

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Факультет хімії та фармації
Кафедра органічної хімії

Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти бакалавра

на тему: «Синтез гомологічного ряду дибензімідазо-краун-етерів на
основі 1,2-*bis*-(бензімідазоліл-2)пропану»

«Synthesis of the homologous series of dibenzimidazo-crown ethers on the basis of 1,2-*bis*-
(benzimidazolyl-2)propane»

Виконала: студентка денної форми навчання
напряму підготовки 6.040101 Хімія

Шкодовська Анна Марія Ігорівна

Керівник: д. х. н., проф. Анікін В.Ф. _____
(підпис)

Науковий консультант: к.х.н., с.н.с. Іванов Ю. Е.

Рецензент: к. х. н., доц. Ведута В.В.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ ___ від ___ червня 2019 р.

Завідувач кафедри
_____ д. х. н., проф. Ішков Ю.В.
(підпис)

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № ___
протокол № ___ від « ___ » _____ 2019 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Голова екзаменаційної комісії
_____ д. х. н., проф. Ішков Ю.В.
(підпис)

Одеса – 2019

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана у відділі молекулярної структури і хемоінформатики Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України та на кафедрі органічної хімії Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова і присвячена синтезу дибензімідазо-краун-етерів на основі 1,3-біс-(бензімідазоліл-2)-пропану. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться в рамках держбюджетних тем «Макрогетероцикли з фрагментами бензімідазолу та їх ациклічні аналоги. Синтез, адсорбційні, комплексоутворюючі та оптичні властивості» (0115U002147), «Гомо- і гетерометалеві комплекси лантанідів з нітрогенвмісними макрогетероциклами: синтез, будова та люмінесцентні властивості (0114U001963).

Мета роботи: Розробка та удосконалення методів синтезу макрогетероциклів, а також їх ациклічних аналогів (подандів), які містять фрагменти бензімідазолу.

Об'єкти дослідження - 12-, 15-, 18-членні дибензімідазо-краун-етери на основі симетричних і несиметричних похідних 1,3-біс-(бензімідазоліл-2)-пропану.

Методи дослідження – органічний синтез, тонкошарова хроматографія, метод ^1H ЯМР спектроскопії, мас-спектрометрія.

Можлива область застосування: отримання нових макрогетероциклів і подандів з фрагментами бензімідазолу і поліетерів, як сполук, що поєднують в собі властивості полідентатних гетероциклічних лігандів і краун-етерів, для створення нових матеріалів для сенсоріки, хроматографії, каталізу.

Ключові слова: імідазол, бензімідазол, макрогетероцикл, краун-етер, синтез, структура, біс-(бензімідазоліл-2)-алкан.

Дипломна робота складається з 46 стор. машинописного тексту, 1 таблиці, 73 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1 Методи синтезу бензімідазолів	6
1.2 Методи синтезу макрогетероциклів з фрагментами імідазолу	12
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	23
2.1 Об'єкти дослідження	23
2.2 Методики проведення експерименту. Прилади та матеріали	24
2.3 Результати та їх обговорення	29
2.3.1 Синтез вихідних сполук	29
2.3.2 Синтез макрогетероциклів на основі <i>bis</i> -(бензімідазоліл-2)-пропанів	31
2.3.3 Спектрально-люмінесцентні властивості комплексів дибензімідазо- краун-етерів 11-13 с Eu(III), Tb(III) и Yb(III)	35
ВИСНОВКИ	37
ЛІТЕРАТУРА	38

ВСТУП

Краун-етери є одними з найбільш відомих лігандів, здатних селективно зв'язувати різні субстрати: неорганічні і органічні іони, нейтральні молекули і катіони важких металів [1-4]. *Bic*-(краун-ефіри), що містять кілька ковалентно пов'язаних краун-етерних циклів, здатні утворювати внутрішньо-молекулярні комплекси сендвічевого типу, що особливо важливо для катіонів великого розміру, які не можуть розміститися в порожнині краун-ефіру. При цьому спостерігається підвищення стійкості і селективності комплексів, що утворюються в порівнянні зі звичайними краун-етерами [5,6]. Велике значення на процес комплексоутворення вказує як структура краун-етерів, так і природа фрагментів, що св'язують краун-етерні цикли. Наприклад, гетероцикли, що містять додаткові донорні центри, також можуть брати участь в комплексоутворенні, змінюючи тим самим властивості рецептору.

