

## Синтез новых N,O-макроциклических лигандов, функционализированных фосфиноксидными группами

Елена А. Александрова<sup>1</sup>, Кристина А. Лоцман<sup>1</sup>,  
Константин А. Лысенко<sup>2</sup>, Юрий Г. Тришин<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Высшая школа технологии и энергетики

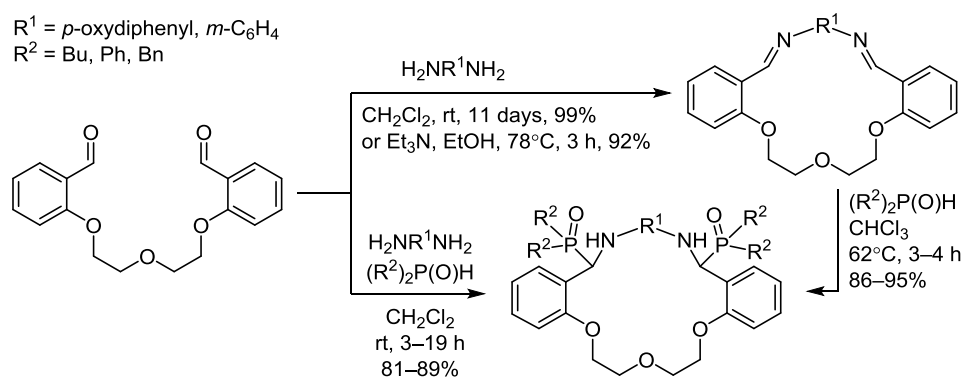
Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна,  
ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург 198095, Россия; e-mail: trish@YT4470.spb.edu

<sup>2</sup> Институт элементорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,

ул. Вавилова, 28, Москва 119991, Россия; e-mail: kostya@ineos.ac.ru

Поступило 24.05.2019

Принято 26.06.2019



В результате реализации двух подходов – реакций Пудовика (взаимодействие макроциклических азометинов со вторичными фосфиноксидами) и Кабачника–Филдса (трехкомпонентный одnoreакторный процесс с участием диальдегидов, диаминов и вторичных фосфиноксидов), впервые получены новые N,O-содержащие макроциклические лиганды с фосфиноксидными группами. Синтезированные макроциклы представляют собой своеобразные  $\alpha$ -аминофосфорильные соединения, которые могут найти применение в синтезе супрамолекулярных систем.

**Ключевые слова:**  $\alpha$ -аминофосфорильные соединения, N,O-макроциклические лиганды, реакция Кабачника–Филдса, реакция Пудовика.

Синтез соединений с высоким сродством к разнообразным мишеням и высокой селективностью связывания с ними является одной из наиболее важных задач супрамолекулярной химии.<sup>1</sup> К числу таких соединений относятся гетероатомные макроциклы, которые, благодаря особым химическим и физико-химическим свойствам, нашли широкое применение в создании супрамолекулярных систем хозяин–гость.<sup>2–5</sup> Необычная стабильность макроциклических комплексов, известная как макроциклический эффект, относится к основным особенностям этих соединений.<sup>6</sup>

Важное место среди макроциклических гетероатомных лигандов занимают соединения, содержащие в цикле одновременно атомы азота и кислорода, которые различаются как электронодонорными свойствами, так и способностью к различному простран-

ственному расположению (экзо- или эндодентантное) в структуре макроцикла.<sup>6</sup> Еще более уникальны N,O-содержащие макроциклические лиганды, имеющие так называемые подвески (pendant-armed), то есть связанные с атомами цикла различные функциональные группы, например аминные<sup>7</sup> или фосфорильные.<sup>8–12</sup>

Две фосфорсодержащие группы были введены в макроциклы в ряде работ<sup>8–12</sup> путем реакции Пудовика – присоединением гидрофосфорильных соединений к двум внутрициклическим связям C=N. Недавно нами был представлен пример фосфорилирования дифенилфосфиноксидом макроциклического азометина, содержащего четыре связи C=N, в результате чего получен лиганд с четырьмя группами, связанными с атомами углерода макроцикла.<sup>13</sup> Эти соединения из-за наличия в их составе группы P(O)CNH относятся к  $\alpha$ -амино-

