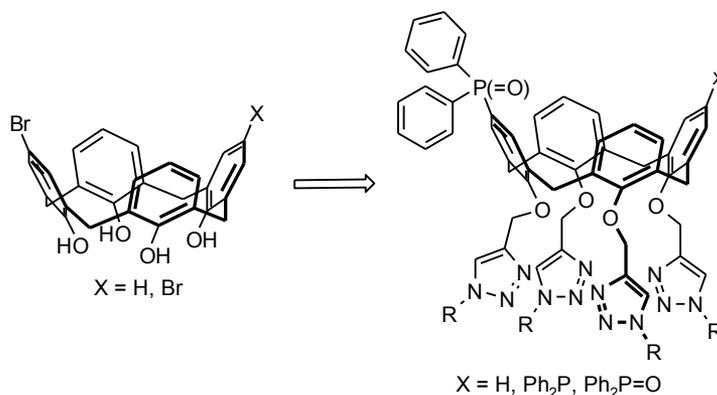


Синтез полифункциональных фосфорсодержащих каликсаренов в реакциях циклоприсоединения азидов к алкинам

Никита А. Дриго¹, Александр Н. Горбунов¹, Дмитрий Н. Горбунов¹, Марта Ю. Таланова¹, Юлия С. Кардашева¹, Владимир В. Ковалев¹, Антон Л. Максимов¹, Иван М. Вацура^{1*}

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва 119991, Россия; e-mail: vatsouro@petrol.chem.msu.ru

Поступило 26.07.2016
Принято 1.09.2016



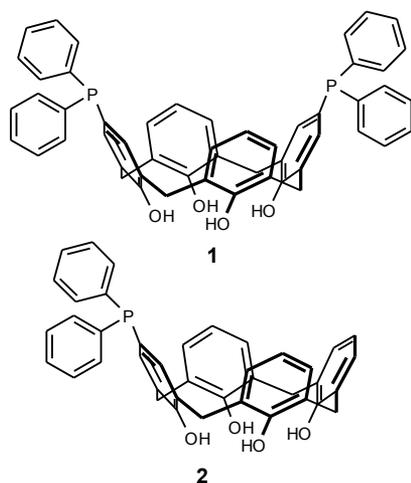
Впервые из моно- и дибромопроизводных каликс[4]арена в реакциях фосфорилирования, алкилирования и циклоприсоединения азидов к алкинам синтезированы полифункциональные макроциклы, содержащие фосфиноксидные группы на верхнем ободе и фрагменты 1,4-дизамещенных триазолов на нижнем ободе. Изучено влияние условий проведения реакций алкилирования на степень модификации нижнего обода фосфорсодержащих каликсаренов и состав смесей пространственных изомеров продуктов исчерпывающих реакций. При восстановлении фосфиноксидных групп и превращениях функциональных групп в триазольных фрагментах синтезированы объемные гидрофильные фосфинсодержащие лиганды. Каталитическая активность полученных *in situ* родиевых комплексов фосфинсодержащих каликсаренов предварительно изучена в реакциях гидроформилирования 1-октена в этаноле.

Ключевые слова: каликсарены, триазолы, клик-химия, гидроформилирование, фосфины.

Интенсивное развитие химии каликсаренов и родственных соединений на протяжении последних 30 лет позволило разработать эффективные способы функционализации этих макроциклов при селективных и исчерпывающих модификациях фенольных гидроксильных групп (нижний обод) и/или активированных *para*-положений фенольных фрагментов (верхний обод).¹ Благодаря этому в настоящее время каликсарены можно рассматривать как удобные платформы, позволяющие сочетать в одной молекуле и конформационно предорганизовывать различные функциональные и рецепторные группы и, следовательно, осуществлять дизайн и синтез эффективных и селективных молекул-рецепторов.

