

А. Ф. Пожарский*, В. А. Озерянский, Е. А. Филатова

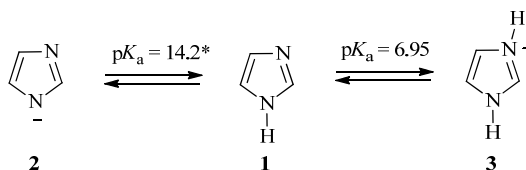
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СУПЕРОСНОВАНИЯ: РЕТРОСПЕКТИВА И ТЕКУЩИЕ ТЕНДЕНЦИИ

Рассмотрены известные на сегодняшний день структурные принципы, лежащие в основе дизайна гетероциклических соединений с аномально высокой основностью (суперосновностью). Приведена общая классификация таких супероснований, как протонные губки, соединения, похожие на протонные губки, но не являющиеся ими, и протонные ловушки.

Ключевые слова: азотистые гетероциклы, каркасные гетероциклы, основность, протонные губки, протонные ловушки, суперосновность, фосфазены.

Известно, что процессы, связанные с переносом протона [1], составляют самую распространённую группу реакций не только в промышленной и лабораторной химии, но и в масштабе Вселенной, а также, что особенно важно, в химии живых организмов [2, 3]. Например, выдающуюся роль в качестве переносчика протонов и кислотно-основного катализатора в биологических процессах играет имидазол **1**, способный образовывать анион **2** и катион **3**, не говоря о множестве различных жизненно важных водородных связей [2–4] (схема 1).

Схема 1



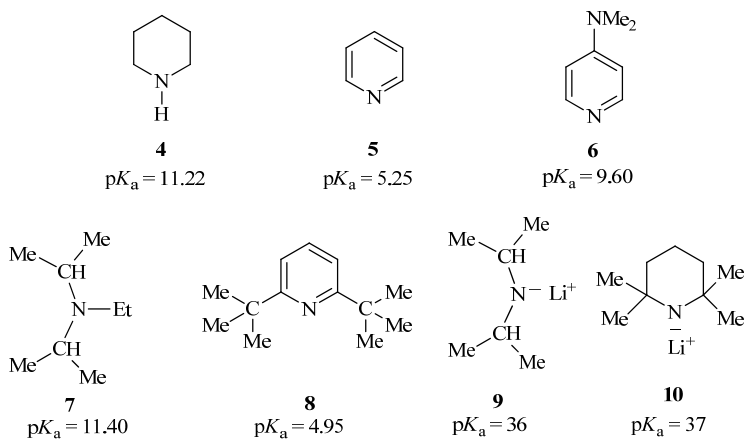
Распространённость реакций протонного переноса объясняется как специфическими свойствами протона (ничтожно малый размер в сочетании с отсутствием электронной оболочки, способствующие огромной поляризующей способности и сродству к электронам), так и абсолютным доминированием водорода в космосе (75% от массы всех химических элементов) [2, 5].

Кислоты и основания относятся к наиболее часто используемым химиками реагентам. Во-первых, с помощью оснований осуществляют депротонирование молекул, активируя их к реакциям с электрофилами. Во-вторых, основания нужны просто для связывания лишних протонов. В-третьих, они реагируют с кислотами Льюиса, что ещё больше расширяет круг синтетических возможностей. Современному химику требуются многие десятки различных оснований в зависимости от характера стоящих перед ним задач. Существующие на сегодняшний день основания покрывают астрономический диапазон шкалы pK_a , простирающийся от 45–50 (металлалкилы) до –20 (сопряжённое основание магической кислоты). Они различаются степенью селективности, растворимостью в различных средах, устойчивостью при

* Здесь и далее в обзоре приводятся значения pK_a , которые, если не указано, определены в воде при 25 °С.

хранении, и, самое главное, силой, т. е. основностью. Классическими основаниями являются щёлочи, алкоголяты, ацетат натрия. В воде и спиртовых средах они позволяют ионизировать кислоты с pK_a ниже 14–15, но при использовании в качестве растворителя диметилсульфоксида (ДМСО, DMSO) их ионизирующая способность возрастает на 12–13 порядков и они могут ионизировать такие слабые кислоты как ацетилены или ариламины (pK_a 22–27) [6]. Подобные среды, например KOH–ДМСО, получили название суперосновных. Наряду с анионными в химии часто используются и нейтральные основания. Это обычно азотсодержащие соединения: аммиак, алкиламины типа триэтиламина, различные гетероциклы, например пиперидин (**4**), пиридин (**5**) или 4-диметиламинопиридин (**6**) (схема 2) [7, 8].

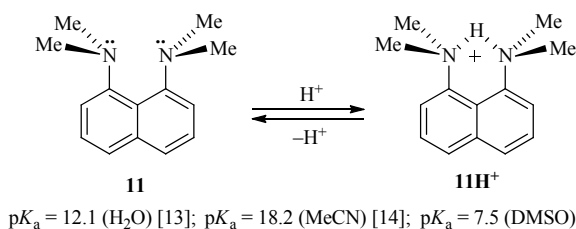
Схема 2



Недостатком почти всех перечисленных оснований является их весьма высокая нуклеофильность (низкая селективность), так как, наряду с отрывом протона, они достаточно легко взаимодействуют с другими электрофильными и льюисовскими центрами, включая углеродные атомы. Учёные нашли выход в использовании стерически затруднённых соединений, имеющих по соседству с основным центром объёмные и инертные группы, например изопропильные или *трет*-бутильные. В этом случае электронная пара основания оказывается доступной для маленького протона, но малодоступной для других значительно более объёмных электрофильных атомов и групп. Примером могут служить диизопропилэтиламин (**7**) (основание Хюнига) [9], 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин (**8**) [10], диизопропиламид лития (**9**) [11] и 2,2,6,6-тетраметилпиперидид лития (**10**) (схема 2) [12] (два последних известны также под коммерческим названием "протонные гарпуны").

Возникновение последнего направления было в значительной степени инициировано использованием так называемых протонных губок, оказавших большое влияние на развитие кислотно-основной теории, препаративной органической химии и многих классов органических соединений, включая гетероциклы.

Термин "протонные губки" возник в 1972 г., когда компания Aldrich стала рекламировать в качестве химического реактива 1,8-бис(диметиламино)нафталин **11** (схема 3). Незадолго до этого Альдер с сотр. [13] установили, что соединение **11** обладает аномально высокой основностью, на 6–7 порядков выше, чем у ариламинов, и примерно на 2 порядка выше, чем у алкиламинов. Было высказано предположение, что это вызвано сильной дестабилизацией



молекулы **11** за счёт отталкивания неподелённых электронных пар атомов азота, а также образованием прочной внутримолекулярной водородной связи (ВВС) в катионе **11H⁺**. Вопрос о том, какой из двух факторов важнее, до сих пор остается открытым (см. обзоры [16–18]).

Важной особенностью диамин **11** является сильное экранирование меж-азотного пространства четырьмя метильными группами, из-за чего между атомами N не может проникнуть большинство кислот Льюиса: ионы металлов, карбокатионы, бораны и т. п. Даже скорость присоединения-отщепления самого протона оказалась в тысячи и даже в миллионы раз ниже, чем у обычных аминов, где она лимитируется лишь диффузией [19]. Таким образом, высокая термодинамическая основность сочетается у диамин **11** с низкой кинетической основностью и крайне низкой *N*-нуклеофильностью. В первую очередь именно это обстоятельство и привлекло к протонной губке внимание химиков-синтетиков, часто нуждающихся в реагентах такого рода.

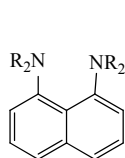
История протонных губок – это в значительной мере не прекращающиеся попытки создания всё более сильных оснований, действующих на тех же или других принципах, таких как 1) модификация *peri*-диметиламино групп; 2) использование так называемого эффекта поддержки и других приёмов, призванных сблизить атомы азота и вызвать дополнительную дестабилизацию основания; 3) введение в молекулу **11** сильных электронодонорных групп; 4) создание скелетных (объёмных) структур с направленными внутрь полости орбиталями сразу нескольких азотных электронных пар; 5) замена аминогрупп на иминогруппы, отличающиеся более высокой стереохимической жёсткостью; 6) различные структурные манипуляции с амино- и иминогруппами, например синтез аналогов протонной губки с амидиновыми, гуанидиновыми или фосфазеновыми фрагментами. Многие из этих подходов предусматривают переход к гетероциклам в надежде на жёсткую фиксацию неподелённых электронных пар, их большую стереонаправленность и тем самым создание повышенного отрицательного потенциала в соответствующей области пространства. Реализация перечисленных идей в конечном итоге привела к получению нейтральных гетероциклов с ранее недостижимой основностью, которые можно назвать гетероциклическими супероснованиями (ГС). Им и посвящён настоящий обзор, в котором условно к ГС отнесены соединения, основность которых сопоставима с основностью протонной губки или превышает её ($pK_a \geq 12$)*. Обзор не претендует на полноту, в нём не приведены методы синтеза ГС, а главный акцент сделан на принципах, заложенных в их структуру как высокоосновных соединений (более подробно об органических супероснованиях, включая их применение, см. [21]).

* Это значение сохраняет силу и для газовой фазы, где основность выражается через величину сродства к протону (proton affinity, PA, см. раздел 9). В работе [20] к супероснованиям предложено относить соединения с $pK_a \geq 33$ (в MeCN), что соответствует $pK_a \sim 26$ для водных растворов.

