

Новые линейные и циклические полифенолы, содержащие фосфониевые фрагменты

Соколова В.И., Князева И.Р., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Добрынин А.Б.

Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, 420088, ул. Ак. Арбузова, 8, Казань; E-mail: vict.sokolova@yandex.ru

Конденсацией резорцина и его производных с новыми триамидофосфониевыми ацетальми впервые получены фосфониевые соли, содержащие диарилметановый фрагмент. Показано, что эти линейные полифенолы могут выступать удобной синтетической платформой для создания новых типов макроциклических соединений, например, калекс[4]резорцинов с чередующимися (фосфониевыми и алкильными) заместителями на «нижнем» ободе молекулы. Строение и состав синтезированных соединений подтверждены методами спектроскопии ЯМР (^1H , ^{31}P), масс-спектрометрии (ESI-MS, MALDI), данными рентгеноструктурного и элементного анализов.

Введение

В последние десятилетия изучение калекс[4]аренов, в частности калекс[4]резорцинов, является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений супрамолекулярной химии благодаря легкости их синтеза, а также широким возможностям модификации с целью дизайна более сложных макроциклических структур. Немаловажной особенностью является и их способность образовывать системы типа «гость – хозяин». Наличие молекулярной полости, размер и свойства которой зависят от природы и расположения функциональных групп, введенных в калексареновую матрицу, определяет значительные перспективы использования функционализированных калексаренов в качестве лигандов, рецепторных систем, эффективных и селективных экстрагентов и т.д.

Особый интерес в этой области представляют калекс[4]резорцины, модифицированные фосфор-, азотсодержащими фрагментами.

Известно, что общим методом синтеза калекс[4]резорцинов является конденсация резорцина и его производных с некоторыми алифатическими и ароматическими альдегидами в кислых водно-спиртовых средах¹⁻³. Существующие же методы синтеза P,N-содержащих калекс[4]резорцинов сводятся, в основном, к модификации уже готовой калексареновой матрицы. Недостатками этих методов являются многостадийность процесса, их невысокая селективность и, как следствие, низкий общий выход целевого продукта.

Недавно нами был предложен новый подход к синтезу функционализированных производных калекс[4]резорцинов на основе конденсации различных фосфорсодержащих ацеталей, а также этоксивинилфосфонатов с резорцином и его производными в условиях кислотного катализа⁴⁻⁹. Было показано, что на синтетический результат этих реакций существенным образом влияют условия их проведения и строение используемых реагентов: варьирование этими параметрами позволяет получать не только фосфорилированные по «нижнему» ободу молекулы калекс[4]резорцины, а также

фосфорсодержащие соединения диарилметанового ряда¹⁰ и бициклические фосфонаты¹¹.

Результаты и обсуждение

В качестве объектов исследования нами были выбраны новые α -триамидофосфониевые ацетали **1a-g**, имеющими азотсодержащие линейные и циклические заместители при атоме фосфора, полученные алкилированием соответствующих триамидофосфитов диэтилацеталем бромацетальдегида. Геометрия соединений **1a**, **1в** и **1г** в кристаллах представлена на рис. 1.