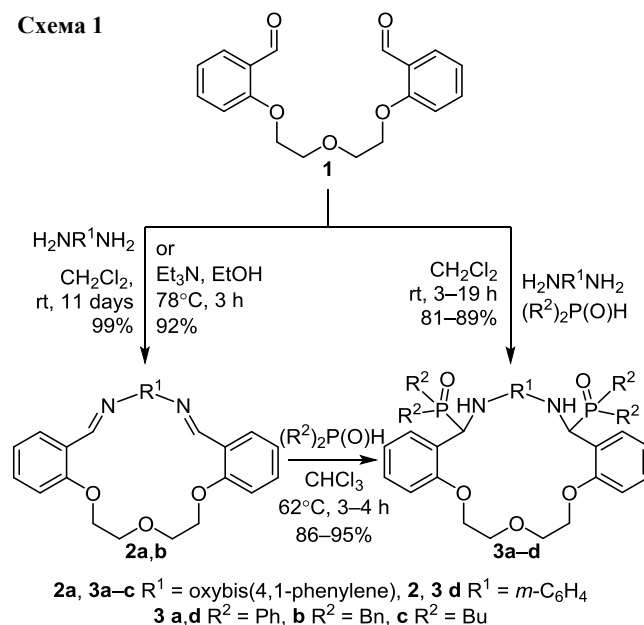
фосфорильным соединениям, которые известны уникальными биологически активными свойствами и комплексообразующей способностью.<sup>14</sup> Например, тривиальные ациклические  $\alpha$ -аминофосфорильные соединения, содержащие лишь одну группу  $P(O)CNH$ , проявляют высокую эффективность и селективность в процессах жидкостной экстракции ионов металлов и минеральных кислот, а также в мембранном транспорте органических и минеральных кислот субстратов.<sup>14</sup> Эти свойства в значительной мере обуславливаются способностью аминофосфорильной группы образовывать пятичленную хелатную структуру за счет взаимодействия связей  $P=O \cdots H-N$ . В макроциклических аминофосфорильных соединениях эти свойства могут быть значительно усилены за счет сочетания хелатного и макроциклического эффектов, которые, как известно, существенно повышают термодинамическую устойчивость комплекса хозяин–гость.<sup>15</sup>

В данной работе с помощью двух классических методов синтеза  $\alpha$ -аминофосфорильных соединений – реакциями Пудовика и Кабачника–Филдса, нами синтезированы новые N,O-макроциклические лиганды **3a–d**, содержащие фосфиноксидные фрагменты.

Необходимые для реализации реакции Пудовика N,O-содержащие макроциклические соединения **2a,b**, имеющие в своем составе связь  $C=N$ , получены конденсацией диальдегида **1** с 4,4'-диаминодифениловым эфиром и *meta*-фенилендиамином соответственно (схема 1). Синтез макроциклического азометина **2a** был описан ранее и заключался во взаимодействии диальдегида **1** с 4,4'-диаминодифениловым эфиром при нагревании в MeOH.<sup>16</sup> Однако в указанных условиях образующийся продукт реакции содержит значительное количество примесей, в связи с чем мы проводили реакцию в  $CH_2Cl_2$  при 20 °C в течение 10–12 сут (контроль методом спектроскопии ЯМР  $^1H$  по изменению интенсивности сигнала альдегидного протона и протонов аминогруппы). В использованных нами условиях продукт реакции получен с выходом 99% (в расчете на соединение **2a**), однако содержание самого продукта составляет около 93%, так как в спектре ЯМР  $^1H$  присутствуют сигналы альдегидного протона (~5% от исходного) и протоны группы  $NH_2$  (~7% от исходного). Попытка выделить соединение **2a** в более чистом виде перекристаллизацией или с применением колоночной хроматографии не привела к успеху. Поэтому для дальнейшего фосфорилирования соединение **2a** было использовано без дополнительной очистки. Его спектральные характеристики (спектры ИК, ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ ) совпадают с литературными,<sup>16</sup> а макроциклическая структура аддукта подтверждается данными масс-спектрометрии.

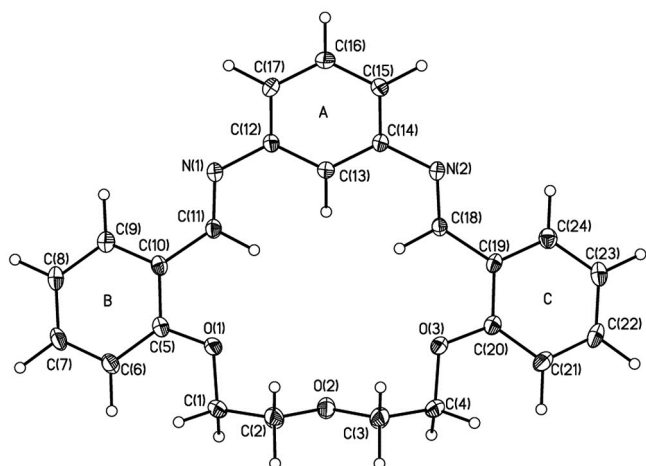
Синтез ранее не описанного в литературе макроциклического бисазометина **2b** был проведен в условиях, аналогичных получению близких по строению макроциклических соединений, – взаимодействием диальдегида **1** с *meta*-фенилендиамином в присутствии  $Et_3N$  с использованием абсолютного EtOH в качестве растворителя.<sup>6</sup> Состав и строение соединения **2b**

Схема 1



подтверждены данными элементного анализа, масс-спектрометрии, спектроскопии ИК, ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и корреляционной спектроскопии. Так, в ИК спектре соединения **2b** присутствует характерная для связи  $C=N$  полоса поглощения при  $1687\text{ см}^{-1}$ , а в спектре ЯМР  $^{13}C$  имеется сигнал атома углерода этой группы при 158.7 м. д.