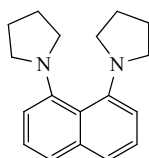
1. Модификация диметиламиногрупп в протонных губках

Одна из первых попыток в данном направлении заключалась в замене *peri*-NMe₂-групп на другие диалкиламиногруппы, например Et₂N- [22], NPr₂-группы в соединениях **12a,b** [23], пирролидино- **13**, пиперидино- **14** [23] или мостиковые группы как в диаминах **15a–e** и **16** [24, 25]. Предполагалось, что алкильные группы с более сильным, чем у метильного заместителя, +I-эффектом будут способствовать росту основности. Эти ожидания частично оправдались. Как видно по схеме 4, основность увеличивается лишь в пяти случаях (соответствующие величины pK_a здесь и далее выделены полужирным шрифтом), причём не более чем на 0.8–1.5 единицы pK_a. Это объясняется незначительной величиной +I-эффекта алкильных групп, сопряжением диалкиламиногрупп с π-системой кольца, а также не всегда благоприятными условиями для образования ВВС в катионе. Например, пониженная основность соединения **13** по сравнению с основностью соединения **14** – результат большей компактности пирролидиногрупп по сравнению с пиперидиногруппами, что способствует лучшей копланарности ядер в соединении **13** и их более эффективному сопряжению, приводящему к снижению основности; это предположение согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [23]. С другой стороны, среди мостиковых диаминов **15a–e** и **16** высокой основностью, сопоставимой с основностью протонной губки или даже превышающей её, обладают соединения с 8–10-членными перициклами. Очевидно, что в этих случаях, благодаря стереохимической нежесткости макроциклов, существует возможность для образования в протонированной форме, например в катионах **15dH⁺** и **15eH⁺**, достаточно прочной ВВС. В то же время соединения с небольшими перициклами, такие как соединение **15b**, образовывать подобные хелаты не могут и вынуждены протонироваться снаружи, давая катион **15bH⁺**.

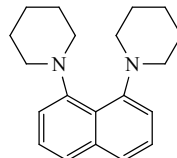
Схема 4



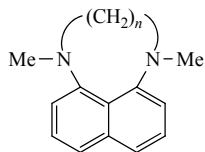
12a R = Et, pK_a = **18.95** (MeCN);
12b R = *n*-Pr, pK_a = 7.50 (DMSO)



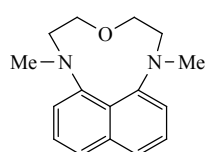
13 pK_a = 9.97,
pK_a = 6.30 (DMSO)



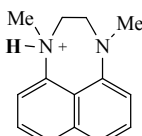
14 pK_a = **18.94** (MeCN),
pK_a = 7.90 (DMSO)



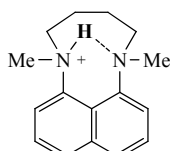
15a *n* = 1, pK_a = 3.77 (H₂O–EtOH, 1:1)
15b *n* = 2, pK_a = 4.62; **15c** *n* = 3, pK_a = 10.27;
15d *n* = 4, pK_a = **13.6** (H₂O–DMSO, 7:3);
15e *n* = 5, pK_a = **13.0** (H₂O–DMSO, 7:3)



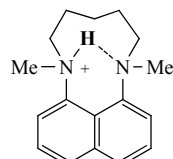
16 pK_a = **12.9** (H₂O–DMSO, 7:3)



15bH⁺



15dH⁺



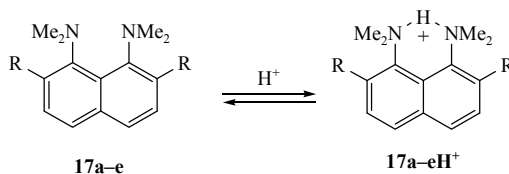
15eH⁺

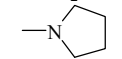
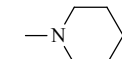
2. орто-Дизамещённые протонные губки и эффект поддержки

Идея использовать эффект поддержки (butterfessing effect) для увеличения основности протонных губок дала неоднозначные результаты, хотя в целом ряде случаев оправдала себя. Так, уже в 2,7-диметил-1,8-бис(диметиламино)-нафталине межзатное расстояние $N\cdots N$ сократилось до 2.75 Å, а основность ($pK_a = 9.8$, ДМСО, 25 °С) по сравнению с основностью соединения **11** увеличилась на 2.3 порядка [26]. Ещё более значительным оказался эффект поддержки в 2,7-диметоксипроизводном **17a** и особенно в нафталин-2,7-диолате **17b** (табл. 1).

Таблица 1

Величины основности 2,7-дизамещённых 1,8-бис(диметиламино)нафталинов



Соединение	R	N \cdots N (Å)	pK _a (25 °С)		Ссылка
			H ₂ O	ДМСО	
11	H	2.79	12.1	7.5	[14, 16]
17a	OMe	2.76	16.1	11.5	[27, 28]
17b	O ⁻	–	–	> 25	[29]
17c	NMe ₂	2.77	15.8	11.2	[28, 30]
17d		2.85	15.5	11.0	[28, 30]
17e		–	–	11.3	[28]
17f	SiMe ₃	2.92	–	7.0	[31]

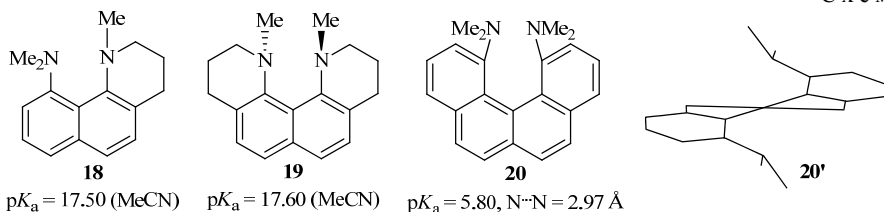
Однако есть все основания полагать, что причиной увеличения основности в соединениях **17a–e** является не столько эффект поддержки, если понимать под ним чисто стерическое давление на NMe₂-группы, сколько электронодонорная природа орто-заместителей. Оказалось, что в случае особенно объёмных орто-заместителей, как, например, SiMe₃ в соединении **17f**, расстояние N \cdots N не уменьшается, а даже увеличивается из-за сильного расхождения NMe₂-групп в разные стороны от кольцевой плоскости. Кроме того, большинство объёмных групп обладает электроноакцепторными свойствами и способно вступать с NMe₂-группами в донорно-акцепторные взаимодействия, например *n*→*d* типа. В совокупности всё это приводит к падению основности; так, основность соединения **17f** на 0.5 единицы pK_a ниже, чем у родоначальника ряда **11**.

В то же время в случае электронодонорных орто-заместителей рост основности, сопровождающийся уменьшением расстояния N \cdots N, происходит всегда. По-видимому, здесь имеют значение не только +I- и +M-эффекты орто-заместителей, но и чисто электростатический фактор, связанный с отталкиванием четырёх соседних неподелённых электронных пар. Так, основность нафталин-2,7-диолата **17b** настолько высока (pK_a >> 25), что его N,N-водородный хелат **17bH⁺** не депротонируется даже гидридами щелочных металлов в ДМСО.

Вопреки ожиданиям, влияние *орто*-диалкиламиногрупп на основность соединений **17с-е**, включая гетероциклические пирролидино- и пиперидино-группы, оказалось слегка более слабым, чем у метоксигрупп. Очевидная причина этого – большие стерические требования NR₂-групп, снижающие их +M-эффект за счёт уменьшения копланарности с нафталиновой π-системой.

Своеобразными аналогами соединения **11** являются производные бензо[*h*]-хинолина **18** и хино[7,8:7',8']хинолина **19** (схема 5) [32]. Оба они примерно на полпорядка менее основны, чем диамин **11**. Причина этого – в кресловидной геометрии тетрагидропиридиновых колец, из-за чего неоптимальная направленность осей неподелённых электронных пар атомов азота затрудняет образование достаточно прочной ВВС [33]. Особенно ярко этот эффект проявляется в 1,12-бис(диметиламино)бензо[*c*]фенантрене **20** [34]. Из-за его гелиценовой структуры расстояние между атомами азота увеличивается до 2.97 Å, а искажённая геометрия (**20'**) делает ВВС в катионе крайне неустойчивой.

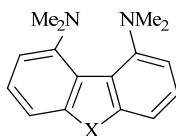
Схема 5



Неудивительно, что основность этого соединения (рK_a 5.8) находится на уровне обычных диметиламиноаренов. По-видимому, по этой же причине не слишком обнадеживающие результаты были получены при попытке сблизить NMe₂-группы во флуореновой **21a**, дибензотиофеновой **21b**, дибензоселенофеновой **21c** и фенантреновых **21d,e** протонных губках (табл. 2). Лишь флуореновая протонная губка **21a** оказалась на 0.7 рK_a основнее нафталиновой.

