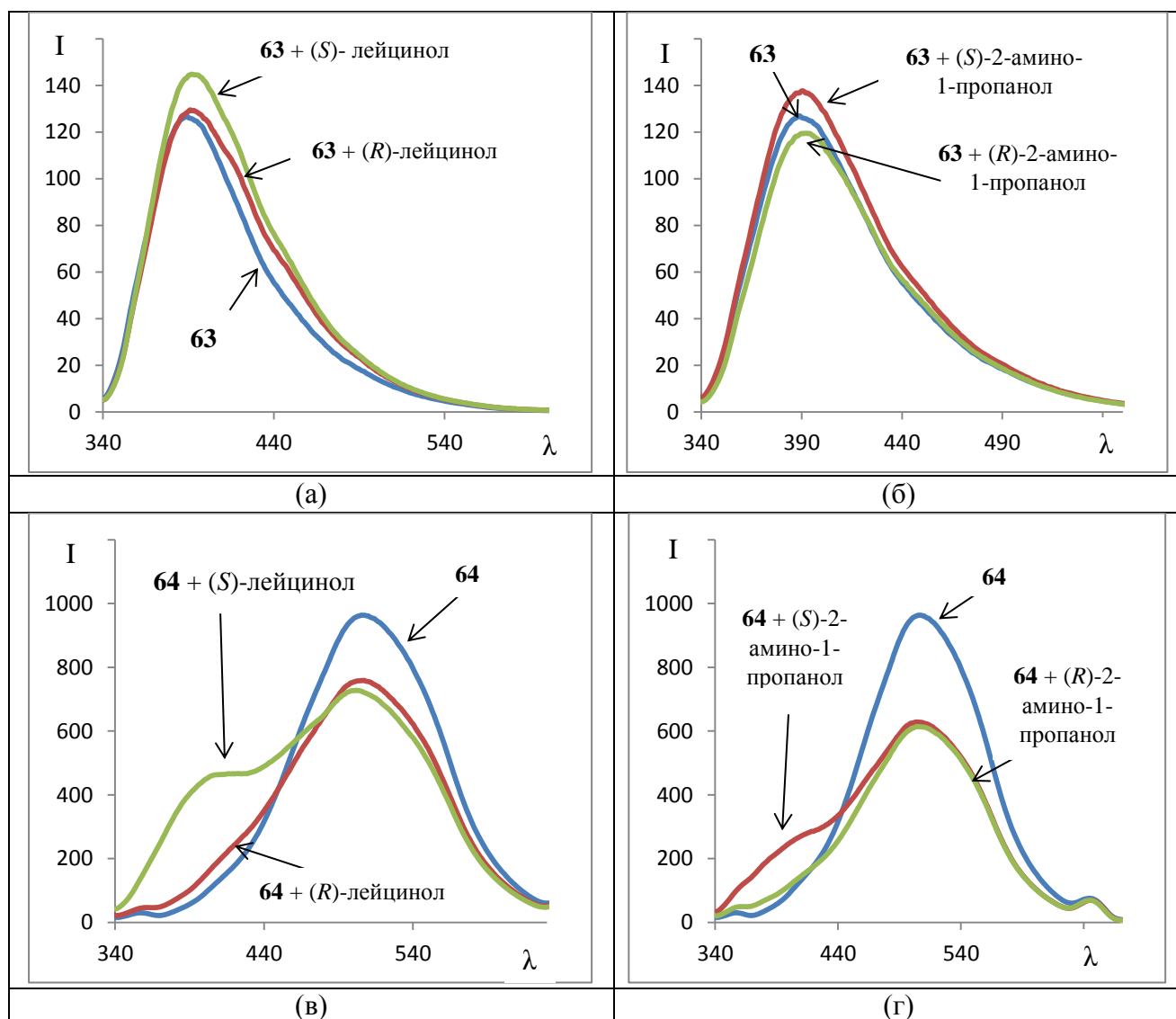


Рис. 21. Спектры флуоресценции соединений **63** (а, б) и **64** (в, г) в присутствии энантимеров лейцинола (а, в) и 2-амино-1-пропанола (б, г) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 320 нм).

На следующем этапе были изучены производные БИНАМа, содержащие 2-метоксиэтиламиновые заместители и дополнительные флуорофорные заместители. Соединение **68**, включающее в свой состав дополнительные дансильные флуорофорные группы, является не особенно информативным для распознавания энантимеров аминоспиртов. Так, оно в очень незначительной степени может детектировать энантимеры *трет*-лейцинола за счет слабого тушения эмиссии в случае (*R*)-изомера, а также 2-фенилглицинола за счет аналогично слабого тушения флуоресценции при добавлении (*S*)-энантиомера этого аминоспирта. Вероятно, незначительность откликов дансилпроизводных на присутствие аминоспиртов связана с тем, что дансильные группы объемистые и затрудняют доступ аналитов к координационным сайтам вблизи хиральных центров, что наблюдалось и для некоторых ранее приведенных случаев.

Введение 7-метокси- и 6,7-диметоксикумариновых флуорофорных групп в молекулу бис(2-метоксиэтиламино) замещенного БИНАМа изменяет отклик рецепторов на добавленные аминок спирты. Во всех случаях происходит определенный рост эмиссии в присутствии аминок спиртов, в случае соединения **69** максимальная разница для противоположных энантиомеров наблюдается для 2-амино-1-бутанола (Рис. 22а). Для соединения **70** наибольшая разница в спектральном отклике отмечена для энантиомеров *трет*-лейцинола – (*S*)-изомер приводит к более сильному разгоранию флуоресценции, чем (*R*)-изомер (Рис. 22б). Соединение **71** с двумя 6-аминохинолиновыми флуорофорными группами оказалось малоэффективным для распознавания аминок спиртов, поскольку во всех случаях оба энантиомера приводят к почти одинаковому тушению флуоресценции.

Совершенно иначе показало себя изомерное соединение **73**, содержащее два 3-аминохинолиновых флуорофорных заместителя (максимум поглощения 350 нм, максимум эмиссии 500 нм). Например, данное соединение распознает энантиомеры *трет*-лейцинола (Рис. 22в), валинола (Рис. 22г) и 2-амино-1-пропанола (Рис. 22д). При добавлении (*S*)-*трет*-лейцинола к свободному лиганду **73** наблюдается рост интенсивности эмиссии с одновременным гипсохромным сдвигом максимума на 20 нм. В присутствии (*R*)-изомера наблюдается очень слабое тушение эмиссии, также с определенным гипсохромным сдвигом максимума (Рис. 22в). Усиление интенсивности флуоресценции наблюдалось при добавлении *D*-валинола к соединению **73**, а *L*-валинол способствовал тушению флуоресценции (Рис. 22г). Наконец, (*S*)- and (*R*)-энантиомеры 2-амино-1-пропанола меняли интенсивность флуоресценции с разным знаком, и в случае данного аминок спирта гипсохромный сдвиг был наиболее внушительным (до 30 нм) (Рис. 22д). Важно подчеркнуть, что практически все эксперименты с аминок спиртами, описанные ранее, не приводили к смещению максимума эмиссии (за исключением соединения **128**), что хорошо согласуется с механизмом РЕТ [34]. Только в случае соединения **73** часто наблюдаются гипсохромные сдвиги максимума флуоресценции при образовании молекулярных комплексов с аминок спиртами, что может свидетельствовать в пользу механизма РСТ. Этот механизм хорошо известен для соединений с такими флуорофорными группами, как дансил, кумарин, хинолин, содержащими в своем составе электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Механизм РСТ предполагает, что флуорофорная группа участвует во взаимодействии с аналитом. В случае соединения **73** хинолиновый атом азота находится ближе к метокси-группе заместителя и может участвовать в связывании аминок спирта посредством водородной связи (Рис. 23).

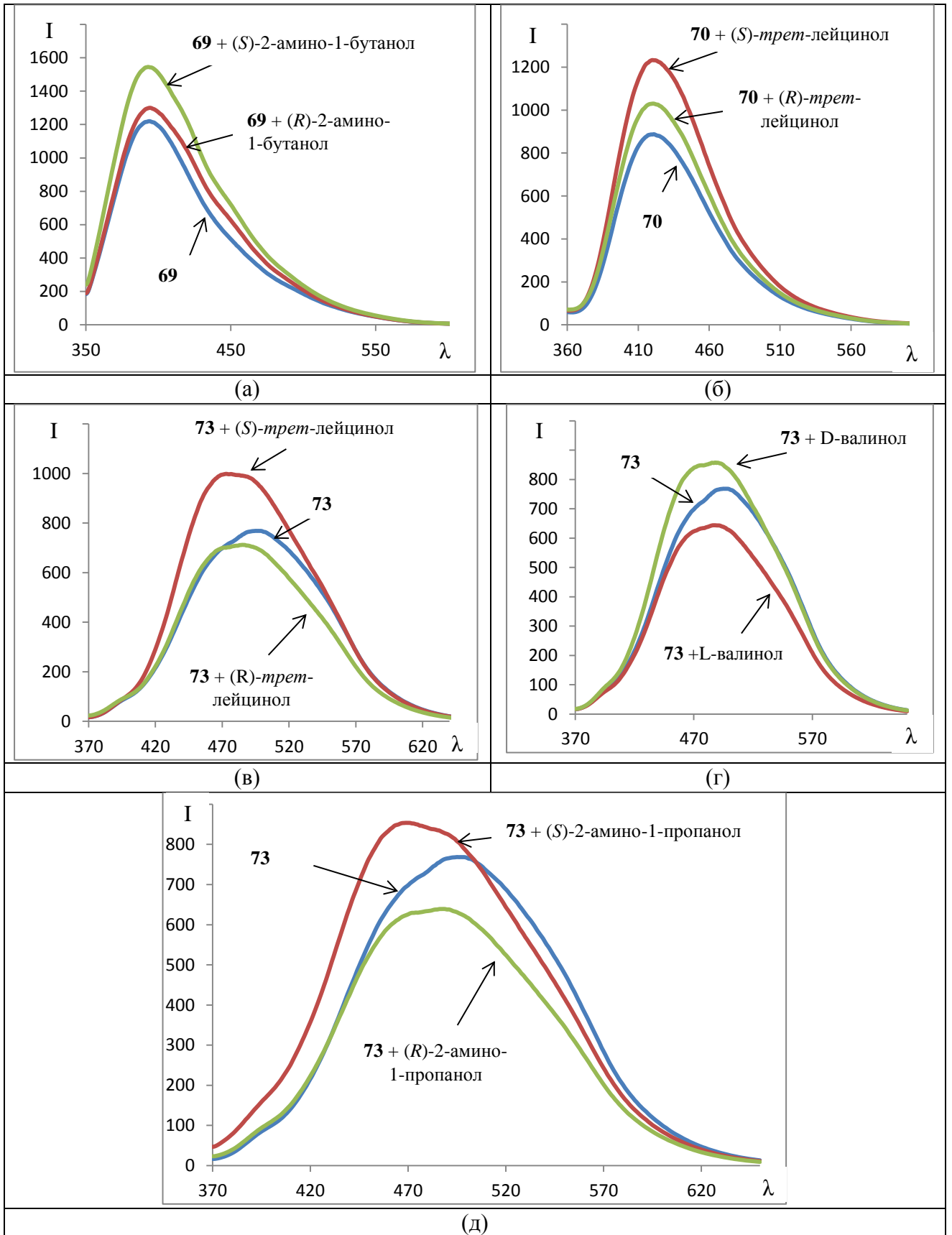


Рис. 22. Спектры флуоресценции соединений **69** (а, б), **70** (в) и **73** (г, д) в присутствии энантимеров 2-амино-1-бутанола (а), трет-лейцинола (б, в) валинола (г), 2-амино-1-пропанола (д) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 320 нм (а, б) и 350 нм (в-д)).

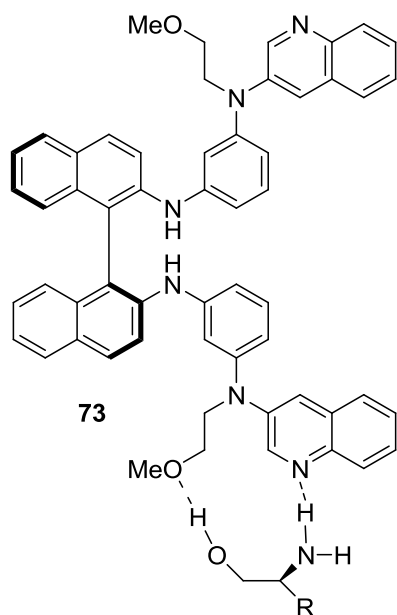


Рис. 23. Возможная схема координации аминспирта к лиганду **73**.

В целях сравнения были синтезированы и изучены производные БИНАМа, содержащие ряд флуорофорных групп, непосредственно связанных с аминогруппами данного структурного фрагмента. Спектры УФ и флуоресценции данных соединений в присутствии аминспиртов исследовали в дихлорметане. Показано, что дидансильное производное **74** может различать энантиомеры *трет*-лейцинола, поскольку (*R*)-изомер данного аминспирта приводит к тушению флуоресценции, а (*S*)-изомер не меняет спектр эмиссии (Рис. 24а). Для других аминспиртов характерно, что оба энантиомера приводят к тушению флуоресценции, но в разной степени (Рис. 24б,в). Диантраценовое производное **76** позволяет распознавать энантиомеры 2-амино-1,2-дифенилэтанола, поскольку только (*1R,2S*)-изомер приводит к тушению эмиссии, а противоположный изомер не влияет на спектр флуоресценции (Рис. 24г). Интересно, что изомерное диантраценовое производное **78** также способно различать энантиомеры именно этого аминспирта, только в этом случае способствует тушению флуоресценции противоположный энантиомер – (*1S,2R*) (Рис. 25а). Наблюдаемый результат в определенной степени подтверждает наше изначальное предположение, что производные БИНАМа, содержащие дополнительные протяженные π -системы, будут эффективны для распознавания аминспиртов, содержащих в своем составе фенильные заместители, возможно, за счет π - π -взаимодействий.

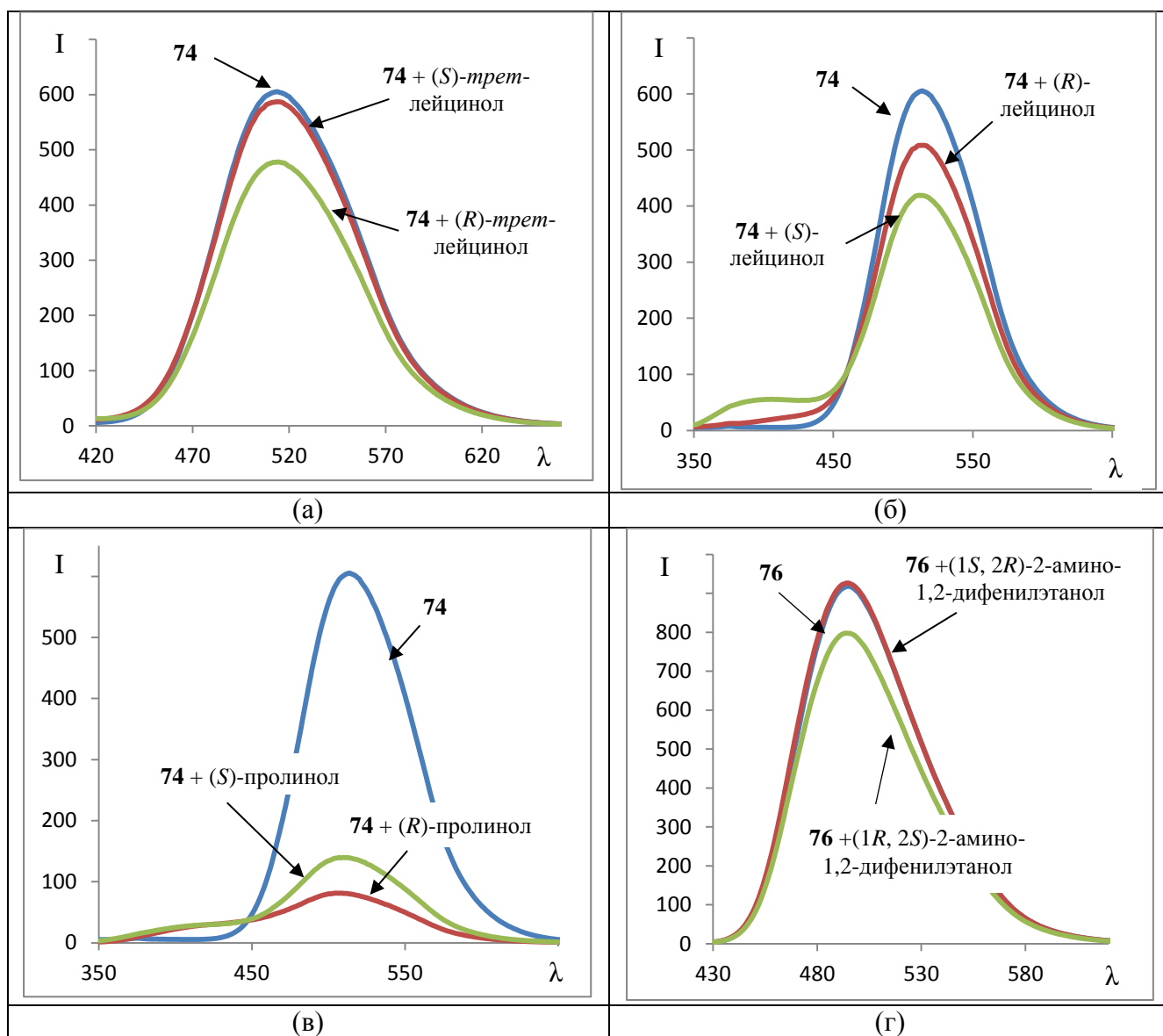


Рис. 24. Спектры флуоресценции соединений **74** (а-в) и **76** (г) в присутствии энантимеров *трет*-лейцинола (а), лейцинола (б) пролинола (в), 2-амино-1,2-дифенилэтанола (г) (1000 экв.) в CH_2Cl_2 (λ_{ex} 335 нм (а-в) и 411 нм (г)).

Весьма интересным по своим спектральным свойствам оказалось диантрахиноновое производное **80**. Оно имеет сложный спектр флуоресценции с двумя максимумами при 383 и 490 нм, причем второй максимум сильно уплощенный. При добавлении аминокиспиртов к этому соединению происходит разгорание флуоресценции, зачастую весьма сильное. При этом общий вид спектра может изменяться по-разному. Например, в присутствии обоих энантимеров лейцинола происходит рост интенсивности флуоресценции в области максимума 383 нм, при этом пропадает второй уплощенный максимум при 490 нм, и увеличение интенсивности флуоресценции для двух энантимеров происходит в разной степени (Рис. 25б).

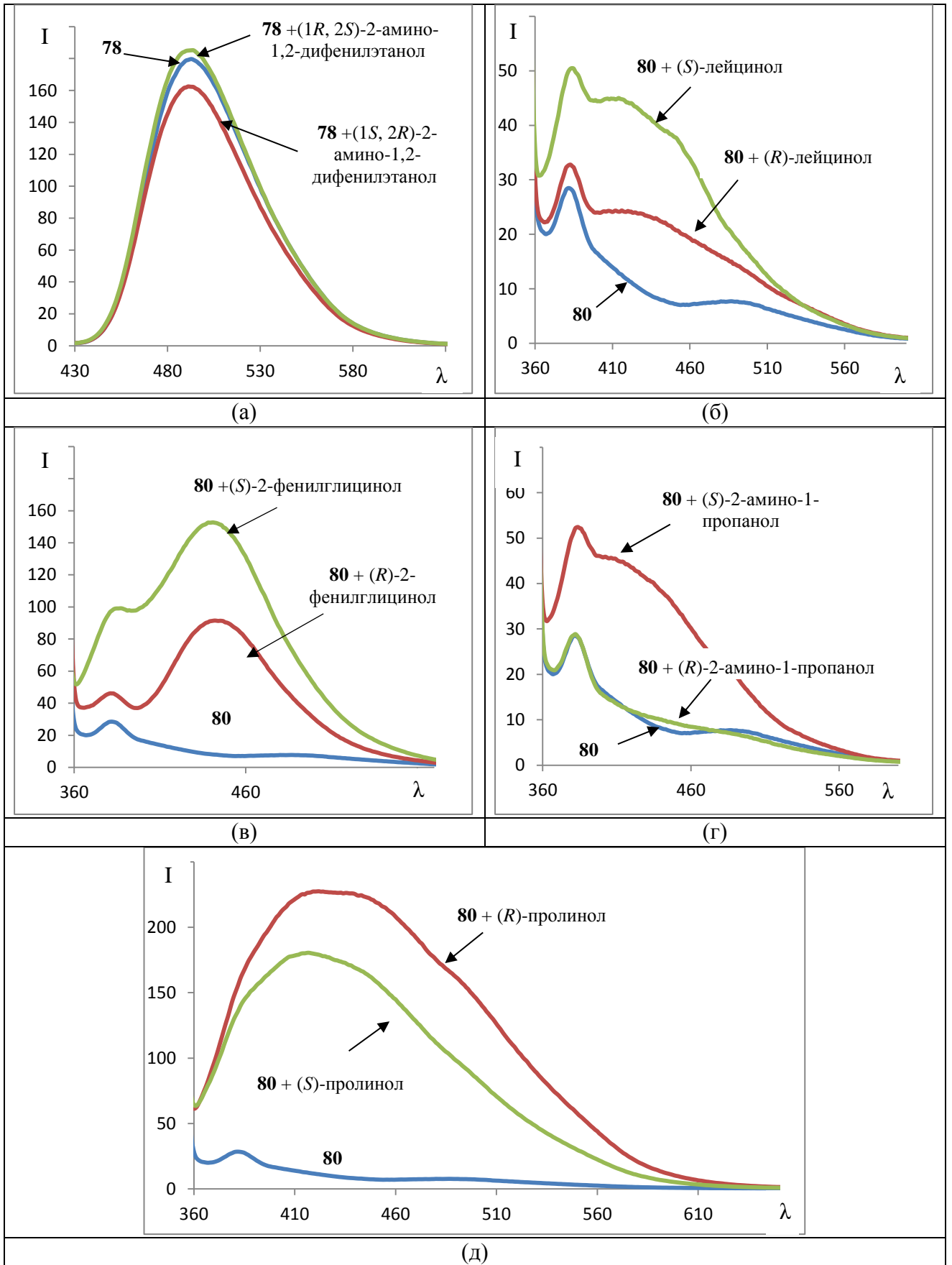


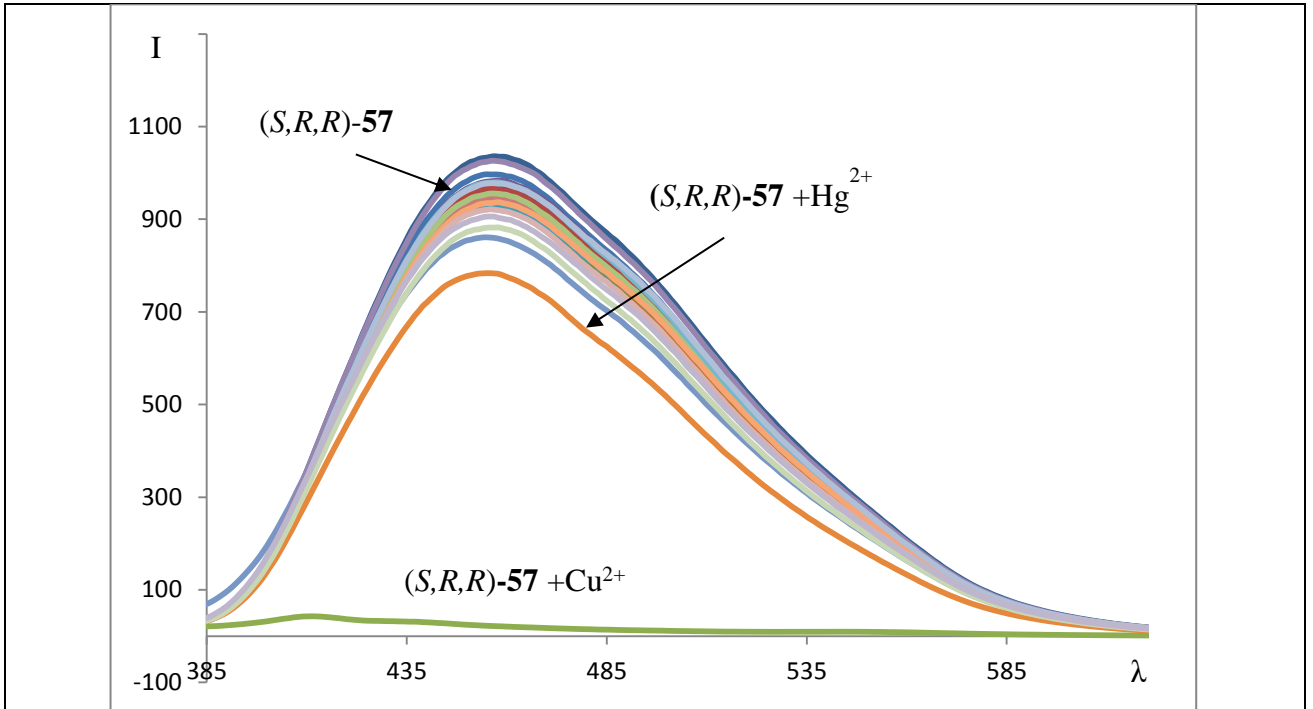
Рис. 25. Спектры флуоресценции соединений **78** (а) и **80** (б-д) в присутствии энантимеров 2-амино-1,2-дифенилэтанола (а), лейцинола (б), 2-фенилглицинола (в), 2-амино-1-пропанола (г), пролинола (д), 2-амино-1,2-дифенилэтанола (г) (1000 экв.) в CH_2Cl_2 (λ_{ex} 417 нм (а) и 340 нм (б-д)).

В случае добавления 2-фенилглицинола в дополнение к росту интенсивности флуоресценции при 383 нм образуется новый максимум эмиссии 442 нм, также увеличение интенсивности флуоресценции для двух энантиомеров происходит в разной степени (Рис. 25в). При добавлении энантиомеров пролинола в спектре эмиссии наблюдается только один максимум в области 420 нм (Рис. 25д). Поскольку разница в степени разгорания флуоресценции для противоположных энантиомеров во всех указанных случаях сильно отличается, детектор **80** может быть использован для количественного определения энантиомерного избытка указанных аминокислот. В случае же 2-амино-1-пропанола разгорание флуоресценции в области 383 нм происходит только для (*S*)-изомера (Рис. 25г), что делает соединение **80** пригодным для качественного распознавания энантиомеров этого аминокислота. Такие интересные изменения в спектрах флуоресценции, скорее всего, связаны с тем, что в молекуле диантрахинонового производного **80** имеются атомы кислорода, принадлежащие флуорофорному фрагменту, способные к образованию водородных связей с молекулами аналита, что может приводить к реализации механизма РСТ, для которого характерно изменение максимума длины волны в спектрах флуоресценции. Дальнейшие исследования в этой области необходимо проводить с использованием ЯМР-титрования.

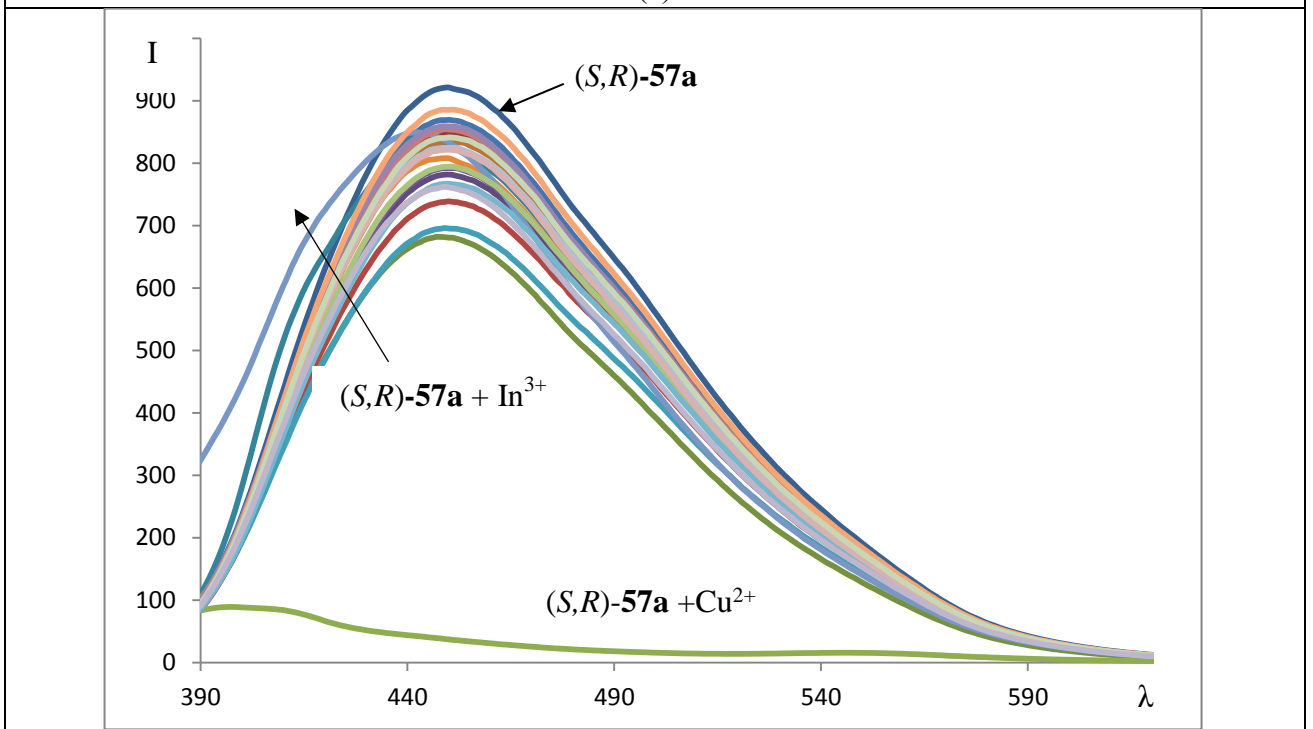
Спектрофотометрические и флуориметрические исследования синтезированных соединений в присутствии солей металлов показали, что производное БИНАМа (*S,R,R*)-**57** в незначительной степени меняет спектр эмиссии в присутствии практически всех исследованных металлов, кроме Cu(II), в этом случае происходит полное тушение флуоресценции (Рис. 26а). Для родственного соединения (*S,R*)-**57а**, содержащего только один тетрагидрофуруриламиновый фрагмент, также характерно полное тушение флуоресценции только в присутствии двухвалентной меди (Рис. 26б). При этом только добавление Cu(II) заметно изменяет УФ спектр соединения (*S,R,R*)-**57** (Рис. П9), в то время как в случае (*S,R*)-**57а** в УФ спектре выделяются изменения, производимые медью и индием (Рис. П10). Можно сказать, что два указанных соединения могут служить потенциальными двухканальными хемосенсорами на катионы Cu(II).

Интересно, что наиболее сильно изменяется спектр флуоресценции соединения **128** с *орто*-расположенными тетрагидрофуруриламиновыми заместителями в присутствии катионов индия (Рис. 26в), при этом максимум эмиссии претерпевает гипсохромный сдвиг до 410 нм. В спектре УФ значимые изменения происходят при добавлении Zn(II) (Рис. П17). Таким образом, два метода позволяют распознавать два разных металла. В спектре флуоресценции производного **60** выделяется полное тушение флуоресценции в присутствии Cu(II), а также гипсохромное смещение максимума эмиссии (с 460 до 440 нм) в присутствии

соли магния (Рис. 26д), при этом в спектре поглощения только Cu(II) приводит к значимым изменениям (Рис. П11).



(a)



(б)

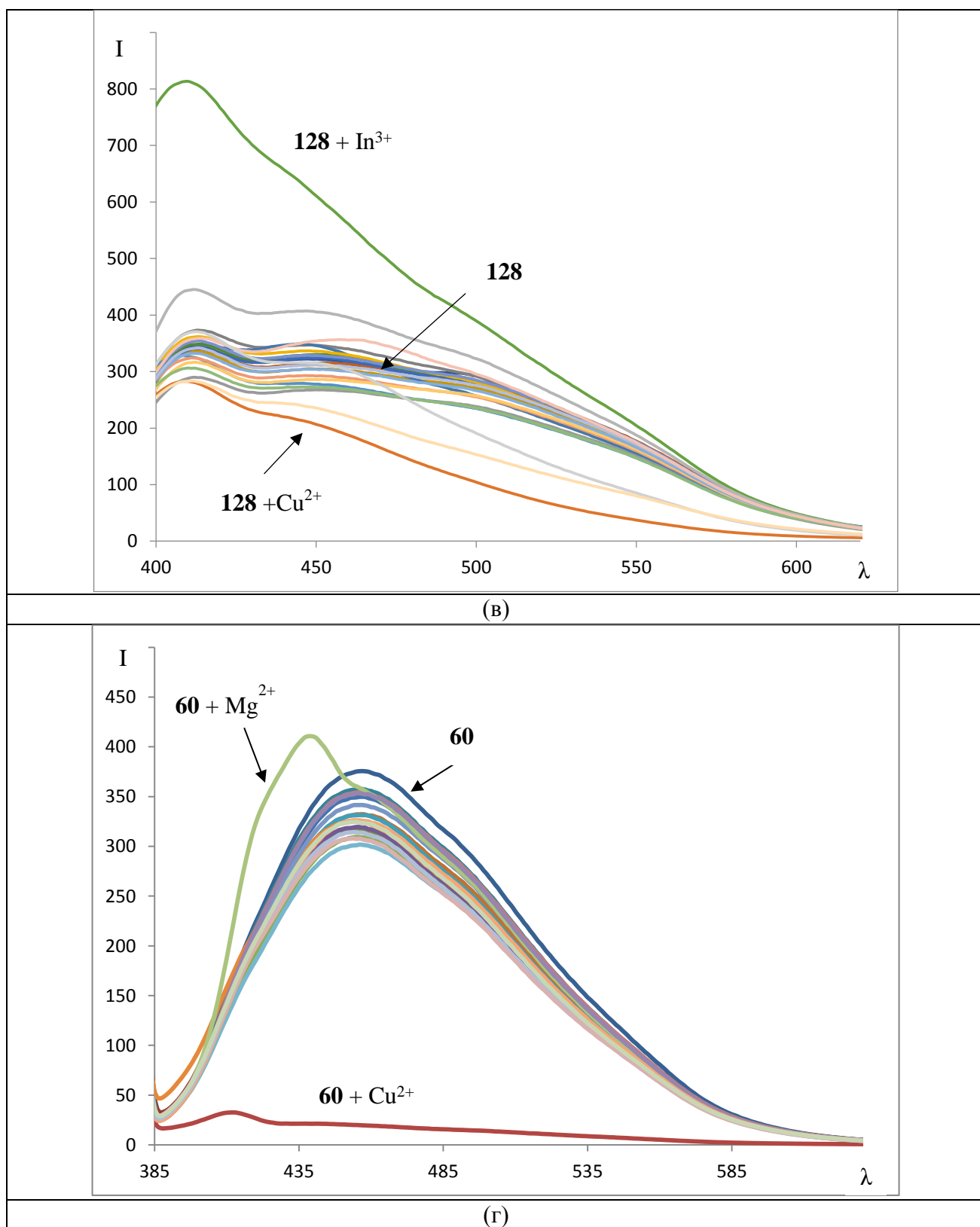


Рис. 26. Спектры флуоресценции соединений (S,R,R) -**57** (а), (S,R) -**57a** (б), **128** (в) и **60** (г) в присутствии 5 экв. солей Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) в MeCN (λ_{ex} 310 нм (а, б, г). 360 нм (в)).

Соединение **64**, содержащее в своем составе 6-аминохинолиновые флуорофорные группы, весьма неселективно изменяет спектр флуоресценции в присутствии различных металлов, среди которых выделяется спектр после добавления Cu(II), характеризующийся более чем двукратным тушением эмиссии, гипсохромным сдвигом максимума и сильным уплощением пика флуоресценции (практически плато в области 450-500 нм) (Рис. 27а). Добавление катионов цинка также приводит к тушению эмиссии без существенного изменения формы линии сигнала, а в присутствии Pb(II) наблюдается почти полное тушение флуоресценции. Интересно, что в спектре УФ именно добавление солей цинка и свинца приводит к значимым изменениям (Рис. П12). Таким образом, соединение **64** можно охарактеризовать как флуоресцентную молекулярную пробу на Cu(II) и Pb(II) и как спектрофотометрическую молекулярную пробу на Pb(II) и Zn(II).

Соединение **68** характеризуется достаточно селективным откликом на присутствие катионов меди: происходит почти полное тушение флуоресценции в присутствии данного металла, в то время как другие металлы незначительно влияют на спектр эмиссии (Рис. 27б). Интересно сравнить поведение двух родственных соединений – **69** и **70** при добавлении солей металлов. Первое из них, содержащее два 7-метоксикумариновых флуорофора, неселективно по отношению к большинству добавленных металлов, которые частью вызывают разгорание флуоресценции, а частью – тушение (Рис. 27в). Только добавление катионов меди приводит не только к частичному тушению флуоресценции, но и к батохромному сдвигу максимума примерно на 25 нм, кроме того, образуется второй максимум при 555 нм. Добавление солей различных металлов к соединению **70**, в котором имеются 6,7-диметоксикумариновые флуорофорные группы, приводит лишь к незначительному разгоранию или тушению эмиссии (Рис. 27г). Совершенно неселективно меняются спектры флуоресценции в случае добавления солей металлов к ди(6-аминохинолиновому) производному **71**, однако в спектре УФ выделяются изменения, производимые катионами меди и свинца (Рис. П13). Изомерное производное **73**, содержащее 3-аминохинолиновые заместители, селективно реагирует на Cu(II): спектр флуоресценции практически полностью тушится этим металлом, в то время как другие металлы приводят к незначительному разгоранию или тушению эмиссии (Рис. 27д). Таким образом, соединения **68**, **69** и **73**, довольно сильно отличающиеся по строению, можно рассматривать как потенциальные флуоресцентные хемосенсоры на катионы Cu(II).

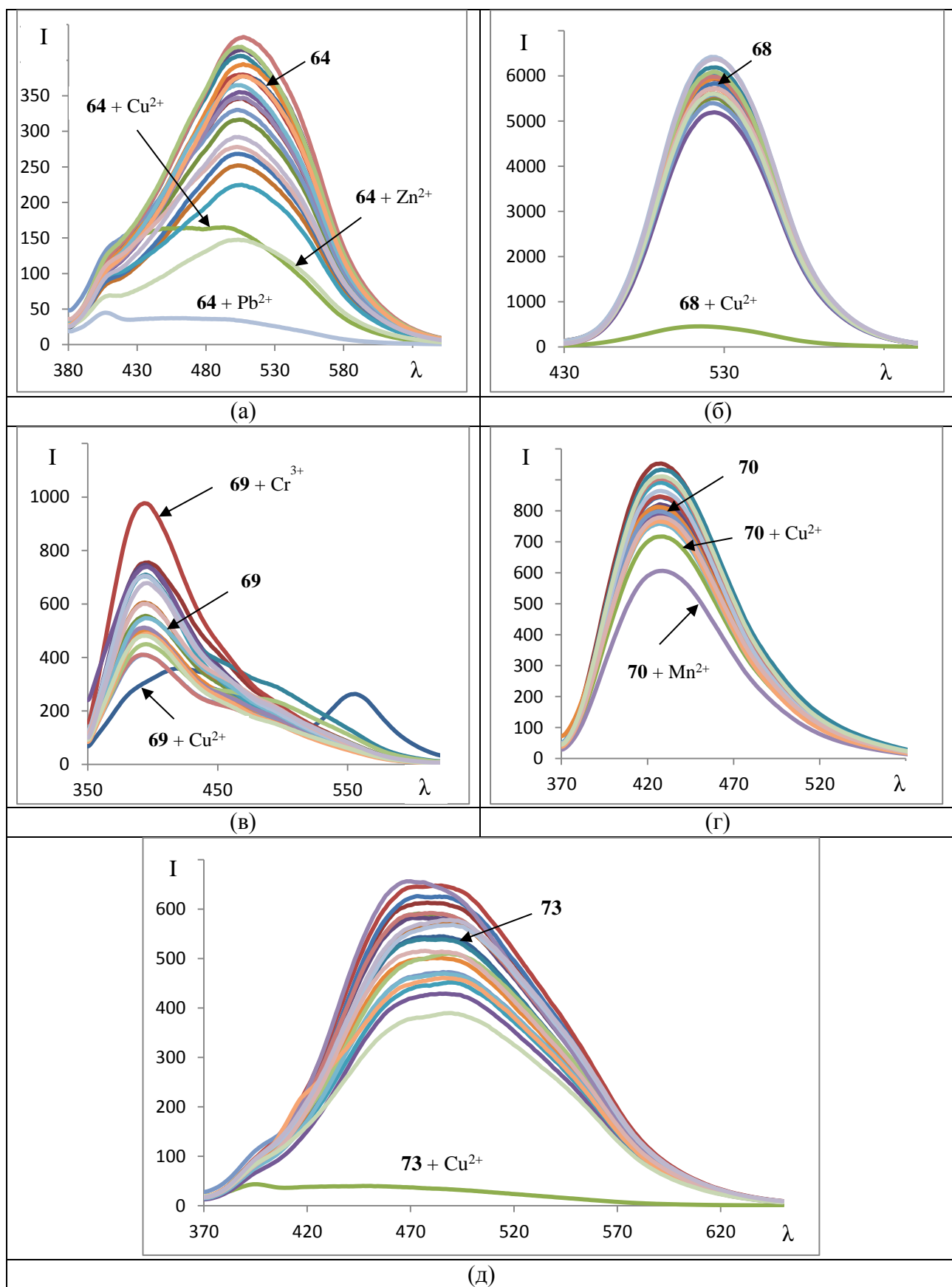


Рис. 27. Спектры флуоресценции соединений **64** (а), **68** (б), **69** (в) и **70** (г), **73** (д) в присутствии 5 экв. солей Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) в MeCN (λ_{ex} 320 нм (а, в, г), 340 нм (б), 350 нм (д)).

3.4.5. Детектирование с помощью макроциклических производных БИНАМа, не содержащих дополнительных флуорофорных и хиральных заместителей (структурный тип Va)

На Рис. 41 приведены структуры соединений, изученных в данном разделе.

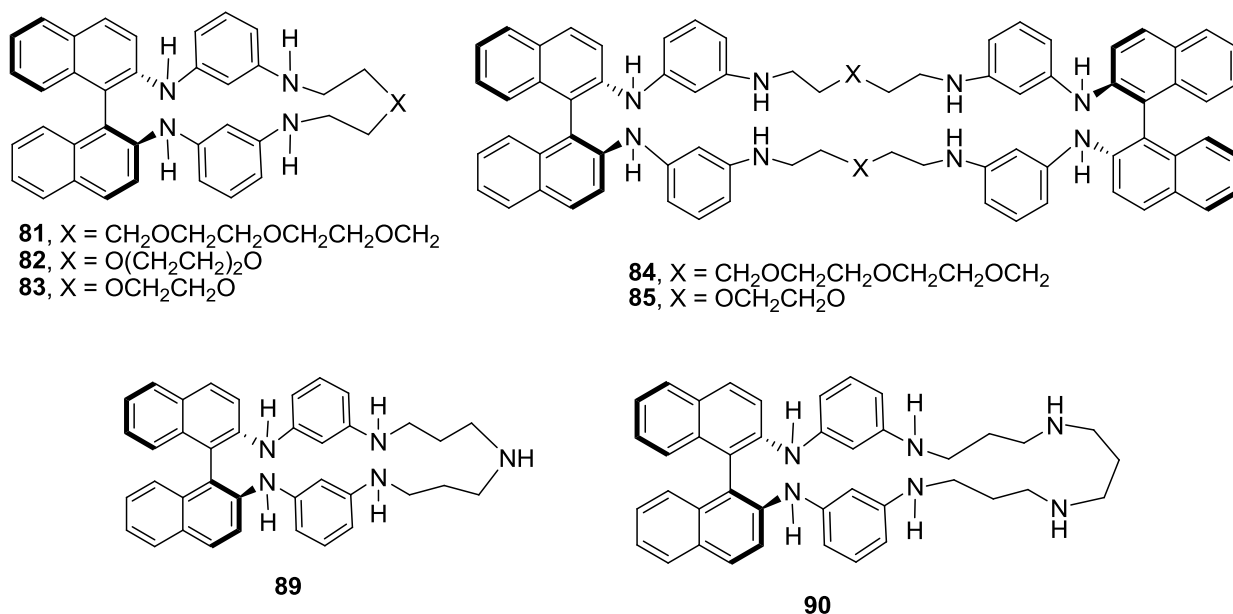


Рис. 28. Исследованные в детектировании макроциклические производные БИНАМа, не содержащие дополнительных флуорофорных и хиральных заместителей.

Наиболее обширной частью в исследовании детектирования являются макроциклические производные БИНАМа. Они разделены на три структурных подтипа, в данном параграфе рассмотрены только те из них, которые не содержат дополнительных флуорофорных и хиральных заместителей (Рис. 28). Макроцикл **81**, содержащий триоксадиаминовый линкер, оказался весьма эффективным для распознавания энантиомеров лейцинола, 2-фенилглицинола, 2-амино-1-пропанола и 2-амино-1,2-дифенилэтанола. Так, только в присутствии (*R*)-изомера лейцинола происходит тушение флуоресценции данного лиганда (Рис. 29а). Добавление (*R*)-изомера 2-амино-1-пропанола приводит к тушению флуоресценции, а противоположного изомера – к ее разгоранию (Рис. 29б). В меньшей степени, но также противоположным образом оказывает влияние на спектр флуоресценции макроцикла **81** добавление энантиомеров 2-амино-1,2-дифенилэтанола (Рис. 29в). Совершенно иное действие на спектр эмиссии макроцикла **81** оказывает добавление энантиомеров 2-фенилглицинола (Рис. 29г). Так, в присутствии (*S*)-изомера возникает новый более интенсивный максимум эмиссии в области 375 нм, в то время

как добавление (*R*)-изомера также приводит к появлению аналогичного максимума, но заметно меньшей интенсивности.

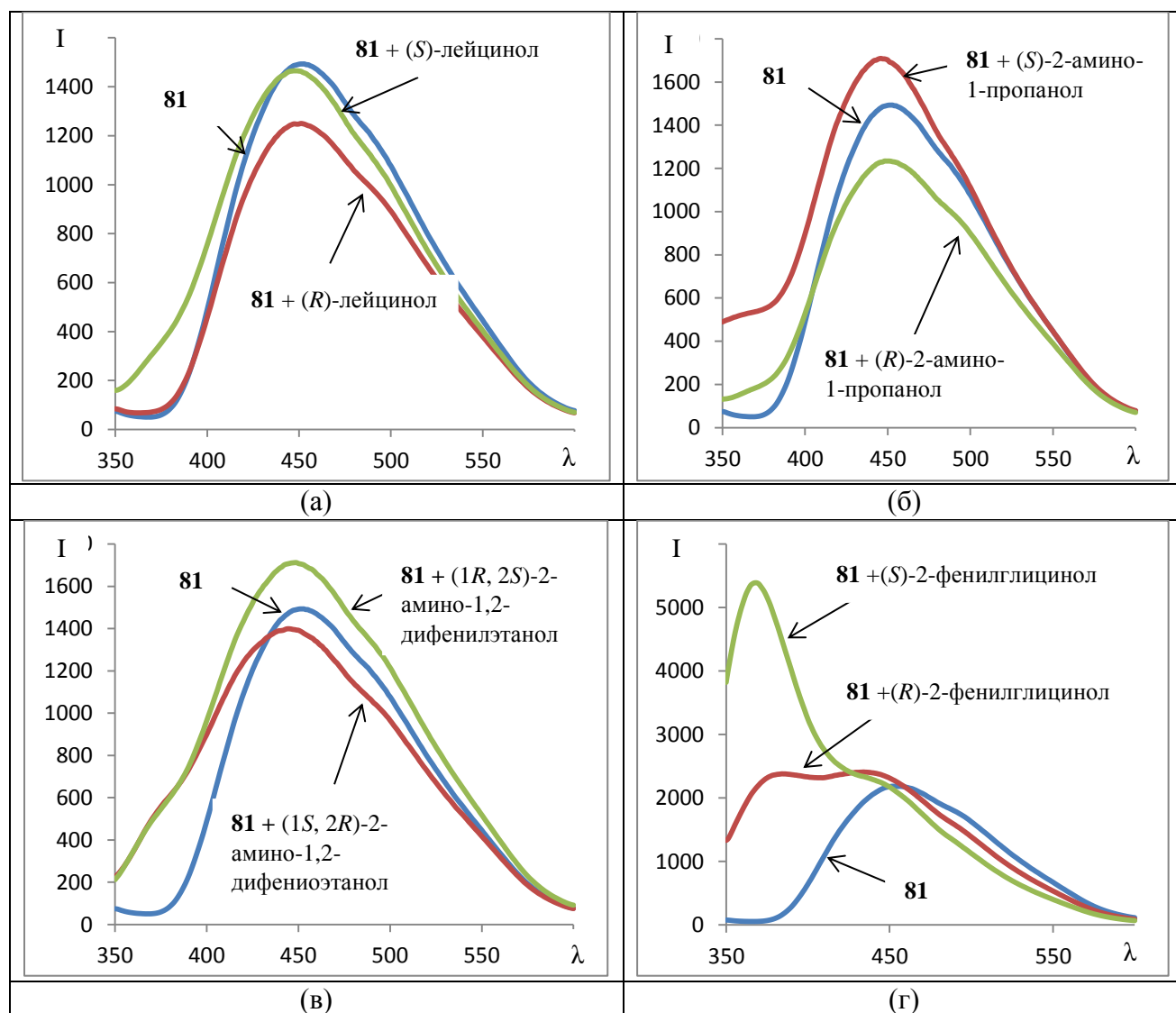


Рис. 28. Спектры флуоресценции соединения **81** в присутствии энантимеров лейцинола (а), 2-амино-1-пропанола (б), 2-амино-1,2-дифенилэтанола (в), 2-фениоглицинола (г) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 310 нм).

Макроцикл **82**, отличающийся от предыдущего на один атом кислорода в оксидиаминовой цепи, оказался менее эффективным в распознавании аминоспиртов. Так, только при добавлении энантимеров лейцинола выяснилось, что (*R*)-изомер тушит эмиссию в гораздо большей степени, чем (*S*)-изомер (Рис. 29а). Также и (*R*)-изомер 2-амино-1-бутанола по сравнению с (*S*)-изомером в большей степени тушит эмиссию (Рис. 29б), но указанные изменения, будучи весьма незначительными, не позволяют считать его перспективным детектором на этот и другие аминоспирты.

В случае макроцикла **83**, содержащего более короткую диоксидиаминовую цепь, для всех аминоспиртов характерно, что оба энантиомера тушат флуоресценцию, но в разной

степени; наиболее различается изменение интенсивность эмиссии для энантиомеров 2-амино-1-бутанола, что делает возможным определение энантиомерного избытка данного аминокспирта этим детектором. Циклодимер **84**, содержащий триоксадиаминовые звенья, в основном тушит флуоресценцию в присутствии аминокспиртов. Наибольшая разница для двух энантиомеров наблюдается в случае лейцинола (Рис. 29в).

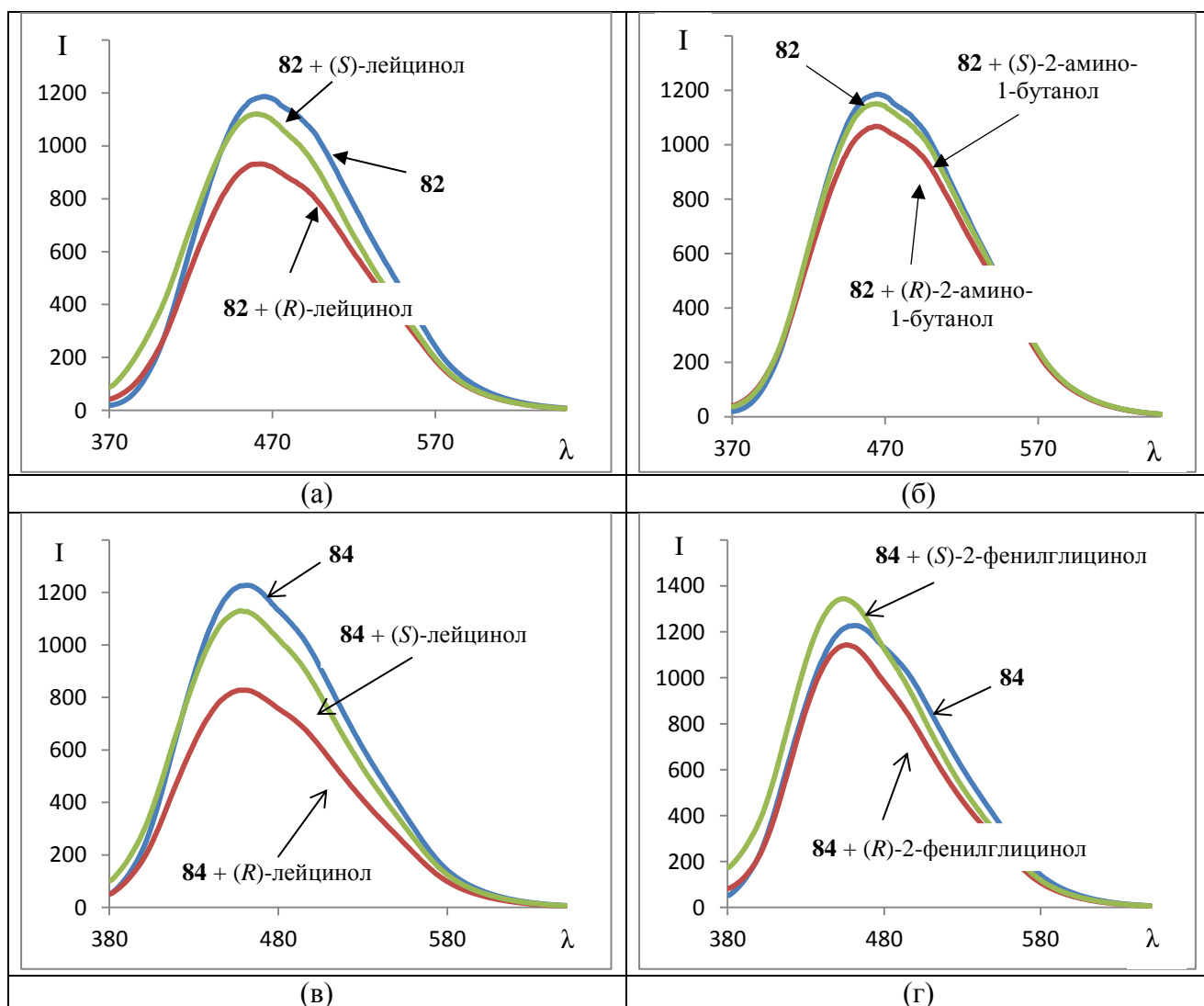


Рис. 29. Спектры флуоресценции соединения **82** (а, б) и **84** (в, г) в присутствии энантиомеров лейцинола (а, в), 2-амино-1-бутанола, 2-фенилглицинола (г) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 310 нм).

Только в одном случае – при добавлении противоположных энантиомеров 2-фенилглицинола наблюдается изменение флуоресценции с противоположным знаком, правда, в небольшой степени (Рис. 29г). Другой циклодимер **85** в меньшей степени демонстрирует отклик на добавление аминокспиртов. Наиболее информативным является его поведение в присутствии энантиомеров лейцинола: (R)-изомер вызывает заметное тушение эмиссии, в то время как противоположный изомер практически не меняет спектр флуоресценции (Рис. 30а).

Макроцикл **89** с триаминовой цепью является неселективным, поскольку для него характерно тушение эмиссии почти в одинаковой степени для обоих энантиомеров каждого из изученных аналитов. Однако, макроцикл **90** с большим размером полости за счет использования тетрааминовой цепи оказался несколько более селективным. Например, для обоих энантиомеров 2-амино-1-пропанола тушение флуоресценции происходит почти в одинаковой степени (Рис. 30б), в случае *трет*-лейцинола разница в степени тушения уже сильно отличается (Рис. 30в) и это может быть использовано для определения энантиомерного избытка, а в случае 2-фенилглицинола один энантиомер приводит к слабому разгоранию флуоресценции, а другой – к небольшому тушению, при этом наблюдается некоторый гипсохромный сдвиг максимума полосы примерно на 10 нм (Рис. 30г).

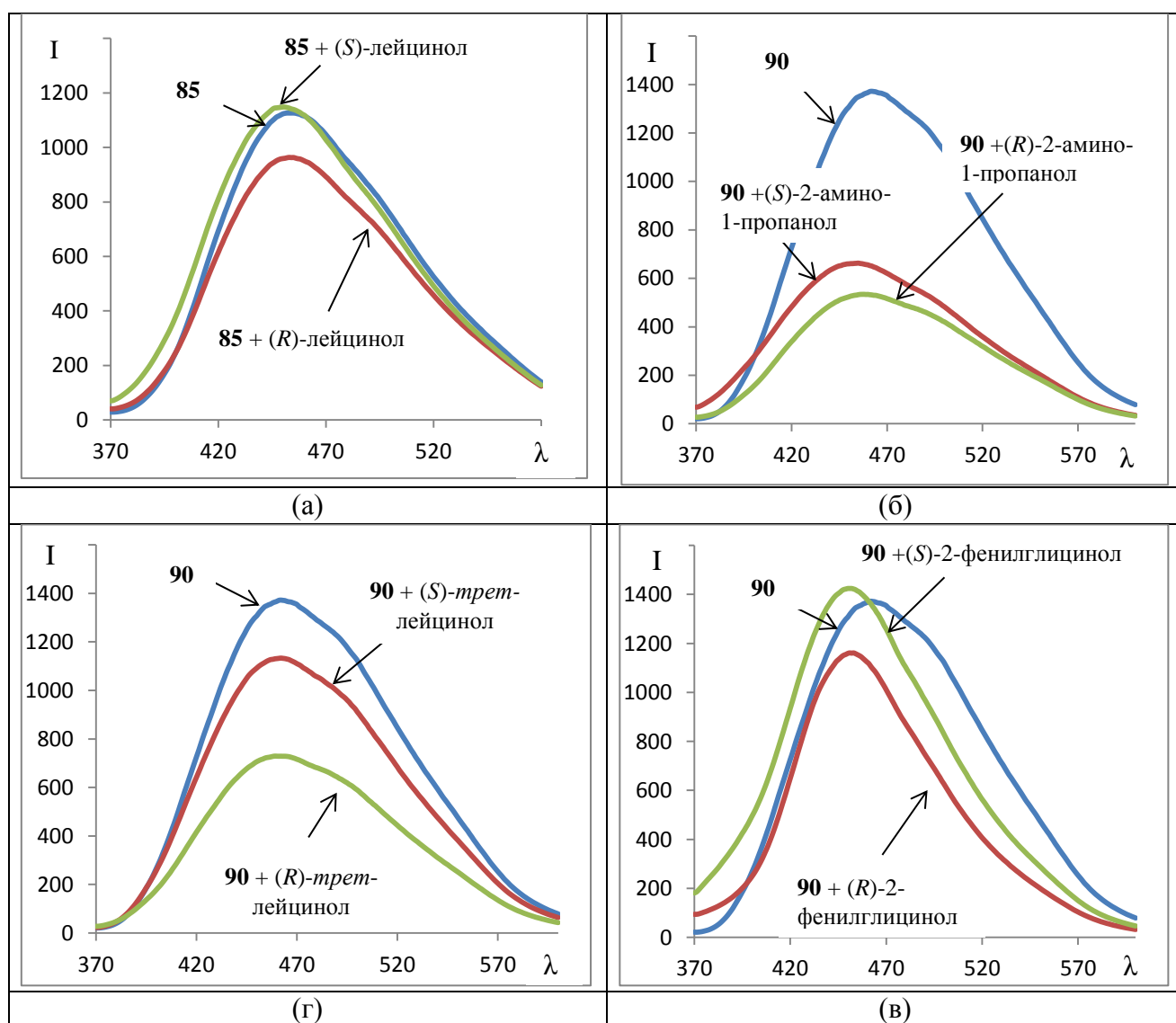


Рис. 30. Спектры флуоресценции соединений **85** (а) **90** (б-г) в присутствии энантиомеров лейцинола (а), 2-амино-1-пропанола (б), *трет*-лейцинола (в), 2-фенилглицинола (г), (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 310 нм).

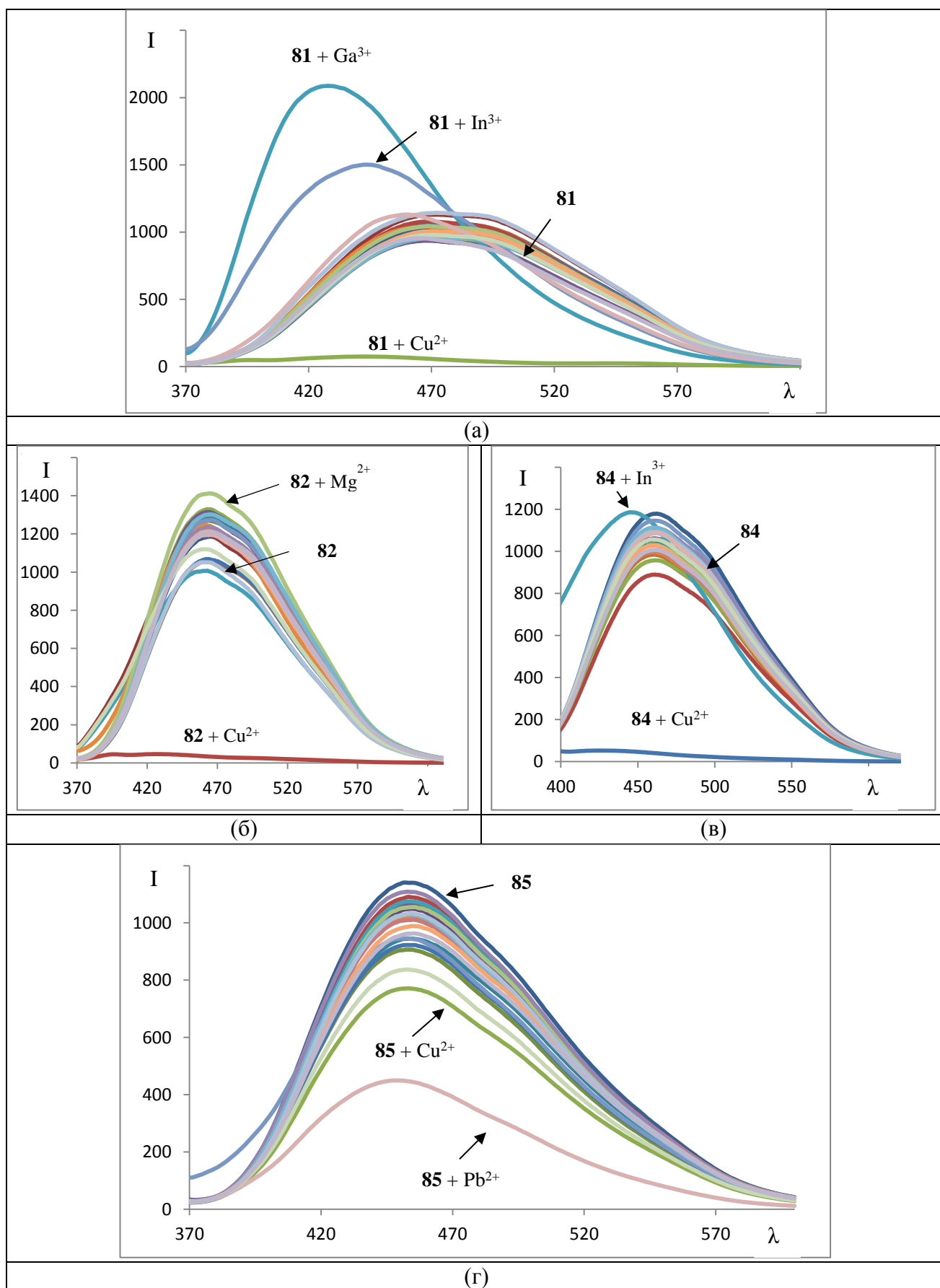


Рис. 31. Спектры флуоресценции соединений **81** (а), **82** (б), **84** (в) и **85** (г) в присутствии 5 экв. солей Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) в MeCN (λ_{ex} 310 нм).

Макроцикл **81** может служить молекулярной пробой на катионы Cu(II), In(III) и Ga(III): в присутствии катионов меди наблюдается полное тушение флуоресценции, в то время как индий и галлий способствуют разгоранию эмиссии (галлий в большей степени, чем индий) с гипсохромным сдвигом максимума (индий – на 30 нм, галлий – на 35 нм) (Рис. 31а). Другие металлы в очень незначительной степени влияют на спектр флуоресценции данного макроцикла.

Соединение **82**, очень близкое по структуре, дает возможность детектировать Cu(II) за счет полного тушения флуоресценции, в то время как другие металлы в очень незначительной степени способствуют тушению или разгоранию флуоресценции (Рис. 31б).

Циклодимер **84** также можно рассматривать как потенциальный флуоресцентный хемосенсор на катионы меди за счет полного тушения эмиссии данным металлом, кроме того, при добавлении катионов In(III) наблюдается гипсохромный (15 нм) сдвиг максимума эмиссии без изменения ее интенсивности (Рис. 31в). В УФ-спектре также наблюдается селективный отклик на добавление катионов меди (Рис. П14), что делает данное соединение потенциальным двухканальным хемосенсором на этот металл.

Интересно, что флуоресценция циклодимера **85**, имеющего меньший размер полости, в гораздо меньшей степени реагирует на присутствие катионов меди, при этом в большей степени происходит тушение при добавлении Pb(II), но в целом какой-либо практически значимой селективности не наблюдается (Рис. 31г). То же можно сказать и о макроциклах **89** и **90**, которые не отличаются селективностью отклика на добавленные соли металлов.

3.4.6. Детектирование с помощью макроциклических производных БИНАМа, содержащие дополнительные флуорофорные заместители (структурный тип V6)

На Рис. 32 приведены структуры соединений, изученных в данном разделе.

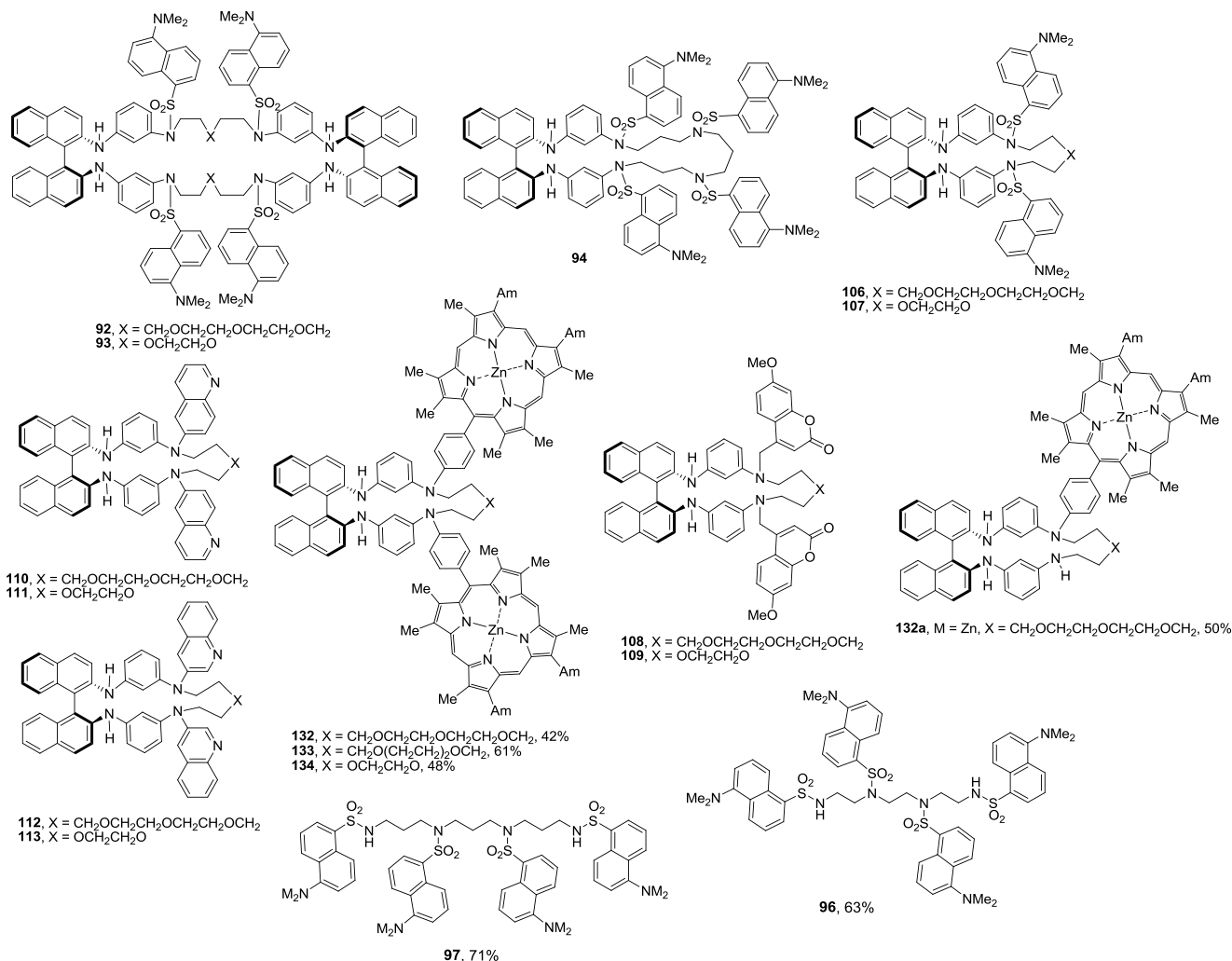


Рис. 32. Исследованные в детектировании макроциклические производные БИНАМа, содержащие дополнительные флуорофорные заместители.

