

В. А. Мамедов^{1*}, А. Т. Губайдуллин¹, Е. А. Хафизова¹,
А. И. Самигуллина¹, И. Бауер², В. Д. Хабихер²

МАКРОЦИКЛЫ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

11*. КАЛИКСАРЕНОПОДОБНЫЕ МАКРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ *m*-БИС(ИМИДАЗО[1,5-*a*]ХИНОКСАЛИН-4(5*H*)-ОН-1-ИЛ)БЕНЗОЛА ДЛЯ ИНКАПСУЛЯЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ГОСТЕВЫХ МОЛЕКУЛ

Взаимодействие *m*-бис(3-фенилимидазо[1,5-*a*]хиноксалин-4(5*H*)-он-1-ил)бензола и 3,3'-дибромметил-4-метоксибензофенона в ДМСО или ДМФА в присутствии соответственно *t*-BuOK или K₂CO₃ протекает с образованием гетероциклофанов в результате *N,N'*-алкилирования по схемам [1+1] и [2+2] с общим выходом до 86%, при этом основной продукт, соответствующий [1+1]-*N,N'*-алкилированию, образуется с выходом 57%. Методом РСА установлено, что кристаллическая структура этого продукта представлена двумя независимыми молекулами, являющимися диастереомерами, причём их макрогетероциклический остов связан энантиомерным отношением с точностью до положения метоксигруппы в фенильном фрагменте.

Ключевые слова: *m*-бис(3-фенилимидазо[1,5-*a*]хиноксалин-4(5*H*)-он-1-ил)бензол, 3,3'-дибромметил-4-метоксибензофенон, алкилирование, инкапсуляция, макроциклизация, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия ЯМР.

В качестве структурного фрагмента в синтезе сферандов [2, 3], полу-сферандов [2, 4], каликс-сферандов [2, 3] и многих других соединений [2–4], представляющих интерес в супрамолекулярной химии, используются различные гетероаналоги теранизила (**1**) – производные бензола **2**, которые содержат два гетероциклических кольца в положениях 1 и 3 [5–7] (рис. 1).

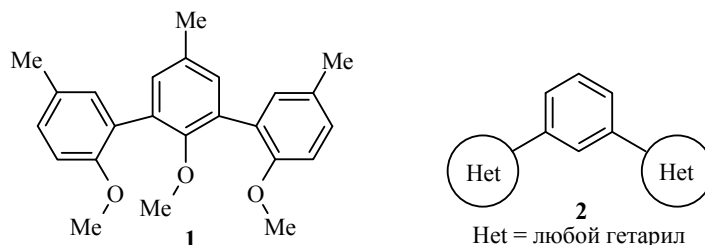
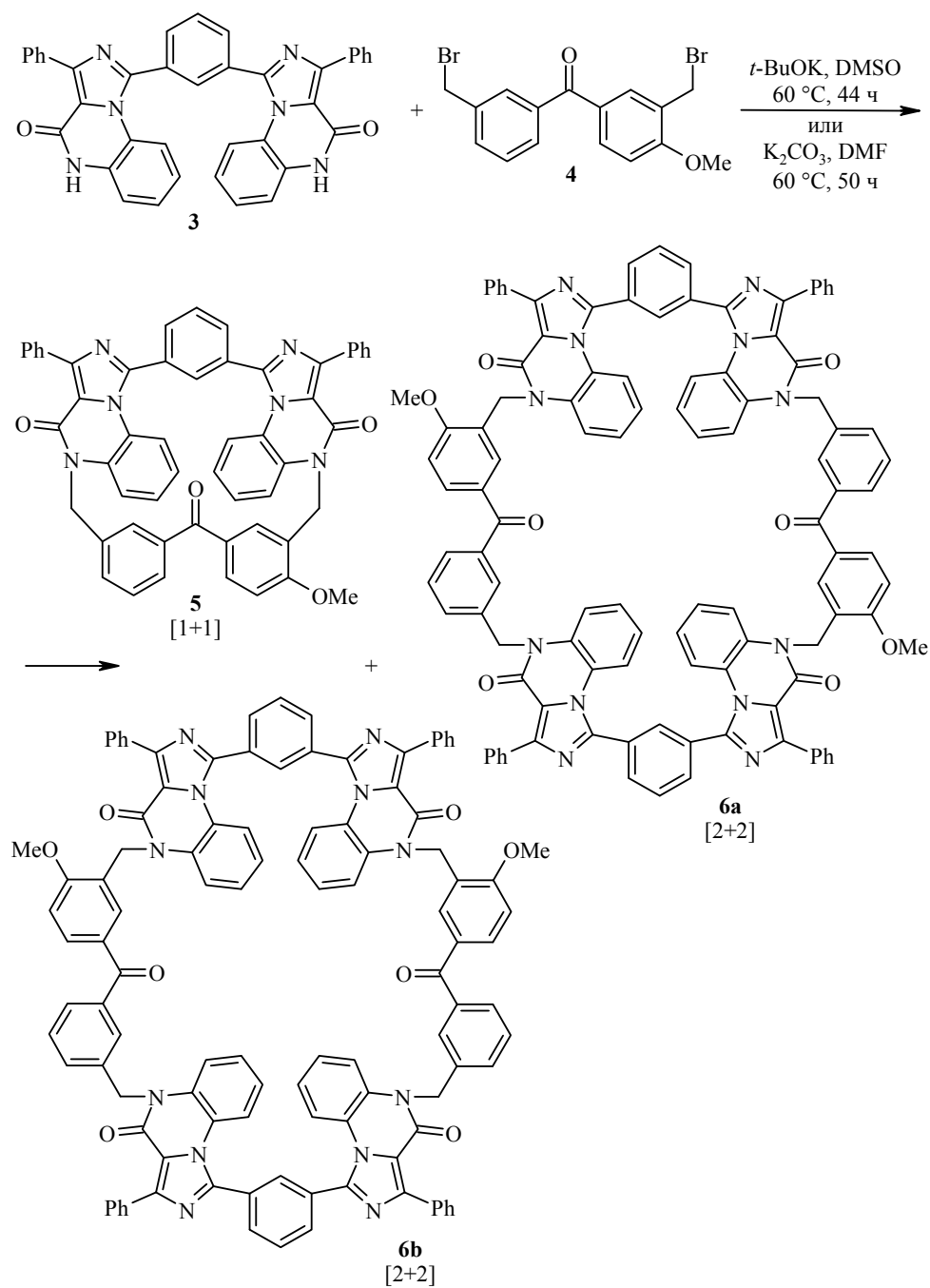