Таблица 2

Основность дибензотиофеновой и дибензоселенофеновой протонных губок и их негетероциклических аналогов

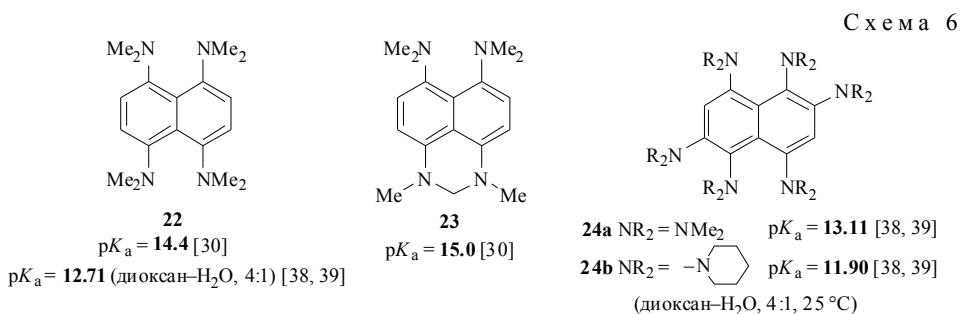


Соединение	X	N...N, Å	pK _a (H ₂ O–ДМСО, 3:1)	Ссылка
21a	CH ₂	–	12.8	[35]
21b	S	2.86	11.9	[36]
21c	Se	2.82	11.8	[36]
21d	CH ₂ CH ₂	–	10.9	[37]
21e	CH=CH	2.78	11.5	[37]

3. Влияние электронодонорных групп в других положениях нафталинового ядра протонной губки

Как правило, введение дополнительных электронодонорных групп увеличивает основность протонных губок, но это увеличение не превышает 2–3 единиц рK_a (схема 6). Например, основность тетрамина **22** в воде на 2.3 порядка выше, чем у протонной губки **11**. Несколько выше величина рK_a у произ-

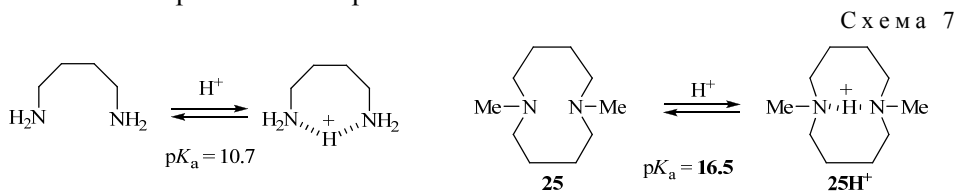
водного 2,3-дигидроперимидина **23**, поскольку наличие гетерокольца благоприятствует уплощению и, следовательно, +M-эффекту входящих в него атомов азота. Увеличение числа диметиламино- или пиперидиногрупп, как в соединениях **24a,b**, не даёт большого эффекта, поскольку они начинают мешать друг другу и разворачиваются относительно плоскости нафталиновой системы, в результате чего их электронодонорное действие сильно ослабевает.



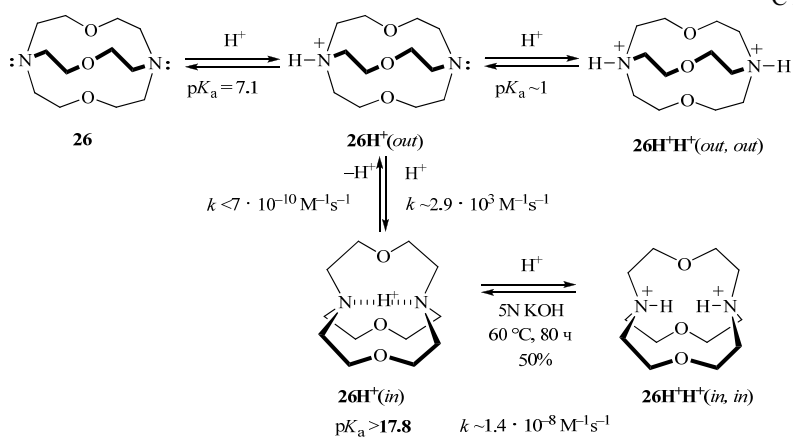
4. Каркасные азогетеросистемы

Хотя угол поворота NMe₂-групп в нафталиновой губке **11** составляет 40°, их сопряжение с π-системой остаётся значительным, что сужает возможности для увеличения основности. В этой связи закономерно, что исследователи заинтересовали алифатические диамины как открытоцепные, так и циклические.

Оказалось, что открытоцепные диамины в растворе мало отличаются по основности от обычных алкиламинов. Так, значение pK_a 1,4-диаминобутана, в катионе которого реализуется семичленная ВВС, составляет всего 10.7. Однако, если атомы азота ввести в состав цикла, основность резко увеличивается. Наибольшего значения (pK_a 16.5) она достигает в 1,6-диметил-1,6-диазациклодекане **25**, что относят к лёгкости образования практически линейной трансаннулярной водородной связи, замыкающей семичленный цикл **25H⁺** (схема 7) [40]. Интересно, что суперосновные свойства соединения **25** проявляются в его способности депротонировать метанол с образованием метоксид-аниона. Следует заметить, что моноциклические диамины не являются протонными губками, поскольку процесс присоединения-отщепления протона в них протекает быстро.



В этом отношении совершенно иное поведение демонстрируют бициклические диамины. Одним из первых их стал изучать Лен на примере криптандов [41]. Специфика подобных оснований заключается в возможности их протонирования как с внешней стороны, так и изнутри (см. обзор [42], посвященный *in/out*-изомерии). Очевидно, что эффект протонной губки должен проявляться только в случае внутреннего протонирования. [1.1.1]Криптанд **26** при действии кислот образует вначале внешние монокатион **26H⁺** (*out*) и дикатион **26H⁺H⁺** (*out, out*) с константами pK_a¹ и pK_a² 7.1 и 1.0 соответственно (схема 8).

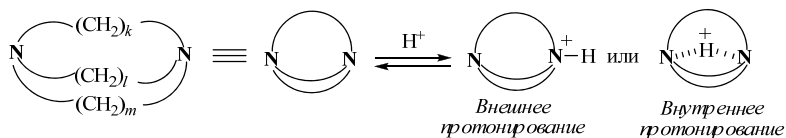


Монокатион медленно переходит в (*in*)-форму $26\text{H}^+(\text{in})$ с хелатированным протоном. Хотя обычными методами измерить константу ионизации (*in*)-протонирования не представляется возможным, по косвенным оценкам она превышает 17.5. При последующей обработке (*in*)-формы кислотой возможен захват внутрь второго протона. Интересно, что дикатион $26\text{H}^+\text{H}^+(\text{in, in})$ с большим трудом всё же удаётся депротонировать. При кипячении с сильной щёлочью депротонирование протекает частично с образованием монокатиона $26\text{H}^+(\text{in})$, который в этих условиях дальше не изменяется. Полное депротонирование удалось осуществить при действии на внутренний дикатион натрием в жидком аммиаке, т. е. свободными электронами. Вероятно, внутри полости при восстановлении образуется молекула водорода, которая и выскальзывает наружу [42].

Альдер исследовал протонирование бициклических аминов в зависимости от размера и формы их внутренней полости или, иначе говоря, от длины трёх мостиков – k , l , m , связывающих атомы азота (табл. 3). Первоначально все соединения разделились на две группы: те, которые подвергаются только внешнему протонированию (в основном с $k+l+m$ в пределах 8–11) и те, для которых возможно также внутреннее протонирование ($k+l+m = 12$ –14). Однако позднее обнаружилась и третья группа диаминов, которые подвергались внутреннему протонированию по ранее неизвестному окислительному механизму [43–46].

Таблица 3

Типы протонирования диазацикло[$k.l.m$]алканов и размер молекулярных перемишек ($k+l+m$) [43]

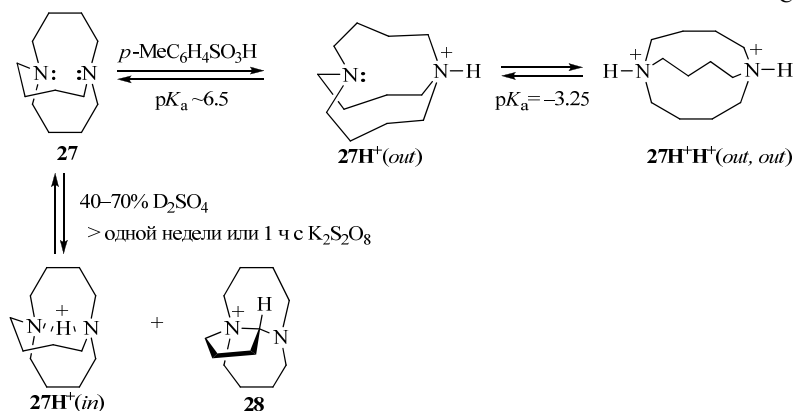


Только внешнее	$k+l+m$	Внутреннее обычного типа	$k+l+m$	Внутреннее окислительного типа	$k+l+m$
[3.3.2]	8	[5.5.2]	12	[4.4.4]	12
[3.3.3]	9	[5.5.3]	13	[5.4.3]	12
[4.3.2]	9	[5.5.4]*	14	[5.4.4]	13
[4.3.3]	10	[6.3.3]*	12	–	–
[4.4.2]	10	[6.4.2]	12	–	–
[4.4.3]	11	[6.4.3]	13	–	–
[5.3.2]	10	[6.5.3]	14	–	–
[5.3.3]	11	–	–	–	–

* Возможны оба типа внутреннего протонирования.