Імідазол є важливим гетероциклом, що входить до складу багатьох природних молекул, таких як: амінокислота гістидин, вітамін B12, гістамін, біотин і пуринів типу аденіну і гуаніну [7]. Похідні імідазолу грають важливу роль в різних фармакологічних діях, таких як протиракові, антибактеріальні, протигрибкові, противірусні, протитуберкульозні і знеболюючі дії [8,9]. Похідні імідазолу проявляють флуоресценцію при іонному зв'язуванні, таким чином, завдяки їх флуоресцентним і хемілюмінесцентним властивостям, вони мають важливі аналітичні додатки [10-13]. Так, похідні імідазолу можуть використовуватися в якості чутливих флуоресцентних хемосенсорів на катіони перехідних металів, таких як Hg^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} [10].

При протонюванні або заміщенні атому азоту імідазолу утворюються солі імідазолію, в яких позитивний заряд делокалізований в імідазольному кільці. Відносно високі значення кислотності ($\text{pK}_a = 21-23$) атома водню C_2

(C₂-H) імідазольного ядра зробили ці солі привабливими для використання в якості іонних рідин [14] і прекурсорів для одержання стабільних карбенів [15]. Крім сильного електростатичного тяжіння, як в твердому стані, так і в розчинах, спостерігалось утворення водневих зв'язків між C₂-H і аніонами, що можна розглядати як важливу взаємодію для управління структурами та властивостями іонних рідин на основі імідазолію [16]. Солі імідазолію можуть використовуватися як рецептори аніонів з переважанням заряд-заряд електростатичної взаємодії. Як наслідок, з використанням аніонних рецепторів на основі імідазолію були отримані комплекси з різними аніонами (наприклад, F⁻, Cl⁻, Br⁻ і HSO₄⁻, тощо) [17]. Таким чином, макроциклічні сполуки, що містять додаткові імідазольні фрагменти, відносяться до дитопних рецепторів, які здатні зв'язувати як катіони, так і аніони.

У відділі каталізу Фізико-хімічного інституту ім. А. В. Богатського НАН України проводяться систематичні дослідження, метою яких є розробка методів синтезу нових макрогетероциклів (в тому числі, краун-етерів і подандів), виявлення зв'язку між структурно-топологічними особливостями макроциклічних сполук, подандів, нециклічних споріднених сполук та їх комплексоутворюючих, каталітичних, біологічних, екстракційних і сорбційних властивостей.

Мета роботи: розробка та удосконалення методів синтезу макрогетероциклів, а також їх ациклічних аналогів (подандів), які містять фрагменти бензімідазолу. Для вирішення поставленої мети потрібно було вирішити наступні завдання:

1. Синтезувати симетричні і несиметричні поданди класу біс-бензімідазоліл-алканів.
2. Удосконалити метод синтезу дібензімідазоліл-краун-ефірів і їх нітропохідних.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено препаративні способи синтезу і напрацьовано низку дослідних зразків 12-, 15-, 18-членних макрогетероциклів на основі симетричних і несиметричних похідних 1,3-біс-(бензімідазоліл-2)-пропану.

2. Виявлено, що синтезовані дибензімідазо-краун-етери утворюють комплекси складу $L_n: Lig = 1: 1$ і $2: 1$ з іонами лантанідів, випромінюючих у видимій [Eu (III) і Tb (III)] і ІК [Yb (III)] областях . Останні утворюються з 15-краун-5-подібними похідними ДБІКЕ при надлишку солі лантанідів, незалежно від їх розташування в ряду 4f-елементів, що підтверджує реальну «дітопність» структури похідних дибензімідазо-краун-етерів.