Выше было продемонстрировано, что введение дансильных заместителей благотворно сказывается на детектирующей способности соединений, однако это далеко не является общим правилом. Так, снабжение макроцикла **81** двумя дансильными флуорофорами с образованием соответствующего соединения **106** привело к уменьшению его селективности. Только в случае лейцинола противоположные энантиомеры дают противоположные по знаку отклики (Рис. 33а). Остальные аминспирты приводят к некоторому тушению флуоресценции, причем в наибольшей степени разница между интенсивностью тушения для разных изомеров характерна

для 2-амино-1-бутанола, но в данном случае разница невелика и спектральный отклик не может быть использован для практических целей. Никаких значимых различий в спектрах флуоресценции в присутствии энантиомеров всех изученных аминспиртов не наблюдалось в случае другого дидансильного производного макроцикла **107** – все добавленные аналиты приводили к слабому и нехарактеристичному тушению флуоресценции.

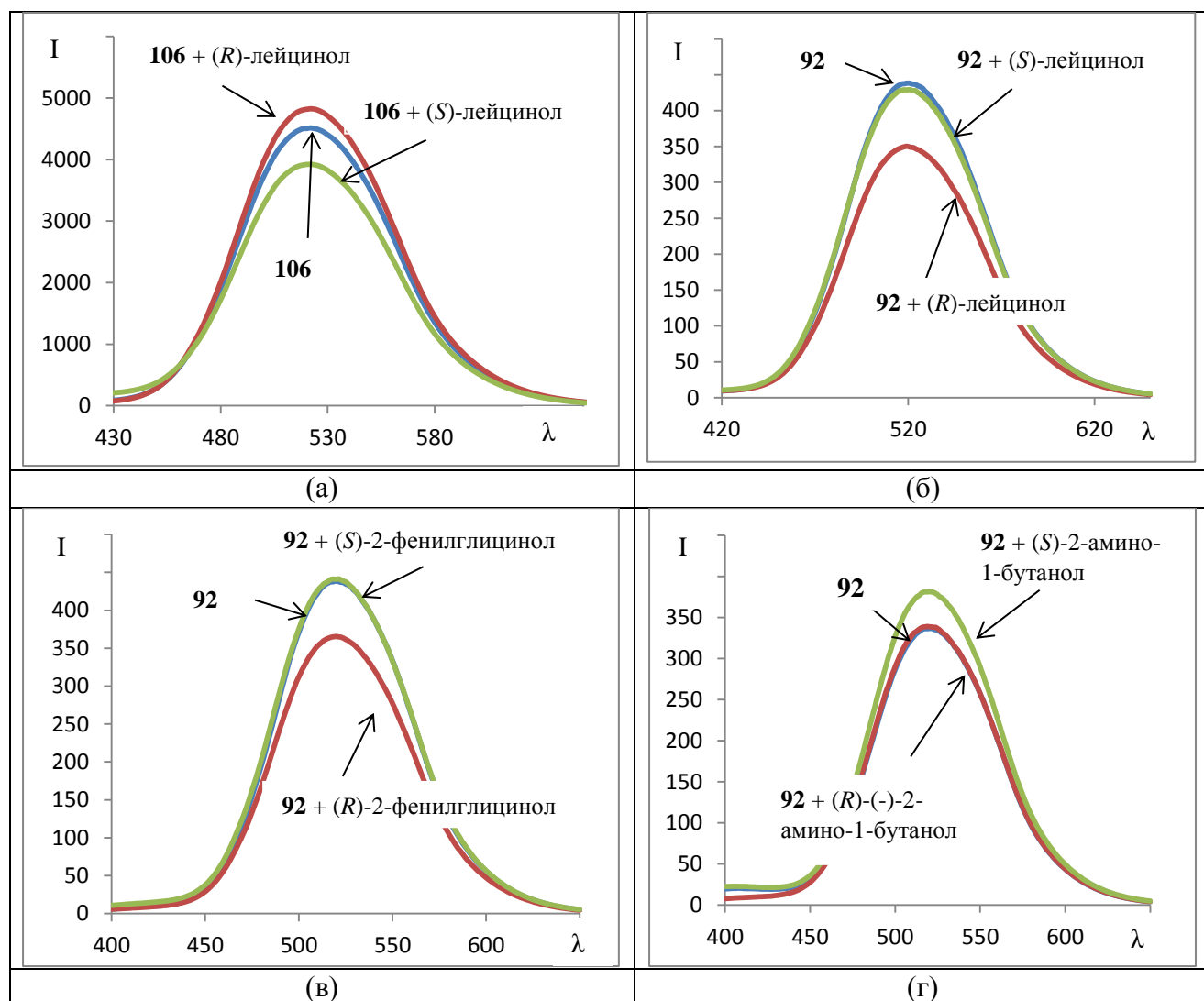


Рис. 33. Спектры флуоресценции соединений **106** (а) и **92** (б-г) в присутствии энантиомеров лейцинола (а, б), 2-фенилглицинола (в) и 2-амино-1-бутанола (г) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 340 нм).

Циклодимер **92**, содержащий в своем составе 4 дансильных флуорофорных группы, позволяет распознавать энантиомеры лейцинола (Рис. 33б), 2-фенилглицинола (Рис. 33в) и 2-амино-1-бутанола (Рис. 33г) за счет того, что один из энантиомеров совершенно не меняет интенсивность флуоресценции, в то время как второй влияет на нее. В двух первых случаях добавление (*R*)-изомеров приводило к тушению эмиссии, а в третьем – напротив, (*S*)-изомер способствовал разгоранию флуоресценции. В случае 2-амино-1,2-дифенилэтанола

противоположные энантиомеры действуют на флуоресценцию с противоположным знаком, однако, по модулю изменения весьма невелики. В целом можно отметить, что введение четырех дансильных флуорофоров позволило получить существенно более селективный детектор по сравнению с исходным циклодимером **84**. Соединение **93**, представляющее собой тетрадансильрованный циклодимер **85**, напротив, не может быть использовано для детектирования аминокислот, поскольку либо оба энантиомера в одинаковой степени тушат флуоресценцию, либо разница в изменении интенсивности эмиссии совсем невелика.

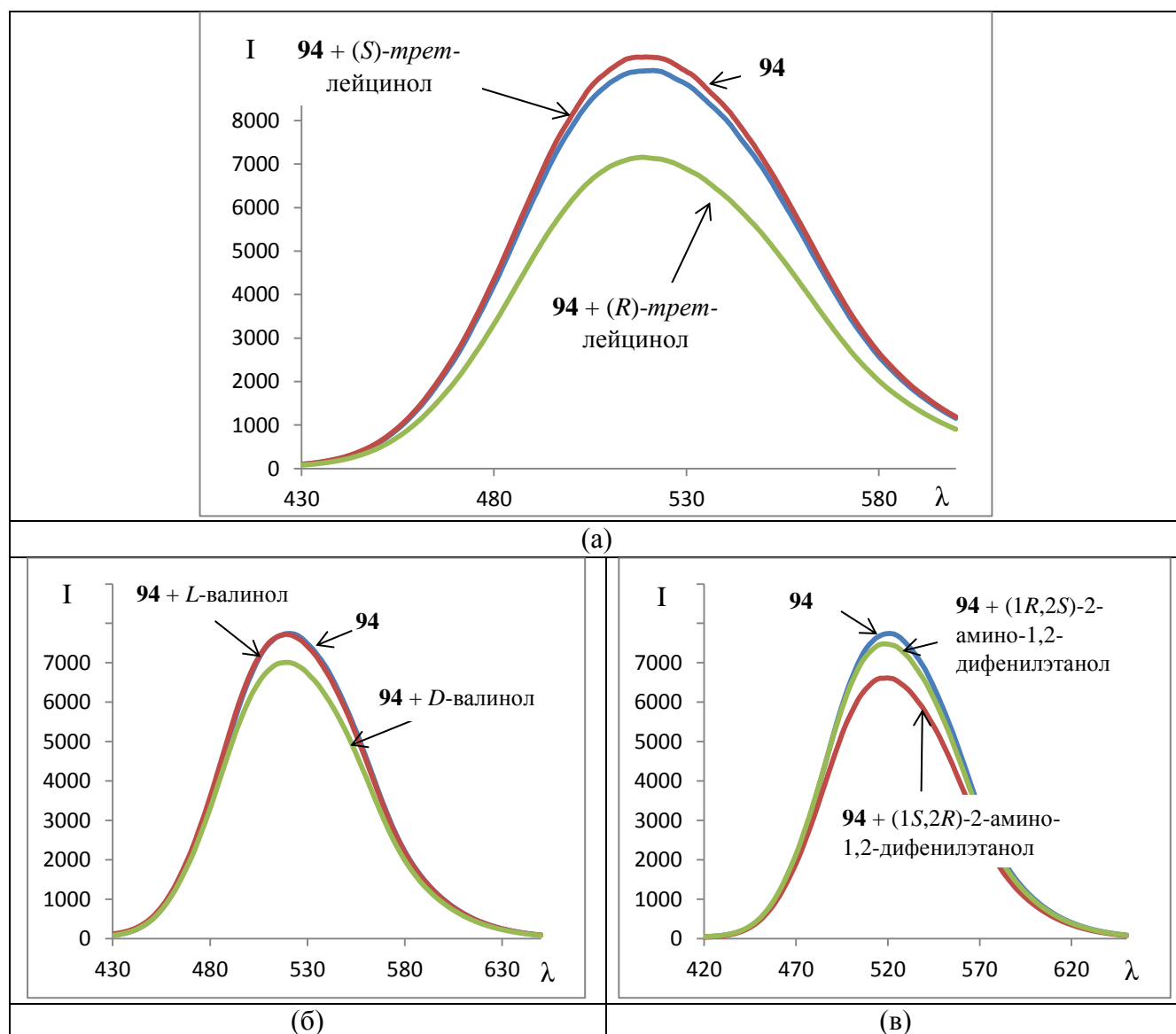


Рис. 34. Спектры флуоресценции соединения **94** в присутствии энантиомеров *tert*-лейцинола (а), валинола (б), 2-амино-1,2-дифенилэтанола (в) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 340 нм).

Введение четырех дансильных групп в молекулу тетраазамакроцикла **90** (соединение **94**) приводит к улучшению способности к флуоресцентному распознаванию энантиомеров аминокислот. Например, *(S)*-*tert*-лейцинол практически не меняет спектр эмиссии данного

макроцикла, в то время как противоположный энантиомер в значительной степени ее тушит (Рис. 34а). Если *L*-валинол совершенно не влияет на спектр эмиссии, то *D*-валинол способствует ее тушению (Рис. 34б). Также макроцикл **94** распознает энантиомеры 2-амино-1,2-дифенилэтанола (Рис. 34в). Кроме того, за счет наличия дансильных флуорофорных групп максимум эмиссии данного соединения сдвигается в область длинных волн и составляет 520 нм, в отличие от 450 нм для производного БИНАМа **90**.

Флуоресценция соединения **108**, содержащего два 7-метоксикумариновых заместителя, в присутствии всех аминоспиртов разгорается, при этом в случае лейцинола наблюдается максимальная разница в степени разгорания для противоположных энантиомеров, кроме того, добавление (*S*)-лейцинола приводит к заметному гипсохромному сдвигу максимума эмиссии (Рис. 35а). Для других аминоспиртов такого эффекта не наблюдается, например, для 2-амино-1-пропанола разницы между эффектами двух противоположных энантиомеров меньше и гипсохромного сдвига практически нет (Рис. 35б).

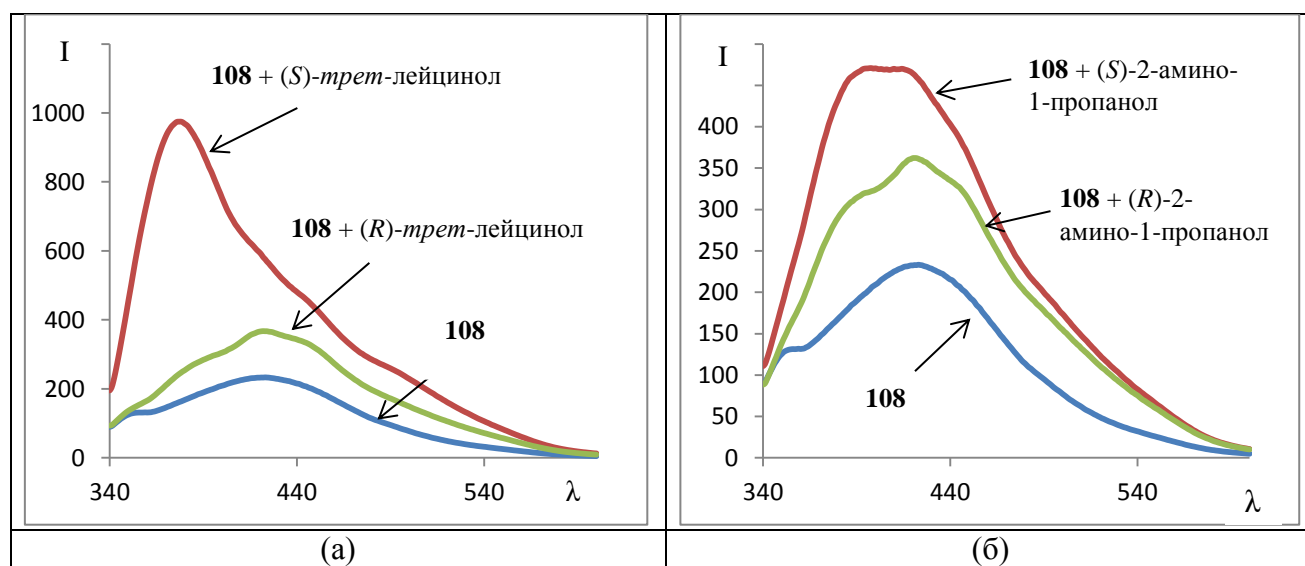


Рис. 35. Спектры флуоресценции соединения **108** в присутствии энантиомеров трет-лейцинола (а) и 2-амино-1-пропанола (б) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 320 нм).

Интересно отметить, что, если незамещенный макроцикл **83** с коротким диоксидаминовым звеном и его дидансильное производное **107** оказались намного менее эффективными детекторами, чем их аналоги с триоксидаминовым линкером, то дикумариновое производное **109** проявило себя более работоспособным в распознавании энантиомеров аминоспиртов. В случае *tert*-лейцинола (Рис. 36а) (*S*)-изомер в гораздо большей степени способствует разгоранию флуоресценции, а для 2-фенилглицинола так

действует, напротив (*R*)-изомер (Рис. 36б). Энантиомеры остальных аминок спиртов не столь сильно различаются в своем влиянии на степень увеличения интенсивности флуоресценции.

Добавление аминок спиртов к дихинолиновому производному макроцикла **110** приводит к достаточно разнообразным изменениям в спектрах флуоресценции. Его можно использовать, в первую очередь, для детектирования энантиомеров 2-амино-1-пропанола: если в присутствии (*R*)-изомера наблюдается небольшое тушение эмиссии, то в присутствии (*S*)-изомера в гораздо большей степени происходит разгорание эмиссии с гипсохромным сдвигом максимума более чем на 50 нм (Рис. 36в). Намного менее эффективен отклик при добавлении изомеров лейцинола: в присутствии как (*R*)-, так и (*S*)-изомеров практически нет разгорания флуоресценции, однако наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг максимума в случае последнего (Рис. 36г).

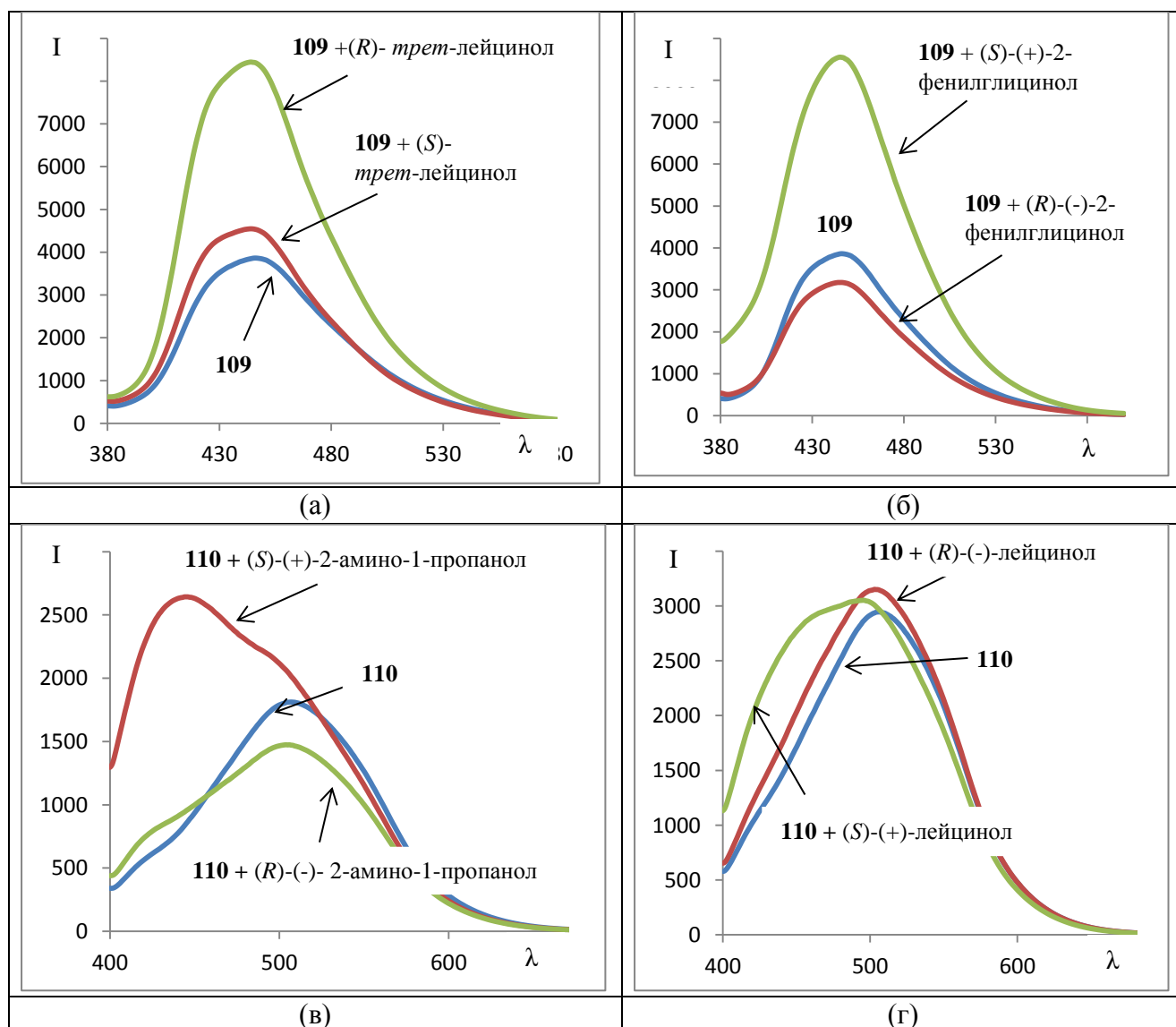


Рис. 36. Спектры флуоресценции соединений **109** (а, б) и **110** (в, г) в присутствии энантиомеров *tert*-лейцинола (а), 2-фенилглицинола (б), 2-амино-1-пропанола (в) и лейцинола (г) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 320 нм (а, б), 370 нм (в, г)).

Дихинолиновое производное другого макроцикла **111** уверенно распознает энантиомеры 2-амино-1-пропанола (Рис. 37а): (*R*)-изомер тушит эмиссию, а в присутствии (*S*)-изомера она разгорается, при этом в обоих случаях наблюдается гипсохромный сдвиг максимума, но во втором случае он значительно больше (порядка 50 нм). Другие аминокислоты в основном заметно тушат флуоресценцию, но практически в одинаковой степени для обоих энантиомеров.

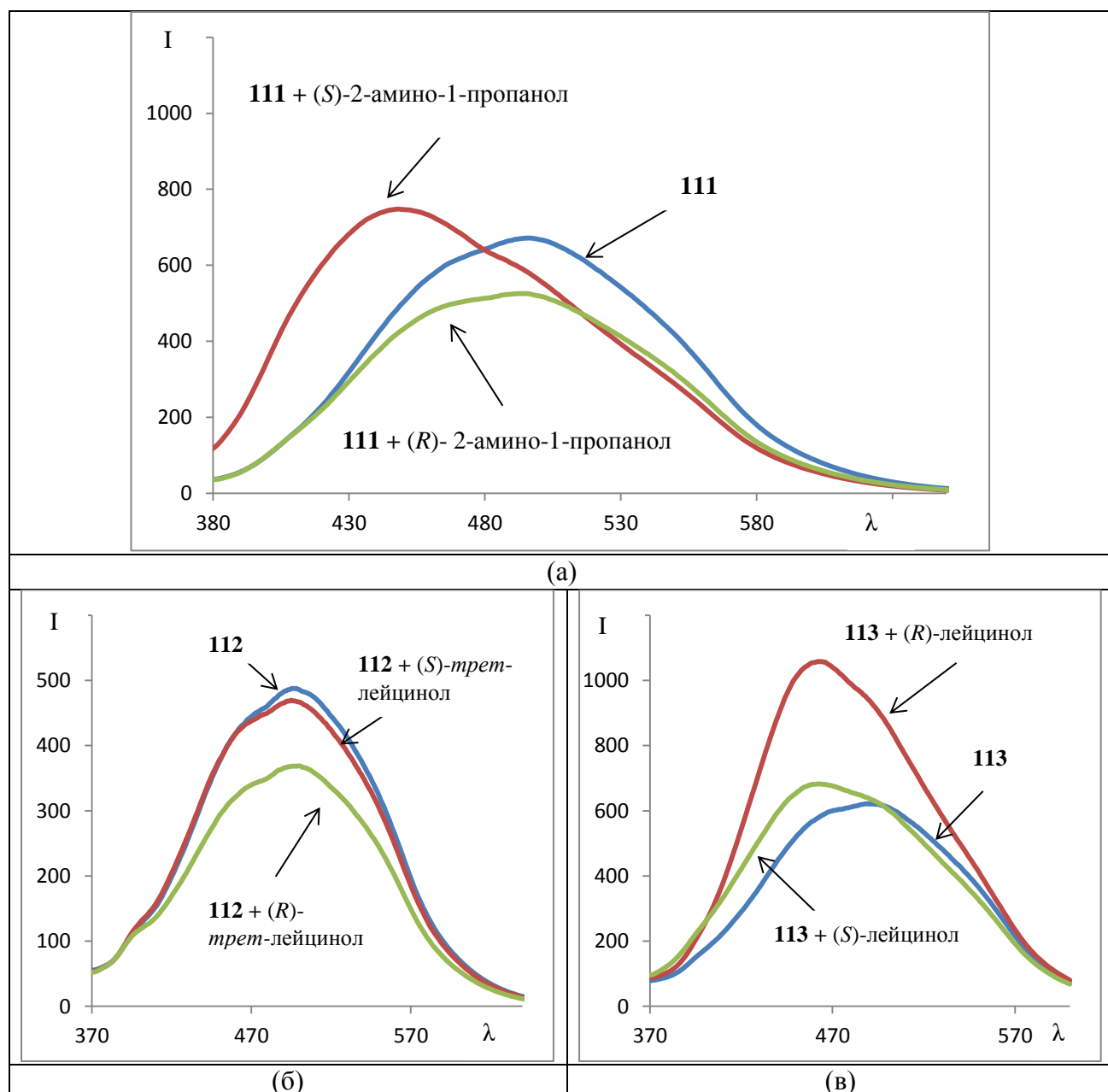


Рис. 37. Спектры флуоресценции соединений **111** (а), **112** (б), **113** (в) в присутствии энантиомеров 2-амино-1-пропанола (а), *tert*-лейцинола (б), лейцинола (в) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 320 нм (а), 350 нм (б, в)).

Производные макроциклов, содержащие изомерные 3-аминохинолиновые флуорофорные группы (соединения **112** и **113**), могут идентифицировать энантиомеры *трет*-лейцинола и лейцинола, соответственно. Так, эмиссия соединения **112** практически не меняется в присутствии (*S*)-изомера *трет*-лейцинола, а в присутствии противоположного энантиомера происходит ее тушение (Рис. 37б). Для соединения **113** характерно, что (*S*)-лейцинол лишь в слабой степени увеличивает интенсивность флуоресценции, а (*R*)-изомер делает это в значительно большей степени, при этом с гипсохромным сдвигом максимума (Рис. 37в). Другие аминспирты воздействуют неселективно на флуоресценцию данных макроциклических лигандов.

Макроцикл **132** на основе БИНАМа, снабженный двумя порфириновыми флуорофорными фрагментами, оказался в целом весьма эффективным для детектирования энантиомеров аминспиртов. Он имеет два максимума флуоресценции в видимой области – около 580 нм (более острый и более интенсивный) и около 630 нм (более пологий и менее интенсивный). Для получения аналитического сигнала эффективен только первый максимум. Данное соединение может распознавать энантиомеры *трет*-лейцинола (Рис. 38а) и 2-фенилглицинола (Рис. 38б) за счет селективного тушения эмиссии. Добавление обоих энантиомеров лейцинола и пролинола приводит к тушению флуоресценции, но в разной степени (Рис. 38в,г), что может быть использовано для количественного определения энантиомерной чистоты данных аминспиртов.

Макроцикл **132а**, содержащий в своем составе один порфириновый структурный фрагмент, в меньшей степени способен распознавать энантиомеры аминспиртов, поскольку во всех случаях наблюдается уменьшение интенсивности флуоресценции. В наибольшей степени различается степень тушения эмиссии для изомеров пролинола (Рис. 39а). В случае макроциклов **133** и **134** на основе БИНАМа с двумя порфириновыми флуорофорами, содержащих другие оксадиаминовые линкеры, при добавлении аминспиртов происходит либо очень слабое тушение флуоресценции в области первого максимума 580 нм, либо вообще никаких изменений в спектрах эмиссии не наблюдается. Однако, в области второго максимума при 630 нм происходит разгорание флуоресценции для обоих энантиомеров, как например, показано на Рис. 39б,в.

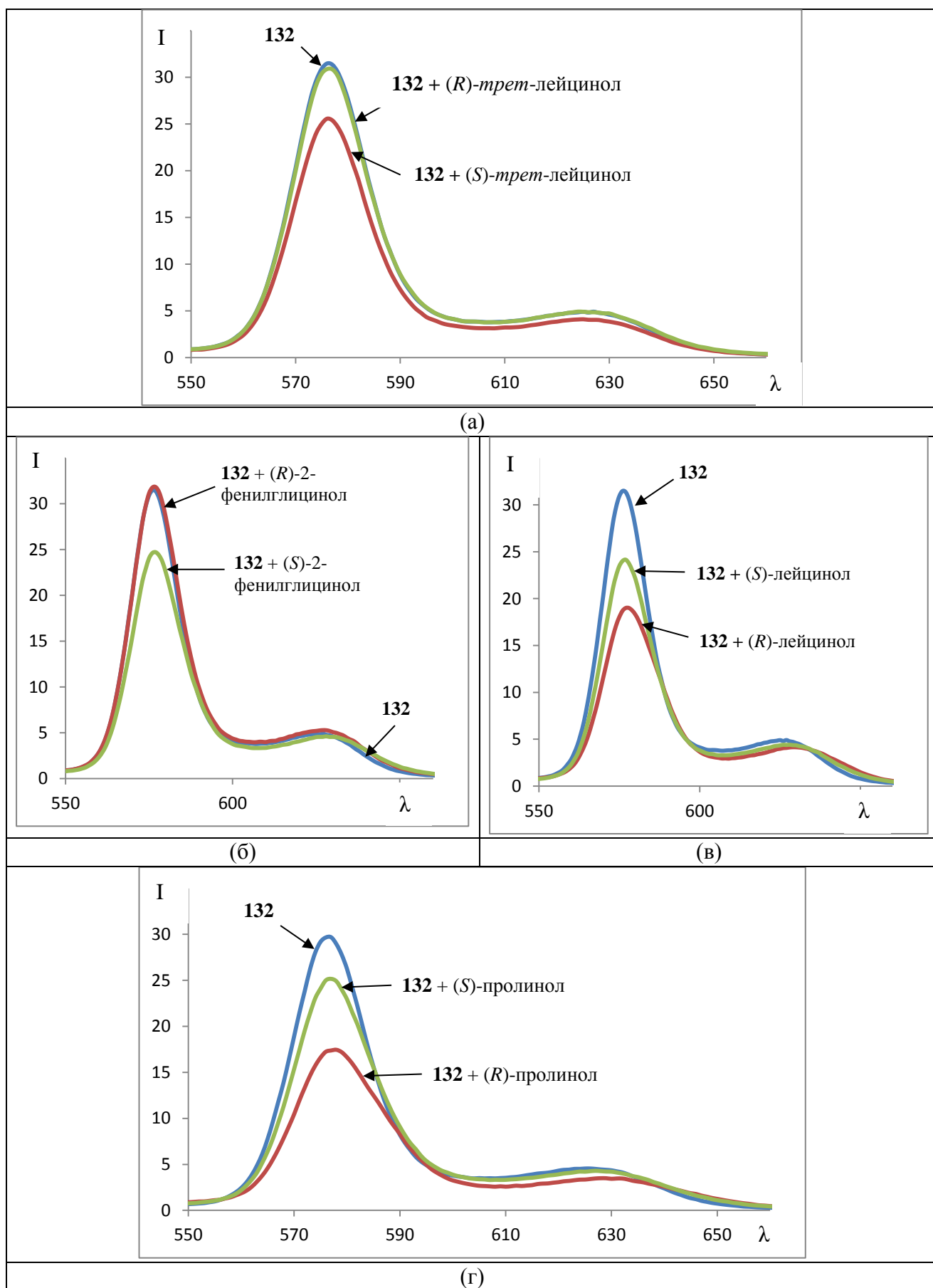


Рис. 38. Спектры флуоресценции соединения **132** в присутствии энантимеров *tert*-лейцинола (а), 2-фенилглицинола (б), лейцинола (в), пролинола (г) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 407 нм).

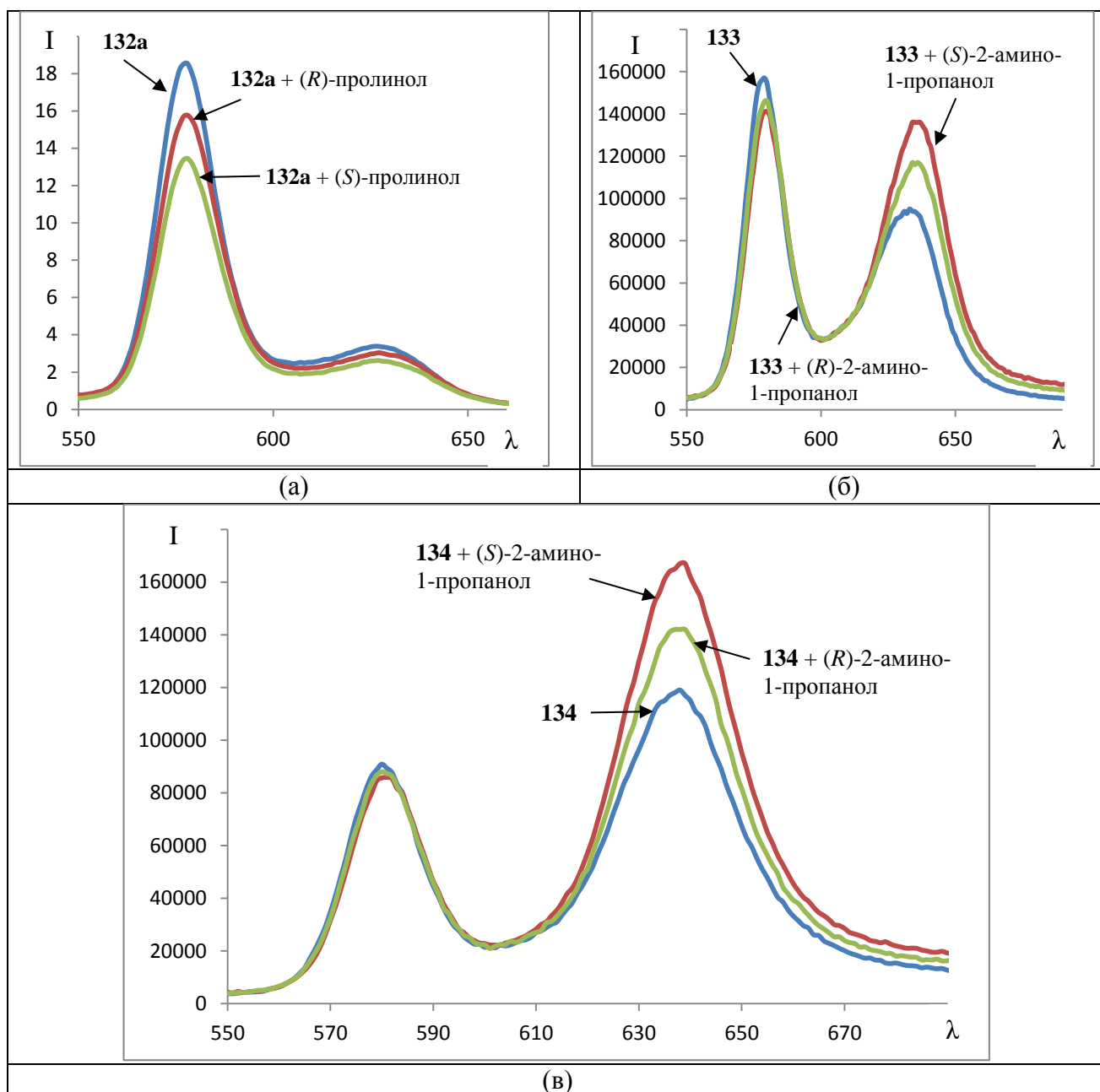


Рис. 39. Спектры флуоресценции соединений **132a** (а), **133** (б), **134** (в) в присутствии энантимеров пролинола (а), 2-амино-1-пропанола (в, г) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 409 (а), 410 нм (б, в) нм).

Макроциклы на основе БИНАМа, содержащие дополнительные флуорофорные группы, оказались малоэффективными для детектирования катионов металлов, что связано с низкой селективностью отклика на добавление различных катионов. Например, в присутствии большинства металлов наблюдается небольшое разгорание флуоресценции тетрадансилпроизводного циклодимера **92** (Рис. 40а), и только добавление соли меди приводит к очень незначительному тушению флуоресценции. Из-за малой величины отклика такое поведение спектра флуоресценции не может послужить для детектирования данного катиона.

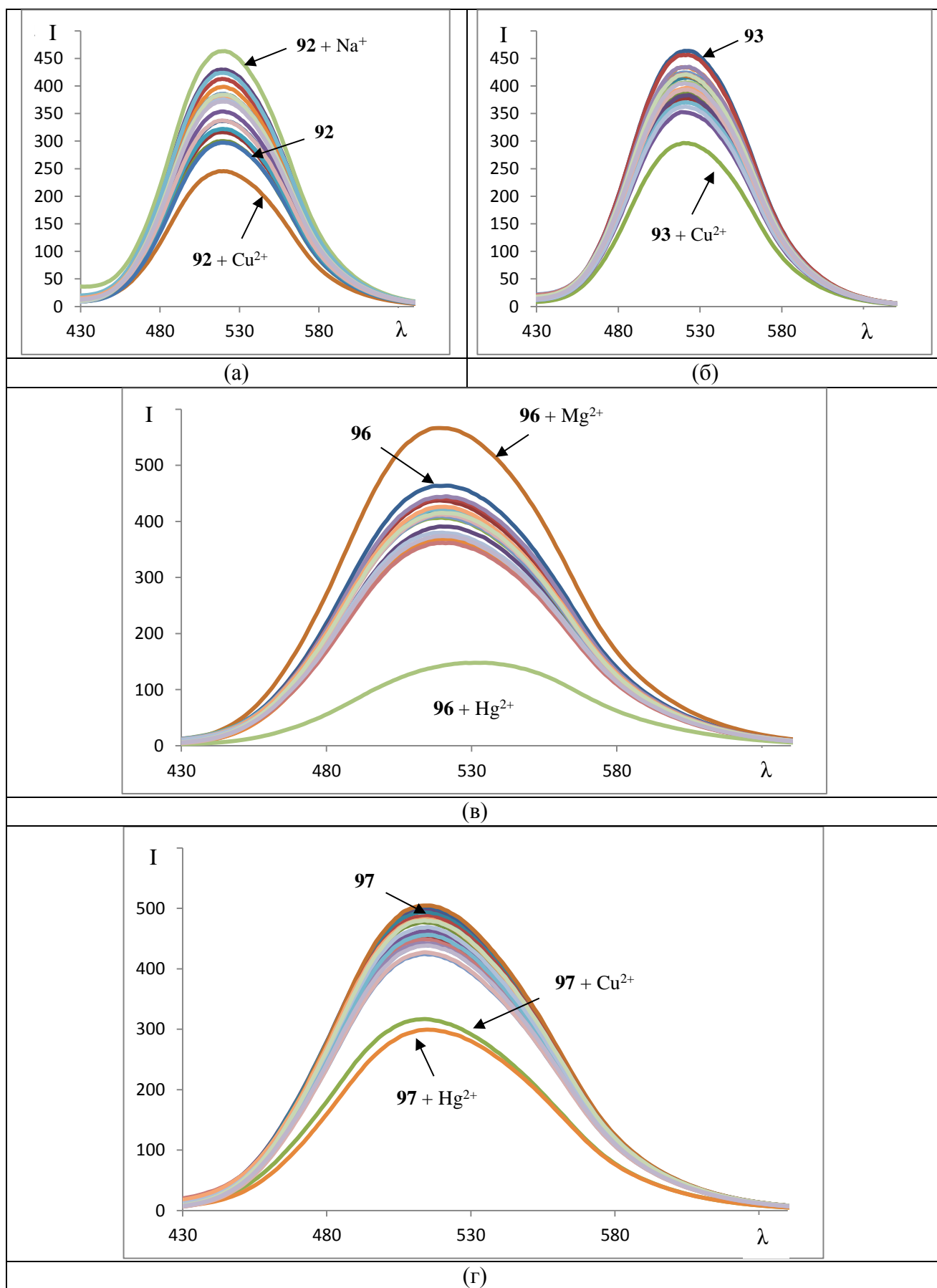


Рис. 40. Спектры флуоресценции соединений **92** (а), **93** (б), **96** (в) и **97** (г) в присутствии 5 экв. солей Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) в MeCN (λ_{ex} 340 нм).

Интересно, что в случае тетрадансилпроизводного другого циклодимера **93**, напротив, добавление всех солей металлов приводит к тушению флуоресценции, при этом медь тушит сильнее остальных, но опять же, селективности, достаточной для целей детектирования, не наблюдается (Рис. 40б). Тетрадансилпроизводное БИНАМ-содержащего тетраазамкроцикла **94** также продемонстрировало отсутствие селективности.

В целях сравнения были произведены исследования с линейными тетрадансилпроизводными тетрааминов **96** и **97**, отличающихся длиной полиаминовой цепи. В случае более короткоцепного соединения **96** происходит разгорание флуоресценции только в присутствии катионов магния, при добавлении катионов меди происходит тушение в небольшой степени, при этом дальнейшее добавление Cu(II) не приводит к полному тушению флуоресценции. В максимальной степени происходит тушение катионами Hg(II) (Рис. 40в). Таким образом, данное производное можно условно считать молекулярной пробой на катионы магния и ртути. В УФ-спектре отмечается селективное изменение поглощения в присутствии катионов Zn(II) (Рис. П15). Соединение **97** характеризуется наиболее сильным тушением флуоресценции в присутствии катионов Cu(II) и Hg(II) (Рис. 40г), при этом полное тушение флуоресценции достигается в присутствии 35 экв. катионов меди. Можно отметить селективное изменение спектра поглощения в присутствии катионов Cu(II) (Рис. П16), таким образом, данное соединение можно рассматривать в качестве двухканальной молекулярной пробы на катионы меди.

Среди производных макроциклов БИНАМа, содержащих в своем составе 7-метоксикумариновые и хинолиновые флуорофорные группы, не обнаружено соединений, которые проявляли бы хорошую селективность отклика при добавлении катионов металлов. Только в случае дикумаринового производного **108** несколько выделяются натрий и индий, поскольку в их присутствии происходит разгорание флуоресценции с заметным гипсхромным сдвигом максимума (Рис. 41а). Что касается производных БИНАМа с порфириновыми флуорофорными группами, то заметное тушение флуоресценции происходит при добавлении катионов Cu(II) (Рис. 41б), что связано с окислением порфириноватов цинка в бирадикалы двухвалентной медью, – явление, описанное в литературе [183].

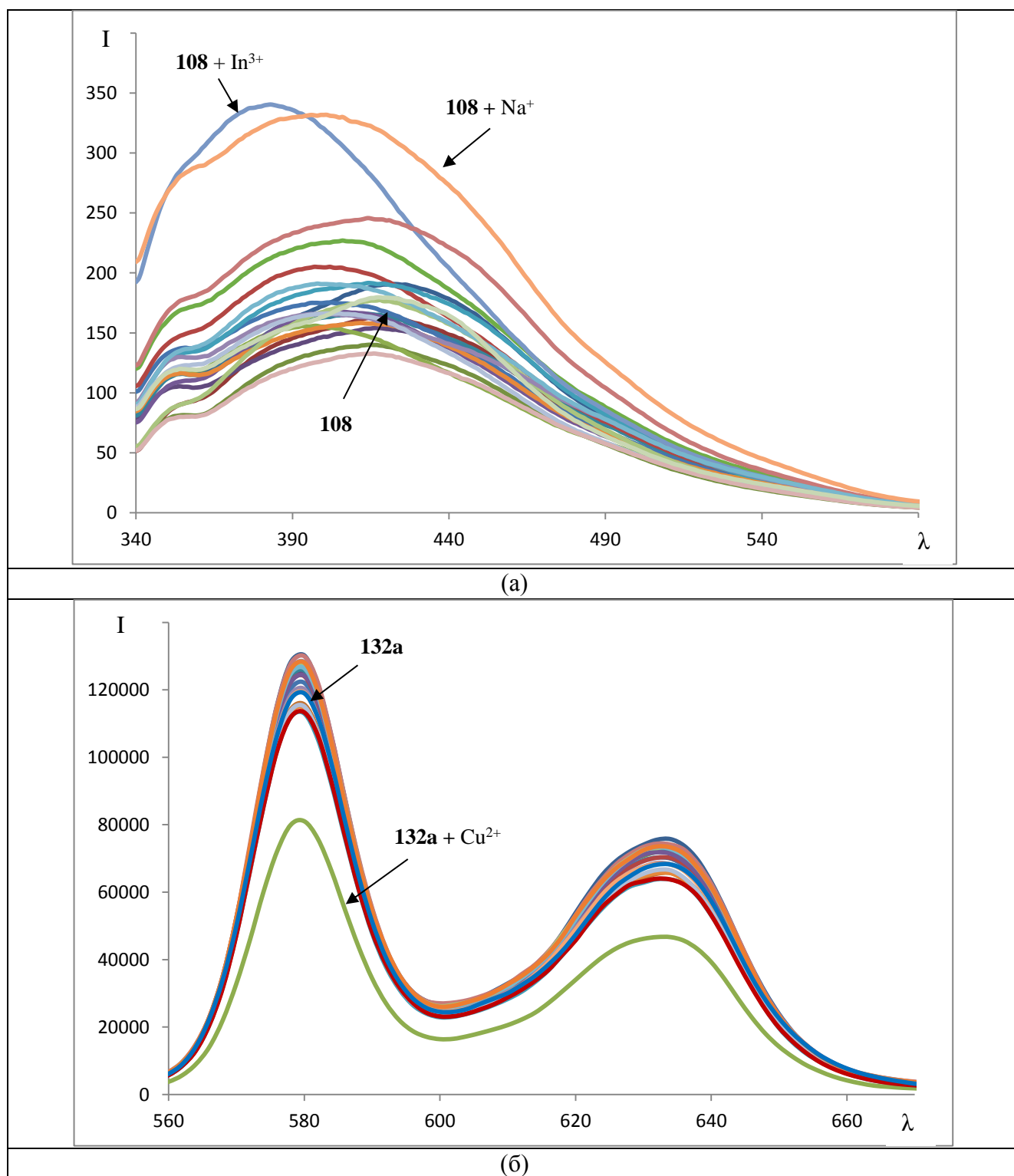


Рис. 41. Спектры флуоресценции соединений **108** (а), **132а** (б) в присутствии 5 экв. солей Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) в MeCN (λ_{ex} 320 нм (а), 409 нм (б)).

3.4.7. Детектирование с помощью макроциклических производных БИНАМа, содержащих дополнительные хиральные заместители (структурный тип Vв)

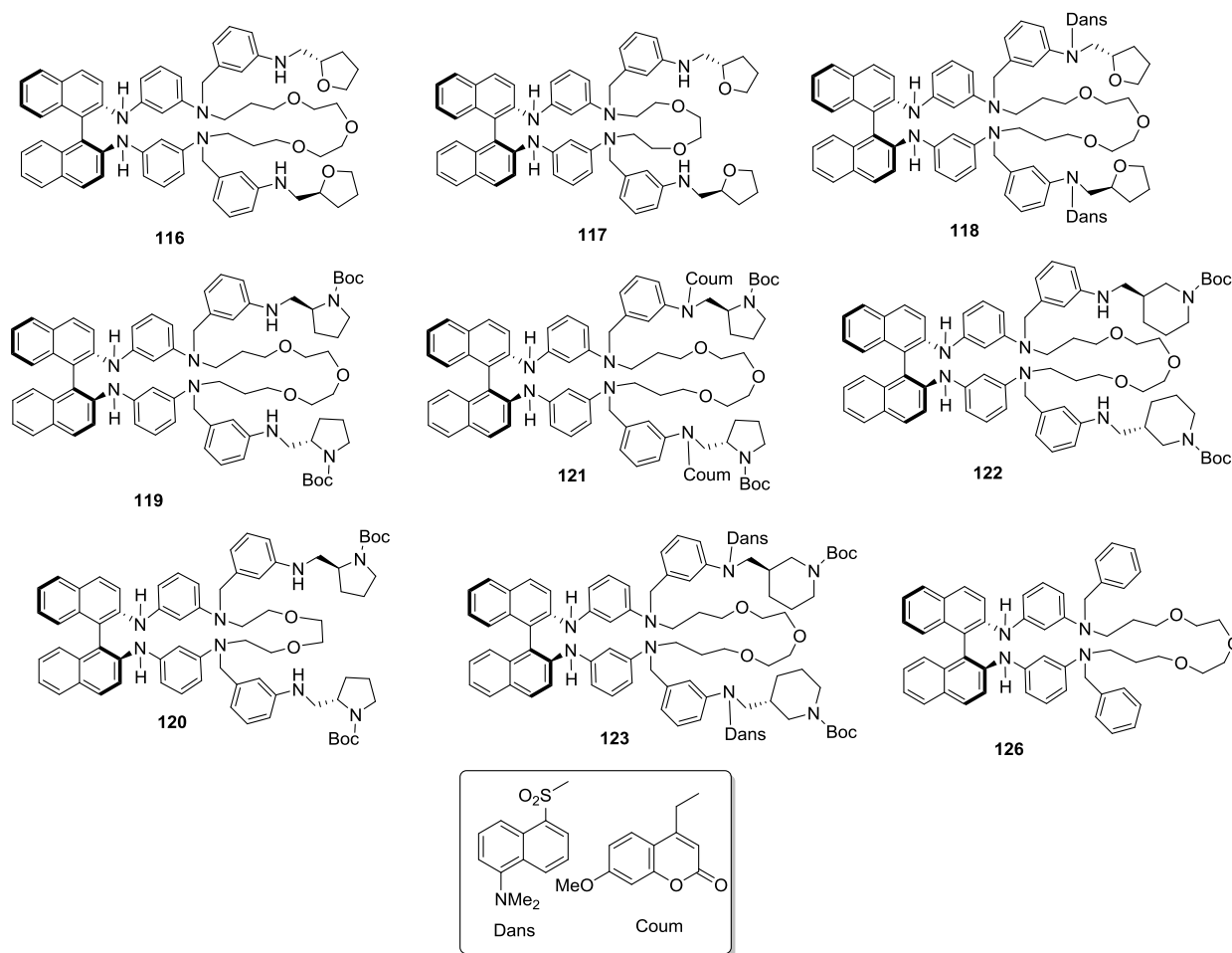


Рис. 42. Исследованные в детектировании макроциклические производные БИНАМа, содержащие дополнительные хиральные заместители.

На заключительном этапе работы проведено исследование макроциклических производных БИНАМа, содержащих в своем составе дополнительные экзоциклические хиральные заместители, и в ряде случаев – также дополнительные флуорофорные фрагменты (Рис. 42). Макроцикл **116** с двумя (*S*)-тетрагидрофурфуриламиновыми группами оказался удобен для распознавания энантиомеров 2-амино-1-пропанола, поскольку (*R*)-изомер данного аминспирта заметно тушит флуоресценцию данного детектора, а (*S*)-изомер ее практически не изменяет (Рис. 43а). Аналогичное производное с макроциклом меньшего размера **117** показал способность детектировать энантиомеры таких аминспиртов, как *трет*-лейцинол (Рис. 43б), 2-амино-1-пропанол (Рис. 43в) и 2-амино-1,2-дифенилэтанол (Рис. 43г). В первых двух случаях добавление (*R*)-изомеров приводит к определенному тушению эмиссии, в третьем случае так действует (*1S,2R*)-изомер.

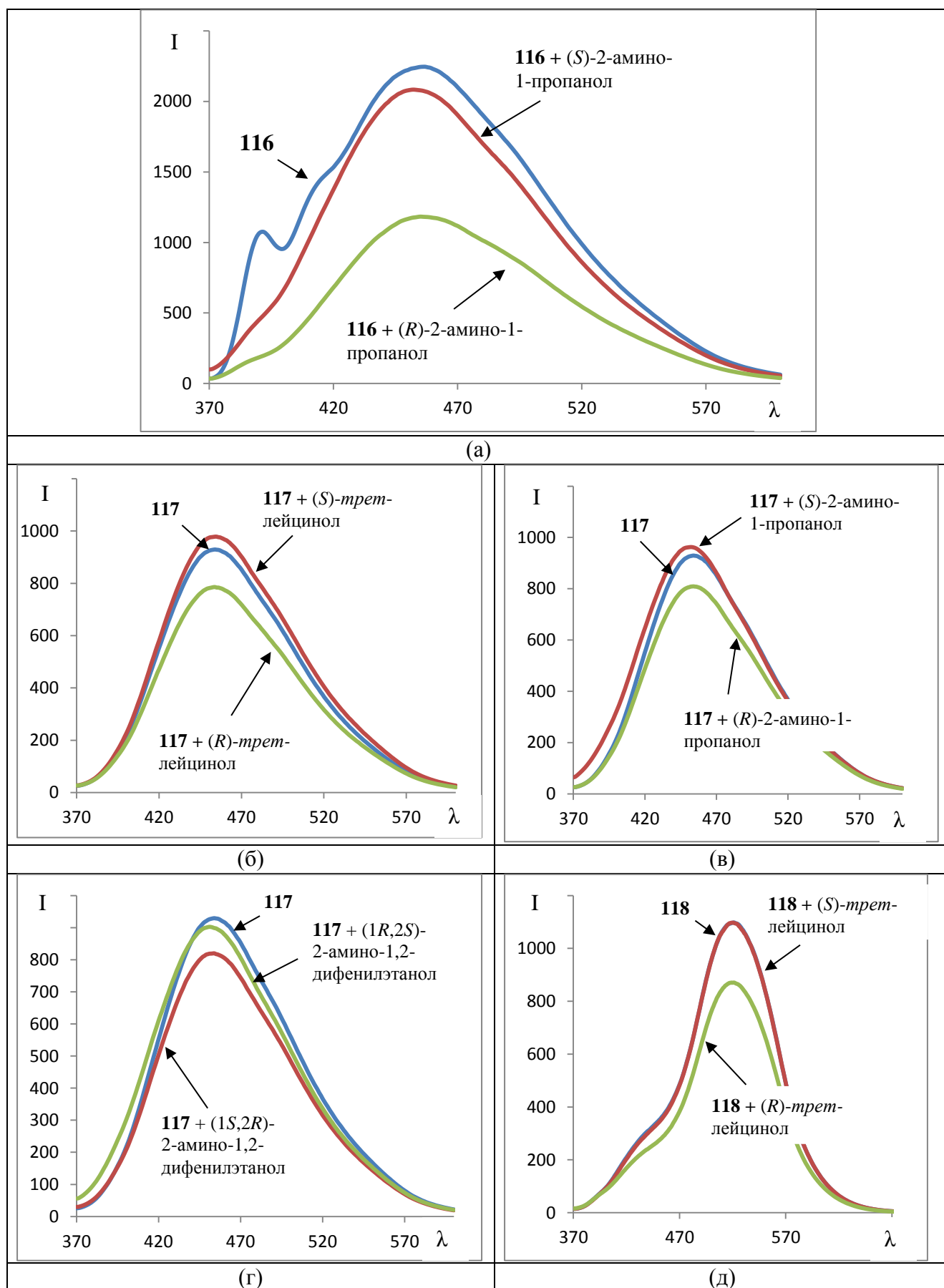


Рис. 43. Спектры флуоресценции соединений **116** (а), **117** (б-г), **118** (д) в присутствии энантимеров 2-амино-1-пропанола (а), *трет*-лейцинола (б, д), 2-амино-1-пропанола (в), 2-амино-1,2-дифенилэтанола (г) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 310 нм (а-г), 340 нм (д)).

Следует отметить, что если исходный макроцикл **83** оказался неэффективным в распознавании аминоспиртов, то его бис(тетрагидрофуруламиновое) производное продемонстрировало значительно лучшую эффективность. Также интересно, что введение двух экзоциклических дансильных флуорофоров в молекулу макроцикла **116** с образованием производного **118** привело к изменению селективности детектора: если соединение **116** распознает энантиомеры 2-аминопропанола, то модифицированное производное **118** уверенно детектирует энантиомеры *трет*-лейцинола (Рис. 43д): добавление (*R*)-изомера приводит к тушению эмиссии, а (*S*)-изомер никак не влияет на спектр флуоресценции.

Соединение **119**, отличающееся от описанного выше макроцикла **81** наличием дополнительных хиральных заместителей, по-разному реагирует на присутствие энантиомеров (*S*)- и (*R*)-2-амино-1-пропанола. Наблюдается слабое разгорание эмиссии с небольшим гипсохромным сдвигом максимума для энантиомера (*S*)-2-амино-1-пропанола, в случае изомера (*R*)-2-амино-1-пропанола наблюдается уменьшение интенсивности эмиссии (Рис. 44а). Производное **120**, отличающееся меньшим размером макроциклической полости, меняет селективность отклика, давая возможность распознавать энантиомеры 2-фенилглицинола за счет противоположного знака изменения интенсивности эмиссии в присутствии разных оптических изомеров данного аминоспирта (Рис. 44б). К сожалению, введение двух дополнительных 7-метоксикумариновых заместителей в структуру макроцикла **119** с образованием производного **121** ухудшило детектирующие способности: в присутствии аминоспиртов наблюдаются слабые и нехарактеристические изменения в спектрах флуоресценции.

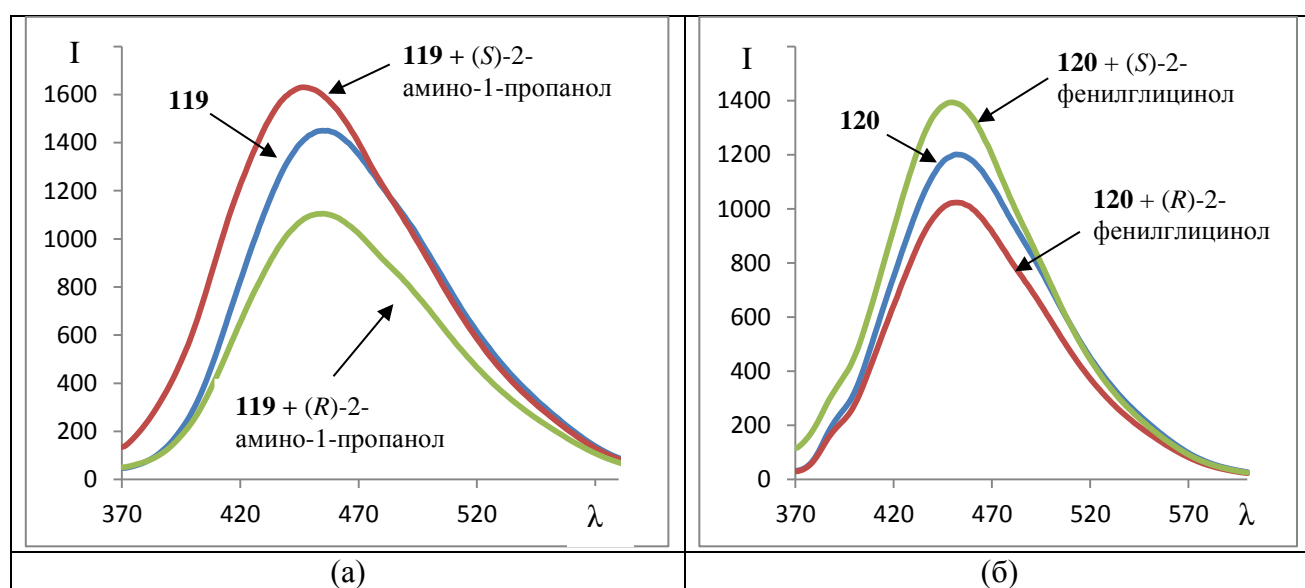


Рис. 44. Спектры флуоресценции соединений **119** (а) и **120** (б) в присутствии энантиомеров 2-амино-1-пропанола (а), 2-фенилглицинола (б) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 310 нм).

Соединение **122**, содержащее в своем составе по сравнению с исходным макроциклом **81** дополнительные *N*-Бок-пирролидинилметильные заместители, оказалось чувствительным к энантиомерам ряда аминокислот. Так, в присутствии (*S*)-лейцинола никаких изменений в спектре флуоресценции не происходит, в то время как в присутствии его (*R*)-изомера наблюдается тушение эмиссии (Рис. 45а). Аналогичным образом, в присутствии (*S*)-2-фенилглицинола происходит разгорание эмиссии, а в присутствии противоположного энантиомера никаких изменений не наблюдается (Рис. 45б). Добавление (*S*)-2-амино-1-пропанола приводит к очень незначительному разгоранию флуоресценции, в то время как (*R*)-изомер способствует более интенсивному (по модулю) ее тушению (Рис. 45в).

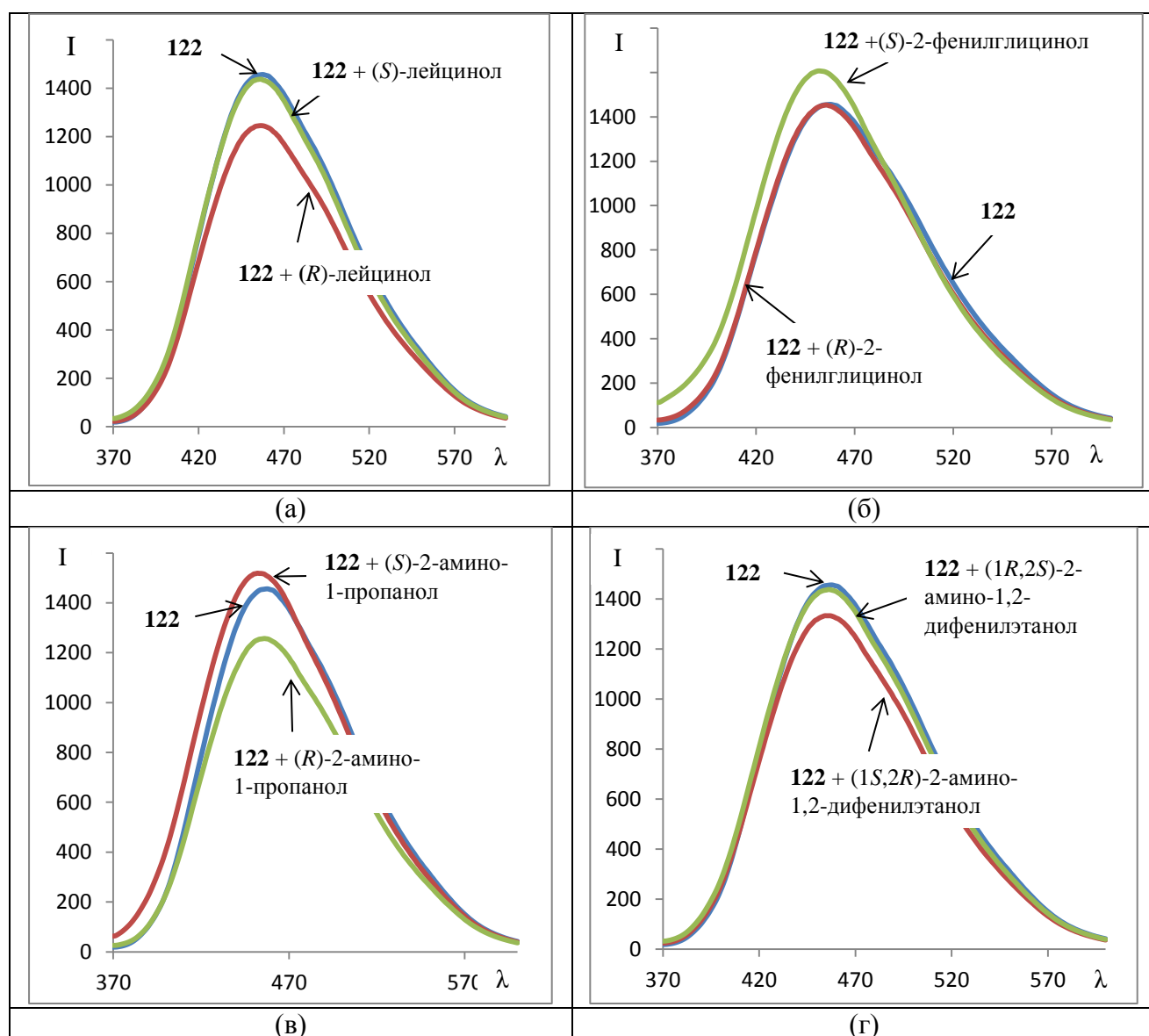


Рис. 45. Спектр флуоресценции соединения **122** в присутствии оптических изомеров лейцинола (а), 2-фенилглицинола (б), 2-амино-1-пропанола (в), 2-амино-1,2-дифенилэтанола (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 310 нм).

Наконец, для энантиомеров 2-амино-1,2-дифенилэтанола также наблюдается селективность – изомер (1*R*,2*S*) не влияет на спектр эмиссии, в то время как противоположный энантиомер способствует ее тушению (Рис. 45г). Таким образом, макроцикл **122** может выступать в качестве энантиоселективного флуоресцентного детектора для указанных аминокислот. При этом, если сравнить полученные данные с результатами по детектированию, полученными для исходного незамещенного макроцикла **81** (п. 3.4.5), оказывается, что соединение **122** способно распознавать те же аминокислоты, но изменения в спектрах флуоресценции в основном носят иной характер.

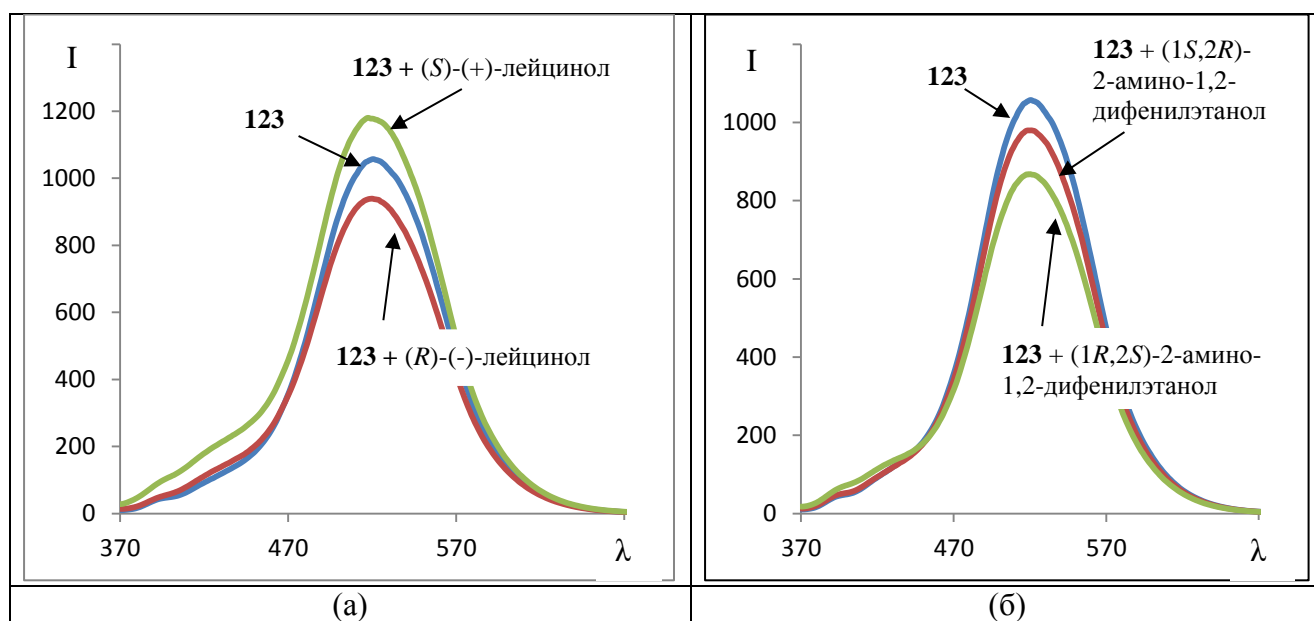


Рис. 46. Спектр флуоресценции соединения **123** в присутствии оптических изомеров лейцинола (а), 2-амино-1,2-дифенилэтанола (б) (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 340 нм).

Введение в состав молекулы **122** двух дополнительных дансильных флуорофоров с образованием соединения **123** ослабляет его детектирующие свойства. Так, в присутствии обоих энантиомеров лейцинола и 2-амино-1,2-дифенилэтанола происходит тушение эмиссии, хотя и в разной степени (Рис. 46а,б), что может быть использовано для определения энантиомерного избытка данных аналитов, а в присутствии противоположных энантиомеров других аминокислот изменения в спектрах незначительны.

Соединение **126**, в котором присутствуют только дополнительные бензильные заместители у атомов азота макроцикла, оказался неселективным по отношению к испытанным аминокислотам. В отличие от ранее изученного исходного макроцикла **81**, оба энантиомера каждого из изученных аминокислот приводят к тушению флуоресценции соединения **126**, отличия заключаются только в одинаковой или разной степени тушения. Таким образом,

данное соединение может быть использовано только для количественного определения энантиомерного избытка конкретного аминок спирта, а не для флуоресцентного распознавания индивидуальных энантиомеров.

Макроциклические производные БИНАМа, содержащие дополнительные хиральные (и, в ряде случаев, также флуорофорные) заместители оказались неэффективными для детектирования катионов металлов. Во многих случаях добавление солей металлов не приводит к каким-либо заметным изменениям в спектрах флуоресценции (соединения **116**, **117**, **120**, **121**, **123**, **126**), в случае соединений **118**, **119** и **122** несколько выделяется медь, в присутствии которой тушение эмиссии происходит более эффективно, но эти изменения не дают возможности использовать указанные соединения для детектирования данного металла (например, Рис. 47).

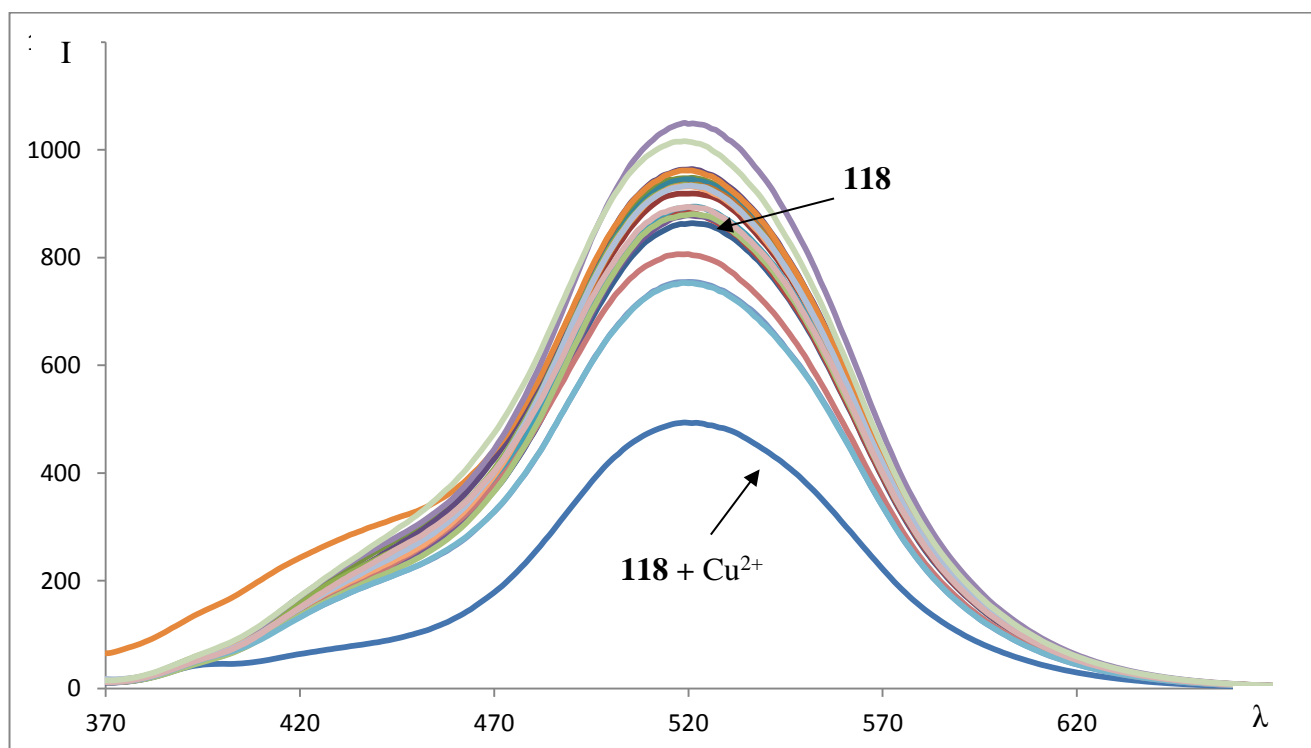


Рис. 47. Спектры флуоресценции соединения **118** в присутствии 5 экв. солей Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) в MeCN (λ_{ex} 340 нм).