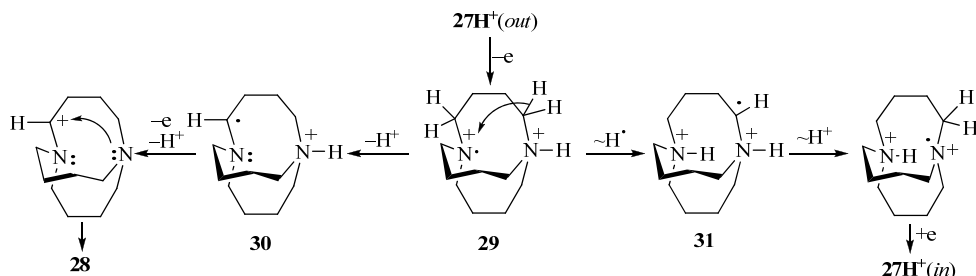
Так, при изучении взаимодействия 1,6-диазацикло[4.4.4]тетрадекана (**27**) с сульфокислотами (схема 9) было найдено, что этот диамин в обычных условиях образует только внешние катионы: монокатион $27\text{H}^+(\text{out})$ и дикатион $27\text{H}^+\text{H}^+(\text{out, out})$, причём измеренная константа pK_a^1 не превышает 6.5. Но однажды раствор соединения **27** в D_2SO_4 был случайно оставлен в ампуле ЯМР на неделю, после чего в нём был обнаружен только внутренний катион $27\text{H}^+(\text{in})$ вместе с тетраалкиламмониевым катионом **28**, образовавшимся в результате перегруппировки с участием одной из тетраметиленовых цепочек. Самым удивительным было то, что хелатированный протон в катионе $27\text{H}^+(\text{in})$ оказался не дейтерием, а протием, тогда как дейтеробмену подверглись все $\alpha\text{-CH}_2$ -звенья. Далее выяснилось, что внутреннее протонирование можно провести в течение всего одного часа, если в раствор добавить персульфат калия.

Схема 9



Для объяснения этих фактов был предложен редокс-механизм, согласно которому монокатион $27\text{H}^+(\text{out})$ вначале одноэлектронно окисляется до дикатион-радикала **29** (схема 10). Последний далее изомеризуется двумя способами. Один из них – последовательное отщепление протона, электрона и ещё одного протона с дальнейшей циклизацией в пирролидиниевый катион ($29 \rightarrow 30 \rightarrow 28$). Другой включает 1,5-перенос атома водорода от $\alpha\text{-CH}_2$ -группы к атому азота с образованием дикатион-радикала **31**, который переходит в катион $27\text{H}^+(\text{in})$, как показано на схеме 10.

Схема 10

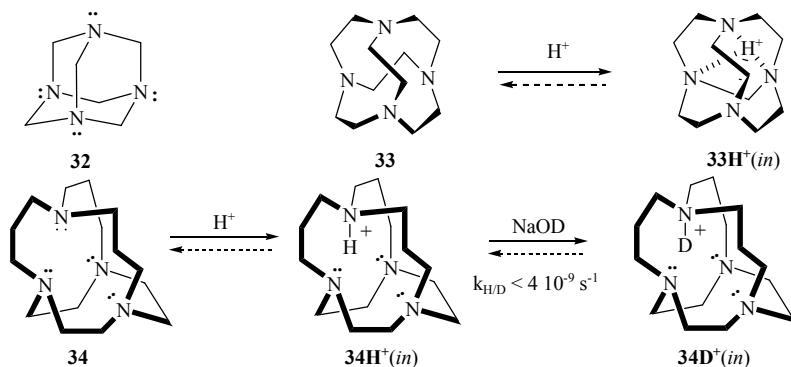


В случае диамина **27** интересен вопрос о константах ионизации внутреннего протонирования, $pK_a(\text{in})$. Обычными методами их измерить невозможно, однако, по ряду косвенных данных, значение $pK_a(\text{in})$ для $27\text{H}^+(\text{in})$ может превышать 25 [40].

Логическим развитием данного направления стало исследование каркасных трициклических полиаминов, прежде всего с четырьмя атомами азота. Особое место среди них заняли адаманзаны (схема 11). В них между четырьмя

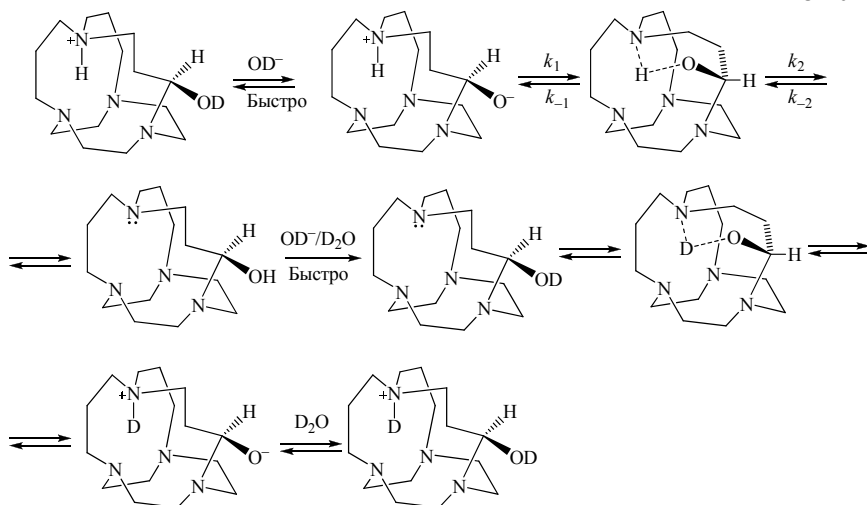
атомами азота имеется шесть алкиленовых перемычек, по числу С-атомов, в которых и строится их классификация. Родоначальником ряда является гексаметилентетрамин (уротропин) **32**, который по этой номенклатуре называется [1⁶]адаманзаном. Уротропин малоосновен (рK_a 5.13 [47]) и, следовательно, малоинтересен для нас, поскольку все его неподёленные электронные пары ориентированы наружу и не могут быть повернуты внутрь. Но уже гексаэтилентетрамин или [2⁶]адаманзан **33** захватывает внутрь протон так прочно, что в виде основания он никогда не был получен [48]. То же самое относится к [2³.3³]адаманзану **34** [49, 50]. До сих пор все попытки депротонировать катионы **33H⁺(in)** и **34H⁺(in)** остаются безуспешными. Подобные основания, как и криптант **26**, получили название "протонных тюрем", или "протонных ловушек".

Схема 11



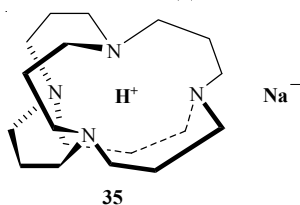
Удивительно, что внутренний протон при действии NaOD все же подвергается крайне медленному дейтерообмену, который существенно ускоряется в гидроксипроизводном [2³.3³]адаманзана [50]. Полагают, что гидроксигруппа здесь действует в качестве челнока, переносящего дейтерий внутрь, а против наружу, как показано на схеме 12.

Схема 12



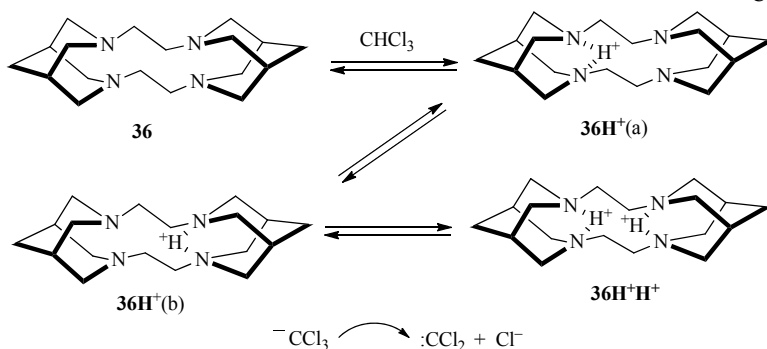
"Протонные ловушки" нашли неожиданное применение для получения таких экзотических веществ как электриды – ионных соединений, в молекулах которых роль аниона выполняет щелочной металл. Так, описан электрид **35** (hydrogen sodide) на основе [3⁶]адаманзана, представляющий собой фактически обращённый гидрид натрия [51]. Это золотистые игольчатые кристаллы, устой-

чивые при температуре ниже $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, которые удалось подвергнуть рентгеноструктурному анализу. Интересно, что размеры катиона и аниона Na^+ в его молекуле почти одинаковы, а катион проявляет устойчивость даже при действии растворов щелочных металлов в жидком аммиаке.



В отличие от адамантанов макроциклические тетрамины типа сдвоенного биспирина **36** ведут себя больше как протонные губки, т. е. замедленно присоединяют и отщепляют протон (схема 13) [52, 53]. Так, соединение **36** ($\text{pK}_a = 24.9$, MeCN), которое на 6 порядков основнее протонной губки **11**, акцептирует протон у хлороформа. Образующийся трихлорметильный анион превращается в дихлоркарбен, который может быть перехвачен подходящими ловушками, например алкенами. В монокатионе за счёт быстрой таутомерии $[\mathbf{36H}^+(\text{a}) \rightleftharpoons \mathbf{36H}^+(\text{b})]$ протон в равной степени координирован с четырьмя атомами азота. Тем не менее при желании внутрь полости может быть введен и второй протон с образованием дикатиона $\mathbf{36H}^+\mathbf{H}^+$.