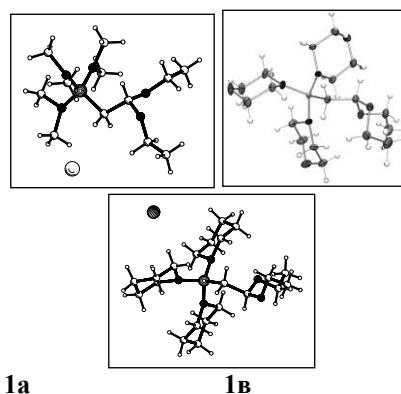
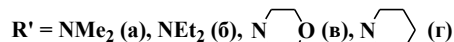
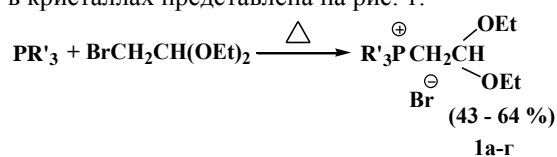
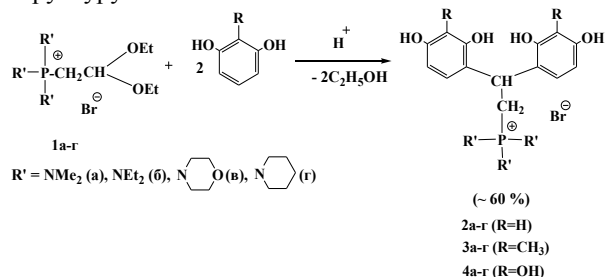


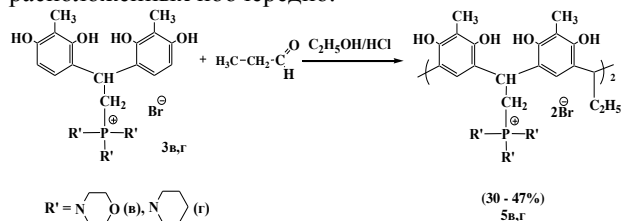
Рис. 1. Геометрия соединений **1a**, **1в** и **1г** в кристаллах

Конденсация ацеталей **1a-g** с резорцином и его производными в кислых водно-спиртовых средах при перемешивании в течение 4 ч ($t_6 \sim 80^\circ\text{C}$) в токе аргона привела к получению новых фосфониевых солей, содержащих диарилметановый фрагмент **2a-g**, **3a-g** и **4a-g**. Образование подобных димерных структур вместо ожидаемых калекс[4]резорцинов, вероятно, обусловлено стерическим фактором – наличием объемных заместителей при атоме фосфора, которые препятствуют дальнейшей

конденсации полученного продукта в циклическую структуру.



Линейные полифенолы **2а-г**, **3а-г**, **4а-г** благодаря легкости их синтеза, а также наличию функциональных заместителей, могут служить перспективными исходными реагентами для получения более сложных по строению структур, таких как фосфорсодержащие каликс[4]резорцины с чередующимися заместителями на «нижнем» ободе молекулы. Осуществимость этого предположения была нами показана на примере соединений **3в** и **3г**. Их конденсация с пропионовым альдегидом в спиртовой среде в присутствии концентрированной соляной кислоты при нагревании (60 °С) в течение 8 часов привела к образованию циклических полифенолов **5в** и **5г**, имеющих на «нижнем» ободе молекулы четыре заместителя двух видов, расположенных поочередно.



ВЫВОДЫ в результате проведенных исследований получены новые α-триамидофосфониевые ацетали и показано, что продуктами их конденсации с резорцином и его производными являются соединения диарилметанового ряда. Последние служат в свою очередь удобными прекурсорами для получения каликс[4]резорцинов, функционализированных по «нижнему» ободу молекулы фосфониевыми фрагментами.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ³¹P, ¹H регистрировали на приборе Bruker AVANCE-600 (рабочая частота 600 и 150 МГц, соответственно). Масс-спектры ESI (MeOH/NH₄OAc) и MALDI были получены на приборах Bruker® Esquire MS и MALDI-2 V-5.2.0 (1,8,9-тригидроксиантрацен), соответственно.

Синтез α-фосфониевых ацеталей 1а-г. Смесь триамидофосфита и диэтилацетата бромацетальдегида в мольном соотношении 1:3 нагревали при перемешивании в токе аргона (~ 80 °С, 4 ч). Реакционную смесь остудили, промыли диэтиловым эфиром и сушили в вакууме (40 °С, 0.04 Торр) до постоянной массы.