Суммируя многочисленные эксперименты по флуоресцентному детектированию аминок спиртов, можно сделать следующие обобщения. Среди производных 3,3'-диаминобифенила и 2,7-нафталина, как содержащих, так и не содержащих макроциклические структурные фрагменты, встречаются соединения, которые могут выступать в качестве флуоресцентных энантиоселективных детекторов для распознавания индивидуальных

энантиомеров, хотя большинство изученных соединений характеризуются одинаковым по знаку откликом при добавлении противоположных энантиомеров одного и того же аминспирта, и, таким образом, в принципе могут рассматриваться для количественного определения энантиомерной чистоты. Гораздо более эффективен подход, использующий производные хирального (S)-БИНАМа. Из 16 изученных производных БИНАМа, не содержащих в своем составе макроциклического структурного фрагмента, 13 (т.е. четыре пятых) соединений могут рассматриваться в качестве энантиоселективных флуоресцентных детекторов индивидуальных энантиомеров аминспиртов. Весьма эффективен подход, заключающийся в синтезе макроциклических соединений, содержащих БИНАМ, – из 31 изученных макроциклов 23 (почти три четверти) в той или иной степени пригодны для качественной идентификации энантиомеров аминспиртов. Дальнейшее усложнение структуры макроциклов путем введения в их состав дополнительных экзоциклических хиральных аминогрупп, как правило, оправдано, поскольку позволяет расширить детектирующие способности модифицированных таким способом соединений. Что касается введения дополнительных флуорофорных групп, их влияние на детектирующие свойства образующихся соединений очень сложно и трудно предсказуемо. Например, в случае производных 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминонафталина введение дансильных групп ослабляет детектирующую способность соединений, в то время как для макроциклов на основе БИНАМа дансильные флуорофоры могут зачастую эту способность улучшать или менять. Однако, одновременное введение в состав макроциклов на основе БИНАМа и хиральных, и флуорофорных экзоциклических групп уже становится излишним и неоправданным. Можно выделить еще следующие закономерности. Дансиламидная группа, как правило, приводит к тому, что в присутствии аминспиртов происходит в той или иной степени тушение флуоресценции без сдвига максимума эмиссии, что свидетельствует в пользу механизма PET. 7-Метокси- и 6,7-диметоксикумариновые группы, напротив, способствуют тому, что в присутствии аминспиртов происходит разгорание флуоресценции, в некоторых случаях с гипсохромным сдвигом максимума, что указывает на возможную реализацию механизма PCT в таких случаях, с образованием молекулярного комплекса между детектором и аналитом, с вовлечением флуорофорной группы в координацию с последним. Более сложным и непредсказуемым является изменение флуоресценции в случае аминохинолиновых производных, при этом флуоресценция 3-аминохинолиновых производных чаще претерпевает гипсохромный сдвиг максимума при образовании молекулярных комплексов с аминспиртами. Также 3-аминохинолиновые производные довольно часто позволяют распознавать энантиомеры аминспиртов за счет значительной разницы во флуоресцентном отклике, что

делает соединения такого рода наиболее перспективными для синтеза энантиоселективных флуоресцентных детекторов.

Влияние различных структурных факторов на детектирование катионов металлов является очень сложным. Можно сделать предварительный вывод о том, что значительное усложнение структуры соединений за счет введения дополнительных хиральных и флуорофорных групп уменьшает селективность отклика в присутствии различных металлов. В наибольшей степени именно катионы меди способствуют сильному тушению флуоресценции, при этом в ряде случаев (соединения **23**, **36**, **37**, **52**, **57**, **57a**, **68**, **69**, **73**, **82**, **84**) это происходит селективно в присутствии только данного металла. Для некоторых соединений характеристические изменения в спектрах флуоресценции наблюдаются в присутствии таких катионов, как Mg(II), Al(III), Zn(II), Pb(II), Hg(II), In(III), Ga(III), Co(II), Fe(III). Наиболее интересными с точки зрения возможного практического применения являются достаточно редкие случаи, когда в присутствии тех или иных катионов металлов происходит разгорание эмиссии, сдвиг максимума флуоресценции, а также когда изменения в спектре флуоресценции сопровождаются значимыми и избирательными изменениями в электронных спектрах поглощения (например, для соединения **34** в присутствии Cu(II) и Hg(II), для соединения **53** в присутствии Cu(II) и Fe(III), для соединения **64** в присутствии Zn(II) и Pb(II), для соединения **71** в присутствии Cu(II) и Pb(II)).

3.4.8. Исследование комплексообразования макроциклов **81** и **83** с рядом аминоспиртов с помощью ЯМР титрования

ЯМР титрование представляет собой мощное средство как для установления стехиометрии образующихся комплексов, так и для расчета их констант устойчивости, а также оно позволяет более глубоко проникнуть в строение молекулярных комплексов за счет анализа изменений химических сдвигов тех или иных атомов, которые в наиболее сильной степени выражены для тех участков молекулы, которые в наибольшей степени приближены к местам образования координационных и водородных связей. В качестве объектов для титрования были выбраны макроциклы **81** и **83**, отличающиеся строением оксадиаминовых звеньев, а также значительно различающиеся в способности распознавать энантиомеры аминоспиртов с помощью спектроскопии флуоресценции. Так, макроцикл **81** оказался способным детектировать индивидуальные энантиомеры четырех аминоспиртов: лейцинола, 2-амино-1-пропанола, 2-амино-1,2-дифенилэтанола и 2-фенилглицинола (см. параграф 3.4.5) за счет выраженных изменений в спектре флуоресценции, характерных для тех или иных аминоспиртов; в то же время макроцикл **83** оказался фактически неспособным различать энантиомеры аминоспиртов, поскольку для всех исследованных аналитов в присутствии противоположных энантиомеров наблюдалось тушение флуоресценции почти в одинаковой степени. Следует подчеркнуть, что если наличие изменений в спектре эмиссии свидетельствует об образовании молекулярного комплекса детектора с аналитом, то отсутствие таких изменений совершенно не гарантирует отсутствия образования молекулярного комплекса. В связи с этим для проведения ЯМР титрования были выбраны аминоспирты, которые могли бы быть наиболее характеристичными для описания образования молекулярных комплексов в разных случаях. Для макроцикла **81** это а) лейцинол, (*S*)-изомер которого не изменяет эмиссию детектора, а (*R*)-изомер приводит к тушению флуоресценции; б) 2-амино-1-пропанол, (*S*)-изомер которого приводит к разгоранию флуоресценции, а (*R*)-изомер приводит к ее тушению; в) (*S*)-фенилглицинол, добавление которого приводит к возникновению нового более коротковолнового и более интенсивного максимума эмиссии. Для макроцикла **83** была выбрана пара энантиомеров 2-амино-1-пропанола, для удобства сравнения с результатом, получаемым для макроцикла **83**.

Таблица 2. Титрование макроцикла **81** (*R*)-лейцинолом^{а)}.

Экв.	CH ₂ N	NH	H ₂ (Ph)	H ₄ (Ph)	H ₆ (Ph)
0	3.061	5.478	5.952	6.206	6.331
1	3.056	5.478	5.950	6.201	6.327
3	3.052	5.478	5.947	6.196	6.323

5	3.048	5.474	5.944	6.192	6.318
7	3.044	5.473	5.941	6.188	6.314
9	3.040	5.471	5.938	6.184	6.310
11	3.036	5.470	5.935	6.181	6.307
13	3.033	5.468	5.932	6.177	6.303
17	3.026	5.465	5.927	6.172	6.297
21	3.021	5.462	5.922	6.168	6.293
25	3.017	5.459	5.918	6.162	6.288
31	3.011	5.455	5.913	6.158	6.282
37	3.004	5.452	5.908	6.150	6.277
43	2.999	5.449	5.904	6.146	6.272
49	2.9994	5.446	5.900	6.142	6.266
55	2.990	5.444	5.896	6.139	6.262
63	2.985	5.441	5.892	6.135	6.257
71	2.983	5.440	5.890	6.133	6.256
79	2.979	5.437	5.887	6.130	6.253

^{a)} Концентрация исходного макроцикла 0.03 М, концентрация аминспирта 1.76 М.

ЯМР титрование проводили с использованием 0.03 М растворов макроциклов в CDCl_3 , соответствующие аминспирты концентрацией 0.75-1.76 М в CDCl_3 добавляли с шагом 1-10 экв. до 50-100 экв., для анализа использовали сигналы протонов CH_2N (не для всех аминспиртов), протонов Н2, Н4 и Н6 диаминофениленового линкера и NH протонов диариламиногруппы. Результаты изменения химических сдвигов при титровании макроцикла **81** (*R*)-изомером лейцинола представлены в Табл. 2. Как видно из данных, приведенных в таблице, при добавлении даже 79 экв. аминспирта химические сдвиги продолжают смещаться, что говорит о том, что для выхода на плато требуется существенно большее количество эквивалентов аналита. Однако, добавление потребного количества аминспирта технически невозможно, в первую очередь, из-за многократного превышения количества аминспирта над количеством макроцикла и возникающих отсюда трудностями в точном определении химического сдвига интересующих нас протонов. Исходя из полученных данных, с помощью программы WinQNMR рассчитана константа связывания макроцикла **81** с (*R*)-лейцинолом (здесь и далее исходя из состава комплексов 1:1), составившая $\lg K = -0.54 \pm 0.08$. (расчеты произведены доц. Малошицкой О.А., Химический факультет МГУ).

Данные по титрованию макроцикла **81** другим энантиомером, (*S*)-лейцинолом, представлены в Табл. 3.

Таблица 3. Титрование макроцикла **81** (*S*)-лейцинолом^{a)}.

Экв.	CH_2N	NH	H2(Ph)	H(Ph)	H(Ph)
0	3.061	5.478	5.952	6.206	6.332
1	3.059	5.477	5.951	6.204	6.330
2	3.057	5.477	5.950	6.202	6.326
3	3.054	5.476	5.948	6.198	6.324
4	3.051	5.476	5.948	6.197	6.323

5	3.050	5.475	5.945	6.195	6.321
6	3.048	5.474	5.943	6.193	6.319
8	3.045	5.473	5.941	6.190	6.316
10	3.042	5.472	5.939	6.187	6.312
12	3.040	5.470	5.937	6.183	6.308
14	3.037	5.469	5.935	6.182	6.307
16	3.033	5.468	5.933	6.179	6.304
18	3.032	5.467	5.932	6.179	6.304
20	3.030	5.466	5.930	6.175	6.301
25	3.028	5.464	5.928	6.174	6.297
30	3.024	5.462	5.925	6.171	6.295
35	3.022	5.461	5.923	6.169	5.293
40	3.019	5.459	5.920	6.167	6.292
45	3.018	5.458	5.920	6.165	6.290

^{a)} Концентрация исходного макроцикла 0.03 М, концентрация аминокислоты 0.75 М.

Приведенные в Табл. 3 результаты показывают, что в данном случае изменения химических сдвигов сигналов быстрее выходят на плато, хотя 45 экв., использованных для титрования, недостаточно, как и в вышеописанном случае. Исходя из полученных данных, с помощью программы WinQNMR рассчитана константа связывания макроцикла **81** с (*S*)-лейцинолом (исходя из состава комплекса 1:1), составившая $\lg K = -0.076 \pm 0.043$. Таким образом, видно, что в данном случае константа связывания больше, чем в первом, примерно в 3 раза, хотя именно в присутствии (*S*)-лейцинола не наблюдается изменений в спектре флуоресценции макроцикла **81**, а в присутствии (*R*)-изомера, с которым комплекс менее устойчив, происходит ее заметное тушение. Интересно сравнить изменение химических сдвигов при добавлении противоположных энантиомеров лейцинола. Во всех случаях наблюдается смещение в сильное поле химических сдвигов всех исследуемых протонов.

Таблица 4. Титрование макроцикла **81** (*R*)-2-амино-1-пропанолом^{a)}.

Экв.	NH	H2(Ph)	H(Ph)	H(Ph)
0	5.478	5.953	6.205	6.331
0.3	5.478	5.953	6.205	6.331
0.6	5.478	5.953	6.205	6.331
1.2	5.478	5.952	6.205	6.330
2.5	5.476	5.950	6.201	6.326
3.8	5.475	5.947	6.197	6.323
5	5.473	5.944	6.193	6.319
6	5.472	5.942	6.190	6.316
7.5	5.471	5.939	6.187	6.313
10	5.469	5.935	6.182	6.308
12	5.466	5.931	6.177	6.303
15	5.463	5.927	6.173	6.298
20	5.460	5.921	6.166	6.291
25	5.455	5.915	6.160	6.285
31	5.451	5.909	6.154	6.277

37	5.447	5.903	6.147	6.272
50	5.441	5.896	6.139	6.263
63	5.436	5.889	6.132	6.255
75	5.432	5.883	6.126	6.250
88	5.429	5.878	6.121	6.245
100	5.425	5.874	6.117	6.240

^{a)} Концентрация исходного макроцикла 0.03 М, концентрация аминспирта 1.51 М.

Титрование макроцикла **81** (*R*)-2-амино-1-пропанолом (Табл. 4) проведено до 100 экв. аминспират, при этом заметно, что значения химических сдвигов не вышли на плато, значит, требуется существенно большее количество аналита для окончания титрования. Значение константы, рассчитанной с помощью программы WinQNMR, составило $\lg K = -0.57 \pm 0.02$, что довольно близко к таковой для комплекса с (*R*)-лейцинолом. Данные по противоположному энантиомеру, (*S*)-2-амино-1-пропанолу, приведены в Табл. 5. Значение константы связывания составило $\lg K = -0.78 \pm 0.03$, что вполне соответствует тому, что и при 100 экв. аналита химические сдвиги продолжают изменяться и их значения не выходят на плато. Также как и в случае с добавлением энантиомеров лейцинола, и в данных титрованиях химические сдвиги всех анализируемых сигналов сдвигаются в сильное поле.

Таблица 5. Титрование макроцикла **81** (*S*)-2-амино-1-пропанолом^{a)}.

Экв.	NH	H2(Ph)	H(Ph)	H(Ph)
0	5.477	5.953	6.205	6.331
0.3	5.477	5.953	6.205	6.331
0.6	5.477	5.953	6.205	6.331
1.2	5.477	5.952	6.204	6.330
2.5	5.476	5.951	6.201	6.328
3.8	5.475	5.948	6.198	6.324
5	5.475	5.946	6.195	6.321
6	5.473	5.944	6.193	6.319
7.5	5.472	5.941	6.190	6.316
10	5.470	5.937	6.185	6.311
12	5.468	5.934	6.181	6.306
15	5.466	5.929	6.176	6.301
20	5.462	5.923	6.169	6.295
25	5.457	5.918	6.163	6.288
31	5.453	5.912	6.156	6.281
37	5.449	5.906	6.151	6.275
50	5.443	5.898	6.142	6.266
63	5.438	5.892	6.135	6.259
75	5.434	5.886	6.129	6.252
88	5.432	5.882	6.125	6.249
100	5.428	5.878	6.121	6.244

^{a)} Концентрация исходного макроцикла 0.03 М, концентрация аминспирта 1.51 М.

Наконец, титрование макроцикла **81** (*S*)-2-фенилглицинолом показало следующее (Табл. 6). В отличие от вышеприведенных титрований, выход на плато химических сдвигов завершился примерно при 40 экв. аминоспирта, что закономерно дало существенно большую константу устойчивости комплекса $\lg K = 0.669 \pm 0.25$. Кроме того, абсолютные значения изменения химических сдвигов всех анализируемых протонов оказались гораздо меньшими, чем в предыдущих титрованиях. Также можно отметить, что, в отличие от ранее рассмотренных титрований, значения химического сдвига NH протонов увеличивались по мере добавления аминоспирта. Это может быть связано с иным способом образования молекулярного комплекса, в частности, с возникновением π - π взаимодействий между ароматическими фрагментами детектора и аналита. К сожалению, проследить изменения химических сдвигов нефтильных групп является непростой задачей, поскольку на них накладываются сигналы от фенильной группы аминоспирта, которого, к тому же, во много раз больше в смеси по сравнению с макроциклом.

Таблица 6. Титрование макроцикла **81** (*S*)-фенилглицинолом^{a)}.

Экв.	CH ₂ N	NH	H ₂ (Ph)	H(Ph)	H(Ph)
0	3.061	5.478	5.952	6.206	6.332
1	3.058	5.480	5.952	6.205	6.331
2	3.058	5.483	5.952	6.205	6.331
3	3.057	5.485	5.952	6.205	6.329
4	3.056	5.487	5.952	6.204	6.329
5	3.055	5.488	5.952	6.204	6.329
7	3.055	5.491	5.951	6.204	6.329
9	3.054	5.493	5.951	6.204	6.329
12	3.053	5.495	5.951	6.204	6.329
15	3.051	5.497	5.951	6.204	6.328
20	3.050	5.500	5.951	6.204	6.328
25	3.050	5.503	5.951	6.203	6.327
30	3.049	5.504	5.951	6.203	6.326
35	3.049	5.506	5.951	6.203	6.326
40	3.048	5.507	5.951	6.203	6.326
45	3.048	5.508	5.951	6.203	6.326

^{a)} Концентрация исходного макроцикла 0.03 М, концентрация аминоспирта 0.75 М.

В спектрах флуоресценции макроцикла **83** добавление (*R*)- и (*S*)-изомеров 2-амино-1-пропанола приводит к практически одинаковому тушению эмиссии (Рис. 48). ЯМР титрование данного макроцикла энантиомерами 2-амино-1-пропанола привело к почти идентичным результатам (Табл. 6 и 7).

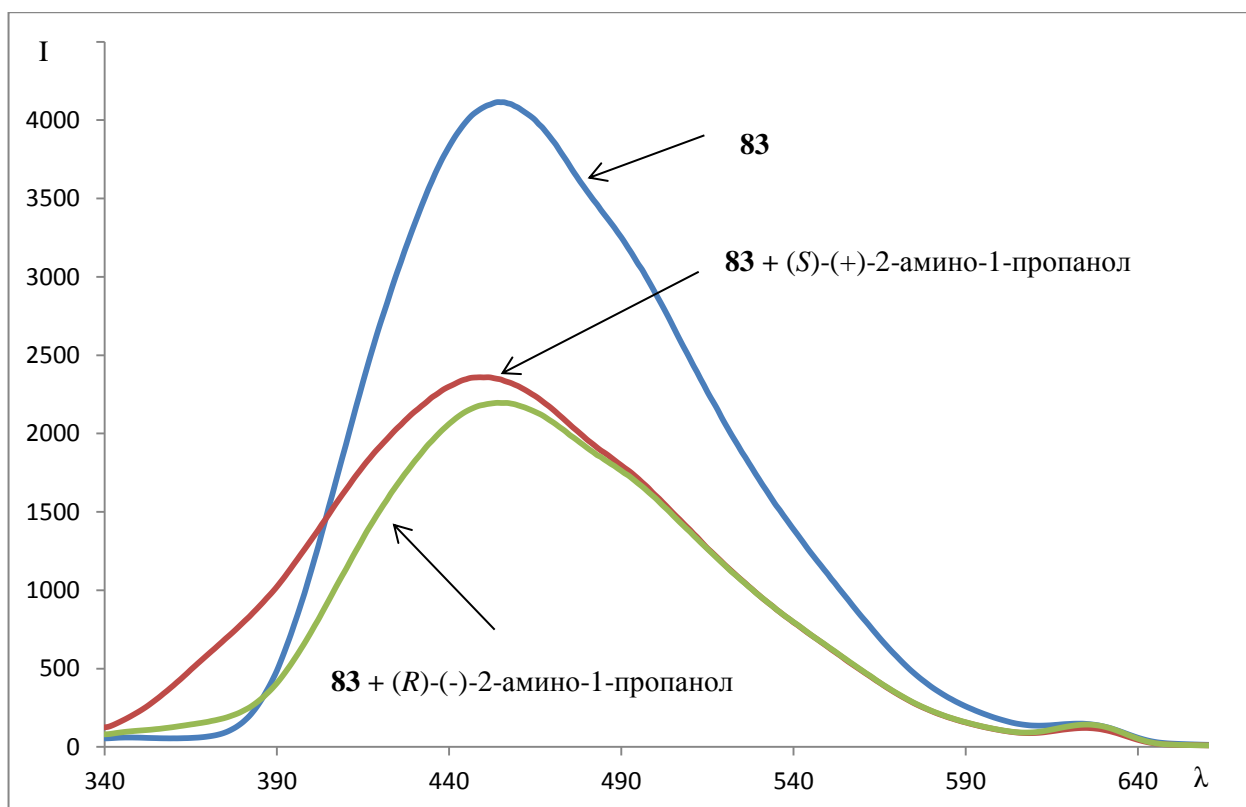


Рис. 48. Спектры флуоресценции соединения **83** в присутствии энантимеров 2-амино-1-пропанола (1000 экв.) в MeCN (λ_{ex} 310 нм).

Таблица 7. Титрование макроцикла **83** (*R*)-2-аминопропанолом-1^{a)}.

Экв.	NH	H ₂ (Ph)	H(Ph)	H(Ph)
0	5.528	6.091	6.211	6.372
0.3	5.528	6.091	6.211	6.372
0.6	5.528	6.091	6.210	6.371
0.9	5.529	6.091	6.210	6.371
1.2	5.529	6.091	6.209	6.370
1.6	5.530	6.091	6.208	6.370
2	5.530	6.091	6.207	6.369
3	5.530	6.09	6.205	6.366
4	5.530	6.087	6.201	6.362
5	5.530	6.085	6.197	6.360
6	5.530	6.084	6.195	6.358
8	5.529	6.080	6.190	6.354
10	5.527	6.078	6.187	6.348
15	5.525	6.070	6.177	6.341
20	5.521	6.065	6.169	6.333
30	5.517	6.057	6.161	6.324
40	5.510	6.048	6.151	6.314
50	5.507	6.041	6.142	6.306
60	5.503	6.035	6.136	6.300
70	5.500	6.030	6.130	6.294
80	5.498	6.028	6.127	6.291
90	5.497	6.026	6.125	6.289

^{a)} Концентрация исходного макроцикла 0.03 М, концентрация аминок спирта 1.51 М.

Таблица 8. Титрование макроцикла **83** (*S*)-2-амино-1-пропанолом-1.^{a)}

Экв.	NH	H2(Ph)	H(Ph)	H(Ph)
0	5.529	6.091	6.211	6.372
0.3	5.529	6.091	6.211	6.372
0.6	5.529	6.091	6.210	6.371
1	5.529	6.091	6.209	6.370
2	5.530	6.091	6.206	6.368
3	5.530	6.089	6.203	6.365
4	5.531	6.088	6.201	6.364
5	5.531	6.086	6.199	6.362
6	5.531	6.085	6.195	6.359
8	5.530	6.083	6.183	6.356
10	5.530	6.081	6.189	6.352
15	5.527	6.074	6.181	6.344
20	5.524	6.068	6.173	6.337
30	5.519	6.059	6.162	6.327
40	5.514	6.051	6.153	6.317
50	5.510	6.045	6.146	6.310
60	5.507	6.040	6.141	6.304
70	5.505	6.036	6.136	6.301
80	5.502	6.032	6.132	6.296
90	5.501	6.030	6.130	6.293

^{a)} Концентрация исходного макроцикла 0.03 М, концентрация аминоспирта 1.51 М.

При добавлении 90 экв. аминоспиртов значения химических сдвигов анализируемых протонов еще не вышли на плато, что соответствует низким значениям константы устойчивости комплексов, которые составили, соответственно, для (*R*)-изомера $\lg K = -0.65 \pm 0.09$, а для (*S*)-изомера близкую величину $\lg K = -0.53 \pm 0.16$. Также как и в случае титрования макроцикла **81** энантиомерами данного аминоспирта, значения всех химических сдвигов анализируемых протонов смещаются в сильное поле.

Таким образом, анализируя результаты проведенного ЯМР титрования, можно сделать вывод, что подтверждено отсутствие явной зависимости между устойчивостью молекулярных комплексов и откликом флуоресценции при добавлении энантиомеров аминоспиртов (на примере макроцикла **81** и изомеров лейцинола), а также получены данные в пользу особенностей образования молекулярных комплексов с аналитами, имеющими ароматические заместители и могущими участвовать в π - π взаимодействиях.

4. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе “Bruker Avance-400” (рабочая частота 400.1 и 100.6 МГц соответственно) в CDCl_3 . В качестве внутреннего стандарта использовали сигнал хлороформа. Масс-спектры MALDI-TOF положительных ионов регистрировали на приборе “Bruker Daltonics Ultraflex” и “Bruker Daltonics Autoflex II” с использованием 1,8,9-тригидроксиантрацена в качестве матрицы и полиэтиленгликолей ПЭГ-200, 300, 400, 600, 1000, 1500 в качестве внутренних стандартов. Электронные спектры поглощения зарегистрированы на приборе “Agilent Cary 60”, спектры флуоресценции зарегистрированы на приборе “Hitachi F-2700”. Препаративную колоночную хроматографию выполняли с использованием силикагеля марки “Merck” (40/60). Температуры плавления измеряли на приборе Electrothermal IA 9100. Коммерчески доступные хиральные амины, полиоксадиамины, 3-бромбензилбромид, 1,3-дибромбензол, (*S*)-2,2'-диамино-1,1'-бинафталин, 2-метоксиэтиламин, пиперазин, (*S*)-2-хлор-1-фенилэтанол, (*S*)-3-хлор-1-фенилпропан-1-ол, дансилхлорид, 3-бром и 6-бромхинолины, 4-(бромметил)-7-метоксикумарин и 4-(бромметил)-6,7-диметоксикумарин, *трет*-бутоксид натрия, фосфиновые лиганды BINAP, DavePhos и Xantphos вводили в реакции без дополнительной очистки. 3,3'-дибромбифенил (**1**) и 2,7-дибромнафталин (**13**) синтезировали по описанным методикам [172, 184]. Макроциклические соединения **29-31** синтезированы по описанному методу [175]. Соединение **32** синтезировано по известной методике [185]. Макроцикл на основе 2,7-дибромнафталина **47** и его бис(3-бромбензил)производное **51** синтезированы согласно опубликованным методам [176, 186]. Соединение **56** и макроциклы на основе БИНАМа **81-83** синтезированы по методу, описанному в сообщении [153]. Диоксан перегоняли над щелочью и абсолютировали перегонкой над натрием. Дихлорметан и ацетонитрил перегоняли над гидридом кальция. Метанол перегоняли. $\text{Pd}(\text{dba})_2$ синтезировали по описанному методу [187] и использовали без перекристаллизации. Соединения **99**, **100** и **131** предоставлены сотрудниками лаборатории ЭОС.

Общий метод Pd(0)-катализируемого аминирования (метод А).

В двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, заполненную сухим аргоном, помещают рассчитанные количества арилгалогенида, $\text{Pd}(\text{dba})_2$, фосфинового лиганда, в токе аргона добавляют рассчитанное количество абс. диоксана, перемешивают 2-3 мин, далее добавляют необходимые количества амина и *трет*-бутилата натрия (в случае использования 1-хлорантрахинона – карбоната цезия). Реакционную смесь

кипятят в течение указанного времени, по завершении реакции осадок отделяют фильтрованием, промывают дихлорметаном, объединенные фильтраты упаривают в вакууме, и полученный остаток хроматографируют на силикагеле.

Общий метод некаталитической модификации бромбензильными и флуорофорными заместителями (метод Б).

В одностороннюю колбу, снабженную магнитной мешалкой (при необходимости нагревания реакционной смеси также и обратным холодильником), помещают соединение, предназначенное для модификации, необходимое количество безводного ацетонитрила (при необходимости также дихлорметана для улучшения растворимости субстрата), рассчитанное количество алкилирующего агента (или 5-(диметиламино)нафталин-1-сульфонхлорида (далее – дансилхлорида)), карбоната калия, и реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре (в случае использования 4-(бромметил)-7-метоксикумарина при 50°C) в течение указанного времени. По завершении реакции осадок отделяют фильтрованием, промывают дихлорметаном, объединенные фильтраты упаривают в вакууме, и полученный остаток хроматографируют на силикагеле.

4.1. Синтез производных 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминонафталина

***N,N'*-бис[(2*S*)-тетрагидрофуран-2-илметил]бифенил-3,3'-диамин (3).** Получен по методу *A* с использованием 156 мг (0.5 ммоль) 3,3'-дибромбифенила, 23 мг (8 мол%) Pd(dba)₂, 18 мг (9 мол%) BINAP, 5 мл абс. диоксана, 127 мг (1.25 ммоль) амина **2** и 240 мг (1.5 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательно элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 100:1 выделено 52 мг соединения **3** (выход 30%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{NH}, Гц): 1.64-1.72 м. (2H, CH₂), 1.88-1.97 м. (4H, CH₂), 2.01-2.09 м. (2H, CH₂), 3.15 д.д. (2H, ²*J* = 12.4 Гц, ³*J* = 7.6 Гц, CH₂N), 3.33 д.д. (2H, ²*J* = 12.4 Гц, ³*J* = 3.8 Гц), 3.80 д.т. (2H, ²*J* = 8.2 Гц, ³*J* = 7.1 Гц, CH₂O), 3.90 д.т. (2H, ²*J* = 8.2 Гц, ³*J* = 6.8 Гц, CH₂O), 4.17 кв.д. (2H, ³*J*_{obs} = 7.1 Гц, ³*J* = 3.8 Гц, CHO), 4.25 уш.с. (2H, NH), 6.64 д.д.д. (2H, ³*J* = 8.1 Гц, ⁴*J* = 2.3 Гц, ⁴*J* = 0.6 Гц, CH(Ph)), 6.85 т. (2H, ⁴*J* = 1.9 Гц, CH(Ph)), 6.94 уш. д. (2H, ³*J*_{obs} = 7.7 Гц, CH(Ph)), 7.20 т. (2H, ³*J* = 7.8 Гц, CH(Ph)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.7 (2CH₂), 29.1 (2CH₂), 48.4 (2CH₂N), 68.0 (2CH₂O), 77.4 (2CH₂O), 112.1 (2CH(Ph)), 112.2 (2CH(Ph)), 116.9 (2CH(Ph)), 129.3 (2CH(Ph)), 142.8 (2C(Ph)), 148.3 (2NC(Ph)). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 353.2257. C₂₂H₂₉N₂O₂ (M+H)⁺. Вычислено, 353.2229.

***N,N'*-бифенил-3,3'-диилбис-[5-(диметиламино)-*N*-[(2*S*)-тетрагидрофуран-2-илметил]нафталин-1-сульфонамид] (5).** Получен по методу *B* с использованием 26 мг (0.07 ммоль) соединения **3**, 1 мл ацетонитрила, 44 мг (0.16 ммоль) дансилхлорида, 42 мг (0.3 ммоль) карбоната калия. Время реакции составило 8 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 100:1 выделено 19 мг соединения **5** (выход 31%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 1.63-1.72 м. (2H, CH₂), 1.76-1.93 м. (4H, CH₂), 2.93 с. (12H, CH₃), 3.59-3.68 м. (4H, CH₂N), 3.69-3.77 м. (4H, CH₂O), 3.89 квинтет (2H, ³*J* = 6.4 Гц, CHO), 6.98-7.02 м. (4H, CH(Ph)), 7.06 д. (2H, ³*J* = 8.0 Гц, CH(Ph)), 7.17-7.22 м. (4H, CH(Ph), CH(Dans)), 7.31-7.38 м. (2H, CH(Dans)), 7.44-7.51 м. (2H, CH(Dans)), 8.10-8.15 м. (4H, CH(Dans)), 8.63 уш. с. (2H, CH(Dans)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.4 (2CH₂), 29.2 (2CH₂), 46.0 уш. (4CH₃), 54.4 (2CH₂N), 68.0 (2CH₂O), 76.5 (2CHO), 116.3 уш. (2CH(Ar)), 117.5 (2C(Ar)), 126.6 (2CH(Ar)), 127.4 (2CH(Ar)), 127.7 (2CH(Ar)), 128.5 (2CH(Ar)), 129.3 (2CH(Ar)), 130.8 (2C(Ar)), 130.9 (2C(Ar)), 131.2 (2CH(Ar)), 134.6 уш. (2CH(Ar)), 138.6 (2C(Ar)), 139.6 (2CH(Ar)), 140.9 (2CH(Ar)), 141.6 (2NC(Ar)), 154.7 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 819.3306. C₄₆H₅₁N₄O₆S₂ (M+H)⁺. Вычислено, 819.3250.

4,4'-[Бифенил-3,3'-диилбис({[(2*S*)-тетрагидрофуран-2-илметил]имино}метилен)]бис(7-метокси-2*H*-хромен-2-он) (7) Получен по методу *B* с использованием 26 мг (0.07 ммоль) соединения **3**, 0.7 мл ацетонитрила, 79 мг (0.29 ммоль) 4-(бромметил)-7-метоксикумарина, 41 мг (0.3 ммоль) карбоната калия. Время реакции составило 12 ч при температуре 50°C. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 49 мг соединения **7** (выход 92%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 1.55 д. кв. (2H, ²*J* = 11.7 Гц, ³*J*_{obs} = 8.6 Гц, CH₂), 1.84-1.94 м. (4H, CH₂), 2.01-2.09 м. (2H, CH₂), 3.40 д. д. (2H, ²*J* = 15.0 Гц, ³*J* = 7.6 Гц, CH₂N), 3.68-3.78 м. (4H, CH₂N, CH₂O), 3.84-3.89 м. (2H, CH₂O), 3.88 с. (6H, CH₃), 4.25 кв. (2H, ³*J* = 6.3 Гц, CHO), 4.85 уш. с. (4H, NCH₂Cum), 6.15 с. (2H, CH(Cum)), 6.58 д. (2H, ³*J* = 7.8 Гц, CH(Ph)), 6.79 с. (2H, CH(Ph)), 6.83-6.90 м. (6H, CH(Ph), CH(Cum)), 7.20 т. (2H, ³*J* = 7.9 Гц, CH(Ph)), 7.54 д. (2H, ³*J* = 8.6 Гц, CH(Cum)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.6 (2CH₂), 29.4 (2CH₂), 51.7 (2CH₂N), 53.4 (2NCH₂Cum), 55.8 (2CH₃), 68.1 (2CH₂O), 78.0 (2CHO), 101.1 (2CH(Cum)), 109.8 (2CH(Ar)), 111.3 (2CH(Ar)), 111.4 (2CH(Ar)), 111.6 (2C(Cum)), 112.4 (2CH(Ar)), 117.2 (2CH(Ar)), 124.4 (2CH(Ar)), 129.6 (2CH(Ar)), 143.4 (2C(Ar)), 147.5 (2C(Ar)), 151.2 (2C(Ar)), 155.6 (2CO), 161.2 (2CO), 162.6 (2CO). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 729.3122. C₄₄H₄₅N₂O₈ (M+H)⁺. Вычислено, 729.3176.

Ди-трет-бутил(2*S*, 2'*S*)-2,2'-[бифенил-3,3'-диилбис(иминометилен)]дипирролидин-1-карбоксилат (9). Получен по методу *A* с использованием 31 мг (0.1 ммоль) 3,3'-дибромбифенила, 5 мг (8 мол%) Pd(dba)₂, 6 мг (9 мол%) BINAP, 1 мл абс. диоксана, 40 мг (0.2 ммоль) амина **8** и 29 мг (0.3 ммоль) трет-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 48 мг соединения **9** (выход 86%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, смесь ротамеров), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 1.48 уш. с. (18H, CH₃), 1.76 уш. с. + (1.82-1.92) уш. м. + 2.02 уш. с. (8H, CH₂), 3.06 уш. с. + (3.16-3.26) уш. м. + (3.31-3.43) уш. м. + 3.48 уш. с. (8H, CH₂N), 4.08 уш. т. + 4.23 уш. с. (2H, CHN), 6.67 уш. д. (2H, ³*J*_{obs} = 6.4 Гц, CH(Ph)), 6.79 уш. с. + 6.85 уш. с. (2H, CH(Ph)), 6.91 уш. с. (2H, CH(Ph)), 7.21 т. (2H, ³*J* = 7.8 Гц, CH(Ph)), NH-протоны однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, смесь ротамеров), δ, м.д.: 22.8 + 23.9 (2CH₂), 28.4 уш. (6CH₃), 29.5 (2CH₂), 46.6 уш. + 47.0 уш. + 47.2 уш. + 50.1 уш. (4CH₂N), 56.4 уш. (2CHN), 79.8 уш. (2C(*t*-Bu)), 111.0 уш. (111.6-112.2) уш. м. (4CH(Ph)), 116.5 уш. (2CH(Ph)), 129.4 (2CH(Ph)), 142.8 уш. (C(Ph)), 147.7-148.3 уш. м. (2C(Ph)), 154.7 уш. + 158.2 уш. (2CO). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 551.38. C₃₂H₄₇N₄O₄ (M+H)⁺. Вычислено, 551.36.

Ди-трет-бутил (2*S*, 2'*S*)-2,2'-{бифенил-3,3'-диилбис[({5-(диметиламино)-1-нафтил]сульфонил}иминометилен)}дипирролидин-1-карбоксилат (10) Получен по методу *B* с использованием 48 мг (0.09 ммоль) соединения **9**, 0.8 мл ацетонитрила, 52 мг (0.19 ммоль) дансилхлорида, 48 мг (0.34 ммоль) карбоната калия. Время реакции составило 8 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 100:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 73 мг соединения **10** (выход 83%). Жёлтое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, смесь ротамеров), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 1.15 уш. с. + 1.16 уш. с. (9H, CH₃), 1.29 уш. с. (9H, CH₃), 1.79 уш. с. + 1.97 уш. с. + 2.21 уш. с. (8H, CH₂), 2.88 уш. с. (12H, CH₃), 3.21-3.31 уш. м. (4H, CH₂N), 3.56-3.85 уш. м. (6H, CH₂N, CHN), 6.88 уш. д. (³*J*_{obs} = 7.3 Гц) + 6.96 уш. д. (³*J*_{obs} = 8.0 Гц) (2H, CH(Ph)), 7.02-7.09 уш. м. (4H, CH(Ph)), 7.10-7.21 уш. м. (4H, CH(Ph), CH(Dans)), 7.29 уш. т. (³*J*_{obs} = 8.2 Гц) + 7.36 уш. т. (³*J*_{obs} = 7.6 Гц) (2H, CH(Dans)), 7.40-7.50 уш. м. (2H, CH(Dans)), 7.91-7.98 уш. м. + 8.02-8.12 уш. м. (4H, CH(Dans)), 8.55 уш. с. (2H, CH(Dans)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, смесь ротамеров), δ, м.д.: 22.4 + 23.4 (2CH₂), 27.5 уш. + 28.0 уш. (2CH₂), 28.2 уш. + 28.3 уш. (6CH₃), 45.4 уш. (4CH₃), 46.3 + 48.9 (2CH₂N), 50.4 уш. + 51.6 уш. (2CH₂N), 55.4 уш. (2CHN), 79.0 + 79.4 (2C(*t*-Bu)), 115.3 уш. (2CH(Ar)), 120.1 уш. (2CH(Ar)), 123.2 (2CH(Ar)), 127.6 уш. + 127.7 уш. (4CH(Ar)), 129.1 уш. (2CH(Ar)), 129.5 уш. (2C(Ar)), 130.1-130.4 уш. м. (4CH(Ar)), 130.8 уш. + 130.9 уш. (2CH(Ar)), 133.8-134.1 уш. м. (2C(Ar)), 139.0 + 139.2 (2CH(Ar)), 140.5-141.2 м. (4C(Ar)), 151.2 уш. (2C(Ar)),

154.1 + 154.2 (2CO). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1017.45. $C_{56}H_{69}N_6O_8S_2$ (M+H)⁺. Вычислено, 1017.46.

***N,N'*-бис((1*S*,2*S*)-2-(бензилокси)циклопентил)бифенил-3,3'-диамин (12)**. Получен по методу *A* с использованием 31 мг (0.1 ммоль) 3,3-дибромбифенила (**1**), 9 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 7 мг (18 мол%) DavePhos, 1 мл диоксана 1 мл, 38 мг (0.2 ммоль) амина **11** и 29 мг (0.3 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 45 мг соединения **12** (выход 86%). Тёмно-коричневое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., *J*/Гц): 1.49 (д. кв, 2 H, ²*J* = 12.6, ³*J* = 6.3, CH₂), 1.71-1.96 (м, 8 H, CH₂), 2.28 (д. кв, 2 H, ²*J* = 12.6, ³*J* = 6.6, CH₂), 3.84-3.90 (м, 4 H, CHO, CHN), 4.53 (д, 2 H, ²*J* = 11.7, CH₂O), 4.60 (д, 2 H, ²*J* = 11.7, CH₂O), 6.67 (д. д, 2 H, ³*J* = 8.0, ⁴*J* = 2.0, H(biPh)), 6.91 (уш. с, 2 H, H₂, H_{2'}(biPh)), 6.94 (д, 2 H, ³*J* = 7.6, H(biPh)), 7.21 (т, 2 H, ³*J*_{набл} = 7.9, H₅, H_{5'}(biPh)), 7.28-7.36 (м, 10 H, H(Bn)), 2 NH протона однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 22.0 (2 CH₂), 30.2 (2 CH₂), 31.8 (2 CH₂), 60.4 (2 CHN), 71.1 (2 CH₂O), 85.1 (2 CHO), 112.3 (4 CH(biPh)), 116.7 (2 CH(biPh)), 127.5 (2 CH(Bn)), 127.7 (4 CH(Bn)), 128.4 (4 CH(Bn)), 129.4 (2 CH(biPh)), 138.5 (2 C(Bn)), 142.8 (2 C(biPh)), 147.6 (2 NC(biPh)). Масс-спектр (МАЛДИ, ПЭГ-600), найдено: m/z 533.3121 [M+H]⁺. C₃₆H₄₁N₂O₂. Вычислено 533.3168.

***N,N'*-бис[(2*S*)-тетрагидрофуран-2-илметил]нафталино-2,7-диамин (14)**. Получен по методу *A* с использованием 572 мг (2 ммоль) 2,7-дибромнафталина, 46 мг (12 мол%) Pd(dba)₂, 36 мг (13.5 мол%) DavePhos, 5 мл диоксана, 607 мг (6 ммоль) амина **2** и 576 мг (6 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 100:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 100:1 выделено 463 мг соединения **14** (выход 71%). Жёлтое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 1.69 д. д. т. (2H, ²*J* = 12.0 Гц, ³*J* = 8.8 Гц, ³*J* = 7.1 Гц, CH₂), 1.87-1.99 м. (4H, CH₂), 2.02-2.10 м. (2H, CH₂), 3.18 д. д. (2H, ²*J* = 12,4 Гц, ³*J* = 7.5 Гц, CH₂N), 3.34 д. д. (2H, ²*J* = 12.4 Гц, ³*J* = 3.8 Гц, CH₂N), 3.80 д. т. (2H, ²*J* = 8.2 Гц, ³*J* = 6.9 Гц, CH₂O), 3.91 д. т. (2H, ²*J* = 8.2 Гц, ³*J* = 6.9 Гц, CH₂O), 4.19 кв. д. (2H, ³*J*_{obs} = 7.1 Гц, ³*J* = 3.8 Гц, CHO), 6.62-6.65 м. (4H, H₁, H₈, H₃, H₇ (Np)), 7.45 д. (2H, ³*J* = 8.5 Гц, H₄, H₅ (Np)), NH-протоны однозначно не определены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.8 (2CH₂), 29.1 (2CH₂), 48.2 (2CH₂N), 68.0 (2CH₂O), 77.4 (2CHO), 103.4 (2CH(Np)), 114.1 (2CH(Np)), 121.7 (1C(Np)), 128.6 (2CH(Np)), 138.8 (1C(Np)), 146.5 (2NC(Np)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 327.2055. C₂₀H₂₇N₂O₂ (M+H)⁺. Вычислено, 327.2073

***N,N'*-нафталин-2,7-диилбис{5-(диметиламино)-*N*-[(2*S*)-тетрагидрофурин-2-илметил]нафталин-1-сульфонамид} (15).** Получен по методу *B* с использованием 47 мг (0.14 ммоль) соединения **14**, 1.5 мл ацетонитрила, 85 мг (0.32 ммоль) дансилхлорида, 79 мг (0.57 ммоль) карбоната калия. Время реакции составило 8 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 100:1 выделено 31 мг соединения **15** (выход 27%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 1.66-1.74 м. (2H, CH₂), 1.77-1.97 м. (6H, CH₂), 2.96 уш. с. (12H, CH₃), 3.60-3.79 м. (8H, CH₂N, CH₂O), 3.87 квинтет (2H, ³*J*_{obs} = 6.3 Гц, CHO), 7.14 д. д. (2H, ³*J* = 8.7 Гц, ⁴*J* = 1.8 Гц, H3, H6(Np)), 7.22 уш. с. (2H, CH(Dans)), 7.28 т. (2H, ³*J* = 7.8 Гц, CH(Dans)), 7.38 уш. с. (2H, H1, H8(Np)), 7.47 уш. с. (2H, CH(Dans)), 7.61 д. (2H, ³*J* = 8.7 Гц, H4, H5(Np)), 8.08-8.14 уш. м. (2H, CH(Dans)), 8.63 уш. с. (2H, CH(Dans)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.4 (2CH₂), 29.2 (2CH₂), 45.7 (4CH₃), 54.4 (2CH₂N), 68.0 (2CH₂O), 76.5 (2CHO), 115.6 уш. (2CH(Dans)), 123.5 уш. (2CH(Dans)), 127.4 (2CH(Ar)), 127.5 (2CH(Ar)), 128.2 (2CH(Ar)), 128.5 (2CH(Ar)), 130.2 (2CH(Ar)), 131.1 (2CH(Ar)), 131.4 (1C(Np)), 133.1 (1C(Np)), 134.1 уш. (2C(Dans)), 137.2 (2NC(Np)), 137.3 уш. (2C(Dans)), 4 четвертичных атома углерода дансильного фрагмента не определены из-за сильного уширения сигналов. Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 793.3049. C₄₄H₄₉N₄O₆S₂ (M+H)⁺. Вычислено, 793.3094.

4,4'-[Нафталин-2,7-диилбис({[(2*S*)-тетрагидрофуран-2-илметил]имино}метилен)]-бис(7-метокси-2*H*-хромен-2-он) (16). Получен по методу *B* с использованием 49 мг (0.15 ммоль) соединения **14**, 0.5 мл ацетонитрила, 162 мг (0.6 ммоль) 4-(бромметил)-7-метоксикумарина (**6**), 83 мг (0.6 ммоль) карбоната калия. Время реакции составило 8 ч при 50°C. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 100:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 39 мг соединения **16** (выход 37%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 1.57 д. кв. (2H, ²*J* = 12.1 Гц, ³*J* = 8.4 Гц, CH₂), 1.83-1.95 м. (4H, CH₂), 2.03-2.11 м. (2H, CH₂), 3.45 д. д. (2H, ²*J* = 15.3 Гц, ³*J* = 7.6 Гц, CH₂N), 3.70-3.77 м. (4H, CH₂CN, CH₂O), 3.84-3.90 м. (2H, CH₂O), 3.87 с. (6H, CH₃), 4.28 кв. д. (2H, ³*J*_{obs} = 7.3 Гц, ³*J* = 2.9 Гц, CHO), 4.88 с. (4H, CH₂Cum), 6.15 с. (2H, CHCum), 6.69 уш. с. (2H, H8(Cum)), 6.78 д. д. (2H, ³*J* = 8.8 Гц, ⁴*J* = 1.9 Гц, H6(Cum)), 6.84 д. (2H, ⁴*J* = 2.5 Гц, H1, H8(Np)), 6.87 д. д. (2H, ³*J* = 9.0 Гц, ⁴*J* = 2.5 Гц, H3, H6(Np)), 7.51 д. (2H, ³*J* = 9.0 Гц, H4, H5(Np)), 7.56 д. (2H, ³*J* = 8.8 Гц, H5(Cum)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.5 (2CH₂), 29.5 (2CH₂), 51.8 (2CH₂N), 53.4 (2CH₂Cum), 55.7 (2CH₃), 68.1 (2CH₂O), 78.0 (2CHO), 101.0 (2CH(Cum)), 105.2 (2C(Cum)), 109.9 (2CH(Ar)), 111.7 (2CH(Ar)), 112.1 (2CH(Ar)), 112.3 (2CH(Ar)), 121.2 (1C(Np)), 124.5 (2CH(Ar)), 128.8 (2CH(Ar)), 136.2 (1C(Np)), 145.9 (2NC(Np)), 151.5 (2C(Cum)), 155.6

(2CO), 161.2 (2CO), 162.5 (2CO). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 703.2968. $C_{42}H_{43}N_2O_8$ (M+H)⁺. Вычислено, 703.3019.

4,4'-[Нафталин-2,7-дилбис({(2S)-тетрагидрофуран-2-илметил}имино}метилен)]-бис(6,7-диметокси-2H-хромен-2-он) (18). Синтезирован аналогично соединению **16** из 49 мг (0.15 ммоль) соединения **14** с использованием 180 мг (0.6 ммоль) 4-(бромметил)-6,7-диметоксикумарина (**17**). Элюент CH_2Cl_2 – MeOH 100:1. Выход 65 мг (57%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.56 д. кв. (2H, $^2J = 12.4$ Гц, $^3J_{obs} = 8.4$ Гц, CH_2), 1.82-1.96 уш. м. (4H, CH_2), 2.06 уш. с. (2H, CH_2), 3.44 уш. с. (4H, CH_2N), 3.73 уш. с. (4H, CH_2O), 3.86 уш. с. (6H, CH_3), 3.91 с. (6H, CH_3), 4.27 уш. с. (2H, CHO), 4.85 уш. с. (4H, CH_2Cum), 6.16 уш. с. (2H, $CH(Cum)$), 6.67 уш. с. (2H, $CH(Ar)$), 6.77 д. д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, $^4J = 2.2$ Гц, H3, H6(Np)), 6.82 уш. с. (2H, $CH(Ar)$), 6.96 уш. с. (2H, $CH(Ar)$), 7.48 уш. с. (2H, H4, H5(Np)). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 25.5 (2 CH_2), 29.5 (2 CH_2), 52.0 (2 CH_2N), 55.2 (2 CH_2Cum), 56.2 (2 CH_3), 56.3 (2 CH_3), 68.0 (2 CH_2O), 78.1 (2CHO), 100.1 (2 $CH(Cum)$), 104.1 (2 $CH(Cum)$), 105.2 (2C(Cum)), 110.3 (2 $CH(Ar)$), 110.5 (2 $CH(Ar)$), 112.6 (2 $CH(Ar)$), 121.1 (1C(Np)), 128.7 (2 $CH(Ar)$), 136.2 (2C(Np)), 146.0 (4C(Ar)), 149.6 (2C(Ar)), 151.4 (2C(Ar)), 152.6. (2C(Ar)), 161.4 (2CO). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 763.3221. $C_{44}H_{47}N_2O_{10}$ (M+H)⁺. Вычислено, 763.3231.

N,N'-дихинолин-6-ил-N, N'-бис[(2S)-тетрагидрофуран-2-илметил]нафталин-2,7-диамин (20). Получен по методу *A* с использованием 60 мг (0.19 ммоль) соединения **14**, 17 мг (16 мол%) $Pd(dba)_2$, 13 мг (18 мол%) DavePhos, 2мл диоксана, 153 мг (0.74 ммоль) 6-бромхинолина, 89 мг (0.92 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 – MeOH 200:1 – 20:1. С элюентом CH_2Cl_2 – MeOH 50:1 выделено 61 мг соединения **20** (выход 57%). Тёмно-желтое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.59 д. кв. (2H, $^2J = 12.1$ Гц, $^3J_{obs} = 7.9$ Гц, CH_2), 1.81-2.05 м. (6H, CH_2), 3.77 д. д. д. (2H, $^2J = 7.8$ Гц, $^3J = 7.8$ Гц, $^3J = 6.3$ Гц, CH_2O), 3.93 д. т. (2H, $^2J = 7.8$ Гц, $^3J = 7.1$ Гц, CH_2O), 4.01 д. д. (2H, $^2J = 15.3$ Гц, $^3J = 6.8$ Гц, CH_2N), 4.06 д. д. (2H, $^2J = 15.3$ Гц, $^3J = 4.9$ Гц, CH_2O), 4.25-4.33 м. (2H, CHO), 7.23 д. д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, $^4J = 2.1$ Гц, H3, H6(Np)), 7.30 д. д. (2H, $^3J = 8.2$ Гц, $^3J = 4.3$ Гц, H3(Quin)), 7.35 д. (2H, $^4J = 2.7$ Гц, H5(Quin)), 7.44 д. (2H, $^4J = 2.1$ Гц, H1, H8(Np)), 7.51 д. д. (2H, $^3J = 9.1$ Гц, $^4J = 2.7$ Гц, H7(Quin)), 7.70 д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, H4, H5(Np)), 7.94 д. (2H, $^3J = 9.1$ Гц, H8(Quin)), 7.97 д. (2H, $^3J = 8.2$ Гц, H4(Quin)), 8.71 д. д. (2H, $^3J = 4.3$ Гц, $^4J = 1.5$ Гц, H2(Quin)). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 25.7 (2 CH_2), 29.8 (2 CH_2), 57.1 (2 CH_2N), 68.0 (2 CH_2O), 76.7 (2CHO), 113.6 (2 $CH(Ar)$), 118.1 (2 $CH(Ar)$), 121.3 (2 $CH(Ar)$), 122.2 (2 $CH(Ar)$), 125.3 (2 $CH(Ar)$), 126.7 (1C(Np)), 128.8 (2 $CH(Ar)$), 129.5 (2C(Quin)), 129.8 (2 $CH(Ar)$), 134.8 (2 $CH(Ar)$), 135.7 (1C(Np)), 144.0 (2C(Np)), 145.6

(2C(Ar)), 146.4 (2C(Ar)), 147.6 (2CH(Quin)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 581.2956. $C_{38}H_{37}N_4O_2$ (M+H)⁺. Вычислено, 581.2917.

Ди-трет-бутил(2*S*, 2'*S*)-2,2'-[нафталин-2,7-диилбис(иминометилен)]дипирролидин-1-карбоксилат (22). Получен по методу *A* с использованием 286 мг (1 ммоль) 2,7-дибромнафталина, 57 мг (10 мол%) Pd(dba)₂, 45 мг (11.5 мол%) DavePhos, 10 мл диоксана, 500 мг (2.5 ммоль) амина **8** и 288 мг (3 ммоль) трет-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 500:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 223 мг соединения **22** (выход 43%). Тёмно-желтое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, смесь ротамеров), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 1.49 уш. с. (9H, CH₃), 1.55 уш. с. (9H, CH₃), 1.78 уш. с. + (1.82-1.95) уш. м. + 2.02 уш. с. (8H, CH₂), 3.09 уш. с. + 3.25 уш. с. + 3.38 уш. с. + 3.48 уш. с. (8H, CH₂N), 4.11 уш. с. + 4.26 уш. с. (2H, CHN), 6.65 уш. с. (4H, H1, H3, H6, H8(Np)), 7.43 д. (2H, ³ J = 8.7 Гц, H4, H5(Np)), NH-протоны однозначно не определены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, смесь ротамеров), δ, м.д.: 22.8 + 23.8 (2CH₂), 28.4 уш. + 28.5 уш. (6CH₃), 29.3 (2CH₂), 46.4 + 46.8 + 47.1 + 49.4 (4CH₂N), 56.1 + 56.4 (2CHN), 79.5 + 79.7 (2C(*t*-Bu)), 102.0 + 102.6 уш. м. (2CH(Np)), 113.0-113.7 уш. м. (2CH(Np)), 121.1 (1C(Np)), 128.4 уш. (2CH(Np)), 136.9 (1C(Np)), 146.1-146.6 уш. м. (2NC(Np)), 154.6 + 156.0 (2CO). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 525.36. $C_{30}H_{45}N_4O_4$ (M+H)⁺. Вычислено, 525.34.

(2*S*,2'*S*)-1,1'-нафталин-2,7-диилбис[2-(бензилокси)пирролидин] (23). Получен по методу *A* с использованием 29 мг (0.1 ммоль) 2,7-дибромнафталина, 7 мг (12 мол%) Pd(dba)₂, 6 мг (13.5 мол%) DavePhos, 1 мл диоксана, 58 мг (0.3 ммоль) амина **11** и 29 мг (0.3 ммоль) трет-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 20:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 44 мг соединения **23** (выход 86%). Тёмно-желтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 1.58 секстет (2H, ³ J_{obs} = 6.4 Гц, CH₂), 1.75-1.89 м. (6H, CH₂), 1.90-1.99 м. (2H, CH₂), 2.29 секстет (2H, ³ J_{obs} = 6.7 Гц, CH₂), 3.86-3.90 м. (2H, CHN), 3.92-3.96 м. (2H, CHO), 4.50 д. (2H, ² J = 11.8 Гц, CH₂O), 4.56 д. (2H, ² J = 11.8 Гц, CH₂O), 6.71 д. (2H, ³ J = 8.7 Гц, H3, H6(Np)), 6.86 уш. с. (2H, H1, H8(Np)), 7.23-7.27 м. (2H, Ph), 7.31-7.35 м. (8H, Ph), 7.46 д. (2H, ³ J = 8.7 Гц, H4, H5(Np)), NH-протоны однозначно не определены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 22.0 (2CH₂), 30.3 (2CH₂), 31.1 (2CH₂), 61.7 уш. (2CHN), 71.2 (2CH₂O), 84.5 (2CHO), 107.0 уш. (2CH(Np)), 115.4 (2CH(Np)), 123.3 (1C(Np)), 127.5 (2CH(Ph)), 127.7 (4CH(Ph)), 128.3 (4CH(Ph)), 128.8 (2CH(Np)), 136.2 (1C(Np)), 138.4 (2C(Ph)), 143.4 уш. (2NC(Np)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 507.3067. $C_{34}H_{39}N_2O_2$ (M+H)⁺. Вычислено, 507.3012.

Ди-трет-бутил(3S, 3'S)-3,3'-[нафталин-2,7-диилбис(иминометилен)]дипиперидин-1-карбоксилат (25). Получен по методу *A* с использованием 143 мг (0.5 ммоль) 2,7-дибромнафталина, 29 мг (10 мол%) Pd(dba)₂, 23 мг (11.5 мол%) DavePhos, 5 мл диоксана, 268 мг (1.25 ммоль) амина **24** и 144 мг (0.3 ммоль) трет-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 500:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 264 мг соединения **25** (выход 96%). Тёмно-жёлтое кристаллическое вещество. T_{пл.} = 85-86°C (разл.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, смесь ротамеров), δ, м.д. (J_{HH}, Гц): 1.23-1.35 уш. м. (2H, CH₂), 1.46 уш. с. (20H, CH₂, 6CH₃), 1.64-1.72 уш. м. (2H, CH₂), 1.85-1.95 уш. м. (4H, CH₂), 2.80 уш. с. (2H, CH₂N), 2.99 уш. т. (2H, ³J_{obs} = 10.8 Гц, CH₂N), 3.07-3.15 м. (4H, CH₂N), 3.78 д. т. (2H, ²J = 13.2 Гц, ³J = 4.4 Гц, CH₂N), 3.96 уш. с. (2H, CH₂N), 6.61 д. д. (2H, ³J = 8.8 Гц, ⁴J = 2.0 Гц, H₃, H₆(Nf)), 6.63 уш. с. (2H, H₁, H₈(Nf)), 7.44 д. (2H, ³J = 8.8 Гц, H₄, H₅(Nf)), NH-протоны не определены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, смесь ротамеров), δ, м.д.: 24.2 уш. (2CH₂), 28.4 (6CH₃), 28.7 (2CH₂), 35.1 уш. (2CH), 43.8-45.2 уш. м. (2CH₂N), 46.9 уш. (2CH₂N), 47.0-48.2 уш. м. (2CH₂N), 79.4 (2C(*t*-Bu)), 103.3 уш. (2CH(Nf)), 114.0 (2CH(Nf)), 121.6 (1C(Nf)), 128.7 (2CH(Nf)), 136.7 (1C(Nf)), 146.02 (2NC(Nf)), 154.9 (2CO). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 553.3789. C₃₂H₄₉N₄O₄ (M+H)⁺. Вычислено, 553.3754.

7,20-Бис(3-бромбензил)-11,16-диокса-7,20-дiazатрицикло[19.3.1.1^{2,6}]гексакоза-1(25),2(26),3,5,21,23-гексаен (33). Получен по методу *B* с использованием 250 мг (0.7 ммоль) соединения **30**, 7 мл ацетонитрила, 353 мг (1.4 ммоль) 3-бромбензилбромида, 389 мг (2.82 ммоль) карбоната калия. Время реакции составило 8 ч при 50°C. Хроматографирование последовательностью элюентов петролейный эфир – CH₂Cl₂ 1:1, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 100:1. С элюентом CH₂Cl₂ выделено 488 мг соединения **33** (выход 56%). Жёлтое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH}, Гц): 1.70-1.74 уш. м. (4H, CH₂), 2.01-2.08 м. (4H, CH₂), 3.50-3.54 уш. м. (4H, CH₂O), 3.59 т. (4H, ³J = 5.5 Гц, CH₂N), 3.72-3.76 м. (4H, CH₂O), 4.64 с. (4H, NCH₂Ph), 6.65 д. д. (2H, ³J = 8.2 Гц, ⁴J = 1.6 Гц, H(biPh)), 7.01 д. (2H, ³J = 7.5 Гц, H(biPh)), 7.20 уш. с. (2H, H₂, H₂' (biPh)), 7.24-7.31 м. (6H, H(Ph), H₅, H₅' (biPh)), 7.45 д. (2H, ³J = 7.6 Гц, H₄(Ph)), 7.53 уш. с. (2H, H₂(Ph)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 26.3 (2CH₂), 27.3 (2CH₂), 48.8 (2CH₂N), 53.8 (2PhCH₂N), 68.1 (2CH₂O), 70.7 (2CH₂O), 111.1 (2CH(biPh)), 111.4 (2CH(biPh)), 116.1 (2CH(biPh)), 122.7 (2BrC(Ph)), 125.1 (2CH(Ar)), 129.3 (2CH(Ar)), 129.4 (2CH(Ar)), 129.8 (2CH(Ar)), 130.1 (2CH(Ar)), 141.8 (2C(Ar)), 143.3 (2C(Ar)), 148.8 (2NC(biPh)). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 691.1580. C₃₆H₄₁Br₂N₂O₂ (M+H)⁺. Вычислено, 691.1535.

3,3'-[11,14,17-Триокса-7,21-дiazатрицикло[20.3.1.1^{2,6}]гептакоза-1(26),2(27),3,5,22,24-гексаен-7,21-диилди(метилен)]бис{N-[(2S)-тетрагидрофуран-2-илметил]анилин} (34).

Получен по методу *A* с использованием 71 мг (0.1 ммоль) соединения **34**, 10 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 7 мг (18 мол%) DavePhos, 1 мл диоксана, 21 мг (0.2 ммоль) амина **2** и 29 мг (0.3 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательно элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 48 мг соединения **36** (выход 64%). Тёмно-жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 1.58-1.67 м. (2H, CH₂), 1.85-1.94 м, (4H, CH₂), 1.95-2.04 м. (6H, CH₂), 3.06 д. д. (2H, ²*J* = 12.4 Гц, ³*J* = 7.6 Гц, CH₂N), 3.22 д. д. (2H, ²*J* = 12.4 Гц, ³*J* = 3.8 Гц, CH₂N), 3.54-3.63 м. (16H, CH₂N, CH₂O), 3.77 д. т. (2H, ²*J* = 8.2 Гц, ³*J* = 6.8 Гц, CH₂O), 3.87 д. т. (2H, ²*J* = 8.2 Гц, ³*J* = 6.8 Гц, CH₂O), 4.03 уш. с. (2H, NH), 4.09 кв. д. (2H, ³*J*_{obs} = 7.0 Гц, ³*J* = 3.8 Гц, CHO), 4.51 с. (2H, PhCH₂N), 6.50 д. (2H, ³*J* = 8.0 Гц, H(Ph)), 6.53 уш. с. (2H, H₂(Ph)), 6.61 д. (4H, ³*J*_{obs} = 7.8 Гц, H(Ph), H(biPh)), 6.87 д. (2H, ³*J* = 7.3 Гц, H(biPh)), 7.04 уш. с. (2H, H₂, H₂'(biPh)), 7.12 т. (2H, ³*J*_{obs} = 7.7 Гц, H₅(Ph)), 7.17 т. (2H, ³*J*_{obs} = 8.0 Гц, H₅, H₅'(biPh)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.7 (2CH₂), 27.5 (2CH₂), 29.0 (2CH₂), 48.1 (2CH₂N), 48.4 (2CH₂N), 54.6 (2PhCH₂N), 68.0 (2CH₂O), 69.3 (2CH₂O), 70.6 (2CH₂O), 70.9 (2CH₂O), 77.5 (2CHO), 111.0 (2CH(Ar)), 111.1 (4CH(Ar)), 111.5 (2CH(Ar)), 115.5 (2CH(Ar)), 115.7 (2CH(Ar)), 129.3 (2CH(Ar)), 129.4 (2CH(Ar)), 140.4 (2C(Ar)), 143.4 (2C(Ar)), 148.7 (2NC(Ar)), 149.1 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 749.4595. C₄₆H₆₁N₄O₅ (M+H)⁺. Вычислено, 749.4642.

3,3'-[11,16-Диокса-7,20-дiazатрицикло[19.3.1.1^{2,6}]гексакоза-1(25),2(26),3,5,21,23-гексаен-7,20-диилди(метилен)]бис{N-[(2S)-тетрагидрофуран-2-илметил]анилин} (35). Получен по методу *A* с использованием 70 мг (0.1 ммоль) соединения **35**, 9 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 7 мг (18 мол%) DavePhos, 1 мл диоксана, 20 мг (0.2 ммоль) амина **2** и 29 мг (0.3 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательно элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 100:1 выделено 22 мг соединения **35** (выход 30%). Тёмно-жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 1.58-1.69 м. (6H, CH₂), 1.86-2.05 м. (10H, CH₂), 3.06 д. д. (2H, ²*J* = 12.4 Гц, ³*J* = 7.6 Гц, CH₂N), 3.23 д. д. (2H, ²*J* = 12.4 Гц, ³*J* = 3.8 Гц, CH₂N), 3.42 уш. с. (4H, CH₂O), 3.49 т. (4H, ³*J* = 5.4 Гц, CH₂O), 3.59-3.64 м. (4H, CH₂O), 3.77 д. т. (2H, ²*J* = 8.2 Гц, ³*J* = 6.8 Гц, CH₂O), 3.88 д. т. (2H, ²*J* = 8.2 Гц, ³*J* = 6.8 Гц, CH₂O), 4.07 уш. с. (2H, NH), 4.10 кв. д. (2H, ³*J*_{obs} = 6.9 Гц, ³*J* = 3.8 Гц), 4.51 с. (4H, PhCH₂N), 6.52 д. д. (2H, ³*J* = 8.1 Гц, ⁴*J* = 1.5 Гц, H(Ph)), 6.55 уш. с. (2H, H₂(Ph)), 6.59-6.65 м. (4H, H(Ph), H(biPh)), 6.88 д. (2H, ³*J* = 7.5 Гц, H(biPh)), 7.09 уш. с. (2H, H₂, H₂'(biPh)), 7.13 т. (2H, ³*J*_{obs} = 7.7 Гц, H₅(Ph)), 7.18 т. (2H, ³*J*_{obs} = 8.0 Гц, H₅, H₅'(biPh)).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 25.7 (2CH_2), 26.3 (2CH_2), 27.4 (2CH_2), 29.0 (2CH_2), 48.1 ($2\text{CH}_2\text{N}$), 48.5 ($2\text{CH}_2\text{N}$), 54.2 ($2\text{PhCH}_2\text{N}$), 68.0 ($2\text{CH}_2\text{O}$), 68.3 ($2\text{CH}_2\text{O}$), 70.7 ($2\text{CH}_2\text{O}$), 77.5 ($2\text{CH}_2\text{O}$), 110.8 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 111.1 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 111.2 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 111.5 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 111.6 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 115.7 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 115.8 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 129.3 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 129.4 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 140.3 ($2\text{C}(\text{Ar})$), 143.4 ($2\text{C}(\text{Ar})$), 148.6 ($2\text{NC}(\text{Ar})$), 149.4 ($2\text{NC}(\text{Ar})$). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 733.4736. $\text{C}_{46}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{O}_4$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Вычислено, 733.4693.