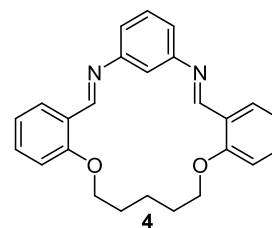
Молекулярная структура бисазометина **2b** установлена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Ахиральное соединение **2b**, имеющее приблизительно  $C_s$  симметрию, кристаллизуется в хиральной пространственной группе  $P2_12_12_1$  с одной независимой молекулой в элементарной ячейке. Его основные геометрические параметры близки к макроциклическому основанию Шиффа **4** (рис. 2), в котором кислородный мостик, связывающий бензольные циклы, вместо центрального атома кислорода содержит атом углерода.<sup>6</sup> В соединении **2b** реализуется конформация, в которой атомы кислорода имеют эндодентантное расположение, а атомы азота, напротив, экзодентантное. Геометрия центрального макроциклического фрагмента в молекуле **2b** такова, что все гетероатомы расположены в одной плоскости со среднеквадратическим отклонением на  $0.015\text{ \AA}$ . Расстояния от атомов кислорода до геометрического центра 18-членного цикла в соединении **2b** составляют от  $2.74$  (атом O(2)) до  $2.83\text{ \AA}$  (атомы O(1) и O(3)). Для сравнения конформаций молекул **2b** и **4** удобно использовать диэдральные углы между плоскостями ароматических фрагментов. Так, если значения углов между циклами А и В, а также А и С различаются незначительно, то различия значений угла между циклами В и С достигает  $20^\circ$  (табл. 1). Необходимо отметить, что наблюдаемые изменения скорее всего не обусловлены наличием дополнительного атома кислорода, а, вероятно, являются следствием гибкости данной макроциклической системы и влияния кристаллической упаковки. Действительно, проведенный расчет геометрии соеди-



**Рисунок 1.** Молекулярная структура соединения **2b** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

нения **2b** в приближении B3LYP/def-2-TZVP показал, что оптимизация молекулы приводит к некоторому ее уплощению, при котором значение диэдрального угла между циклами В и С в изолированной молекуле существенно ближе к аналогичному в соединении **4**, а углы между циклами А и В и А и С, напротив, оказываются меньше, чем в соединении **4** и кристалле **2b**. Поскольку данное соединение представляет интерес как потенциальный лиганд, то, помимо анализа формы молекулы, нами также был проведен расчет зарядов, полученных интегрированием атомных бассейнов в рамках квантовой теории "Атомы в молекулах".<sup>17</sup> Заряды атомов кислорода варьируют в узком диапазоне  $-1.09 \div -1.04$  е, а заряды атомов азота составляют  $-1.16$  е. Анализ кристаллической упаковки показал, что, в отличие от соединения **4**, в бисазо-метине **2b** не наблюдается стекинг-взаимодействия и все контакты отвечают слабым взаимодействиям Ван-дер-Ваальса, таким как C–H...O, C–H...N и C–H...π. Наибольшее число взаимодействий H...H и C–H...O наблюдается между атомами "внутренней полости" макроцикла и атомами водорода ароматического цикла А.

Реакцию Пудовика, которая представляет собой присоединение гидрофосфорильных соединений к связи C=N азометинов, осуществляли взаимодействием макроциклических азометинов **2a,b** с вторичными фосфиноксидами (дифенил-, дибензил- и дибутилфосфиноксидами) при молярном соотношении 1:2 путем кипячения в CHCl<sub>3</sub> (схема 1). Используемые фосфиноксиды выбраны как наиболее активные среди гидрофосфорильных соединений.<sup>14</sup> Ход реакций контролировали по изменению интенсивности сигналов атома фосфора в спектрах ЯМР <sup>31</sup>P, а именно: по уменьшению интегральной интенсивности дублетов гидрофосфорильных соединений при 21.5 м. д.,  $J_{PH} = 479.0$  Гц (для дифенилфосфиноксида), 36.2 м. д.,  $J_{PH} = 469.0$  Гц (для дибензилфосфиноксида) и 35.5 м. д.,  $J_{PH} = 449.0$  Гц (для дибутилфосфиноксида), а также по увеличению интегральной интенсивности синглетов в спектрах



**Рисунок 2.** Структурная формула макроциклического основания Шиффа **4**.

**Таблица 1.** Диэдральные углы между ароматическими фрагментами в соединениях **2b** и **4**

Соединение	Фрагмент		
	A–B	A–C	B–C
<b>2b</b> (DFT)	39.0	39.0	50.8
<b>2b</b> (кристалл)	46.5	46.5	36.3
<b>4</b>	53.1	59.4	56.1

образующихся фосфорилированных макроциклических соединений **3a–d**.

Соединения **3a–d**, полученные с выходами 86–95%, представляют собой белые или слегка окрашенные порошки, хорошо растворимые в CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, плохо растворимые в EtOH, PhH, EtOAc, не растворимые в Et<sub>2</sub>O, гексане. Строение макроциклических α-аминофосфорильных соединений установлено с помощью спектроскопии ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P и корреляционной спектроскопии. Состав подтвержден данными элементного анализа и масс-спектрометрии (ионизация электро-распылением). В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения групп P=O (1144–1169 см<sup>-1</sup>) и NH (3384–3393 см<sup>-1</sup>). В спектрах ЯМР <sup>31</sup>P сигналы при 33.2 м. д. (соединение **3a**), 33.3 м. д. (соединение **3d**), 45.5 м. д. (соединение **3b**) и 50.8 м. д. (соединение **3c**) имеют значения, характерные для третичных дифенил-, дибензил- и дибутилалкилфосфиноксидов соответственно. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H присутствуют уширенные сигналы протонов групп P(O)CH (5.06–6.14 м. д.) и NH (4.96–5.20 м. д.), а в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C – сигналы атома углерода групп P(O)CH (дублеты при 47.4–49.4 м. д.,  $J_{PC} = 63.3–74.8$  Гц), что свидетельствует о присоединении вторичных фосфиноксидов к связи C=N. Также это подтверждается отсутствием сигналов атома углерода иминогруппы.