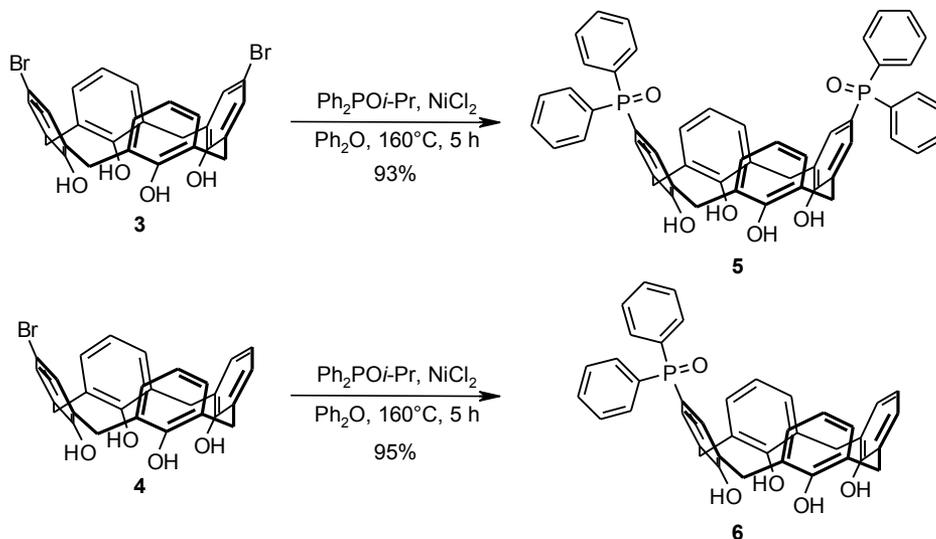
Среди известных производных каликсаренов большим потенциалом для практического использования обладают соединения, содержащие фосфиновые заместители на верхнем ободе.² Так, например, никелевые комплексы каликсаренов **1**, **2** (рис. 1) и их аналогов, содержащих нефункциональные алкильные группы на нижнем ободе, являются активными катализаторами олигомеризации этилена или пропилена³ и реакций кросс-сочетания (в различных модификациях).⁴ Родиевые комплексы таких каликсаренов эффективны при каталитическом гидрировании линейных и циклических алкенов,⁵ а также в реакциях гидроформилирования алкенов.⁶ В то же время развитие способов введения функциональных заместителей в положения нижнего обода соединений **1** и **2**, не участвующих непосредственно в образовании каталитически активных комплексов, открывает возможности для управления физико-химическими характеристиками катализаторов и, в частности, для закрепления катализаторов на развитых поверхностях.

тители на верхнем ободе.² Так, например, никелевые комплексы каликсаренов **1**, **2** (рис. 1) и их аналогов, содержащих нефункциональные алкильные группы на нижнем ободе, являются активными катализаторами олигомеризации этилена или пропилена³ и реакций кросс-сочетания (в различных модификациях).⁴ Родиевые комплексы таких каликсаренов эффективны при каталитическом гидрировании линейных и циклических алкенов,⁵ а также в реакциях гидроформилирования алкенов.⁶ В то же время развитие способов введения функциональных заместителей в положения нижнего обода соединений **1** и **2**, не участвующих непосредственно в образовании каталитически активных комплексов, открывает возможности для управления физико-химическими характеристиками катализаторов и, в частности, для закрепления катализаторов на развитых поверхностях.

Рисунок 1. Фосфорсодержащие каликсарены **1** и **2**.

Одним из эффективных "блочных" способов получения полифункциональных органических молекул является катализируемое Cu(I) циклоприсоединение азидов к терминальным алкинам (CuAAC), приводящее к образованию 1,4-дизамещенных триазолов. Накопленные к настоящему времени литературные данные свидетельствуют о том, что реакция CuAAC обладает необходимыми признаками универсального способа модификации полифункциональных молекул: высокая селективность, толерантность ко многим функциональным группам, возможность использования растворителей различной природы.⁷ Реакции CuAAC используются при модификациях нижнего обода каликсаренов.⁸ В частности, недавно нами было показано, что при использовании полифункциональных азидов на основе каликсаренов могут быть получены гетеродитопные рецепторы.⁹ Кроме того, было обнаружено, что присоединение первой молекулы азида к каликсаренам, содержащим от двух до четырех ацетиленовых фрагментов на нижнем ободу, может запускать каскад последующих реакций CuAAC с вовлечением всех доступных для присоединения азида пропаргильных групп.¹⁰