3-{[20-(3-Бромбензил)-11,16-диокса-7,20-дiazатрицикло[19.3.1.1^{2,6}]гексакоза-1(25),2(26),3,5,21,23-гексаен-7-ил]метил}фенил}[(2S)-тетрагидрофуран-2-илметил]амин (35a). Получено в качестве второго соединения при синтезе конъюгата **35**. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH_2Cl_2 – MeOH 200:1 выделено 21 мг побочного соединения **35a** (выход 29%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.56-1.67 м. (6H, CH_2), 1.85-2.07 м. (10H, CH_2), 3.03-3.08 уш. м. (1H, CH_2N), 3.23 д. д. (1H, $^2J = 12.1$ Гц, $^3J = 3.4$ Гц, CH_2N), 3.41 уш. с. (4H, CH_2O), 3.49 уш. с. (4H, CH_2N), 3.63 уш. с. (4H, CH_2O), 3.77 кв. (1H, $^3J_{\text{obs}} = 7.2$ Гц, CH_2O), 3.87 кв. (1H, $^3J_{\text{obs}} = 7.1$ Гц, CH_2O), 4.09 уш. с. (1H, CHO), 4.50 с. (2H, PhCH_2N), 4.55 с. (2H, PhCH_2N), 6.52 д. д. (1H, $^3J = 8.1$ Гц, $^4J = 1.4$ Гц, $\text{H}(\text{Ph})$), 6.55 уш. с. (2H, $\text{H}(\text{Ph})$), 6.63 уш. д. (2H, $^3J_{\text{obs}} = 7.0$ Гц, $\text{H}(\text{biPh})$), 6.88 уш. с. (2H, $\text{H}(\text{biPh})$), 7.08 уш. с. (2H, H_5 , H_5' (biPh)), 7.15-7.22 м. (4H, $\text{H}(\text{Ph})$, $\text{H}(\text{Ph}')$, $\text{H}(\text{biPh})$), 7.31 д. (1H, $^3J = 7.3$ Гц, $\text{H}(\text{Ph}')$), 7.37 д. (1H, $^3J = 7.1$ Гц, $\text{H}(\text{Ph}')$), 7.43 уш. с. (1H, $\text{H}_5(\text{Ph}')$). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 712.3147. $\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{BrN}_3\text{O}_3$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Вычислено, 712.3114.

N, N'-[11,14,17-триокса-7,21-дiazатрицикло[20.3.1.1^{2,6}]гептакоза-1(26),2(27),3,5,22,24-гексаен-7,21-диилбис(метилен-3,1-фенилен)]бис{5-(диметиламино)-N-[(2S)-тетрагидрофуран-2-илметил]нафталин-1-сульфонамид (36)}. Получен по методу *Б* с использованием 48 мг (0.07 ммоль) соединения **36**, 0.8 мл ацетонитрила, 38 мг (0.14 ммоль) дансилхлорида, 35 мг (0.26 ммоль) карбоната калия. Время реакции составило 8 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH_2Cl_2 – MeOH 100:1 выделено 78 мг соединения **36** (выход 55%). Жёлтое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.73 уш. с. (2H, CH_2), 1.71-1.85 уш. м. (8H, CH_2), 1.91 уш. с. (2H, CH_2), 1.87 уш. с. (12H, CH_3), 3.47 уш. с. (4H, CH_2N), 3.52-3.64 уш. м. (16H, CH_2N , CH_2O), 3.66-3.74 м. (4H, CH_2O), 3.82 уш. с. (2H, CHO), 4.40 уш. с. (4H, PhCH_2N), 6.41 уш. с. (2H, $\text{H}(\text{Ar})$), 6.90 уш. с. (4H, $\text{H}(\text{Ar})$), 6.96 уш. с. (4H, $\text{H}(\text{Ar})$), 7.05-7.20 уш. м. (8H, $\text{H}(\text{Ar})$, $\text{H}(\text{Dans})$), 7.31 т. (2H, $^3J_{\text{obs}} = 8.0$ Гц, $\text{H}(\text{Dans})$), 7.38 т. (2H, $^3J_{\text{obs}} = 7.4$ Гц, $\text{H}(\text{Dans})$), 8.04 уш. с. (4H, $\text{H}(\text{Dans})$), 8.50 уш. с. (2H, $\text{H}(\text{Dans})$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ ,

м.д.: 25.4 (2CH₂), 27.5 (2CH₂), 29.1 (2CH₂), 45.5 (4CH₃), 48.6 уш. (2CH₂N), 54.3 (2PhCH₂N, 2CH₂N), 67.9 (2CH₂O), 69.1 уш. (2CH₂O), 70.5 (2CH₂O), 70.8 (2CH₂O), 76.5 (2CHO), 111.3 уш. (2CH(Ar)), 115.3 уш. (2CH(Ar)), 115.7 уш. (2CH(Ar)), 120.2 уш. (2CH(Ar)), 123.3 уш. (2CH(Ar)), 126.0 уш. (2CH(Ar)), 127.5 уш. (6CH(Ar)), 129.1 (2CH(Ar)), 129.4 уш. (2CH(Ar)), 130.2 (2CH(Ar)), 130.9 (2CH(Ar)), 134.3 (2C(Ar)), 139.5 (2CH(Ar)), 140.3 уш. (2C(Ar)), 143.3 уш. (2C(Ar)), 148.7 уш. (2C(Ar)), 151.0 уш. (2C(Ar)), шесть четвертичных атомов углерода однозначно не определены из-за сильного уширения сигналов. Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 1215.5608. C₇₀H₈₃N₆O₉S₂ (M+H)⁺. Вычислено, 1215.5663.

***N, N'*-[11,16-диокса-7,20-дiazатрицикло[19.3.1.1^{2,6}]гексакоза-1(25),2(26),3,5,21,23-гексаен-7,20-диилбис(метилен-3,1-фенилен)]бис{5-(диметиламино)-*N*-[(2*S*)-тетрагидрофуран-2-илметил]нафталин-1-сульфонамид (37)**. Получен по методу *B* с использованием 22 мг (0.03 ммоль) соединения **37**, 0.8 мл ацетонитрила, 18 мг (0.07 ммоль) дансилхлорида, 17 мг (0.12 ммоль) карбоната калия. Время реакции составило 8 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 100:1 выделено 20 мг соединения **37** (выход 55%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 1.55-1.68 уш. м. (6H, CH₂), 1.72-1.90 уш. м. (8H, CH₂), 1.93 уш. с. (2H, CH₂), 2.85 с. (12H, CH₃), 3.38 уш. с. (4H, CH₂O), 3.44 т. (4H, ³*J* = 5.5 Гц, CH₂N), 3.45-3.51 м. (4H, CH₂O), 3.58-3.65 м. (4H, CH₂N), 3.67-3.75 м. (4H, CH₂O), 3.78-3.85 м. (2H, CHO), 4.38 уш. с. (4H, PhCH₂N), 6.40 уш. д. (2H, ³*J*_{obs} = 6.7 Гц, H(Ar)), 6.85-6.91 уш. м. (2H, H(Ar)), 6.93 уш. с. (4H, H(Ar)), 6.99 уш. с. (2H, H(Ar)), 7.07-7.20 уш. м. (8H, H(Ar), H(Dans)), 7.31 т. (2H, ³*J*_{obs} = 8.3 Гц, H(Dans)), 7.37 т. (2H, ³*J*_{obs} = 8.0 Гц, H(Dans)), 8.02-8.06 м. (4H, H(Dans)), 8.48 уш. д. (2H, ³*J*_{obs} = 8.0 Гц, H(Dans)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.4 (2CH₂), 26.3 (2CH₂), 27.5 уш. (2CH₂), 29.2 (2CH₂), 45.4 (4CH₃), 48.7 уш. (2CH₂N), 53.9 уш. (2CH₂N), 54.3 (2PhCH₂N), 68.0 (2CH₂O), 68.1 уш. (2CH₂O), 70.7 (2CH₂O), 76.6 (2CHO), 111.4 уш. (2CH(Ar)), 111.6 уш. (2CH(Ar)), 115.0 уш. (2CH(Ar)), 116.0 уш. (2CH(Ar)), 120.0 уш. (2CH(Ar)), 123.0 уш. (2CH(Ar)), 126.0 уш. (2CH(Ar)), 126.9 уш. (2CH(Ar)), 127.3 уш. (2CH(Ar)), 127.4 уш. (2CH(Ar)), 127.6 (2CH(Ar)), 129.1 (2CH(Ar)), 129.2 уш. (2CH(Ar)), 129.7 уш. (2C(Ar)), 130.2 (2CH(Ar)), 130.3 (2CH(Ar)), 130.7 уш. (2C(Ar)), 130.9 (2CH(Ar)), 134.2 (2C(Ar)), 140.3 (2C(Ar)), 143.4 (2C(Ar)), 148.9 (2C(Ar)), 151.4 (2C(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 1199.5652. C₇₀H₈₃N₆O₈S₂ (M+H)⁺. Вычислено, 1199.5714.

3,3'-[11,14,17-триокса-7,21-дiazатрицикло[19.3.1.1^{2,6}]гептакоза-1(25),2(26),3,5,21,23-гексаен-7,20-диилди(метилен)]бис{*N*-[(1*S*, 2*S*)-2-(бензилокси)циклопентил]-анилин} 38. Получен по методу *A* с использованием 120 мг соединения **32** (0.17 ммоль), 15 мг Pd(dba)₂ (16 мольн.%), 12

мг DavePhos (18 мольн.%), 8.5 мл диоксана, 130 мг (1*S*,2*S*)-1-амино-2-бензилоксициклопентана (0.7 ммоль), 49 мг *трет*-бутилата натрия (0.5 ммоль). Время кипячения составило 24 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/MeOH (200:1, 150:1, 100:1, 50:1). С элюентом CH₂Cl₂/MeOH (200:1) выделено 74 мг соединения **38** (выход 40%). Тёмно-оранжевое маслянистое вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ_H: 1.44 д.кв (2H, ²J = 13.9 Гц, ³J_{набл} = 5.9 Гц, CH₂), 1.72-1.92 м (8H, CH₂), 2.02 т (4H, ³J_{набл} = 6.3 Гц, NHCH₂CH₂CH₂O), 2.22 д кв (2H, ³J_{набл} = 13.9 Гц, ³J_{набл} = 6.9 Гц, CHO), 3.56-3.64 м (16H, CH₂NPh, CH₂O), 4.50 д (2H, ²J = 11.8 Гц, OCH₂Ph), 4.52 уш.с (4H, PhCH₂N), 4.59 д (2H, ²J = 11.8 Гц, OCH₂Ph), 6.53-6.56 м (4H, H_{2,2',4,4'} (Ph)), 6.63 д (4H, ³J_{набл} = 7.5 Гц, H_{6,6'} (Ph), H (biPh)), 6.90 уш. д (2H, ³J_{набл} = 7.0 Гц, H (biPh)), 7.06 уш. с (2H, H_{2,2'} (biPh)), 7.13 т (2H, ³J = 8.1 Гц, H_{5,5'} (Ph)), 7.20 т (2H, ³J = 7.9 Гц, H_{5,5'} (biPh)), 7.28-7.32 м (2H, H (Bn)), 7.32-7.36 м (8H, H (Bn)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C: 21.8 (2C, CH₂), 27.5 (2C, NHCH₂CH₂CH₂O), 30.0 (2C, CH₂), 31.7 (2C, CH₂), 48.4 (2C, NHCH₂CH₂CH₂O), 54.5 (2C, NCH₂Ph), 60.0 (2C, CHN), 69.3 (2C, OCH₂Ph), 69.4 (2C, CH₂O), 70.5 (2C, CH₂O), 71.0 (2C, CH₂O), 85.0 (2C, CHO), 110.9 (2C, CH (Ar)), 111.2 (2C, CH (Ar)), 111.4 (4C, CH (Ar)), 115.4 (4C, CH (Ar)), 127.5 (2C, CH (Bn)), 127.7 (4C, CH (Bn)), 128.3 (4C, CH (Bn)), 129.3 (2C, CH (Ar)), 129.4 (2C, CH (Ar)), 138.5 (2C, C1 (Bn)), 140.1 (2C, C1,1' (Ph)), 143.3 (2C, C1,1' (biPh)), 147.8 (2C, C3,3' (biPh)), 149.0 (2C, C3,3' (Ph)). Масс-спектр MALDI-TOF: *m/z*, найдено: 929.53 (M+H)⁺; C₆₀H₇₃N₄O₅. Вычислено: 929.56; найдено: 927.52 (M-H₂+H)⁺; C₆₀H₇₁N₄O₅. Вычислено: 927.54.

3,3'-[11,16-диокса-7,20-диазатрицикло[19.3.1.1^{2,6}]]гексакоза-1(25),2(26),3,5,21,23-гексаен-7,20-диилди(метилен)]бис{N-[(1*S*, 2*S*)-2-(бензилокси)циклопентил]-анилин} (39**). Получен по методу *A* с использованием 70 мг (0.1 ммоль) соединения **33**, 9 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 7 мг (18 мол%) DavePhos, 1 мл диоксана, 39 мг (0.2 ммоль) амина **11** и 29 мг (0.3 ммоль) *трет*-бутоксидата натрия. Время кипячения составило 12 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 100:1 выделено 42 мг соединения **39** (выход 47%). Тёмно-жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH}, Гц): 1.45 секстет (2H, ³J_{obs} = 6.1 Гц, CH₂), 1.62 уш. с. (4H, CH₂), 1.69-1.92 м. (8H, CH₂), 1.93-2.01 уш. м. (4H, CH₂), 2.23 секстет (2H, ³J_{obs} = 6.6 Гц, CH₂), 3.43 уш. с. (4H, CH₂O), 3.49 т. (4H, ³J = 5.6 Гц, CH₂N), 3.61-3.65 м. (4H, CH₂O), 3.77 уш. с. (2H, CHN), 3.83 уш. с. (2H, CHO), 4.50 д. (2H, ²J = 11.7 Гц, OCH₂Ph), 4.51 с. (4H, PhCH₂N), 4.58 д. (2H, ²J = 11.7 Гц, OCH₂Ph), 6.53-6.57 м. (4H, H(Ph)), 6.63 д. (4H, ³J_{obs} = 7.6 Гц, H(Ph), H(biPh)), 6.89 уш. д. (2H, ³J_{obs} = 7.0 Гц, H(biPh)), 7.10 уш. с. (2H, H₂, H_{2'} (biPh)), 7.13 т. (2H, ³J_{obs} = 7.8 Гц, H₅(Ph)), 7.19 т. (2H, ³J_{obs} = 7.9 Гц, H₅, H_{5'} (biPh)), 7.27-7.34 м. (4H, Bn), 7.34-7.37 м. (6H, Bn), NH-протоны однозначно не определены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 21.8**

(2CH₂), 26.3 (2CH₂), 27.3 (2CH₂), 30.0 (2CH₂), 31.7 (2CH₂), 48.5(2CH₂N), 54.1 (2PhCH₂N), 60.1 (2CHN), 68.3 (2CH₂O), 70.7 (2CH₂O), 71.1 (2CH₂O), 85.0 (2CHO), 110.7 (2CH(Ar)), 111.2 (2CH(Ar)), 111.4 (4CH(Ar)), 115.5 (2CH(Ar)), 115.6 (2CH(Ar)), 127.5 (2CH(Bn)), 127.7 (4CH(Bn)), 128.4 (4CH(Bn)), 129.3 (2CH(Ar)), 129.4 (2CH(Ar)), 138.6 (2C(Ar)), 140.2 (2C(Ar)), 143.4 (2C(Ar)), 147.9 (2NC(Ar)), 149.3 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 913.5581. C₆₀H₇₃N₄O₄ (M+H)⁺. Вычислено, 913.5632.

3,3'-[11,16-диокса-7,20-дiazатрицикло[19.3.1.1^{2,6}]гексакоза-1(25),2(26),3,5,21,23-гексаен-7,20-диилди(метилен)]бис{N-[1S, 2S)-2-(бензилокси)циклогексил]-анилин} (41). Получен по методу *A* с использованием 70 мг (0.1 ммоль) соединения **33**, 9 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 7 мг (18 мол%) DavePhos., 1 мл диоксана, 41 мг (0.2 ммоль) амина **40** и 29 мг (0.3 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 12 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 100:1 выделено 33 мг соединения **41** (выход 34%). Тёмно-жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 1.14-1.22 м. (2H, CH₂), 1.26-1.37 м. (4H, CH₂), 1.41-1.50 м. (2H, CH₂), 1.63 уш. с. (6H, CH₂), 1.73-1.80 м. (2H, CH₂), 1.92-2.01 м. (4H, CH₂), 2.11 д. (2H, ²*J* = 14.5 Гц, CH₂), 2.15 д. (2H, ²*J* = 14.5 Гц, CH₂), 3.24-3.30 уш. м. (4H, CH₂N), 3.43 уш. с. (4H, CH₂O), 3.49 т. (4H, ³*J* = 5.5 Гц, CH₂O), 3.60-3.66 м. (4H, CHN, CHO), 3.90 уш. с. (2H, NH), 4.48 д. (2H, ²*J* = 12.0 Гц, OCH₂Ph), 4.51 с. (4H, PhCH₂N), 4.65 д. (2H, ²*J* = 12.0 Гц, OCH₂Ph), 6.52-6.56 м. (4H, H(Ph)), 6.62 д. (4H, ³*J* = 7.5 Гц, H(Ph) H(biPh)), 6.89 уш. д. (2H, ³*J*_{obs} = 7.1 Гц, H(biPh)), 7.12 с. (2H, H₂, H₂' (biPh)), 7.12 т. (2H, ³*J* = 7.8 Гц, H₅(Ph)), 7.18 т. (2H, ³*J* = 7.9 Гц, H₅, H₅' (biPh)), 7.26-7.33 м. (10H, H(Bn)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 23.7 (4CH₂), 26.3 (2CH₂), 27.4 (2CH₂), 29.8 (2CH₂), 31.2 (2CH₂), 48.5 (2CH₂N), 54.1 (PhCH₂N), 56.6 (2CHN), 68.3 (2CH₂O), 70.6 (2CH₂O), 70.7 (2CH₂O), 80.2 (2CHO), 110.7 (2CH(Ar)), 111.5 (2CH(Ar)), 111.8 (4CH(Ar)), 115.6 (4CH(Ar)), 127.5 (2CH(Bn)), 127.8 (4CH(Bn)), 128.3 (4CH(Bn)), 129.3 (4CH(Ar)), 138.8 (2C(Ar)), 140.1 (2C(Ar)), 143.4 (2C(Ar)), 148.1 (2NC(Ar)), 149.3 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 941.57. C₆₂H₇₇N₄O₄ (M+H)⁺. Вычислено, 941.59. Найдено: 851.53. C₅₅H₇₁N₄O₄ (M-PhCH₂+H)⁺. Вычислено, 851.55.

7,21-Бис(2-бромбензил)-11,14,17-триокса-7,21-дiazатрицикло[20.3.1.12,6]гептакоза-1(26),2(27),3,5,22,24-гексаен (42). Получен по методу *B* с использованием 109 мг (0.3 ммоль) соединения **29**, 5 мл ацетонитрила, 165 мг (0.66 ммоль) 3-бромбензилбромида, 182 мг (1.32 ммоль) карбоната калия. Время реакции составило 8 ч при 50°C. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ выделено 55 мг соединения **42** (выход 59%). Тёмно-жёлтое маслообразное вещество. Спектр

ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 2.11 квинтет (2H, $^3J = 6.3$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.61-3.72 м. (16H, CH_2N , CH_2O), 4.64 с. (4H, PhCH_2N), 6.49 д. (2H, $^3J = 7.8$ Гц, $\text{H}_{4,4}'(\text{biPh})$), 6.94 д. (2H, $^3J = 7.3$ Гц, $\text{H}_{6,6}'(\text{biPh})$), 7.11 уш. с. (2H, $\text{H}_{2,2}'(\text{biPh})$), 7.12-7.28 м. (8H, $\text{H}_{5,5}'(\text{biPh})$, H_4 , H_5 , $\text{H}_6(\text{Bn})$), 7.61 д. (2H, $^3J = 7.8$ Гц, $\text{H}_3(\text{Bn})$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 27.7 (2C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 48.8 (2C, CH_2N), 55.2 (2C, PhCH_2N), 69.3 (2C, CH_2O), 70.6 (2C, CH_2O), 71.0 (2C, CH_2O), 110.6 (2C, $\text{CH}(\text{biPh})$), 111.0 (2C, $\text{CH}(\text{biPh})$), 115.7 (2C, $\text{CH}(\text{biPh})$), 122.6 (2C, $\text{C}_2(\text{Bn})$), 127.5 (2CH(Ar)), 127.9 (2CH(Ar)), 128.3 (2CH(Ar)), 129.4 (2CH(Ar)), 132.7 (2C, $\text{C}_3(\text{Bn})$), 137.1 (2C(Ar)), 143.4 (2C(Ar)), 148.3 (2C, $\text{C}_{3,3}'(\text{biPh})$). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 707.1448. $\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Вычислено, 707.1484.

2,2'-[11,14,17-Триокса-7,21-диазатрицикло[20.3.1.12,6]гептакоза-1(26),2(27),3,5,22,24-гексаен-7,21-диилди(метилен)]бис{N-[(2S)-тетрагидрофуран-2-илметил]анилин} (43).

Получен по методу А с использованием 127 мг (0.18 ммоль) соединения **42**, 12,3 мг (12 мол%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 10 мг (13,5 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 56 мг (0.54 ммоль) амина **2** и 132 мг (0.18 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 – 50:1. С элюентом $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 100:1 выделено 72 мг соединения **43** (выход 52%). Тёмно-жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.64-1.73 м. (2H, CH_2), 1.82-1.93 м. (8H, CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.94-2.03 м. (2H, CH_2), 3.18 дд. (2H, $^2J = 12.1$ Гц, $^3J = 6.4$ Гц, CH_2N), 3.29 дд. (2H, $^2J = 12.1$ Гц, $^3J = 4.3$ Гц, CH_2N), 3.43-3.61 м. (16H, CH_2N , CH_2O), 3.71 дт. (2H, $^2J = 8.3$ Гц, $^3J = 6.9$ Гц, CH_2O), 3.74 дт. (2H, $^2J = 8.3$ Гц, $^3J = 6.7$ Гц, CH_2O), 4.14 квд. (2H, $^3J = 6.7$ Гц, $^3J = 4.3$ Гц, CHO), 4.36 д. (2H, $^2J = 14.2$ Гц, PhCH_2N), 4.43 д. (2H, $^2J = 14.2$ Гц, PhCH_2N), 6.69-6.73 м. (4H, H_3 , $\text{H}_5(\text{Bn})$), 6.86 уш.д. (2H, $^3J_{\text{obs}} = 7.3$ Гц, $\text{H}_{4,4}'(\text{biPh})$), 7.01 уш.д. (2H, $^3J_{\text{obs}} = 7.4$ Гц, $\text{H}_{6,6}'(\text{biPh})$), 7.12 уш.д. (2H, $^3J_{\text{obs}} = 6.8$ Гц, $\text{H}_6(\text{Bn})$), 7.19-7.23 м. (2H, $\text{H}_4(\text{Bn})$), 7.22 уш.с. (2H, $\text{H}_{2,2}'(\text{biPh})$), 7.27 т. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, $\text{H}_{5,5}'(\text{biPh})$), 2NH протона однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 25.7 (2C, CH_2), 26.7 (2C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.9 (2C, CH_2), 47.3 уш. (2C, CH_2N), 47.6 (2C, CH_2N), 52.4 уш. (2C, PhCH_2N), 68.0 (2C, CH_2O), 68.9 (2C, CH_2O), 70.2 (2C, CH_2O), 70.6 (2C, CH_2O), 77.3 (2C, CHO), 110.3 (2CH(Ph)), 114.0 уш. (2CH(Ph)), 114.1 (2CH(Ph)), 116.8 (2CH(Ph)), 117.4 уш. (2CH(Ph)), 112.7 (2C, $\text{C}_1(\text{Bn})$), 128.3 (2CH(Ph)), 128.4 (2C, $\text{C}_{1,1}'(\text{biPh})$), 128.7 уш. (2CH(Ph)), 129.2 (2CH(Ph)), 143.1 (2C, $\text{C}_2(\text{Bu})$), 147.0 (2C, $\text{C}_{3,3}'(\text{biPh})$). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 749.4613. $\text{C}_{46}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{O}_5$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Вычислено, 749.4642.

1,1-Нафталин-2,7-диилпиперазин (44). Получен по методу А с использованием 429 мг (1.5 ммоль) 2,7-диброминафталина, 69 мг (8 мол%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 84 мг (9 мол%) VINAP, 15 мл диоксана, 516 мг (6 ммоль) пиперазина и 432 мг (4.5 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время

кипячения составило 12 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 – MeOH 20:1 – 3:1, CH_2Cl_2 – MeOH – NH_3 100:20:1 – 100:20:5. С элюентом CH_2Cl_2 – MeOH – NH_3 100:20:3 выделено 382 мг соединения **44** (выход 43%). Бежевое кристаллическое вещество. $T_{\text{пл.}} = 138\text{-}139^\circ\text{C}$ (разл.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 2.16 уш. с. (2H, NH), 3.00-3.05 м. (4H, CH_2N), 3.15-3.20 м. (4H, CH_2N), 6.98 уш. с. (2H, H1, H8(Np)), 7.04 д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, H3, H6(Np)), 7.58 д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, H4, H5(Np)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 45.9 (4 CH_2N), 50.6 (4 CH_2N), 109.4 (2CH(Np)), 116.8 (2CH(Np)), 123.4 (1C(Np)), 128.0 (2CH(Np)), 135.6 (1C(Np)), 149.9 (2NC(Np)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 297.2059. $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_4$ (M+H)⁺. Вычислено, 297.2079.

1,1-Нафталин-2,7-диилбис[4-(3-бромбензил)пиперазин] (45). Получен по методу *Б* с использованием 280 мг (0.95 ммоль) соединения **44**, 9 мл дихлорметана, 3 мл метанола, 473 мг (1.89 ммоль) 3-бромбензилбромида, 653 мг (4.73 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 – MeOH 200:1 – 100:1. С элюентом CH_2Cl_2 – MeOH 200:1 выделено 120 мг соединения **43** (выход 20%). Бежевое кристаллическое вещество. $T_{\text{пл.}} = 305\text{-}310^\circ\text{C}$ (разл.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 2.62-2.67 м. (4H, CH_2N), 3.28-3.33 м. (4H, CH_2N), 3.56 с. (4H, PhCH_2N), 7.01 д. (2H, $^4J = 2.2$ Гц, H1, H8(Np)), 7.08 д. д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, $^4J = 2.2$ Гц, H3, H6(Np)), 7.21 т. (2H, $^3J = 7.8$ Гц, H5(Ph)), 7.31 т. (2H, $^3J = 7.6$ Гц, H(Ph)), 7.42 д. д. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, $^4J = 1.0$ Гц, H(Ph)), 7.56 уш. с. (2H, H2(Ph)), 7.60 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H4, H5(Np)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 49.4 (4 CH_2N), 53.0 (4 CH_2N), 62.3 (2PhCN₂N), 109.5 (2CH(Np)), 116.7 (2CH(Np)), 122.4 (2CBr), 123.4 (1C(Np)), 127.7 (2CH(Ar)), 128.2 (2CH(Ar)), 128.0 (2CH(Np)), 129.8 (2CH(Ar)), 130.2 (2CH(Ar)), 132.0 (2CH(Ar)), 135.7 (1C(Np)), 140.4 (2C(Ph)), 149.5 (2NC(Np)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 633.1177. $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{Br}_2\text{N}_4$ (M+H)⁺. Вычислено, 633.1228.

3,3'-[Нафталин-2,7-диилбис(пиперазин-4,1-диилметилден)]бис{N-[(2S)-тетрагидрофуран-2-илметил]анилин} (46). Получен по методу *А* с использованием 120 мг (0.19 ммоль) соединения **45**, 9 мг (8 мол%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 7 мг (9 мол%) DavePhos, 1 мл диоксана, 38 мг (0.38 ммоль) амина **2** и 55 мг (0.57 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 12 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH_2Cl_2 – MeOH 50:1 выделено 61 мг соединения **46** (выход 47%). Светло-коричневое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.67 д. д. т. (2H, $^2J = 12.0$ Гц, $^3J = 8.7$ Гц, $^3J = 7.0$ Гц, CH_2), 1.88-1.97 м. (4H, CH_2), 2.00-2.08 м. (2H, CH_2), 2.70. уш. с. (8H, CH_2N), 3.10 д. д. (2H, $^2J = 12.3$ Гц, $^3J = 7.6$ Гц, CH_2N), 3.30 д. д. (2H, $^2J = 12.3$ Гц, $^3J = 3.7$ Гц,

CH₂N), 3.30-3.35 уш. м. (8H, CH₂N), 3.56 уш. с. (4H, PhCH₂N), 3.79 д. т. (2H, ²J = 8.3 Гц, ³J = 6.8 Гц, CH₂O), 3.89 д. т. (2H, ²J = 8.3 Гц, ³J = 6.8 Гц, CH₂O), 4.05 уш. с. (2H, NH), 4.14 кв. д. (2H, ³J = 7.1 Гц, ³J = 3.7 Гц, CHO), 6.57 д. д. (2H, ³J = 7.1 Гц, ⁴J = 2.0 Гц, H(Ph)), 6.71 д. (2H, ³J = 7.3 Гц, H(Ph)), 6.72 уш. с. (2H, H(Ph)), 6.99 д. (2H, ⁴J = 2.1 Гц, H1, H8(Np)), 7.05 д. д. (2H, ³J = 8.9 Гц, ⁴J = 2.1 Гц, H3, H6(Np)), 7.14 т. (2H, ³J_{obs} = 7.8 Гц, H5(Ph)), 7.58 д. (2H, ³J = 8.9 Гц, H4, H5(Np)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.8 (2CH₂), 29.1 (2CH₂), 48.2 (2CH₂N), 49.2 уш. (4CH₂N), 53.0 (4CH₂N), 63.1 (2PhCH₂N), 68.0 (2CH₂O), 77.5 (2CHO), 109.6 (2CH(Ar)), 112.0 (2CH(Ar)), 114.0 (2CH(Ar)), 116.8 (2CH(Ar)), 118.6 (2CH(Ar)), 123.5 (1C(Np)), 128.2 (2CH(Ar)), 129.1 (2CH(Ar)), 135.7 (1C(Np)), 138.2 (2C(Ph)), 148.6 (2NC(Ar)), 149.5 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 675.4354. C₄₂H₅₅N₆O₂ (M+H)⁺. Вычислено, 675.4387.

(1*S*,1*S'*)-3,3'-[2,7-(эпиминопропанооксиэтаноксиэтаноксипропаноимино)нафталин-9,23-диил]бис(1-фенилпропан-1-ол) (50). Получен по методу *B* с использованием 35 мг (0.1 ммоль) соединения **47**, 1 мл ацетонитрила, 34 мг (0.2 ммоль) (*S*)-3-хлоро-1-фенилпропан-1-ола **49**, 33 мг (0.2 ммоль) иодида калия, 55 мг (0.4 ммоль) карбоната калия. Время кипячения составило 8 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 20:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 50:1 выделено 12 мг соединения **50** (выход 20%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 1.87-1.95 м. (4H, CH₂), 2.03 кв. (4H, ³J = 6.8 Гц, CH₂), 2.39 уш. с. (2H, OH), 3.45-3.57 м. (12H, CH₂N, CH₂O), 3.62-3.65 м. (4H, CH₂O), 3.84-3.87 м. (4H, CH₂O), 4.82 т. (2H, ³J = 6.8 Гц, CHO), 6.79 д. д. (2H, ³J = 9.0 Гц, ⁴J = 1.5 Гц, H3, H6 (Np)), 6.95 уш. с. (2H, H1, H8(Np)), 7.26-7.30 м. (2H, H(Ph)), 7.33-7.37 м. (8H, H(Ph)), 7.47 д. (2H, ³J = 9.0 Гц, H4, H5(Np)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 26.8 (2CH₂), 36.9 (2CH₂), 48.0 (2CH₂N), 48.1 (2CH₂N), 68.7 (2CH₂O), 71.0 (2CH₂O), 71.4 (2CH₂O), 72.9 (2CHO), 105.4 (2CH(Np)), 112.1 (2CH(Np)), 120.1 (1C(Np)), 125.7 (4CH(Ph)), 127.6 (2CH(Ar)), 128.3 (2CH(Ar)), 128.5 (4CH(Ph)), 136.9 (1C(Np)), 144.6 (2C(Ph)), 146.5 (2NC(Np)). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 613.3689. C₃₈H₄₉N₂O₅ (M+H)⁺. Вычислено, 613.3641.

3,3'-[2,7-(Эпиминопропанооксиэтаноксиэтаноксипропаноимино)нафталин-9,23-диилди(метилен)]бис{*N*-[(1*S*,2*S*)-2-феноксциклопентил]анилин} (52). Получен по методу *A* с использованием 102 мг (0.15 ммоль) соединения **51**, 14,0 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 10 мг (17,0 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 96 мг (0.5 ммоль) амина **11** и 43,2 мг (0.15 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 36 мг соединения **52** (выход 27%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 1.37-1.49 м. (2H, CH₂), 1.60-1.92 м. (8H, CH₂), 2.00 уш.

с. (4H, CH₂CH₂CH₂), 2.16-2.25 м. (2H, CH₂), 3.56 уш. т. (4H, ³J_{obs} = 4.8 Гц, CH₂N), 3.64-3.71 уш. м. (8H, CH₂O), 3.74 уш. с. (2H, CHN), 3.78-3.82 уш.м. (2H, CHO), 3.89 уш.с. (4H, CH₂O), 4.47 д. (2H, ²J = 11.9 Гц, PhCH₂O), 4.54 д. (2H, ²J = 11.9 Гц, PhCH₂O), 4.56 уш.с. (4H, PhCH₂N), 6.53 уш.д. (2H, ³J_{obs} = 6.2 Гц, H(Ph)), 6.54 уш. с. (2H, H₂(Ph)), 6.60 уш.д. (2H, ³J_{obs} = 7.3 Гц, H(Ph)), 6.70 уш.с. (2H, H₃,H₆(Np)), 7.10 уш.с. (2H, H₁,H₈(Np)), 7.11 т. (2H, ³J = 7.9 Гц, H₅(Ph)), 7.26-7.34 м. (10H, Bn)), 7.41 д. (2H, ³J = 9.0 Гц, H₄,H₅(Np)), 2NH протона однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 21.8 (2C, CH₂), 26.7 уш. (2C, CH₂CH₂CH₂), 30.0 (2C, CH₂), 31.6 (2C, CH₂), 48.1 уш. (2C, CH₂N), 53.6 уш. (2C, PhCH₂N), 60.0 (2C, PhCH₂O), 68.6 (2C, CH₂O), 70.9 (2C, CH₂O), 71.0 (2C, CHN), 71.4 (2C, CH₂O), 85.0 (2C, CHO), 103.4 уш. (2C, C₃,6(Np)), 111.2 уш. (4C, CH(Ph), C₃,6(Np)), 111.8 уш. (2C, CH(Ph)), 115.4 уш. (2C, CH(Ph)), 116.3 (1C, C_{4a}(Np)), 127.5 (2C, C₄(BnO)), 127.6 (4C, CH(BnO)), 128.3 (6C, CH(BnO), C₄,5(Np)), 129.4 (2C, C₅(Ph)), 131.2 (1C, C_{8a}(Np)), 138.6 (2C, C₁(BnO)), 140.6 уш. (2C, C₁(Ph)), 147.1 уш. (2C, C₂,7(Np)), 147.8 (2C, C₃(Ph)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 903.5380. C₅₈H₇₁N₄O₅ (M+H)⁺. Вычислено, 903.5425.

3,3'-[2,7-(Эпиминопропанооксиэтаноксиэтаноксипропаноимино)нафталин-9,23-

диилди(метилен)]бис{N-[(2S)-тетрагидрофуран-2-илметил]анилин} (**53**). Получен по методу А с использованием 102 мг (0.15 ммоль) соединения **51**, 14,0 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 10 мг (17 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 51 мг (0.5 ммоль) амина **2** и 43,2 мг (0.15 ммоль) трет-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 100:1 выделено 16 мг соединения **53** (выход 15%). Тёмно-жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH}, Гц): 1.59 уш.с. (2H, CH₂), 1.88 квинтет (4H, ³J = 6.7 Гц, CH₂CH₂CH₂), 1.91-2.02 м. (6H, CH₂), 3.02 уш. с. (2H, CH₂N), 3.15-3.23 уш.м. (2H, CH₂N), 3.55 уш. с. (4H, CH₂N), 3.65 уш. с. (8H, CH₂O), 3.75 кв. (2H, ³J_{obs} = 7.3 Гц, CH₂O), 3.85 кв. (2H, ³J_{obs} = 6.8 Гц, CH₂O), 3.86 уш. с. (4H, CH₂O), 4.05 уш. с. (2H, CHO), 4.55 с. (4H, PhCH₂N), 6.50 д. (2H, ³J = 8.1 Гц, H(Ph)), 6.51 уш. с. (2H, H(Ph)), 6.57 уш.д. (2H, ³J_{obs} = 7.7 Гц, H(Ph)), 6.69 уш.д. (2H, H₃,H₆(Np)), 7.09 уш.т. (2H, ³J_{obs} = 6.2 Гц, H₅(Ph)), 7.10 уш.с.. (2H, H₁, H₈(Np)), 7.40 уш.с.. (2H, H₄, H₅(Np)), 2NH протона однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.7 (2CH₂), 26.7 уш. (2C, CH₂CH₂CH₂), 29.0 (2CH₂), 48.0 (2CH₂N), 48.2 уш. (2CH₂N), 53.7 уш. (2C, PhCH₂N), 68.0 (2CH₂O), 68.9 (2CH₂O), 71.0 (2CH₂O), 71.5 (2CH₂O), 77.5 (2CHO), 103.4 уш. (2C, C₃,6(Np)), 111.0 (2C, CH(Ph)), 111.1 (2C, CH(Ph)), 111.7 уш. (2C, C₁,8(Np)), 115.6 (2C, CH(Ph)), 128.3 уш. (2C, C₄,5(Np)), 129.4 (2C, C₅(Ph)), 140.7 уш. (2C, C₁(Ph)), 147.1 уш. (2C, C₂,7(Np)),

148.6 (2С, С3(Ph)), два четвертичных атома углерода С4а и С8а однозначно не отнесены. Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 723.4441. $C_{44}H_{59}N_4O_5$ (M+H)⁺. Вычислено, 723.4486.

4.2. Синтез производных (S)-2,2'-диамино-1,1'-бинафтила, не содержащих макроциклических структурных фрагментов

***N,N'*-бис(3-[(2*S*)-тетрагидрофуран-2-илметил]амино}фенил)-(S)-1,1'-бинафталин-2,2'-диамин (S,S,S-57).** Получен по методу А с использованием 594 мг (1 ммоль) соединения **56**, 46 мг (8 мол%) Pd(dba)₂, 56 мг (9 мол%) BINAP, 10 мл диоксана, 223 мг (2.2 ммоль) (S)-тетрагидрофуруриламина **2** и 288 мг (3 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 100:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 100:1 выделено 688 мг соединения **57** (выход 90%). Бежевое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 92-96^{\circ}C$. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 1.60 д. кв. (2H, ² $J = 12.2$ Гц, ³ $J = 7.3$ Гц, CH₂), 1.85-2.04 м. (6H, CH₂), 2.99 д. д. (2H, ² $J = 12.4$ Гц, ³ $J = 8.2$ Гц, CH₂N), 3.14 д. д. (2H, ² $J = 12.4$ Гц, ³ $J = 3.7$ Гц, CH₂N), 3.77 т. д. (2H, ² $J = 7.5$ Гц, ³ $J = 7.5$ Гц, 2H, ³ $J = 7.0$ Гц, CH₂O), 3.87 кв. (2H, $J_{набл} = 7.3$ Гц, CH₂O), 4.08 кв. д. (2H, ³ $J = 7.0$ Гц, ³ $J = 3.7$ Гц, CHO), 5.53 с. (2H, NH), 6.24-6.33 уш. м. (4H, H(Ph)), 6.37 д. (2H, ³ $J = 8.2$ Гц, H(Ph)), 6.95 т. (2H, ³ $J = 8.2$ Гц, H5(Ph)), 7.11 (2H, 2H, ³ $J = 8.2$ Гц, H3, H3'(Np)), 7.20-7.25 м. (2H, H(Np)), 7.29-7.34 м. (2H, H(Np)), 7.70 д. (2H, ³ $J = 9.0$ Гц, H8, H8'(Np)), 7.84 д. (2H, ³ $J = 8.2$ Гц, H4, H4'(Np)), 7.87 д. (2H, ³ $J = 9.0$ Гц, H5, H5'(Np)), два NH-протона однозначно не определены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.7 (2CH₂), 29.0 (2CH₂), 48.1 (2CH₂N), 68.0 (2CH₂O), 77.4 (2CHO), 104.5 (2CH(Ph)), 107.5 (2CH(Ph)), 109.4 (2CH(Ph)), 116.2 (2C(Np)), 118.3 (2CH(Np)), 123.2 (2CH(Np)), 124.5 (2CH(Np)), 126.8 (2CH(Np)), 128.1 (2CH(Np)), 129.1 (2CH(Ph)), 129.2 (2C(Np)), 129.8 (2C(Np)), 133.9 (2C(Np)), 140.5 (2NC(Ar)), 143.5 (2NC(Ar)), 149.2 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 635.3362. $C_{42}H_{43}N_4O_2$ (M+H)⁺. Вычислено, 635.3386.

***N¹,N^{1'}*-((S)-1,1'-бинафтил-2,2'-диил)бис(*N³*-(((R)-тетрагидрофуран-2-ил)метил)бензол-1,3-диамин) (S,R,R)-57.** Получен аналогично соединению (S,S,S-57) из 137 мг (0.23 ммоль) соединения **56** и 93 мг (0.92 ммоль) (R)-тетрагидрофуруриламина **2**. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 54 мг (37%). Коричневое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 112-115^{\circ}C$ (разл.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 1.57-1.65 м. (2H, CH₂), 1.86-1.94 м. (4H, CH₂), 1.94-2.03 м. (2H, CH₂), 2.98 дд. (2H, ² $J = 12.4$ Гц, ³ $J = 7.5$ Гц, CH₂N), 3,15 дд. (2H, ² $J = 12.4$ Гц, ³ $J = 3.7$ Гц, CH₂N), 3.77 дт. (2H, ² $J = 8.0$ Гц, ³ $J = 7.0$ Гц, CH₂O), 3,86 дт. (2H, ² $J = 8.0$ Гц, ³ $J = 6.8$ Гц, CH₂O), 3.94 уш.с. (2H, NH), 4.07 кв.д. (2H, ³ $J = 7.1$ Гц, ³ $J = 3.7$ Гц, CHO), 5.56 с. (2H, NH), 6.22 т.

(2H, $^4J = 1.8$ Гц, H₂(Ph)), дд. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, $^4J = 1.8$ Гц, H(Ph)), 6,38 дд. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, $^4J = 1.8$ Гц, H(Ph)), 7.00 т. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, H5(Ph)), 7.14 д. (2H, $^3J = 8.3$ Гц, H3,3'(biNp)), 7.23 ддд. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, $^3J = 6.9$ Гц, $^4J = 1.1$ Гц, H6,6'(biNp)), 7.30 ддд. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, $^3J = 6.9$ Гц, $^4J = 1.1$ Гц, H7,7'(biNp)), 7.73 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H8,8'(biNp)), 7.86 д. (2H, $^3J = 8.3$ Гц, H4,4'(biNp)), 7.87 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H5,5'(biNp)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м.д.: 25.7 (2CH₂), 29.0 (2CH₂), 48.0 (2CH₂N), 68.0 (2CH₂O), 77.5 (2CHO), 104.5 (2CH(Ph)), 107.4 (2CH(Ph)), 109.4 (2CH(Ph)), 116.2 (2C, C1,1'(biNp)), 118.3 (2C, C3,3'(biNp)), 123.2 (2CH(Ar)), 124.5 (2CH(Ar)), 126.8 (2CH(Ar)), 128.1 (2CH(Ar)), 129.1 (2CH(Ar)), 129.3 (2C(biNp)), 129.8 (2CH(Ar)), 134.0 (2C(biNp)), 140.6 (2CN), 143.6 (2CN), 149.4 (2CN). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 635.3347. C₄₂H₄₃N₄O₂ (M+H)⁺. Вычислено, 635.3386.

(S)-N²-фенил-N^{2'}-(3-(((R)-тетрагидрофуран-2-ил)метиламино)фенил)-1,1'-бинафтил-2,2'-диамин (S,R)-57a. Получен в качестве второго продукта в синтезе соединения (S,R,R)-57. С элюентом CH₂Cl₂ выделено 13 мг (9%). Коричневое кристаллическое вещество. T_{пл.} = 85-87°C (разл.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.55-1.64 м. (1H, CH₂), 1.86-1.93 м. (2H, CH₂), 1.94-2.03 м. (1H, CH₂), 2.96 дд. (1H, $^2J = 12.3$ Гц, $^3J = 7.5$ Гц, CH₂N), 3,14 дд. (1H, $^2J = 12.3$ Гц, $^3J = 3.8$ Гц, CH₂N), 3.76 дт. (1H, $^2J = 8.1$ Гц, $^3J = 6.7$ Гц, CH₂O), 3,86 дт. (1H, $^2J = 8.1$ Гц, $^3J = 6.8$ Гц, CH₂O), 3.90 уш.с. (1H, NH), 4.06 кв.д. (1H, $^3J = 7.1$ Гц, $^3J = 3.8$ Гц, CHO), 5.52 с. (1H, NH), 5.62 с. (1H, NH), 6.19 т. (1H, $^4J = 2.0$ Гц, H2(Ph)), 6,24 дд. (1H, $^3J = 7.9$ Гц, $^4J = 2.0$ Гц, H(Ph)), 6.35 дд. (1H, $^3J = 7.8$ Гц, $^4J = 2.0$ Гц, H(Ph)), 6.92 т. (1H, $^3J = 7.8$ Гц, H5(Ph)), 6.95-7.00 м. (3H, H2,2',4(Ph)), 7.12-7.20 м. (4H, H3,3'(biNp), H3,3'(Ph)), 7.20-7.26 м. (2H, H6,6'(biNp)), 7.27-7.33 м. (2H, H7,7'(biNp)), 7.68 д. (1H, $^3J = 8.9$ Гц, H8(biNp)), 7.71 д. (1H, $^3J = 9.0$ Гц, H8'(biNp)), 7.82-7.85 м. (2H, H4,4'(biNp)), 7.87 д. (1H, $^3J = 9.0$ Гц, H5(biNp)), 7.88 д. (1H, $^3J = 8.9$ Гц, H5'(biNp)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м.д.: 25.8 (1CH₂), 29.0 (1CH₂), 48.1 (1CH₂N), 68.0 (1CH₂O), 77.5 (1CHO), 104.6 (1CH(Ph)), 107.4 (1CH(Ph)), 109.5 (1CH(Ph)), 116.1 (1C, C1(biNp)), 116.5 (1C, C1'(biNp)), 117.8 (1C, C3(biNp)), 118.3 (1C, C3'(biNp)), 119.9 (2CH(biNp)), 122.0 (1CH(biNp)), 123.3 (1CH(biNp)), 123.4 (1CH(biNp)), 124.4 (1CH(biNp)), 124.5 (1CH(biNp)), 126.9 (1CH(biNp)), 127.0 (1CH(biNp)), 128.1 (2CH(Ph')), 129.2 (3C, CH(Ph'), 1CH(biNp)), 129.3 (1CH(Ph')), 129.4 (1C(biNp)), 129.8 (1CH(biNp)), 133.9 (1C(biNp)), 134.0 (1C(biNp)), 140.3 (1C(Ar)), 140.6 (1C(Ar)), 142.5 (1C(Ar)), 142.6 (1C(Ar)), 143.5 (1NC(Ar)), 149.5 (1NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 536.2676. C₃₇H₃₄N₃O (M+H)⁺. Вычислено, 536.2702.

Ди-трет-бутил(2S, 2'S)-2,2'[(S)-1,1'-бинафталин-2,2'-диилбис(имино-3,1-фенилениминометиле)]дипирролидин-1-карбоксилат (58). Получен по методу А с использованием 594 мг (1 ммоль) соединения 56, 46 мг (8 мол%) Pd(dba)₂, 56 мг (9 мол%)

VINAP, 10 мл диоксана, 450 мг (2.2 ммоль) амина **8** и 288 мг (3 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательно элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 – 50:1. С элюентом $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 100:1 выделено 706 мг соединения **58** (выход 85%). Бежевое кристаллическое вещество. $T_{\text{пл.}} = 115-116^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , смесь ротамеров), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.46 уш. с. (18H, CH_3), 1.65-1.75 уш. м. (2H, CH_2), 1.76-1.90 уш. м. (4H, CH_2), 1.90-2.01 уш. м. (2H, CH_2), 2.91 уш. с. + (2.97-3.12) уш. м. + 3.23 уш. с. + 3.33 уш. с. + 3.45 уш. с. (8H, CH_2N), 3.99 уш. с. + 4.14 уш. с. (2H, CHN), 5.55 с. (2H, NH), 6.19 уш. с. (2H, H(Ph)), 6.27 уш. д. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.2$ Гц, H(Ph)), 6.36 уш. с. (2H, H(Ph)), 6.99 т. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H5(Ph)), 7.14 д. (2H, $^3J = 8.3$ Гц, H3, H3'(Np)), 7.13-7.18 м. (2H, H(Np)), 7.27-7.32 м. (2H, H(Np)), 7.73 д. (2H, $^3J = 8.7$ Гц, H8, H8'(Np)), 7.82-7.87 м. (4H, H4, H4', H5, H5'(Np)), два NH-протона однозначно не определены. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , смесь ротамеров), δ , м.д.: 22.8 + 23.9 (2 CH_2), 28.4 (6 CH_3), 29.3 (2 CH_2), 46.5 + 46.9 + 49.4 уш. (4 CH_2N), 55.0 + 56.4 (2 CHN), 79.6 + 79.9 (2C(*t*-Bu)), 104.1 уш. (2CH(Ph)), 106.7 уш. + 107.1 уш. (2CH(Ph)), 109.0 уш. (2CH(Ph)), 116.1 уш. с. (2C(Np)), 118.3 (2CH(Np)), 123.1 (2CH(Np)), 124.5 (2CH(Np)), 126.8 (2CH(Np)), 128.1 (2CH(Np)), 129.1 (2CH(Ph)), 129.2 (2C(Np)), 129.7 (2CH(Np)), 134.0 (2C(Np)), 140.6 уш. (2NC(Ar)), 143.5 уш. (2NC(Ar)), 149.1 уш. (2NC(Ar)), 154.7 уш. + 156.0 (2CO). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 833.4817. $\text{C}_{52}\text{H}_{61}\text{N}_6\text{O}_4$ (M+H) $^+$. Вычислено, 833.4754.

***N,N*-бис(3-{[2-метоксиэтил]амино}фенил)-(S)-1,1'-бинафталин-2,2'-диамин (60)**. Получен по методу *A* с использованием 594 мг (1 ммоль) соединения **56**, 46 мг (8 мол%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 56 мг (9 мол%) VINAP, 10 мл диоксана, 165 мг (2.2 ммоль) аминметоксиэтана и 288 мг (3 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательно элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 – 100:1. С элюентом $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 100:1 выделено 688 мг соединения **60** (выход 89%). Бежевое кристаллическое вещество. $T_{\text{пл.}} = 67-68^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 3.20 т. (4H, $^3J = 5.2$ Гц, CH_2N), 3.39 с. (6H, CH_3), 3.57 т. (4H, $^3J = 5.2$ Гц, CH_2O), 3.93 уш. с. (2H, NH), 5.63 с. (2H, NH), 6.24-6.29 м. (4H, H(Ph)), 6.43 д. д. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, $^4J = 1.0$ Гц, H(Ph)), 7.04 т. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, H5(Ph)), 7.20 д. (2H, $^3J = 8.4$ Гц, H3, H3'(Np)), 7.19-7.23 м. (2H, H(Np)), 7.32-7.36 м. (2H, H(Np)), 7.78 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H8, H8'(Np)), 7.89 д. (2H, $^3J = 8.4$ Гц, H4, H4'(Np)), 7.91 д. (2H, $^3J = 9.1$ Гц, H5, H5'(Np)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 43.3 (2 CH_2N), 58.6 (2 CH_3), 70.8 (2 CH_2O), 104.4 (2CH(Ph)), 107.3 (2CH(Ph)), 109.4 (2CH(Ph)), 116.2 (2CH(Np)), 118.3 (2CH(Np)), 123.2 (2CH(Np)), 124.4 (2CH(Np)), 126.8 (2CH(Np)), 128.0 (2CH(Np)), 129.1 (2CH(Ph)), 129.2 (2C(Np)), 129.8 (2CH(Np)), 133.9 (2C(Np)), 140.4 (2NC(Ar)), 143.5 (2NC(Ar)), 149.1 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 583.3033. $\text{C}_{38}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_2$ (M+H) $^+$. Вычислено, 583.3073.

***N,N*-бис(3-[(*1S*, *2S*)-2-(бензилокси)циклопентил]амино}фенил)-(*S*)-1,1'-бинафталин-2,2'-диамин (61).** Получен по методу *A* с использованием 119 мг (0.2 ммоль) соединения **56**, 18 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 22 мг (18 мол%) BINAP, 2 мл диоксана, 84 мг (0.44 ммоль) амина **11** и 58 мг (0.6 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательно элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 5:1. С элюентом CH₂Cl₂ выделено 129 мг соединения **61** (выход 79%). Жёлтое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 1.14 уш. с. (2H, CH₂), 1.65-1.88 м. (8H, CH₂), 2.21 секстет (2H, ³*J* = 7.0 Гц, CH₂), 3.48 уш. с. (2H, NH), 3.67-3.74 м. (2H, CH₂N), 3.75-3.80 м. (2H, CHO), 4.44 д. (2H, ²*J* = 11.7 Гц, CH₂O), 4.51 д. (2H, ²*J* = 11.7 Гц, CH₂O), 5.57 с. (2H, NH), 6.23-6.28 м. (4H, H(Ph)), 6.34 д. (2H, ³*J* = 8.6 Гц, H(Ph)), 7.19 т. (2H, ³*J* = 7.9 Гц, H(Ph)), 7.16-7.21 м. (4H, H(Ph), H(Np)), 7.22-7.28 м. (10H, H(Ph), H(Np)), 7.29-7.35 м. (2H, H(Np)), 7.76 д. (2H, ³*J* = 8.9 Гц, H(Np)), 7.86 д. (2H, ³*J* = 8.1 Гц, H(Np)), 7.88 д. (2H, ³*J* = 8.9 Гц, H(Np)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 21.8 (2CH₂), 30.0 (2CH₂), 31.7 (2CH₂), 59.9 (2CHN), 71.0 (2CH₂O), 85.0 (2CHO), 104.7 (2CH(Ph)), 107.3 (2CH(Ph)), 109.3 (2CH(Ph)), 118.4 (2CH(Np)), 119.9 (2C(Np)), 123.4 (2CH(Np)), 124.5 (2CH(Np)), 126.9 (2CH(Ph)), 127.5 (2CH(Np)), 127.6 (4CH(Ph)), 128.1 (2CH(Np)), 128.3 (4CH(Ph)), 129.2 (2CH(Ph)), 129.3 (2C(Np)), 129.8 (2CH(Np)), 134.0 (2C(Np)), 138.4 (2C(Ph)), 140.5 (2NC(Ar)), 143.5 (2NC(Ar)), 148.6 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 815.4369. C₅₆H₅₅N₄O₂ (M+H)⁺. Вычислено, 815.4325.

***N,N'*-[(*S*)-1,1'-бинафталин-2,2'-диилбис(имино-3,1-фенилен)]бис{5-(диметиламино)-*N*-[(*2S*)-тетрагидрофуран-2-илметил]нафталин-1-сульфонамид (62).** Получен по методу *B* с использованием 127 мг (0.2 ммоль) соединения **57**, 2 мл ацетонитрила, 119 мг (0.44 ммоль) дансилхлорида, 110 мг (0.8 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при комнатной температуре. После стандартной обработки реакционной смеси полученное соединение не требовало дальнейшей очистки. Выход 219 мг (98%). Жёлтое кристаллическое вещество. *T*_{пл.} = 140-142°C (разл.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{HH}, Гц): 1.61-1.70 м. (2H, CH₂), 1.75-1.92 м. (6H, CH₂), 2.88 (12H, CH₃), 3.58-3.70 м. (6H, CH₂O, CH₂N), 3.70-3.76 м. (2H, CH₂O), 3.83-3.89 м. (2H, CHO), 5.44 с. (2H, NH), 6.70 д. (2H, ³*J* = 7.5 Гц, H(Ph)), 6.72 д. (2H, ³*J* = 7.7 Гц, H(Ph)), 6.80 уш. с. (2H, H₂(Ph)), 7.01 т. (2H, ³*J* = 7.5 Гц, H(Ph)), 7.04 д. (2H, ³*J* = 8.5 Гц, H(Np)), 7.12 д. (2H, ³*J* = 7.3 Гц, H(Np)), 7.15-7.22 м. (4H, H(Np)), 7.29-7.37 м. (4H, H(Np)), 7.41 т. (2H, ³*J* = 7.8 Гц, H(Np)), 7.77 д. (2H, ³*J* = 8.9 Гц, H(biNp)), 7.85 д. (2H, ³*J* = 7.8 Гц, H(biNp)), 8.08-8.13 м. (4H, H(Dans)), 8.54 д. (2H, ³*J* = 8.5 Гц, H(Dans)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.3 (2CH₂), 29.1 (2CH₂), 45.3 (4CH₃), 54.0 (2CH₂N), 67.9 (2CH₂O), 76.4 (2CHO), 115.0 (2CH(Ar)), 116.4 (2C(Np)), 117.3 (2CH(Ar)), 119.0 (2CH(Ar)), 119.6 (2CH(Ar)), 119.9 (2CH(Ar)), 122.5 (2CH(Ar)), 123.0 (2CH(Ar)), 123.6 (2CH(Ar)), 124.2 (2CH(Ar)), 127.0 (2CH(Ar)), 127.7 (2CH(Ar)),

128.1 (2CH(Ar)), 129.3 (2C(Np)), 129.4 (2CH(Ar)), 129.5 (2CH(Ar)), 129.7 (2C(Np)), 130.1 (2C(Np)), 130.3 (2CH(Ar)), 130.7 (2CH(Ar)), 133.5 (2C(Np)), 134.1 (2C(Np)), 139.4 (2NC(Ar)), 140.0 (2NC(Ar)), 142.8 (2NC(Ar)), 151.3 (2C5(Dans)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1101.4346. $C_{66}H_{65}N_6O_6S_2$ (M+H)⁺. Вычислено, 1101.4407.

4,4'-[(S)-1,1'-бинафталин-2,2'-диилбис(имино-3,1-фенилен{[(2S)-тетрагидрофуран-2-илметил]имино}метиле)]бис(7-метокси-2H-хромен-2-он) (63). Получен по методу *B* с использованием 95 мг (0.15 ммоль) соединения **57**, 1 мл ацетонитрила, 101 мг (0.37 ммоль) 4-(бромметил)-7-метоксикумарина, 103 мг (0.75 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при 50°C. После стандартной обработки реакционной смеси полученное соединение не требовало дальнейшей очистки. Выход 149 мг (98%). Светло-коричневое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 1.48 д. кв. (2H, ² J = 11.9 Гц, ³ J = 8.2 Гц, CH₂), 1.78-1.89 м. (4H, CH₂), 1.92-2.00 м. (2H, CH₂), 3.25 д. д. (2H, ² J = 15.4 Гц, ³ J = 7.6 Гц, CH₂N), 3.56 д. д. (2H, ² J = 15.4 Гц, ³ J = 2.8 Гц, CH₂N), 3.66-3.72 м. (2H, CH₂O), 3.77-3.83 м. (2H, CH₂O), 3.82 с. (6H, CH₃O), 4.13 кв. д. (2H, ³ J = 7.3 Гц, ³ J = 2.8 Гц, CHO), 4.65 уш. с. (4H, CumCH₂N), 5.48 уш. с. (2H, NH), 6.07 с. (2H, HC=), 6.14 уш. с. (2H, H₂(Ph)), 6.20 д. (2H, ³ J = 8.2 Гц, H(Ph)), 6.32 д. (2H, ³ J = 7.9 Гц, H(Ph)), 6.77-6.81 м. (4H, H₆, H₈(Cum)), 6.96 т. (2H, ³ J = 8.1 Гц, H₅(Ph)), 7.01 д. (2H, ³ J = 8.4 Гц, H₃, H_{3'}(Np)), 7.12-7.16 м. (2H, H₆, H_{6'}(Np)), 7.21-7.25 м. (2H, H₇, H_{7'}(Np)), 7.43 д. (2H, ³ J = 8.6 Гц, H₅(Cum)), 7.57 д. (2H, H₈, H_{8'}(Np)), 7.73 д. (2H, ³ J = 9.1 Гц, H₅, H_{5'}(Np)), 7.75 д. (2H, ³ J = 8.4 Гц, H₄, H_{4'}(Np)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.4 (2CH₂), 29.1 (2CH₂), 51.3 (2CH₂N), 55.0 (2CumCH₂N), 55.6 (2CH₃O), 67.9 (2CH₂O), 77.9 (2CHO), 104.0 (2CH(Ar)), 106.3 (2CH(Ar)), 109.0 (2CH(Ar)), 109.2 (2CH(Ar)), 110.9 (2CH=), 111.4 (2C_{4'}(Cum)), 116.5 (2C(Np)), 118.5 (2CH(Ar)), 120.1 (2CH(Ar)), 123.1 (2CH(Ar)), 124.1 (2CH(Ar)), 124.2 (2CH(Ar)), 126.6 (2CH(Ar)), 128.0 (2CH(Ar)), 128.9 (2CH(Ar)), 129.1 (2C(Np)), 129.8 (2CH(Ar)), 133.7 (2C(Ar)), 140.4 (2C(Ar)), 143.7 (2NC(Ar)), 148.5 (2NC(Ar)), 151.6 (2NC(Ar)), 155.4 (2CO), 161.2 (2CO), 162.4 (2CO). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1011.4297. $C_{64}H_{59}N_4O_8$ (M+H)⁺. Вычислено, 1011.4333.

***N,N'*-бис(3-{хинолин-6-ил[(2S)-тетрагидрофуран-2-илметил]амино}фенил)-(S)-1,1'-бинафталин-2,2'-диамин (64).** Получен по методу *A* с использованием 95 мг (0.15 ммоль) соединения **57**, 14 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 11 мг (18 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, добавляли 125 мг (0.60 ммоль) 6-бромхинолина и 72 мг (0.75 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 100:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 100:1 выделено 77 мг соединения **64** (выход 58%). Тёмно-бежевое кристаллическое вещество. $T_{пл.}$ = 121-125°C (разл.). Спектр ЯМР

^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.50 д. кв. (2H, $^2J = 12.0$ Гц, $^3J = 7.7$ Гц, CH_2), 1.77-1.98 м. (6H, CH_2), 3.71 т. д. (2H, $^3J = 7.8$ Гц, $^3J = 6.3$ Гц, CH_2O), 3.79-3.87 м. (6H, CH_2N , CH_2O), 4.17 квинтет (2H, $^3J_{\text{набл}} = 6.4$ Гц, CHO), 5.59 с. (2H, NH), 6.65 д. д. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, $^4J = 1.9$ Гц, $\text{H}(\text{Ph})$), 6.73 д. д. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, $^4J = 1.9$ Гц, $\text{H}(\text{Ph})$), 6.78 т. (2H, $^4J = 1.9$ Гц, $\text{H}_2(\text{Ph})$), 7.08 д. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, $\text{H}_3(\text{Np})$), 7.09 т. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, $\text{H}_5(\text{Ph})$), 7.18 д. д. д. (2H, $^3J = 9.1$ Гц, $^3J = 6.8$ Гц, $^4J = 1.2$ Гц, $\text{H}_6(\text{Np})$), 7.23 д. (2H, $^4J = 2.6$ Гц, $\text{H}_5(\text{Quin})$), 7.25-7.31 м. (4H, $\text{H}_7(\text{Np})$, $\text{H}_3(\text{Quin})$), 7.40 д. д. (2H, $^3J = 9.3$ Гц, $^4J = 2.6$ Гц, $\text{H}_7(\text{Quin})$), 7.70 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, $\text{H}_8(\text{Np})$), 7.81 д. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, $\text{H}_4(\text{Np})$), 7.85 д. (2H, $^3J = 9.1$ Гц, $\text{H}_5(\text{Np})$), 7.91 д. (2H, $^3J = 9.3$ Гц, $\text{H}_8(\text{Quin})$), 7.95 д. (2H, $^3J = 8.4$ Гц, $\text{H}_4(\text{Quin})$), 8.69 д. д. (2H, $^3J = 3.8$ Гц, $^4J = 0.8$ Гц, $\text{H}_2(\text{Quin})$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 25.6 (2CH_2), 29.7 (2CH_2), 56.8 ($2\text{CH}_2\text{N}$), 67.9 ($2\text{CH}_2\text{O}$), 76.6 (2CHO), 112.6 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 114.2 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 114.3 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 116.7 ($2\text{C}(\text{Ar})$), 116.8 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 118.0 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 121.2 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 123.5 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 124.4 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 125.0 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 127.0 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 128.1 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 129.3 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 129.4 ($4\text{C}(\text{Ar})$), 129.5 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 130.1 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 133.8 ($2\text{C}(\text{Ar})$), 134.8 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 139.8 ($2\text{C}(\text{Ar})$), 143.7 ($2\text{C}(\text{Ar})$), 143.8 ($2\text{C}(\text{Ar})$), 146.2 ($2\text{C}(\text{Ar})$), 147.2 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 148.6 ($2\text{C}(\text{Ar})$). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 889.4157. $\text{C}_{60}\text{H}_{53}\text{N}_6\text{O}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Вычислено, 889.4230.

Ди-трет-бутил(2*S*, 2'*S*)-2,2'-{(*S*)-1,1'-бинафталин-2,2'-диилбис[имино-3,1-фенилен({5-(диметиламино)-1-нафтил}сульфонил)имино)метилен}]дипирролидин-1-карбоксилат (65).
 Получен по методу *B* с использованием 165 мг (0.2 ммоль) соединения **58**, 2 мл ацетонитрила, 119 мг (0.44 ммоль) дансилхлорида, 111 мг (0.8 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при комнатной температуре. После стандартной обработки реакционной смеси полученное соединение не требовало дальнейшей очистки. Выход 257 мг (98%). Жёлтое кристаллическое вещество. $T_{\text{пл.}} = 152\text{-}154^\circ\text{C}$ (разл.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , смесь ротамеров), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.10 + 1.32 с. (18H, CH_3C), 1.70-1.83 уш. м. (6H), 2.07 уш. с. + 2.16 уш. с. (2H, CH_2), 2.86 с. (12H, CH_3N), (3.20-3.25) м. + 3.30 уш. с. (4H, CH_2N), (3.50-3.58) м. 3.63 уш. с. + (3.65-3.79) м. (6H, CH_2N , CHN), 5.44 уш. с. + 5.46 уш. с. (2H, NH), (6.61-6.75) м. + 6.80 д. ($^3J = 7.8$ Гц) + 6.92 уш. с. (6H, $\text{H}(\text{Ph})$), 6.95-7.12 м. (6H, $\text{H}(\text{Np})$), 7.15-7.23 м. (4H, $\text{H}(\text{Np})$), 7.27-7.34 м. (4H, $\text{H}(\text{Np})$), 7.35-7.43 м. (2H, $\text{H}(\text{Np})$), 7.80-7.87 м. (4H, $\text{H}(\text{Np})$), 7.98 д. ($^3J = 8.4$ Гц) + 8.05 д. ($^3J_{\text{набл}} = 7.3$ Гц) (4H, $\text{H}(\text{Dans})$), 8.51 д. ($^3J = 8.7$ Гц) + 8.53 д. ($^3J = 8.5$ Гц) (2H, $\text{H}(\text{Dans})$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , смесь ротамеров), δ , м.д.: 22.3 + 23.3 (2CH_2), 27.4 + 28.1 + 28.3 ($2\text{CH}_2 + 6\text{CH}_3(t\text{-Bu})$), 45.3 ($4\text{CH}_3\text{N}$), 46.3 + 46.9 ($2\text{CH}_2\text{N}$), 50.2 + 51.3 ($2\text{CH}_2\text{N}$), 55.2 (2CHN), 78.9 + 79.2 ($2\text{C}(t\text{-Bu})$), 115.0 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 116.1 ($2\text{C}(\text{Np})$), 117.0 уш. + 117.4 уш. ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 119.0 уш. + 119.2 уш. + 119.6 + 119.8 + 120.3 уш. ($6\text{CH}(\text{Ar})$), 121.8 уш. + 122.3 уш. ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 123.0 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 123.5 уш. + 123.6 уш. ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 124.2 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 127.1 уш. ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 127.6 + 127.7 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 128.1 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 129.4 уш. ($4\text{CH}(\text{Ar})$), 129.7 ($2\text{C}(\text{Np})$), 130.1 ($2\text{C}(\text{Np})$), 130.3 + 130.4 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 130.6

(2C(Np)), 130.8 (2CH(Ar)), 133.5 (2C(Np)), 133.9 + 134.1 (2C(Np)), 139.3 + 139.4 + 139.5 + 139.7 (4NC(Ar)), 142.8 уш. (2NC(Ar)), 151.3 + 151.4 (2NC(Dans)), 154.0 + 154.2 (2CO). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1299.5712. $C_{76}H_{83}N_8O_8S_2$ (M+H)⁺. Вычислено, 1299.5775.

Ди-трет-бутил(2*S*, 2'*S*)-2,2'-[(*S*)-1,1'-бинафталин-2,2'-диилбис(имино-3,1-фенилен{[(7-метокси-2-оксо-2Н-хромен-4-ил)метил]имино}метиле)]дипирролидин-1-карбоксилат (66).