2,2-Диэтоксипропан-1-ил-трис(диметил-амино)фосфоний бромид 1а. Выход 58 % в виде белого

кристаллического гигроскопичного вещества. Т.пл. 97 °С. Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ, м.д.): 56.2. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.08 (т, 6H, -OCH₂CH₃, ³J_{HH} 6.97 Гц), 2.68 (д, 18H, -NCH₃, ³J_{PH} 10.27 Гц), 2.96 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 4.4 Гц, ²J_{PH} 14.67 Гц), 3.51 (м, 2H, -OCH₂, ³J_{HH} 6.97 Гц), 3.64 (м, 2H, -OCH₂, ³J_{HH} 6.97 Гц), 4.83 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 4.4 Гц, ³J_{PH} 15.77 Гц). Найдено, %: С 40.14; Н 8.75; Вр 22.34; N 11.68; P 8.69. C₁₂H₃₁BrN₃O₂P. Вычислено, %: С 40.00; Н 8.61; Вр 22.22; N 11.67; P 8.61. ESI-MS: 280.2 [M-Br]⁺ (вычисл. M = 360.0).

2,2-Диэтоксипропан-1-ил-трис(диэтил-амино)фосфоний бромид 1б. Выход 43 % в виде прозрачного светло-желтого масла. Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ, м.д.): 54.2. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 0.86 (м, 24H, -CH₃), 2.55 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 4.78 Гц, ²J_{PH} 14.69 Гц), 2.82 (м, 12H, -NCH₂), 3.25 (м, 2H, -OCH₂), 3.40 (м, 2H, -OCH₂), 4.57 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 4.78 Гц, ³J_{PH} 9.91 Гц). Найдено, %: С 48.69; Н 9.76; N 9.49; P 6.96; Вр 18.14. C₁₈H₄₃BrN₃O₂P. Вычислено, %: С 48.65; Н 9.68; N 9.46; P 6.98; Вр 18.02. ESI-MS: 364 [M-Br]⁺ (вычисл. M = 444.0).

2,2-Диэтоксипропан-1-ил-трисморфолинофосфоний бромид 1в. Выход 53 % в виде белого кристаллического вещества. Т.пл. 138-140 °С. Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ, м.д.): 50.5. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.25 (т, 6H, -CH₃, ³J_{HH} 6.99 Гц), 3.30 (дт, 12H, -NCH₂, ²J_{HH} 6.04 Гц, ³J_{PH} 9.44 Гц), 3.64 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 3.78 Гц, ²J_{PH} 13.69 Гц), 3.68 (м, 16H, -OCH₂), 5.03 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 3.78 Гц, ³J_{PH} 23.03 Гц). Найдено, %: С 44.53; Н 7.70; Вр 16.44; N 8.69; P 6.43. C₁₈H₃₇BrN₃O₃P. Вычислено, %: С 44.44; Н 7.61; Вр 16.46; N 8.64; P 6.38. ESI-MS: 406 [M-Br]⁺ (вычисл. M = 486.0).

2,2-Диэтоксипропан-1-ил-триспиперидинофосфоний бромид 1г. Выход 63.5 % в виде белого кристаллического вещества. Т.пл. 180-182 °С. Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ, м.д.): 48.8. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 1.24 (т, 6H, -CH₃, ³J_{HH} 6.99 Гц), 1.65 (уш.м. 18H, -CH₂), 3.04 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 4.44 Гц, ²J_{PH} 14.45 Гц), 3.15 (уш.м. 12H, -NCH₂), 3.66 (м, 2H, -OCH₂), 3.79 (м, 2H, -OCH₂), 4.97 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 4.44 Гц, ³J_{PH} 14.92 Гц). Найдено, %: С 52.76; Н 9.06; Вр 16.64; N 8.68; P 6.51. C₂₁H₄₃BrN₃O₂P. Вычислено, %: С 52.50; Н 8.96; Вр 16.67; N 8.75; P 6.46. ESI-MS: 400 [M-Br]⁺ (вычисл. M = 480.0).