Схема 13

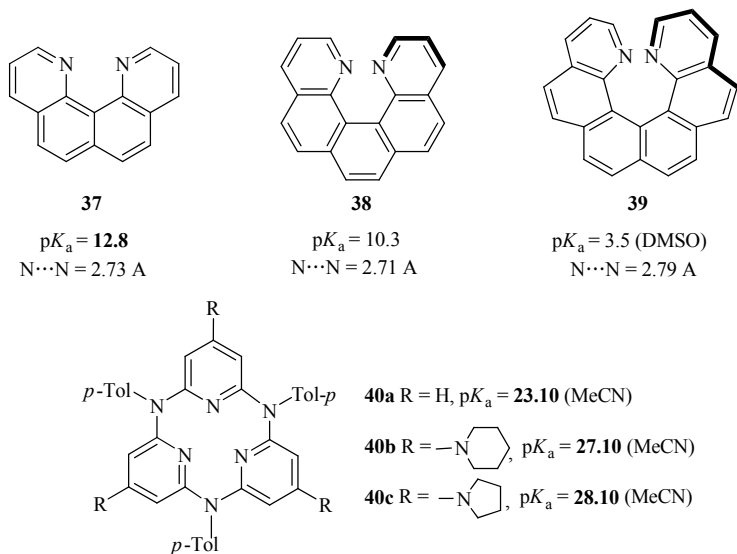


5. Супероснования на основе азааренов

Основность простых азааренов, таких как пиридин и хинолин, низка и находится на уровне обычных ариламинов. Она несколько возрастает при введении донорных групп как в 4-диметиламинопиридине (схема 2). Практика недавних лет показала, что значительно большего эффекта можно добиться путём структурной организации молекулы, в частности через оптимизацию направленности осей неподелённых электронных пар сразу нескольких гетероатомов. Впервые это было продемонстрировано в группе Штааба на примере диазааренов **37–39**, названных также диаза[*n*]гелиценами (схема 14) [54–56]. Уже родоначальник этого ряда хино[7,8:7',8']хинолин **37** принадлежит к супероснованиям, несколько превышая по основности протонную губку **11**. Это в значительной степени объясняется планарностью его структуры и дестабилизацией основания за счёт сильного отталкивания неподелённых электронных пар в сочетании с образованием устойчивого хелатированного катиона. В отличие от диазаарена **37** в 1,14-диаза[5]- **38** и 1,16-диаза[6]гелиценах **39**, имеющих форму витка спирали, этот эффект ослабевает, что в случае

последнего снижает основность практически до уровня хинолина. Интересно, что диамагнитное влияние ароматической π -системы на протон $[N \cdots H-N]^+$ в катионе **38H⁺** настолько велико, что он до сих пор держит рекорд по химическому сдвигу хелатированного протона ($\delta_{N-H} \sim 24$ м. д.) [55].

Схема 14



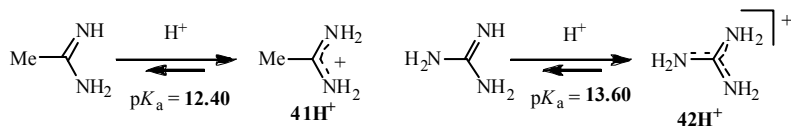
Синтезированные недавно пиридиновые азакраун-эферы **40a–c** (азакаликс[3](2,6)пиридины) оказались очень сильными основаниями, обеспечивающими попадающему внутрь макроцикла протону трифуркированное водородное связывание [57, 58]. В твёрдой фазе внутренний протон расположен несимметрично, тогда как в растворе он в равной мере принадлежит всем трём пиридиновым атомам азота. Самое основное среди этих азаетероциклов – соединение **40c** с пирролидиновыми группами.

Следует подчеркнуть, что атомы азота в суперосновных азааренах лишены гидрофобного окружения в виде алкильных групп, из-за чего хинохиолин **37** и его аналоги **38**, **40** кинетически активны. Их можно охарактеризовать как соединения, похожие на протонные губки, но фактически не являющиеся ими (proton-sponge-like compounds). Сложность получения многих представителей данной группы сдерживает их возможное применение в органическом синтезе [58].

6. Гетероциклические амидины и гуанидины

Амидины и особенно гуанидины традиционно считаются [59, 60] одними из самых сильных нейтральных органических оснований, что обусловлено высокой резонансной стабилизацией их катионов **41H⁺** и **42H⁺** (схема 15).

Схема 15

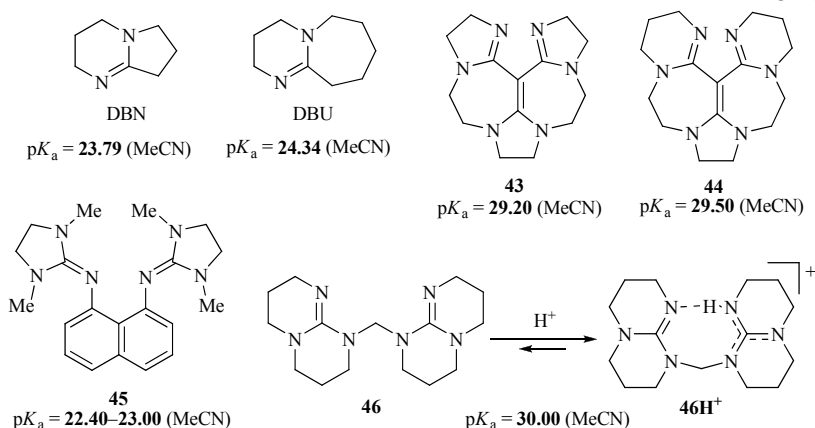


Основность амидинов может быть повышена включением их в бициклические системы, что придаёт молекуле жёсткость и лишает её столь свойственной простым амидинам гигроскопичности. Иллюстрацией могут слу-

жить коммерчески доступные и в последнее время широко используемые в качестве ГС 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ен (DBN) и 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ, DBU) (схема 16) [61, 62].

Благодаря работам Швезингера, весьма эффективной разновидностью этих соединений стали винамидины **43** и **44**, в которых несколько гетероциклических амидиновых групп сопряжены через связь С=С [63]. Их исключительно высокая основность объясняется не только специфической структурой оснований, но и прочностью ВВС в катионе. Например, в катионе **43H⁺** расстояние между атомами азота сокращается до 2.54 Å.

Схема 16



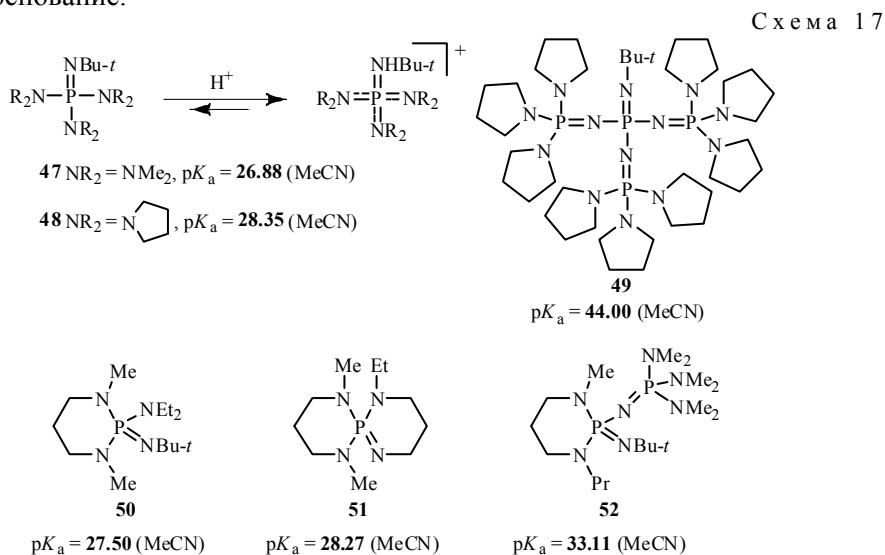
Некоторое представление о потенциале гуанидиновых систем в ГС дают соединения **45** [64] и **46** [65]. Первое из них примерно на 4 порядка основнее протонной губки **11**, что кажется не очень впечатляющим. Отчасти это вызвано напряжённостью пятичленных циклов и их поворотом относительно плоскости нафталиновой системы, что не даёт молекуле после присоединения протона принять идеально плоскую конформацию. В результате эффективность резонансной стабилизации катиона снижается. Этот вывод подтверждается намного более высокой основностью бис-гуанидина **46**, лишённого указанных недостатков.

Как и суперосновные азины типа **37** и **40**, sp^2 -гибридизованные атомы азота амидинов и гуанидинов легкодоступны для электрофильных частиц, что делает их кинетически активными основаниями, способными взаимодействовать с галогеналканами и кислотами Льюиса [63, 66, 67].