Получен по методу *B* с использованием 125 мг (0.15 ммоль) соединения **58**, 1 мл ацетонитрила, 101 мг (0.38 ммоль) 4-(бромметил)-7-метоксикумарина, 104 мг (0.75 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при 50°C. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH_2Cl_2 – MeOH 100:1 выделено 130 мг соединения **66** (выход 71%). Жёлтое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, смесь ротамеров), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 1.28 с. (9H, CH₃), 1.36 с. (9H, CH₃), 1.75-1.97 уш. м. (8H, CH₂), 3.05-3.20 м. (2H, CH₂N), 3.27 уш. с. (2H, CH₂N), 3.38 уш. с. (2H, CH₂N), 3.48-3.60 м. (2H, CH₂N), 3.83 с. (6H, CH₃O), 4.07 уш. с. + 4.14 уш. с. (2H, CHN), 4.43 уш. с. + 4.48 уш. с. (4H, PhCH₂N), 5.34 уш. с. + 5.50 уш. с. + 5.58 уш. с. (2H, NH), 6.00 с. + 6.04 с. (2H, =CH(Cum)), 6.24-6.41 м. (4H, H6(Cum) H8(Cum)), 6.73-6.84 м. (6H, H(Ph)), 6.95-7.04 м. (4H, H5(Ph) H3(Np)), 7.06-7.25 м. (4H, H6(Np) H7(Np)), 7.31-7.50 м. (4H, H(Np), H5(Cum)), 7.63-7.69 м. (2H, H(Np)), 7.73 д. (2H, ³*J* = 8.0 Гц, H(Np)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, смесь ротамеров), δ, м.д.: 22.6 + 23.5 (2CH₂), 28.3 (6CH₃), 28.6 + 28.9 (2CH₂), 46.2 + 46.7 (2CH₂N), 51.6 + 53.3 + 53.8 + 55.3 (2CH₂N, 2PhCH₂N, 2CHN), 55.6 (2CH₃O), 79.1 + 79.9 (2C(*t*-Bu)), 100.8 + 101.1 (2 =CH(Cum)), 104.0-104.5 м. (4C), 106.4 (2C), 109.4 (2C), 111.1 + 111.3 (2C), 112.0 + 112.2 (2C), 117.1 (2C), 118.7 + 119.0 (2C), 123.2 (2C), 133.8 + 124.1 + 124.3 (4C), 126.6 (2C), 128.0 (2C), 128.8 + 128.9 + 129.0 (4C), 129.3 (2C), 129.8 (2C), 133.8 (2C), 140.4 (2C), 144.0 + 144.2 (2C), 148.1 + 148.5 (2C), 150.9 + 151.1 (2C), 151.5 + 151.6 (2C), 154.4 + 155.4 (2CO(*t*-Bu)), 161.1 + 162.5 (2CO(Cum)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1209.5765. $C_{74}H_{77}N_6O_{10}$ (M+H)⁺. Вычислено, 1209.5701.

Ди-трет-бутил(2*S*, 2'*S*)-2,2'-[(*S*)-1,1'-бинафталин-2,2'-диилбис(имино-3,1-фенилен{(хинолин-6-ил)метил]имино}метиле)]дипирролидин-1-карбоксилат (67).

Получен по методу *A* с использованием 125 мг (0.15 ммоль) соединения **58**, 14 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 11 мг (18 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 125 мг (0.60 ммоль) 6-бромхинолина и 72 мг (0.75 ммоль) трет-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 – MeOH 200:1 – 100:1. С элюентом CH_2Cl_2 – MeOH 100:1 выделено 68 мг соединения **67** (выход 41%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, смесь ротамеров), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 1.38 с. (9H, CH₃), 1.45 с. (9H, CH₃), 1.66-1.95 уш. м. (8H, CH₂), 3.25 уш. с. + 3.32-3.40 уш. м. (4H, CH₂N), 3.40-3.46 уш. м. + 3.52 уш.

с. (2H, CHN), 4.02 д. ($^2J = 12.4$ Гц) + 4.13 уш. д. ($^2J = 12.4$ Гц) (2H, CH₂N), 4.21 уш. с. (2H, CH₂N), 5.53 с. + 5.65 с. + 5.67 с. (2H, NH), 6.60-6.65 м. + 6.71 д. ($^3J = 8.0$ Гц) (4H, H(Ph)), 6.67 уш. с. + 6.85 уш. с. (2H, H₂(Ph)), 7.05-7.19 м. + 7.54 уш. с. (8H, H₅(Ph), H₅(Quin), H₃(Np), H₆(Np)), 7.24-7.28 м. + 7.28-7.33 уш. м. 7.36-7.41 уш. м. (4H, H₇(Np), H₃(Quin)), 7.62-7.70 уш. м. + 7.80 д. ($^3J = 8.3$ Гц), 7.80-7.85 уш. м. (6H, H₄(Np), H₅(Np), H₈(Np)), 7.88-7.98 уш. м. + 8.06 уш. д. ($^3J_{набл} = 8.0$ Гц) (4H, H₈(Quin), H₄(Quin)), 8.69 уш. с. (2H, H₂(Quin)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, смесь ротамеров), δ, м.д.: 22.6 + 23.5 (2CH₂), 28.4 + 28.6 (6CH₃, 2CH₂), 46.4 + 46.7 (2CH₂N), 54.3 + 54.5 (2CH₂N), 55.3 (2CHN), 79.1 + 79.9 (2C(*t*-Bu)), 112.6 + 113.0 (2CH(Ar)), 114.1 + 114.4 + 114.8 (4CH(Ar)), 116.4 + 116.8 (2C(Ar), 2CH(Ar)), 118.0 + 118.3 (2CH(Ar)), 121.0 + 121.4 (2CH(Ar)), 123.6 (2CH(Ar)), 124.5 + 125.3 (4CH(Ar)), 126.9 + 127.0 (2CH(Ar)), 128.2 (2CH(Ar)), 129.4 + 129.8 (4CH(Ar), 4C(Ar)), 130.3 (2CH(Ar)), 133.8 + 134.7 (2CH(Ar)), 135.9 + 136.1 (2C(Ar)), 139.8 (2C(Ar)), 144.0 (4C(Ar)), 146.5 + 147.6 (2CH(Ar), 2C(Ar)), 149.0 (2C(Ar)), 154.4 + 154.7 (2CO). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 1087.5663. C₇₀H₇₁N₈O₄ (M+H)⁺. Вычислено, 1087.5598.

***N,N'*-[*(S)*-1,1'-бинафталин-2,2'-диилбис(имино-3,1-фенилен)]бис[5-(диметиламино)-*N*-(2-метоксиэтил)нафталин-1-сульфонамид (68)**. Получен по методу *B* с использованием 87 мг (0.15 ммоль) соединения **60**, 1 мл ацетонитрила, 101 мг (0.37 ммоль) дансилхлорида, 103 мг (0.75 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при комнатной температуре. После стандартной обработки реакционной смеси полученное соединение не требовало дальнейшей очистки. Выход 130 мг (83%). Тёмно-бежевое кристаллическое вещество. *T*_{пл.} = 120-122°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{НН}, Гц): 2.89 с. (12H, CH₃N), 3.19 с. (6H, CH₂O), 3.38 т. (4H, $^3J = 6.3$ Гц, CH₂N), 3.75 т. (4H, $^3J = 6.3$ Гц, CH₂O), 5.45 уш. с. (2H, NH), 6.87 д. д. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, $^4J = 2.0$ Гц, H(Ph)), 6.71 д. д. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, $^4J = 2.0$ Гц, H(Ph)), 6.76 т. (2H, $^4J = 2.0$ Гц, H₂(Ph)), 7.01 т. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H₅(Ph)), 7.02 д. (2H, $^3J = 8.5$ Гц, H(Np)), 7.13 д. (2H, $^3J = 7.5$ Гц, H(Np)), 7.19 д. д. д. (2H, $^3J = 8.2$ Гц, $^3J = 6.9$ Гц, $^4J = 1.2$ Гц, H(Np)), 7.20 д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, H(Np)), 7.32 д. д. д. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, $^3J = 6.9$ Гц, $^4J = 1.0$ Гц, H(Np)), 7.34 д. д. (2H, $^3J = 8.6$ Гц, $^3J = 7.6$ Гц, H(Np)), 7.42 д. д. (2H, $^3J = 8.5$ Гц, $^3J = 7.6$ Гц, H(Np)), 7.77 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H(Np)), 7.84 д. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H(Np)), 8.10 д. д. (2H, $^3J = 7.3$ Гц, $^4J = 1.0$ Гц, H(Np)), 8.15 д. (2H, $^3J = 8.7$ Гц, H(Np)), 8.55 д. (2H, $^3J = 8.4$ Гц, H(Dans)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 45.4 (4CH₃N), 49.9 (2CH₂N), 58.5 (2CH₃O), 69.9 (2CH₂O), 115.2 (2CH(Ar)), 116.5 (2C(Ar)), 117.4 (2CH(Ar)), 119.0 (2CH(Ar)), 119.7 (2CH(Ar)), 120.1 (2C(Ar)), 122.7 (2CH(Ar)), 123.1 (2CH(Ar)), 123.7 (2CH(Ar)), 124.3 (2CH(Ar)), 127.0 (2CH(Ar)), 127.7 (2CH(Ar)), 128.2 (2CH(Ar)), 129.5 (6CH(Ar)), 130.2 (2C(Ar)), 130.3 (2CH(Ar)), 130.7 (2CH(Ar)), 133.6 (2C(Ar)), 134.3 (2C(Ar)), 139.4 (2NC(Ar)), 140.0 (2NC(Ar)), 143.0 (2NC(Ar)), четыре четвертичных атома углерода однозначно не

определены. Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1049.4030. $C_{62}H_{61}N_6O_6S_2$ (M+H)⁺. Вычислено, 1049.4094.

3,3'-((S)-1,1'-бинафталин-2,2'-диилбис{имино-3,1-фенилен[(2-метоксиэтил)-имино]метилен})бис(7-метокси-2H-хромен-2-он) (69). Получен по методу *B* с использованием 87 мг (0.15 ммоль) соединения **60**, 1 мл ацетонитрила, 101 мг (0.37 ммоль) 4-(бромметил)-7-метоксикумарина, 103 мг (0.75 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при 50°C. После стандартной обработки реакционной смеси полученное соединение не требовало дальнейшей очистки. Выход 153 мг (98%). Светло-коричневое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 127-128^\circ C$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 3.28 с. (6H, CH_3O), 3.48-3.52 м. (4H, CH_2N), 3.53-3.56 м. (4H, CH_2O), 3.83 с. (6H, CH_3O), 4.56 уш. с. (4H, $CumCH_2N$), 5.47 уш. с. (2H, NH), 6.09 с. (2H, =CH), 6.11 т. (2H, $^4J = 2.0$ Гц, H2(Ph)), 6.20 д. д. (2H, $^3J = 8.2$ Гц, $^4J = 2.0$ Гц, H(Ph)), 6.34 д. д. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, $^4J = 2.0$ Гц, H(Ph)), 6.79 д. д. (2H, $^3J = 8.8$ Гц, $^4J = 2.6$ Гц, H8(Cum)), 6.82 д. (2H, $^4J = 2.6$ Гц, H6(Cum)), 6.97 т. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H5(Ph)), 7.03 д. (2H, $^3J = 8.4$ Гц, H3, H3'(Np)), 7.15 д. д. д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, $^3J = 6.9$ Гц, $^4J = 1.2$ Гц, H6, H6'(Np)), 7.24 д. д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, $^3J = 6.9$ Гц, $^4J = 1.2$ Гц, H7, H7'(Np)), 7.40 д. (2H, $^3J = 8.8$ Гц, H5(Cum)), 7.57 д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, H8, H8'(Np)), 7.74 д. (2H, $^3J = 8.4$ Гц, H4, H4'(Np)), 7.76 д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, H5, H5'(Np)). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 50.9 (2 CH_2N), 51.8 (2 CH_3O), 55.6 (2 CH_3O), 58.9 (2 $CumCH_2N$), 70.7 (2 CH_2O), 101.0 (2CH=), 103.8 (2CH(Ar)), 106.2 (2CH(Ar)), 109.0 (2CH(Ar)), 109.3 (2CH(Ar)), 111.4 (2C4'(Cum)), 112.1 (2CH(Ar)), 116.8 (2C(Np)), 118.7 (2CH(Ar)), 123.2 (2CH(Ar)), 124.1 (2CH(Ar)), 124.4 (2CH(Ar)), 126.7 (2CH(Ar)), 128.0 (2CH(Ar)), 129.0 (2CH(Ar)), 129.3 (2C(Np)), 129.9 (2CH(Ar)), 133.8 (2C(Ar)), 140.4 (2C(Ar)), 143.9 (2NC(Ar)), 148.2 (2NC(Ar)), 151.7 (2NC(Ar)), 155.5 (2CO), 161.2 (2CO), 162.5 (2CO). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 959.3957. $C_{60}H_{55}N_4O_8$ (M+H)⁺. Вычислено, 959.4020.

3,3'-((S)-1,1'-бинафталин-2,2'-диилбис{имино-3,1-фенилен[(2-метоксиэтил)имино]-метилен})бис(6,7-диметокси-2H-хромен-2-он) (70). Получен по методу *B* с использованием 87 мг (0.15 ммоль) соединения **60**, 1 мл ацетонитрила, 112 мг (0.37 ммоль) 4-(бромметил)-6,7-диметоксикумарина, 103 мг (0.75 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при 50°C. После стандартной обработки реакционной смеси полученное соединение не требовало дальнейшей очистки. Выход 153 мг (98%). Светло-коричневое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 132-133^\circ C$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 3.29 с. (6H, CH_3O), 3.48-3.52 м. (4H, CH_2N), 3.53-3.57 м. (4H, CH_2O), 3.80 с. (6H, CH_3O), 3.87 с. (6H, CH_2O), 4.59 уш. с. (4H, $CumCH_2N$), 5.59 уш. с. (2H, NH), 6.10 с. (2H, =CH), 6.16 т. (2H, $^4J = 2.1$ Гц, H2(Ph)), 6.20 д. д. (2H, $^3J = 8.2$ Гц, $^4J = 2.1$ Гц, H(Ph)), 6.38 д. д. (2H, $^3J = 7.8$ Гц, $^4J = 2.1$ Гц, H(Ph)), 6.77 с. (2H,

H(Cum)), 6.82 с. (2H, H(Cum)), 6.96 т. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H5(Ph)), 7.02 д. (2H, $^3J = 8.4$ Гц, H3, H3'(Np)), 7.12 д. д. д. (2H, $^3J = 8.8$ Гц, $^3J = 6.8$ Гц, $^4J = 1.1$ Гц, H6, H6'(Np)), 7.20 д. д. д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, $^3J = 6.8$ Гц, $^4J = 1.0$ Гц, H7, H7'(Np)), 7.60 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H8, H8'(Np)), 7.73 д. (4H, $^3J_{набл} = 8.8$ Гц, H4, H4', H5, H5'(Np)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 50.7 (2CH₂N), 51.9 (2CH₃O), 56.1 (2CH₃O), 56.2 (2CH₃O), 58.9 (2CumCH₂N), 70.7 (2CH₂O), 100.0 (2CH=), 103.8 (2CH(Ar)), 103.9 (2CH(Ar)), 106.1 (2CH(Ar)), 108.7 (2CH(Ar)), 109.6 (2CH(Ar)), 110.2 (2C4'(Cum)), 116.7 (2C(Np)), 118.5 (2CH(Ar)), 123.1 (2CH(Ar)), 124.3 (2CH(Ar)), 126.6 (2CH(Ar)), 127.9 (2CH(Ar)), 128.9 (2CH(Ar)), 129.2 (2C(Np)), 129.8 (2CH(Ar)), 133.8 (2C(Ar)), 140.2 (2C(Ar)), 143.8 (2NC(Ar)), 145.9 (2NC(Ar)), 148.3 (2NC(Ar)), 149.5 (2CO), 151.4 (2CO), 152.5 (2CO), 161.3 (2CO). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1019.4285. C₆₂H₅₉N₄O₁₀ (M+H)⁺. Вычислено, 1019.4231.

***N,N'*-бис{3-[(2-метоксиэтил)(хинолин-6-ил)амино]фенил}-(*S*)-1,1'-бинафталин-2,2'-амин (71)**. Получен по методу *A* с использованием 90 мг (0.16 ммоль) соединения **60**, 15 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 11 мг (18 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 129 мг (0.62 ммоль) 6-бромхинолина и 74 мг (0.77 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 100:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 91 мг соединения **71** (выход 71%). Жёлтое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 106-108^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 3.30 с. (6H, CH₃), 3.56 т. (4H, $^3J = 6.1$ Гц, CH₂N), 3.92 т. (4H, $^3J = 6.1$ Гц, CH₂O), 5.60 с. (2H, NH), 6.65 д. д. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, $^4J = 1.9$ Гц, H(Ph)), 6.70 д. д. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, $^4J = 1.9$ Гц, H(Ph)), 6.76 т. (2H, $^4J = 1.9$ Гц, H2(Ph)), 7.08 д. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H3(Np)), 7.10 т. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, H5(Ph)), 7.16-7.20 м. (2H, H6(Np)), 7.18 д. (2H, $^4J = 2.6$ Гц, H5(Quin)), 7.25-7.30 м. (4H, H7(Np), H3(Quin)), 7.37 д. д. (2H, $^3J = 9.3$ Гц, $^4J = 2.6$ Гц, H7(Quin)), 7.70 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H8(Np)), 7.81 д. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H4(Np)), 7.85 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H5(Np)), 7.90 д. (2H, $^3J = 9.3$ Гц, H8(Quin)), 7.94 д. (2H, $^3J = 8.3$ Гц, H4(Quin)), 8.69 д. д. (2H, $^3J = 4.1$ Гц, $^4J = 0.9$ Гц, H2(Quin)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 51.8 (2CH₂N), 59.0 (2CH₂O), 69.4 (2CH₂O), 112.3 (2CH(Ar)), 114.0 (2CH(Ar)), 114.2 (2CH(Ar)), 116.6 (2CH(Ar)), 116.8 (2C(Ar)), 118.1 (2CH(Ar)), 121.2 (2CH(Ar)), 123.6 (2CH(Ar)), 124.4 (2CH(Ar)), 124.8 (2CH(Ar)), 127.0 (2CH(Ar)), 128.1 (2CH(Ar)), 129.3 (2CH(Ar)), 129.5 (4C(Ar)), 129.6 (2CH(Ar)), 130.1 (2CH(Ar)), 133.8 (2C(Ar)), 134.7 (2CH(Ar)), 139.8 (2C(Ar)), 143.7 (2C(Ar)), 143.9 (2C(Ar)), 145.8 (2C(Ar)), 147.3 (2CH(Ar)), 148.1 (2C(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 837.3882. C₅₆H₄₉N₆O₂ (M+H)⁺. Вычислено, 837.3917.

***N,N'*-бис{3-[(2-метоксиэтил)(хинолин-3-ил)амино]фенил}-(*S*)-1,1'-бинафталин-2,2'-амин (73)**. Получен по методу *A* с использованием 78 мг (0.13 ммоль) соединения **60**, 12 мг (16 мол%)

$\text{Pd}(\text{dba})_2$, 9 мг (18 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 112 мг (0.53 ммоль) 3-бромхинолина и 64 мг (0.67 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 250:1 – 100:1. С элюентом $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 250:1 выделено 44 мг соединения **73** (выход 39%). Тёмно-жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 3.28 с. (6H, CH_3), 3.54 т. (4H, $^3J = 5.7$ Гц, CH_2O), 3.90 т. (4H, $^3J = 5.7$ Гц, CH_2N), 5.56 с. (2H, NH), 6.64 д. (2H, $^3J = 8.7$ Гц, H(Ph)), 6.66-6.70 м. (4H, H(Ph)), 7.08 д. (2H, $^3J = 8.3$ Гц, H3(Np)), 7.09 т. (2H, $^3J = 8.4$ Гц, H5(Ph)), 7.17-7.21 м. (2H, H6(Np)), 7.27-7.31 м. (2H, H7(Np)), 7.47-7.56 м. (4H, H6(Quin), H7(Quin)), 7.63-7.67 м. (4H, H4(Quin), H5(Quin)), 7.70 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H8(Np)), 7.82 д. (2H, $^3J = 8.3$ Гц, H4(Np)), 7.88 д. (2H, $^3J = 8.8$ Гц, H5(Np)), 8.10 уш. д. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.6$ Гц, H8(Quin)), 8.64 уш. д. (2H, $^4J = 2.6$ Гц, H2(Quin)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 51.9 (2 CH_2N), 59.1 (2 CH_3O), 69.5 (2 CH_2O), 113.4 (2CH(Ph)), 114.5 (2CH(Ph)), 116.0 (2CH(Ph)), 117.2 (2C(Ar)), 118.3 (2CH(Ar)), 122.0 (2CH(Ar)), 123.7 (2CH(Ar)), 124.5 (2CH(Ar)), 126.6 (2CH(Ar)), 127.1 (2CH(Ar)), 127.4 (2CH(Ar)), 127.5 (2CH(Ar)), 128.2 (2CH(Ar)), 129.0 (2CH(Ar)), 129.5 (2CH(Ar)), 129.6 (2CH(Ar)), 130.5 (2CH(Ar)), 133.8 (2CH(Ar)), 139.7 (4C(Ar)), 141.6 (4C(Ar)), 144.3 (2CH(Ar)), 147.2 (4C(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 837.3855. $\text{C}_{56}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{O}_2$ (M+H) $^+$. Вычислено, 837.3917.

(S)-N,N'-(1,1'-бинафтил-2,2'-диил)бис(5-(диметиламино)нафталин-1-сульфонамид) (74).

Получен по методу *B* с использованием 57 мг (0.2 ммоль) соединения **55**, 2 мл ацетонитрила, 119 мг (0.44 ммоль) дансилхлорида, 110 мг (0.8 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 250:1 – 100:1. С элюентом CH_2Cl_2 выделено 65 мг соединения **74** (выход 44%). Светло-коричневое маслообразное вещество.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 2.84 с. (12H, CH_3), 6.13 д. (2H, $^3J = 8.4$ Гц, H6(Dans)), 6.43 с. (2H, NH), 6.62 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.6$ Гц, H7(Dans)), 6.98-7.01 м. (4H, H(Np)), 7.15 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.5$ Гц, H3(Dans)), 7.38-7.42 м. (2H, H(Np)), 7.43-7.46 м. (2H, H(Np)), 7.66 д. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H(Np)), 7.82 д. (2H, $^3J = 9.1$ Гц, H8,8'(biNp)), 7.89 д. (2H, $^3J = 9.1$ Гц, H5,5'(biNp)), 8.20 д. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 6.5$ Гц, H(Np)), 8.41 д. (2H, $^3J = 8.5$ Гц, H4(Dans)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 45.4 (4 CH_3), 115.3 (2CH), 117.7 (2CH), 119.1 (2C), 119.2 (2CH), 122.8 (2CH), 124.3 (2CH), 125.4 (2CH), 127.0 (2CH), 127.6 (2CH), 128.5 (2CH), 129.1 (2C), 129.5 (2CH), 129.6 (2C), 130.5 (2CH), 130.6 (2C), 131.1 (2CH), 132.3 (2C), 134.1 (2C), 134.4 (2C), 151.7 (2C5(Dans)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 750.2289. $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (M) $^+$. Вычислено, 750.2335.

(S)-N²,N^{2'}-ди(антрацен-1-ил)-1,1'-бинафтил-2,2'-диамин (76). Получен по методу *A* с использованием 57 мг (0.2 ммоль) соединения **55**, 18 мг (16 мол%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 22 мг (18 мол%)

VINAP, 2 мл диоксана, 107 мг (0.5 ммоль) 1-хлорантрацена и 58 мг (0.6 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 12 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов петролейный эфир - CH₂Cl₂ 10:1, петролейный эфир - CH₂Cl₂ 4:1, петролейный эфир - CH₂Cl₂ 2:1, петролейный эфир - CH₂Cl₂ 1:1. С элюентом петролейный эфир - CH₂Cl₂ 10:1 выделено 40 мг соединения **76** (выход 31%). Тёмно-жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{НН}, Гц): 6.27 с. (2H, NH), 7.27 д. (2H, ³*J* = 7.8 Гц, H3,3'(biNp) или H2,2'(Anthr)), 7.31 д. (2H, ³*J* = 8.0 Гц, H2,2'(Anthr) или H3,3'(biNp)), 7.36-7.49 м. (10H, H(Ar)), 7.54 д. (2H, ³*J* = 7.9 Гц, H(Ar)), 7.60 д. (2H, ³*J* = 8.9 Гц, H(Ar)), 7.69 д. (2H, ³*J* = 8.4 Гц, H(Ar)), 7.85-7.90 м. (4H, H(Ar)), 7.91 д. (2H, ³*J* = 7.8 Гц, H(Ar)), 8.15 с. (2H, H10,10'(Anthr)), 8.31 с. (2H, H9,9'(Anthr)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 114.9 (2C, C1,1'(biNp)), 116.9 (2CH(Ar)), 117.2 (2CH(Ar)), 120.7 (2CH(Ar)), 123.3 (2CH(Ar)), 124.2 (2CH(Ar)), 124.4 (2CH(Ar)), 125.1 (2CH(Ar)), 125.2 (2CH(Ar)), 125.6 (2CH(Ar)), 126.6 (2CH(Ar)), 127.3 (2CH(Ar)), 127.6 (2CH(Ar)), 127.7 (2C(Ar)), 128.5 (2CH(Ar)), 128.6 (2CH(Ar)), 129.2 (2C(Ar)), 129.8 (2CH(Ar)), 131.3 (2C(Ar)), 131.7 (2C(Ar)), 132.6 (2C(Ar)), 134.0 (2C(Ar)), 137.7 (2C, C1,1'(Anthr)), 142.1 (2C, C2,2'(biNp)). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 636.2530. C₄₈H₃₂N₂ (M)⁺. Вычислено, 636.2566.

(*S*)-*N*²,*N*^{2'}-ди(антрацен-9-ил)-1,1'-бинафтил-2,2'-диамин (**78**). Получен по методу *A* с использованием 57 мг (0.2 ммоль) соединения **55**, 18 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 22 мг (18 мол%) VINAP, 2 мл диоксана, 128.5 мг (0.5 ммоль) 9-бромантрацена и 58 мг (0.6 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 12 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов петролейный эфир - CH₂Cl₂ 10:1, петролейный эфир - CH₂Cl₂ 4:1, петролейный эфир - CH₂Cl₂ 2:1, петролейный эфир - CH₂Cl₂ 1:1, петролейный эфир - CH₂Cl₂ 1:2. С элюентом петролейный эфир - CH₂Cl₂ 10:1 выделено 13 мг соединения **78** (выход 10%). Ярко-жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{НН}, Гц): 6.36 с. (2H, NH), 6.67 д. (2H, ³*J* = 9.0 Гц, H3,3'(biNp)), 7.21 уш.с. (4H, H(Anthr)), 7.35 т. (2H, ³*J*_{набл} = 7.5 Гц, H6,6'(biNp)), 7.40 уш.т. (4H, ³*J*_{набл} = 7.3 Гц, H(Anthr)), 7.51 д. (2H, ³*J*_{набл} = 7.6 Гц, H7,7'(biNp)), 7.65 д. (2H, ³*J* = 9.0 Гц, H8,8'(biNp)), 7.69 д. (2H, ³*J* = 8.5 Гц, H5,5'(biNp)), 7.81 д. (2H, ³*J* = 8.5 Гц, H4,4'(biNp)), 7.99 уш.д. (2H, ³*J*_{набл} = 8.1 Гц, H(Anthr)), 8.00 уш.с. (4H, H(Anthr)), 8.37 с. (2H, H10,10'(Anthr)), 8.53 уш.с. (2H, H(Anthr)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 112.0 (2C, C1,1'(biNp)), 115.5 (2CH(Ar)), 122.7 (2CH(Ar)), 123.6 уш.с. (2CH(Anthr)), 124.2 (2CH(Ar)), 124.4 уш. (2CH(Anthr)), 125.4 (4CH(Anthr)), 125.7 (2CH(Ar)), 126.0 уш. (4CH(Anthr)), 127.2 (2CH(Ar)), 128.0 уш. (4C(Anthr)), 128.5 (2CH(Ar)), 128.6 (4CH(Anthr)), 129.9 (2CH(Ar)), 132.0 (2C(biNp)), 132.1 уш. (4C(Anthr)), 134.0 (2C(biNp)), 144.8 (2C, C2,2'(biNp)), 2 четвертичных атома углерода C9,9'(Anthr) не определены в связи со значительным уширением сигналов антраценового фрагмента. Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 636.2517. C₄₈H₃₂N₂ (M)⁺. Вычислено, 636.2566.

(S)-10-(2'-(антрацен-9-иламино)-1,1'-бинафтил-2-илимино)антрацен-9(10H)-он (78a).

Выделен в качестве второго вещества в синтезе соединения **78**. Элюент петролейный эфир - CH_2Cl_2 1:1. Выход 7 мг (5%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 6.15 уш.с. (1H, NH), 6.52 уш.д. (1H, $^3J_{\text{набл}} = 8.4$ Гц, H(biNp)), 7.15 уш.с. (5H, H(Ar)), 7.16 д. (1H, $^3J_{\text{набл}} = 8.6$ Гц, H(biNp)), 7.36 уш.с. (4H, H(Ar)), 7.48 д. (1H, $^3J_{\text{набл}} = 9.0$ Гц, H(biNp)), 7.54 уш.с. (5H, H(Ar)), 7.65 уш.д. (1H, $^3J_{\text{набл}} = 6.7$ Гц, H(Ar)), 7.79 уш.с. (2H, H(Ar)), 7.92-8.00 уш.м. (6H, H(Ar)), 8.17 д. (2H, $^3J = 7.6$ Гц, H(Ar)), 8.29 с. (1H, H10(Arthr)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 115.3 (1C, C1(biNp)), 115.9 (1C, C3(biNp)), 119.6 уш. (1CH(Ar)), 121.7 (1C, C1'(biNp)), 122.0 уш.с. (1CH(Ar)), 124.2 уш. (2CH(Ar)), 124.4 уш. (1CH(Ar)), 124.8 (1CH(Ar)), 125.3 (2CH(Ar)), 125.5 уш. (2CH(Ar)), 125.6 (2CH(Ar)), 128.2 (1CH(Ar)), 127.3 (1CH(Ar)), 128.1 (1CH(Ar)), 128.5 уш. (2CH(Ar)), 128.6 уш. (2CH(Ar)), 129.0 (1CH(Ar)), 130.9 уш. (2CH(Ar)), 131.6 (1C(biNp)), 132.1 (1CH(Ar)), 132.6 уш. (2CH(Ar)), 133.1 уш. (1CH(Ar)), 134.2 (1C(biNp)), 138.5 уш. (1C(Ar)), 142.6 уш. (1C(Ar)), 148.2 (1C, C2(biNp)), 183.9 (1C, CO). Ряд атомов углерода однозначно не отнесены из-за значительного уширения сигналов и их перекрывания. Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 650.2311. $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$ (M)⁺. Вычислено, 650.2358.

(S)-1,1'-(1,1'-бинафтил-2,2'-диилбис(азандиил)диантрацен-9,10-дион (80). Получен по методу *A* с использованием 57 мг (0.2 ммоль) соединения **55**, 18 мг (16 мол%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 22 мг (18 мол%) BINAP, 2 мл диоксана, 194 мг (0.5 ммоль) 1-хлорантрахинона и 196 мг (0.6 ммоль) карбоната цезия. Время кипячения составило 24 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов петролейный эфир - CH_2Cl_2 10:1, петролейный эфир - CH_2Cl_2 4:1, петролейный эфир - CH_2Cl_2 2:1, петролейный эфир - CH_2Cl_2 1:1. С элюентом петролейный эфир - CH_2Cl_2 1:1 выделено 109 мг соединения **80** (выход 78%). Тёмно-малиновое кристаллическое вещество. $T_{\text{пл}} = 143-145^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 7.12 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 8.0$ Гц, H(biNp)), 7.31 д. (2H, $^3J = 8.3$ Гц, H2,2'(AQ)), 7.36 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.5$ Гц, H3,3'(AQ)), 7.45 д. (2H, $^3J = 8.4$ Гц, H(biNp)), 7.47-7.51 м. (2H, H(biNp)), 7.51 д. (2H, $^3J = 7.3$ Гц, H4,4'(AQ)), 7.59-7.60 м. (4H, H6,6',7,7'(AQ)), 7.71 д. (2H, $^3J = 8.7$ Гц, H(biNp)), 7.91-7.96 м. (4H, H(biNp), H(AQ)), 7.98 д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, H(biNp)), 8.12-8.16 м (2H, H(AQ)), 10.90 с. (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 114.5 (2C, C1,1'(biNp)), 117.8 (2CH(Ar)), 120.2 (2CH(Ar)), 123.0 (2CH(Ar)), 125.5 (4CH(Ar)), 126.5 (2C(Ar)), 126.6 (2CH(Ar)), 126.7 (2CH(Ar)), 127.2 (2CH(Ar)), 128.3 (2CH(Ar)), 129.4 (2CH(Ar)), 131.4 (2C(Ar)), 132.8 (2C(Ar)), 133.0 (2CH(Ar)), 133.7 (2CH(Ar)), 134.0 (2C(Ar)), 134.2 (2C(Ar)), 134.3 (2CH(Ar)), 134.5 (2C(Ar)), 136.2 (2C, C1,1'(AQ)), 148.2 (2C, C2,2'(biNp)), 183.2 (2C, CO), 184.6 (2C, CO). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 696.2085. $\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ (M)⁺. Вычислено, 696.2049.

4.3. Синтез макроциклических производных (S)-2,2'-диамино-1,1'-бинафтила

Макроцикл 84. Получен в качестве второго соединения в синтезе макроцикла **81** по методу *A* с использованием 650 мг (1.1 ммоль) соединения **56**, 101 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 78 мг (18 мол%) DavePhos, 241 мг (1.1 ммоль) триоксадиамина **26** и 315 мг (0.6 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 24 ч. Хроматографирование последовательно элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 100:1 выделено 70 мг соединения **84** (выход 10%). Светло-жёлтое кристаллическое вещество. T_{пл.} = 162-163°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH}, Гц): 1.73 квинтет (8H, ³J = 5.8 Гц, CH₂CH₂CH₂), 3.04 т. (8H, ³J = 6.4 Гц, CH₂N), 3.41-3.46 м. (16H, CH₂O), 3.48-3.52 м (8H, CH₂O), 3.55 уш. с (4H, NH), 5.60 с. (4H, NH), 6.15-6.22 уш. м. (8H, H(Ph)), 6.36 д. (4H, ³J = 7.6 Гц, H(Ph)), 6.91 т. (4H, ³J = 8.0 Гц, H5(Ph)), 7.10 д. (4H, ³J = 8.1 Гц, H3,3'(biNp)), 7.19 д.д.д. (4H, ³J = 8.3 Гц, ³J = 6.9 Гц, ⁴J = 1.3 Гц, H6,6'(biNp)), 7.28 д.д.д. (4H, ³J = 8.0 Гц, ³J = 6.9 Гц, ⁴J = 1.0 Гц, H7,7'(biNp)), 7.69 д. (4H, ³J = 9.0 Гц, H8,8'(biNp)), 7.80-7.85 м. (8H, H4,4';5,5'(biNp)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 28.6 (4C, CH₂CH₂CH₂), 42.2 (4C, CH₂N), 69.4 (4C, CH₂O), 70.0 (4C, CH₂O), 70.7 (4C, CH₂O), 104.8 (4CH(Ph)), 107.5 (4CH(Ph)), 109.2 (4CH(Ph)), 116.6 (4C, C1,1'(biNp)), 118.6 (4C, C3,3'(biNp)), 123.2 (4CH(Ar)). 124.6 (4CH(Ar)), 126.8 (4CH(Ar)), 128.1 (4CH(Ar)), 129.1 (4CH(Ar)), 129.2 (4C(biNp)), 129.7 (4CH(Ar)), 134.0 (4C(biNp)), 140.4 (4NC(Ar)), 143.6 (4NC(Ar)), 149.4 (4NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1305.6836. C₈₄H₈₉N₈O₆ (M+H)⁺. Вычислено, 1305.6905.

Макроцикл 85. Получен в качестве второго соединения в синтезе макроцикла **83** по методу *A* с использованием соединения **56** (1,1 ммоль, 650 мг), диоксадиамина **28** (1,1 ммоль, 162мг), в присутствии Pd (dba)₂ (16 мол.%, 101 мг), DavePhos (18 мол.%, 78 мг), и *трет*-бутоксид натрия (0,6 ммоль, 315 мг) в 50 мл диоксана. Элюент: CH₂Cl₂ – MeOH (100: 1). Выход 76 мг (12%). Желтое кристаллическое вещество. T_{пл.} = 158-160°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH}, Гц): 3.11 т. (8H, ³J = 5.1 Гц, CH₂N), 3.58 с. (8H, CH₂O), 3.59 т (8H, ³J = 5.1 Гц, CH₂O), 5.54 с. (4H, NH), 6.07 уш. с. (4H, H2(Ph)), 6.17 д. (4H, ³J = 8.0 Гц, H4(H6)(Ph)), 6.35 д. (4H, ³J = 8.0 Гц, H6(H4)(Ph)), 6.92 т. (4H, ³J = 8.0 Гц, H5(Ph)), 7.13 д. (4H, ³J = 8.3 Гц, H3,3'(biNp)), 7.21-7.25 м. (4H, H6,6'(biNp)), 7.28-7.32 т. (4H, H7,7'(biNp)), 7.69 д. (4H, ³J = 9.0 Гц, H8,8'(biNp)), 7.83-7.87 м. (8H, H4,4';5,5'(biNp)), 4 NH протона однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 43.3 (4C, CH₂N), 69.5 (4C, CH₂O), 70.1 (4C, CH₂O), 104.4 (4CH(Ph)), 107.4 (4CH(Ph)), 109.4 (4CH(Ph)), 116.5 (4C, C1,1'(biNp)), 118.6 (4C, C3,3'(biNp)), 123.3 (4CH(Ar)), 124.6 (4CH(Ar)), 126.8 (4CH(Ar)), 128.1 (4CH(Ar)), 129.1 (4CH(Ar)), 129.3 (4C(biNp)), 129.8 (4CH(Ar)), 134.1 (4C(biNp)), 140.4 (4NC(Ar)), 143.6 (4NC(Ar)), 149.1 (4NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1161.5710. C₇₆H₇₃N₈O₄ (M+H)⁺. Вычислено, 1161.5755.

7,14,15,16,17,18,19,20,21,27-Декагидро-13Н-12,8:26,22-диметенодинафто[1,2-г:2',1'-р][1,5,9,15,20]пентаазциклопентакозин (89). Получен по методу *A* с использованием 119 мг (0.2 ммоль) соединения **56**, 18 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 23 мг (18 мол%) BINAP, 10 мл диоксана, 26 мг (0.2 ммоль) триамина **86** и 58 мг (0.6 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 18 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 10:1 – 1:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 10:1 выделено 65 мг соединения **89** (выход 55%). Светло-коричневое кристаллическое вещество. T_{пл.} = 148-150°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH}, Гц): 1.85 квинтет (4H, ³J = 5.6 Гц, CH₂CH₂CH₂), 2.80 дт. (2H, ²J = 11.9 Гц, ³J = 5.3 Гц, CH₂N), 2.84 дт. (2H, ²J = 11.9 Гц, ³J = 5.3 Гц, CH₂N), 3.11 дт. (2H, ³J = 11.9 Гц, ³J = 5.9 Гц, CH₂N), 3.16 дт. (2H, ²J = 11.9 Гц, ³J = 5.9 Гц, CH₂N), 5.63 с (2H, NH), 6.14 т. (2H, ⁴J = 1.3 Гц, H₂(Ph)), 6.19 дд. (2H, ³J = 8.3 Гц, ⁴J = 1.3 Гц, H(Ph)), 6.37 дд. (2H, ³J = 7.8 Гц, ⁴J = 1.4 Гц, H(Ph)), 6.94 т. (2H, ³J = 7.9 Гц, H₅(Ph)), 7.08 д. (2H, ³J = 8.3 Гц, H_{3,3'}(biNp)), 7.21 ддд. (2H, ³J = 9.0 Гц, ³J = 6.8 Гц, ⁴J = 1.2 Гц, H_{6,6'}(biNp)), 7.31 ддд. (2H, ³J = 8.9 Гц, ³J = 6.8 Гц, ⁴J = 1.1 Гц, H_{7,7'}(biNp)), 7.70 д. (2H, ³J = 8.9 Гц, H_{8,8'}(biNp)), 7.86 д. (2H, ³J = 8.3 Гц, H_{4,4'}(biNp)), 7.87 д. (2H, ³J = 9.0 Гц, H_{5,5'}(biNp)), 3 NH протона однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 27.4 (2C, CH₂CH₂CH₂), 43.3 (2C, CH₂N), 48.4 (2C, CH₂N), 103.7 (2CH(Ph)), 107.2 (2CH(Ph)), 109.0 (2CH(Ph)), 117.2 (2C, C_{1,1'}(biNp)), 118.8 (2C, C_{3,3'}(biNp)), 123.4 (2CH(Ar)), 125.0 (2CH(Ar)), 126.7 (2CH(Ar)), 128.1 (2CH(Ar)), 129.2 (2CH(Ar)), 129.4 (2C(biNp)), 129.9 (2CH(Ar)), 134.3 (2C(biNp)), 139.9 (2NC(Ar)), 143.8 (2NC(Ar)), 149.4 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 564.3159. C₃₈H₃₈N₅ (M+H)⁺. Вычислено, 564.3127.

7,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,31-Тетрадекагидро-13Н-12,8:30,26-диметенодинафто[1,2-ν:2',1'-t][1,5,9,13,19,24]гексаазацклононакозин (90). Получен по методу *A* с использованием 120 мг (0.2 ммоль) соединения **56**, 18 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 20 мг (18 мол%) BINAP, 10 мл диоксана, 56 мг (0.3 ммоль) тетраамина **87** и 58 мг (0.6 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 18 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 10:1 – 3:1, CH₂Cl₂ – MeOH – NH₃ 100:20:1 – 100:20:7. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH – NH₃ 100:20:1 выделено 42 мг соединения **90** (выход 35%). Тёмно-коричневое кристаллическое вещество. T_{пл.} = 152-153°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH}, Гц): 1.64-1.76 уш.м. (6H, CH₂CH₂CH₂), 2.68 уш.т. (4H, ³J_{набл} = 5.6 Гц, CH₂N), 2.74 уш.т. (4H, CH₂N), 2.89 уш.т. (4H, ³J_{набл} = 5.2 Гц, CH₂N), 5.51 с. (2H, NH), 5.98 уш.с. (2H, H₂(Ph)), 6.21 д. (2H, ³J = 7.5 Гц, H(Ph)), 6.36 д. (2H, ³J = 7.5 Гц, H(Ph)), 6.97 т. (2H, ³J = 7.9 Гц, H₅(Ph)), 7.12 д. (2H, ³J = 8.2 Гц, H_{3,3'}(biNp)), 7.23 т. (2H, ³J_{набл} = 7.4 Гц, H_{6,6'}(biNp)), 7.31 т. (2H, ³J_{набл} = 7.1 Гц, H_{7,7'}(biNp)), 7.66 д. (2H, ³J = 8.9 Гц, H_{8,8'}(biNp)), 7.83-7.86 м. (4H, H_{4,4'}, H_{5,5'}(biNp)), 4 NH протона однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 27.7 (1C,

CH₂CH₂CH₂), 28.4 (2C, CH₂CH₂CH₂), 42.6 (2C, CH₂N), 47.9 (2C, CH₂N), 48.8 (2C, CH₂N), 104.3 (2CH(Ph)), 107.1 (2CH(Ph)), 109.1 (2CH(Ph)), 117.0 (2C, C1,1'(biNp)), 119.0 (2C, C3,3'(biNp)), 123.3 (2CH(Ar)), 124.7 (2CH(Ar)), 126.8 (2CH(Ar)), 128.1 (2CH(Ar)), 129.1 (2CH(Ar)), 129.3 (2C(biNp)), 129.6 (2CH(Ar)), 134.1 (2C(biNp)), 140.5 (2NC(Ar)), 143.9 (2NC(Ar)), 149.7 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 621.3669. C₄₁H₄₅N₆ (M+H)⁺. Вычислено, 621.3706.

7,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,30-Тетрадекагидро-12,8:29,25-диметенодинафто[1,2-*q*:2',1'-*o*][1,4,8,14,19,25]гексаазациклооктакозин (91). Получен по методу *A* с использованием 119 мг (0.2 ммоль) соединения **56**, 18 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 23 мг (18 мол%) BINAP, 10 мл диоксана, 35 мг (0.2 ммоль) тетраамина **88** и 58 мг (0.6 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 18 ч. Хроматографирование последовательно элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 20:1 – 3:1, CH₂Cl₂ – MeOH –NH₃ 100:20:1 – 100:20:3. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH –NH₃ 100:20:1 выделено 15 мг соединения **91** (выход 10%). Тёмно-коричневое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 1.75 квинтет (4H, ³ J = 5.8 Гц, CH₂CH₂CH₂), 2.75 кв. (4H, ³ J = 5.5 Гц, CH₂N), 2.79 с. (4H, CH₂N), 2.99 т. (4H, ³ J = 5.0 Гц, CH₂N), 5.53 с (2H, NH), 6.04 уш.с. (2H, H2(Ph)), 6.25 д. (2H, ³ J = 8.5 Гц, H(Ph)), 6.42 д. (2H, ³ J = 7.5 Гц, H(Ph)), 6.98 т. (2H, ³ J = 8.0 Гц, H5(Ph)), 7.10 д. (2H, ³ J = 8.1 Гц, H3,3'(biNp)), 7.23 т. (2H, ³ $J_{\text{набл}}$ = 7.3 Гц, H6,6'(biNp)), 7.31 т. (2H, ³ $J_{\text{набл}}$ = 7.4 Гц, H7,7'(biNp)), 7.66 д. (2H, ³ J = 9.0 Гц, H8,8'(biNp)), 7.82-7.86 м. (4H, H4,4',5,5'(biNp)), 4 NH протона однозначно не отнесены. Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 607.3578. C₄₀H₄₃N₆ (M+H)⁺. Вычислено, 607.3549.

Макроцикл 92. Получен по методу *B* с использованием 35 мг (0.027 ммоль) соединения **84**, 2 мл ацетонитрила, 36 мг (0.134 ммоль) дансилхлорида, 30 мг (0.214 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательно элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 25:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 15 мг соединения **92** (выход 25%). Светло-коричневое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 1.57 квинтет (8H, ³ J = 6.4 Гц, CH₂CH₂CH₂), 2.93 уш. с. (24H, CH₃), 3.29-3.35 м. (16H, CH₂O), 3.38-3.42 м (8H, CH₂O), 3.58 т. (8H, ³ J = 6.7 Гц, CH₂N), 5.44 с. (4H, NH), 6.59 д. (4H, ³ J = 8.0 Гц, H4(H6)(Ph)), 6.68 д. (4H, ³ J = 8.2 Гц, H6(H4)(Ph)), 6.70 уш. с. (4H, H2(Ph)), 6.95 т. (4H, ³ J = 8.0 Гц, H5(Ph)), 7.01 д. (4H, ³ J = 8.5 Гц H6(Dans)), 7.15-7.21 м. (12H, H(Ar)), 7.27-7.31 м. (8H, H(Ar)), 7.45 уш. с. (4H, H(Ar)), 7.76 д. (4H, ³ J = 8.8 Гц H(Ar)), 7.82 д. (4H, ³ J = 8.1 Гц H(Ar)), 8.08 уш. д. (4H, ³ J_{obs} = 7.2 Гц H(Ar)), 8.10 уш. д. (4H, ³ $J_{\text{набл}}$ = 8.1 Гц H(Ar)), 8.62 уш. с (4H, H4(Dans)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 28.5 (4C, CH₂CH₂CH₂), 45.7 (8C, CH₃), 47.5 (4C, CH₂N), 67.9 (4C, CH₂O), 70.1 (4C, CH₂O), 70.3 (4C,

CH₂O), 115.6 уш. (4CH(Ph)), 116.7 (4C, C1,1'(biNp)), 117.6 (4CH(Ar)), 118.9 (4CH(Ar)), 119.5 (4CH(Ar)), 122.4 (4CH(Ar)), 123.8 (4CH(Ar)), 124.3 (4CH(Ar)), 127.1 (4CH(Ar)), 127.5 (4CH(Ar)), 128.3 (4CH(Ar)), 129.6 уш. (16CH(Ar)), 130.0-130.1 уш. м (12C(Ar)), 130.2 (4CH(Ar)), 130.9 (4CH(Ar)), 133.6 (4C(Ar)), 134.4 (4C(Ar)), 139.4 (4NC(Ar)), 139.5 (4NC(Ar)), 143.0 (4NC(Ar)), 151.3 уш. (4C, C5(Dans)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 2236.86. C₁₃₂H₁₃₂N₁₂O₁₄S₄ (M)⁺. Вычислено, 2236.89.

Макроцикл 93. Получен по методу *B* с использованием 86 мг (0.074 ммоль) соединения **85**, 2 мл ацетонитрила, 100 мг (0.37 ммоль) дансилхлорида, 82 мг (0.59 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 50 мг соединения **93** (выход 33%). Светло-коричневое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 2.87 с. (24H, CH₃), 3.18 с. (8H, CH₂O), 3.28 т. (8H, ³ J = 6.2 Гц, CH₂O), 3.54-3.66 м. (8H, CH₂N), 5.40 с. (4H, NH), 6.55 д.д. (8H, ³ J = 8.0 Гц, ⁴ J = 1.7 Гц H4(H6)(Ph)), 6.67 уш. с. (4H, H2(Ph)), 6.85 т. (4H, ³ J = 8.0 Гц, H5(Ph)), 6.97 д. (4H, ³ J = 8.3 Гц H6(Dans)), 7.08-7.18 м. (12H, H(Ar)), 7.24-7.32 м. (8H, H(Ar)), 7.36-7.40 м. (4H, H(Ar)), 7.68 д. (4H, ³ J = 8.9 Гц H(Ar)), 7.77 д. (4H, ³ J = 8.0 Гц H(Ar)), 8.04 уш. д. (4H, ³ J_{obs} = 7.1 Гц, H(Ar)), 8.05 д. (4H, ³ J = 8.4 Гц H(Ar)), 8.52 д. (4H, ³ J = 8.4 Гц, H4(Dans)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 45.6 (8C, CH₃), 49.9 (4C, CH₂N), 87.5 (4C, CH₂O), 69.9 (4C, CH₂O), 115.4 уш. (4CH(Ph)), 116.6 (4C, C1,1'(biNp)), 117.5 (4CH(Ar)), 118.8 (4CH(Ar)), 119.6 (4CH(Ar)), 122.4 уш. (4CH(Ar)), 123.7 (4CH(Ar)), 124.3 (4CH(Ar)), 127.1 (4CH(Ar)), 127.6 (4C(Ar)), 128.2 (4CH(Ar)), 129.4 (8CH(Ar)), 129.5 (8CH(Ar)), 129.7 (4C(Ar)), 130.1 (4CH(Ar)), 130.2 (4C(Ar)), 130.8 (4CH(Ar)), 133.6 (4C(Ar)), 133.7 (4C(Ar)), 134.5 (4C(Ar)), 139.3 (4NC(Ar)), 139.9 (4NC(Ar)), 142.9 (4NC(Ar)), 151.5 уш. (4C, C5(Dans)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 2092.79. C₁₂₄H₁₁₆N₁₂O₁₂S₄ (M)⁺. Вычислено, 2092.77.

***N,N*-диметил-5-[(13,21,25-трис{[5-(диметиламино)-1-нафтил]сульфонил}-**

7,13,14,15,16,18,19,20,21,22,23,24,25,31-тетрадекагидро-17H-8,12:26,30-диметендинафто[1,2-*v*:2',1'-t][1,5,9,13,19,24]гексаазацклононакозин-17-ил)сульфонил]-5H-бензо[7]аннулен-1-амин (94). Получен по методу *B* с использованием 35 мг (0.06 ммоль) соединения **90**, 2 мл ацетонитрила, 92 мг (0.34 ммоль) дансилхлорида, 47 мг (0.34 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 17 мг соединения **94** (выход 20%). Светло-коричневое кристаллическое вещество. $T_{\text{пл.}}$ = 178-180°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 1.37 квинтет (2H, ³ J = 6.8 Гц, CH₂CH₂CH₂), 1.54 квинтет (4H, ³ J = 6.2 Гц, CH₂CH₂CH₂), 2.93 уш.с. (24H, CH₃), 3.15 т. (4H,

$^3J = 7.5$ Гц, CH₂N), 3.21 дт (4H, $^2J = 13.7$ Гц, $^3J = 6.8$ Гц, CH₂N), 3.35 дт (4H, $^2J = 13.7$ Гц, $^3J = 6.8$ Гц, CH₂N), 5.38 с. (2H, NH), 6.48 д. (2H, $^3J = 7.4$ Гц, H₂(Ph)), 6.64-6.68 м. (4H, H(Ph), H₆(Dans)), 6.89 д. (2H, $^3J = 8.4$ Гц, H₆(Dans')), 6.99 т. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H₅(Ph)), 7.16-7.22 м. (6H, H(Np)), 7.28-7.36 м. (4H, H(Np)), 7.45-7.55 м. (4H, H(Np)), 7.51 д. (2H, $^3J = 8.0$ Гц H(Np)), 7.55 д. (2H, $^3J = 9.1$ Гц, H(Np)), 7.80 д. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H(Np)), 7.94 д. (2H, $^3J = 7.5$ Гц, H(Np)), 7.95 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H(Np)), 8.02 д. (2H, $^3J = 7.2$ Гц H(Np)), 8.25 уш.д. (4H, $^3J_{набл} = 6.5$ Гц, H(Dans)), 8.58 уш.д. (2H, $^3J_{набл} = 7.4$ Гц, H₄(Dans)), 8.64 уш.д. (2H, $^3J_{набл} = 6.7$ Гц, H₄(Dans')). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 28.3 (2C, CH₂CH₂CH₂), 28.7 (1C, CH₂CH₂CH₂), 45.6 (8C, CH₃), 46.6 (2C, CH₂N), 46.7 (2C, CH₂N), 47.9 (2C, CH₂N), 115.5 уш. (4C, C₆(Dans, Dans')), 116.6 (2C, C_{3,3'}(biNp)), 117.1 (2C, 1.1'(biNp)), 117.9(2CH(Ar)), 118.4 (2CH(Ar)), 119.9 уш. (4CH(Ar)), 122.5 (2CH(Ar)), 123.5 (4CH(Ar)), 123.8 (2C(Ar)), 124.6 (2CH(Ar)), 126.0 (2CH(Ar)), 127.8 (2CH(Ar)), 128.1 (2CH(Ar)), 128.2 (2CH(Ar)), 129.0 (2CH(Ar)), 129.4 (2CH(Ar)), 129.6 (2C(Ar)), 131.1 (6CH(Ar)), 130.2 (4C(Ar)), 130.3 (2C(Ar)), 130.8 (2CH(Ar)), 133.9 (4C(Ar)), 134.0 (2C(Ar)), 134.6 (2C(Ar)), 138.6 (2NC(Ar)), 138.9 (2NC(Ar)), 143.4 (2NC(Ar)), 151.2 уш. (4C, C₅(Dans, Dans')). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 1552.55. C₈₉H₈₈N₁₀O₈S₄ (M)⁺. Вычислено, 1552.57.

***N,N'*-(этан-1,2-диил)бис(5-(диметиламино)-*N*-(2-(5-(диметиламино)нафталин-1-сульфонамидо)этил)нафталин-1-сульфонамид) (96).** Получен по методу *B* с использованием 15 мг (0.1 ммоль) тетраамина **95**, 2 мл ацетонитрила, 113 мг (0.42 ммоль) дансилхлорида, 83 мг (0.6 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при комнатной температуре. После стандартной обработки реакционной смеси полученное соединение не требовало дальнейшей очистки. Выход 68 мг (67%). Светло-коричневое кристаллическое вещество. *T*_{пл.} = 127-128°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{НН}, Гц): 2.81 с. (12H, CH₃), 2.84-2.87 м. (4H, CH₂N), 2.87с (12H, CH₃), 3.19 т. (4H, $^3J = 5.8$ Гц, CH₂N), 3.30 с. (4H, CH₂N), 7.04 д. (2H, $^3J = 7.4$ Гц, 6H(Np)), 7.17 д. (2H, $^3J = 7.3$ Гц, H₆(Np')), 7.40-7.54 м. (8H, H₃, H₇ (Np, Np')), 7.99 дд. (2H, $^3J = 7.3$ Гц, $^4J = 1.0$ Гц, H₈(Np)), 8.12 дд. (2H, $^3J = 7.3$ Гц, $^4J = 1.1$ Гц, H₈(Np')), 8.15 д. (2H, $^3J = 8.6$ Гц, H₂(Np)), 8.22 д. (2H, $^3J = 8.8$ Гц, H₂(Np')), 8.46 д. (2H, $^3J = 8.5$ Гц, H₄(Np)), 8.53 д. (2H, $^3J = 8.5$ Гц, H₄(Np')), 2 NH протона однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 42.4 (2C, CH₂N), 45.3 (4C, CH₃), 45.4 (4C, CH₃), 48.2 (2C, CH₂N), 48.8 (2C, CH₂N), 115.2 и 115.3 (4C₆(Np)), 118.6 и 119.1 (4CH(Np)), 123.1 и 123.3 (4CH(Np)), 128.5 и 129.3 (4C(Np)), 128.6 (4CH(Np)), 129.7 и 129.8 (4CH(Np)), 129.9 и 130.1 (4C(Np)), 130.5 и 130.7 (4CH(Np)), 133.5 и 133.8 (4C₁(Np)), 151.9 (4C₅(Np)). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 1079.3612. C₅₄H₆₃N₈O₈S₄ (M+H)⁺. Вычислено, 1079.3652.

***N,N'*-(пропан-1,3-диил)бис(5-(диметиламино)-*N*-(3-(5-(диметиламино)нафталин-1-сульфонамидо)пропил)нафталин-1-сульфонамид) (97).** Получен по методу *B* с использованием 19 мг (0.1 ммоль) тетраамина **87**, 2 мл ацетонитрила, 113 мг (0.42 ммоль) дансилхлорида, 83 мг (0.6 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при комнатной температуре. После стандартной обработки реакционной смеси полученное соединение не требовало дальнейшей очистки. Выход 81 мг (71%). Светло-коричневое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 113-114^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.50 квинтет (4H, $^3J = 6.2$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.52 квинтет (2H, $^3J = 7.0$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.81-2.84 м. (16H, CH_3 , CH_2N), 2.84 с (12H, CH_3), 2.94 т. (4H, $^3J = 7.2$ Гц, CH_2N), 3.12 т. (4H, $^3J = 6.9$ Гц, CH_2N), 7.10 д. (2H, $^3J = 7.6$ Гц, H6(Np)), 7.11 д. (2H, $^3J = 7.6$ Гц, H6(Np')), 7.40-7.48 м. (8H, H3, H7 (Np, Np')), 7.91 д. (2H, $^3J = 7.3$ Гц, H8(Np)), 8.11 д. (2H, $^3J = 8.7$ Гц, H2(Np)), 8.14 дд. (2H, $^3J = 7.3$ Гц, $^4J = 1.1$ Гц, H8(Np')), 8.25 д. (2H, $^3J = 8.6$ Гц, H2(Np')), 8.45-8.50 м. (4H, H4(Np, Np')), 2 NH протона однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 27.0 (1C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.4 (2C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 40.0 (2C, CH_2N), 44.5 (2C, CH_2N), 45.0 (2C, CH_2N), 45.3 (8C, CH_3), 115.1 и 115.2 (4C6(Np)), 118.7 и 119.0 (4CH(Np)), 123.1 (4CH(Np)), 128.2 и 128.4 (4CH(Np)), 129.0 и 129.1 (4CH(Np)), 129.4, 129.7, 129.8 (8C(Np)), 130.2 и 130.4 (4CH(Np)), 134.4 и 134.8 (4C1(Np)), 151.7 и 151.8 (4C5(Np)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1121.4073. $\text{C}_{57}\text{H}_{69}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4$ (M+H) $^+$. Вычислено, 1121.4121.

3-(7,13,14,15,16,18,19,20,21,27-Декагидро-17H-12,8:26,22-диметенодинафто[1,2-г:2',1'-р][1,5,9,15,20]пентаазациклопентакозин-17-ил)пропан-1-амин (101). Получен по методу *A* с использованием 300 мг (0.5 ммоль) соединения **56**, 70 мг (16 мол%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 47 мг (18 мол%) DavePhos, 25 мл диоксана, 143 мг (0.8 ммоль) трис(3-аминопропил)амина (**98**) и 146 мг (1.5 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 36 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 100:1 – $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH} - \text{NH}_4\text{OH}$ 100:25:6. С элюентом $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH} - \text{NH}_4\text{OH}$ 100:20:1 выделено 115 мг соединения **101** (выход 37%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.56 квинтет (2H, $^3J = 7.0$ Гц, CCH_2C), 1.65-1.73 м. (4H, CCH_2C), 2.35-2.44 м. (4H, CH_2N), 2.45-2.51 м (2H, CH_2N), 2.64 т. (2H, $^3J = 6.9$ Гц, CH_2N), 2.98-3.10 м. (4H, CH_2NPh), 5.65 с. (2H, NH), 6.10 уш.с. (2H, H2(Ph)), 6.16 д. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H(Ph)), 6.35 д. (2H, $^3J = 7.8$ Гц, H(Ph)), 6.94 т. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, H5(Ph)), 7.09 д. (2H, $^3J = 8.4$ Гц, H3, H3'(Np)), 7.21 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.6$ Гц, H(Np)), 7.30 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.4$ Гц, H(Np)), 7.73 д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, H(Np)), 7.83-7.88 м. (4H, H(Np)), NH и NH_2 протоны однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 26.4 уш. (1 CCH_2C), 26.6 (2 CCH_2C), 40.2 (1 CH_2N), 42.3 (2 CH_2NPh), 51.9 (1 CH_2N), 52.1 (2 CH_2N), 103.0 (2C2(Ph)), 107.5 (2CH(Ph)), 108.7 (2CH(Ph)), 116.9 (2C(Np)), 118.7 (2C3(Np)), 123.3 (2CH(Np)), 124.9 (2CH(Np)),

126.7 (2CH(Np)), 128.1 (2CH(Np)), 129.1 (2CH(Ar)), 129.3 (2C(Np)), 129.8 (2CH(Ar)), 134.9 (2C(Np)), 140.1 (2NC(Ar)), 143.8 (2NC(Ar)), 149.7 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 621.36. $C_{41}H_{45}N_6$ (M+H)⁺. Вычислено, 621.3706.

***N*-[3-(7,13,14,15,16,18,19,20,21,27-декагидро-17H-12,8:26,22-диметенодинафто[1,2-г:2',1'-p][1,5,9,15,20]пентаазаацклопентакозин-17-ил)пропил]-5-(диметиламино)-нафталин-1-сульфонамид (102)**. В одnogорлую колбу помещали 62 мг (0.1 ммоль) соединения **101**, добавляли 5 мл безводного свежеперегнанного ацетонитрила, 28 мг (0.2 ммоль) карбоната калия. 24 мг (0.09 ммоль) дансилхлорида растворили в 5 мл свежеперегнанного ацетонитрила и прикапывали в течение 5 ч. Раствор отфильтровывали от осадка, осадок промывали дихлорметаном, объединенные органические фракции упаривали в вакууме. Полученный остаток в виде вязкого желтого масла хроматографировали на силикагеле, используя последовательность элюентов CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 – MeOH 500:1 – 3:1. С элюентом CH_2Cl_2 – MeOH 20:1 выделено 31 мг соединения **102** (выход 40%). Светло-жёлтое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.52-1.72 м. (6H, $CC\bar{H}_2C$), 2.22-2.32 м. (3H, CH_2N), 2.39-2.51 м. (3H, CH_2N), 2.82 с. (6H, CH_3), 2.83-2.90 м. (2H, CH_2NS), 2.92-3.00 м. (2H, CH_2NPh), 3.01-3.09 м. (2H, CH_2NPh), 3.88 уш.с (2H, NH), 5.62 с. (2H, NH), 6.07 т. (2H, $^4J = 2.0$ Гц, H2(Ph)), 6.16 д.д. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, $^4J = 1.6$ Гц, H(Ph)), 6.35 д.д. (2H, $^3J = 7.8$ Гц, $^4J = 1.4$ Гц, H(Ph)), 6.94 т. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H5(Ph)), 7.16 д. (2H, $^3J = 8.6$ Гц, H3, H3'(biNp)), 7.18 д. (1H, $^3J = 7.8$ Гц, H6(Dans)), 7.17 д.д.д. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, $^3J = 6.8$ Гц, $^4J = 1.2$ Гц, H(biNp)), 7.25 д.д.д. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, $^3J = 6.8$ Гц, $^4J = 1.1$ Гц, H(biNp)), 7.32-7.41 м. (2H, H3, H7(Dans)), 7.61 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H(biNp)), 7.44-7.78 м. (4H, H(biNp)), 8.09 д.д. (1H, $^3J = 7.3$ Гц, $^4J = 1.1$ Гц, H2(Dans)), 8.18 д. (1H, $^3J = 8.6$ Гц, H8(Dans)), 8.44 д. (1H, $^3J = 8.6$ Гц, H4(Dans)), NH протон однозначно не отнесен. Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 26.2 ($1C\bar{C}H_2C$), 26.4 ($2C\bar{C}H_2C$), 41.9 ($1CH_2NS$), 42.3 ($2CH_2NPh$), 43.5 ($2CH_3$), 51.9 ($3CH_2N$), 103.3 ($2CH(Ph)$), 107.4 ($2CH(Ph)$), 108.9 ($2CH(Ph)$), 115.1 ($1C_6(Dans)$), 116.7 ($2C$, C1,1'(biNp)), 118.6 ($2C$, C3,3'(biNp)), 118.8 ($1CH(Dans)$), 123.1 ($1CH(Dans)$), 123.2 ($2CH(biNp)$), 124.2 ($2CH(biNp)$), 126.7 ($2CH(biNp)$), 128.0 ($2CH(biNp)$), 128.2 ($1CH(Dans)$), 129.1 ($2CH(Ar)$), 129.3 ($2C(biNp)$), 129.4 ($1CH(Dans)$), 129.5 ($2C(Dans)$), 129.8 ($2CH(Ar)$), 130.1 ($1CH(Dans)$), 134.2 ($2C(biNp)$), 134.6 ($1C(Dans)$), 140.1 ($2NC(Ar)$), 143.7 ($2NC(Ar)$), 149.5 ($2NC(Ar)$), 151.8 ($1C_5(Dans)$). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 854.41. $C_{53}H_{56}N_7O_2S$ (M+H)⁺. Вычислено, 854.4216.

***N*-[3-(7,13,14,15,16,18,19,20,21,27-декагидро-17H-12,8:26,22-диметенодинафто[1,2-г:2',1'-p][1,5,9,15,20]пентаазаацклопентакозин-17-ил)пропил]хинолин-6-амин (103)**. Получен по методу А с использованием 43 мг (0.14 ммоль) соединения **100**, 13 мг (16 мол%) $Pd(dba)_2$, 9 мг

(18 мол%) DavePhos, 59 мг (0.1 ммоль) соединения **56**, 5 мл диоксана, 27 мг (3 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 36 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – CH₂Cl₂ – MeOH – NH₄OH 100:20:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 10:1 выделено 33 мг соединения **103** (выход 44%). Светло-коричневое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH}, Гц): 1.71-1.80 м. (4H, CCH₂C), 1.86 уш.с. (2H, CCH₂C), 2.59 уш.с. (6H, CH₂N), 3.03-3.11 м. (4H, CH₂NPh), 3.20 т. (2H, ³J=6.5 Гц, CH₂NQuin), 5.61 уш.с (2H, NH), 6.09 уш.с. (2H, H₂(Ph)), 6.15 д. (2H, ³J=8.0 Гц, H(Ph)), 6.34 д. (2H, ³J=7.8 Гц, H(Ph)), 6.56 д. (1H, ⁴J=2.4 Гц, H₅(Quin)), 6.92 т. (2H, ³J=8.0 Гц, H₅(Ph)), 6.96-7.01 (1H, H₇(Quin)), 7.06 д. (2H, H₃(biNp)), 7.16 д.д. (1H, ³J=8.3 Гц, ³J=4.3 Гц, H₃(Quin)), 7.19 д.д.д. (2H, ³J=8.3 Гц, ³J=6.6 Гц, ⁴J=1.0 Гц, H(biNp)), 7.28 д.д.д. (2H, ³J=8.4 Гц, ³J=6.6 Гц, ⁴J=1.0 Гц, H(biNp)), 7.68 д. (2H, ³J=9.0 Гц, H(biNp)), 7.76-7.84 м. (6H, H(biNp), H₄, H₈(Quin)), 8.56 д.д. (1H, ³J=4.3 Гц, ⁴J=1.4 Гц, H₂(Quin)), три NH протона однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 26.1 уш.с. (3CCH₂C), 41.9 (1CH₂N(Quin)), 42.1 (2CH₂N(Ph)), 51.9 (1CH₂N), 52.1 (2CH₂N), 102.5 (1C₇(Quin)), 103.1 (2CH(Ph)), 107.4 (2CH(Ph)), 108.9 (2CH(Ph)), 116.9 (2C(Np)), 118.7 (2CH(Np)), 121.2 (1CH(Quin)), 121.4 (1CH(Quin)), 123.3 (2CH(Np)), 124.9 (2CH(Np)), 126.8 (2CH(Np)), 128.0 (2CH(Np)), 128.2 (1C(Quin)), 129.1 (2CH(Ar)), 129.3 (2CH(Np)), 129.9 (2CH(Ar)), 130.1 (1CH(Quin)), 133.7 (1CH(Quin)), 134.3 (2C(Np)), 140.1 (2NC(Ar)), 143.0 (1C(Quin)), 143.8 (2NC(Ar)), 145.9 (1CH(Quin)), 146.0 (1C(Quin)), 149.1 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 748.41. C₅₀H₅₀N₇ (M+H)⁺. Вычислено, 748.4128.