Синтез линейных полифенолов 2а-г, 3а-г, 4а-г. К раствору резорцина (2-метилрезорцина или пирогаллола) в смеси воды, этанола, концентрированной соляной кислоты при перемешивании добавляли по каплям раствор α-фосфониевого ацетала **1а-г** в спирте в мольном соотношении 2:1. Реакционную смесь нагревали при перемешивании (5 ч, 60 °С). После отгонки растворителя сырой продукт дважды переосадили из этанола в диэтиловый эфир и сушили в вакууме (40 °С, 0.04 Торр) до постоянной массы.

2,2-Бис-(2,4-дигидрокси-фенил)этил-трис(диметиламино)фосфоний бромид 2а. Выход 64 % в виде порошка светло-желтого цвета. Т.пл. 203-205 °С (с разложением). Спектр ЯМР ³¹P (d₆-DMCO, δ, м.д.): 57.8. Спектр ЯМР ¹H (d₆-DMCO, δ, м.д.): 2.51 (д, 18H,

-NCH₃, ³J_{PH} 10.07 Гц), 3.05 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 7.06 Гц, ²J_{PH} 13.01 Гц), 4.69 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 7.06 Гц, ³J_{PH} 12.37 Гц), 6.18 (д, 2H, *орто*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.41 Гц), 6.33 (с, 2H, *орто*-CH_{аром}), 6.97 (д, 2H, *мета*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.41 Гц), 8.63 (уш.с, 4H, -OH). Найдено, %: С 49.11; Н 6.27; Вг 16.18; N 8.45; P 6.46. C₂₀H₃₁BrN₃O₄P. Вычислено, %: С 49.18; Н 6.35; Вг 16.39; N 8.61; P 6.35.

2,2-Бис-(2,4-дигидрокси-3-метилфенил)этил-трис(диметиламино)фосфоний бромид 3а. Выход 79 % в виде порошка белого цвета. Т.пл. 114–116 °С (с разложением). Спектр ЯМР ³¹P (d₆-DMCO, δ, м.д.): 57.9. Спектр ЯМР ¹H (d₆-DMCO, δ, м.д.): 1.99 (с, 6H, -CH₃), 2.51 (д, 18H, -NCH₃, ³J_{PH} 9.91 Гц), 3.11 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 6.83 Гц, ²J_{PH} 13.15 Гц), 4.86 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 6.83 Гц, ³J_{PH} 13.33 Гц), 6.38 (д, 2H, *орто*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.54 Гц), 6.93 (д, 2H, *мета*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.54 Гц), 8.61 (уш.с, 4H, -OH). Найдено, %: С 51.11; Н 6.87; Вг 15.89; N 8.15; P 5.84. C₂₂H₃₅BrN₃O₄P. Вычислено, %: С 51.16; Н 6.78; Вг 15.50; N 8.14; P 6.01. ESI-MS: 436 [M-Br]⁺ (вычисл. M = 516.0).

2,2-Бис-(2,3,4-тригидрокси-фенил)этил-трис(диметиламино)фосфоний бромид 4а. Выход 53 % в виде порошка белого цвета. Т.пл. 147-148 °С (с разложением). Спектр ЯМР ³¹P (d₆-DMCO, δ, м.д.): 57.5. Спектр ЯМР ¹H (d₆-DMCO, δ, м.д.): 2.53 (д, 18H, -NCH₃, ³J_{PH} 9.82 Гц), 3.03 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 6.98 Гц, ²J_{PH} 12.84 Гц), 4.77 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 6.98 Гц, ³J_{PH} 12.47 Гц), 6.26 (д, 2H, *орто*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.31 Гц), 6.50 (д, 2H, *мета*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.31 Гц), 8.49 (уш.с, 4H, -OH), 8.98 (уш.с, 2H, -OH). Найдено, %: С 46.16; Н 6.01; Вг 15.50; N 8.19; P 5.88. C₂₀H₃₁BrN₃O₆P. Вычислено, %: С 46.15; Н 5.96; Вг 15.38; N 8.08; P 5.96. ESI-MS: 440 [M-Br]⁺, 520 [M]. (вычисл. M = 520.0).