Схема 1



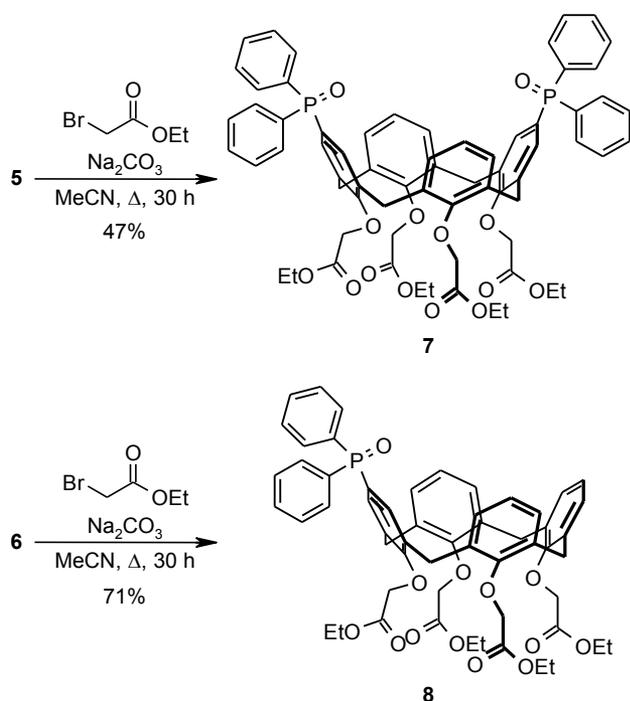
В настоящей работе изучена возможность использования реакций CuAAC в качестве ключевой и универсальной стадии модификации фосфорсодержащих каликсаренов. Частной задачей настоящего исследования являлось также создание объемных растворимых в полярных средах лигандов для катализируемого родием гидроформилирования алкенов с мембранным отделением катализаторов.

Прямая модификация нижнего обода соединений **1** и **2** в реакциях алкилирования возможна лишь при одновременной кватернизации фосфиновых групп, приводящей к потере координационных возможностей атомов P(III). Синтез ацетиленсодержащих фосфинов на основе соединений **1** и **2** теоретически возможен в альтернативной цепочке превращений, однако введение таких фосфинов в реакции CuAAC будет неизбежно сопровождаться их окислением до производных P(V) при взаимодействии с азидом (реакция Штаудингера). В связи с этим в настоящей работе изучен другой подход, включающий превращения содержащих группу P=O каликс[4]аренов в реакциях алкилирования и CuAAC и восстановление фосфиноксидов в фосфины на заключительных стадиях синтеза.

Для введения фосфорсодержащих заместителей на верхний обод каликсаренов использована катализируемая солями Ni²⁺ реакция Арбузова.¹¹ Доступные бромиды **3**¹² и **4**¹³ вводили в реакцию с *O*-изопропилдифенилфосфинитом в присутствии безводного NiCl₂ при нагревании в дифениловом эфире. В результате с высокими выходами получили фосфиноксиды **5** и **6** (схема 1). Соединение **6** получено впервые. Известный способ синтеза каликсарена **5** включает значительно большее количество стадий.⁵

Примеров химической модификации свободных гидроксильных групп нижнего обода каликс[4]аренов, содержащих дифенилфосфиноксидные заместители на верхнем ободу, в литературе обнаружить не удалось. В связи с этим в настоящей работе осуществлен подбор условий проведения реакций исчерпывающего алкилирования каликсаренов **5** и **6** по нижнему ободу.

Схема 2



Фосфиноксиды **5** и **6** вводили в реакции с избытком этил-2-бромацетата в присутствии Na_2CO_3 при кипячении в ацетонитриле. В результате были впервые получены сложноефирные производные **7** и **8**, закрепленные в конформации "конус" (схема 2).

Исчерпывающее алкилирование соединения **5** менее активным пропаргилбромидом в этих же условиях осуществить не удалось: из реакционной смеси в основном был выделен исходный каликсарен с небольшой примесью продуктов мономодификации. При замене карбоната натрия более сильным основанием – карбонатом калия – была получена не содержащая исходного каликсарена сложная смесь веществ, в спектре ЯМР ^1H которой удалось идентифицировать только изомерные монопропаргилловые эфиры **9** и **10** (рис. 2). Нагревание каликсарена **5** в смеси с пропаргилбромидом и карбонатом цезия в ДМФА привело к образованию сложной смеси продуктов реакции, анализ спектра ЯМР ^1H которой не позволил судить о полноте алкилирования нижнего обода каликсарена.