Рис. 1. Теранизил (**1**) и его гетероаналоги

Наличие в *meta*-положениях бензольного кольца жёстко ориентированных [8] гетероциклических фрагментов с различными по своей природе гетероатомами придаёт этим системам особые свойства в процессах комплексообразования. Если экстраполировать концепцию концевых групп, предложенную Фэгтли [9, 10] для подандов, то получится, что наличие ароматических заместителей, несущих донорные центры в положениях 1 и 3 бензольного кольца, значительно облегчает комплексообразование. Донорные центры жёстких концевых групп при комплексообразовании будут фиксировать катион металла. Затем вся молекула лиганда может принять конформацию, обеспечивающую координацию донорных центров, включённых в бензольные кольца.

* Сообщение 10 см. [1].

В продолжение наших работ [1, 11–16] по разработке методов синтеза макроциклических соединений с хиноксалиновыми структурными блоками здесь мы показываем возможность конструирования макроциклических систем на основе "клевшевидного" соединения – *m*-бис(3-фенилимидазо[1,5-*a*]хиноксалин-4(5*H*)-он-1-ил)бензола (**3**) [12, 17], полученного взаимодействием *m*-бис(аминометил)бензола с бензоилхиноксалин-2(1*H*)-оном по ранее разработанному нами новому методу имидзоаннелирования хиноксалин-2(1*H*)-онов [12, 17, 18].



Наличие карбамоильных групп в хиноксалин-2(1*H*)-оновых фрагментах в соединении **3** предполагает протекание сшивки с участием атомов азота или кислорода с образованием *N,N*-, *N,O*- и *O,O'*-алкилированных продуктов в зависимости от длины и характера спейсера, а также условий проведения эксперимента.

Реакция *m*-бис(3-фенилимидазо[1,5-*a*]хиноксалин-4(5*H*)-он-1-ил)бензола (**3**) и дибромида **4** [19] в присутствии *трет*-бутилата калия в ДМСО или K_2CO_3 в ДМФА протекает с образованием продуктов **5** и **6a,b**, состоящих из структурных фрагментов полусферандов [4, 5] и каликсаренов [20], в результате *N,N*-алкилирования по схеме [1+1] и [2+2].

При этом образуется смесь изомеров в различных соотношениях, зависящих от применяемого основания. Масс-спектрометрией с матричной лазерно-десорбционной ионизацией (MALDI) обнаружено семь изомеров с общим выходом до 86%, причём основной продукт по данным ВЭЖХ, соответствующий [1+1]-*N,N*-алкилированию (соединение **5**), выделен с выходом 57%. Выходы двух других продуктов, образующихся, по-видимому, в результате *N,O*- и *O,O'*-алкилирования по схеме [1+1], составляют 4 и 2%, а выходы четырёх продуктов, образующихся по схеме [2+2], составляют 2, 2, 8 и 3%. Из всех возможных продуктов на схеме приведены структура выделенного и охарактеризованного макроцикла **5** и структуры продуктов, образующихся по схеме [2+2] в результате *N,N*-алкилирования, так как продукты *N,O*- и *O,O'*-алкилирования хиноксалинонов являются малоустойчивыми и трудно-выделяемыми [11], в отличие от продуктов *N,N*-алкилирования [14, 15]. Продукт **5** был выделен методом колоночной хроматографии, его структура была установлена спектральными данными, в том числе комплексом методов спектроскопии ЯМР (1H , ^{13}C , 2D) и рентгеноструктурным анализом (рис. 2). Соединения **6a,b** выделены в виде смеси, разделить которую на индивидуальные изомеры не удалось.