2,2-Бис-(2,4-дигидрокси-фенил)этил-трис(диэтиламино)фосфоний бромид 2б. Выход 61 % в виде порошка светло - желтого цвета. Т.пл. 196 °С (с разложением). Спектр ЯМР ³¹P (d₆-DMCO, δ, м.д.): 58.2. Спектр ЯМР ¹H (d₆-DMCO, δ, м.д.): 1.05 (т, 18H, -CH₃, ³J_{HH} 6.80 Гц), 2.96 (уш.м, 12H, -NCH₂), 3.10 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 5.86 Гц, ²J_{PH} 10.79 Гц), 4.68 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 5.86 Гц, ³J_{PH} 17.19 Гц), 6.18 (д, 2H, *орто*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.49 Гц), 6.29 (с, 2H, *орто*-CH_{аром}), 7.10 (д, 2H, *мета*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.49 Гц), 9.14 (с, 2H, -OH), 9.52 (с, 2H, -OH). Найдено, %: С 54.58; Н 7.65; Вг 14.02; N 7.32; P 5.44. C₂₆H₄₃BrN₃O₄P. Вычислено, %: С 54.55; Н 7.52; Вг 13.98; N 7.34; P 5.42. ESI-MS: 492 [M-Br]⁺. (вычисл. M = 572.0).

2,2-Бис-(2,4-дигидрокси-3-метилфенил)этил-трис(диэтиламино)фосфоний бромид 3б. Выход 69 % в виде порошка светло-желтого цвета. Т.пл. 203-205 °С (с разложением). Спектр ЯМР ³¹P (d₆-DMCO, δ, м.д.): 58.6. Спектр ЯМР ¹H (d₆-DMCO, δ, м.д.): 1.01 (т, 18H, -CH₃, ³J_{HH} 6.98 Гц), 1.97 (с, 6H, -CH₃), 2.93 (уш.м, 12H, -NCH₂), 3.16 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 5.40 Гц, ²J_{PH} 13.80 Гц), 4.76 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 5.40 Гц, ³J_{PH} 19.04 Гц), 6.39 (д, 2H, *орто*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.24 Гц), 7.11 (д, 2H, *мета*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.24 Гц), 8.65 (с, 4H, -OH). Найдено, %: С 55.86; Н 7.89; Вг 13.10; N 6.96; P 5.21. C₂₈H₄₇BrN₃O₄P. Вычислено, %: С 56.00; Н 7.83; Вг

13.33; N 7.00; P 5.17. ESI-MS: 520 [M-Br]⁺. (вычисл. M = 600.0).

2,2-Бис-(2,3,4-тригидрокси-фенил)этил-трис(диэтиламино)фосфоний бромид 4б. Выход 65 % в виде порошка светло-желтого цвета. Т.пл. 178-180 °С (с разложением). Спектр ЯМР ³¹P (d₆-DMCO, δ, м.д.): 58.0. Спектр ЯМР ¹H (d₆-DMCO, δ, м.д.): 0.99 (т, 18H, -CH₃, ³J_{HH} 6.90 Гц), 2.93 (уш.м, 12H, -NCH₂), 3.07 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 6.98 Гц, ²J_{PH} 10.79 Гц), 4.72 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 6.98 Гц, ³J_{PH} 17.13 Гц), 6.26 (д, 2H, *орто*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.56 Гц), 6.64 (д, 2H, *мета*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.56 Гц), 8.30 (с, 2H, -OH), 8.48 (с, 2H, -OH), 8.94 (с, 2H, -OH). Найдено, %: С 51.58; Н 6.98; Вг 13.12; N 6.86; P 5.18. C₂₆H₄₃BrN₃O₄P. Вычислено, %: С 51.66; Н 7.12; Вг 13.25; N 6.95; P 5.13. ESI-MS: 524 [M-Br]⁺. (вычисл. M = 604.0).