Реакция Мицунобу, широко используемая для синтеза дистально дизамещенных по нижнему ободу каликс[4]аренов,¹⁴ была также опробована с целью получения дипропаргилловых эфиров соединения **5**. Однако, несмотря на присутствие объемных заместителей как в исходном каликсарене, так и в реагенте, взаимодействие соединения **5** с пропаргилловым спиртом, трифенилфосфином и диизопропилазодикарбоксилатом (DIAD) проходило неселективно, и была получена смесь изомерных эфиров **11** и **12** (по данным спектра ЯМР ^1H), выделить которые в индивидуальном виде и охарактеризовать не удалось (схема 3).

Сложная смесь соединений, в числе которых присутствуют тетрапропаргилловые эфиры **13** и **14**,

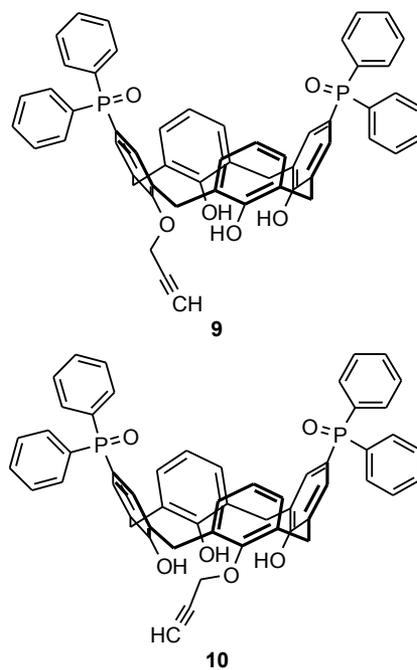
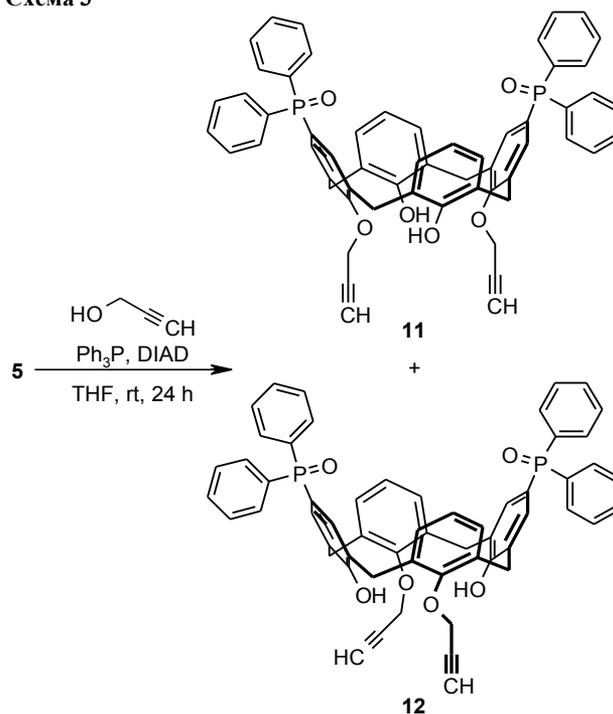


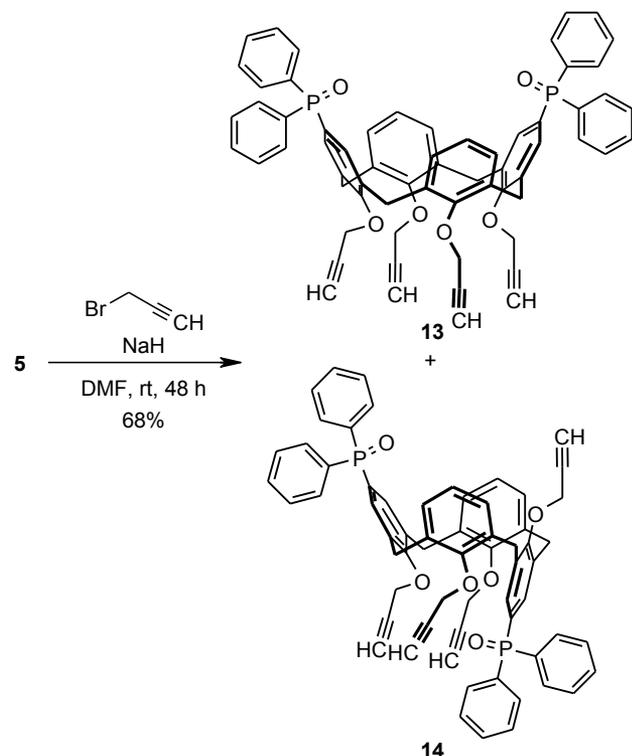
Рисунок 2. Монопропаргилловые эфиры **9** и **10**, образующиеся в реакциях каликсарена **5** и пропаргилбромидом в присутствии карбоната калия.