7. Фосфазеновые системы

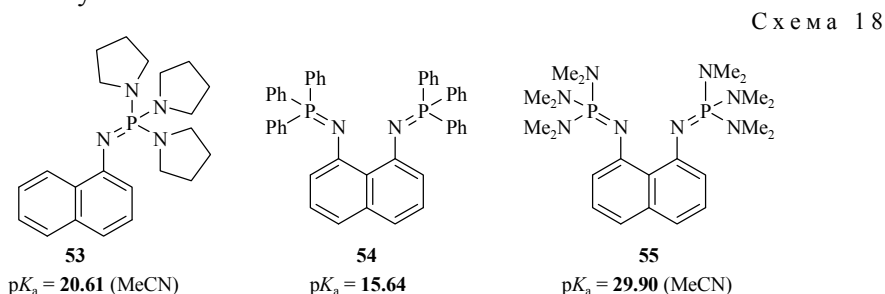
Вероятно, Швезингер был первым, кто продемонстрировал исключительно высокую основность фосфазенов (иминофосфоранов) и их синтетическую значимость [68, 69]. Фосфазены принято классифицировать как Pn -основания по числу (n) атомов фосфора и, следовательно, фосфазеновых P=N связей в молекуле [68]. Чем больше таких связей, тем выше делокализация положительного заряда в катионе и больше основность. Примеры P1 (соединения **47**, **48**) и P4 (соединение **49**) оснований даны на схеме 17. Можно заметить, что пирролидиновые группы, будучи более компактными и электронодонорными, чем диметиламиновые, эффективнее участвуют в резонансной стабилизации катиона (ср. соединения **47** и **49**). Основность P3 и P4 фосфазенов приближается к уровню металлоорганических реагентов и, по-видимому,

соединение **49** на сегодняшний день – самое сильное нейтральное органическое основание.



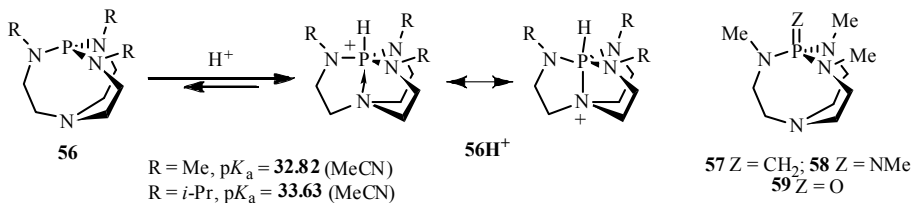
Фосфазеновые основания легко растворимы в обычных органических растворителях и устойчивы не только к гидролизу, но и к атакам других электрофилов из-за разветвлённости молекул и пространственного экранирования основного центра (иминного атома азота) [70]. Это справедливо и в тех случаях, когда фосфазеновый фрагмент целиком входит в состав гетероцикла, причём шестичленные циклы способствуют небольшому дополнительному приросту основности. Показательным примером может служить синтезированная недавно серия пергидро-1,3,2-диазафосфоранов с *экзо*- (соединения **50**, **52**) и *эндо*-циклической (соединение **51**) P=N связью (схема 17) [9, 21].

Логичным развитием исследований протонных губок стало введение иминофосфорановых фрагментов в нафталиновое ядро. Выяснилось, что даже одна фосфазеновая группировка в соединении **53** увеличивает основность α -нафтиламина почти на 11 порядков (схема 18) [62]. Переход к фосфазеновым протонным губкам даёт ещё больший прирост основности, о чём свидетельствует пример соединений **54** [71] и **55** [72]. Образующаяся в них при протонировании ВВС, наряду с катионным резонансом, вносит весомый вклад в стабилизацию катионов. В то же время основания **54** и **55** не являются протонными губками из-за кинетической активности.



Семейство фосфорсодержащих ГС было бы неполным без не так давно открытых и введённых в органический синтез циклоазафосфинов (азафосфатранов или оснований Веркаде, Verkade's base); многие из них по причине высокой каталитической активности, низкой нуклеофильности и простоте

получения теперь стали коммерчески доступны [73, 74]. Азафосфатраны представляют собой C_3 -симметричные гетероциклы ряда бицикло[3.3.3]ундекана с мостиковыми атомами азота и фосфора (соединение **56**, схема 19). При протонировании оснований Веркаде по атому фосфора между ним и более удалённым четвертым атомом азота образуется прочная трансаннулярная $N \rightarrow P$ связь (структура **56H⁺**), что дополнительно способствует увеличению основности. В результате последняя практически достигает основности фосфазеновых P2-оснований [73, 75].

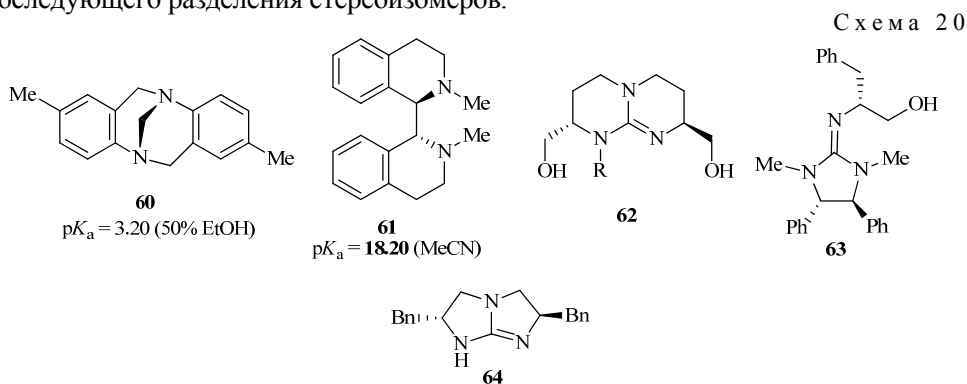


В то же время сочетание стабилизирующего трансаннулярного $N \rightarrow P$ взаимодействия и дополнительного резонансного эффекта не всегда приводит к росту величины pK_a . Как было показано в экспериментах по транспротонированию [76], ирид **57** оказался сильнее, а фосфазен **58** – слабее как основание в сравнении с фосфатраном **56** ($R = \text{Me}$). Интересно в этой связи, что даже гетероциклический фосфиноксид **59** всё ещё проявляет суперосновные свойства. К сожалению, точные данные по значениям pK_a соединений **57–59** отсутствуют.

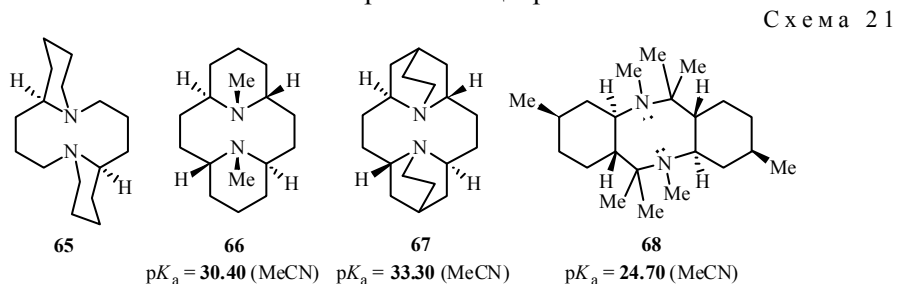
8. Хиральные супероснования

Оптически активные основания могут использоваться в стереоспецифических превращениях как хиральные металлолиганды, а также как сольватирующие и распознающие агенты для выделения или разделения хиральных кислот. Большинство таких соединений ещё предстоит синтезировать, и их свойства и особенности строения предсказаны лишь теоретически. На сегодняшний день во многих катализируемых основаниями стереоселективных реакциях функции сильных оснований и хиральных катализаторов выполняют разные вещества [21]. *N*-Хиральные основания недостаточно основны или легко рацемизируются в кислых средах или при повышенной температуре (типичный пример – дибензодиазотин **60**, известный больше как основание Трегера, схема 20). Поэтому более успешная стратегия при создании хиральных супероснований состоит в дизайне *C*-хирального окружения вокруг основных центров. Назовём лишь некоторые из таких соединений, полученных в последнее время. Так, *C*-хиральный алициклический диамин **61**, построенный из остатков тетрагидроизохинолина, демонстрирует основность, сравнимую с протонной губкой **11** [77]. Хиральными являются и упомянутые выше тетрагидрохинолин **19** (*N*-хиральное основание, схема 5) и фосфазены **50–52** (*P*-хиральные основания, схема 17). Заметим, что, в отличие от основания Трегера, до сих пор было сравнительно мало попыток разделения стереоизомеров таких веществ или их синтеза в энантиомерно чистых формах. Отсутствует информация и о барьерах их энантиомеризации или значениях оптического вращения. Тем не менее описаны многочисленные примеры использования хиральных ГС ряда гуанидина **62–64** в реакциях энантиоселективного присоединения по Михаэлю

[78–80]. Синтез таких оснований часто начинается с доступных оптически чистых соединений (например с аспарагина для соединения **62** [81]) и не требует последующего разделения стереоизомеров.



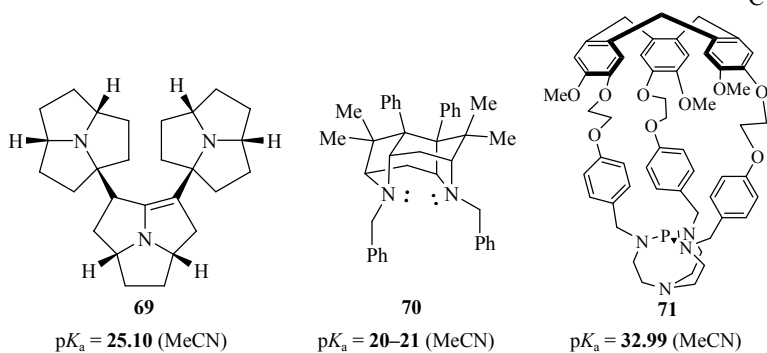
Среди *S*-хиральных супероснований, предсказанных теоретически, можно выделить серию производных 1,6-диазациклодекана (например **65–67**), главный вклад в высокую основность которых (расчётные значения pK_a 30–33, MeCN) вносит снятие стерического напряжения при протонировании (схема 21) [82]. Конформационная свобода хирального диамина **68** ограничена уже в меньшей степени, но и здесь, как было показано экспериментально, в результате образования трансаннулярной ВВС происходит заметная стерическая релаксация, придающая гетероциклу суперосновные свойства [83]. Интересно, что соединение **68** можно легко синтезировать из цитронеллала.