Фосфорилированные N,O-содержащие макроциклические лиганды **3a–d** получены нами также по реакции Кабачника–Филдса, которая представляет собой трехкомпонентную реакцию диальдегида **1**, соответствующего диамина (4,4'-диаминодифенилового эфира и *мета*-фенилендиамина) и вторичного фосфиноксида (дифенил-, дибензил- и дибутилфосфиноксида), осуществляемую в одном реакторе. Реакцию проводили в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 20 °C при молярном соотношении диальдегид–диамин–фосфиноксид = 1:1:2.1 до практически полной конверсии (контроль методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P). Выходы конечных продуктов **3a–d** составляют 81–89%, что практически совпадает с выходами этих же соединений, полученных по реакции

Пудовика. Все спектральные характеристики соединений **3a–d**, синтезированных как реакцией Пудовика, так и реакцией Кабачника–Филдса, идентичны.

Таким образом, получены новые N,O-содержащие макроциклические соединения с фосфиноксидными группами в результате реализации двух подходов: реакций Пудовика и Кабачника–Филдса. Такие лиганды могут найти применение при создании супрамолекулярных систем.

### Экспериментальная часть

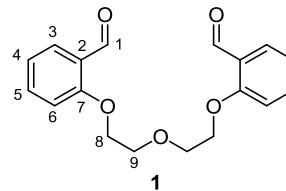
ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S (растворы в  $\text{CHCl}_3$ ). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 400 (400, 100 и 162 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – остаточные сигналы растворителя (7.26 м. д. для ядер  $^1\text{H}$ , 77.0 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ).

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  уточнено с помощью спектров, записанных в режиме DEPT, а также по данным двумерных экспериментов: гетеро-корреляционных  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  HMQC,  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  HMBC и гомокорреляционного  $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$  COSY. Для наглядности отнесения сигналов атомов водорода и углерода после описания спектральных данных каждого соединения приводится структурная формула с нумерацией углеродных атомов по аналогии с опубликованными работами.<sup>3,18</sup> Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на масс-спектрометре Bruker micrOTOF 10223 (ионизация электрораспылением), элюент MeOH или MeOH– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Элементный анализ выполнен на приборе Carlo Erba 1106, а содержание фосфора определено спектрофотометрически на приборе Cay-100.<sup>19</sup> Температуры плавления определены на приборе ПТП(М).

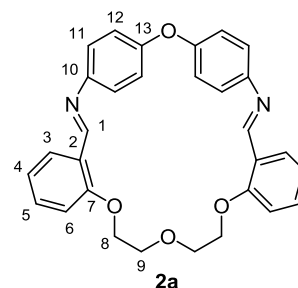
2,2'-Дихлордиэтиловый эфир ("Главхимреактив") очищен перегонкой. Исходные дибензил- и дибутилфосфиноксиды получены по описанной методике: взаимодействием диэтилфосфита с соответствующими реактивами Гриньяра в атмосфере аргона.<sup>20</sup> Дифенилфосфиноксид синтезирован гидролизом дифенилхлорфосфина раствором 1 н. HCl в атмосфере аргона.<sup>21</sup>

**1,7-Бис(2-формилфенил)-1,4,7-триоксагептан (1)** получают по измененной литературной методике.<sup>16</sup> К раствору 24.42 г (0.20 моль) салицилового альдегида в 400 мл ДМФА добавляют 27.64 г (0.20 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и перемешивают реакционную смесь при 20 °C в течение 30 мин. Затем по каплям добавляют раствор 15.00 г (0.10 моль) 2,2'-дихлордиэтилового эфира в 40 мл ДМФА. Полученную смесь перемешивают при 150–155 °C в атмосфере аргона в течение 10 ч, а затем в течение 4 ч при 20 °C. По мере протекания реакции цвет раствора меняется от светло-желтого до коричневого. Диальдегид осаждают из реакционной смеси добавлением  $\text{H}_2\text{O}$  до прекращения изменения цвета раствора от темно-коричневого до светло-желтого. Полученную смесь оставляют при 0–4 °C на 48 ч. Выпавший светло-желтый осадок отфильтровывают, промывают  $\text{H}_2\text{O}$ , перекристаллизовывают из EtOH и сушат при пониженном давлении. Выход 21.7 г (69%),

бежевые игольчатые кристаллы, т. пл. 72–73 °C (EtOH) (т. пл. 75–76 °C (EtOH),<sup>16</sup> т. пл. 59–61 °C ( $\text{Me}_2\text{CO}$ ),<sup>18</sup> т. пл. 73 °C ( $\text{CHCl}_3$ ),<sup>22</sup> т. пл. 73.5 °C (MeOH)<sup>23</sup>). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.99–4.02 (4H, м, 9- $\text{CH}_2$ ); 4.27–4.30 (4H, м, 8- $\text{CH}_2$ ); 7.00 (2H, д,  $J = 8.3$ , H-6); 7.04 (2H, т,  $J = 7.5$ , H-5); 7.54 (2H, т. д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.8$ , H-4); 7.83 (2H, д. д,  $J = 7.7$ ,  $J = 1.6$ , H-3); 10.51 (2H, с, 1-CH).