Схема 3



закрепленные в конформациях "конус" и "частичный конус" соответственно, была получена при алкилировании каликсарена **5** пропаргилбромидом в смеси ДМСО– H_2O с использованием NaOH в качестве основания. Переход к другому сильному основанию, NaNH , и проведение синтеза в ТГФ с добавлением 5% ДМФА¹⁵ позволили получить целевой эфир **13** в качестве основного каликсаренового продукта реакции,

Схема 4



однако при очень низкой конверсии исходного соединения **5**. Использование ДМФА без добавления других растворителей позволило достичь полноты протекания алкилирования нижнего обода каликсарена **5** и выделить с общим выходом 68% смесь каликсаренов **13** и **14** в мольном соотношении 4:1, разделить которую не удалось ни при кристаллизации из различных растворителей, ни с использованием колоночной хроматографии (схема 4). Состав смеси соединений **13** и **14** не изменялся при длительном кипячении ее раствора в толуоле или при нагревании раствора в CDCl_3 непосредственно при регистрации спектра ЯМР ^1H , что свидетельствует о конформационной устойчивости пропаргильных эфиров. Спектры ЯМР смеси соединений **13** и **14** приведены на рис. 3.

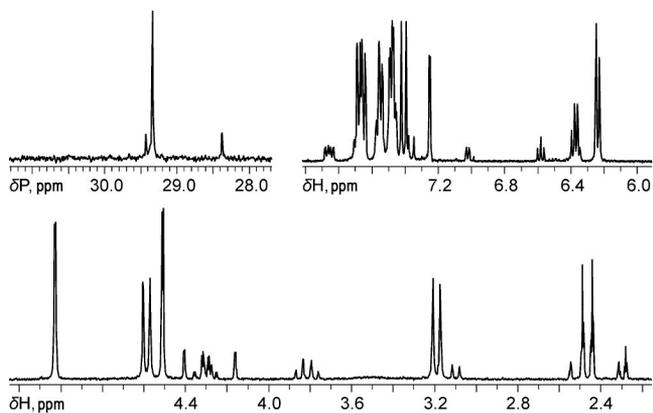
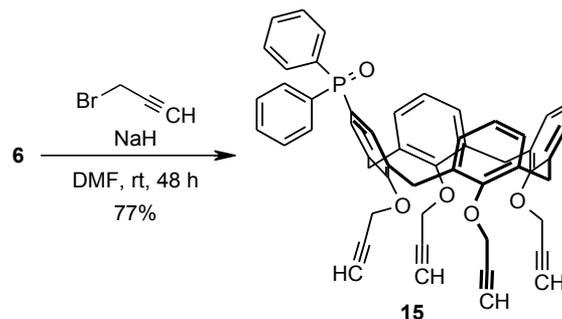


Рисунок 3. Спектры ЯМР ^{31}P (162 МГц) и ^1H (400 МГц) смеси полностью пропаргильрованных по нижнему ободу каликсаренов **13** и **14** в CDCl_3 при 25 °С.

Структуре каликсарена **13**, закрепленного в конформации "конус", соответствуют, в частности, пара дублетов протонов фрагментов ArCH_2Ar при 4.59 и 3.19 м. д., два дублета (5.03 и 4.51 м. д.) и два триплета (2.49 и 2.44 м. д.) протонов двух неэквивалентных пропаргильных групп, а также единственный сигнал в спектре ЯМР ^{31}P при 29.3 м. д. Набор сигналов меньшей интенсивности в спектре ЯМР ^1H может соответствовать структурам двух разных тетраэфиров, закрепленных в конформации "частичный конус", однако присутствие в спектре ЯМР ^{31}P не одного, а двух сигналов минорного изомера при 29.4 и 28.4 м. д. позволяет однозначно отнести их к структуре соединения **14** с альтернирующим расположением двух объемных заместителей на верхнем ободу.