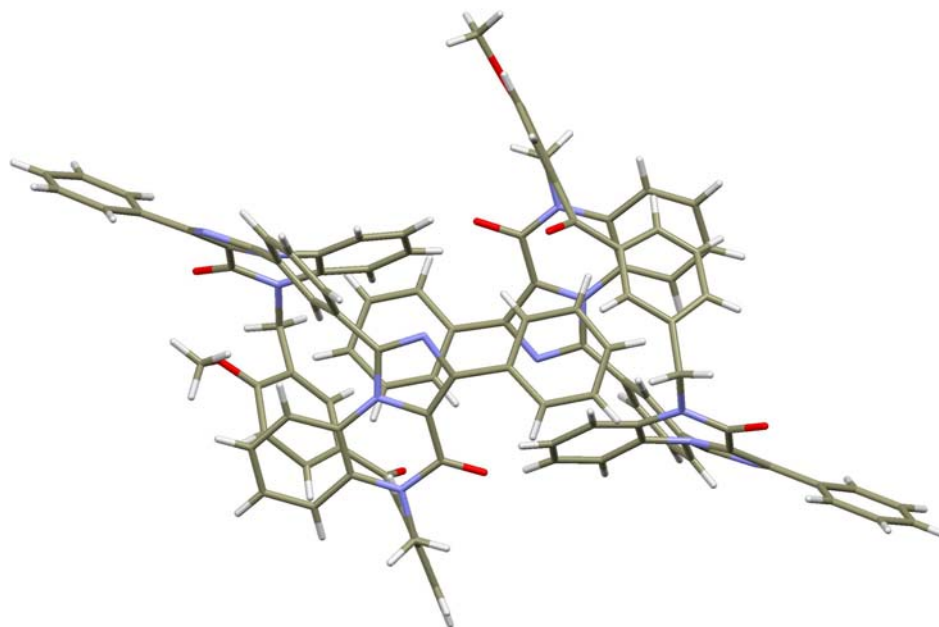


Рис. 2. Геометрия двух независимых молекул соединения **5** в кристалле (сольватные молекулы не показаны)

Согласно данным рентгеноструктурного анализа соединение **5** кристаллизуется с сольватными молекулами растворителя (ДМФА) в соотношении 2:3. Структура соединения **5** была расшифрована и уточнена в триклинной сингонии и пространственной группе *P1*. Попытки расшифровать структуру в центросимметричной группе не привели к успеху, хотя беглый взгляд на упаковку двух независимых молекул макроцикла в элементарной ячейке (рис. 2) невольно выделяет центросимметричность их взаимного расположения. Единственным нарушением центросимметричности является расположение метоксигрупп в фенильных заместителях бензофенонового фрагмента, как показывает проведённый анализ.

Благодаря различному расположению метоксигрупп в макроциклах две независимые молекулы соединения **5** являются пространственными изомерами (рис. 3), однако макрогетероциклический остов этих молекул связан энантиомерным отношением (с точностью до положения метоксигруппы в фенильном фрагменте молекул).

Об этом свидетельствует практически полное совпадение макрогетероциклических остовов независимых молекул А и В, причём важно, что при совмещении молекул конформация молекулы А была инвертирована (рис. 4). Отличительной особенностью молекул является положение метоксигруппы

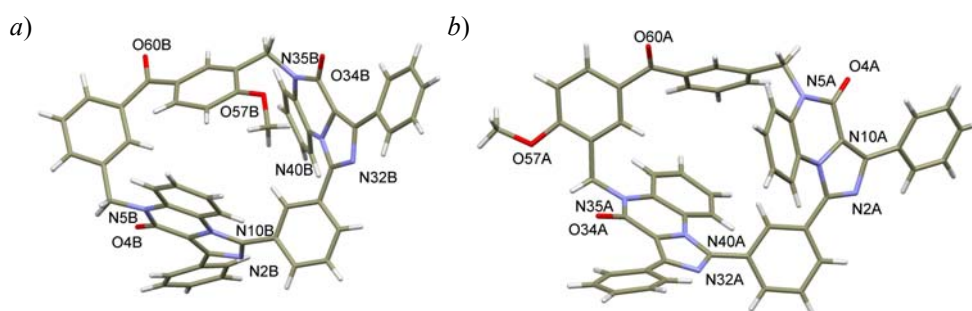


Рис. 3. Геометрия молекул а) А и б) В в кристалле соединения **5** (сольватные молекулы не показаны)