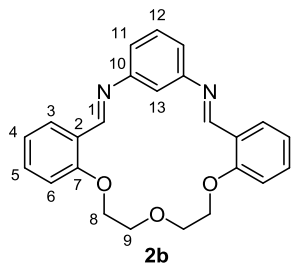


**2,7,10,13-Тетраокса-4,16-диаза-1,3(1,4),6,14(1,2)-тетрабензоациклогексадекафан-4,15-диен (2a)**. К раствору 0.10 г (0.50 ммоль) 4,4'-диаминодифенилового эфира в 40 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при перемешивании по каплям добавляют раствор 0.16 г (0.50 ммоль) диальдегида **1** в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Реакционную смесь перемешивают при 20 °C в течение 11 сут. Растворитель упаривают при пониженном давлении. Выход 0.24 г (99%), желтое твердое стеклообразное вещество, т. пл. 104–108 °C (т. пл. 95 °C (PhMe)<sup>16</sup>). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1162 (C–O Alk), 1243 (C–O Ar), 1452, 1496, 1601 (C–C Ar), 1688 (C=N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.94–4.00 (4H, м, 9- $\text{CH}_2$ ); 4.21–4.28 (4H, м, 8- $\text{CH}_2$ ); 6.92–7.01 (6H, м, H-6,12); 7.04–7.05 (2H, м, H-5); 7.17–7.20 (4H, м, H-11); 7.38–7.42 (2H, м, H-4); 8.13–8.16 (2H, м, H-3); 8.94 и 8.96 (2H, оба с, 1-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 68.3 (C-8); 69.8 (C-9); 112.7 (C-6); 119.3 (C-12); 121.5 (C-5); 122.5 (C-11); 125.2 (C-2); 127.6 (C-3); 132.7 (C-4); 147.9 (C-10); 155.5 (C-1); 158.6 (C-7,13). Найдено,  $m/z$ : 479.1981  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 479.1965.



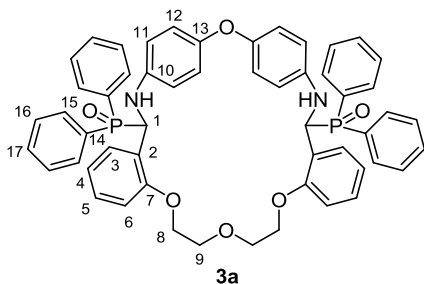
**(2E,5E)-8,11,14-Триокса-3,5-диаза-1,7(1,2),4(1,3)-трибензоациклотетрадекафан-2,5-диен (2b)**. Смесь 0.48 г (1.50 ммоль) диальдегида **1**, 40 мл абсолютного EtOH и 0.15 г (1.50 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$  нагревают до кипения и по каплям добавляют раствор 0.21 г (2.00 ммоль) *meta*-фенилендиамин в 20 мл абсолютного EtOH. Реакционную смесь кипятят в течение 3 ч, затем оставляют при 0–4 °C на 48 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат при пониженном давлении и перекристаллизовывают из  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Выход 0.53 г (92%), коричневые игольчатые кристаллы, т. пл. >240 °C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1247 (C–O Ar), 1452, 1487, 1601 (C–C Ar), 1687 (C=N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.90–3.92 (4H, м, 9- $\text{CH}_2$ ); 4.25–4.27 (4H, м, 8- $\text{CH}_2$ ); 6.90

(2H, д,  $J = 8.2$ , H-6); 7.00 (1H, с, H-13); 7.04 (2H, т,  $J = 7.5$ , H-5); 7.27 (2H, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.7$ , H-11); 7.39–7.44 (3H, м, H-4,12); 8.20 (2H, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 1.4$ , H-3); 9.22 (2H, с, 1-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 67.2 (C-8); 70.8 (C-9); 109.6 (C-13); 111.2 (C-6); 121.2 (C-11); 121.4 (C-5); 124.2 (C-2); 127.2 (C-3); 129.2 (C-12); 133.1 (C-4); 154.7 (C-10); 158.7 (C-1); 159.0 (C-7). Найдено,  $m/z$ : 387.1717  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено,  $m/z$ : 387.1703. Найдено, %: C 74.44; H 5.56; N 7.28.  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 74.59; H 5.74; N 7.25.

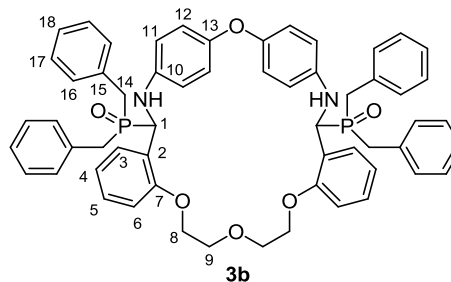


**Получение соединений 3a–d по реакции Пудовика** (общая методика). К 0.25 ммоль соединения **2a** или **2b** в атмосфере аргона добавляют 0.50 ммоль соответствующего фосфиноксида, растворенного в 5 мл  $\text{CHCl}_3$ . Реакционную смесь кипятят в течение 3–4 ч. Растворитель упаривают при пониженном давлении. При получении соединений **3a,b,d** остаток перекристаллизовывают, а при получении соединения **3c** – промывают горячим  $\text{Et}_2\text{O}$ .