2,2-Бис-(2,4-дигидрокси-фенил)этил-трисморфолинофосфоний бромид 2в. Выход 52 % в виде порошка светло-желтого цвета. Т.пл. 197-199 °С (с разложением). Спектр ЯМР ³¹P (d₆-DMCO, δ, м.д.): 50.9. Спектр ЯМР ¹H (d₆-DMCO, δ, м.д.): 3.08 (уш.м., 12H, -NCH₂), 3.16 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 6.60 Гц, ²J_{PH} 13.01 Гц), 3.79 (уш.м, 12H, -OCH₂), 4.77 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 6.60 Гц, ³J_{PH} 14.73 Гц), 6.21 (д, 2H, *орто*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.50 Гц), 6.34 (с, 2H, *орто*-CH_{аром}), 7.05 (д, 2H, *мета*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.50 Гц), 9.22 (уш.с, 4H, -OH). Найдено, %: С 50.83; Н 5.96; Вг 13.10; N 6.96; P 5.07. C₂₆H₃₇BrN₃O₇P. Вычислено, %: С 50.81; Н 6.03; Вг 13.03; N 6.84; P 5.05. ESI-MS: 534 [M-Br]⁺. (вычисл. M = 614.0).

2,2-Бис-(2,4-дигидрокси-3-метилфенил)этил-трисморфолинофосфоний бромид 3в. Выход 63 % в виде порошка. Т.пл. 254-255 °С (с разложением). Спектр ЯМР ³¹P (d₆-DMCO, δ, м.д.): 50.6. Спектр ЯМР ¹H (d₆-DMCO, δ, м.д.): 1.99 (с, 6H, -CH₃), 3.01 (уш.м, 12H, -NCH₂), 3.12 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 6.80 Гц, ²J_{PH} 13.22 Гц), 3.54 (уш.м, 12H, -OCH₂), 4.90 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 6.80 Гц, ³J_{PH} 14.35 Гц), 6.37 (д, 2H, *орто*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.50 Гц), 6.97 (д, 2H, *мета*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.50 Гц), 8.55 (с, 2H, -OH), 9.16 (с, 2H, -OH). Найдено, %: С 52.50; Н 6.55; Вг 12.59; N 6.46; P 4.73. C₂₈H₄₁BrN₃O₇P. Вычислено, %: С 52.34; Н 6.39; Вг 12.46; N 6.54; P 4.83. ESI-MS: 562 [M-Br]⁺. (вычисл. M = 642.0).

2,2-Бис-(2,3,4-тригидрокси-фенил)этил-трисморфолинофосфоний бромид 4в. Выход 47 % в виде порошка белого цвета. Т.пл. 225-227 °С (с разложением). Спектр ЯМР ³¹P (d₆-DMCO, δ, м.д.): 50.8. Спектр ЯМР ¹H (d₆-DMCO, δ, м.д.): 3.01 (уш.м, 12H, -NCH₂), 3.09 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 6.80 Гц, ²J_{PH} 13.12 Гц), 3.32 (уш.м, 12H, -OCH₂), 4.81 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 6.80 Гц, ³J_{PH} 13.97 Гц), 6.27 (д, 2H, *орто*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.50 Гц), 6.55 (д, 2H, *мета*-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.50 Гц), 8.35 (с, 2H, -OH), 8.47 (с, 2H, -OH), 8.98 (с, 2H, -OH). Найдено, %: С 48.61; Н 6.01; Вг 12.57; N 6.56; P 4.76. C₂₆H₃₇BrN₃O₉P. Вычислено, %: С 48.30; Н 5.73; Вг 12.38; N 6.50; P 4.80. ESI-MS: 562 [M-Br]⁺. (вычисл. M = 646.0).