Недавно без указания основности соединений был описан ряд нафталиновых *S*-хиральных протонных губок, содержащих 2,7-дигидроазепиновые и 2,5-диметилпирролидиновые фрагменты [84, 85].

9. Другие направления и типы супероснований

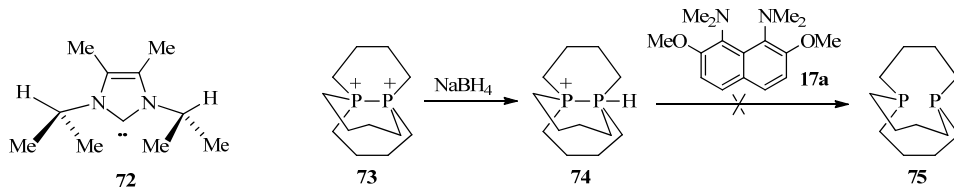
Некоторые типы ГС становятся результатом случайного синтеза. Часто довольно сложные и получаемые с небольшим выходом такие вещества попадают в поле зрения исследователей благодаря способности прочно удерживать протон. Так, термической кислотнo-катализируемой тримеризацией азатрихиненамина было получено соединение **69** (схема 22) со значением pK_a больше, чем у ДБУ [86]. Во влажном воздухе оно быстро протонируется благодаря фиксированной пирамидализации апикальных атомов азота жёсткими трициклами, а при растворении в дихлорметане даёт соль **69**·HCl с довольно прочной ВВС (расстояние N···N = 2.75 Å). Жёсткость гетероциклической клетки в соединении **70**, состоящей из двух пяти- и двух шестичленных циклов, делает его на два порядка более основным, чем у протонной губки **11** [87].



Весьма плодотворным с разных точек зрения (суперосновность, хемосенсорная и каталитическая активность) является молекулярный дизайн, заключающийся в сочетании описанных выше мотивов в одной молекулярной системе. Так, инкапсулирование основания Веркаде в органическую гемикриптофановую клетку **71**, не изменяя суперосновные свойства азафосфатрана, более чем в 500 раз снижает скорость протонного переноса [88].

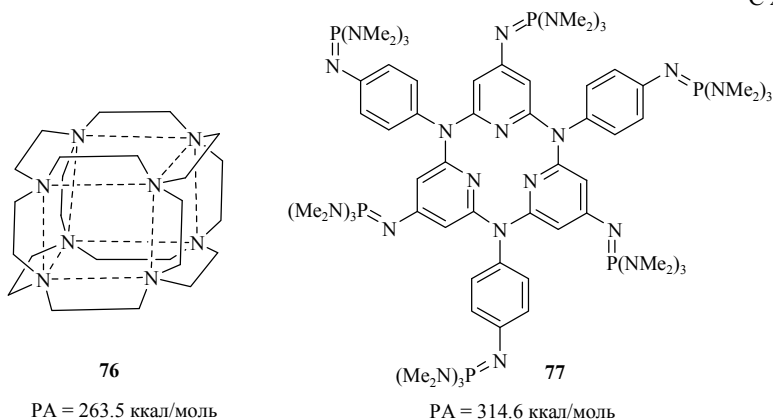
Носителями суперосновности в гетероциклах могут быть не только атомы азота, но и другие атомы, включая углерод в стабильных гетероциклических карбенах, например в производном имидазола **72** (схема 23) [89, 90]. При этом максимальную основность они проявляют в ДМСО. Бициклический дифосфин **75** обладает настолько высокой основностью, что его монокацион **74**, полученный восстановлением дикациона **73**, не депротонируется даже таким сильным основанием как протонная губка **17a** (pK_a 16.1) [91].

Схема 23



Большое число работ посвящено квантово-химическому дизайну труднодоступных или ещё не полученных ГС. В качестве иллюстрации приведём два примера. Так, гипотетический додека(этилен)октамин **76** (схема 24) с восемью азотными электронными парами, направленными внутрь полости, по данным расчётов B3LYP/6-31G^{*(*)}, обладает газофазным сродством к протону $PA = 263.5$ ккал/моль [92]. Это существенно больше, чем у протонной губки **11** ($PA = 246.2$ ккал/моль; это значение предложено использовать как границу суперосновности в газовой фазе [93]). Ещё выше сродство к протону у пока не синтезированной гибридной структуры **77**, включающей фрагменты азакраун-эфира и фосфазена [94].

Подводя итоги, необходимо, прежде всего, подчеркнуть, что взаимопроникновение идей из химии гетероциклов и протонных губок сильно стимулировало развитие обеих областей и обогатило их. Например, синтезированы новые типы гетероциклических систем с основностью на уровне гидрид-иона и даже металлалкилов. На сегодняшний день, во многом благодаря этим исследованиям, стало очевидно, что следует различать три главных типа нейтральных органических супероснований (табл. 4). Первый – это собственно протонные губки. Они обладают умеренной кинетической активностью, позволяющей



использовать их в качестве сильных и малонуклеофильных оснований. Хотя, как мы видели, немало нейтральных органических соединений превосходят по основности протонную губку, она остается одним из самых популярных реагентов такого рода. Причина этого – дешевизна 1,8-бис(диметиламино)-нафталина, зависящая от простоты получения, удобства обращения и хранения и, главное, от оптимального сочетания кинетической и термодинамической основности.

Вторая группа супероснований – это кинетически активные соединения типа оснований Швезингера, Веркаде или ДБУ. Их используют в специфических случаях главным образом как заменители таких сильных оснований, как гидриды и амиды металлов и даже металлоорганических соединений. Их можно назвать соединениями, похожими на протонные губки (proton-sponge-like compounds), но, строго говоря, не являющимися таковыми. И, наконец, третий тип оснований – протонные ловушки, или протонные тюрьмы. Их протонирование обычными способами крайне затруднительно, а чаще – просто невозможно. Следовательно, применение таких соединений

Таблица 4

Общая классификация гетероциклических супероснований

Образец структуры	Кинетическая активность	Классификация	Синтетическое применение
	Умеренная	Протонные губки	Как сильные малонуклеофильные основания
	Высокая	Соединения, похожие на протонные губки	Как сильные основания для отрыва протона
	Полностью отсутствует	Протонные ловушки (протонные тюрьмы)	Для полной изоляции протона, предотвращающей его взаимодействие с анионами и электронами

также пока весьма ограничено, что, в принципе, и понятно. Они могут быть использованы в тех случаях, когда требуется инкапсулировать протон и предотвратить его взаимодействие с активными анионами и даже электронами. Во всяком случае первые примеры этого уже есть.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00073).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hydrogen-Transfer Reactions*, J. T. Hynes, J. P. Klinman, H.-H. Limbach, R. L. Schowen (Eds.), J. Wiley & Sons, 2006, 4 Volume Set.
2. A. F. Pozharskii, A. T. Soldatenkov, A. R. Katritzky, *Heterocycles in Life and Society*, 2nd ed., J. Wiley & Sons, Chichester, 2011.
3. A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, *Principles of Biochemistry*, 5th ed., W. H. Freeman, New York, 2008.
4. C. A. Matuszak, A. J. Matuszak, *J. Chem. Educ.*, **53**, 280 (1976).
5. R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, 1973.
6. Э. С. Петров, *Успехи химии*, **52**, 1974 (1983).
7. M. R. Heinrich, H. S. Klisa, H. Mayr, W. Steglich, H. Zipse, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 4826 (2003).
8. L. Soovali, T. Rodima, I. Kaljurand, A. Kütt, I. A. Koppel, I. Leito, *Org. Biomol. Chem.*, **4**, 2100 (2006).
9. J. L. Moore, S. M. Taylor, V. A. Soloshonok, *ARKIVOC*, vi, 287 (2005).
10. H. P. Hopkins, D. V. Jahagirdar, P. S. Moulik, D. H. Aue, H. M. Webb, W. R. Davidson, M. D. Pedley, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4341 (1984).
11. P. G. Williard, J. M. Salvino, *J. Org. Chem.*, **58**, 1 (1993).
12. P. G. Williard, Q.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3380 (1993).
13. R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun.*, 723 (1968).
14. А. Ф. Пожарский, Н. Л. Чикина, Н. В. Висторобский, В. А. Озерянский, *Журн. орган. химии*, **33**, 1810 (1997).
15. R. L. Benoit, D. Lefebvre, M. Frechette, *Can. J. Chem.*, **65**, 996 (1987).
16. А. Ф. Пожарский, *Успехи химии*, **67**, 3 (1998).
17. A. F. Pozharskii, V. A. Ozeryanskii, in *The Chemistry of Anilines*, Z. Rappoport (Ed.), J. Wiley & Sons, Chichester, 2007, part 2, p. 931.
18. H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 865 (1988).
19. F. Hibbert, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 115 (1984).
20. I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.*, **70**, 1019 (2005).
21. *Superbases for Organic Synthesis*, T. Ishikawa (Ed.), J. Wiley & Sons, 2009.
22. A. F. Pozharskii, L. A. Kurasov, V. V. Kuz'menko, L. L. Popova, *Zh. Org. Khim.*, **17**, 1005 (1981); *Chem. Abstr.*, **95**, 187185r (1981).
23. V. A. Ozeryanskii, D. A. Shevchuk, A. F. Pozharskii, O. N. Kazheva, A. N. Chekhlov, O. A. Dyachenko, *J. Mol. Struct.*, **892**, 63 (2008).
24. F. Hibbert, G. R. Simpson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 613 (1987).
25. F. Hibbert, K. P. P. Hunte, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1562 (1981).
26. A. F. Pozharskii, O. V. Ryabtsova, V. A. Ozeryanskii, A. V. Degtyarev, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, *J. Org. Chem.*, **68**, 10109 (2003).
27. F. Hibbert, K. P. P. Hunte, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1895 (1983).
28. V. A. Ozeryanskii, V. I. Sorokin, A. F. Pozharskii, *Russ. Chem. Bull.*, **53**, 404 (2004).
29. V. A. Ozeryanskii, A. A. Milov, V. I. Minkin, A. F. Pozharskii, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 1453 (2006).