ЖИТЕПАТҮПА

1. Steed J.W. First- and second-sphere coordination chemistry of alkali metal crown ether complexes / J.W. Steed // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 215, No 1. – P. 171–221.
2. Minkin V.I. Chemosensors with crown ether based receptors / V.I. Minkin, A.D. Dubonosov, V.A. Bren, A.V. Tsukanov // *Arch. Org. Chem.* – 2008. – No 4. – P. 90–102.
3. Yu J.M. Synthesis and fluorescent sensory properties of a 5-cyanostilbene derivative linked to monoaza-15-crown-5 / J.M. Yu, C.Y. Chen, Y. Chen // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2011. – Vol. 42, No 4. – P. 674–681.
4. Pond S.J.K. Metal-Ion Sensing Fluorophores with Large Two-Photon Absorption Cross Sections: Aza-Crown Ether Substituted Donor–Acceptor–Donor Distyrylbenzenes / S.J.K. Pond, O. Tsutsumi, M. Rumi, O. Kwon, E. Zojer, J.L. Bredas // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, No 30. – P. 9291–9306.
5. Yam V.W.-W. First Observation of Alkali Metal Ion Induced Trans–Cis Isomerization of Palladium(ii) Phosphane Complexes Containing Crown Ether Moieties / V.W.-W. Yam, X.-X. Lu, C.-C. Ko // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. – Vol. 42, No 29. – P. 3385–3388.
6. Babb D.A. Structure-cation complexation relationships for ortho-, meta-, and para-substituted bis(oxyethylcrown)benzenes and α,α' -xylenes / D.A. Babb, B.P. Czech, R.A. Bartsch // *ARKIVOK.* – 2003. – № XII. – P. 164–177.
7. Shi R. Imidazole as a catalyst for in vitro refolding of enhanced green fluorescent protein / R. Shi, Q. Pan, Y. Guan, Z. Hua, Y. Huang, M. Zhao // *Arch. Biochem. Biophys.* – 2007. – Vol. 459, No 1. – P. 122–128.

8. Shalini K. Imidazole and its biological activities: A review / K. Shalini, P.K. Sharma, N. Kumar // *Der Chem. Sin.* – 2010. – Vol. 1, No 3. – P. 36–47.
9. Ucucu U. Synthesis and analgesic activity of some 1-benzyl-2-substituted-4,5-diphenyl-1H-imidazole derivatives / U. Ucucu, N.G. Karaburun, I. Işikdağ // *Farmaco.* – 2001. – Vol. 56, No 4. – P. 285–290.
10. Saravanan K. Synthesis and Photophysics of Some Novel Imidazole Derivatives Used as Sensitive Fluorescent Chemisensors / K. Saravanan, N. Srinivasan, V. Thanikachalam, J. Jayabharathi // *J. Fluoresc.* – 2011. – Vol. 21, No 1. – P. 65–80.
11. Jayabharathi J. Physicochemical studies of some novel Y-shaped imidazole derivatives – A sensitive chemisensor / J. Jayabharathi, V. Thanikachalam, K.B. Devi, N. Srinivasan // *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2011. – Vol. 82, No 1. – P. 513–520.
12. Jayabharathi J. Physicochemical studies of bioactive heterocycles of some novel imidazole derivatives as sensitive NLO materials / J. Jayabharathi, V. Thanikachalam, N. Srinivasan, K. Jayamoorthy // *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2011. – Vol. 83, No 1. – P. 329–336.
13. Zhao Q. Tuning Photophysical and Electrochemical Properties of Cationic Iridium(III) Complex Salts with Imidazolyl Substituents by Proton and Anions / Q. Zhao, S. Liu, M. Shi, F. Li, H. Jing, T. Yi // *Organometallics.* – 2007. – Vol. 26, No 24. – P. 5922–5930.
14. Dupont J. On the Noninnocent Nature of 1,3-Dialkylimidazolium Ionic Liquids / J. Dupont, J. Spencer // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43, No 40. – P. 5296–5297.
15. Hindi K.M. The Medicinal Applications of Imidazolium Carbene–Metal Complexes / K.M. Hindi, M.J. Panzner, C.A. Tessier, C.L. Cannon, W.J. Youngs // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 109, No 8. – P. 3859–3884.