5-(Диметиламино)-N-[3-(13-{[5-(диметиламино)-1-нафтил]сульфонил}-7,13,14,15,16,18,19,20,21,27-декагидро-17H-12,8:26,22-диметенодинафто[1,2-г:2',1'-р][1,5,9,15,20]пентаазациклопентакозин-17-ил)пропил]нафталин-1-сульфонамид (104).

Выделен в качестве второго вещества в синтезе соединения **102**. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 50:1 выделено 9 мг соединения **104** (выход 17%). Желтое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH}, Гц): 1.44-1.55 м. (4H, CCH₂C), 1.55-1.64 м. (2H, CCH₂C), 2.09-2.20 м. (2H, CH₂N), 2.20-2.32 м. (3H, CH₂N), 2.75-2.90 м. (3H, CH₂N), 2.78 с. (6H, CH₃), 2.86 с. (6H, CH₃), 2.97-3.06 м. (2H, CH₂N), 3.42-3.53 м. (2H, CH₂N), 5.41 с. (1H, NH), 5.72 с. (1H, NH), 6.12 д.д. (1H, ³J=8.3 Гц, ⁴J=2.0 Гц, H(Ph)), 6.21 д.д. (1H, ³J=8.4 Гц, ⁴J=0.9 Гц, H(Ph)), 6.34 уш.с. (1H, H₂(Ph)), 6.58 д.д. (1H, ³J=7.8 Гц, ⁴J=1.6 Гц, H(Ph')), 6.73 д. (1H, ³J=7.6 Гц, H(Ph')), 6.88-6.94 м. (3H, H(Ph)), 6.98-7.04 м. (3H, H₆(Dans), H₃H_{3'}(biNp)), 7.12 д. (1H, ³J=7.3 Гц, H₆(Dans')), 7.14-7.29 м. (6H, H(biNp)), 7.33 д.д. (2H, ³J=8.7 Гц, ³J=7.6 Гц, H(Dans)), 7.44 д.д. (2H, ³J=8.4 Гц, ⁴J=7.5 Гц, H(Dans')), 7.48 д. (1H, ³J=9.2 Гц, H(biNp)), 7.68 д. (1H, ³J=9.1 Гц, H(biNp)), 7.74 д. (1H, ³J=8.2 Гц, H(biNp)), 7.81 д. (1H, ³J=8.0 Гц, H(biNp)), 8.02 д. (1H, ³J=8.9 Гц, H₂(Dans)), 8.07 д.д.

(1H, $^3J=7.3$ Гц, $^4J=1.0$ Гц, H8(Dans)), 8.11 д. (1H, $^3J=8.8$ Гц, H2(Dans')), 8.15 д.д. (1H, $^3J=7.3$ Гц, $^4J=1.1$ Гц, H8(Dans')), 8.45 д. (1H, $^3J=8.4$ Гц, H4(Dans)), 8.54 д. (1H, $^3J=8.6$ Гц, H4(Dans')), 2NH протона однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 25.1 ($1\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}$), 26.2 ($1\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}$), 26.9 ($1\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}$), 41.7 ($1\text{CH}_2\text{N}$), 43.4 ($2\text{CH}_2\text{N}$), 45.3 (2CH_3), 45.4 (2CH_3), 48.2 ($1\text{CH}_2\text{N}$), 51.0 ($1\text{CH}_2\text{N}$), 52.9 ($1\text{CH}_2\text{N}$), 104.4 ($\text{CH}(\text{Ph})$), 106.7 ($\text{CH}(\text{Ph})$), 110.1 ($\text{CH}(\text{Ph})$), 115.2 ($3\text{CH}(\text{Ar})$), 116.9 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 117.5 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 118.1 ($\text{C}(\text{biNp})$), 118.3 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 118,8 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 119,9 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 122.4 ($\text{C}(\text{biNp})$), 123.1 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 123.2 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 123.8 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 124.5 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 124.9 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 126.8 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 126.9 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 127.8 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 128.1 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 128.2 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 129.1 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 129.3 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 129.4 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 129.5 ($2\text{CH}(\text{Ar})$), 129.7 ($\text{C}(\text{Dans})$), 129.8 ($\text{C}(\text{Dans})$), 129.9 ($\text{C}(\text{Dans})$), 130.0 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 130.3 ($\text{C}(\text{Dans})$), 130.4 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 130.6 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 133.9 ($\text{C}(\text{Dans})$), 134.0 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 134.1 ($\text{CH}(\text{Ar})$), 134.8 ($\text{C}(\text{Dans})$), 138.7 ($\text{NC}(\text{Ar})$), 139.4 ($\text{NC}(\text{Ar})$), 140.3 ($\text{NC}(\text{Ar})$), 143.1 ($\text{NC}(\text{Ar})$), 143.3 ($\text{NC}(\text{Ar})$), 149.4 ($\text{NC}(\text{Ar})$), 151.4 ($\text{C5}(\text{Dans})$), 151.8 ($\text{C5}(\text{Dans}')$), два четвертичных ароматических атома углерода однозначно не отнесены. Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1087.48. $\text{C}_{65}\text{H}_{67}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Вычислено, 1087.4727.

***N*-[3-(13,21-bis{[5-(диметиламино)-1-нафтил]сульфони́л}-7,13,14,15,16,18,19,20,21,27-декагидро-17H-12,8:26,22-диметенодинафто[1,2-г:2',1'-p][1,5,9,15,20]пентаазациклопентакозин-17-ил)пропил]-5-(диметиламино)нафталин-1-сульфонамид (105)**. Получен по методу *B* с использованием 16 мг (0.02 ммоль) соединения **101**, 1 мл ацетонитрила, 40 мг (0.15 ммоль) дансилхлорида, 18 мг (0.15 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 100:1 – 3:1. С элюентом $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 50:1 выделено 13 мг соединения **105** (выход 39%). Темно-жёлтое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.65 уш.с. (6H, CCH_2C), 2.72-2.95 уш.м. (6H, CH_2N), 2.85 с. (6H, CH_3), 2.88 с. (12H, CH_3), 3.29 уш.с. (3H, CH_2N), 3.46 уш.с. (3H, CH_2N), 5.48 уш.с. (2H, NH), 6.50-6.65 уш.м. (4H, H(Ph)), 6.97 т. (2H, $^3J=7.8$ Гц, H5(Ph)), 6.99 уш.с. (2H, H2(Ph)), 7.10-7.14 м. (4H, H6(Dans), H3(biNp)), 7.21 уш.д. (1H, $^3J_{\text{набл}}=6.5$ Гц, H6(Dans')), 7.28-7.36 м. (6H, H(biNp), H(Dans')), 7.45 т. (4H, $^3J_{\text{набл}}=7.9$ Гц, H3, H7(Dans)), 7.70 уш.с. (2H, H(biNp)), 7.83 д. (3H, $^3J=7.7$ Гц, H2(Dans, Dans')), 7.88-7.97 уш. м. (4H, H(biNp)), 8.06 д. (2H, $^3J=7.4$ Гц, H8(Dans)), 8.14 уш.д. (1H, $^3J_{\text{набл}}=6.9$ Гц, H8(Dans')), 8.49 д. (1H, $^3J=8.3$ Гц, H4(Dans')), 8.55 д. (2H, $^3J=8.5$ Гц, H4(Dans)), NH протон однозначно не отнесён. Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1320.50. $\text{C}_{77}\text{H}_{78}\text{N}_9\text{O}_6\text{S}_3$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Вычислено, 1320.5237.

5,5'-[1,9,10,12,13,15,16,19,20,27-Декагидро-2,6:22,26-диметенодинафто[1,2-г:2',1'-r][1,4,7,11,17,22,28]триоксатетраазациклоэнтриаконтин-7,21-диилди(сульфони́л)]бис(*N,N*-диметилнафталин-1-амин) (106). Получен по методу *B* с использованием 65 мг (0.1 ммоль)

соединения **81**, 2 мл ацетонитрила, 59 мг (0.22 ммоль) дансилхлорида, 69 мг (0.5 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при комнатной температуре. После стандартной обработки реакционной смеси полученное соединение не требовало дальнейшей очистки. Выход 67 мг (65%). Светло-коричневое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 127-130^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.48-1.68 м. (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.92 с. (12H, CH_3), 3.31-3.41 м. (10H, CH_2O), 3.48-3.55 м. (2H, CH_2N), 3.53 дд (2H, $J = 13.8$ Гц, $^3J = 6.9$ Гц, CH_2N), 3.63 д.д. (2H, $^2J = 13.8$ Гц, $^3J = 6.9$ Гц, CH_2N), 5.43 с. (2H, NH), 6.59-6.66 м. (6H, H2, H4, H6-Ph), 6.95 т. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H5(Ph)), 7.01 д. (2H, $^3J = 8.5$ Гц, H(Np)), 7.13-7.14 м. (4H, H(Np)), 7.23 т. (2H, $^3J = 7.6$ Гц, H(Np)), 7.33 т. (4H, $^3J = 8.0$ Гц, H(Np)), 7.45 т. (2H, $^3J = 7.8$ Гц, H(Np)), 7.76 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H(Np)), 7.85 д. (2H, $^3J = 7.8$ Гц, H(Np)), 8.09 уш. д. (4H, $^3J_{\text{набл}} = 6.5$ Гц, H(Np)), 8.59 уш.д. (2H, $^3J_{\text{obs}} = 7.5$ Гц, H(Np)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 28.8 (2C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 45.8 (4C, CH_3), 47.6 (2C, CH_2N), 68.0 (2C, CH_2O), 70.0 (2C, CH_2O), 70.5 (2C, CH_2O), 115.5 уш. (2CH(Ar)), 116.7 (2C(Ar)), 117.6 (2CH(Ar)), 118.5 (2CH(Ar)), 119.1 (2CH(Ar)), 120.8 уш. (2CH(Ar)), 122.2 (2CH(Ar)), 123.5 уш. (2CH(Ar)), 123.7 (2CH(Ar)), 124.4 (2CH(Ar)), 127.1 (2CH(Ar)), 127.5 (2CH(Ar)), 128.3 (2CH(Ar)), 129.5 (6CH(Ar)), 130.1 уш. (4CH(Ar)), 130.2 (2C(Ar)), 130.8 (2CH(Ar)), 133.7 (2C(Ar)), 134.4 (2C(Ar)), 139.3 (2NC(Ar)), 139.7 (2NC(Ar)), 142.9 (2NC(Ar)), 151.2 уш. (2C, C5(Dans)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1119.4462. $\text{C}_{66}\text{H}_{67}\text{N}_6\text{O}_7\text{S}_2$ (M+H) $^+$. Вычислено, 1119.4513.

5,5'-[7,14,15,17,18,20,21,28-Октагидро-13Н,22Н-12,8:27,23-диметенодинафто[1,2-р:2',1'-n][1,4,7,13,18,24]диоксатетраазациклогексакозин-13,22-диилди(сульфонил)]бис(N,N-диметилнафталин-1-амин) (107). Получен по методу *Б* с использованием 58 мг (0.1 ммоль) соединения **83**, 2 мл ацетонитрила, 59 мг (0.22 ммоль) дансилхлорида, 69 мг (0.5 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при комнатной температуре. После стандартной обработки реакционной смеси полученное соединение не требовало дальнейшей очистки. Выход 93 мг (97%). Светло-коричневое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 152-155^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 2.95 с. (12H, CH_3), 3.28 с. (4H, CH_2O), 3.31 т. (4H, $^3J = 5.5$ Гц, CH_2O), 3.38 дт. (2H, $^2J = 13.8$ Гц, $^4J = 5.5$ Гц, CH_2N), 3.70 дт. (2H, $^2J = 13.8$ Гц, $^3J = 5.5$ Гц, CH_2N), 5.28 с. (2H, NH), 6.44 уш. с. (2H, H2(Ph)), 6.52 д. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H4(H6)(Ph)), 6.69 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H6(Dans)), 6.76 д. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H4(H6)(Ph)), 6.94 д (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H3,3'(biNp)), 6,95 т (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H5(Ph)), 7.18-7.22 м. (4H, H(Ar)), 7.30-7.38 м. (4H, H(Ar)), 7.48 уш. т (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.5$ Гц, H3(Dans)), 7.60 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H(Ar)), 7.83 д. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H(Ar)), 8.07 уш. д. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 8.5$ Гц, H2(Dans)), 8.11 д. (2H, $^3J = 7.2$ Гц, H(Ar)), 8.63 уш. с. (2H, H4(Dans)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 45.5 (4C, CH_3), 50.5 (2C, CH_2N), 69.1 (2C, CH_2O), 70.5 (2C, CH_2O), 115.3 уш. (2C, CH(Ar)), 116.9 (2C, C(Ar)), 117.8 уш. (4C, CH(Ar)), 118.7 (2C,

CH(Ar)), 120.3 уш. (2C, CH(Ar)), 123.2 (2C, CH(Ar)), 123.4 уш. (2C, CH(Ar)), 123.7 (2C, CH(Ar)), 124.4 (2C, CH(Ar)), 127.0 (2C, CH(Ar)), 127.7 (2C, CH(Ar)), 128.2 (2C, CH(Ar)), 129.2 (2C, CH(Ar)), 129.3 (2C, CH(Ar)), 129.5 (2C, C(Ar)), 129.7 уш. (2C, CH(Ar)), 130.2 (2C, C(Ar)), 130.3 (2C, C(Ar)), 130.6 (2C, CH(Ar)), 133.8 (2C, C(Ar)), 134.6 (2C, C(Ar)), 139.1 (2C, NC(Ar)), 140.2 (2C, NC(Ar)), 142.9 (2C, NC(Ar)), 151.3 уш. (2C, C5(Dans)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1047.3965. $C_{62}H_{59}N_6O_6S_2$ (M+H)⁺. Вычислено, 1047.3938.

4,4'-[1,9,10,12,13,15,16,19,20,27-Декагидро-2,6:22,26-диметенодинафто[1,2-t:2',1'-r][1,4,7,11,17,22,28]триоксатетраазаациклоэнтриаконтин-7,21-диилди(метилен)]бис(7-метокси-2Н-хромен-2-он) (108). Получен по методу *B* с использованием 65 мг (0.1 ммоль) соединения **81**, 2 мл ацетонитрила, 67 мг (0.25 ммоль) 4-(бромметил)-7-метоксикумарина, 69 мг (0.5 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 – MeOH 200:1 – 25:1. С элюентом CH_2Cl_2 – MeOH 100:1 выделено 39 мг соединения **108** (выход 28%). Светло-оранжевое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 148-150^\circ C$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.71-1.85 уш. м. (4H, $CH_2CH_2CH_2$), 3.18-3.30 м. (4H, CH_2N), 3.34-3.39 м. (4H, CH_2O), 3.40-3.55 м. (8H, CH_2O), 3.85 с. (6H, CH_3), 4.21 д. (2H, $^2J = 18.8$ Гц, CH_2Cum), 4.33 д. (2H, $^2J = 18.8$ Гц, $CH_2(Cum.)$), 5.35 уш. с. (2H, NH), 5.99 с. (2H, H3(Cum)), 6.10 уш. с. (2H, H2(Ph)), 6.17 д. (4H, $^3J = 8.1$ Гц, H4, H6(Ph)), 6.74 д.д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, $^4J = 2.4$ Гц H6(Cum)), 6.82 д. (2H, $^4J = 2.4$ Гц, H8(Cum)), 6.95 т. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H5(Ph)), 7.09 д. (2H, $^3J = 8.3$ Гц, H3(biNp)), 7.19-7.23 м. (2H, H6,6'(biNp)), 7.27-7.31 м. (2H, H7,7'(Np)), 7.34 д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, H5(Cum)), 7.46 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H8(biNp)), 7.69 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H5(biNp)), 7.76 д. (2H, $^3J_{набл} = 8.3$ Гц, H4(biNp)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1029.4522. $C_{64}H_{61}N_4O_9$ (M+H)⁺. Вычислено, 1029.4439.

4,4'-[7,14,15,17,18,20,21,28-Октагидро-13Н,22Н-12,8:27,23-диметенодинафто[1,2-p:2',1'-n][1,4,7,13,18,24]диоксатетраазаациклогексакозин-13,22-диилди(метилен)]бис(7-метокси-2Н-хромен-2-он) (109). Получен по методу *B* с использованием 64 мг (0.11 ммоль) соединения **83**, 2 мл ацетонитрила, 74 мг (0.275 ммоль) 4-(бромметил)-7-метоксикумарина, 76 мг (0.55 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 8 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 – MeOH 200:1 – 25:1. С элюентом CH_2Cl_2 – MeOH 200:1 выделено 50 мг соединения **109** (выход 47%). Желтое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 260-265^\circ C$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 3.34-3.41 м. (2H, CH_2N), 3.60-3.68 м. (10H, CH_2N , CH_2O), 3.81 с. (6H, CH_3), 4.03 д. (2H, $^2J = 18.7$ Гц, $CH_2(Cum)$), 4.33 д. (2H, $^2J = 18.7$ Гц, $CH_2(Cum)$), 5.10 уш. с. (2H, NH), 5.79 уш. с. (2H, H2(Ph)), 6.07 с. (2H, H3(Cum)), 6.20 д.д. (2H, $^3J = 7.7$ Гц, $^4J = 1.9$ Гц, H4(H6)(Ph)), 6.38 д.д. (2H, $^3J = 8.2$

$\text{Pd}(\text{dba})_2$, 11 мг (18 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 125 мг (0.6 ммоль) 6-бромхинолина и 72 мг (0.75 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 – 20:1. С элюентом $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 100:1 выделено 49 мг соединения **111** (выход 36%). Тёмно-желтое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 3.39-3.48 м. (4H, CH_2O), 3.52-3.62 м. (4H, CH_2N), 3.83 т. (4H, $^3J = 5.4$ Гц, CH_2O), 5.52 с. (2H, NH), 6.60 д. (2H, $^3J = 8.6$ Гц, H4(H6)(Ph)), 6.67 д. (2H, $^3J = 7.6$ Гц, H6(H4)(Ph)), 6.68 уш. с. (2H, H2(Ph)), 6.99 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 8.0$ Гц, H5(Ph)), 7.10 д. (2H, $^3J = 8.5$ Гц, H3,3'(biNp)), 7.14 д. (2H, $^4J = 2.5$ Гц, H5 (Quin)), 7.20-7.36 м. (8H, H(Ar)), 7.69 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H(Ar)), 7.82-7.90 м. (8H, H(Ar)), 8.68 д.д. (2H, $^3J = 4.3$ Гц, $^4J = 1.5$ Гц H2(Quin)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 52.0 (2C, CH_2N), 68.0 (2C, CH_2O), 70.9 (2C, CH_2O), 112.5 (2C, CH(Ar)), 113.4 (2C, CH(Ar)), 113.7 (2C, CH(Ar)), 116.3 (2C, CH(Ar)), 117.5 (2C, C(Ar)), 118.8 (2CH(Ar)), 121.2 (2CH(Ar)), 123.7 (2CH(Ar)), 124.6 (2CH(Ar)), 124.9 (2CH(Ar)), 127.0 (2CH(Ar)), 128.2 (2CH(Ar)), 129.3 (2CH(Ar)), 129.6 (2CH(Ar)), 129.9 (2CH(Ar)), 134.0 (2C(Ar)), 134.6 (2CH(Ar)), 138.3 (2C(Ar)), 139.7 (2C(Ar)), 143.8 (2C(Ar)), 144.1 (2NC(Ar)), 145.9 (2NC(Ar)), 147.4 (2C2(Quin)), 148.0 (2NC(Ar)), 150.8 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 835.3725. $\text{C}_{56}\text{H}_{47}\text{N}_6\text{O}_2$ (M+H) $^+$. Вычислено, 835.3761.

7,21-Дихинолин-3-ил-1,7,8,9,10,12,13,15,16,18,19,20,21,27-тетрадекагидро-2,6:22,26-диметенодинафто[1,2-t:2',1'-r][1,4,7,11,17,22,28]триоксатетраазациклоэнтриакоктин (112). Получен по методу А с использованием 98 мг (0.15 ммоль) соединения **81**, 14 мг (16 мол%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 11 мг (18 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 125 мг (0.6 ммоль) 3-бромхинолина и 72 мг (0.75 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 – 20:1. С элюентом $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 100:1 выделено 91 мг соединения **110** (выход 67%). Тёмно-жёлтое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.77 уш. квинтет (4H, $^3J_{\text{набл}} = 5.9$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.39-3.56 м. (12H, CH_2O), 3.73-3.81 м. (4H, CH_2O), 5.61 с. (2H, NH), 6.56-6.60 м (6H, H2, H4, H6(Ph)), 7.02 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.9$, H5(Ph)), 7.09 д. (2H, $^3J = 8.5$ Гц, H3,3'(biNp)), 7.20-7.24 м. (2H, H6,6'(biNp)), 7.30-7.34 м. (2H, H7,7'(biNp)), 7.43-7.56 м. (6H, H4, H6, H7(Quin)), 7.63 д. (2H, $^3J = 7.7$ Гц, H5(Quin)), 7.68 д. (2H, H8,8'(biNp)), 7.83 д. (2H, $^3J = 8.5$ Гц, H4,4'(biNp)), 7.87 д. (2H, $^3J = 8.8$ Гц, H5,5'(biNp)), 8.05 д. (2H, $^3J = 7.6$ Гц, H8(Quin)), 8.64 д. (2H, $^4J = 2.7$ Гц, H2(Quin)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 27.0 (2C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 48.7 (2C, CH_2N), 67.8 (2C, CH_2O), 70.0 (2C, CH_2O), 70.7 (2C, CH_2O), 112.3 (2CH(Ar)), 113.7 (2CH(Ar)), 115.3 (2CH(Ar)), 118.1 (2C(Ar)), 119.1 (2CH(Ar)), 121.4 (2CH(Ar)), 123.7 (2CH(Ar)), 124.8 (2CH(Ar)), 126.5 (2CH(Ar)), 126.9 (2CH(Ar)), 127.1 уш. (4CH(Ar)), 127.3 уш. (2CH(Ar)), 127.7 уш. (2CH(Ar)), 128.2 (2C(Ar)), 129.0 (2C(Ar)), 129.4 (2C(Ar)), 129.7 (2CH(Ar)), 130.2 (2CH(Ar)), 134.1 (2C(Ar)),

139.6 (2C(Ar)), 140.8 (2C(Ar)), 144.5 (2C2(Quin)), 148.1 (2C(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 907.4288. $C_{60}H_{55}N_6O_3$ (M+H)⁺. Вычислено, 907.4336.

13,22-Дихинолин-3-ил-7,14,15,17,18,21,22,28-октагидро-13Н,20Н-12,8:27,23-диметенодинафто[1,2-р:2',1'-п][1,4,7,13,18,24]диоксатетраазаациклогексакозин (113).

Получен по методу А с использованием 87 мг (0.15 ммоль) соединения **83**, 14 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 11 мг (18 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 125 мг (0.6 ммоль) 3-бромхинолина и 72 мг (0.75 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 20:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 100:1 выделено 55 мг соединения **113** (выход 44%). Тёмно-жёлтое стеклообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 3.37-3.57 м. (8H, CH₂O, CH₂N), 3.76 т. (4H, ³ J = 4.9 Гц, CH₂O), 5.49 с. (2H, NH), 6.49 д. (2H, ³ J = 7.8 Гц, H4(H6)(Ph)), 6.58 уш. с. (2H, H2(Ph)), 6.65 д. (2H, ³ J = 8.0 Гц, H6(H4)(Ph)), 6.98 т. (2H, ³ $J_{набл}$ = 8.0 Гц, H5(Ph)), 7.10 д. (2H, ³ J = 8.5 Гц, H3,3'(biNp)), 7.21-7.25 м. (2H, H6,6'(biNp)), 7.31-7.35 м. (2H, H7,7'(biNp)), 7.43-7.53 м. (4H, H6,7(Quin)), 7.59 д. (2H, ⁴ J = 2.5 Гц, H4(Quin)), 7.61 д. (2H, ³ J = 8.5 Гц, H5(Quin)), 7.68 д. (2H, ³ J = 8.8 Гц, H8,8'(biNp)), 7.84 д. (2H, ³ J = 8.5 Гц, H4,4'(biNp)), 7.88 д. (2H, ³ J = 9.0 Гц, H5,5'(biNp)), 8.08 уш. д. (2H, ³ J = 8.2 Гц, H8(Quin)), 8.63 д. (2H, ⁴ J = 2.5 Гц, H2(Quin)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.): 51.9 (2C, CH₂N), 68.0 (2C, CH₂O), 71.0 (2C, CH₂O), 112.9 (2C, CH(Ar)), 113.7 (2CH(Ar)), 118.5 (2CH(Ar)), 118.0 (2C(Ar)), 119.2 (2CH(Ar)), 121.7 (2CH(Ar)), 123.8 (2CH(Ar)), 124.6 (2CH(Ar)), 126.5 (2CH(Ar)), 127.0 (2CH(Ar)), 127.2 (2CH(Ar)), 127.4 (4CH(Ar), 2C(Ar)), 128.2 (2CH(Ar)), 129.0 (2C(Ar)), 129.4 (2CH(Ar)), 129.7 (2C(Ar)), 130.2 (2CH(Ar)), 133.9 (2C(Ar)), 139.4 (2C(Ar)), 141.7 (2C(Ar)), 144.5 (2C2(Quin)), 144.9 (2C(Ar)), 147.0 (2C(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 835.3717. $C_{56}H_{47}N_6O_2$ (M+H)⁺. Вычислено, 835.3761.

7,21-Бис(3-бромбензил)-1,7,8,9,10,12,13,15,16,18,19,20,21,27-тетрадекагидро-2,6:22,26-диметенодинафто[1,2-т:2',1'-г][1,4,7,11,17,22,28]триоксатетраазаациклоэнтриаконтин (114).

Получен по методу Б с использованием 275 мг (0.42 ммоль) соединения **81**, 4 мл ацетонитрила, 211 мг (0.84 ммоль) 3-бромбензилбромида, 233 мг (1.69 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 24 ч при комнатной температуре. После стандартной обработки реакционной смеси полученное соединение не требовало дальнейшей очистки. Выход 388 мг (93%). Светло-коричневое кристаллическое вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 1.80 квинтет (4H, ³ J = 6.1 Гц, CH₂CH₂CH₂), 3.27-3.56 м. (16H, CH₂N, CH₂O), 4.27 д. (2H, ² J = 17.4 Гц, PhCH₂N), 4.34 д. (2H, ³ J = 17.4 Гц, PhCH₂N), 5.60 с. (2H, NH), 6.25 д. (2H, ³ J = 8.0 Гц, H(Ph)), 6.27-6,30 м. (4H, HPh), 6.97 т. (2H, ³ J = 8.3 Гц, H5(Ph)), 7.04 д. (2H, ³ J = 7.6 Гц, H6(Bn)), 7.09 т.

(2H, $^3J = 7.6$ Гц, H5(Bn)), 7.17 д. (2H, $^3J = 8.5$ Гц, H3,3'(biNp)), 7.22 т. (2H, $^3J_{набл} = 7.5$ Гц, H6,6'(biNp)), 7.29 уш.с. (2H, H2(Bn)), 7.31-7.35 м. (4H, H4(Bn), H7,7'(biNp)), 7.51 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H8,8'(biNp)), 7.77 д. (2H, $^3J = 9.1$ Гц, H5,5'(biNp)), 7.87 д. (2H, $^3J = 8.5$ Гц, H4,4'(biNp)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 27.3 (2C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 47.9 (2C, CH_2N), 53.4 (2C, PhCH_2N), 68.2 (2C, CH_2O), 69.8 (2C, CH_2O), 70.5 (2C, CH_2O), 103.7 (2CH(Ph), 106.2 (2CH(Ph)), 108.0 (2CH(Ph)), 117.5 (2C, C1,1'(biNp)), 119.4 (2C, C3,3'(biNp)), 122.5 (2C, C3(Bn)), 123.1 (2CH(Ar)), 124.6 (2CH(Ar)), 124.9 (2CH(Ar)), 125.5 (2CH(Ar)), 128.0 (2CH(Ar)), 128.8 (2CH(Ar)), 129.1 (2CH(Ar)), 129.2 (2C(biNp)), 129.5 (2CH(Ar)), 129.6 (2CH(Ar)), 129.9 (2CH(Ar)), 134.0 (2C(biNp)), 140.4 (2C1(Bn)), 141.6 (2NC(Ar)), 144.0 (2NC(Ar)), 149.0 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 989.26101. $\text{C}_{56}\text{H}_{55}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_3$ (M+H) $^+$. Вычислено, 989.2641.

13,22-Бис(3-бромбензил)-7,14,15,17,18,21,22,28-октагидро-13H,20H-12,8:27,23-диметенодинафто[1,2-р:2',1'-н][1,4,7,13,18,24]диоксатетраазаациклогексакозин (115).

Получен по методу *B* с использованием 140 мг (0.24 ммоль) соединения **83**, 4 мл ацетонитрила, 121 мг (0.48 ммоль) 3-бромбензилбромида, 133 мг (0.96 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 24 ч при комнатной температуре. После стандартной обработки реакционной смеси полученное соединение не требовало дальнейшей очистки. Выход 181 мг (87%). Светло-коричневое кристаллическое вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 3.42-3.48 м. (2H, CH_2N), 3.55-3.66 м. (10H, CH_2N , CH_2O), 4.17 д. (2H, $^2J = 17.4$ Гц, PhCH_2N), 4.38 д. (2H, $^3J = 17.4$ Гц, PhCH_2N), 5.39 с. (2H, NH), 6.06 уш.с. (2H, H2(Ph)), 6.30 д. (2H, $^3J = 7.6$ Гц, H(Ph)), 6.35 д. (2H, $^3J = 8.2$ Гц, H(Ph)), 6.99-7.03 м. (4H, H(Ar)), 7.09-7.14 м. (4H, H(Ar)), 7.21-7.27 м. (4H, H(Ar)), 7.30-7.42 м. (6H, H(Ar)), 7.70 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H(biNp)), 7.85 д. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H(biNp)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 50.9 (2C, CH_2N), 54.0 (2C, PhCH_2N), 68.9 (2C, CH_2O), 71.1 (2C, CH_2O), 103.8 (2CH(Ph), 106.6 (2CH(Ph)), 108.5 (2CH(Ph)), 117.4 (2C, C1,1'(biNp)), 119.0 (2C, C3,3'(biNp)), 122.8 (2C, C3(Bn)), 123.3 (2CH(Ar)), 124.6 (2CH(Ar)), 125.0 (2CH(Ar)), 126.7 (2CH(Ar)), 128.2 (2CH(Ar)), 129.0 (2CH(Ar)), 129.3 (2CH(Ar)), 129.6 (2CH(Ar)), 129.7 (2CH(Ar)), 129.8 (2C(biNp)), 130.1 (2CH(Ar)), 134.0 (2C(biNp)), 140.2 (2C1(Bn)), 141.5 (2NC(Ar)), 143.9 (2NC(Ar)), 149.1 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 917.2023. $\text{C}_{52}\text{H}_{47}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ (M+H) $^+$. Вычислено, 917.2066.

3,3'-(9,12,15-Триокса-3,5,19,21-тетрааза-1,2(1,2)-динафталена-4,20(1,3)-добензенациклоэникозафан-5,19-дилбис(метилен)бис(N-(((S)-тетрагидрофуран-2-ил)метил)анилин) (116). Получен по методу *A* с использованием 120 мг (0.121 ммоль) соединения **114**, 11 мг (16 мол%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 9 мг (18 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 25 мг (0.25 ммоль) амина **2** и 35 мг (0.365 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 – 50:1. С элюентом $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 выделено 30 мг соединения **116** (выход 24%). Жёлтое

маслообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.54-1.63 м. (2H, CH_2), 1,77 уш. квинтет (4H, $^3J_{\text{набл}} = 5.9$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.84-2.01 м. (6H, CH_2), 3.01 дд. (2H, $^2J = 12.4$ Гц, $^3J = 7.6$ Гц, CH_2N), 3.18 дд. (2H, $^2J = 12.4$ Гц, $^3J = 3.9$ Гц, CH_2N), 3.30-3.47 м. (16H, CH_2N , CH_2O), 3.74 дт. (2H, $^2J = 7.8$ Гц, $^3J = 7.3$ Гц, CH_2O), 3.85 дт. (2H, $^2J = 7.8$ Гц, $^3J = 6.7$ Гц, CH_2O), 4.05 квд. (2H, $^3J = 7.0$ Гц, $^3J = 3.9$ Гц, CHO), 4.27 уш.с. (4H, PhCH_2N), 5.59 с. (2H, NH), 6.26 уш.с. (2H, $\text{H}(\text{Ph})$), 6.32 уш.с. (4H, $\text{H}(\text{Ph})$), 6.42 уш.с. (2H, $\text{H}(\text{Ph})$), 6.46-6.50 м. (4H, $\text{H}(\text{Ph})$), 6.94 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 8.0$ Гц, $\text{H5}(\text{Ph})$), 7.05 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.6$ Гц, $\text{H5}(\text{Bn})$), 7.09 д. (2H, $^3J = 8.3$ Гц, $\text{H3,3}'(\text{biNp})$), 7.19 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.6$ Гц, $\text{H6,6}'(\text{biNp})$), 7.27 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 6.8$ Гц, $\text{H7,7}'(\text{biNp})$), 7.51 д. (2H, $^3J = 9.1$ Гц, $\text{H8,8}'(\text{biNp})$), 7.74 д. (2H, $^3J = 9.1$ Гц, $\text{H5}(\text{biNp})$), 7.80 д. (2H, $^3J = 8.3$ Гц, $\text{H4,4}'(\text{biNp})$), два NH протона однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 25.7 (2C, CH_2), 27.5 уш. (2C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.0 (2C, CH_2), 48.1 (4C, CH_2N), 54.2 уш. (2C, PhCH_2N), 68.0 (2C, CH_2O), 68.4 (2C, CH_2O), 70.1 (2C, CH_2O), 70.6 (2C, CH_2O), 77.5 (2C, CHO), 103.8 уш. (2C, $\text{CH}(\text{Ph})$), 106.9 уш. (2C, $\text{CH}(\text{Ph})$), 111.3 уш. (2C, $\text{CH}(\text{Ph})$), 116.0 уш. (2CH(Ph)), 116.9 (2C, $\text{C1,1}'(\text{biNp})$), 119.1 (2C, $\text{C3,3}'(\text{biNp})$), 123.1 (2CH(Ar)), 124.7 (2CH(Ar)), 126.6 (2CH(Ar)), 128.0 (2CH(Ar)), 129.0 (2CH(Ar)), 129.3 (4CH(Ar)), 129.6 (2CH(Ar)), 134.1 (2C(biNp)), 140.2 уш. (2C, $\text{C1}(\text{Bn})$), 140.7 (2NC(Ar)), 143.8 (2NC(Ar)), 148.5 (2NC(Ar)), 149.6 уш. (2C, $\text{C3}(\text{Bn})$). Два четвертичных атома углерода фрагмента БИНАМ однозначно не отнесены. Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1031.5846. $\text{C}_{66}\text{H}_{75}\text{N}_6\text{O}_5$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Вычислено, 1031.5799.

3,3'-(8,11-Диокса-3,5,14,16-тетрааза-1,2(1,2)-динафталина-4,15(1,3)-

дибензенациклогексадекафан-5,14- диилбис(метилен)бис(*N*-(((*S*)-тетрагидрофуран-2-

ил)метил)анилин) (117). Получен по методу *A* с использованием 90 мг (0.1 ммоль) соединения **115**, 9 мг (16 мол%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 7 мг (18 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 20 мг (0.2 ммоль) амина **2** и 28 мг (0.3 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 – 50:1. С элюентом $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 выделено 31 мг соединения **117** (выход 36%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.51-1.60 м. (2H, CH_2), 1.83-1.99 м. (6H, CH_2), 2.99 дд. (2H, $^2J = 12.4$ Гц, $^3J = 7.6$ Гц, CH_2N), 3.15 дд. (2H, $^2J = 12.4$ Гц, $^3J = 3.9$ Гц, CH_2N), 3.35-3.60 уш.м. (12H, CH_2N , CH_2O), 3.73 дт. (2H, $^2J = 8.0$ Гц, $^3J = 7.0$ Гц, CH_2O), 3.84 дт. (2H, $^2J = 8.0$ Гц, $^3J = 6.7$ Гц, CH_2O), 4.02 квд. (2H, $^3J = 7.0$ Гц, $^3J = 3.9$ Гц, CHO), 4.26 д. (2H, $^2J = 17.0$ Гц, PhCH_2N), 4.38 д. (2H, $^2J = 17.0$ Гц, PhCH_2N), 5.46 уш.с. (2H, NH), 6.20 уш.с. (2H, $\text{H}(\text{Ph})$), 6.32 уш.д. (4H, $^3J_{\text{obs}} = 7.1$ Гц, $\text{H}(\text{Ph})$), 6.43 уш.с. (2H, $\text{H}(\text{Ph})$), 6.48 д. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.7$ Гц, $\text{H}(\text{Ph})$), 6.52 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 8.1$ Гц, $\text{H}(\text{Ph})$), 6.95 т. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, $\text{H5}(\text{Ph})$), 7.07 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 8.1$ Гц, $\text{H5}(\text{Bn})$), 7.08 д. (2H, $^3J = 7.8$ Гц, $\text{H3,3}'(\text{biNp})$), 7.19 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.1$ Гц, $\text{H6,6}'(\text{biNp})$), 7.28 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.0$ Гц, $\text{H7,7}'(\text{biNp})$), 7.46 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, $\text{H8,8}'(\text{biNp})$), 7.71 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц,

H5,5'(biNp)), 7.80 д. (2H, $^3J = 7.8$ Гц, H4,4'(biNp)), два NH протона однозначно не отнесены. Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 959.5259. C₆₂H₆₇N₆O₄ (M+H)⁺. Вычислено, 959.5224.

5-(Диметиламино)-N-(3-((19-(3-((5-(диметиламино)-N-(((S)-тетрагидрофуран-2-ил)метил)нафталин)-1-сульфонамидо)бензил)-9,12,15-триокса-3,5,19,21-тетрааза-1,2(1,2)-динафталена-4,20(1,3)-добензенациклоэникозафан-5-ил)метил)фенил)-N-(((S)-тетрагидрофуран-2-ил)метил)нафталин-1-сульфонамид (118). Получен по методу *B* с использованием 25 мг (0.024 ммоль) соединения **116**, 1 мл ацетонитрила, 16 мг (0.06 ммоль) дансилхлорида, 17 мг (0.12 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 24 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 11 мг соединения **118** (выход 31%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 1.52-1.96 уш.м. (12H, CH₂, CH₂CH₂CH₂), 2.83 с. (12H, CH₃), 3.12-3.59 уш.м. (20H, CH₂O, CH₂N), 3.60-3.79 м. (6H, CH₂O, CHO), 4.17 уш.с. (4H, PhCH₂N), 5.59 уш.с. (2H, NH), 6.12 уш.с. (2H, H₂(Ph)), 6.22 уш.с. (4H, H_{4,6}(Ph)), 6.85 уш.с. (2H, H(Ar)), 6.87-6.93 уш.м. (4H, H(Ar)), 7.06 уш.д. (4H, $^3J_{\text{набл}} = 7.2$ Гц, H(Ar)), 7.13-7.20 уш.м. (4H, H(Ar)), 7.27-7.34 м. (4H, H(Ar)), 7.40-7.48 м. (4H, H(Np)), 7.70 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H(Np)), 7.78 уш.д. (4H, $^3J_{\text{набл}} = 8.0$ Гц, H(Np)), 7.99 уш.д. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H(Np)), 8.02 уш.д. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 8.0$ Гц, H(Np)), 8.44 уш.д. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 8.5$ Гц, H4,4'(Dans)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.4 (2C, CH₂), 27.8 уш. (2C, CH₂CH₂CH₂), 29.1 (2C, CH₂), 45.4 (4C, CH₃), 47.8 уш. (2C, CH₂N), 53.4 (2C, CH₂N), 54.2 (2C, PhCH₂N), 67.9 (2C, CH₂O), 66.3 уш. (2C, CH₂O), 70.1 (2C, CH₂O), 70.6 (2C, CH₂O), 77.6 (2C, CHO), 104.5 уш. (2C, CH(Ph)), 107.1 уш. (2C, CH(Ph)), 108.2 уш. (2C, CH(Ph)), 115.0 (2C, C_{6,6'}(Dans)), 118.9 (2C, C_{1,1'}(biNp)), 120.0 уш. (2C, CH(Ph)), 123.1 (2C, CH(Ar)), 123.2 (2C, CH(Ar)), 124.7 (2C, CH(Ar)), 125.9 уш. (2C, CH(Ar)), 126.7 уш. (2C, CH(Ar)), 126.9 (2C, CH(Ar)), 127.2 уш. (2C, CH(Ar)), 127.6 (2C, CH(Ar)), 128.1 (2C, CH(Ar)), 128.5 (2C, CH(Ar)), 129.0 (2C, CH(Ar)), 129.3 (2C, C(Ar)), 129.4 (2C, C(Ar)), 129.6 (2C, CH(Ar)), 130.2 (2C, CH(Ar)), 130.3 (2C, CH(Ar)), 130.8. (2C, CH(Ar)), 130.9 (2C, C(Ar)), 131.4 (2C, C(Ar)), 134.1 (2C, C_{4,4'}(Dans)), 139.4 (2C, C(Ar)), 140.2 уш. (2C, C(Ar)), 140.7 уш. (2C, C(Ar)), 143.8 уш. (2NC(Ar)), 149.5 уш. (2NC(Ar)), 151.3 уш. (2C, C_{5,5'}(Dans)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1497.66. C₉₀H₉₇N₈O₉S₂ (M+H)⁺. Вычислено, 1497.68.

Ди-трет-бутил 2,2'-(((9,12,15-триокса-3,5,19,21-тетрааза-1,2(1,2)-динафталена-4,20(1,3)-добензенациклоэникозафан-5,19-диилбис(метилен))бис(3,1-фенилен))бис(азандиил))бис(метилен))(2S,2'S)-бис(пирролидин-1-карбоксилат) (119). Получен по методу *A* с использованием 120 мг (0.121 ммоль) соединения **114**, 11 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 9 мг (18 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 49 мг (0.25 ммоль) амина **8** и 35 мг (0.365 ммоль) трет-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ –

MeOH 100:1 выделено 65 мг соединения **119** (выход 43%). Коричневое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.47 уш.с. (18H, CH_3), 1.57-2.05 уш.м. (12H, CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.91 уш.с. + 3.02-3.15 уш.м. (4H, CH_2N), 3.17-3.52 м. (20H, CH_2N , CH_2O), 4.01 уш.с. + 4.14 уш.с. + 4.28 уш.с. + 4.35 уш.с. (6H, CH_2N , PhCH_2N), 5.58 уш.с. (2H, NH), 6.18-6.34 уш.м. (8H, H(Ph)), 6.47 уш.с. (2H, H(Ph)), 6.55 уш.с. (2H, H(Ph)), 6.93 т. (2H, $^3J = 8.0$ Гц H5(Ph)), 7.05 т. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H5(Bn)), 7.08 д. (2H, $^3J = 8.6$ Гц, H3,3'(biNp)), 7.18 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.1$ Гц, H6,6'(biNp)), 7.27 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.2$ Гц, H7,7'(biNp)), 7.51 уш.с. (2H, H8,8'(biNp)), 7.74 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H5,5'(biNp)), 7.79 д. (2H, $^3J = 8.6$ Гц, H4,4'(biNp)), два NH протона однозначно не отнесены. Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1229.7120. $\text{C}_{76}\text{H}_{93}\text{N}_8\text{O}_7$ (M+H) $^+$. Вычислено, 1229.7167.

Ди-трет-бутил 2,2'-((((8,11-диокса-3,5,14,16-тетрааза-1,2(1,2)-динафталена-4,15(1,3)-добензенациклогексадекафан-5,14-дилбис(метилен))бис(3,1-фенилен))бис(азандиил))бис(метилен))(2S,2'S)-бис(пирролидин-1-карбоксилат) (120). Получен по методу А с использованием 90 мг (0.1 ммоль) соединения **115**, 9 мг (16 мол%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 7 мг (18 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 39 мг (0.18 ммоль) амина **8** и 28 мг (0.27 ммоль) трет-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH_2Cl_2 – MeOH 200:1 выделено 40 мг соединения **120** (выход 36%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.48 уш.с. (18H, CH_3), 1.62 уш.с. (2H, CH_2), 1.68-1.90 уш.м. (4H, CH_2), 1.96 уш.с. (2H, CH_2), 2.90 уш.с. + 3.11 уш.с. (3H, CH_2N), 3.29 уш.с. (5H, CH_2N), 3.43 уш.с. (4H, CH_2N), 3.51 с. (4H, CH_2O), 3.56 уш.с. (4H, CH_2O), 3.96 уш.с. + 4.14 уш.с. (2H, CHN), 4.28 уш.д. (2H, $^2J = 16.9$ Гц, PhCH_2N), 4.38 д. (2H, $^2J = 16.9$ Гц, PhCH_2N), 5.45 уш.с. (2H, NH), 6.15 уш.с. (2H, H(Ph)), 6.31 уш.с. (4H, H(Ph)), 6.45 уш.с. (2H, H(Ph)), 6.55 уш.с. (4H, H(Ph)), 6.94 т. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H5(Ph)), 7.07 д. (2H, $^3J = 8.3$ Гц, H3,3'(biBn)), 7.08 уш.с. (2H, H5(Bn)), 7.19 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.5$ Гц, H6,6'(biNp)), 7.27 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.3$ Гц, H7,7'(biNp)), 7.44-7.51 уш.м. (2H, H8,8'(biNp)), 7.70 уш.д. (2H, $^3J = 8.8$ Гц, H5,5'(biNp)), 7.79 д. (2H, $^3J = 8.3$ Гц, H4,4'(biNp)), два NH протона однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 22.6 + 23.7 (2 CH_2), 28.4 (6C, CH_3), 29.7 + 30.4 (2C, CH_2), 46.5 + 47.6 (2C, CH_2N), 50.9 уш. (2C, CH_2N), 54.4 уш. + 55.6 (6C, CH_2N , CHN, PhCH_2N), 68.8 (2C, CH_2O), 71.0 (2C, CH_2O), 81.2 уш. (2C(Boc)), 104.1 уш. (4CH(Ph)), 107.0 уш. (2CH(Ph)), 108.4 уш. (2CH(Ph)), 117.1 уш. (2CH(Ph), 2C1,1'(biNp)), 118.9 уш. (2CH(Ph), 2C3,3'(biNp)), 123.3 (2CH(Ar)), 124.7 (2CH(Ar)), 126.7 (2CH(Ar)), 128.1 (2CH(Ar)), 128.5 (2C(biNp)), 129.0 (2CH(Ar)), 129.3 (2CH(Ar)), 129.7 (2CH(Ar)), 130.0 (2C(biNp)), 134.0 (2C(biNp)), 140.3 (2NC(Ar)), 141.0 уш. (2NC(Ar)), 143.7 (2NC(Ar)), 149.2 уш. (2NC(Ar)), 157.1 уш. (2CO). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1157.6558. $\text{C}_{72}\text{H}_{85}\text{N}_8\text{O}_6$ (M+H) $^+$. Вычислено, 1157.6592.

Ди-трет-бутил 2,2'-((((9,12,15-триокса-3,5,19,21-тетрааза-1,2(1,2)-динафталена-4,20(1,3)-добензенациклоэникозафан-5,19-диилбис(метилен))бис(3,1-фенилен))бис(((7-метокси-2-оксо-2H-хромен-4-ил)метил)азандиил))бис(метилен))(2S,2'S)-бис(пирролидин-1-карбоксилат) (121). Получен по методу *B* с использованием 60 мг (0.05 ммоль) соединения **119**, 1 мл ацетонитрила, 33 мг (0.12 ммоль) 4-(бромметил)-7-метоксикумарина, 34 мг (0.25 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 24 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 26 мг соединения **121** (выход 33%). Оранжевое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 137-140^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 1.38 с. + 1.46 с. (18H, CH₃(Boc)), 1.55-2.04 уш.м. (12H, CH₂, CH₂CH₂CH₂), 3.03 – 3.73 уш.м. (26H, CH₂N, CHN, CH₂O), 3.80 с. + 3.87 уш.с. (6H, CH₃(Cum)), 4.05-4.19 уш.м. + 4.26-4.39 уш.м. + 4.45-4.65 уш.м. (8H, PhCH₂N, CumCH₂N), 5.55 уш.с. (2H, NH), 5.95 уш.с. + 5.99 уш.с. (2H, H₂(Cum)), 6.10-6.32 уш.м. (4H, H(Ph)), 6.49 уш.с. (2H, H(Ph)), 6.61 уш.с. (2H, H(Ph)), 6.76-6.87 уш.м. (6H, H(Ar)), 7.03-7.13 уш.м. (4H, H(Ar)), 7.08 уш.д. (2H, ³ $J_{набл} = 7.3$ Гц, H_{3,3'}(biNp)), 7.15-7.22 уш.м. (4H, H(Ar)), 7.27-7.37 уш.м. (4H, H(Ar)), 7.47 уш.с. (2H, H_{8,8'}(biNp)), 7.74 д. (2H, ³ $J = 9.2$ Гц, H_{5,5'}(biNp)), 7.80 уш.д. (2H, ³ $J_{набл} = 8.1$ Гц, H_{4,4'}(biNp)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 22.6 (2CH₂), 23.5 (2CH₂), 27.7 (2CH₂CH₂CH₂), 28.4 (6CH₃(Boc)), 46.3 (2CH₂N), 46.7 (2CH₂N), 47.9 (2CH₂N), 51.7 (2CH₂N), 53.4 (2CH₂N), 54.0 (2CHN), 55.6 + 55.7 (2CH₃O(Cum)), 68.3 (2CH₂O), 70.1 (2CH₂O), 70.6 (2CH₂O), 79.2 + 79.9 (2C(Boc)), 101.2 (2C₃(Cum)), 103.7 (2CH(Ph)), 106.6 (2CH(Ph)), 107.6 (2CH(Ph)), 109.6 (2C₆(Cum)), 111.4 (2CH(Ph)), 112.3 (2CH(Ph)), 115.7 (2CH(Ph)), 116.7 (2C, C_{1,1'}(biNp)), 118.9 (2C, C_{3,3'}(biNp)), 123.1 (2CH(Ar)), 124.3 (2CH(Ar)), 124.7 (2CH(Ar)), 126.6 (2CH(Ar)), 128.0 (2CH(Ar)), 128.9 (2CH(Ar)), 129.2 (2CH(Ar)), 129.5 (4CH(Ar)), 134.1 (2C(biNp)), 140.1 (2C(Ar)), 140.8 (2C(Ar)), 143.5 (2NC(Ar)), 147.5 (2NC(Ar)), 147.9 (2NC(Ar)), 149.7 (2NC(Ar)), 154.4 + 154.7 (2C, CO(Boc)), 155.5 (2CO(Cum)), 161.2 (2CO(Cum)), 162.6 (2CO(Cum)), два четвертичных атома углерода однозначно не отнесены. Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1605.84. C₉₈H₁₀₉N₈O₁₃ (M+H)⁺. Вычислено, 1605.81.

Ди-трет-бутил 3,3'-((((9,12,15-триокса-3,5,19,21-тетрааза-1,2(1,2)-динафталена-4,20(1,3)-добензенациклоэникозафан-5,19-диилбис(метилен))бис(3,1-фенилен))бис(азандиил))бис(метилен))(3S,3'S)-бис(пиперидин-1-карбоксилат) (122). Получен по методу *A* с использованием 115 мг (0.12 ммоль) соединения **114**, 11 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 9 мг (18 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 50 мг (0.25 ммоль) амина **24** и 35 мг (0.365 ммоль) трет-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 100:1 выделено 53 мг соединения **122** (выход 37%). Светло-коричневое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 142-143^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH} , Гц): 1.12-1.22 уш.м. (2H, CH₂),

1.44 с. (18H, CH₃), 1.56-1.63 уш.м. (2H, CH₂), 1.65–1.85 уш.м. (10H, CH₂, CH₂CH₂CH₂), 2.70 уш.с. (2H, CH₂N), 2.90-2.95 м. (4H, CH₂N), 3.28-3.49 м. (16H, CH₂N, CH₂O), 3.76 дт. (4H, ²J = 13.1 Гц, ³J = 4.2 Гц, CH₂N), 3.91 уш.с. (2H, CH₂N), 4.29 уш.с. (4H, PhCH₂N), 5.58 с. (2H, NH), 6.24 д. (2H, ³J = 7.5 Гц, H(Ph)), 6.29 уш.с. (2H, H₂(Ph)), 6.30 д. (2H, ³J = 8.7 Гц, H(Ph)), 6.36 уш.с. (2H, H₂(Bn)), 6.43-6.47 м. (4H, H(Ph)), 6.94 т. (2H, ³J = 8.0 Гц, H₅(Ph)), 7.05 т. (2H, ³J = 7.7 Гц, H₅(Bn)), 7.09 дд. (2H, ³J = 8.3 Гц, H_{3,3'}(biNp)), 7.17 ддд. (2H, ³J = 9.0 Гц, ³J = 6.8 Гц, ⁴J = 1.3 Гц, H_{6,6'}(biNp)), 7.27 ддд. (2H, ³J = 9.0 Гц, ³J = 6.8 Гц, ⁴J = 1.2 Гц, H_{7,7'}(biNp)), 7.52 д. (2H, ³J = 9.0 Гц, H_{8,8'}(biNp)), 7.73 д. (2H, ³J = 9.0 Гц, H_{5,5'}(biNp)), 7.80 д. (2H, ³J = 8.3 Гц, H_{4,4'}(biNp)), два NH протона однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 24.2 уш. (2CH₂), 27.7 (2CH₂), 28.4 (6CH₃), 28.7 (2C, CH₂CH₂CH₂), 35.4 (2CH), 44.7 уш. (2CH₂N), 46.7 (2CH₂N), 47.6 уш. (2CH₂N), 47.8 (2CH₂N), 54.0 (2C, PhCH₂N), 68.5 (2CH₂O), 70.1 (2CH₂O), 70.7 (2CH₂O), 79.4 (2C(Boc)), 103.9 (2CH(Ph)), 106.7 (2CH(Ph)), 107.7 (2CH(Ph)), 110.7 (2CH(Bn)), 110.8 (2CH(Bn)), 115.4 (2CH(Bn)), 116.9 (2C, C_{1,1'}(biNp)), 119.0 (2C, C_{3,3'}(biNp)), 123.1 (2CH(Ar)), 124.7 (2CH(Ar)), 126.6 (2CH(Ar)), 128.0 (2CH(Ar)), 128.9 (2CH(Ar)), 129.3 (2CH(biNp)), 129.4 (2CH(Ar)), 129.6 (2CH(Ar)), 134.1 (2C(biNp)), 140.2 (2C(Ar)), 140.8 (2C(Ar)), 143.8 (2NC(Ar)), 148.4 (2NC(Ar)), 149.8 (2NC(Ar)), 154.9 (2CO). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1257.7534. C₇₈H₉₇N₈O₇ (M+H)⁺. Вычислено, 1257.7480.

Ди-трет-бутил 3,3'-((((9,12,15-триокса-3,5,19,21-тетрааза-1,2(1,2)-динафтагена-4,20(1,3)-добензенациклоэникозафан-5,19-диилбис(метилен))бис(3,1-фенилен))бис(((5-(диметиламино)нафтаген-1-ил)сульфонил)азандиил))бис(метилен))(3S,3'S)-бис(пиперидин-1-карбоксилат) (123). Получен по методу Б с использованием 45 мг (0.036 ммоль) соединения **122**, 1 мл ацетонитрила, 24 мг (0.09 ммоль) дансилхлорида, 25 мг (0.18 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 24 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 62 мг соединения **123** (выход 36%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (J_{HH}, Гц): 1.22 уш.с. (2H, CH₂), 1.35-1.75 уш.м. (8H, CH₂, CH), 1.40 с. (18H, CH₃(Boc)), 1.65 уш.с. (4H, CH₂CH₂CH₂), 2.50–2.56 м. (2H, CH₂N), 2.68-2.87 уш.м. (4H, CH₂N), 2.81 с. (12H, CH₃(Dans)), 3.10-4.00 уш.м. (22H, CH₂O, CH₂N, CHN), 4.10-4.30 уш.м. (4H, PhCH₂N), 5.60 уш.с. (2H, NH), 6.08 уш.с. (2H, H(Ph)), 6.22 уш.с. (2H, H(Ph)), 6.27 уш.д. (2H, ³J_{набл} = 6.7 Гц, H(Ph)), 6.77 уш.с. (2H, H(Bn)), 6.90 уш.т. (2H, ³J_{набл} = 8.5 Гц, H₅(Ph)), 6.97 уш.с. (4H, H(Bn)), 7.04 д. (2H, ³J = 7.6 Гц, H₆(Dans)), 7.07-7.27 м. (8H, H(Ar)), 7.32 т. (2H, ³J_{набл} = 7.8 Гц, H(Ar)), 7.42 т. (2H, ³J_{набл} = 7.3 Гц, H(Ar)), 7.47 д. (2H, ³J = 8.5 Гц, H_{8,8'}(biNp)), 7.72 д. (2H, ³J = 8.9 Гц, H_{5,5'}(biNp)), 7.78 д. (2H, ³J = 7.8 Гц, H_{4,4'}(biNp)), 7.55 уш.д. (2H, ³J_{набл} = 6.2 Гц, H(Dans)), 7.96 уш.д. (2H, ²J_{набл} = 6.3 Гц, H(Dans)), 8.44 уш.д. (2H, ³J_{набл}

= 8.0 Гц, H4(Dans)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 24.0 (2C, CH_2), 27.8 (2C, CH_2), 28.0 (2C, CH_2), 28.4 (6C, $\text{CH}_3(\text{Boc})$), 34.4 (2C, CH), 44.0 уш. (2C, CH_2N), 45.4 (4C, $\text{CH}_3(\text{Dans})$), 47.5 уш. (2C, CH_2N), 47.8 (2C, CH_2N), 53.3 (2C, CH_2N), 53.4 (2C, PhCH_2N), 68.2 ($2\text{CH}_2\text{O}$), 70.2 ($2\text{CH}_2\text{O}$), 70.6 ($2\text{CH}_2\text{O}$), 79.3 (2C, C(Boc)), 104.1 уш. (2C, CH(Ph)), 106.7 (2C, CH(Ph)), 108.0 (2C, CH(Ph)), 115.0 (2C, C6(Dans)), 118.9 (2C, C1,1'(biNp)), 119.9 (2C, C3,3'(biNp)), 123.0 (2CH(Ar)), 123.3 (2CH(Ar)), 124.6 (2CH(Ar)), 125.9 (2C(Ar)), 126.7 (2CH(Ar)), 126.9 (2CH(Ar)), 127.6 (2CH(Ar)), 128.1 (2CH(Ar)), 128.4 (2C(Ar)), 128.6 (2C(Ar)), 129.1 (4CH(Ar)), 129.3 (2C(Ar)), 129.7 (2CH(Ar)), 130.2 (2CH(Ar)), 130.3 (2CH(Ar)), 130.8 (4CH(Ar)), 134.0 (2C, C4(Dans)), 134.0 (2C(biNp)), 139.1 (2C(Ar)), 140.3 (2C(Ar)), 140.7 (2C(Ar)), 143.8 (2NC(Ar)), 149.5 (2NC(Ar)), 151.4 (2C, C5(Dans)), 154.6 (2C, CO). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1723.83. $\text{C}_{102}\text{H}_{119}\text{N}_{10}\text{O}_{11}\text{S}_2$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺. Вычислено, 1723.85.

7,21-Бис(2-бромбензил)-1,7,8,9,10,12,13,15,16,18,19,20,21,27-тетрадекагидро-2,6:22,26-диметенодинафто[1,2-t:2',1'-r][1,4,7,11,17,22,28]триоксатетраазациклоэнтриаконтин (124).

Получен по методу *B* с использованием 70 мг (0.11 ммоль) соединения **81**, 4 мл ацетонитрила, 54 мг (0.22 ммоль) 2-бромбензилбромида, 59 мг (0.43 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 24 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 – 50:1. С элюентом $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 100:1 выделено 82 мг соединения **124** (выход 77%). Светло-коричневое кристаллическое вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.82 квинтет (4H, $^3J = 5.4$ Гц, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.30-3.53 м. (16H, CH_2N , CH_2O), 4.35 д. (2H, $^2J = 18.3$ Гц, PhCH_2), 4.42 д. (2H, $^3J = 18.3$ Гц, PhCH_2), 5.62 с. (2H, NH), 6.17 д. (2H, $^3J = 7.8$ Гц, H(Ph)), 6.25-6.29 м. (4H, H(Ph)), 6.95 т. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H5(Ph)), 7.03 уш.д. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 5.9$ Гц, H6(Bn)), 7.06-7.16 м. (6H, H3,3'(Np), H4.5(Bn)), 7.23 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.8$ Гц, H6,6'(Np)), 7.32 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.1$ Гц, H7,7'(Np)), 7.53-7.57 м. (4H, H3(Bn), H8,8'(Np)), 7.76 д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, H5(Np)), 7.84 д. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H4,4'(Np)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.): 27.8 (2C, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 47.9 (2C, CH_2N), 54.7 (2C, PhCH_2N), 68.3 (2C, CH_2O), 70.1 (2C, CH_2O), 70.7 (2C, CH_2O), 103.3 (2CH(Ph)), 106.0 (2CH(Ph)), 107.8 (2CH(Ph)), 117.5 (2C, C1,1'(biNp)), 119.5 (2CH(Ar)), 122.6 (2C2(Bn)), 123.3 (2CH(Ar)), 124.7 (2CH(Ar)), 126.6 (2CH(Ar)), 127.3 (2CH(Ar)), 127.9 (2CH(Ar)), 128.0 (2CH(Ar)), 128.1 (2CH(Ar)), 128.9 (2CH(Ar)), 129.4 (2C(Np)), 129.6 (2CH(Ar)), 132.6 (2C3(Bn)), 134.2 (2C(Np)), 137.0 (2C1(Bn)), 140.6 (2NC(Ar)), 144.2 (2NC(Ar)), 149.1 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 989.2678. $\text{C}_{56}\text{H}_{55}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_3$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺. Вычислено, 989.2641.

13,22-Бис(2-бромбензил)-7,14,15,17,18,21,22,28-октагидро-13H,20H-12,8:27,23-диметенодинафто[1,2-p:2',1'-n][1,4,7,13,18,24]диоксатетраазациклогексакозин (125).

Получен по методу *B* с использованием 135 мг (0.23 ммоль) соединения **83**, 4 мл ацетонитрила,

116 мг (0.46 ммоль) 2-бромбензилбромида, 129 мг (0.94 ммоль) карбоната калия. Время перемешивания составило 24 ч при комнатной температуре. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 – 50:1. С элюентом CH_2Cl_2 выделено 149 мг соединения **125** (выход 71%). Коричневое кристаллическое вещество. $T_{\text{пл.}} = 131-132^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 3.44-3.52 м (2H, CH_2N), 3.63 с. (4H, CH_2O), 3.63-3.70 м. (6H, CH_2N , CH_2O), 4.36-4.46 м. (4H, PhCH_2N), 5.46 с. (2H, NH), 6.07 уш. с. (2H, H2(Ph)), 6.29 уш. д. (4H, $^3J_{\text{набл}} = 7.3$ Гц, H4, H6(Ph)), 6.99 т. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H5(Ph)), 7.11-7.19 м. (6H, H3,3'(Np), H(Bn)), 7.21-7.27 м. (4H, H6,6'(Np), H(Bn)), 7.34 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.4$ Гц, H7,7'(Np)), 7.43 д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, H8,8'(Np)), 7.57 д. (2H, $^3J = 7.8$ Гц, H3(Bn)), 7.66 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H5,5'(Np)), 7.85 д. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H4,4'(Np)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.): 50.9 (2C, CH_2N), 54.9 (2C, PhCH_2N), 68.8 (2C, CH_2O), 71.3 (2C, CH_2O), 102.7 (2CH(Ph)), 106.1 (2CH(Ph)), 107.7 (2CH(Ph)), 117.5 (2C, C1,1'(Np)), 119.2 (2CH(Ar)), 122.7 (2C₂(Bn)), 123.3 (2CH(Ar)), 124.6 (2CH(Ar)), 126.7 (2CH(Ar)), 127.4 (2CH(Ar)), 127.9 (2CH(Ar)), 128.1 (2CH(Ar)), 128.2 (2CH(Ar)), 128.9 (2CH(Ar)), 129.4 (2C(Np)), 129.5 (2CH(Ar)), 132.8 (2CH(Ar)), 134.0 (2C(Np)), 136.8 (2C1(Bn)), 140.6 (2NC(Ar)), 143.9 (2NC(Ar)), 148.8 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 917.2095. $\text{C}_{52}\text{H}_{47}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ (M+H)⁺. Вычислено, 917.2066.

7,21-Дифенил-1,7,8,9,10,12,13,15,16,18,19,20,21,27-тетрадекагидро-2,6:22,26-диметенодинафто[1,2-t:2',1'-r][1,4,7,11,17,22,28]триоксатетраазациклоэнтриаконтин (126).

Получен в качестве единственного продукта в реакции по методу А с использованием 80 мг (0.08 ммоль) соединения **124**, 7 мг (16 мол%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 5,5 мг (18 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 16 мг (0.16 ммоль) амина **2** и 23 мг (0.24 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 15 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 – 50:1. С элюентом $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 выделено 30 мг соединения **126** (выход 31%). Коричневое кристаллическое вещество. $T_{\text{пл.}} = 63-65^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.79 уш. с. (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.35-3.47 м. (16H, CH_2N , CH_2O), 4.35 уш. с. (4H, PhCH_2N), 5.57 с. (2NH), 6.15 уш. с. (2H, H(Ph)), 6.24 уш. с. (4H, H(Ph)), 6.92 т. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H5(Ph)), 6.96-7.12 м. (10H, Bn), 7.09 д. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H3,3'(biNp)), 7.20 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.5$ Гц, H6,6'(biNp)), 7.30 т. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.3$ Гц, H7,7'(biNp)), 7.50 д. (2H, $^3J = 8.7$ Гц, H8,8'(biNp)), 7.74 д. (2H, $^3J = 8.8$ Гц, H5,5'(biNp)), 7.81 д. (2H, $^3J = 8.2$ Гц, H4,4'(biNp)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 833.42. $\text{C}_{56}\text{H}_{57}\text{N}_4\text{O}_3$ (M+H)⁺. Вычислено, 833.44.

(S)-N²,N^{2'}-бис(2-бромфенил)-1,1'-бинафтил-2,2'-диамин (127). Получен по методу А с использованием 57 мг (0,2 ммоль) соединения **55**, 4.6 мг (4 мол%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 5.6 мг (4.5 мол%) BINAP, 2 мл диоксана, 118 мг (0.5 ммоль) 2-дибромбензола и 58 мг (0.6 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 24 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов ПЭ - CH_2Cl_2 10:1 - 1:1. С элюентом ПЭ - CH_2Cl_2 4:1 выделено

35 мг соединения **127** (выход 30%). Бежевое кристаллическое вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{NH} , Гц): 5.89 с. (2H, NH), 6.68 тд (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.6$, Гц, $^4J = 1.2$ Гц, H4(Ph)), 7.07 тд (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.6$, Гц, $^4J = 1.2$ Гц, H5(Ph)), 7.23-7.30 м (6H, H3, H6(Ph), H3,3'(biNp)), 7.33-7.39 м (4H, H6,6',7.7'(biNp)), 7.69 д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, H8(biNp)), 7.89 д. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H4(biNp)), 7.95 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H5(biNp)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 113.8 (2C, C1,1'(biNp)), 117.1 (2CH(Ar)), 118.8 (2CH(Ar)), 119.1 (2C, C2(Ph)), 121.8 (2CH(Ar)), 124.1 (2CH(Ar)), 124.6 (2CH(Ar)), 127.2 (2CH(Ar)), 127.9 (2CH(Ar)), 128.3 (2CH(Ar)), 129.5 (2CH(Ar)), 129.9 (2C(biNp)), 132.8 (2C, C3(Ph)), 133.8 (2C(biNp)), 138.5 (2C, C1(Ph)), 140.4 (2C, C2,2'(biNp)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 593.0283. $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{N}_2$ (M+H) $^+$. Вычислено, 593.0228.

(S)-N²-(2-бромфенил)-1,1'-бинафтил-2,2'-диамин (127a). Получен в качестве второго продукта при синтезе соединения **127**. С элюентом петролейный эфир - CH_2Cl_2 1:1 выделено 9 мг соединения **127a** (выход 10%). Бежевое кристаллическое вещество. $T_{\text{пл.}} = 129\text{-}130^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{NH} , Гц): 6.05 с. (1H, NH), 6.72 тд (1H, $^3J_{\text{набл}} = 7.6$, Гц, $^4J = 1.4$ Гц, H4(Ph)), 7.08 д (1H, $^3J = 8.1$, Гц, H6(Ph)), 7.15 д. (2H, $^3J = 8.7$ Гц, H(biNp)), 7.17-7.30 м (4H, H(biNp), H(Ph)), 7.32-7.41 м (3H, H(biNp), H(Ph)), 7.72 д. (1H, $^3J = 8.9$ Гц, H(biNp)), 7.80 д. (1H, $^3J = 7.8$ Гц, H(biNp)), 7.83 д. (1H, $^3J = 8.8$ Гц, H(biNp)), 7.87 д. (1H, $^3J = 7.8$ Гц, H(biNp)), 7.92 д. (1H, $^3J = 8.9$ Гц, H(biNp)), два протона NH_2 группы однозначно не отнесены. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 112.0 (1C, C2(Ph)), 114.0 (1C, C1(biNp)), 117.2 (1CH(Ar)), 118.2 (1CH(Ar)), 118.5 (1CH(Ar)), 119.2 (1C, C1'(biNp)), 121.7 (1CH(Ar)), 122.5 (1CH(Ar)), 123.8 (1CH(Ar)), 123.9 (1CH(Ar)), 124.9 (1CH(Ar)), 127.0 (2CH(Ar)), 127.9 (1CH(Ar)), 128.1 (1CH(Ar)), 128.2 (1CH(Ar)), 128.4 (1C(biNp)), 129.1 (1CH(Ar)), 129.8 (1CH(Ar)), 129.9 (1C(biNp)), 133.0 (1C, C3(Ph)), 133.7 (1C(biNp)), 133.8 (1C(biNp)), 138.5 (1C, NC(Ar)), 140.6 (1C, NC(Ar)), 142.5 (1C, NC(Ar)).

Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 439.0760. $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BrN}_2$ (M+H) $^+$. Вычислено, 439.0810.

N¹,N^{1'}-((S)-1,1'-бинафтил-2,2'-диил)бис(N²-(((S)-тетрагидрофуран-2-ил)метил)бензол-1,2-диамин) (128). Получен по методу А с использованием 70 мг (0,12 ммоль) соединения **127**, 11 мг (16 мол%) $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 9 мг (18 мол%) DavePhos, 2 мл диоксана, 48.5 мг (0.5 ммоль) амина **2** и 35 мг (0.6 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 24 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов ПЭ - CH_2Cl_2 10:1 - 1:1, CH_2Cl_2 - MeOH 200:1 - 50:1. С элюентом CH_2Cl_2 выделено 29 мг соединения **128** (выход 39%). Желтое кристаллическое вещество. $T_{\text{пл.}} = 93\text{-}94^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{NH} , Гц): 1.39-1.46 м (2H, CH_2), 1.68-1.82 м (6H, CH_2), 3.04-3.11 м (4H, CH_2N), 3.52-3.58 м (2H, CH_2O), 3.58-3.64 м (2H, CH_2O), 3.83-3.88 м (2H, CHO), 4.31 уш.с. (2H, NH), 5.47 с. (2H, NH), 6.61-6.68 м (4H, H3, H5(Ph)), 7.05-7.09 м (4H, H4, 6(Ph)), 7.12 д. (2H, $^3J = 8.9$ Гц, H3,3'(biNp)), 7.23-7.31 м. (6H, H(biNp)), 7.77-7.82 м. (4H, H(biNp)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 25.7 (2 CH_2), 29.1 (2 CH_2),

47.8 (2CH₂N), 68.0 (2CH₂O), 77.4 (2CHO), 111.0 (2CH(Ph)), 113.2 (2C, C1,1'(biNp)), 116.3 (2CH(Ar)), 117.0 (2CH(Ar)), 122.6 (2CH(Ar)), 123.7 (2CH(Ar)), 126.5 (2CH(Ar)), 126.7 (2CH(Ar)), 127.0 (2CH(Ar)), 127.4 (2C(Ar)), 128.3 (2CH(Ar)), 128.7 (2C(Ar)), 129.5 (2CH(Ar)), 133.8 (2C(Ar)), 142.8 (2NC(Ar)), 145.0 (2NC(Ar)). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 635.3354. C₄₂H₄₃N₄O₂ (M+H)⁺. Вычислено, 635.3386.

***N,N'*-бис(3'-бромбифенил-3-ил)-(S)-1,1'-бинафталин-2,2'-диамин (129)**. Получен по методу *A* с использованием 568 мг (2 ммоль) БИНАМа, 46 мг (4 мол%) Pd(dba)₂, 53 мг (4.5 мол%) DavePhos, 20 мл диоксана, 1373 мг (0.44 ммоль) 3,3'-дибромбифенила и 576 мг (0.6 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 8 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов петролейный эфир, петролейный эфир – CH₂Cl₂ 10:1 – 4:1. С элюентом петролейный эфир – CH₂Cl₂ 4:1 выделено 549.2 мг соединения **128** (выход 37%). Ярко-оранжевое кристаллическое вещество. T_{пл.} = 102-105°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{НН}, Гц): 5.52 уш. с. (2H, NH), 6.94 д. д. (2H, ³*J* = 7.9 Гц, ⁴*J* = 1.8 Гц, H(biPh)), 7.01 т. (2H, ⁴*J* = 1.8 Гц, H(biPh)), 7.04 д. (2H, ³*J* = 7.8 Гц, H(biPh)), 7.17-7.22 м. (6H, H(Ar)), 7.26-7.32 м. (4H, H(Ar)), 7.36-7.44 м. (4H, H(Ar)), 7.52 т. (2H, ⁴*J* = 1.6 Гц, H(biPh)), 7.74 д. (2H, ³*J* = 8.9 Гц, H(Np)), 7.91 д. (2H, ³*J* = 8.0 Гц, H(Np)), 7.95 д. (2H, ³*J* = 9.0 Гц, H(Np)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 117.5 (2C), 117.7 (2CH), 118.5 (2CH), 118.6 (2CH), 120.7 (2CH), 122.7 (2CBr), 123.8 (2CH), 124.6 (2CH), 125.6 (2CH), 127.1 (2CH), 128.3 (2CH), 129.6 (2CH), 129.7 (2CH), 129.9 (2CH), 130.0 (2CH), 130.1 (2C), 130.2 (2CH), 134.0 (2C), 139.8 (2C), 140.8 (2C), 142.9 (2NC), 143.3 (2NC). Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 745.05. C₄₄H₃₁Br₂N₂ (M+H)⁺. Вычислено, 745.06.

13,16,19-Триокса-3,6,9,23-тетрааза-4(2,1),5(1,2)-динафталина-1,2,7,8(1,3)-

тетрабензолциклотрикозафан (130). Получен по методу *A* 53 мг (0.07 ммоль) соединения **128**, 7 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 8 мг (18 мол%) BINAP, 5 мл диоксана, 16 мг (0.07 ммоль) триоксадиамина **26** и 20 мг (0.3 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 24 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов петролейный эфир – CH₂Cl₂ 1:1 – 1:2, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 500:1 – 100:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 9 мг соединения **129** (выход 16%). Жёлтое маслообразное вещество. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (*J*_{НН}, Гц): 1.80 квинтет (4H, ³*J* = 6.1 Гц, CH₂), 3.17 т. (4H, ³*J* = 6.4 Гц, CH₂N), 3.57 т. (4H, ³*J* = 5.8 Гц, CH₂O), 3.58-3.62 м. (4H, CH₂O), 3.63-3.67 м. (4H, CH₂O), 5.62 с. (2H, NH), 6.55 уш. с. (2H, H(biPh)), 6.64 уш. с. (2H, H(biPh)), 6.73 д. (2H, ³*J* = 7.4 Гц, H(biPh)), 6.85 д. д. (2H, ³*J* = 7.6 Гц, ⁴*J* = 1.5 Гц, H(biPh)), 6.95 уш. с. (2H, H(biPh)), 7.03 д. (2H, ³*J* = 7.4 Гц, H(biPh)), 7.11 т. (2H, ³*J* = 7.8 Гц, H(biPh)), 7.12 т. (2H, ³*J* = 7.9 Гц, H(biPh)), 7.15 д. (2H, ³*J* = 7.4 Гц, H(Np)), 7.25-7.29 м. (2H, H(Np)), 7.33-7.37 м. (2H, H(Np)), 7.69 д. (2H, ³*J* = 8.9 Гц, H(Np)), 7.88 д. (2H, ³*J* = 8.4 Гц, H(Np)),

7.90 д. (2H, $^3J = 9.0$ Гц, H(Np)), два NH протона однозначно не определены. Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 805.40. $C_{54}H_{53}N_4O_3$ (M+H)⁺. Вычислено, 805.41.

Бис(цинк-порфирилатное) производное макроцикла 132. Получено по методу А с использованием 49 мг (0,075 ммоль) соединения **81**, 7 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 5 мг (18 мол%) DavePhos, 1,2 мл диоксана, 113 мг (0.15 ммоль) порфирина **131** и 22 мг (0.225 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 24 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH₂Cl₂, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 64 мг соединения **132** (выход 42%). Темно-малиновое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 254-256^\circ\text{C}$ (разл.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 0.95 (два очень близкорасположенных триплета) (12H, $^3J = 7.3$ Гц, CH₃), 1.42-1.51 м. (8H, CH₂), 1.52 уш. с. (4H, CH₂), 1.57-1.69 м. (8H, CH₂), 1.99-2.10 м. (8H, CH₂), 2.13 с. (12H, CH₃), 2.48-2.58 м. (6H, CH₂O), 2.73-2.77 м. (2H, CH₂O), 2.89 уш. с. (4H, CH₂O), 3.11 (6H, CH₃), 3.19 с. (6H, CH₃), 3.28 с. (6H, CH₃), 3.39 (6H, CH₃), 3.39-3.48 м. (8H, CH₂), 3.52-3.67 м. (4H, CH₂N), 5.61 с. (2H, NH), 6.21 д. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, H(Ph)), 6.50 д. (2H, $^3J = 8.1$ Гц, H(Ph)), 6.74 уш.с. (2H, H₂(Ph)), 6.84 т. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H₅(Ph)), 7.09-7.22 м. (6H, H(biNp)), 7.27-7.34 м. (4H, H(biNp)), 7.36 уш.с. (4H, H(Ph)), 7.52 уш.с. (4H, H(Ph)), 7.65-7.68 м. (2H, H(biNp)), 9.15 с. (2H, CH=), 9.66 с. (2H, CH=), 9.68 с. (2H, CH=). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 11.2 (2CH₃), 11.3 (2CH₃), 11.7 (2CH₃), 11.9 (2CH₃), 14.1 (4CH₃), 15.2 (4CH₃), 22.7 (4CH₃), 25.8 (2CH₃), 26.0 (2CH₃), 27.3 (2CH₂), 32.3 (4CH₂), 32.8 (4CH₂), 48.7 (2CH₂N), 67.7 (2CH₂O), 69.2 (2CH₂O), 69.8 (2CH₂O), 95.4 (2CH=), 96.6 (4CH=), 110.0 (2CH(Ph)), 110.5 (2CH(Ph)), 112.9 (2CH(Ph)), 117.7 (2C, C3,3'(biNp)), 119.1 (2C, C1,1'(biNp)), 119.7, 123.3, 123.4, 124.8, 126.8, 127.3, 127.6, 127.7, 128.3, 129.1, 129.5, 134.3, 135.1, 137.3, 137.4, 137.5, 137.8, 140.4, 140.5, 144.0, 145.0, 146.2, 146.3, 146.4, 146.5, 146.6, 147.0, 147.1, 149.9. Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1992.91. $C_{126}H_{136}N_{12}O_3Zn_2$ (M)⁺. Вычислено, 1992.94.

Цинк-порфирилатное производное макроцикла 132а. Получено в качестве второго соединения при синтезе конъюгата **132**. С элюентом CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 выделено 50 мг соединения **132а** (выход 50%). Темно-малиновое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 183-185^\circ\text{C}$ (разл.). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 0.99 т (6H, $^3J = 7.2$ Гц, CH₃), 1.50 уш. с. (4H, CH₂), 1.57 секстет (4H, $^3J = 7.2$ Гц, CH₂), 1.75 квинтет (4H, $^3J = 7.5$ Гц, CH₂), 1.87 с. (3H, CH₃), 2.23-2.32 м. (4H, CH₂), 2.54 с. (3H, CH₃), 2.69 с. (3H, CH₃), 2.97-3.03 м. (2H, CH₂N), 3.11-3.19 м. (2H, CH₂O), 3.34-3.55 м. (10H, CH₂O), 3.48 с. (3H, CH₃), 3.50 с. (3H, CH₃), 3.58 с. (3H, CH₃), 3.80-3.86 м. (2H, CH₂N), 3.92-4.00 м. (4H, CH₂), 4.25 с. (1H, NH), 5.24 с. (1H, NH), 5.40 с. (1H, NH), 6.09 д. (1H, $^3J = 7.5$ Гц, H(Ph)), 6.15-6.22 м. (2H, H(Ph)), 6.63 д. (1H, $^3J = 7.6$ Гц, H(Ph)), 6.93 уш.с. (1H, H₂(Ph)), 7.02 т. (1H, $^3J = 8.0$ Гц, H₃(biNp)), 7.10 д. (1H, $^3J = 8.0$ Гц), 7.27-7.35 м. (5H, H(Ph), H(biNp)), 7.45-7.54 м. (4H, H(Ph), H(biNp)), 7.60 д. (1H, $^3J = 8.0$ Гц, H(biNp)), 7.70 д. (1H, $^3J = 7.1$ Гц, H(biNp)), 7.75 т. (1H, $^3J = 7.6$ Гц, H(biNp)), 7.76 д. (1H, $^3J = 9.0$ Гц, H(biNp)), 7.80 д.

(1H, $^3J = 7.7$ Гц, H(biNp)), 7.85 д. (1H, $^3J = 7.5$ Гц, H(biNp)), 7.92 д. (1H, $^3J = 9.2$ Гц, H(biNp)), 7.98 д. (1H, $^3J = 7.4$ Гц, H(biNp)), 9.66 с. (1H, CH=), 9.82 с. (1H, CH=), 10.00 с. (1H, CH=). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 11.0 (1CH₃), 11.6 (1CH₃), 11.7 (1CH₃), 12.2 (1CH₃), 14.2 (2CH₃), 22.8 (2CH₂), 25.8 (1CH₃), 26.4 (1CH₂), 26.5 (1CH₂), 27.9 (1CH₃), 32.3 (2CH₂), 32.9 (1CH₂), 33.0 (1CH₂), 40.6 (1CH₂N), 49.1 (1CH₂N), 67.7 (1CH₂O), 68.0 (1CH₂O), 68.4 (1CH₂O), 68.9 (1CH₂O), 69.7 (1CH₂O), 70.3 (1CH₂O), 96.0 (1CH=), 96.8 (1CH=), 97.0 (1CH=), 106.7, 106.9, 108.1, 110.3, 110.5, 115.3, 118.1, 119.1, 119.7, 123.0, 123.9, 124.3, 124.6, 125.0, 126.8, 126.9, 127.1, 127.9, 128.1, 128.2, 128.4, 128.6, 128.9, 129.0, 129.5, 129.7, 129.9, 130.1, 134.1, 134.4, 135.8, 136.0, 137.2, 137.4, 137.6, 137.7, 137.9, 138.2, 139.8, 140.0, 140.9, 141.0, 141.1, 141.9, 143.8, 145.6, 146.2, 146.5, 146.8, 147.0, 147.8, 148.1, 150.0. Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1322.6359. $\text{C}_{84}\text{H}_{90}\text{N}_8\text{O}_3\text{Zn}$ (M)⁺. Вычислено, 1322.6427.

Бис(цинк-порфирилатное) производное макроцикла 133. Получено по методу А с использованием 48 мг (0,075 ммоль) соединения **82**, 7 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 5 мг (18 мол%) DavePhos, 1,2 мл диоксана, 113 мг (0.15 ммоль) порфирина **131** и 22 мг (0.225 ммоль) *трет*-бутоксид натрия. Время кипячения составило 24 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов петролейный эфир - CH₂Cl₂ 10:1 - 1:1, CH₂Cl₂ – MeOH 200:1 – 50:1. С элюентом CH₂Cl₂ выделено 91 мг соединения **133** (выход 42%). Темно-малиновое кристаллическое вещество. $T_{\text{пл.}} = 280$ °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 0.86-0.90 м. (4H, CH₂), 0.95 т. (6H, $^3J = 7.5$ Гц, CH₃), 0.96 т. (6H, $^3J = 7.2$ Гц, CH₃), 1.42-1.55 м. (12H, CH₂), 1.59-1.69 м. (8H, CH₂), 2.01-2.12 м. (8H, CH₂), 2.19 с. (6H, CH₃), 2.29 (6H, CH₃), 2.52-2.58 м. (2H, CH₂O), 2.68-2.76 м. (2H, CH₂O), 2.76-2.88 м. (2H, CH₂O), 3.14 с. (6H, CH₃), 3.27 с. (6H, CH₃), 3.30-3.38 м. (2H, CH₂O), 3.32 (6H, CH₃), 3.39 с. (6H, CH₂), 3.42-3.54 м. (8H, CH₂), 3.65 уш.с. (4H, CH₂N), 5.51 с. (2H, NH), 6.20 д. (2H, $^3J = 7.8$ Гц, H(Ph)), 6.53 д. (2H, $^3J = 7.8$ Гц, H(Ph)), 6.74 уш.с. (2H, H₂(Ph)), 6.84 т. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H₅(Ph)), 7.15 д. (2H, $^3J = 8.0$ Гц, H_{3,3'}(biNp)), 7.20-7.26 м. (2H, H(biNp)), 7.31-7.38 м. (6H, H(biNp), H(Ph)), 7.39-7.48 м. (8H, H(biNp), H(Ph)), 7.63-7.66 м. (2H, H(biNp)), 9.21 с. (2H, CH=), 9.70 (2H, CH=), 9.72 (2H, CH=). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 11.3 (2CH₃), 11.4 (2CH₃), 11.8 (2CH₃), 12.0 (2CH₃), 14.2 (4CH₃), 15.2 (4CH₂), 22.7 (4CH₂), 25.7 (2CH₂), 26.1 (2CH₃), 26.2 (2CH₃), 27.7 (2CH₂), 32.3 (4CH₂), 32.8 (4CH₂), 49.1 (2CH₂N), 67.7 (2CH₂O), 70.0 (2CH₂O), 95.8 (2CH=), 96.8 (2CH=), 96.9 (2CH=), 111.1 (2CH(Ph)), 112.1 (2CH(Ph)), 113.5 (2CH(Ph)), 117.4, 119.4, 122.7, 123.5, 124.7, 126.9, 127.2, 127.8, 128.3, 129.2, 129.6, 129.7, 134.2, 135.4, 137.6, 137.7, 138.0, 140.4, 140.8, 143.9, 144.9, 145.6, 147.4, 150.1. Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1976.91. $\text{C}_{126}\text{H}_{136}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Zn}_2$ (M)⁺. Вычислено, 1976.95.

Бис(цинк-порфирилатное) производное макроцикла 134. Получено по методу А с использованием 44 мг (0,075 ммоль) соединения **83**, 7 мг (16 мол%) Pd(dba)₂, 5 мг (18 мол%) DavePhos, 1,2 мл диоксана, 113 мг (0.15 ммоль) порфирина **131** и 22 мг (0.225 ммоль) *трет*-

бутоксиде натрия. Время кипячения составило 24 ч. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 – 50:1. С элюентом CH_2Cl_2 выделено 70 мг соединения **134** (выход 48%). Темно-малиновое кристаллическое вещество. $T_{\text{пл}} > 350$ °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 0.94 (два очень близко расположенных триплета) (12H, $^3J = 7.2$ Гц, CH_3), 1.38-1.46 м. (8H, CH_2), 1.49-1.60 м. (8H, CH_2), 1.84-1.95 м. (8H, CH_2), 2.16 с. (6H, CH_3), 2.20 (6H, CH_3), 2.95-3.03 м. (4H, CH_2N), 3.02 (6H, CH_3), 3.14 с. (6H, CH_3), 3.20-3.44 м. (14H, CH_2 , CH_2O), 3.22 с. (6H, CH_3), 3.25 с. (6H, CH_3), 3.37-3.45 м. (2H, CH_2O), 5.61 с. (2H, NH), 6.43 д. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, H(Ph)), 6.58 д. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, H(Ph)), 6.74 уш.с. (2H, H2(Ph)), 6.84 уш.д. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 6.5$ Гц, H3,3'(biNp)), 6.97 т. (2H, $^3J = 7.9$ Гц, H5(Ph)), 7.26-7.40 м. (10H, H(biNp), H(Ph)), 7.50 уш.с. (2H, H(Ph)), 7.66-7.71 м. (4H, H(biNp)), 7.78 уш.д. (2H, $^3J_{\text{набл}} = 7.1$ Гц, H(biNp)), 8.66 с. + 8.68 с. (2H, $\text{CH}=\text{}$), 9.50 (два очень близко расположенных синглета) (2H, $\text{CH}=\text{}$), 9.54 (два очень близко расположенных синглета) (2H, $\text{CH}=\text{}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 11.1 (2 CH_3), 11.2 (2 CH_3), 11.5 (2 CH_3), 11.9 (2 CH_3), 14.1 (4 CH_3), 15.2 (2 CH_2), 15.3 (2 CH_2), 22.6 (4 CH_2), 25.7 (2 CH_3), 25.9 (2 CH_3), 32.3 (4 CH_2), 32.7 (4 CH_2), 51.6 (2 CH_2N), 67.7 (2 CH_2O), 70.8 (2 CH_2O), 95.4 (2 $\text{CH}=\text{}$), 96.6 (4 $\text{CH}=\text{}$), 109.8 (2CH(Ph)), 110.9 (2CH(Ph)), 112.5 (2CH(Ph)), 117.3, 119.1, 119.3, 123.1, 123.5, 124.6, 127.0, 127.7, 128.1, 128.3, 129.2, 129.4, 129.6, 134.1, 135.0, 137.2, 137.4, 137.6, 137.9, 140.1, 140.3, 140.4, 144.1, 145.0, 146.3, 146.4, 146.6, 146.9, 147.1, 149.4. Масс-спектр МАЛДИ: m/z найдено: 1920.87. $\text{C}_{122}\text{H}_{128}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Zn}_2$ (M)⁺. Вычислено, 1920.89.

Цинк-порфирилатное производное макроцикла 134а. Получено в качестве второго соединения при синтезе конъюгата **134**. Хроматографирование последовательностью элюентов CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 – 50:1. С элюентом $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ 200:1 выделено 47 мг соединения **134а** (выход 48%). Темно-малиновое кристаллическое вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J_{HH} , Гц): 1.02 т. (3H, $^3J = 7.3$ Гц, CH_3), 1.05 т. (3H, $^3J = 7.3$ Гц, CH_3), 1.56-1.65 м. (4H, CH_2), 1.67 с. (3H, CH_3), 1.75-1.86 м. (4H, CH_2), 2.10-2.24 м. (4H, CH_2O), 2.26 с. (3H, CH_3), 2.31-2.42 м. (4H, CH_2), 2.54 с. (3H, CH_3), 2.82-2.86 м. (1H, CH_2O), 3.01-3.50 м. (6H, CH_2O , CH_2N), 3.44 с. (3H, CH_3), 3.50 с. (3H, CH_3), 3.62 с. (3H, CH_3), 3.72-3.81 м. (2H, CH_2O), 3.99-4.15 м. (4H, CH_2), 5.07 с. (1H, NH), 5.12 с. (1H, HN), 5.57 д. (1H, $^3J = 7.8$ Гц, H(Ph)), 5.59 д. (1H, $^3J = 7.9$ Гц, H(Ph)), 5.85 д. (1H, $^3J = 7.9$ Гц, H(Ph)), 6.32 д. (1H, $^3J = 7.6$ Гц, H(Ph)), 6.38 д. (1H, $^3J = 7.5$ Гц, H(Ph)), 6.60 уш.с. (1H, H2(Ph)), 6.93-7.01 м. (2H, H(Ar)), 7.18 д. (1H, $^3J_{\text{набл}} = 9.2$ Гц, H3(biNp)), 7.21-7.27 м. (2H, H(Ar)), 7.37 уш.с. (1H, H2(Ph')), 7.44 д. (1H, $^3J = 8.4$ Гц, H3'(biNp)), 7.53-7.63 м. (4H, H(Ar)), 7.71-7.75 м. (2H, H(Ar)), 7.92 д. (1H, $^3J = 7.1$ Гц, H(biNp)), 7.94 д. (1H, $^3J = 7.9$ Гц, H(biNp)), 8.02 д. (1H, $^3J = 9.1$ Гц, H(biNp)), 8.11 д. (1H, $^3J = 7.9$ Гц, H(biNp)), 8.51 д. (1H, H(biNp)), 9.27 с. (1H, $\text{CH}=\text{}$), 9.91 с. (1H, $\text{CH}=\text{}$), 10.00 (1H, $\text{CH}=\text{}$), NH протон однозначно не отнесен. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 10.4 (1 CH_3), 11.5 (1 CH_3), 11.8 (1 CH_3), 12.0 (1 CH_3),

14.2 (2CH₃), 15.3 (1CH₂), 15.9 (1CH₂), 22.8 (1CH₂), 22.9 (1CH₂), 26.5 (1CH₃), 26.7 (1CH₃), 32.2 (1CH₂), 32.3 (1CH₂), 33.0 (1CH₂), 33.2 (1CH₂), 45.1 (1CH₂N), 51.9 (1CH₂N), 64.7 (1CH₂O), 67.7 (1CH₂O), 69.3 (1CH₂O), 70.3 (1CH₂O), 96.5 (1CH=), 96.9 (2CH=), 103.7 (1CH(Ph)), 105.1 (1CH(Ph)), 108.4 (1CH(Ph)), 109.2 (1CH(Ph)), 110.0 (1CH(Ph)), 112.1 (1CH(Ph)), 113.3, 115.1, 117.3, 117.7, 118.9, 122.6, 124.0, 125.3, 126.9, 127.1, 127.4, 128.1, 128.4, 128.5, 128.7, 129.8, 130.0, 130.3, 130.6, 133.9, 134.6, 135.5, 136.5, 136.6, 136.9, 137.4, 138.2, 139.0, 139.4, 140.1, 141.1, 141.2, 143.6, 145.5, 145.9, 146.0, 146.1, 147.4, 147.7, 147.8, 148.1, 148.3, 148.9, 149.1. Масс-спектр МАЛДИ: *m/z* найдено: 1250.5803. C₈₀H₈₂N₈O₂Zn (M)⁺. Вычислено, 1250.5852.

Исследование детектирования аминоспиртов и катионов металлов с использованием спектроскопии флуоресценции.

В спектрофлуориметрическую кювету (*l* = 1 см) помещают 3 мл раствора (концентрация около 10⁻⁶ М) исследуемого соединения в ацетонитриле (используют особо чистый для ВЭЖХ), регистрируют электронный спектр поглощения, следя за тем, чтобы поглощение (А) находилось в диапазон 0.1-0.2 (при необходимости разбавляют раствор). Отмечают длину волны, соответствующую самому длинноволновому максимуму поглощения, переносят кювету в спектрофлуориметр и регистрируют спектр флуоресценции свободного потенциального детектора, возбуждая ее на указанной длине волны. В спектрофлуориметрическую кювету добавляют последовательно 100, 200, 500 и 1000 экв. раствора анализируемого индивидуального энантиомера аминоспирта в ацетонитриле (С = 0.2 М), каждый раз регистрируя спектры флуоресценции. При исследовании возможностей детектирования катионов металлов в спектрофлуориметрическую кювету добавляют последовательно 1, 2, 3, 5, 10 экв. раствора анализируемого перхлората металла в ацетонитриле (С = 0.01 М), каждый раз регистрируя спектры поглощения и флуоресценции. При необходимости продолжают добавление соли металла (15, 20, 30 экв.).

Методика ЯМР титрования исследуемых соединений аминоспиртами.

В ампулу для ЯМР помещают 0.5 мл раствора анализируемого соединения в CDCl₃ (концентрация 0.03 М), последовательно добавляют 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 экв. индивидуального энантиомера соответствующего аминоспирта (в виде раствора в CDCl₃, концентрация 0.75-1.76 М) и каждый раз после добавления и тщательного перемешивания раствора регистрируют спектры ЯМР ¹H.

5. Заключение. Основные результаты и выводы

1. С использованием Pd(0)-катализируемого аминирования 3,3'-дибромбифенила и 2,7-дибромнафталина хиральными аминами, с последующей модификацией флуорофорными группами, такими как дансиламид, 7-метоксикумарин, 6-аминохинолин, синтезировано новое семейство соединений для флуоресцентного детектирования хиральных аминоспиртов и катионов металлов.

2. Разработан метод модификации азот- и кислородсодержащих макроциклических соединений на основе 3,3'-диаминобифенила и 2,7-диаминонафталина хиральными азотсодержащими лигандами и флуорофорными группами с целью получения энантиоселективных флуоресцентных детекторов.

3. Синтезирована серия производных (*S*)-БИНАМа, включающих в свой состав хиральные азотсодержащие заместители и флуорофорные группы (дансиламид, 7-метокси- и 6,7-диметоксикумарин, 6- и 3-аминохинолин), продемонстрирована возможность получения целевых соединений с высокими выходами, в том числе и с использованием реакций Pd(0)-катализируемого аминирования; получены производные (*S*)-БИНАМа с такими флуорофорными группами, как антрацен и антрахинон.

4. Осуществлен синтез новых полиазамакроциклических соединений с осевой хиральностью, содержащих в своем составе эндоциклический структурный фрагмент (*S*)-БИНАМа; проведено комплексное исследование по введению в состав БИНАМ-содержащих полиазаполиоксамакроциклов эндоциклических флуорофорных групп и заместителей с центральной хиральностью в целях сравнения детектирующей способности различных по строению макроциклических и открытоцепных производных (*S*)-БИНАМа.

5. В целях исследования синтетических возможностей предлагаемых методов, масштаба и ограничений Pd(0)-катализируемого аминирования в применении к получению энантиоселективных флуоресцентных детекторов, проведено арилирование (*S*)-БИНАМа галогенпроизводными антрацена и антрахинона, осуществлен синтез конъюгатов БИНАМ-содержащих макроциклов с порфиринами цинка.

6. Исследование спектров УФ и флуоресценции 66 полученных соединений в присутствии индивидуальных энантиомеров восьми аминоспиртов показало, что значительная часть соединений может рассматриваться в качестве энантиоселективных флуоресцентных детекторов аминоспиртов либо для качественного определения энантиомеров, либо для оценки их энантиомерного избытка, в зависимости от особенностей изменения спектров

флуоресценции в присутствии противоположных энантиомеров. Наиболее эффективными для энантиоселективного флуоресцентного детектирования являются макроциклические производные БИНАМа, в первую очередь, содержащие дополнительные экзоциклические флуорофорные группы и хиральные заместители. Спектральные исследования, проведенные с использованием 21 катиона металлов продемонстрировали, что многие соединения могут выступать в качестве флуоресцентных хемосенсоров или молекулярных проб на катионы Cu(II) за счет полного тушения эмиссии, а некоторые из них могут рассматриваться как молекулярные пробы на такие катионы как Al(III), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II), In(III), Co(II) либо за счет сильного тушения флуоресценции в их присутствии, либо за счет гипсохромного или батохромного сдвига максимума эмиссии.

6. Список литературы

1. Chankvetadze B. Combined approach using capillary electrophoresis and NMR spectroscopy for an understanding of enantioselective recognition mechanisms by cyclodextrins. // *Chem. Soc. Rev.* 2004. V. 33. P. 337 – 347.
2. Maier N. M., Lindner W. Chiral recognition applications of molecularly imprinted polymers: a critical review. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. V. 389 (2). P. 377 – 397.
3. Accetta A., Corradini R., Marchelli R. In *Luminescence Applied in Sensor Science*; Prodi, L., Montalti M., Zaccheroni N., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: 2011; pp 175-216.
4. Leung D., Kang S. O., Anslyn, E. V. Rapid determination of enantiomeric excess: a focus on optical approaches // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 448-479.
5. Zhou Y., Yoon J. Recent progress in fluorescent and colorimetric chemosensors for detection of amino acids // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 52-67.
6. Zhang X.; Yin J., Yoon J. Recent Advances in Development of Chiral Fluorescent and Colorimetric Sensors // *Chem. Rev.* 2014. V. 114 (9). P. 4918-4959.
7. Tanaka K., Okada T., Toda F. Separation of the Enantiomers of 2,2'-Dihydroxy-1, 1'-binaphthyl and 10,10'-Dihydroxy-9,9'-biphenanthryl by Complexation with N-Alkylcinchonidinium Halides // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993. V. 32. P. 1147-1148
8. Toda F., Tanaka K., Stein Z., Goldberg I.J. Optical Resolution of Binaphthyl and Biphenanthryl Diols by Inclusion Crystallization with N-Alkylcinchonidinium Halides. Structural Characterization of the Resolved Materials // *Org. Chem.* 1994. V. 59. P. 5748-5751
9. Cai D., Hughes D. L., Verhoeven T. R., Reider P. J. Simple and efficient resolution of 1,1'-bi-2-naphthol // *Tetrahedron Lett.* 1995. V. 36 (44). P. 7991-7994.
10. Hu Q. S., Vitharana D., Pu L. An efficient and practical direct resolution of racemic 1,1'-bi-2-naphthol to both of its pure enantiomers // *Tetrahedron: Asymmetry* 1995. V. 6 (9). P. 2123-2126.
11. Pu L. 1,1'-Binaphthyl Dimers, Oligomers, and Polymers: Molecular Recognition, Asymmetric Catalysis, and New Materials // *Chem. Rev.* 1998. V. 98 (7). P. 2405-2494.
12. Telfer S. G.; Kuroda R. 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol and 2,2'-diamino-1,1'-binaphthyl: versatile frameworks for chiral ligands in coordination and metallocene chemistry // *Coord. Chem. Rev.* 2003. V. 242. P. 33-46.
13. Hui H., Zheng L., Zou X., Cheng Y. Chiral Fluorescent Sensors-Based on Optically Active 1,1'-Bi-2-naphthyl Derivatives // *Prog. Chem.* 2008. V. 20 (4). P. 508-517.
14. Najera C., Sansano J. M., Saa J. M. Bifunctional Binols: Chiral 3,3'-Bis(aminomethyl)-1,1'-bi-2-naphthols (Binolams) in Asymmetric Catalysis // *Eur. J. Org. Chem.* 2009. P. 2385-2400.

15. Pu L. Enantioselective fluorescent sensors: a tale of BINOL // *Acc. Chem. Res.* 2012, V. 45 (2). P. 150-163.
16. Shockravi A., Javadi A., Abouzari-Lotf E. Binaphthyl-based macromolecules: a review // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 6717-6746
17. White C. J., Hickey J. L., Scully C. C. G., Yudin A. K. Site-Specific Integration of Amino Acid Fragments into Cyclic Peptides // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136 (10). P. 3728-3731
18. He Z., Zajdlik A., Yudin A. K. Air- and Moisture-Stable Amphoteric Molecules: Enabling Reagents in Synthesis // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47 (4). P. 1029-1040.
19. He Z., Zajdlik A.; Yudin A. K. α -Borylcarbonyl compounds: from transient intermediates to robust building blocks // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 11434-11451
20. Pu L. Fluorescence of Organic Molecules in Chiral Recognition// *Chem. Rev.* 2004. V. 104 (3). P. 1687-1716.
21. Iwaniuk D.P., Yearick-Spangler K., Wolf C. Stereoselective UV Sensing of 1,2-Diaminocyclohexane Isomers Based on Ligand Displacement with a Diacridylnaphthalene N,N'-Dioxide Scandium Complex // *J. Org. Chem.*, 2012. V. 77. P. 5203-5208
22. Zhang P., Wolf C. Sensing of the concentration and enantiomeric excess of chiral compounds with tropos ligand derived metal complexes // *Chem. Commun.*, 2013. P. 7010-7012
23. Wolf C., Bentley K. W. Chirality sensing using stereodynamic probes with distinct electronic circular dichroism output // *Chem. Soc. Rev.*, 2013. V. 42. P. 5408-5424.
24. Suresh P., Babu B., Pati H. N. Chiral Macrocyclic Schiff Bases: An Overview // *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 2008. V. 5 (3). P. 228-242.
25. Deniz P., Turgut Y., Togrul M., Hosgoren H. Pyridine containing chiral macrocycles: synthesis and their enantiomeric recognition for amino acid derivatives// *Tetrahedron*, 2011. V. 67. P. 6227-6232.
26. Bigler R., Otth E., Mezzetti A. Chiral Macrocyclic N₂P₂ Ligands and Iron(II): A Marriage of Interest // *Organometallics*, 2014, V. 33. P. 4086-4099.
27. Yu S., Pu L. Recent progress on using BINOLs in enantioselective molecular recognition // *Tetrahedron*, 2015. V. 71. P. 745-772.
28. Valeur B. *Molecular fluorescence: principles and applications.* Wiley-VCH Verlag. 2001.
29. Брень В.А., Дубоносов А.Д., Цуканов А.В., Минкин В.И. Реакции образования комплексов краунсодержащих хемосенсоров с катионами, анионами и молекулами. // *Рос. хим. журн.* 2009. Т. LIII. С. 42 – 53.
30. Брень В.А. Флуоресцентные и фотохромные рецепторы. // *Успехи химии.* 2001. Т. 70. С. 1152 – 1174.

31. Minkin V. I., Dubonosov A. D., Bren V. A., Tsukanov A. V. Chemosensors with crown ether-based receptors. // *ARKIVOC*. 2008. P. 90 – 102.
32. Wallace K.J. Molecular dyes used for the detection of biological and environmental heavy metals: highlights from 2004 to 2008. // *Supramol. Chem.* 2009. V. 21. P. 89 – 102.
33. Demchenko A.P. Introduction to fluorescence sensing. Basic principles. Springer Science + Business Media B.V. 2009. P. 1 – 36.
34. Valeur B., Leray I. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 205. P. 3 – 40.
35. Irie M., Yorozu T., Hayashi K. Steric effect on fluorescence quenching of 1,1'-binaphthyl by chiral amines. // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 100(7). P. 2236 – 2237.
36. Iwanek W., Mattay J. Ground state and excited state association: chiral recognition between 2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl and amines. // *J. Photochem. Photobiol., A*. 1992. V. 67(2). P. 209 – 226.
37. Xu K., Qiu Z., Zhao J., Zhao J., Wang C. Enantioselective fluorescent sensors for amino acid derivatives based on BINOL bearing benzoyl unit. // *Tetrahedron: Asymmetry* 2009. V. 20(14). P. 1690 – 1696.
38. Xu K., Yang L., Wang Y., Zhao J., Wang C. Synthesis and enantioselective fluorescent sensors for amino acid derivatives based on BINOL. // *Supramol. Chem.* 2010. V. 22(10). P. 563 – 570.
39. Wang, F., Nandhakumar R., Hu Y., Kim D., Kim K. M., Yoon J.J. BINOL-Based Chiral Receptors as Fluorescent and Colorimetric Chemosensors for Amino Acids // *Org. Chem.* 2013, V. 78 (22). P. 11571-11576.
40. Jiao J., Wei G., Li F., Mao X., Cheng Y., Zhu C. (S)-BINOL-based boronic ester fluorescence sensors for enantioselective recognition of α -phenylethylamine and phenylglycinol // *Rsc Adv.* 2014. V. 4. P. 5887-5892
41. Lin J., Hu Q., Xu M., Pu L. A Practical Enantioselective Fluorescent Sensor for Mandelic Acid // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124(10). P. 2088 – 2089.
42. Xu M., Lin J., Hu Q., Pu L. Fluorescent Sensors for the Enantioselective Recognition of Mandelic Acid: Signal Amplification by Dendritic Branching. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124(47). P. 14239 – 14246.
43. Zhu Y., Wu X., Gu S., Pu L. Free Amino Acid Recognition: A Bisbinaphthyl-Based Fluorescent Probe with High Enantioselectivity // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141(1). P. 175 – 181.
44. Lin J., Rajaram A. R., Pu L. Enantioselective fluorescent recognition of chiral acids by 3- and 3,3'-aminomethyl substituted BINOLs. // *Tetrahedron*. 2004. V. 60(49). P. 11277 – 11281.
45. He X., Cui X., Li M., Lin L., Liu X., Feng X. Highly enantioselective fluorescent sensor for chiral recognition of amino acid derivatives. // *Tetrahedron Lett.* 2009. V. 50(42). P. 5853 – 5856.

46. Yang X., Shen K., Liu X., Zhu C., Cheng Y. Highly enantioselective fluorescent recognition of amino acid derivatives by unsymmetrical salan sensors. // *Tetrahedron Lett.*, 2011. V. 52(36). P. 4611 – 4614.
47. Liu H., Zhao Q., Hou X., Pu L. Clarification of a misconception in the BINOL-based fluorescent sensors: synthesis and study of major-groove BINOL-amino alcohols // *Chem. Commun.*, 2011. V. 47. P. 3646-3648.
48. Xu K.X., Chen P.F., Wang Y.X., Zhao J., Wang C.J. Enantioselective fluorescent recognition of mandelate by substituted BINOL in aqueous solutions // *Supramol. Chem.* 2009. V. 21 (7). P. 618-623.
49. Liu H., Hou X., Pu L. Enantioselective Precipitation and Solid-State Fluorescence Enhancement in the Recognition of α -Hydroxycarboxylic Acids. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009. V. 48(2). P. 382 – 385.
50. Liu H., Peng Q., Wu Y., Chen D., Hou X., Sabat M., Pu L. Highly Enantioselective Recognition of Structurally Diverse α -Hydroxycarboxylic Acids using a Fluorescent Sensor. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010. V. 49(3). P. 602 – 606.
51. Liu H.-L., Zhu H.-P., Hou X.-L., Pu L. Highly Enantioselective Fluorescent Recognition of Serine and Other Amino Acid Derivatives // *Org. Lett.* 2010. V. 12 (18). P. 4172–4175
52. Pu L. Simultaneous Determination of Concentration and Enantiomeric Composition in Fluorescent Sensing // *Acc. Chem. Res.* 2017. V. 50(4), P. 1032–1040.
53. Yu S., Pu L. One enantiomeric fluorescent sensor pair to discriminate four stereoisomers of threonines // *Sci. China Chem.* 2013. V. 56 (3), P. 301-306.
54. Yu S., DeBerardinis A. M., Turlington M., Pu L. Study of the Fluorescent Properties of Partially Hydrogenated 1,1'-Bi-2-naphthol-amine Molecules and Their Use for Enantioselective Fluorescent Recognition. // *J. Org. Chem.* 2011. V. 76(8). P. 2814 – 2819.
55. Yu S., Pu L. Pseudoenantiomeric Fluorescent Sensors in a Chiral Assay. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132(50). P. 17698 – 17700.
56. Yu S., Plunkett W., Kim M., Pu L. Simultaneous Determination of Both the Enantiomeric Composition and Concentration of a Chiral Substrate with One Fluorescent Sensor. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134(50). P. 20282 – 20285.
57. Tang L., Wei G., Nandhakumar R., Guo Z. Facile Synthesis of the Uryl Pendant Binaphthol Aldehyde and Its Selective Fluorescent Recognition of Tryptophan. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2011. V. 32(9), P. 3367 – 3371.
58. Hu C., He Y., Chen Z., Huang X. Synthesis and enantioselective recognition of an (S)-BINOL-based colorimetric chemosensor for mandelate anions. // *Tetrahedron: Asymmetry.* 2009. V. 20(1). P. 104 – 110.

59. Xu K., Cheng P., Zhao J. Wang C. Enantioselective Fluorescent Sensors for Amino Acid Derivatives Based on BINOL Bearing S-tryptophan Unit: Synthesis and Chiral Recognition. // *J. Fluoresc.* 2011. V. 21(3). P. 991 – 1000.
60. Xu Z., Kim S. K., Yoon J. Revisit to imidazolium receptors for the recognition of anions: highlighted research during 2006 – 2009. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39(5). P. 1457 – 1466.
61. Beer G., Rurack K., Daub J. Chiral discrimination with a fluorescent boron-dipyrromethene dye. // *Chem. Commun.* 2001. V. 24. P. 1138 – 1139.
62. Chen X., Huang Z., Chen S., Li K., Yu X., Pu L. Enantioselective Gel Collapsing: A New Means of Visual Chiral Sensing. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132(21). P. 7297 – 7299.
63. Wanderley M. M., Wang C., Wu C., Lin W. A Chiral Porous Metal-Organic Framework for Highly Sensitive and Enantioselective Fluorescence Sensing of Amino Alcohols. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134(22). P. 9050 – 9053.
64. Liu T. J., Chen Y. J., Zhang K. S., Wang D., Guo D. W., Yang X. Z. Enantiomeric Recognition of Chiral 3,3'-Bridged-1,1'-binaphthol Dimer Toward α -Phenylethylamine and α -Amino Acid Ester // *Chirality* 2001, V. 13. P. 595-600.
65. Velmurugan K., Nandhakumar R. Binol based “turn on” fluorescent chemosensor for mercury ion // *J. Lumin.* 2015. V.162. P. 83.
66. Yang H., Xiang K., Li Y., Li S., Xu C. Novel AIE luminogen containing axially chiral BINOL and tetraphenylsilole // *J. Organometallic Chem.* 2016. V. 801. P. 96-100.
67. Zhang K., Wu S., Qu D., Wang L. ESIPT-based ratiometric probe for Zn^{2+} detection based on BINOL framework // *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 57 P. 1133-1137
68. Chen W., Wu X., Pu L. Highly Selective Fluorescent Recognition of Glutathione by Using a Water Soluble Binaphthyl Aldehyde // *Tetrahedron Lett.* 2017. V. 58 (18). P. 1781–1783
69. Zhao C., Ouyang K., Zhang J., Yang N. Chiral fluorescence polyethers based on BINOL for enantioselective recognition of phenylalanine anion // *Polymer* 2016. V. 93. P. 9-13
70. Wu S., Chen Z., Zhang K., Hong G., Zhao G., Wang L. A simple complex: ‘on-off-on’ colorimetric and ratiometric fluorescence response towards fluoride ions and its solid state optical properties // *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 57 (12). P. 1390–1395
71. Munusamy S., Muralidharan V. P., Iyer S. K. Enantioselective recognition of unmodified amino acids by ligand-displacement assays with in situ generated 1:1 Cu(II)- BINOL imidazole complex // *Sensors and Actuators B: Chem.* 2017. V. 250. P. 244–249.
72. Zhou Y., Cao Y., Gong G., Zhang Y., Zhao H., Gao X., Zhao G. A simple but effective ferrocene derivative as a redox, and fluorescent receptor for highly selective recognition of Al^{3+} ions // *Inorganic Chem. Communications* 2018. V. 96 P. 170-174

73. Pal A., Ranjan Bhatta S., Thakur A. Recent advances in the development of ferrocene based electroactive small molecules for cation recognition: A comprehensive review of the years 2010–2020 // *Coordination Chem. Reviews* 2020. V. 431. P. 213685.
74. Feng X., Wang Y., Feng W., Peng Y. Development of BINOL-Si complexes with large Stokes shifts and their application as chemodosimeters for nerve agent // *Chinese Chem. Letters* 2020. V.31 (11) P. 2960-2964.
75. Velmurugan K., Vickram R., Karthick R., Jipsa C. V., Suresh S., Prabakaran G., Nandhakumar R. Binol diaryl dipyrone fluorescent probe: dual detection of silver and carbonate ions and its bioimaging applications // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2020, V. 401. P. 112737.
76. Yu S., Pu L. Fluorescent Sensing of Chirality // *Comprehensive Supramolecular Chem. II* 2017. V. 8. P. 129–160.
77. Xinjing W., Jiang Y., Chen Y., Yu S., Shi D., Zhao F., Pu L. Opposite Enantioselectivity of Mg(II) Versus Zn(II) in the Fluorescent Recognition of Amino Acids // *J. Org. Chem.* 2020. V. 85(7), P. 4901–4905.
78. Wu D., Fang X., Song J., Qu L., Zhou X., Xiang H., Liu J. Multi-stimuli-responsive fluorescence of axially chiral 4-ene- β -Diketones // *Dyes and Pigments* 2021, V. 184. P. 108851.
79. Wang Y., Tian J., Zhao F., Chen Y., Huo B., Yu S., Pu L. Highly chemoselective and enantioselective recognition of serine by a fluorescent probe // *Tetrahedron Lett.* 2021. V. 66. P.152803.
80. Zhang X.C., Pu L. Synthesis of Helical Polybinaphthyls. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. P. 2695 – 2702.
81. Ma L., White P. S., Lin W. B. Well-Defined Enantiopure 1,1'-Binaphthyl-Based Oligomers: Synthesis, Structure, Photophysical Properties, and Chiral Sensing // *J. Org. Chem.* 2002. V. 67 (22). P. 7577-7586.
82. Hu Q.-S., Pugh V., Sabat M., Pu L. Structurally Rigid and Optically Active Dendrimers. // *J. Org. Chem.* 1999. V. 64(20). P. 7528 – 7536.
83. Pugh V., Hu Q.-S., Pu L. The First Dendrimer-Based Enantioselective Fluorescent Sensor for the Recognition of Chiral Amino Alcohols. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39(20). P. 3638 – 3641.
84. Pugh V., Hu Q.-S., Zuo X.-B., Lewis F. D., Pu L. Optically Active BINOL Core-Based Phenyleneethynylene Dendrimers for the Enantioselective Fluorescent Recognition of Amino Alcohols. // *J. Org. Chem.* 2001. V. 66(18). P. 6136 – 6140.
85. Gong L.-Z., Hu Q.-S., Pu L. Optically Active Dendrimers with a Binaphthyl Core and Phenylene Dendrons: Light Harvesting and Enantioselective Fluorescent Sensing. // *J. Org. Chem.* 2001. V. 66(7). P. 2358 – 2367.

86. Li Z., Lin J., Zhang H., Sabat M., Hyacinth M., Pu L. Macrocyclic Bisbinaphthyl Fluorophores and Their Acyclic Analogues: Signal Amplification and Chiral Recognition. // *J. Org. Chem.* 2004. V. 69(19), P. 6284 – 6293.
87. Bencini A., Coluccini C., Garau A., Giorgi C., Lippolis V., Messori L., Pasini D., Puccioni S. A BINOL-based chiral polyammonium receptor for highly enantioselective recognition and fluorescence sensing of (*S,S*)-tartaric acid in aqueous solution. // *Chem. Commun.* 2012. V. 84. P. 10428 – 10430.
88. Wang H., Tian X., Yang D., Pan Y., Wu Q., He C. Synthesis and enantiomeric recognition ability of 22-crown-6 ethers derived from rosin acid and BINOL // *Tetrahedron: Asymmetry.* 2011. V. 22(4). P. 381 – 386.
89. Kőszegi É., Grün A., Bitter I. Synthesis of Chiral Phenolic 1,1'-Binaphthocrown Ethers and Some Proton-ionisable Chromogenic Derivatives // *Supramolecular Chemistry* 2008. V. 20(6). P. 565–572.
90. Wang H., He C., Pan Y., Yao G., Wu Q., Deng H. Synthesis and amines enantiomeric recognition ability of binaphthyl-appended 22-crown-6 ethers derived from rosin acid // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2012. V. 73. P. 177 - 183
91. Cho E.N.R., Li Y., Kim H. J., Hyun M. H. A Colorimetric Chiral Sensor Based on Chiral Crown Ether for the Recognition of the Two Enantiomers of Primary Amino Alcohols and Amines. // *Chirality.* 2011. V. 23. P. 349 – 353.
92. Merten C., Hyun M., Xu. Y. Absolute Configuration and Predominant Conformations of a Chiral Crown Ether-Based Colorimetric Sensor: A Vibrational Circular Dichroism Spectroscopy and DFT Study of Chiral Recognition. // *Chirality.* 2013. V. 25(5). P. 294 – 300.
93. Kim K. S., Jun E. J., Kim S. K., Choi H. J., Yoo J., Lee C., Hyun M. H., Yoon J. Fluorescent studies of two new binaphthyl-azacrown-anthracene fluorophores with metal ions and chiral guests: dual fluorescent detection via binaphthyl and anthracene groups. // *Tetrahedron Lett.* 2007. V. 48(14). P. 2481 – 2484.
94. Yang L., Qin S., Su X., Yang F., You J., Hu C., Xie R., Lan J. 1,1'-Binaphthyl-based imidazolium chemosensors for highly selective recognition of tryptophan in aqueous solutions. // *J. Org. Biomol. Chem.* 2010. V. 8(2). P. 339 – 348.
95. Miyaji H., Hong S., Jeong S., Yoon D., Na H., Hong J., Ham S., Sessler J. L., Lee C. A BINOL-Strapped Calix[4]pyrrole as a Model Chirogenic Receptor for the Enantioselective Recognition of Carboxylate Anions. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007. V. 46(14). P. 2508 – 2511.
96. Lee S. J., Lin W.-B. A Chiral Molecular Square with Metallo-Corners for Enantioselective Sensing. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124(17). P. 4554 – 4555.

97. Akdeniz A., Minami T., Watanabe S., Yokoyama M., Ema T., Anzenbacher P. Determination of enantiomeric excess of carboxylates by fluorescent macrocyclic sensors. // *Chem. Sci.* 2016. V. 7(3). P. 2016 – 2022.
98. Ema T., Tanida D., Sakai T. Versatile and Practical Macrocyclic Reagent with Multiple Hydrogen-Bonding Sites for Chiral Discrimination in NMR // *J. American Chem. Soc.* 2007. V. 129(34). P. 10591–10596.
99. Ema T., Tanida D., Hamada K., Sakai T. Tuning the Chiral Cavity of Macrocyclic Receptor for Chiral Recognition and Discrimination // *J. Org. Chem.* 2008. V. 73(22). P. 9129–9132.
100. Tyszka A., Pikus G., Dabrowa K., Jurczak J. Late-stage functionalization of (R)-BINOL-based diazacoronnands and their chiral recognition of α -phenylethylamine hydrochlorides // *J. Org. Chem.* 2019. V. 84. P. 6502-6507.
101. Hu C., Huang X., Chen Z., He Y. Enantioselective Fluorescent Sensor Based on Calix[4]arene and S-Binol for the Recognition of N-Boc-glutamate // *Chin. J. Chem.* 2009. V. 27. P. 157-162.
102. Lin J., Zhang H. C., Pu L. Bisbinaphthyl Macrocycle-Based Highly Enantioselective Fluorescent Sensors for α -Hydroxycarboxylic Acids // *Org. Lett.* 2002, V. 4. P. 3297-3300.
103. Lin J., Li Z. B., Zhang H. C., Pu L. Highly enantioselective fluorescent recognition of α -amino acid derivatives // *Tetrahedron Lett.* 2004, V. 45. P. 103-106.
104. Li Z. B., Lin J., Pu L. A Cyclohexyl-1,2-diamine-Derived Bis(binaphthyl) Macrocycle: Enhanced Sensitivity and Enantioselectivity in the Fluorescent Recognition of Mandelic Acid // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, V. 44. P. 1690-1693.
105. Xu K., Jiao S., Yao W., Xie E., Tang B., Wang C. Syntheses and Highly Enantioselective Fluorescent Recognition of α -Aminocarboxylic Acid Anions Using Chiral Oxalix[2]arene[2]bisbinaphthyls // *Chirality* 2012, V. 24 (8). P. 646-651.
106. Upadhyay S. P., Pissurlenkar R. R. S., Coutinho E. C., Karnik A. V. Furo-Fused BINOL Based Crown as a Fluorescent Chiral Sensor for Enantioselective Recognition of Phenylethylamine and Ethyl Ester of Valine // *J. Org. Chem.* 2007, V. 72. P. 5709-5714.
107. Jie M., Guo W., Xiaobo H., Yu D., Yixiang C., Chengjian Z. A fluorescence sensor based on chiral polymer for highly enantioselective recognition of phenylalaninol // *Polymer* 2011, V. 52. P. 363-367.
108. James T. D., Samankumara Sandanayake K. R. A., Shinkai S. Chiral discrimination of monosaccharides using a fluorescent molecular sensor. // *Nature.* 1995. V. 374. P. 345 – 347.
109. Zhao J., Fyles T. M., James T. D. Chiral BINOL-Bisboronic Acid as Fluorescence Sensor for Sugar Acids. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004. V. 43(26). P. 3461 – 3464.

110. Liang X., James T. D., Zhao J. 6,6'-Bis-substituted BINOL boronic acids as enantioselective and chemoselective fluorescent chemosensors for D-sorbitol. // *Tetrahedron*. 2008. V. 64(7). P. 1309 – 1315.
111. Li Q., Guo H., Roose., Zhang X., Liu Y., Zhao J. Enhanced Enantioselective Recognition with Diastereoisomeric BINOL Based Chiral Fluorescent Boronic Acid Sensors. // *J. Fluoresc.* 2011. V. 21(6). P. 2077 – 2084.
112. Takeuchi M., Yoda S., Imada T., Shinkai S. Chiral Sugar Recognition by a Diboronic-Acid-Appended Binaphthyl Derivative through Rigidification Effect // *Tetrahedron* 1997. V. 53 (25). P. 8335-8348.
113. Yang X., Liu X. C., Shen K., Zhu C. J., Cheng Y. X. A Chiral Perazamacrocyclic Fluorescent Sensor for Cascade Recognition of Cu(II) and the Unmodified α -Amino Acids in Protic Solutions// *Org. Lett.* 2011, V. 13 (13). P. 3510.
114. Zajdlik A., He Z., St Denis J. D., Yudin A. K. Efficient Preparation of α -Aminoboronic Acid Derivatives via Boroalkyl Group Migration // *Synthesis-Stuttgart* 2014. V. 46. P. 445-454.
115. Lu Q.-S., Dong L., Zhang J., Li J., Jiang L., Huang Y., Qin S., Hu C.-W., Yu X.-Q. Imidazolium Functionalized BINOL as a Multifunctional Receptor for Chromogenic and Chiral Anion Recognition // *Org. Lett.* 2009. V. 11 (3). P. 669-672.
116. Lu Q., Hou J., Wang J., Xu B., Zhang J., Yu X. Multichannel Chromogenic and Chiral Anions Recognition by Imidazolium Functionalized BINOL Derivatives // *Chin. J. Chem.* 2013. V. 31. P. 641-650.
117. Lu Q.-S., Zhang J., Jiang L., Hou J.-T., Yu X.-Q. Highly selective ratiometric estimation of fluoride ion based on a BINOL imidazolium cyclophane with dual-channel// *Tetrahedron Lett.* 2010. V. 51. P. 4395-4399.
118. Luo J., Xie Z., Lam J. W. Y., Cheng L., Tang B. Z., Chen H., Zhu D. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole // *Chem. Commun.* 2001 V. 18. P. 1740–1741.
119. Zhu H., Yi J., Li M.-Y., Xiao J., Zhang L., Yang C.-W., Zhang X. Observation of chiral phonons // *Science* 2018. V. 359 (6375). P. 579 – 582.
120. Abendroth J. M., Stemer D. M., Bloom B. P., Roy P., Naaman R., Waldeck D. H., Mondal P. C. Spin Selectivity in Photoinduced Charge Transfer Mediated by Chiral Molecules // *ACS Nano* 2019. V.13 (5). P. 4928–4946.
121. Pop F., Zigon N., Avarvari N. Main-Group-Based Electro- and Photoactive Chiral Materials // *Chem. Rev.* 2019. V. 119(14). P. 8435 – 8478.
122. Wu Y., Hu L., Li Z., Deng L. Catalytic asymmetric umpolung reactions of imines // *Nature*. 2015. V. 523(7561). P. 445–450.

123. Mei J., Leung N. L. C., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Tang, B. Z. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! // *Chem. Rev.* 2015. V. 115(21), P. 11718–11940.
124. Feng H.-T., Yuan Y.-X., Xiong J.-B., Zheng Y.-S., Tang B. Z. Macrocycles and cages based on tetraphenylethylene with aggregation-induced emission effect // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V.47. P. 7452-7476.
125. Hong Y., Lam J. W. Y., Tang, B. Z. Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications // *Chem. Commun.* 2009. V.29. P. 4332-4353.
126. Hong Y., Lam J. W. Y., Tang, B. Z. Aggregation-induced emission // *Chem. Society Rev.* 2011. V. 40(11). P. 5361-5388.
127. Calcaterra, A., D'Acquarica, I. The market of chiral drugs: Chiral switches versus de novo enantiomerically pure compounds // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2018. V. 147. P. 323–340.
128. Nguyen L. A., He H., Pham-Huy C. Chiral Drugs: An Overview // *Int. J. Biomed. Sci.* 2006. V.2. P. 85–100.
129. Jeschke P. Current status of chirality in agrochemicals // *Pest Manage. Sci.* 2018. V.74. P. 2389–2404.
130. Mane S. Racemic drug resolution: a comprehensive guide // *Anal. Methods* 2016. V. 8(42). P. 7567–7586.
131. Traverse J. F., Snapper M. L. High-throughput methods for the development of new catalytic asymmetric reactions // *Drug Discovery Today* 2002. V. 7(19). P. 1002–1012.
132. Lesot P., Aroulanda C., Zimmermann H., Luz Z. Enantiotopic discrimination in the NMR spectrum of prochiral solutes in chiral liquid crystals // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44(8). P. 2330–2375.
133. You L., Zha D., Anslyn E. V. Recent Advances in Supramolecular Analytical Chemistry Using Optical Sensing // *Chem. Rev.* 2015. V. 115(15). P. 7840–7892.
134. Hu M., Feng H.-T., Yuan Y.-X., Zheng Y.-S., Tang B. Z. Chiral AIEgens – Chiral recognition, CPL materials and other chiral applications // *Coordination Chem. Rev.* 2020. V. 416 P. 213329.
135. Yu F., Chen Y., Jiang H., Wang X. Recent advance of BINOL-based sensors for the enantioselective fluorescence recognition // *Analyst* 2020. V 145. P. 6769-6812
136. Roose J., Tang B. Z., Wong K. S. Circularly-Polarized Luminescence (CPL) from Chiral AIE Molecules and Macrostructures // *Small* 2016. V. 12(47). P. 6495–6512.
137. Li B. S., Li H., Tang B. Z. Molecular design, Circularly Polarized and Helical Self-Assembly of Chiral Aggregation Induced Emission Molecules // *Chem. Asian J.* 2019. V. 14(6). P. 674–688.
138. Feng H.-T., Liu C., Li Q., Zhang H., Lam J. W. Y., Tang B. Z. Structure, Assembly and Function of (Latent)-Chiral AIEgens // *ACS Mater. Lett.* 2019. V. 1(1). P. 192–202.
139. Wu X., Han X., Xu Q., Liu Y., Yuan C., Yang S., Cui Y. Chiral BINOL-Based Covalent Organic Frameworks for Enantioselective Sensing // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V.141. P. 7081-7089.

140. Zhang S., Wang Y., Meng F., Dai C., Cheng Y., Zhu C. Circularly polarized luminescence of AIE-active chiral O-BODIPYs induced via intramolecular energy transfer // *Chem. Commun.* 2015. V. 51(43). P. 9014–9017.
141. Meng F., Sheng Y., Li F., Zhu C., Quan Y., Cheng Y. Reversal aggregation-induced circular dichroism from axial chirality transfer *via* self-assembled helical nanowires // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 15851–15856.
142. Feng H.-T., Gu X., Lam J. W. Y., Zheng Y.-S., Tang B. Z. Design of multi-functional AIEgens: tunable emission, circularly polarized luminescence and self-assembly by dark through-bond energy transfer // *J. Mater. Chem. C.* 2018 V.6(33). P. 8934–8940.
143. Sheng Y., Shen D., Zhang W., Zhang H., Zhu C., Cheng Y. Reversal Circularly Polarized Luminescence of AIE-Active Chiral Binaphthyl Molecules from Solution to Aggregation // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21(38). P. 13196–13200.
144. Li N., Feng H., Gong Q., Wu C., Zhou H., Huang Z., Zhao N. BINOL-based chiral aggregation-induced emission luminogens and their application in detecting copper(II) ions in aqueous media // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3(43). P. 11458–11463.
145. Li X., Li Q., Wang Y., Quan Y., Chen D., Cheng Y. Strong Aggregation-Induced CPL Response Promoted by Chiral Emissive Nematic Liquid Crystals (N*-LCs) // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. P. 12607–12612.
146. Zhang H., Li H., Wang J., Sun J., Qin A., Tang B. Z. Axial chiral aggregation-induced emission luminogens with aggregation-annihilated circular dichroism effect // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3(20). P. 5162–5166.
147. Lee S., Kim K. Y., Jung S. H., Lee J. H., Yamada M., Sethy R., Jung J. H. Finely Controlled Circularly Polarized Luminescence of a Mechano-Responsive Supramolecular Polymer // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58 P. 18878–18882.
148. Parker K. S., Townshend A., Bale S. Simultaneous determination of the concentrations of each enantiomer of 1-phenylethylamine using their quenching of the fluorescence of two chiral fluorophores. // *J. Anal. Commun.* 1996. V. 33(8). P. 265 – 267.
149. Murakoshi K., Azechi T., Hosokawa H., Wada Y., Yanagida S. Chiroselective electron transfer at enantiomer-capped ZnO nanocrystalline surfaces. // *J. Electroanal. Chem.*, 1999. V. 473. P. 117 – 124.
150. Wang C., Wu E., Pu L. Enantioselective Fluorescent Recognition by Using a 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamine Derivative. // *Eur. J. Org. Chem.* 2017. V. 32. P. 4736 – 4739.
151. Zhang W., Wei G., Wang Z., Ma J., Zhu C., Cheng Y. Highly enantioselective recognition of alaninol via the chiral BINAM-based fluorescence polymer sensor. // *Polymer.* 2016. V. 101. P. 93 – 97.

152. Meng J., Wei G., Huang X., Dong Yu., Cheng Y., Zhu C. A fluorescence sensor based on chiral polymer for highly enantioselective recognition of phenylalaninol. // *Polymer*. 2011. V. 52(2). P. 363 – 367.
153. Grigorova O. K., Averin A. D., Maloshitskaya O. A., Beletskaya I. P. Synthesis of macrocycles containing endocyclic chiral BINAM moieties. // *Macroheterocycles*. 2016. V. 9(4). P. 425 – 432.
154. Grigorova O. K., Averin A. D., Maloshitskaya O. A., Beletskaya I. P. Chiral BINAM-containing macrocycles with endocyclic 1,8- and 1,5-disubstituted anthraquinone structural fragments. // *Macroheterocycles*. 2017. V. 10. P. 446 – 453.
155. Григорова О. К., Гусев Д. И., Аверин А. Д., Малошицкая О. А., Белецкая И. П. Хиральные криптанды, содержащие фрагменты (S)-2,2'-диамино-1,1'-бинафталина и диазакраун-эфиров. // *Изв. АН, сер. хим.* 2019. Вып. 4. С. 848 – 854.
156. Grigorova O. K., Averin A. D., Maloshitskaya O. A., Denat F., Beletskaya I. P. Chiral cryptands possessing tetraazamacrocyclic and BINAM moieties: synthesis and evaluation as fluorescent detectors. // *Macroheterocycles*. 2019. V. 12. P. 312 – 318.
157. Wolfe J. P., Wagaw S., Marcoux J.-F., Buchwald S. L. Rational development of practical catalysts for aromatic carbon-nitrogen bond formation. // *Acc. Chem. Res.* 1998. V. 31. P. 805 – 818.
158. Hartwig J. F. Transition metal catalyzed synthesis of arylamines and aryl ethers from aryl halides and triflates: scope and mechanism. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. V. 37. P. 2046 – 2067.
159. Davydov D. V., Beletskaya I. P. Palladium-catalyzed and copper-catalyzed synthesis of triaryl amines in an aqueous-organic emulsion. // *Russ. Chem. Bull.* V. 44(6). P. 1141 – 1141.
160. Hartwig J. F. Palladium-catalyzed amination of aryl halides: Mechanism and rational catalyst design. // *Synlett*. 1997. P. 329 – 340.
161. Driver M. S., Hartwig J. F. Carbon-nitrogen-bond-forming reductive elimination of arylamines from palladium(II) phosphine complexes. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 8232 – 8245.
162. Hartwig J. F., Richards S., Baranano D., Paul F. Influences on the relative rates for C-N bond-forming reductive elimination and beta-hydrogen elimination of amides. A case study on the origins of competing reduction in the palladium-catalyzed amination of aryl halides. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 3626 – 3633.
163. Widenhoefer R. A., Buchwald S. L. The Formation of Palladium Bis(amine) Complexes From Reaction of Amine with Palladium Tri(ortho-tolyl)phosphine Mono(amine) Complexes. // *Organometallics*. 1996. V. 15. P. 3534 – 3542.
164. Widenhoefer R. A., Buchwald S. L. Halide and Amine Influence in the Equilibrium Formation of Palladium tri(ortho-tolyl)phosphine Mono(amine) Complexes From Palladium Aryl Halide Dimers. // *Organometallics*. 1996. V. 15. P. 2755 – 2763.

165. Zhong H. A., Widenhoefer R. A. Kinetics and Mechanisms of the Formation of Palladium Bis(benzylamine) Complexes from Reaction of Benzylamine with Palladium Tri-ortho-tolylphosphine-Mono(Amine) Complexes. // *Inorg. Chem.* 1997. V. 36. P. 2610 – 2616.
166. Ingoglia B. T., Wagen C. C., Buchwald S. L. Biaryl Monophosphine Ligands in Palladium-Catalyzed C-N Coupling: An Updated User's Guide. // *Tetrahedron*, 2019, 75(32), 4199-4211
167. Lai W. I., Leung M. P., Choy P. Y., Kwong F. Y. Sterically Hindered Amination of Aryl Chlorides Catalyzed by a New Carbazolyl-Derived P,N-Ligand-Composed Palladium Complex // *Synthesis*, 2019, 51, 2678-2686
168. McCann S. D., Reichert E. C., Arrechea P. L., Buchwald S. L. Development of an Aryl Amination Catalyst with Broad Scope Guided by Consideration of Catalyst Stability // *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142, 15027-15037
169. Chen Z., Chen X., So C. M. Palladium-Catalyzed C(sp²)-N Bond Cross-Coupling with Triaryl Phosphates // *J. Org. Chem.*, 2019, 84(10), 6366-6376
170. Tappen J., Rodstein I., McGuire K., Großjohann A., Löffler J., Scherpf T., Gessner V.H. Palladium Complexes Based on Ylide-Functionalized Phosphines (YPhos): Broadly Applicable High-Performance Precatalysts for the Amination of Aryl Halides at Room Temperature // *Chem. Eur. J.*, 2020, 26(19), 4281-4288
171. Baumgartner L. M, Dennis J. M., White N. A., Buchwald S. L., Jensen K. F. Use of a Droplet Platform To Optimize Pd-Catalyzed C-N Coupling Reactions Promoted by Organic Bases // *Org. Process Res. Dev.* 2019, 23(8), 1594-1601
172. Snyder H. R., Weaver C., Marshall C. D. The preparation of 3,3'-dibromobiphenyl and its conversion to organometallic compounds. // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. V. 71. P. 289 – 291.
173. Wolfe J. P., Buchwald S. L. Scope and limitations of the Pd/BINAP-catalyzed amination of aryl bromides. // *J. Org. Chem.* 2000. V. 65. P. 1144 – 1157.
174. Wolfe J. P., Tomori H., Sadighi J. P., Yin J., Buchwald S. L. Simple, Efficient Catalyst System for the Palladium-Catalyzed Amination of Aryl Chlorides, Bromides, and Triflates. // *J. Org. Chem.* 2000. V. 65. P. 1158 – 1174.
175. Averin A.D., Uglov A. N., Buryak A. K., Beletskaya I. P. Pd-catalyzed amination of isomeric dibromobiphenyls: possibilities of one-step synthesis of macrocycles. // *Mendeleev Commun.* 2010. V. 20. P. 1-3.
176. Averin A. D., Uglov A. N., Beletskaya I. P. Synthesis of macrocycles comprising 2,7-disubstituted naphthalene and polyamine moieties via Pd-catalyzed amination. // *Chem. Lett.* 2008. V. 37. P. 1074 – 1075.