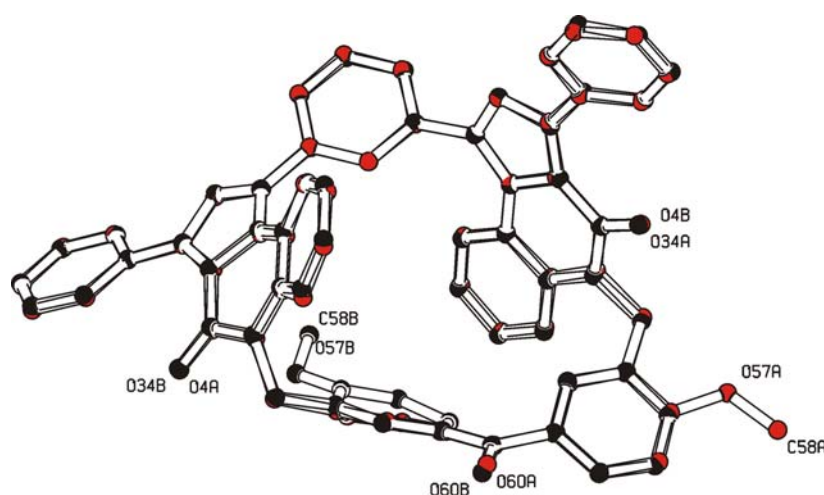


Рис. 4. Условное наложение инвертированной молекулы А соединения **5** (красный цвет) на молекулу В (черный цвет). Атомы водорода и сольватные молекулы не показаны

в бензофрагментах макроциклов и небольшое смещение в положении одного из бензофрагментов. Отметим также весьма существенное нарушение плоскостности одного из трициклических фрагментов макроцикла (рис. 3), что может быть следствием напряжённостей, возникающих в макроцикле при его замыкании.

Подобно каликсарену в макрогетероцикле **5** имеется две неэквивалентные псевдополости, поскольку двугранные углы между среднеквадратичными плоскостями двух трициклических систем равны 50° . Таким образом, угол раскрытия полости (конуса) несколько шире с одной из сторон. Интересно, что, несмотря на практически идентичную конформацию макрогетероциклов двух независимых молекул, их различие с точки зрения возможности включения гостевой молекулы в полость определяется положением метоксигруппы бензофрагмента относительно полости. Так, для молекулы **A** характерно расположение метоксигруппы, направленной в сторону от центра молекулы и полости (рис. 4), в то время как в молекуле **B** метоксигруппа развёрнута внутрь полости и в определённой степени выполняет роль "крышки", препятствуя включению гостевой молекулы в полость макроцикла с этой его стороны. В кристалле две диастереомерные формы макроцикла располагаются по типу "голова к голове", полностью изолируя в образующейся полости (капсуле) сольватную молекулу ДМФА (рис. 5).

При этом связывание капсул между собой осуществляется за счёт включения метоксигруппы одной из молекул во внешнюю псевдополость второй молекулы, поскольку вторая метоксигруппа не препятствует подобному расположению молекул (рис. 6). По рисункам видно, что потенциальный объём этой псевдополости гораздо больше объёма полости внутри капсулы и способен включить даже несколько сольватных молекул. Основным препятствием этому является расположение метоксигруппы одной из молекул, поэтому две другие сольватные молекулы ДМФА оказываются только на краях данных псевдополостей.

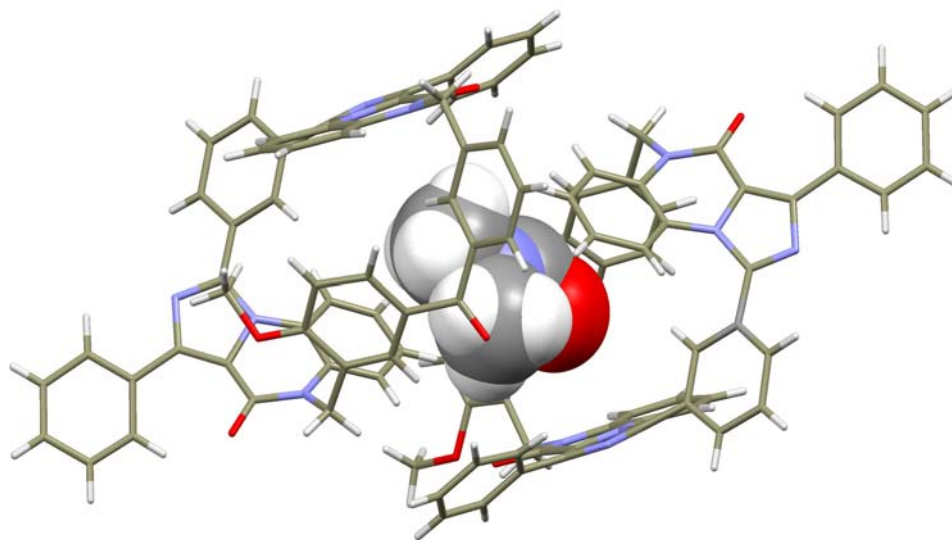


Рис. 5. Капсулирование сольватной молекулы ДМФА двумя молекулами макроцикла **5**. Молекула ДМФА показана в виде вандерваальсовых сфер, макроциклы – в стержневом представлении, две другие сольватные молекулы ДМФА не показаны