16. Hardacre C. Structure of molten 1,3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction / C. Hardacre, J.D. Holbrey, S.E.J. McMath, D.T. Bowron, A.K. Soper // *J. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 118, No 1. – P. 273–278.
17. Yang Y.-D. Flexible Imidazolium Macrocyces: Building Blocks for Anion-Induced Self-assembly / Y.-D. Yang, J. L. Sessler, H.-Y. Gong // *Chem. Commun.* – 2017. – Vol. 53, No 70. – P. 9684–9696.
18. Гетероциклические соединения. В 8 т. Т. 5 / под ред. Р. Эльдерфилда. М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. 602 с.
19. Grimmett M. R. Best synthetic methods. Imidazole and Benzimidazole Synthesis / M.R. Grimmett.- San Diego: Academic Press Inc. 1997. 265 p.
20. Preston P.N. Synthesis, reactions and spectroscopic properties of benzimidazoles / P.N. Preston // *Chem. Rev.* - 1974. - V.74, No 3. - P. 279-314.
21. Ladenburg A. Derivate von diaminen / A. Ladenburg // *Ber.* - 1875. - Bd. 8. - P. 677 - 678.
22. Creencia E.C. Thermal Reactions of N-Alkyl-2-benzylaniline and N-Alkyl-N'-phenyl-o-phenylenediamine: An Unusual Route to 2-Phenylindole and 2-Phenylbenzimidazole / E.C. Creencia, K. Taguchi, T. Horaguchi // *J. Heterocyclic Chem.* - 2008. - Vol. 45. - P. 837 - 843.
23. Wright J.B. The chemistry of the benzimidazoles / Wright J.B. // *Chem. Rev.* - 1951. - Vol. 48. - P. 397 - 541.
24. Preston P.N. Benzimidazoles and Congeneric Tricyclic Compounds // Interscience-Wiley, New York, 1981.
25. Phillips M.A. The 2-substituted benzimidazoles / M.A. Phillips. // *J. Chem. Soc.* – 1929. – P. 2820 - 2826.
26. Jadhav G.R. Synthesis and characterization of some novel 2-{2-[1-(3-substituted-phenyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]-ethyl}-1-substituted-1H-

- benzo[d]imidazole derivatives / G.R. Jadhav, M.U. Shaikh, M.S. Shingare, C.H. Gill // *J. Heterocyclic Chem.* - 2008. - Vol. 45. - P. 1287 – 1291.
27. Micco I. Parallel synthesis of a series of potentially brain penetrant aminoalkyl benzoimidazoles / I. Micco, A. Nencini, J. Quinn, H. Bothmann, C. Ghiron, A. Padova, S. Papini // *Bioorg. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 16(5). – P. 2313-2328.
28. Page D. Novel benzimidazole derivatives as selective CB2 agonists / D. Page, E. Balaux, L. Boisvert, Z. Liu, C. Milburn, M. Tremblay, Z. Wei, S. Woo, X. Luo, Y-X. Cheng, H. Yang, S. Srivastava, F. Zhou, W. Brown, M. Tomaszewski, C. Walpole, L. Hodzic, S. St-Onge, C. Godbout, D. Salois, K. Payza // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* - 2008. - Vol. 18. - P. 3695-3700.
29. Duschmale J.J. A Highly Efficient Synthesis Route for the Rapid Generation of 1,2,5,6-Tetrasubstituted Benzimidazoles / J.J. Duschmale, T.J. Woltering, K.H. Blicher // *SYNLETT.* - 2008. - No 10. - P. 1467-1470.
30. Sessions E.H. Benzimidazole- and benzoxazole-based inhibitors of Rho kinase / E.H. Sessions, Y. Yin, T.D. Bannister, A. Weiser, E. Griffin, J. Pocas, M.D. Cameron, C. Ruiz, L. Lin, S. Schurer, T. Schroter, P. LoGrasso, Y. Feng // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* - 2008. - Vol. 18. - P. 6390-6393.
31. Zhu G-D. Synthesis and SAR of novel, potent and orally bioavailable benzimidazole inhibitors of poly(ADP-ribose) polymerase (PARP) with a quaternary methylene-amino substituent / G-D. Zhu, V.B. Gandhi, J. Gong, S. Thomas, Y. Luo, X. Liu, Y. Shi, V. Klinghofer, E.F. Johnson, D. Frost, C. Donawho, K. Jarvis, J. Bouska, K.C. Marsh, S.H. Rosenberg, V.L. Giranda, T.D. Penning // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* - 2008. - Vol. 18. - P. 3955-3958.
32. Bie M.P. 5-Sulfonyl-benzimidazoles as selective CB2 agonists / M.P. Bie, M.A.J.D. Cleyn, M. Surkyn, E. Fraiponts, J. Aerssens, M.J.M.A. Nijsen, H.J.M. Gijzen // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* - 2008. - Vol. 18(15). - P. 2574 - 2579.