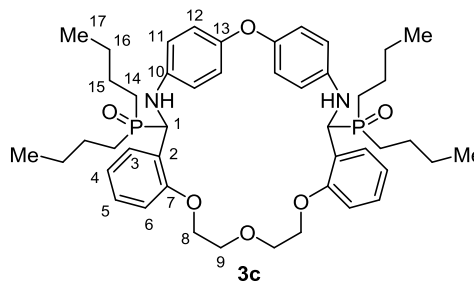
**2,7,10,13-Тетраокса-4,16-диаза-1,3(1,4),6,14(1,2)-тетрабензолациклогексадекафан-5,15-диилбис-(дифенилфосфиноксид) (3a)**. Выход 147 мг (86%), белый порошок, т. пл. 166–170 °C (PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1120 (C–O Alk), 1169 (P=O), 1242 (C–O Ar), 1452, 1500, 1600 (C–C Ar), 3393 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.42–3.44 (2H, м, 8- $\text{CH}_2$ ); 3.74–3.75 (4H, м, 9- $\text{CH}_2$ ); 3.86–3.87 (2H, м, H-8'); 5.20 (2H, уш. с, NH); 5.79 (2H, д,  $J = 10.1$ , 1-CH); 6.35 (2H, т,  $J = 9.0$ , H-6); 6.46–6.54 (8H, м, H-11,12); 6.79–6.84 (2H, м, H-5); 6.95–6.96 (2H, м, H-4); 7.05–7.31 (16H, м, H-15,16); 7.50–7.54 (2H, м, H-3); 7.85–7.86 (4H, м, H-17). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 49.4 (д,  $J = 67.1$ , C-1); 66.7 (C-8); 70.0 (C-9); 110.4 (C-6); 114.5 (C-12); 119.5 (C-11); 121.5 (C-5); 124.2 (C-2); 127.5; 128.8; 131.5; 131.6; 131.7; 132.2 (C-3,4,15–17); 132.7 (C-14); 142.0 (C-10); 150.1 (C-13); 155.5 (C-7). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: 33.2. Найдено,  $m/z$ : 905.2908  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{NaO}_6\text{P}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 905.2880. Найдено, %: C 73.32; H 5.32; N 3.30; P 7.32.  $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ . Вычислено, %: C 73.46; H 5.48; N 3.17; P 7.02.



**4,16-Диаза-1,3(1,4),6,14(1,2)-тетрабензен-2,7,10,13-тетраоксаациклогексадекафан-5,15-диилбис(дифенилфосфиноксид) (3b)**. Выход 205 мг (87%), бежевый порошок, т. пл. 154–161 °C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1130 (C–O Alk), 1165 (P=O), 1240 (C–O Ar), 1454, 1498, 1601 (C–C Ar), 3384 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.69–2.83 (4H, м, H-14); 3.16 (2H, т,  $J = 14.0$ , H-14'); 3.34 (2H, т,  $J = 13.7$ , H-14''); 3.62–3.66 (4H, м, 9- $\text{CH}_2$ ); 4.02–4.03 (4H, м, 8- $\text{CH}_2$ ); 5.15–5.16 (4H, м, NH, 1-CH); 6.41–6.43 (4H, м, H-12); 6.58–6.60 (4H, м, H-11); 6.69–6.71 (2H, м, H-6); 6.89–6.93 (2H, м, H-5); 7.06–7.20 (22H, м, H-4,16–18); 7.46–7.47 (2H, м, H-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 32.0 (д,  $J = 61.4$ , C-14); 34.7 (д,  $J = 61.4$ , C-14'); 47.4 (д,  $J = 63.3$ , C-1); 67.2 (C-8); 69.8 (C-9); 110.9 (C-6); 114.5 (C-12); 119.4 (C-11); 122.1 (C-5); 124.2 (C-2); 127.0; 128.6; 128.7; 129.2; 130.0; 130.1 (C-3,4,16–18); 131.4; 132.4 (C-15,15'); 141.9 (C-10); 150.3 (C-13); 155.7 (C-7). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: 45.5. Найдено,  $m/z$ : 961.3526  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{NaO}_6\text{P}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 961.3506. Найдено, %: C 73.96; H 6.06; N 2.99; P 6.94.  $\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ . Вычислено, %: C 74.19; H 6.01; N 2.98; P 6.60.