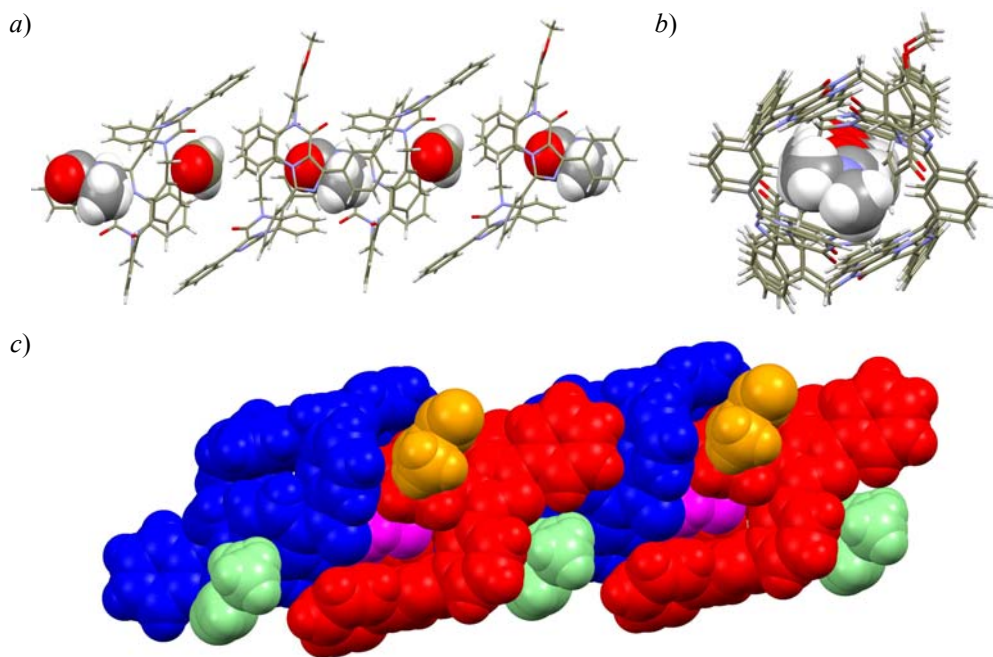


Рис. 6. Образование цепочки за счёт связывания "капсул" с сольватной молекулой ДМФА между собой путём включения метоксигруппы в псевдополость соседней молекулы макроцикла 5. *a*) Вид примерно вдоль оси $0a$, *b*) вид вдоль направления $(0\ 1\ 1)$ (молекулы ДМФА и одна из метоксигрупп показаны в виде вандерваальсовых сфер, макроциклы – в стержневом представлении, две другие сольватные молекулы не показаны), *c*) вид примерно вдоль оси $0b$ (две независимые молекулы макроцикла и три молекулы ДМФА изображены разными цветами в виде вандерваальсовых сфер)

В результате капсулирования молекулы ДМФА в кристалле формируются бесконечные колонны, располагающиеся в кристаллографическом направлении $(0\ 1\ 1)$ и состоящие из связанных между собой межмолекулярными взаимодействиями $C-H\cdots O$ и $C-H\cdots \pi$ типов бимолекулярных капсул. При этом атомы водорода H(7В) и H(37А) бензофрагментов молекул А и В участвуют в парных взаимодействиях $C-H\cdots O$ с атомами кислорода O(4А) и O(34В) карбонильных групп (расстояния $H\cdots O$ в диапазоне значений 2.70–2.79 Å) и одновременно в контактах $C-H\cdots \pi$ с электронными системами фенильных заместителей тех же молекул (расстояния до плоскости ароматической системы 2.85–2.88 Å) [21, 22]. В целом кристаллическая упаковка представляет собой параллельную укладку по гексагональному типу подобных колоннообразных супрамолекулярных структур, при этом достигается достаточно плотная упаковка в кристалле (рассчитанный коэффициент упаковки равен 68.4%).

Таким образом, исследованные макрогетероциклы на основе *m*-бис-(имидазо[1,5-*a*]хиноксалин-4(5*H*)-он-1-ил)бензола в структурном отношении представляют собой пространственно предорганизованные молекулярные системы, обладающие внутренними полостями и способные к включению в данные полости малых органических молекул вплоть до полной их инкапсуляции и изоляции от внешней среды. Расчёты показывают, что полость, располагающаяся между двумя макрогетероциклическими системами, имеет свободный объём около $200\ \text{Å}^3$, позволяющий поместить в неё несколько молекул воды (примерный объём одной молекулы $40\ \text{Å}^3$), или

молекулу бензола, или подобные им малые молекулы. Путём изменения положения и природы заместителя в бензофеноновом фрагменте можно изменять в широких пределах характер связывания гостевых молекул, что, в свою очередь, открывает возможности получения макроциклов с заданными свойствами для различных областей применения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектр зарегистрирован на фурье-спектрометре Bruker Vector-22 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт – сигнал остаточного протона растворителя (7.26 м. д. для ядер ^1H , 77.2 м. д. для ядер ^{13}C). Масс-спектры с матричной лазерно-десорбционной ионизацией (MALDI) записаны на масс-спектрометре MALDI TOF Kratos Kompact MALDI II (Shimadzu Group) (матрица – нитроанилин). Масс-спектры с ионизацией электрораспылением (ESI) записаны на масс-спектрометре Esquire-LC 00084 (Bruker Daltonik GmbH). Элементный анализ выполнен на анализаторе CHN-3. Температуры плавления определены на столике Voetius. Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинах Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck), элюент CHCl_3 –EtOAc, 2:1. Для колоночной хроматографии использован Silica gel 60 (0.015–0.040 мм, Merck), элюент CHCl_3 –EtOAc, 4:1.