177. Yakushev A. A., Averin A. D., Maloshitskaya O. A., Syrbu S. A., Koifman O. I., Beletskaya I. P. Catalytic amination in the synthesis of hybrid polymacrocycles comprising porphyrin and azacrown ether moieties. // *Mendeleev Commun.* 2016. V. 26. P. 199-201.
178. Yakushev A. A., Averin A. D., Maloshitskaya O. A., Syrbu S. A., Koifman O. I., Beletskaya I. P. Palladium- and copper-catalyzed amination of halogenophenyl substituted porphyrins for the synthesis of porphyrin-azacrown ethers conjugates and evaluation of their sensing properties. // *Macroheterocycles.* 2016 V. 9. P. 65-72.
179. Аверин А.Д., Якушев А.А., Малошицкая О.А., Сырбу С.А., Койфман О.И., Белецкая И.П. Синтез конъюгатов диазакраун-эфиров и криптандов с порфиринами – флуоресцентных сенсоров на катионы меди (II). // *Изв. АН Сер. Хим.* 2017. С. 1456-1466.
180. Yakushev A. A., Averin A. D., Sakovich M. V., Vatsouro I. M., Kovalev V. V., Syrbu S. A., Koifman O. I., Beletskaya I. P. Synthesis of the porphyrin-calix[4]arene conjugates via Pd-catalyzed amination and their evaluation as fluorescent chemosensors. // *J. Porph. Phthalocyanines.* 2019. V. 23. P. 1551-1562.
181. Aoki K., Goshima T., Kozuka Y., Kawamori Y., Ono N., Hisaeda Y., Takagi H. D., Inamo M. Electron transfer reaction of porphyrin and porphycene complexes of Cu(II) and Zn(II) in acetonitrile. // *Dalton Trans.* 2009. P. 119–125.
182. Lu Q.S., Dong L., Zhang J., Li J., Jiang L., Huang Y., Qin S., Hu C.W., Yu X.Q. Imidazolium-functionalized BINOL as a multifunctional receptor for chromogenic and chiral anion recognition. // *Org. Lett.* 2009. V. 11(3). P. 669–672
183. Voyer N., Lamothe J., The use of peptidic frameworks for the construction of molecular receptors and devices. // *Tetrahedron.* 1995. V. 51(34). P. 9241–9284
184. Neenan T.X., Whitesides G.M. Synthesis of high carbon materials from acetylenic precursors. Preparation of aromatic monomers bearing multiple ethynyl groups. // *J. Org. Chem.* 1988. V. 53. P. 2489 – 2496.
185. Averin A.D., Uglov A.N., Zubrienko G.A., Tarasenko E.A., Buryak A.K., Beletskaya I.P. Synthesis of N- and O-containing macrobicycles with central biphenyl moiety via Pd(0)-catalyzed amination reactions. // *Curr. Org. Synth.* 2017. V. 14. P. 918-926.
186. Uglov A. N., Zubrienko G. A., Abel A. S., Averin A. D., Maloshitskaya O. A., Bessmertnykh-Lemeune A., Denat F., Beletskaya I. P. Synthesis of Macrobicycles Comprising 2,7-Diaminonaphthalene Moiety via Palladium-Catalyzed Amination Reaction. // *Heterocycles.* 2014. V. 88. P. 1213-1231.
187. Ukai T., Kawazura H., Ishii Y., Bonnet J.J., Ibers J.A. Chemistry of dibenzylideneacetone-palladium(0) complexes: I. Novel tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(solvent) complexes and their reactions with quinones. // *J. Organomet. Chem.* 1974. V. 65. P. 253 – 266.

7. Приложение. Избранные спектры поглощения

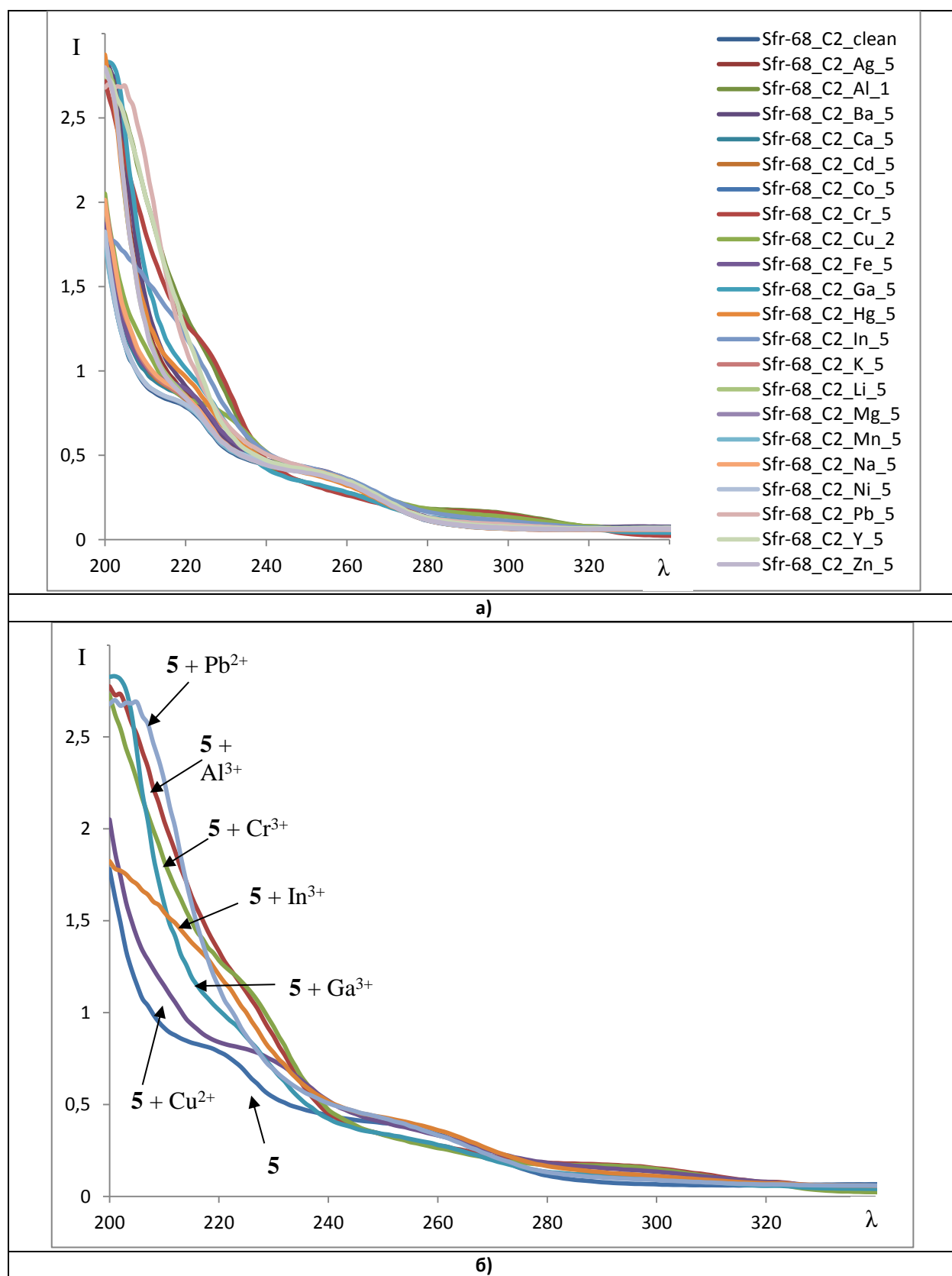


Рис. 11. ЭСП соединения **5** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии солей Al(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II), Ga(III), In(III) (б), в MeCN.

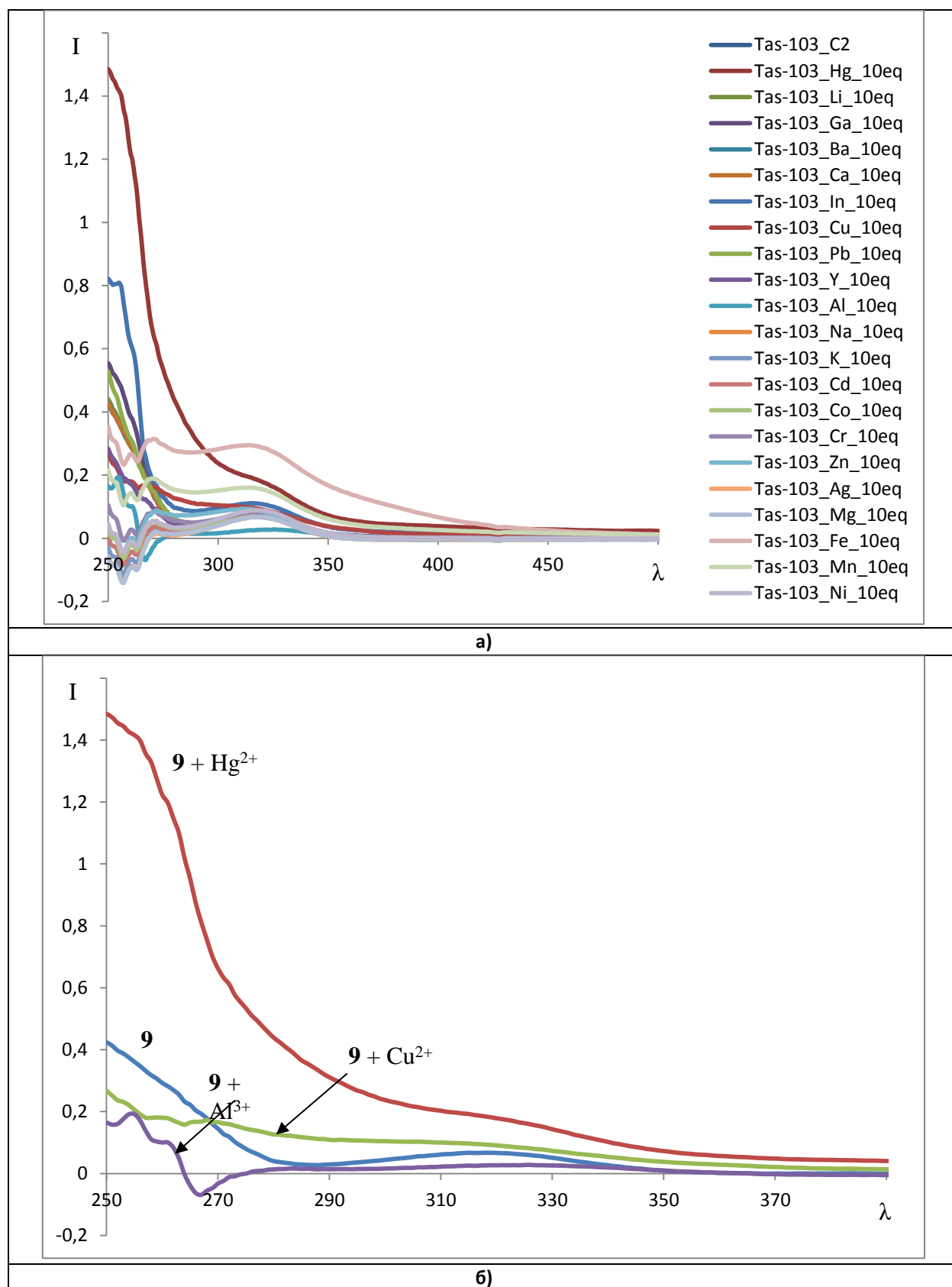


Рис. 12. ЭСП соединения **9** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии солей Al(III), Cr(III), Hg(II) (б), в MeCN.

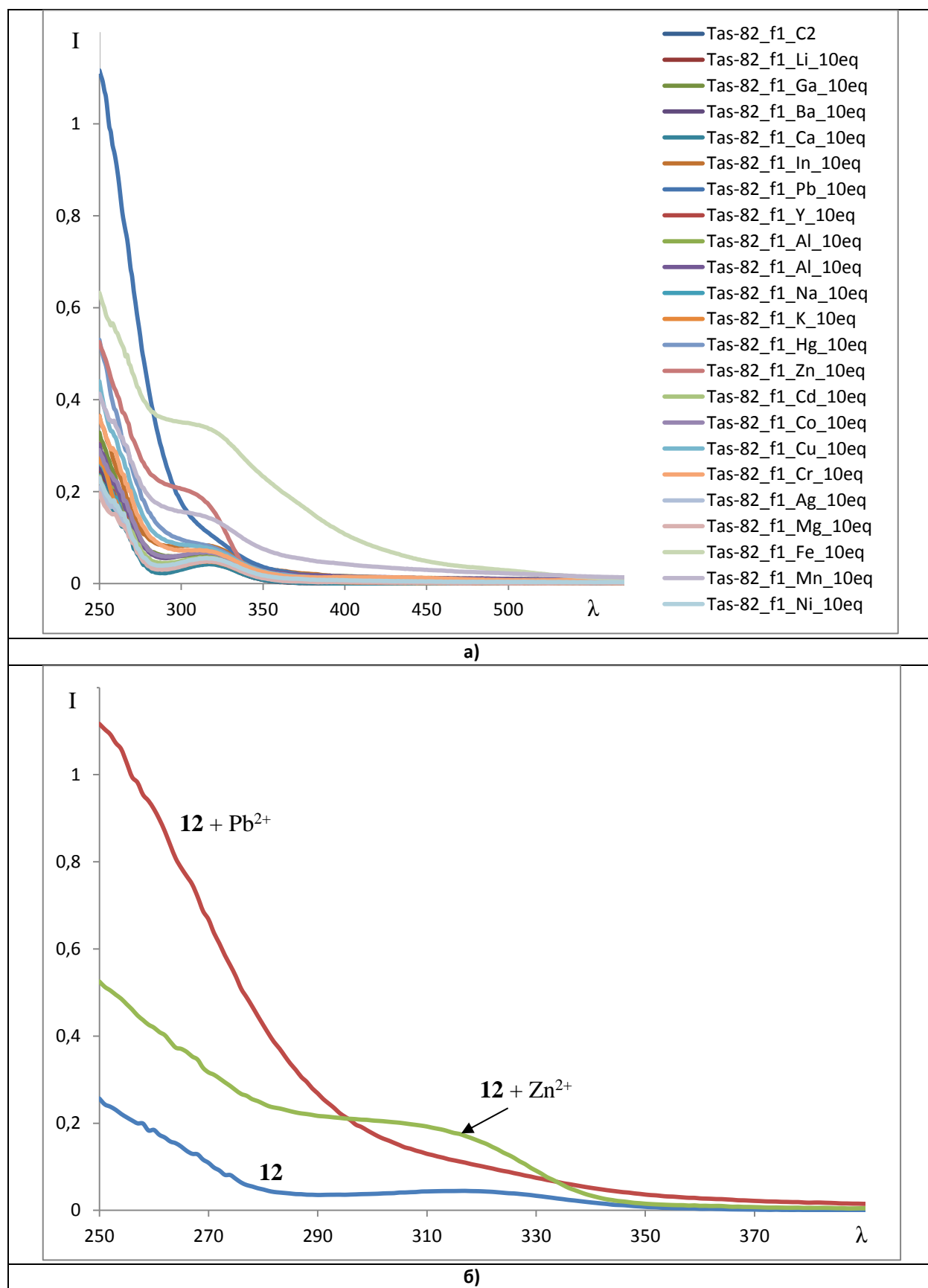


Рис. 13. ЭСП соединения **12** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии солей Zn(II), Pb(II) (б), в MeCN.

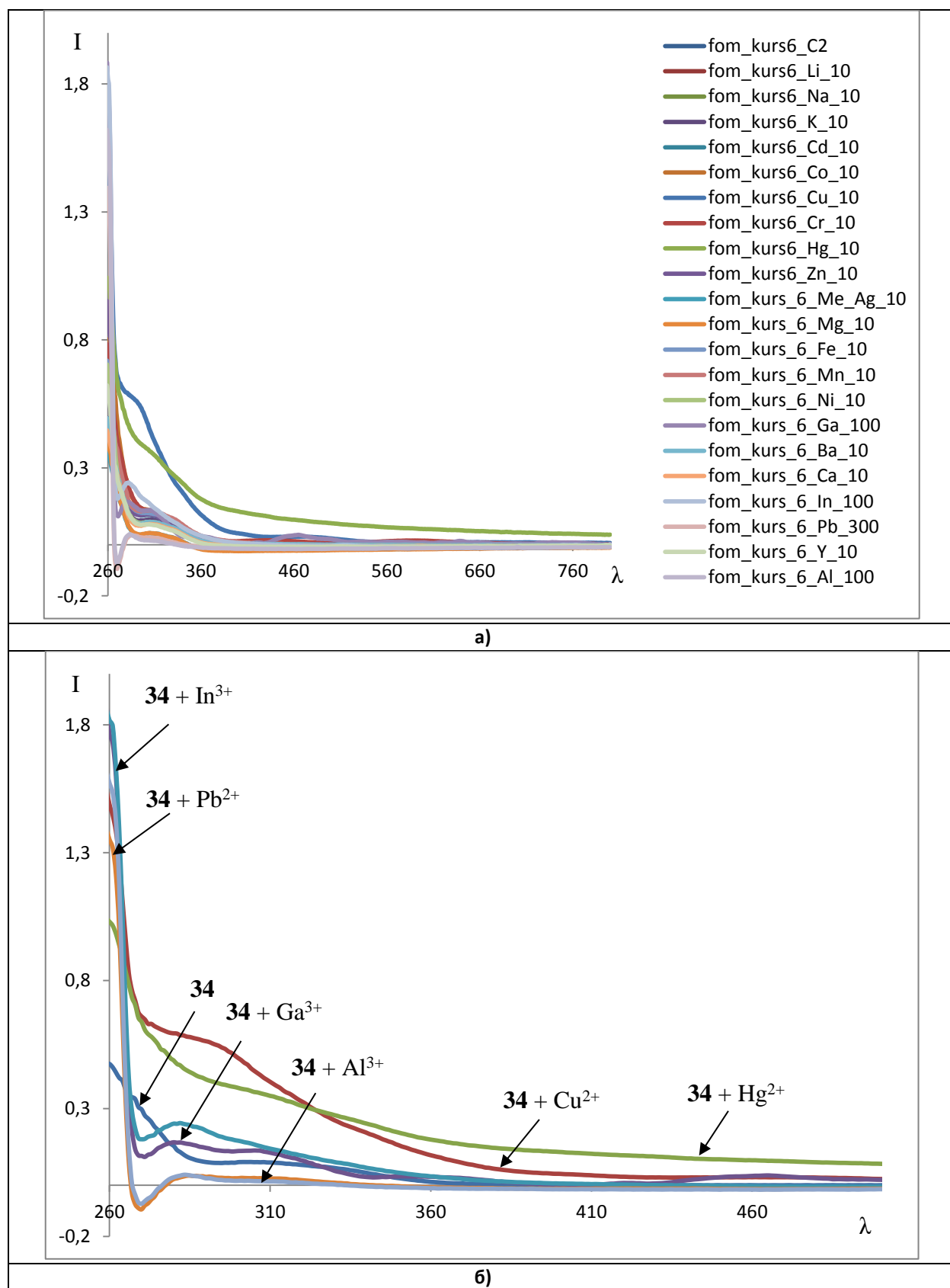


Рис. 14. ЭСП соединения **34** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии солей Cu(II), Hg(II), Ga(III), In(III), Pb(II), Al(III) (б), в MeCN.

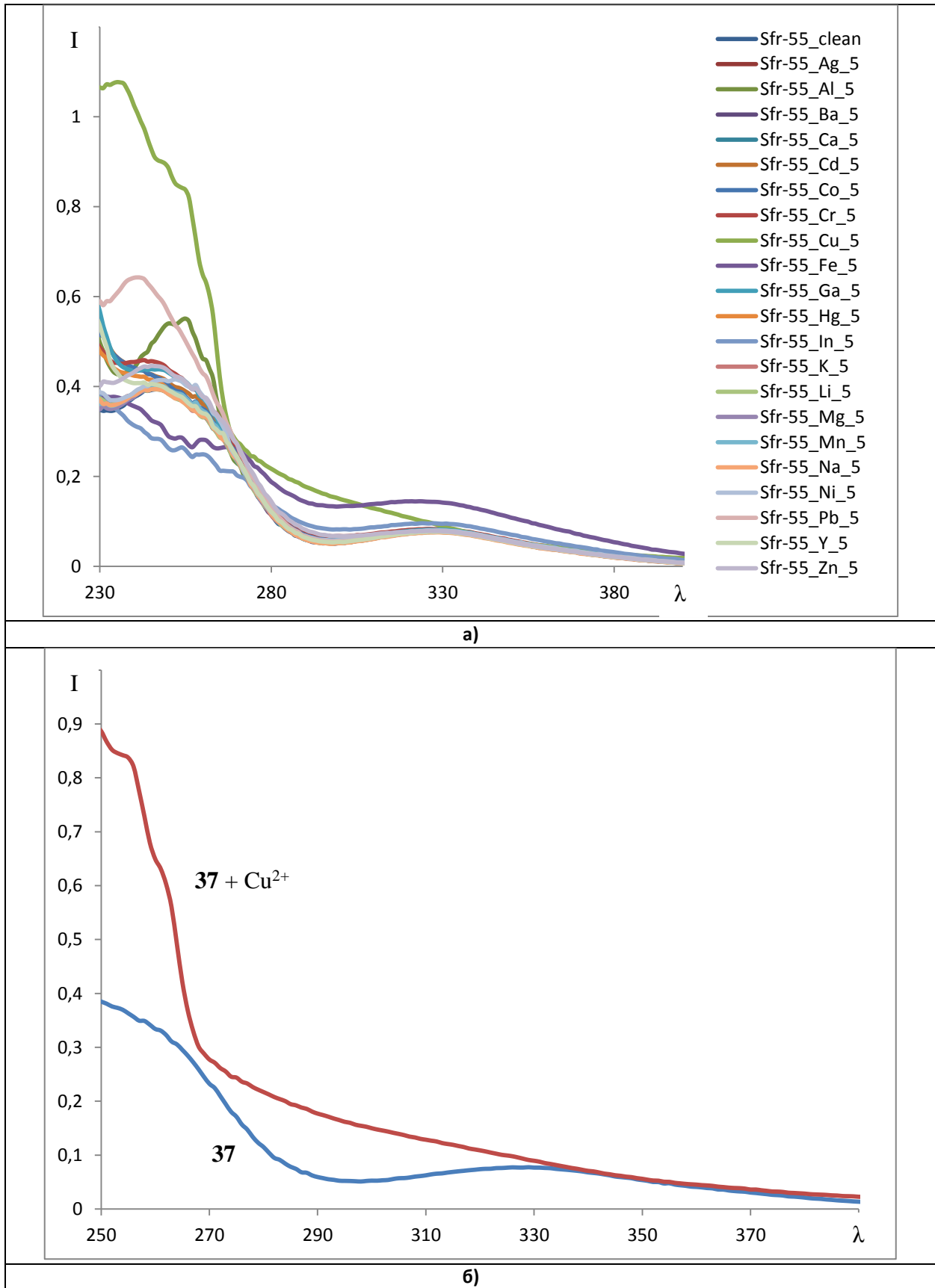


Рис. П5. ЭСП соединения **37** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии меди (б), в MeCN.

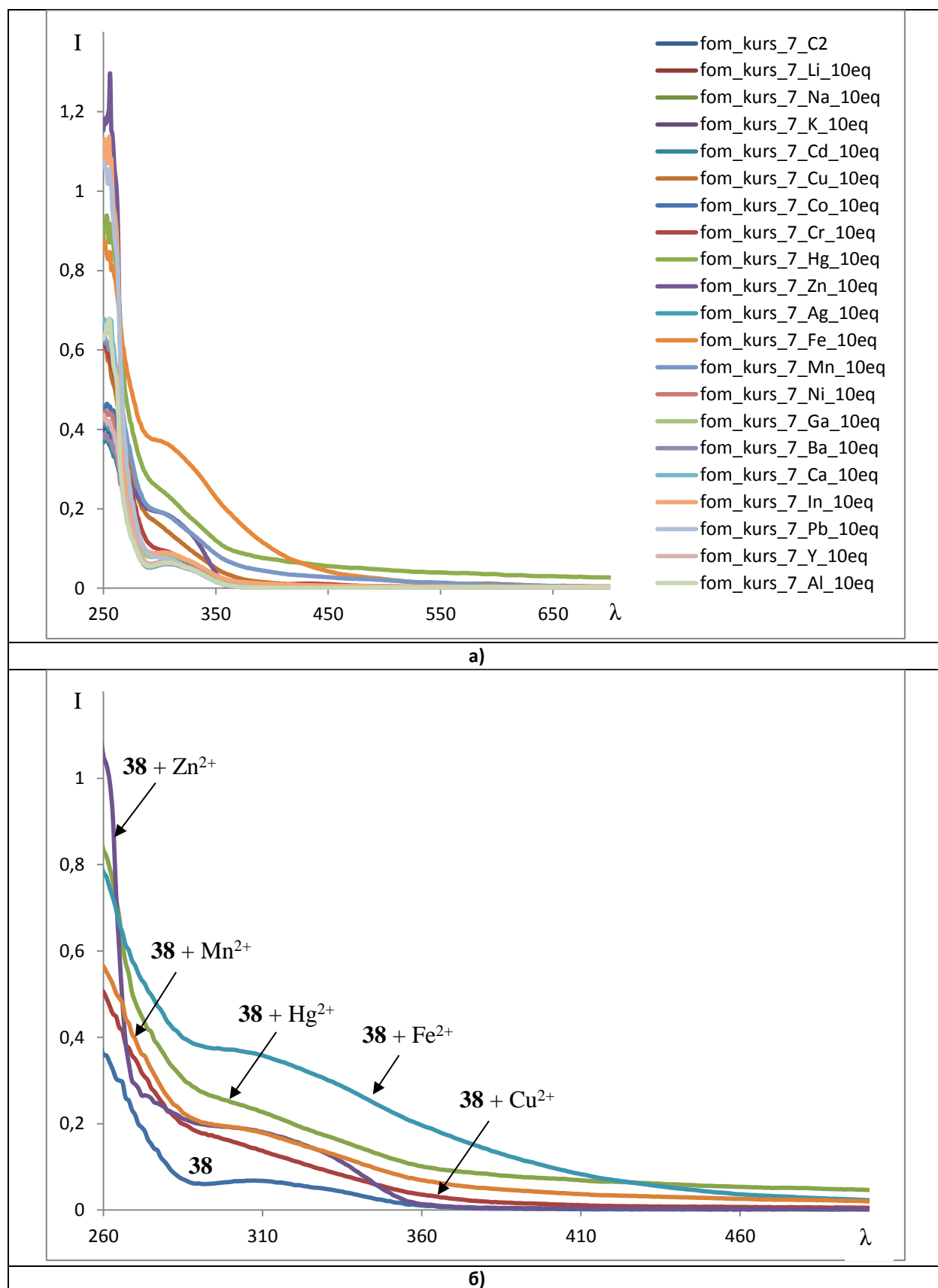


Рис. Пб. ЭСП соединения **38** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии Mn(II), Fe(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II) (б), в MeCN.

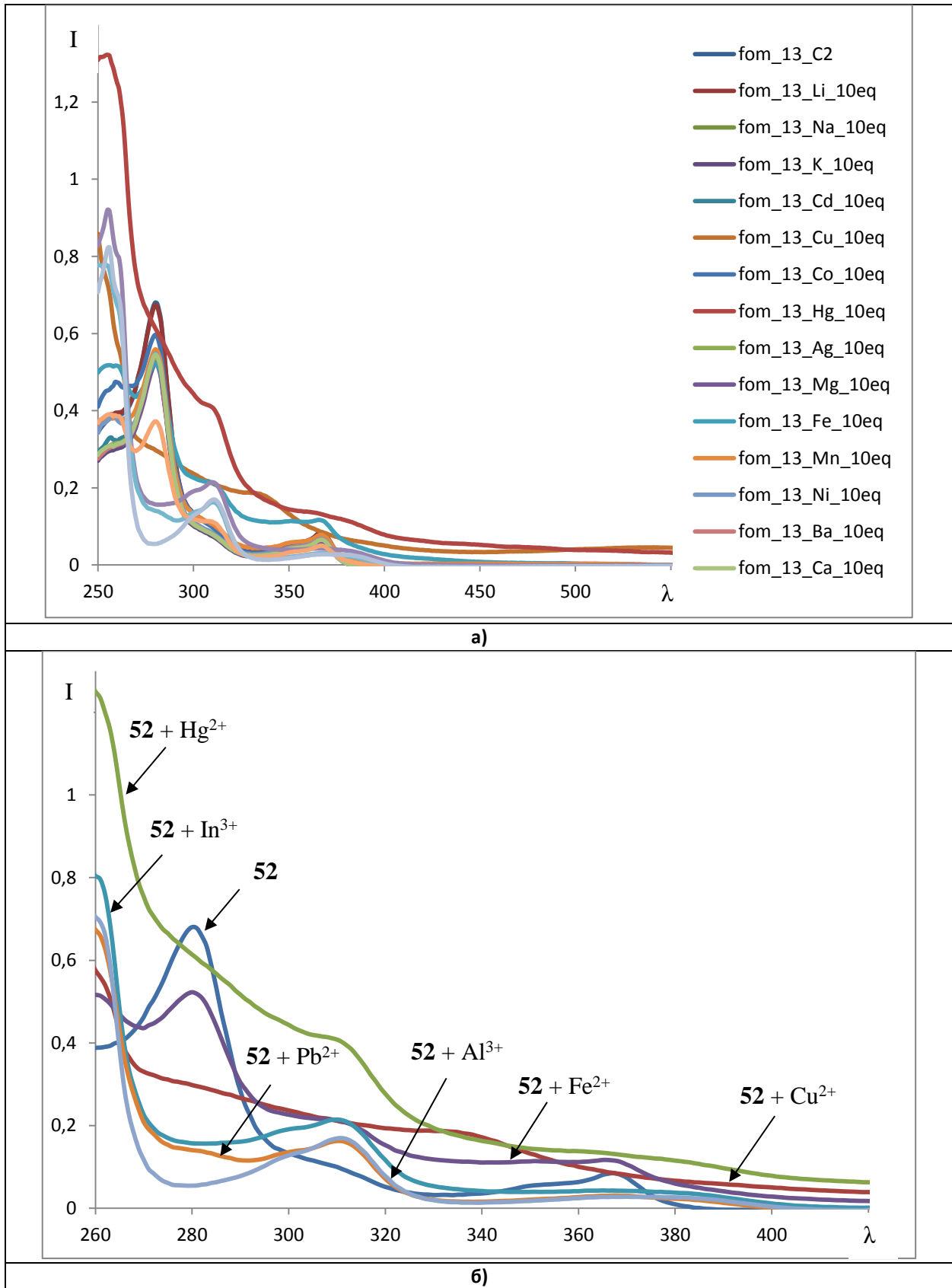


Рис. 17. ЭСП соединения **52** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии In(III), Fe(II), Cu(II), Pb(II), Hg(II), Al(III) (б), в MeCN.

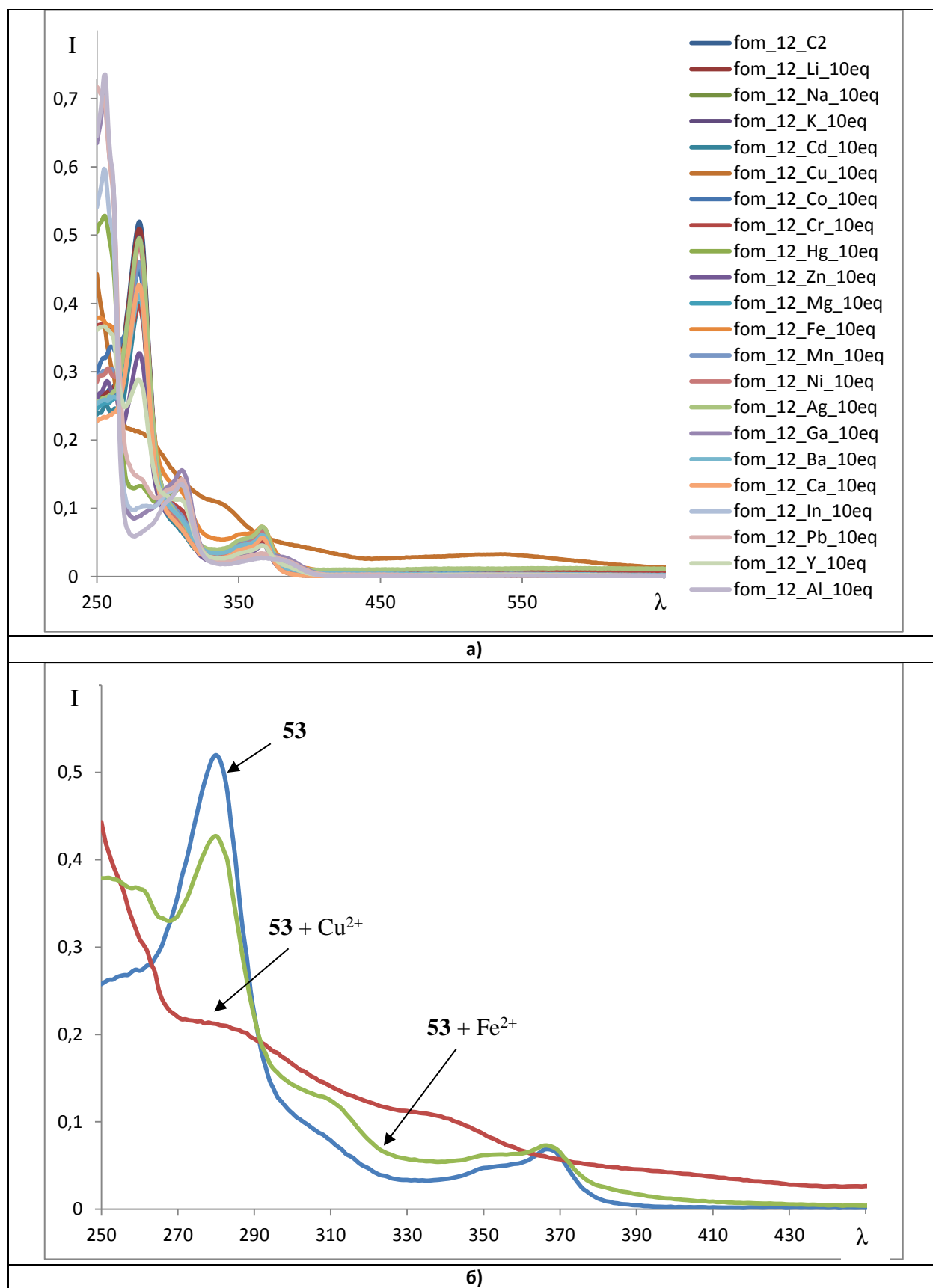


Рис. 18. ЭСП соединения **53** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии Fe(II), Cu(II) (б), в MeCN.

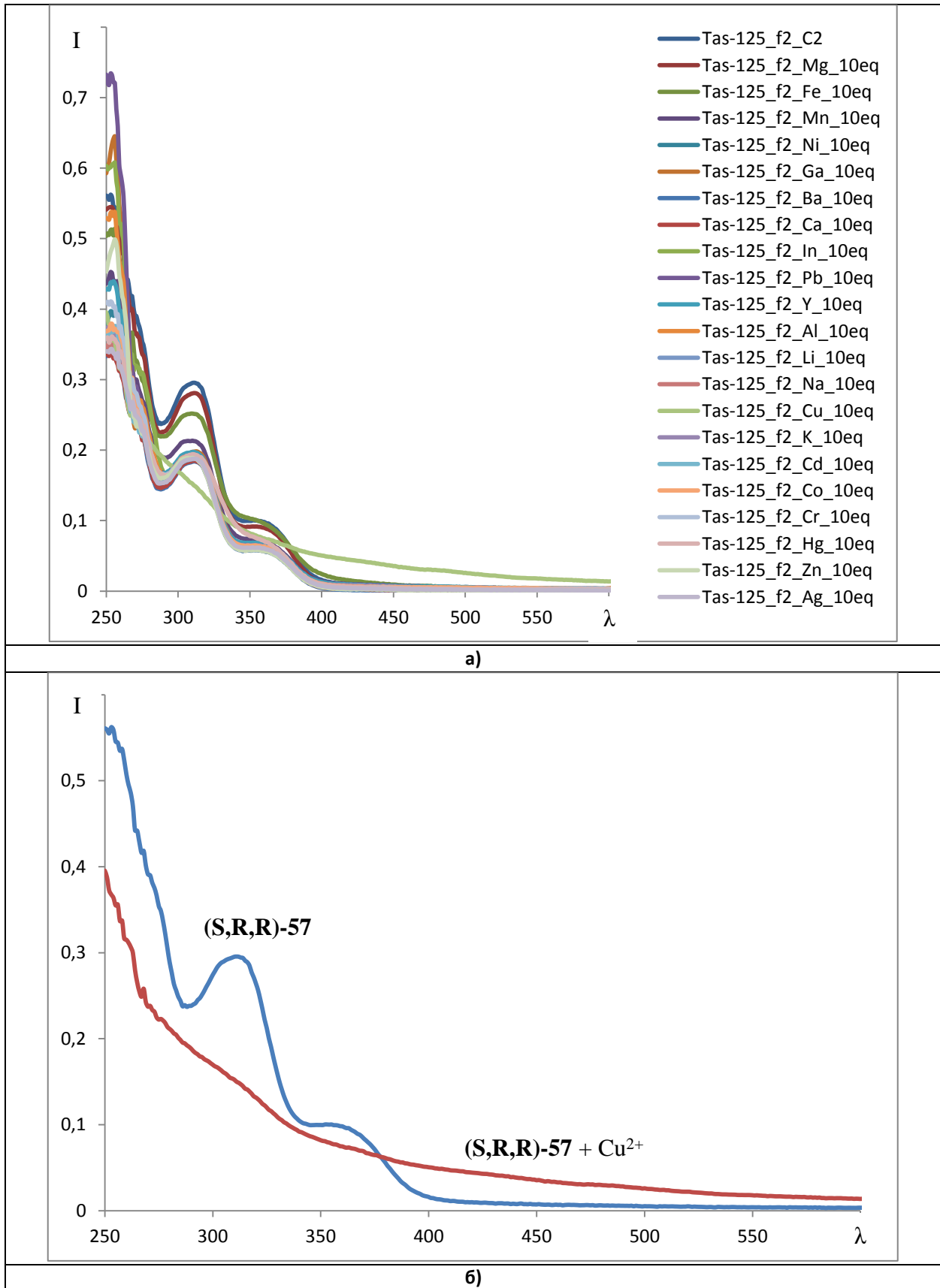


Рис. 19. ЭСП соединения **57** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии меди (б), в MeCN.

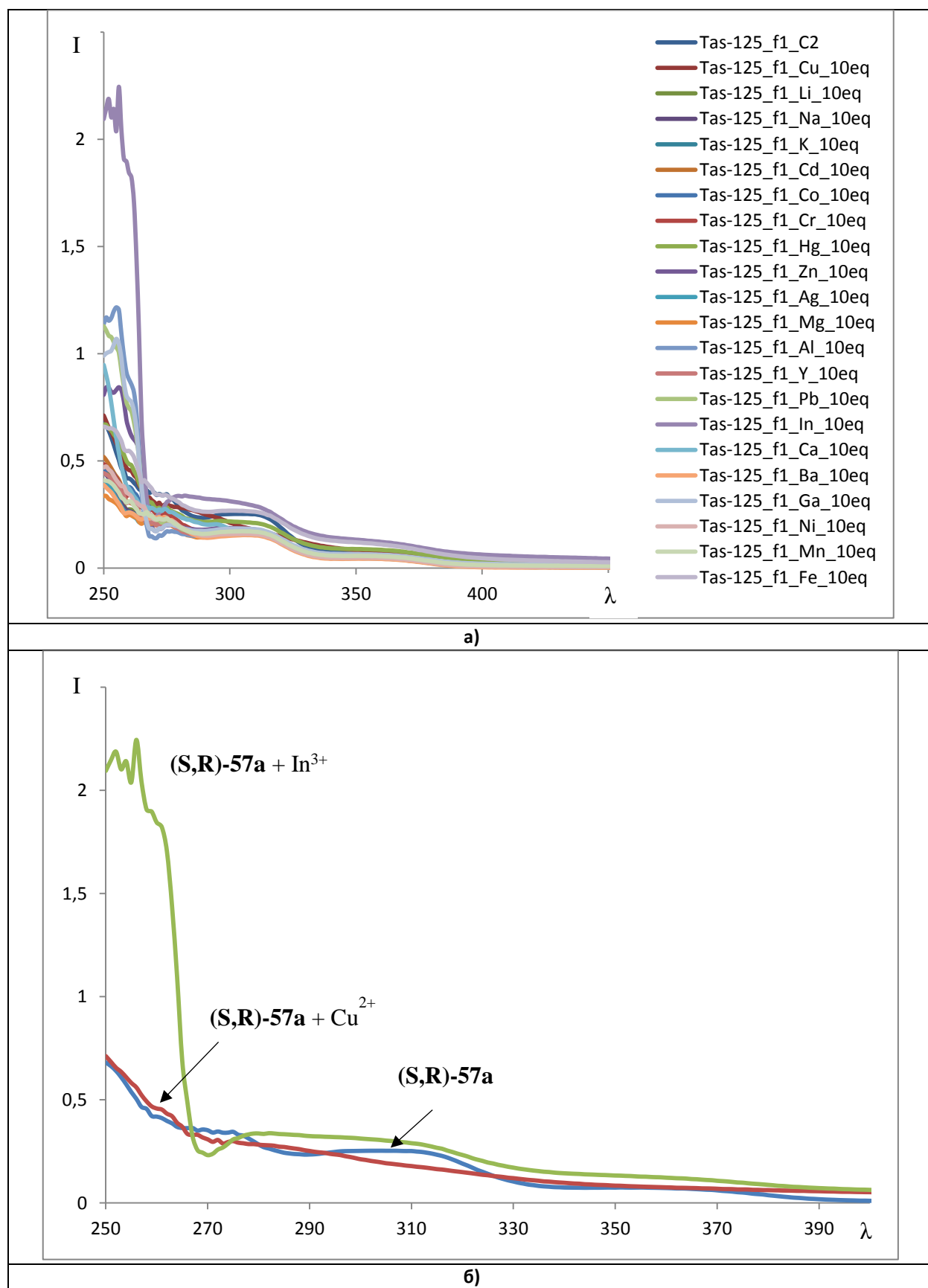


Рис. П10. ЭСП соединения **57a** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии меди и индия (б), в MeCN.

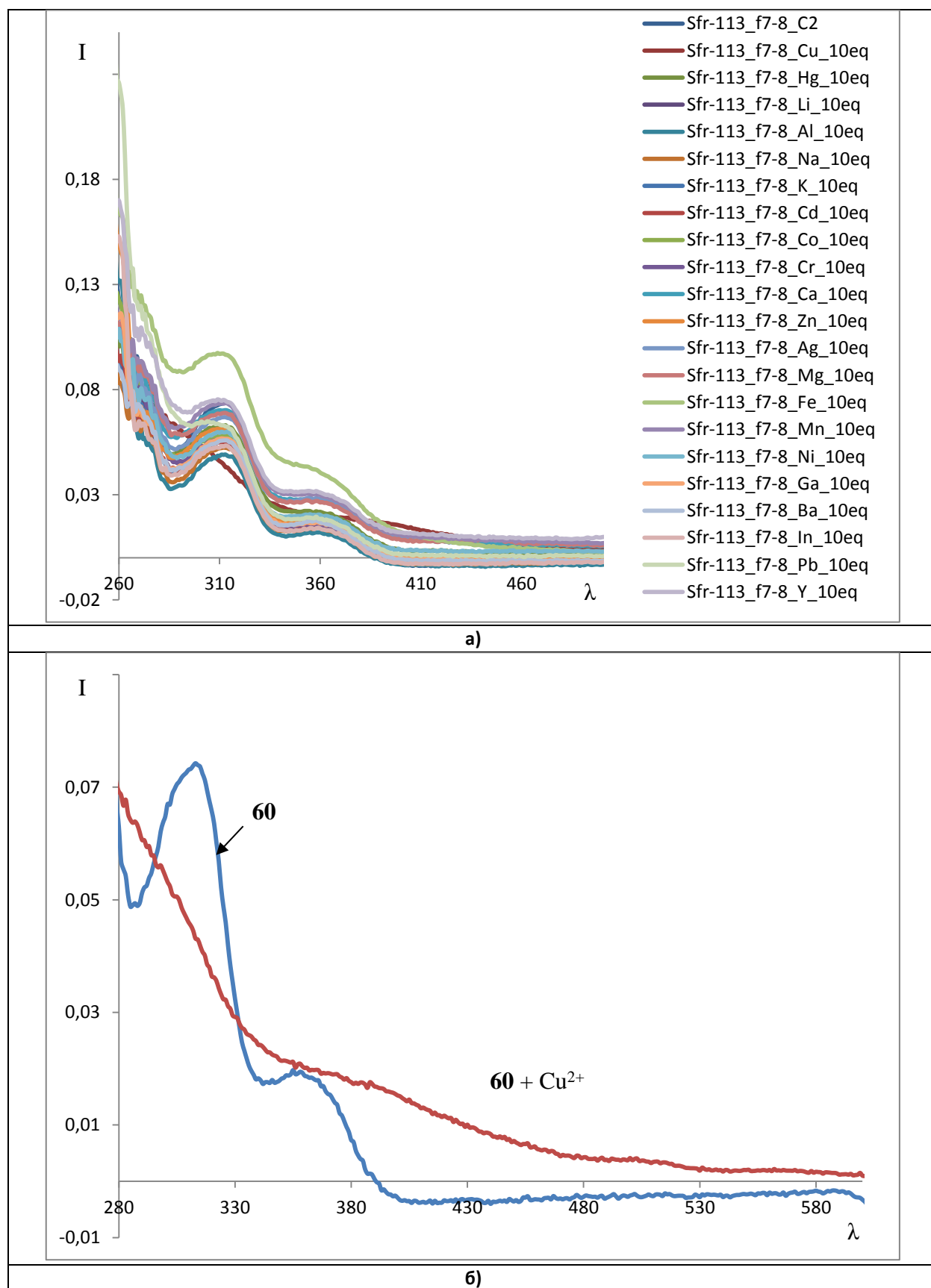


Рис. П11. ЭСП соединения **60** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии меди (б), в MeCN.

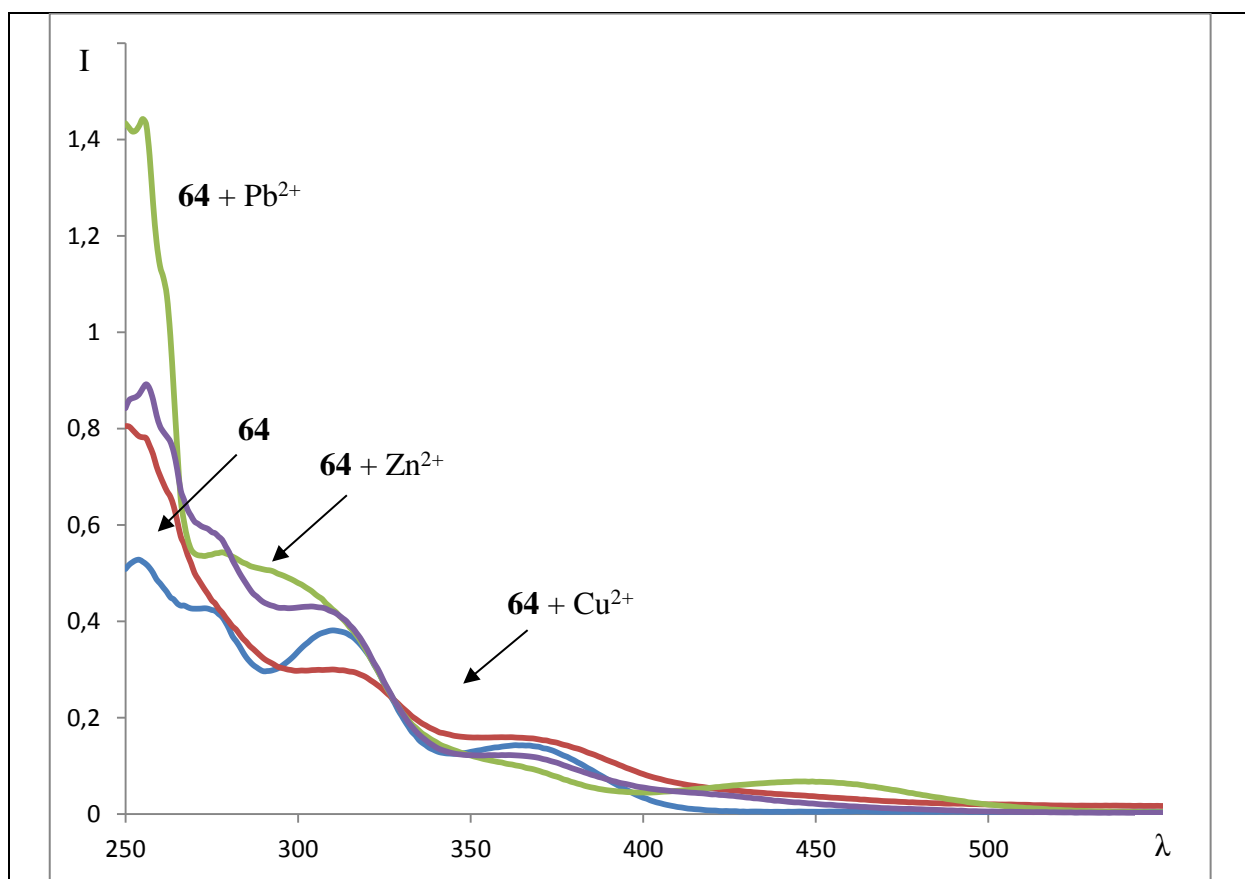


Рис. П12. ЭСП соединения **64** в присутствии солей катионов металлов: Cu(II), Zn(II), Pb(II), в MeCN.

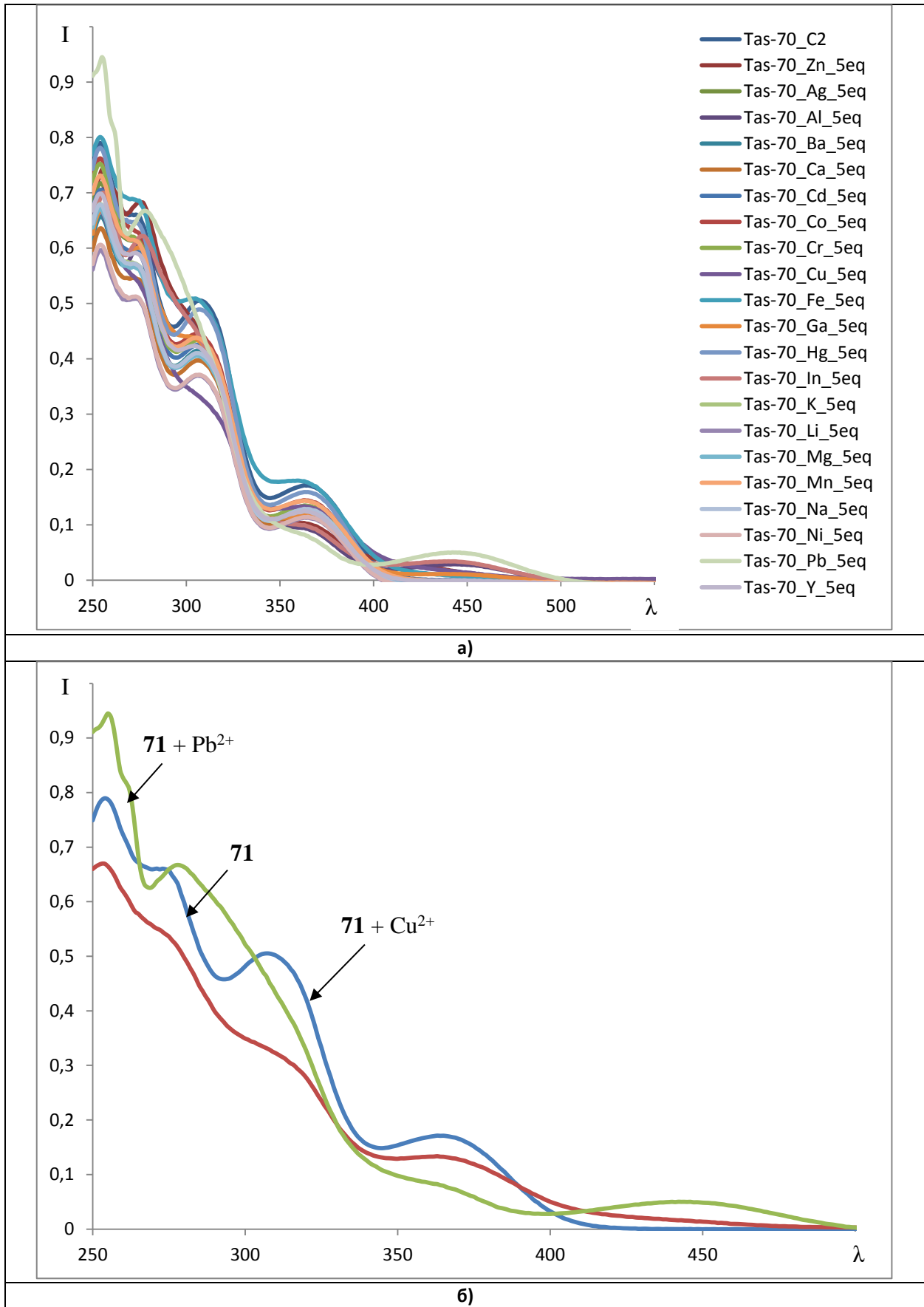


Рис. 13. ЭСП соединения **71** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии меди и свинца (б), в MeCN.

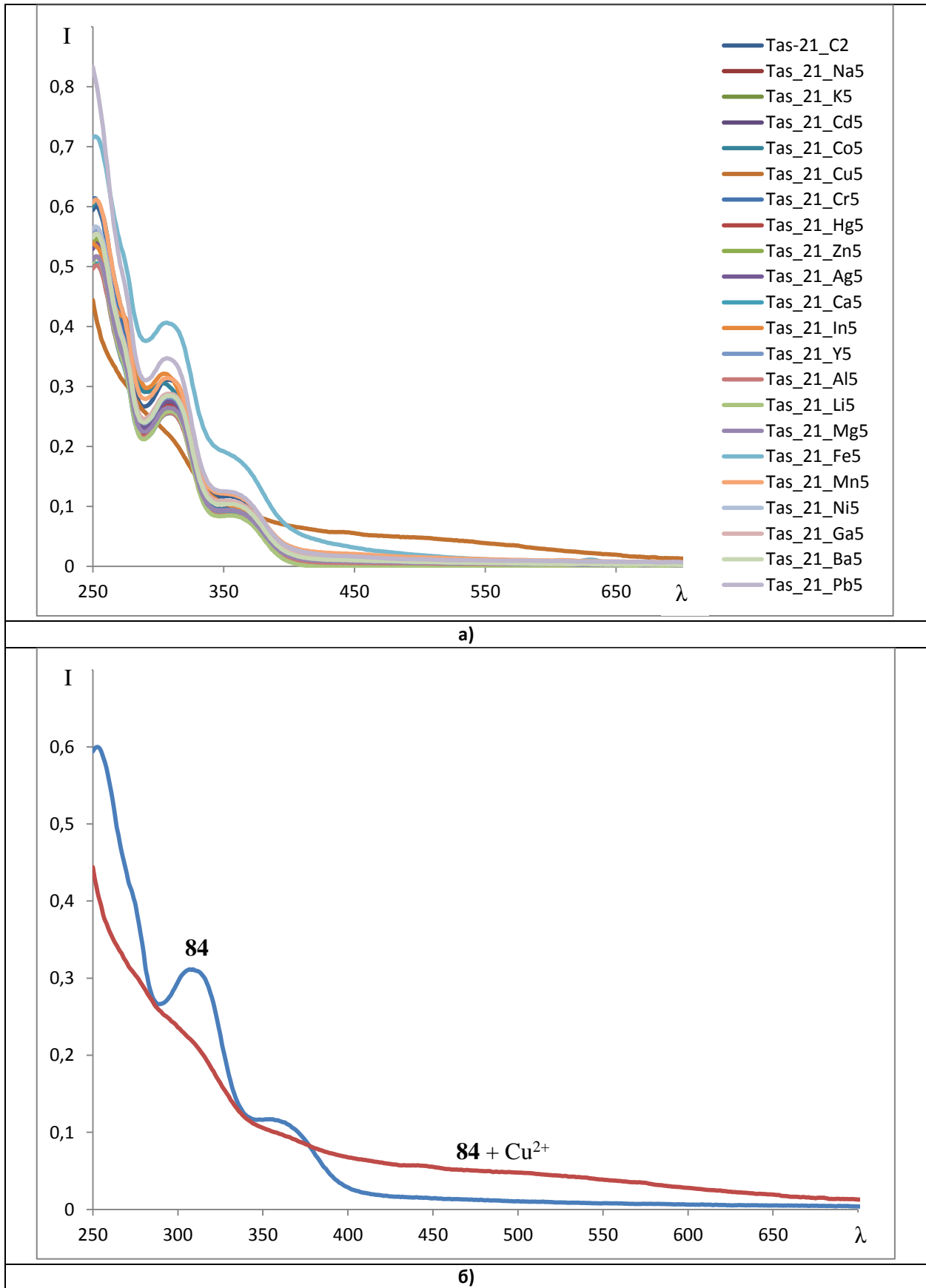


Рис. П14. ЭСП соединения **84** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии меди (б), в MeCN.

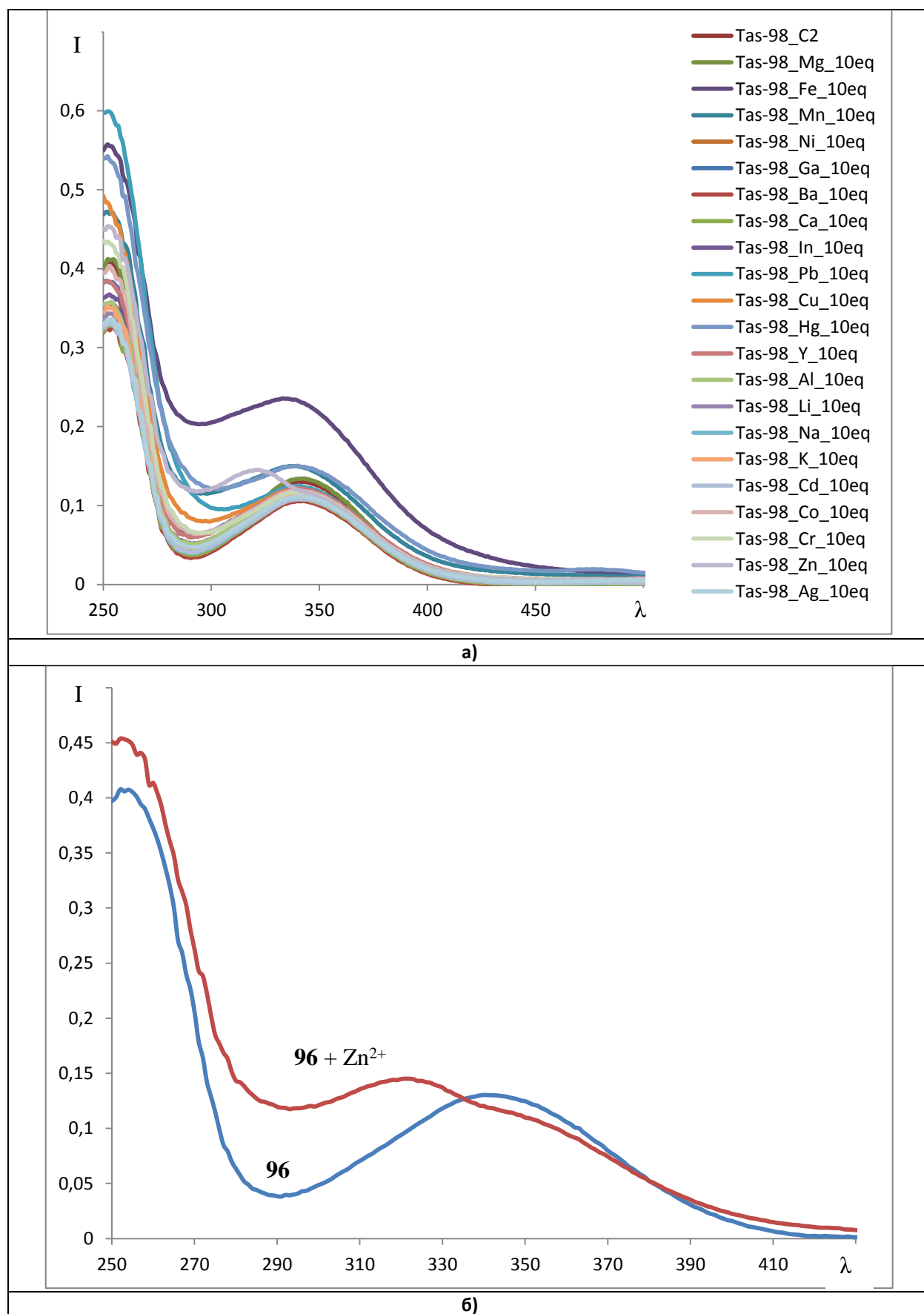


Рис. П15. ЭСП соединения **96** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии цинка (б), в MeCN.

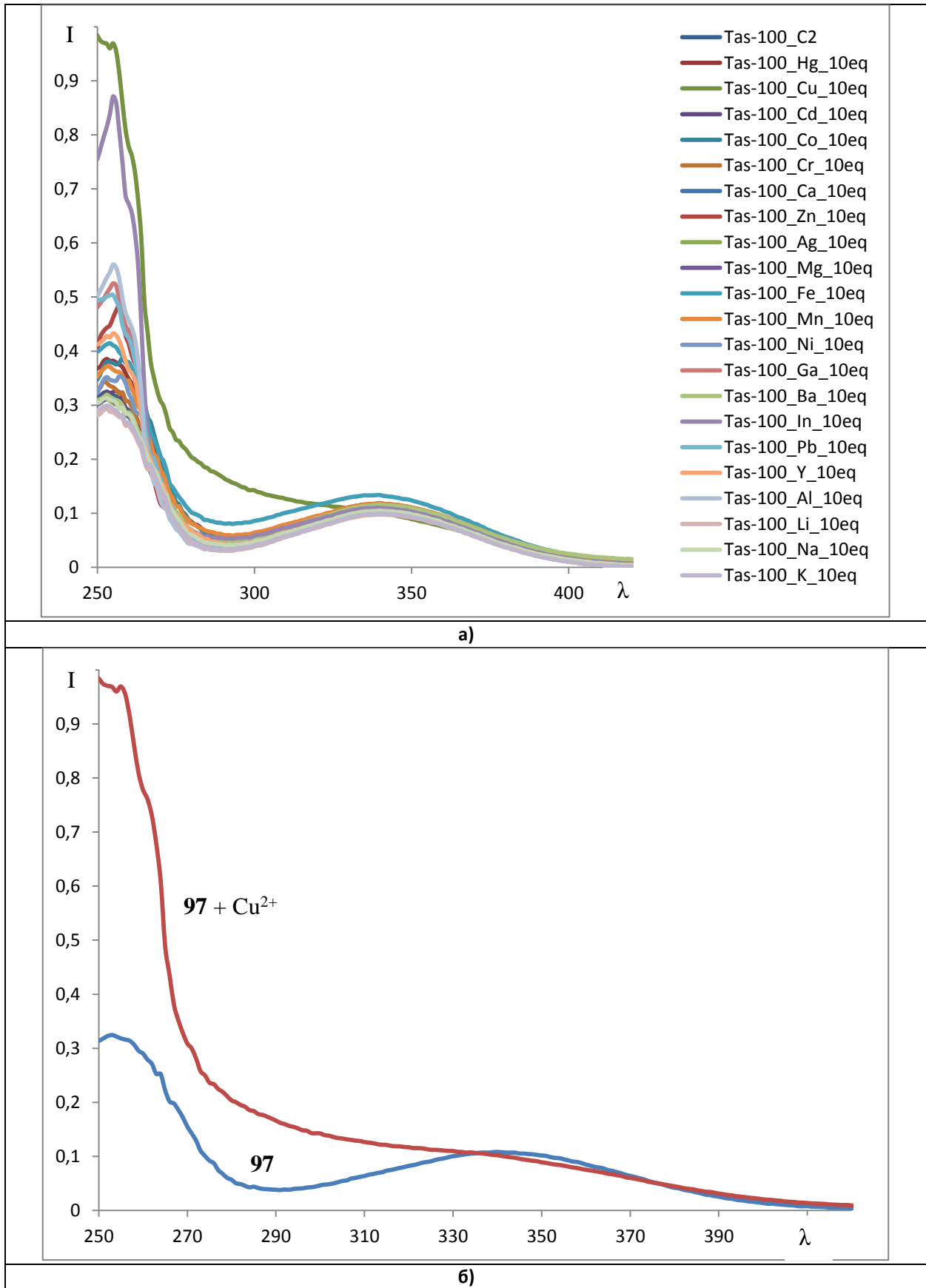


Рис. П16. ЭСП соединения **97** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии меди (б), в MeCN.

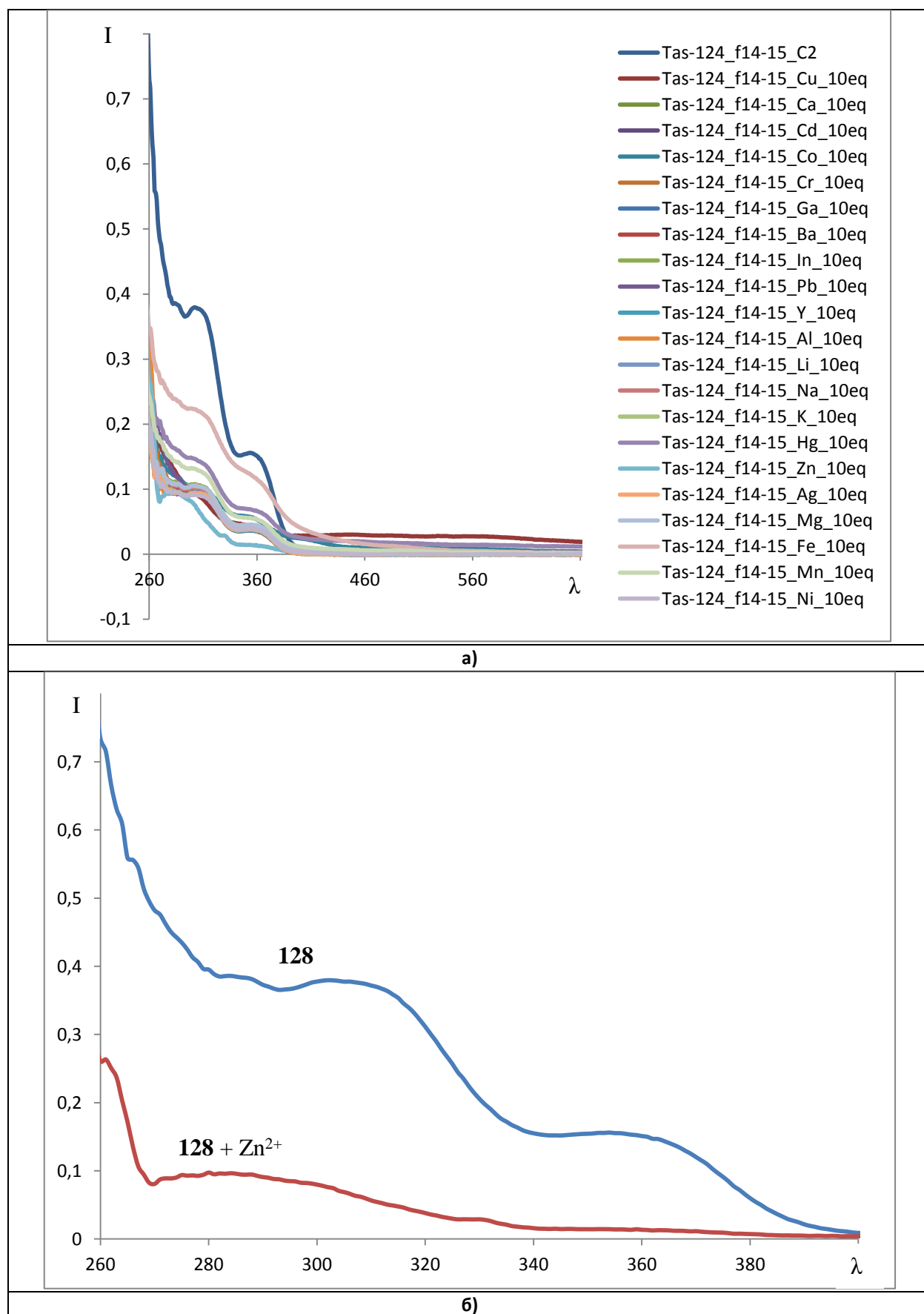


Рис. П17. ЭСП соединения **128** в присутствии солей катионов металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Fe(II), Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Ga(III), In(III), Y(III) (а), в присутствии цинка (б), в MeCN.