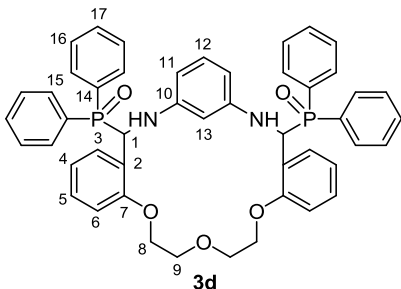


**2,7,10,13-Тетраокса-4,16-диаза-1,3(1,4),6,14(1,2)-тетрабензолациклогексадекафан-5,15-диилбис-(дифенилфосфиноксид) (3c)**. Выход 283 мг (95%), бежевый порошок, т. пл. 130–145 °C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1144 (P=O), 1238 (C–O Ar), 1452, 1499, 1600 (C–C Ar), 3385 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.70–0.75 (6H, м, 17- $\text{CH}_3$ ); 0.87–0.91 (6H, м, 17'- $\text{CH}_3$ ); 1.13–1.45 (16H, м, 15,16- $\text{CH}_2$ ); 1.55–1.58 (4H, м, 14- $\text{CH}_2$ ); 1.87–1.89 (4H, м, 14'- $\text{CH}_2$ ); 3.92–3.94 (4H, м, 9- $\text{CH}_2$ ); 4.14–4.17 (4H, м, 8- $\text{CH}_2$ ); 5.06–5.07 (4H, м, NH, 1-CH); 6.49–6.51 (4H, м, H-12); 6.53–6.54 (4H, м, H-11); 6.75–6.77 (2H, м, H-6); 6.87–6.90 (2H, м, H-5); 7.10–7.14 (2H, м, H-4); 7.43–7.44 (2H, м, H-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 13.6; 13.8 (C-17); 23.1; 24.3; 24.4 (C-15,16); 25.3 (д,  $J = 65.2$ , C-14); 27.4 (д,  $J = 65.2$ , C-14'); 48.5 (д,  $J = 63.3$ , C-1); 67.4 (C-8); 70.0 (C-9); 110.8 (C-6); 114.5 (C-12); 119.4 (C-11); 122.0 (C-5); 125.0 (C-2); 128.8 (C-3); 129.0 (C-4); 142.0 (C-10); 150.1 (C-13); 155.6 (C-7). Спектр



ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: 50.8. Найдено,  $m/z$ : 825.4132  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{NaO}_6\text{P}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 825.4132. Найдено, %: С 68.60; Н 8.05; N 3.32; P 7.59.  $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ . Вычислено, %: С 68.81; Н 8.03; N 3.49; P 7.71.

**8,11,14-Триокса-3,5-диаза-1,7(1,2),4(1,3)-трибензолациклотетрадекафан-2,6-дилбис(дифенилфосфин-оксид) (3d)**. Выход 174 мг (88%), светло-коричневый порошок, т. пл. 176–186 °С (PhH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1121 (C–O Ar), 1169 (P=O), 1247 (C–O Ar), 1452, 1490, 1604 (C–C Ar), 3388 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 3.37–3.40 (2H, м, 8-CH<sub>2</sub>); 3.47–3.52 (2H, м, 9-CH<sub>2</sub>); 3.82–3.87 (2H, м, 8'-CH<sub>2</sub>); 3.90–3.94 (2H, м, 9'-CH<sub>2</sub>); 4.96–5.00 (2H, м, NH); 6.03 (2H, д,  $J = 7.8$ ,  $J = 2.0$ , H-11); 6.08–6.14 (1H, м, 1-CH); 6.29 (1H, с, H-13); 6.52 (2H, д,  $J = 8.2$ , H-6); 6.75 (1H, т,  $J = 7.9$ , H-12); 6.97 (2H, т,  $J = 7.5$ , H-5); 7.15–7.19 (6H, м, H-15); 7.29–7.39 (10H, м, H-15', 16); 7.46 (2H, т,  $J = 7.5$ , H-4); 7.54 (2H, д,  $J = 7.6$ , H-3); 7.74 (2H, д,  $J = 7.6$ , H-17); 7.76 (2H, д,  $J = 7.6$ , H-17'). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 47.8 (д,  $J = 74.8$ , C-1); 67.7 (C-8); 69.7 (C-9); 96.0 (C-13); 107.1 (C-11); 110.3 (C-6); 121.6 (C-5); 124.5 (C-2); 127.6; 127.7 (C-15); 128.7; 128.8; 128.9 (C-16); 129.0 (C-12); 129.6 (C-3); 130.7 (C-14); 131.6; 132.0 (C-4, 17); 147.4 (C-10); 156.0 (C-7). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м. д.: 33.3. Найдено,  $m/z$ : 791.2791  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2$ . Вычислено,  $m/z$ : 791.2798. Найдено, %: С 72.66; Н 5.60; N 3.34; P 7.74.  $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 72.90; Н 5.61; N 3.54; P 7.83.



**Получение соединений 3a–d по реакции Кабачника–Филдса** (общая методика). В атмосфере аргона к раствору 1.0 ммоль 4,4'-диаминодифенилового эфира или *мета*-фенилендиамин в 30 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при перемешивании по каплям добавляют раствор 0.31 г (1.0 ммоль) соединения **1** в 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Затем по каплям добавляют 2.1 ммоль фосфиноксид, растворенного в 7 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , при этом реакционная смесь становится ярко-желтого цвета. Реакционную смесь перемешивают в течение 3–19 ч при 20 °С. Растворитель удаляют при пониженном давлении. Очистку полученных соединений проводят так же, как и при их синтезе по реакции Пудовика. Выходы соединений **3a** – 756 мг (86%), **3b** – 811 мг (86%), **3c** – 718 мг (89%), **3d** – 643 мг (81%).