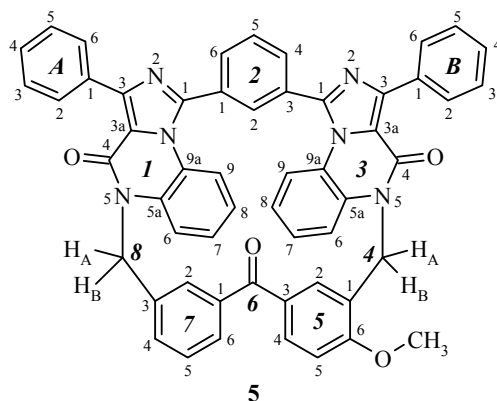
Все растворители перед использованием осушали по известным методикам [23]. Реакции проводили в атмосфере аргона. Названия гетероциклофанов **5**, **6a**, **b** даны по фановой номенклатуре IUPAC [24, 25].

Взаимодействие *m*-бис(3-фенилимидазо[1,5-*a*]хиноксалин-4(5*H*)-он-1-ил)-бензола (3) с [3-(бромметил)фенил][3-(бромметил)-4-метоксифенил]кетон (4). А. В колбу при постоянном токе аргона помещают 101 мг (0.17 ммоль) соединения **3**, растворяют его в 250 мл ДМСО и при перемешивании добавляют 68 мг (0.17 ммоль) кетона **4**. Раствор нагревают до 60 °С и добавляют 38 мг (0.34 ммоль) *t*-BuOK. Систему изолируют от доступа воздуха. Продолжительность реакции 44 ч. Затем растворитель упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 10% водным раствором HCl. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Б. К раствору 101 мг (0.17 ммоль) соединения **3** в 250 мл ДМФА присыпают 331 мг (2.40 ммоль) безводного порошкообразного K_2CO_3 и перемешивают в течение 5–10 мин. Затем в суспензию добавляют 68 мг (0.17 ммоль) соединения **4** и нагревают до 60 °С. Продолжительность реакции 50 ч. Растворитель упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 10% водным раствором NaHCO_3 . Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Выход смеси 122 мг (86%, метод А), 115 мг (81%, метод Б), белый порошок, т. пл. 190–195 °С.

Из полученной смеси колоночной хроматографией выделяют **1³,3³-дифенил-1⁴,3⁴-диоксо-5⁶-метокси-1,3(1,5)-диимидазо[1,5-*a*]хиноксалина-2,5,7(1,3)-трибензена-циклооктафан-6-он (5)**. Выход 80 мг (57%, из смеси, полученной по методу Б), белый порошок, т. пл. 133–135 °С, R_f 0.72. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1658, 1599, 1485, 1442, 1391, 1297, 1256, 1170, 1111, 1022, 960, 808, 782, 747, 713, 692, 668, 618. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.90 (3H, с, OCH_3); 4.71 (1H, д, $J = 15.5$, CH_B (8)); 4.72 (1H, д, $J = 17.3$, CH_B (4)); 6.35 (1H, д, $J = 17.3$, CH_A (4)); 6.42 (1H, д, $J = 15.5$, CH_A (8)); 6.83–6.89 (3H, м, H Ar); 7.08 (1H, д, д, $J = 7.6$, $J = 7.9$, H-5 (7)); 7.17–7.30 (9H, м, H Ar); 7.37–7.46 (6H, м, H Ar); 7.51 (2H, д, д, $J = 7.6$, $J = 7.3$, H-3,5 Ph(A)); 7.60 (1H, д, д, $J = 8.5$, $J = 2.2$, H-4 (5)); 7.91 (1H, д, д, $J = 7.5$, $J = 7.9$, H-5 (2)); 8.13 (2H, д, $J = 7.3$, H-2,6 Ph(B)); 8.19 (1H, д, $J = 7.9$, H-6 (2)); 8.24–8.26 (3H, м, H-4 (2), H-2,6 Ph(A)). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 39.1 (CH_2 (4)); 43.6 (CH_2 (8)); 55.7 (OCH_3); 109.8 (C-5 (5)); 116.8 (C-6 (3)); 117.6 (C-6 (1)); 118.8 (C-9 (3)); 119.0 (C-3a (3)); 119.2 (C-9 (1)); 121.2 (C-3a (1)); 122.7 (C-8,9a (3)); 123.3 (C-8,9a (1)); 123.8 (C-1 (5)); 127.3 (C-7 (3)); 127.4 (C-7 (1)); 127.9 (C-3,5 Ph(B)); 128.1 (C-3,5 Ph(A)); 128.2 (C-2 (7)); 128.5 (C-4 Ph(B)); 128.7 (C-4 Ph(A)); 129.0 (C-2 (2)); 129.2 (C-6 (7)); 129.4 (C-5a (1), C-2 (5)); 129.7 (C-2,6 Ph(A)); 129.9 (C-2,6 Ph(B));