30. H. A. Staab, A. Kirsch, T. Barth, C. Krieger, F. A. Neugebauer, *Eur. J. Org. Chem.*, 1617 (2000).
31. A. V. Degtyarev, O. V. Ryabtsova, A. F. Pozharskii, V. A. Ozeryanskii, Z. A. Starikova, L. Sobczyk, A. Filarowski, *Tetrahedron*, **64**, 6209 (2008).
32. Л. А. Курасов, А. Ф. Пожарский, В. В. Кузьменко, *Журн. орган. химии*, **19**, 859 (1983).
33. A. F. Pozharskii, M. A. Povalyakhina, A. V. Degtyarev, O. V. Ryabtsova, V. A. Ozeryanskii, O. V. Dyablo, A. V. Tkachuk, O. N. Kazheva, A. N. Chekhlov, O. A. Dyachenko, *Org. Biomol. Chem.*, **9**, 1887 (2011).
34. H. A. Staab, M. Diehm, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 2967 (1995).
35. H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 731 (1983).
36. H. A. Staab, M. Höne, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 1905 (1988).
37. T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 451 (1986).
38. V. I. Sorokin, V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, Z. A. Starikova, *Mendeleev Commun.*, **14**, 14 (2004).
39. V. I. Sorokin, *Candidate Thesis in Chemical Sciences*, Rostov State University, Rostov-on-Don, 2003.
40. R. W. Alder, P. Eastman, N. M. Hext, R. E. Moss, A. G. Orpen, J. M. White, *Chem. Commun.*, 1528 (1988).
41. P. B. Smith, J. L. Dye, J. Cheney, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6044 (1981).
42. R. W. Alder, S. P. East, *Chem. Rev.*, **96**, 2097 (1996).
43. R. W. Alder, R. E. Moss, R. B. Sessions, *Chem. Commun.*, 997 (1983).
44. R. W. Alder, A. Casson, R. B. Sessions, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3652 (1979).
45. R. W. Alder, A. G. Orpen, R. B. Sessions, *Chem. Commun.*, 999 (1983).
46. R. W. Alder, *Tetrahedron*, **46**, 683 (1990).
47. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillen, *Stability Constants*, Chemical Society, London, 1958.
48. Y. Miyahara, Y. Tanaka, K. Amimoto, T. Akazawa, T., Sakuragi, H. Kobayashi, K. Kubota, M. Suenaga, H. Koyama, T. Inazu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 956 (1999).
49. J. Springborg, C. E. Olsen, I. Sotofte, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2701 (1999).
50. J. Springborg, B. Nielsen, C. E. Olsen, I. Sotofte, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5084 (2002).
51. M. Y. Redko, M. Vlassa, J. E. Jackson, A. W. Misiolek, R. Huang, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5928 (2002).
52. Y. Miyahara, K. Goto, T. Inazu, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3097 (2001).
53. Y. Miyahara, K. Goto, T. Inazu, *Chem. Lett.*, 620 (2000).
54. M. A. Zirnstein, H. A. Staab, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 460 (1987).
55. H. A. Staab, M. A. Zirnstein, C. Krieger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 86 (1989).
56. H. A. Staab, M. Diehm, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8357 (1994).
57. T. Kanbara, Y. Suzuki, T. Yamamoto, *Eur. J. Org. Chem.*, 3314 (2006).
58. N. Uchida, A. Taketoshi, J. Kuwabara, T. Yamamoto, Y. Inoue, Y. Watanabe, T. Kanbara, *Org. Lett.*, **12**, 5242 (2010).
59. G. Häfelinger, F. K. H. Kuske, in *The Chemistry of Amidines and Imidates*, vol. 2, S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), J. Wiley & Sons, Chichester, 1991, p. 3.
60. E. D. Raczynski, M. K. Cyranski, M. Gutowski, J. Rak, J.-F. Gal, P.-C. Maria, M. Darowska, K. Duczmal, *J. Phys. Org. Chem.*, **16**, 91 (2003).
61. I. Hermezc, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky (Ed.), Academic Press, New York, 1987, p. 83.
62. I. Kaljurand, A. Kütt, L. Soovali, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.*, **70**, 1019 (2005).
63. R. Schwesinger, M. Missfeldt, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **26**, 1165 (1987).
64. V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z. Maksic, *J. Org. Chem.*, **68**, 8790 (2003).
65. M. P. Coles, P. J. Aragon-Saez, S. H. Oakley, P. B. Hitchcock, M. G. Davidson, Z. B. Maksic, R. Vianello, I. Leito, I. Kaljurand, D. C. Apperley, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16858 (2009).

66. H.-U. Wüstefeld, W. C. Kaska, F. Schüth, G. D. Stucky, X. Bu, B. Krebs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **40**, 3182 (2001).
67. M. Reinmuth, U. Wild, D. Rudolf, E. Kaifer, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4795 (2009).
68. R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 1167 (1987).
69. R. Schwesinger, H. Schlemper, C. Hasenfratz, J. Willaredt, T. Dimbacher, T. Breuer, C. Ottawa, M. Fletschinger, J. Boele, M. Fritz, D. Putzas, H. W. Rotter, F. G. Bordwell, A. V. Satish, G. Z. Yi, E.-H. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann.*, 1055 (1996).
70. C. W. Allen, *Organophosphorus Chem.*, **27**, 308 (1996).
71. J. Laynez, M. Menendez, J. L. Saiz Velasco, A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 709 (1993).
72. V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulov, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15738 (2005).
73. P. B. Kisanga, J. G. Verkade, R. Schwesinger, *J. Org. Chem.*, **65**, 5431 (2000).
74. J. G. Verkade, P. B. Kisanga, *Aldrichimica Acta*, **37**, 3 (2004).
75. I. A. Koppel, R. Schwesinger, T. Breuer, P. Burk, K. Herodes, I. Koppel, I. Leito, M. Mishima, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9575 (2001).
76. X. Liu, N. Thiruparthi, I. A. Guzei, J. D. Verkade, *Inorg. Chem.*, **43**, 7431 (2004).
77. M. C. Elliot, E. Williams, S. T. Howard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 201 (2002).
78. E. J. Corey, M. J. Grogan, *Org. Lett.*, **1**, 157 (1999).
79. T. Ishikawa, Y. Araki, T. Kumamoto, H. Seki, K. Fukuda, T. Isobe, *Chem. Commun.*, 245 (2001).
80. J. Shen, T. T. Nguyen, Y.-P. Goh, W. Ye, X. Fu, J. Xu, C.-H. Tan, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13692 (2006).
81. A. Echavarren, A. Galan, J. de Mendoza, A. Salmeron, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **71**, 685 (1988).
82. R. W. Alder, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7924 (2005).
83. B. B. Snider, J. F. Grabowski, R. W. Alder, B. M. Foxman, L. Yang, *Can. J. Chem.*, **84**, 1242 (2006).
84. J. P. Mazaleyrat, K. Wright, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 4537 (2008).
85. G. Brancatelli, D. Drommi, G. Femino, M. Saporita, G. Bottari, F. Faraone, *New J. Chem.*, **34**, 2853 (2010).
86. M. Mascal, M. Lera, A. J. Blake, M. Czaja, A. Kozak, M. Makowski, L. Chmurzynski, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 3696 (2001).
87. H. Zachova, S. Man, J. Taraba, M. Potacek, *Tetrahedron*, **65**, 792 (2009).
88. P. D. Raytchev, A. Martinez, H. Gornitzka, J.-P. Dutasta, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2157 (2011).
89. R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *Chem. Commun.*, 1267 (1995).
90. Y.-J. Kim, A. Streitwiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5757 (2002).
91. R. W. Alder, C. Ganter, C. J. Harris, A. G. Orpen, *Chem. Commun.*, 1172 (1992).
92. M. Bühl, *Chem.–Eur. J.*, **17**, 3575 (2011).
93. D. Soares, J. A. Menendez, E. Fuente, M. A. Montes-Moran, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1320 (2000).
94. I. Despotović, B. Kovacević, Z. B. Maksić, *Org. Lett.*, **9**, 4709 (2007).

Южный федеральный университет,
ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: apozharskii@sfedu.ru
e-mail: vv_ozher2@sfedu.ru

Поступило 17.10.2011