33. Addison A.W. Synthesis of Some Imidazole- and Pyrazole- Derived Chelating Agents /A.W. Addison, P.J. Burke // *J. Heterocycl. Chem.* – 1981. – Vol. 18. – P. 803–805.
34. Vinodkumar R. Synthesis, anti-bacterial, anti-asthmatic and anti-diabetic activities of novel N-substituted-2-(4-phenylethynyl-phenyl)-1Hbenzimidazoles and N-substituted 2-[4-(4,4-dimethyl-thiochroman-6-ylethynyl)-phenyl]-1H-benzimidazoles / R. Vinodkumar, S.D. Vaidya, B.V.S. Kumar, U.N. Bhise, S.B. Bhirud, U.C. Mashelkar // *European Journal of Medicinal Chemistry.* - 2008. - Vol. 43. - P. 986-995.
35. Lee C.K. Substituent Chemical of 2-Aryl Derivatives of Benzimidazole, Benzimidazolium Ion, and Benzimidazoline / C.K. Lee, I.-S.H. Lee // *Bull. Korean Chem. Soc.* - 2008. - V. 29. - P. 2205-2208.
36. Wang R. Acid-catalyzed solvent-free synthesis of 2-arylbenzimidazoles under microwave irradiation / R.Wang, X-X. Lu, X-Q. Yu, L. Shi, Y. Sun // *J. of Mol. Cat. A: Chemical.* - 2007. - Vol. 266(1-2). - P. 198 - 201.
37. Phillips M.A. The Formation of 2-Substituted benzimidazoles / M.A. Phillips // *J. Chem. Soc.* – 1928. – P. 2393 – 2399.
38. Cariou R. The effect of the central donor in bis(benzimidazole)-based cobalt catalysts for the selective cis-1,4-polymerisation of butadiene / R. Cariou, J.J. Chirinos, V.C. Gibson, G. Jacobsen, A.K. Tomov, G.J. Britovsek, A.J. White // *Dalton Trans.* – 2010. – Vol. 39. – P. 9039–9045.
39. Berends H.P. Copper (I) and Copper (II) Complexes of Biologically Relevant Tridentate Ligands / H.P. Berends, D.W. Stephan // *Inorg. Chim. Acta.* – 1984. – Vol. 93. – P. 173 - 178.
40. Crane J.D. Tripodal Benzimidazolate Complexes of Tricarbonylmolybdenum (0) and of Iron (III) / J.D. Crane, D.E. Fenton // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1990. – P. 3647 - 3653.
41. Niknam K. Synthesis of 2-Substituted Benzimidazoles and Bis-benzimidazoles by Microwave in the Presence of Alumina-Methanesulfonic

- Acid / K. Niknam, A. Fatehi-Raviz // *J. Iran. Chem. Soc.* – 2007. - Vol. 4, No. 4. – P. 438-443.
42. Wu H. Synthesis, Crystal Structure, and Spectrum Properties of Cobalt (II) Complexes Based on Tridentate 1,3-Bis(benzimidazol-2-yl)-2-oxopropane Ligand and Derivative / H. Wu, R. Yun, K. Wang, K. Li, X. Huang, T. Sun // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2010. – 636. – P. 629 – 633.
43. Clegg W. Preparation and Complexation of Polydentate and Macrocyclic Ligands Incorporating Benzimidazole. X-Ray Crystal Structure of 6,7,9,10,12,13,15,16-Octahydro-13H,25H-bis(benzimidazo[1,2-j:2'1'-o])[1,4,7,13,10,16]-tetraoxadiazacyclo-octadecine. / W. Clegg, J.C. Lockhart, F.H. Musa. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1986. – P. 47 – 53.
44. Berdens H.P. Copper (I) and Copper (II) Complexes of Biologically Relevant Tridentate Ligands. / H.P. Berdens, D.W. Stephan. // *Inorg. Chem. Acta* – 1984. – Vol. 93. –P. 173 – 178.
45. Cristiani F. Infrared vibrations of carbon-sulfur bonds in bis(benzoxazole-, benzimidazole-, benzothiazole-2-thiol)methane. Assignments by "selenation" / F. Cristiani, F.A. Devillanova, A. Diaz, G. Verani. // *Spectrochim. Acta Part A.* – 1983. – Vol. 39A, No. 2. – P. 137 – 140.
46. Matthews C.J. Synthesis and crystal structures of some bis-benzimidazoles, -benzothiazoles and -benzoxazoles by an alternative route: their complexation with copper(II) salts / C.J. Matthews, W. Clegg, M.R.J. Elsegood, T. Lees, D. Thorp, P. Thornton, J.C. Lochart. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1966. – P. 1531 – 1538.
47. Yoon J. Imidazolium receptors for the recognition of anions / J. Yoon, S.K. Kim, N.J. Singh, K.S. Kim // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – Vol. 35, № 4. – P. 355–360.
48. Xu Z. Revisit to imidazolium receptors for the recognition of anions: highlighted research during 2006–2009 / Z. Xu, S.K. Kim, J. Yoon // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – Vol. 39, № 5. – P. 1457–1466.