2,2-Бис-(2,4-дигидрокси-фенил)этил-трисперидинофосфоний бромид 2г. Выход 48 % в виде порошка белого цвета. Т.пл. 257-258 °С (с разложением). Спектр ЯМР ³¹P (d₆-DMCO, δ, м.д.): 51.8. Спектр ЯМР ¹H (d₆-DMCO, δ, м.д.): 1.45 (уш.м.,

18H, -CH₂), 2.90 (уш.м., 12H, -NCH₂), 3.05 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 6.49 Гц, ²J_{PH} 12.98 Гц), 4.68 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 6.49 Гц, ³J_{PH} 14.00 Гц), 6.19 (д, 2H, орто-CH_{аром}, ³J_{HH} 6.15 Гц), 6.31 (с, 2H, орто-CH_{аром}), 7.01 (д, 2H, мета-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.54 Гц), 9.11 (с, 2H, -OH), 9.49 (с, 2H, -OH). Найдено, %: С 57.51; Н 7.01; Вг 13.22; N 6.96; P 5.15. C₂₉H₄₃BrN₃O₄P. Вычислено, %: С 57.24; Н 7.07; Вг 13.16; N 6.91; P 5.10. ESI-MS: 528 [M-Br]⁺, 608 [M]. (вычисл. M = 608.0).

2,2-Бис-(2,4-дигидроксифенил)-3-метилфенилэтил-триспиридинофосфоний бромид 3г. Выход 55 % в виде белого порошка. Т.пл. 188-190 °С (с разложением). Спектр ЯМР ³¹P (d₆-DMCO, δ, м.д.): 51.0. Спектр ЯМР ¹H (d₆-DMCO, δ, м.д.): 1.45 (уш.м, 18H, -CH₂), 1.99 (с, 6H, -CH₃), 2.88 (уш.м, 12H, -NCH₂), 3.11 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 6.15 Гц, ²J_{PH} 13.67 Гц), 4.78 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 6.15 Гц, ³J_{PH} 15.03 Гц), 6.37 (д, 2H, орто-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.55 Гц), 6.98 (д, 2H, мета-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.55 Гц), 8.54 (с, 2H, -OH), 9.09 (с, 2H, -OH). Найдено, %: С 58.58; Н 7.45; Вг 12.32; N 6.58; P 4.95. C₃₁H₄₇BrN₃O₄P. Вычислено, %: С 58.49; Н 7.39; Вг 12.58; N 6.60; P 4.87. ESI-MS: 556 [M-Br]⁺, 636 [M]. (вычисл. M = 636.0).

2,2-Бис-(2,3,4-тригидроксифе-нил)этил-триспиридинофосфоний бромид 4г. Выход 62 % в виде белого порошка. Т.пл. 186-188 °С (с разложением). Спектр ЯМР ³¹P (d₆-DMCO, δ, м.д.): 51.7. Спектр ЯМР ¹H (d₆-DMCO, δ, м.д.): 1.49 (уш.м, 18H, -CH₂), 2.91 (уш.м, 12H, -NCH₂), 3.03 (дд, 2H, -PCH₂, ³J_{HH} 6.66 Гц, ²J_{PH} 13.17 Гц), 4.74 (дт, 1H, -CH-, ³J_{HH} 6.66 Гц, ³J_{PH} 13.64 Гц), 6.26 (д, 2H, орто-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.54 Гц), 6.54 (д, 2H, мета-CH_{аром}, ³J_{HH} 8.54 Гц), 8.37 (с, 2H, -OH), 8.47 (с, 2H, -OH), 8.94 (с, 2H, -OH). Найдено, %: С 54.46; Н 6.53; Вг 12.45; N 6.59; P 4.54. C₂₉H₄₃BrN₃O₆P. Вычислено, %: С 54.38; Н 6.72; Вг 12.50; N 6.56; P 4.84. ESI-MS: 560 [M-Br]⁺, 640 [M]. (вычисл. M = 640.0).