5

130.0 (C-3 (5)); 130.7 (C-5a (3)); 131.3 (C-6 (2)); 131.4 (C-4 (5)); 131.5 (C-3,4,5 (2), C-4 (7)); 133.1 (C-*i* Ph(B)); 133.6 (C-*i* Ph(A)); 137.0 (C-1 (2)); 137.8 (C-1,5 (7)); 143.7 (C-1 (3)); 144.1 (C-1 (I), C-3 (7)); 146.8 (C-3 (3)); 147.3 (C-3 (I)); 156.1 (C-4 (3)); 156.6 (C-4 (I)); 160.5 (C-6 (5)); 194.5 (CO (6)). Масс-спектр (ESI), m/z : 833 [M+H]⁺. Масс-спектр (MALDI), m/z : 833 [M+H]⁺. Найдено, %: C 77.99; H 4.32; N 10.15. C₅₄H₃₆N₆O₄. Вычислено, %: C 77.87; H 4.36; N 10.09.

1³,3³,9³,11³-Тетрафенил-1⁴,3⁴,9⁴,11⁴-тетраоксо-5⁶,15⁴-диметокси-1,3,11(1,5),9(5,1)-тетраимидазо[1,5-*a*]хиноксалина-2,5,7,10,13,15(1,3)-гексабензенациклогексадеканонафан-6,14-дион (6a). Масс-спектр (ESI), m/z : 1665 [M+H]⁺. Масс-спектр (MALDI), m/z : 1665 [M+H]⁺.

1³,3³,9³,11³-Тетрафенил-1⁴,3⁴,9⁴,11⁴-тетраоксо-7⁴,15⁴-диметокси-1,3,11(1,5),9(5,1)-тетраимидазо[1,5-*a*]хиноксалина-2,5,7,10,13,15(1,3)-гексабензенациклогексадеканонафан-6,14-дион (6b). Масс-спектр (ESI), m/z : 1665 [M+H]⁺. Масс-спектр (MALDI), m/z : 1665 [M+H]⁺.

По данным ВЭЖХ суммарный выход макроциклов **6a,b** составляет 26%.

Рентгеноструктурный анализ соединения 5. Монокристаллы соединения **5** (кристаллосольват с ДМФА, 2C₅₄H₃₆N₆O₄·3C₃H₇NO, *M* 1885.06) получены перекристаллизацией образца из CHCl₃, содержащего 0.1% ДМФА. Кристаллы триклинные, 0.57 × 0.11 × 0.04 мм, при 23 °C: *a* 12.3201(8), *b* 13.834(2), *c* 16.130(1)Å; α 110.887(7), β 111.890(4), γ 91.387(6)°; *V* 2343.9(4) Å³; *Z* 1; пространственная группа *P*1, $d_{\text{выч}}$ 1.335 г/см³.

Параметры ячейки и интенсивности 23670 отражений, 8591 независимых (R_{int} 0.0525), 6112 из которых с $I \geq 2\sigma$, измерены при температуре 23 °C на автоматическом дифрактометре Bruker Карра Арех II, оснащённом плоским CCD-детектором (CuKα-излучение, графитовый монохроматор, λ 1.54178 Å, ω-сканирование, область измерений: -14 ≤ *h* ≤ 10, -15 ≤ *k* ≤ 16, -18 ≤ *l* ≤ 18, 3.21 ≤ θ ≤ 68.04°). Проведён учёт поглощения с использованием программы SADABS [26] (μ_{Cu} 7.05 см⁻¹). Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении (для всех неводородных атомов) с использованием программ SHELXTL [27], WinGX [28]. Координаты атомов водорода гидроксильных групп выявлены из разностных рядов электронной плотности, остальных – рассчитаны на основе стереохимических критериев, уточнение проведено по соответствующим моделям "наездник". Окончательные значения факторов расходимости *R* 0.0652, *R_w* 0.1704 по 6112 отражениям с $F^2 \geq 2\sigma$ и *R* 0.0932, *R_w* 0.1974 по всем независимым отражениям. *GOOF* 1.036, число уточняемых параметров 1192.

Сбор, индексирование, уточнение параметров элементарной ячейки и обработка данных проведены по программе APEX2 [29]. Анализ межмолекулярных взаимодействий и рисунки молекул выполнены с использованием программ PLATON [30] и Mercury [31, 32]. Координаты атомов структуры соединения **5** и их температурные параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 981281).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00123-а) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-4008.2008.3).