49. Molina P. Imidazole derivatives: A comprehensive survey of their recognition properties / P. Molina, A. Tárraga, F. Otón // *Org. Biomol. Chem.* – 2012. – Vol. 10, № 9. – P. 1711–1724.
50. Zimmerman S.C. Stereoelectronic effects at carboxylate: a syn-oriented model for the histidine-aspartate couple in enzymes / S.C. Zimmerman, K.D. Cramer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – Vol. 110, № 17. – P. 5906–5908.
51. Zimmerman S.C. Synthesis of 2,4(5)-Bis(hydroxymethyl)imidazoles and 2,4(5)-Bis[(2-hydroxyethoxy)methyl]imidazoles: Precursors of 2,4(5)-Connected Imidazole Crown Ethers / S.C. Zimmerman, K.D. Cramer, A.A. Galan // *J. Org. Chem.* – 1989. – Vol. 54, № 6. – P. 1256–1264.
52. Alcalde E. Non-classical [14]metaheterophanes containing betaine units. Synthesis, NMR spectroscopy and X-ray crystallography / E. Alcalde, M. Alemany, L. Pérez-García, M.L. Rodríguez // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. – № 12. – P. 1239–1240.
53. Alcalde E. A direct synthetic approach to novel quadrupolar [14]azolophanes / E. Alcalde, M. Alemany, M. Gisbert // *Tetrahedron.* – 1996. – Vol. 52, № 48. – P. 15171–15188.
54. Alcalde E. Quadrupolar [14](meta—ortho)₂azolophanes. Intramolecular C—H...N and to Water C—H...O hydrogen bonding revealed by X-ray diffraction / E. Alcalde, M. Gisbert, C. Alvarez-Rúa, S. García-Granda // *Tetrahedron.* – 1996. – Vol. 52, № 48. – P. 15189–15196.
55. Alcalde E. Novel Bis-betaines and Betaines within [14]meta-Heterophane Frameworks / E. Alcalde, N. Mesquida, L. Perez-García, S. Ramos, M. Alemany, M.L. Rodríguez // *Chem. Eur. J.* – 2002. – Vol. 8, № 2. – P. 474–484.
56. Alcalde E. Novel [1n]-meta-Heterophane Frameworks with a Bis-Betaine Nature / E. Alcalde, C. Ayala, I. Dinares, N. Mesquida, F. Sanchez-Ferrando // *J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 66, № 7. – P. 2281–2290.