Синтез каликс[4]резорцинов с чередующимися заместителями на «нижнем» ободе молекулы. К суспензии соединения **3** в смеси этанол – концентрированная соляная кислота по каплям добавляли пропионовый альдегид. Реакционную смесь нагревали при перемешивании (6 ч, 60 °С). После отгонки растворителя сырой продукт дважды переосадили из этанола в диэтиловый эфир и сушили в вакууме (40 °С, 0.04 Торр) до постоянной массы.

Каликс[4]резорцин 5в. Выход 47 % в виде порошка желто-коричневого цвета. Спектр ЯМР ³¹P (d₆-DMCO, δ, м.д.): 51.0. Найдено, %: С 53.21; Н 6.58;

Вг 11.78; N 6.29; P 4.18. C₆₂H₉₀Br₂N₆O₁₄P₂. Вычислено, %: С 54.55; Н 6.60; Вг 11.73; N 6.16; P 4.55. MALDI-MS: 1204 [M-2Br]²⁺ (вычисл. M = 1364.0).

Каликс[4]резорцин 5г. Выход 30 % в виде порошка светло-желтого цвета. Спектр ЯМР ³¹P (d₆-DMCO, δ, м.д.): 53.0. Найдено, %: С 60.21; Н 7.75; Вг 14.82; N 6.20; P 4.26. C₆₈H₁₀₂Br₂N₆O₈P₂. Вычислено, %: С 60.40; Н 7.60; Вг 11.80; N 6.20; P 4.60. MALDI-MS: 1191.8 [M-2Br]²⁺ (вычисл. M = 1352.0).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-03-00512).

Библиографический список

- 1 Антипин И.С., Казакова Э.Х., Хабихер В.Д., Коновалов А.И. // *Успехи химии*. **1998**. Т. 65. С. 995.
- 2 Джайн В.К., Канайя П.Х. // *Успехи химии*. **2011**. Т. 80. С. 77
- 3 Hogberg A.G.S. // *Journal American Chemical Society*. **1980**. V. 102. P. 6046.
- 4 Попова Е.В., Володина Ю.М., Газизов А.С., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Хабихер В.Д., Коновалов А.И. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. **2003**. № 10. С. 2168.
- 5 Burilov A.R., Volodina Y.M., Gazizov A.S., Knyazeva I.R., Pudovik M.A., Nabicher W.D., Baier I., Kononov A.I. // *Chemische Listy*. **2004**. V. 98. P. 94.
- 6 Бурилов А.Р., Володина Ю.М., Князева И.Р., Пудовик М.А., Хабихер В.Д., Коновалов А.И. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. **2004**. № 11. С. 2544.
- 7 Бурилов А.Р., Володина Ю.М., Попова Е.В., Газизов А.С., Князева И.Р., Пудовик М.А., Хабихер В.Д., Коновалов А.И. // *Журнал Органической химии*. **2006**. Т. 76. – Вып. 3. С. 433.
- 8 Бурилов А.Р., Князева И.Р., Пудовик М.А., Сякаев В.В., Латыпов Ш.К., Байер И., Хабихер В.Д., Коновалов А.И. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. **2007**. № 2. С.352.
- 9 Бурилов А.Р., Князева И.Р., Садыкова Ю.М., Пудовик М.А., Байер И., Хабихер В.Д., Коновалов А.И. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. **2007**. № 6. С. 1102.
- 10 Князева И.Р., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. В печати.
- 11 Sadykova Yu.M., Knyazeva I.R., Burilov A.R., Pudovik M.A., Dobrynin A.B., Litvinov I.A., Sinyashin O.G. // *Heteroatom chemistry*. **2011**. V. 22, Issue 1. P. 1.