Авторы благодарят Отделение рентгеноструктурных исследований Центра коллективного пользования ЦКП САЦ на базе Лаборатории дифракционных методов исследований ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. A. Mamedov, A. A. Kalinin, A. T. Gubaidullin, S. A. Katsuba, V. V. Syakaev, I. Kh. Rizvanov, Sh. K. Latypov, *Tetrahedron*, **69**, 10675 (2013).
2. F. Davis, S. Higson, *Macrocycles: Construction, Chemistry and Nanotechnology Applications*, John Wiley & Sons, 2011.
3. D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6752 (1979).
4. G. M. Lein, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 448 (1985).
5. S. Ruettimann, C. Piquet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4230 (1992).
6. V. V. Korshak, A. L. Rusanov, D. S. Tugushi, G. M. Cherkasova, *Macromolecules*, **5**, 807 (1972).
7. H. F. Ridley, R. G. W. Spickett, G. M. Timmis, *J. Heterocycl. Chem.*, **2**, 453 (1965).
8. B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry: Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry*, VCH, 1993.
9. F. Voegtle, H. Sieger, *Angew. Chem.*, **89**, 410 (1977).
10. H. Sieger, F. Voegtle, *Lieb. Ann. Chem.*, **3**, 425 (1980).
11. В. А. Мамедов, А. А. Калинин, И. Х. Ризванов, И. Бауер, В. Д. Хабихер, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1450 (2009). [*Russ. Chem. Bull.*, **58**, 1493 (2009).]
12. В. А. Мамедов, А. А. Калинин, В. В. Янилкин, Н. В. Настапова, В. И. Морозов, А. А. Баландина, А. Т. Губайдуллин, О. Г. Исайкина, А. В. Чернова, Ш. К. Латыпов, И. А. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1991 (2007). [*Russ. Chem. Bull.*, **56**, 2060 (2007).]
13. А. А. Калинин, В. А. Мамедов, В. В. Янилкин, Н. В. Настапова, И. Х. Ризванов, В. И. Морозов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1441 (2009). [*Russ. Chem. Bull.*, **58**, 1484 (2009).]
14. V. A. Mamedov, A. A. Kalinin, A. I. Samigullina, E. V. Mironova, D. B. Krivolarov, A. T. Gubaidullin, I. Kh. Rizvanov, *Tetrahedron Lett.*, **54**, 3348 (2013).
15. A. A. Kalinin, A. D. Voloshina, N. V. Kulik, V. V. Zobov, V. A. Mamedov, *Eur. J. Med. Chem.*, **66**, 345 (2013).
16. В. В. Янилкин, Н. В. Настапова, А. С. Степанов, А. А. Калинин, В. А. Мамедов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 89 (2009). [*Russ. Chem. Bull.*, **58**, 89 (2009).]
17. В. А. Мамедов, А. А. Калинин, Е. А. Горбунова, И. Бауер, В. Д. Хабихер, *Журн. орган. химии*, **40**, 1082 (2004). [*Russ. J. Org. Chem.*, **40**, 1041 (2004).]
18. V. A. Mamedov, A. A. Kalinin, A. A. Balandina, I. Kh. Rizvanov, S. K. Latypov, *Tetrahedron*, **65**, 9412 (2009).
19. S. S. Moore, T. L. Tarnowski, M. Newcomb, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6398 (1977).
20. J. Vicens, V. Bohmer, *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer, Dordrecht, 1991.
21. M. Nishio, *Cryst. Eng. Comm.*, **6**, 130 (2004).
22. C. A. Hunter, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 5310 (2004).
23. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография*, Мир, Москва, 1976.
24. F. Cozzi, H. Favre, H. Grunewald, D. Hellwinkel, K. Hirayama, M. A. C. Kaplan, M. V. Kisakürek, W. H. Powell, R. Panico, J. G. Traynham, O. Weissbach, *Pure Appl. Chem.*, **70**, 1513 (1998).

25. H. A. Favre, D. Hellwinkel, W. H. Powell, H. A. Smith, Jr., S. S.-C. Tsay, *Pure Appl. Chem.*, **74**, 809 (2002).
26. G. M. Sheldrick, *SADABS, Program for Empirical X-Ray Absorption Correction*, Bruker-Nonius, 1990–2004.
27. G. M. Sheldrick, *SHELXTL, v. 6.12, Structure Determination Software Suite*, Bruker AXS, Madison, 2000.
28. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 837 (1999).
29. *APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus, Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A)*, Bruker Advanced X-Ray Solutions, BrukerAXS, Inc., Madison, 2006.
30. A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 7 (2003).
31. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. K. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **B58**, 389 (2002).
32. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.*, **39**, 453 (2006).

¹ *Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН,
ул. Арбузова, 8, Казань 420088,
Республика Татарстан, Россия
e-mail: tamedov@iopc.ru*

Поступило 15.01.2014

² *Институт органической химии,
Дрезденский технологический университет,
Моммсентрассе, 13, Дрезден D-01062, Германия
e-mail: wolf.habicher@chemie.tu-dresden.de*