57. Alcalde E. Hydrogen bonded driven anion binding by dicationic [14]imidazoliophanes / E. Alcalde, C. Alvarez-Rúa, S. García-Granda, E. García-Rodríguez, N. Mesquida, L. Pérez-García // *Chem. Commun.* – 1999. – № 3. – P. 295–296.
58. Alcalde E. Imidazolium-Based [14]Heterophanes as Models for Anion Recognition / E. Alcalde, N. Mesquida, L. Pérez-García // *Eur. J. Org. Chem.* – 2006. – № 17. – P. 3988–3996.
59. Yuan Y. Synthesis and selective anion recognition of imidazolium cyclophanes / Y. Yuan, G. Gao, Z.-L. Jiang, J.-S. You, Z.-Y. Zhou, D.-Q. Yuana, R.-G. Xie // *Tetrahedron.* – 2002. – Vol. 58, № 44. – P. 8993–8999.
60. Yang F. One-step synthesis of imidazoline-containing macrocycles and their complexation with fullerenes C₆₀ and C₇₀ / F. Yang, Z. Wang, F. Song, X. Liu, J. Lan, J. You // *Chem. Commun.* – 2013. – Vol. 49, № 53. – P. 5975–5977.
61. Clegg W. A Novel Six-Vertex Coordination Polyhedron in the Crystal Structure of the CuBr₂ Complex of 1,6-Bis(benzimidazol-2-yl)-2,5-dioxahexane. / W. Clegg, J.C. Lockhart. // *Polyhedron* – 1987. – Vol. 6. – No. 5. – P. 1149 – 1151.
62. Сейфуллина Н.Ж. Синтез бис (2,2-бензимидазолил)добензо-18-краун-6 / Н.Ж. Сейфуллина, Э.Б. Галиева, А.К. Ташмухамедова. // *ХГС.* – 2005. – №9. – С. 1388 – 1390.
63. Li S.-H. Design and Synthesis of Crown Ether Functionalized Imidazoles as a New Type of Building Blocks / S.-H. Li, J. Xia // *E-J. Chem.* – 2012. – Vol. 9, No 4. – P. 2128–2133.
64. Htay M.M. N-Bridged Heterocycles. Part III. A new simple synthesis of 1,3-polymethylenebenzimidazolones, their crown ethers analogues and related systems / M.M. Htay, O. Meth-Cohn. // *Tetrahedron Lett.* – 1976. – Vol. 17, No. 1. – P 79 – 82.

65. Куликов О.В. Дибензотетраазамакрогетероциклы: синтез и свойства (обзор) / О.В. Куликов, В.И. Павловский, С.А. Андронати. // ХГС – 2005. - № 12. – С. 1763 – 1795.
66. Ecke M. Darstellung von Coronanden des Typs Dibenzo[18]krone-O₂N₄. / M. Ecke, M. Mühistädt, K. Hollmann. // J. Pract. Chem. – 1994 – Bd. 336 – S. 172 – 174.
67. Xu X.-W. Synthesis and Molecular Recognition of Novel Multiimidazole Cyclophanes / X.-W. Xu, X.-L. Wang, A.-M. Wu, Z.-M. Zheng, M.-G. Yi, R. Xiao // J. Het. Chem. – 2009. – Vol. 46, № 6. – P. 1137–1141.
68. Иванов Ю.Э., Краевская Н.С., Степанов Д.Е., Яволовский А.А., Камалов Г.Л. “Дибензимидозо-краун-эфирь. Синтез и адсорбционные свойства.” В кн. «Химия гетероциклических соединений. Современные аспекты. М.: МБФНП. – 2014. – Т. 1. – С. 206-210.
69. Иванов Ю.Э. Краун-эфирь на основе бис-(бензимидазолил-2)алканов и –дитиоалканов / Ю.Э. Иванов, Д.Е. Степанов, А.А. Яволовский, О.В. Шишкин, В.В. Дьяконенко, Г.Л. Камалов // Журн. общей химии. – 2012. - Т. 82, № 1. – С. 148–151.
70. Vinot M.N. Synthes d’amino-2 benzimidazoles / M.N. Vinot / Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l’Academie des Sciences. 1963. - vol. 256. - P. 699 – 701.
71. Лобач А.В. Дитозилаты полиэтиленгликолей / А.В. Лобач, С.С. Басок, В.Н. Пастушок, С.В. Щербаков, Л.К. Островская. // Реактивы и особочистые вещества. – 1983. – вып. 3. – С. 41-43.
72. Пожарский А.Ф. Практические работы по химии гетероциклов / А.Ф. Пожарский, В.А. Анисимова, Е.Б. Цупак. – Ростов, 1988. - 159 с.
73. Лабораторная техника органической химии (под ред. Б.Кейла)– М.: Мир. – 1966. –751 с