**Рентгенструктурное исследование монокристаллов соединения 2b** проведено на дифрактометре Bruker APEX II CCD ( $\lambda(\text{MoK}\alpha)$  0.71072 Å,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta < 58^\circ$ ). Кристаллы соединения **2b** получены из раствора  $\text{CHCl}_3$  ( $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $M$  386.43,  $\mu$  0.87  $\text{cm}^{-1}$ ,  $d_{\text{выч}}$  1.303  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), ромбические (при 120 К), простран-

ственная группа  $P2_12_12_1$ ;  $a$  8.3883(4),  $b$  10.6916(5),  $c$  21.9716(10) Å;  $V$  1970.5(16) Å<sup>3</sup>. Всего собрано 23556 отражений, и 5248 независимых отражений ( $R_{\text{int}}$  0.02920) использованы в дальнейшем уточнении. Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении по  $F_{\text{hkl}}^2$ . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении по модели "наездник". Окончательное значение факторов расходимости:  $wR_2$  0.1041 и  $GOF$  1.009 для всех независимых отражений ( $R_1$  0.0385 рассчитан по  $F$  для 4957 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ). Все расчеты проведены с помощью комплекса программ SHELXTL.<sup>24</sup> Координаты атомов и полные структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1907415).

**Оптимизация изолированной молекулы 2b** проведена методом функционала плотности (B3LYP/def-2-TZVP) в программе Gaussian 09<sup>25</sup> при использовании эмпирической дисперсионной поправки к общей энергии<sup>26</sup> и дампинга Бекке–Джонсона (DFT-D3)<sup>27</sup>. Топологический анализ теоретически рассчитанной функции  $\rho(r)$  проведен по программе AIMAll.<sup>28</sup>

#### Список литературы

- Park, H. S.; Lin, Q.; Hamilton, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8.
- Tabushi, I.; Yamamura, K. *Top. Curr. Chem.* **1983**, *113*, 146.
- Reyes-Marquez, V.; Tiburcio, J.; Hopfl, H.; Sanchez-Vazquez, M.; Hernandez-Ahuactzi, I. F.; Moreno-Corral, R.; Lara, K. O. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 1042.
- Erkin, A. V.; Gurzhiy, V. V.; Krutikov, V. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 1168. [Химия гетероцикл. соединений **2018**, *54*, 1168.]
- Ostrovskii, V. A.; Mazur, M. S.; Mikhailenko, V. V.; Aksenov, N. A.; Aksenov, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 849. [Химия гетероцикл. соединений **2016**, *52*, 849.]
- Balic, T.; Markovic, B.; Jazwinski, J.; Matkovic-Calogovic, D. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *435*, 283.
- Vicente, M.; Bastida, R.; Lodeiro, C.; Macias, A.; Parola, A. J.; Valencia, L.; Spey, S. E. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6768.
- Rohovec, J.; Vojtisek, P.; Lukes, I. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, *148*, 79.
- Bilge, S.; Nadzagdorj, A.; Akduran, N.; Hokelek, T.; Kilic, Z. *J. Mol. Struct.* **2002**, *611*, 169.
- Ilter, E. E.; Kilic, Z. *Spectrochim. Acta, Part A* **2008**, *70*, 542.
- Bilge, S.; Kilic, Z.; Davies, D. B. *Spectrochim. Acta, Part A* **2011**, *81*, 441.
- Kocak, S. B.; Uckardes, H. *Heteroat. Chem.* **2012**, *23*, 583.
- Trishin, Yu. G.; Kudryavtseva, A. I.; Shafeeva, M. V.; Avdeeva, E. A.; Karpova, E. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, *83*, 2345. [Журн. общ. химии **2013**, *83*, 2062.]
- Cherkasov, R. A.; Galkin, V. I. *Russ. Chem. Rev.* **1998**, *67*, 857. [Успехи химии **1998**, *67*, 940.]
- Стид, Дж. В.; Этвуд, Дж. Л. *Супрамолекулярная химия*; ИКЦ "Академкнига": Москва, 2007, т. 1, с. 159.
- Kedy, S.; Almhna, N.; Kandil, F. *Jordan J. Chem.* **2012**, *7*, 73.
- Бейдер, Р. *Атомы в молекулах. Квантовая теория*; Мир: Москва, 2000.
- Moreno-Corral, R.; Hopfl, H.; Machi-Lara, L.; Lara, K. O. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2148.

19. Гельман, Н. Э.; Терентьева, Е. А.; Шанина, Т. М.; Кипаренко, Л. М.; Резл, В. *Методы количественного органического элементного микроанализа*; Гельман, Н. Э., Ред.; Химия: Москва, 1987.
20. Keglevich, G.; Jablonkai, E.; Balazs, L. B. *RSC Adv.* **2014**, 4, 22808.
21. Kabat, M. M.; Garofalo, L. M.; Daniewski, A. R.; Hutchings, S. D; Liu, W.; Okabe, M.; Radinov, R.; Zhou, Y. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6141.
22. Yapar, G.; Erk, C. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2002**, 43, 299.
23. Adam, K. R.; Leong, A. J.; Lindoy, L. F.; Lip, H. C.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4645.
24. Sheldrick, G. M. *SHELXTL v.6.14. Structure Determination Software Suite*; Bruker AXS: Madison, 2000.
25. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, 2016.
26. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
27. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456.
28. Keith, T. *AIMAll (Version 16.08.17)*; TK Gristmill Software: Overland Park, 2016.