Вероятно, именно стерические отталкивания заместителей в каликсарене **5** способствуют образованию значительной примеси изомера "частичный конус" при синтезе соединения **13** (в случае сложноэфирного производного **7** дополнительная стабилизация изомера "конус" может быть обусловлена взаимодействиями ионов Na^+ со сложноэфирными группами). Подтверждением этому являются результаты, полученные при исчерпывающем пропаргильровании каликсарена **6**, содержащего только один фосфиноксидный заместитель на верхнем ободу: при взаимодействии соединения **6** с пропаргилбромидом в ДМФА в присутствии гидрида натрия был получен только эфир **15**, закрепленный в конформации "конус"; образование других изомеров не было зафиксировано (схема 5).

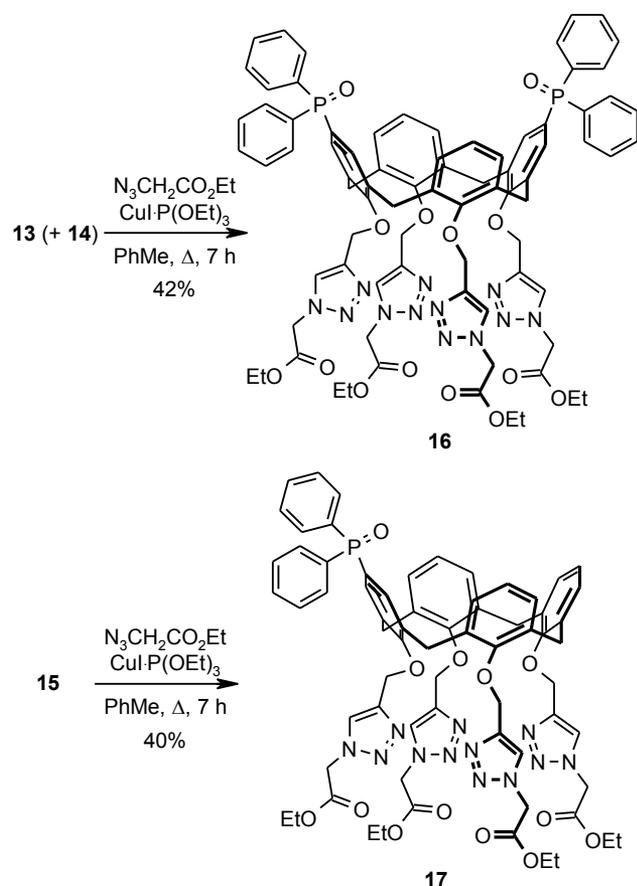
Схема 5



Пропаргильрованные каликсарены **13–15** вводили в реакции с азидами при нагревании в толуоле в присутствии $\text{CuI} \cdot \text{P}(\text{OEt})_3$. При использовании этил-2-азидоацетата каликсарен **15** был превращен в соединение **17**, содержащее четыре сложноэфирные группы в триазольных заместителях (схема 6). При введении в аналогичную реакцию смеси изомеров **13** и **14**, как и ожидалось, была получена смесь триазолсодержащих каликсаренов (изомеры "конус" и "частичный конус"), из которой с использованием колоночной хроматографии удалось выделить индивидуальное соединение **16**.

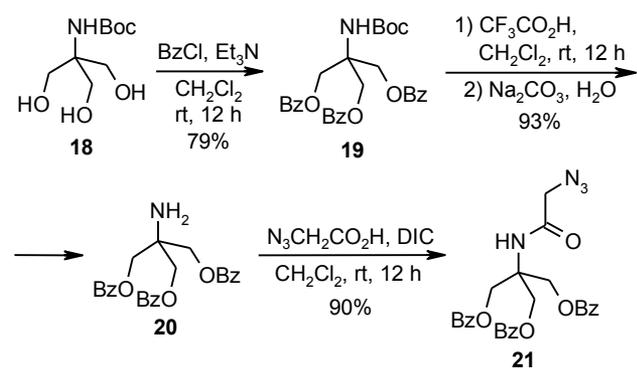
В качестве компонента реакций CuAAC был также использован полифункциональный азид **21**, содержащий в структуре фрагмент *O*-бензоилированного

Схема 6



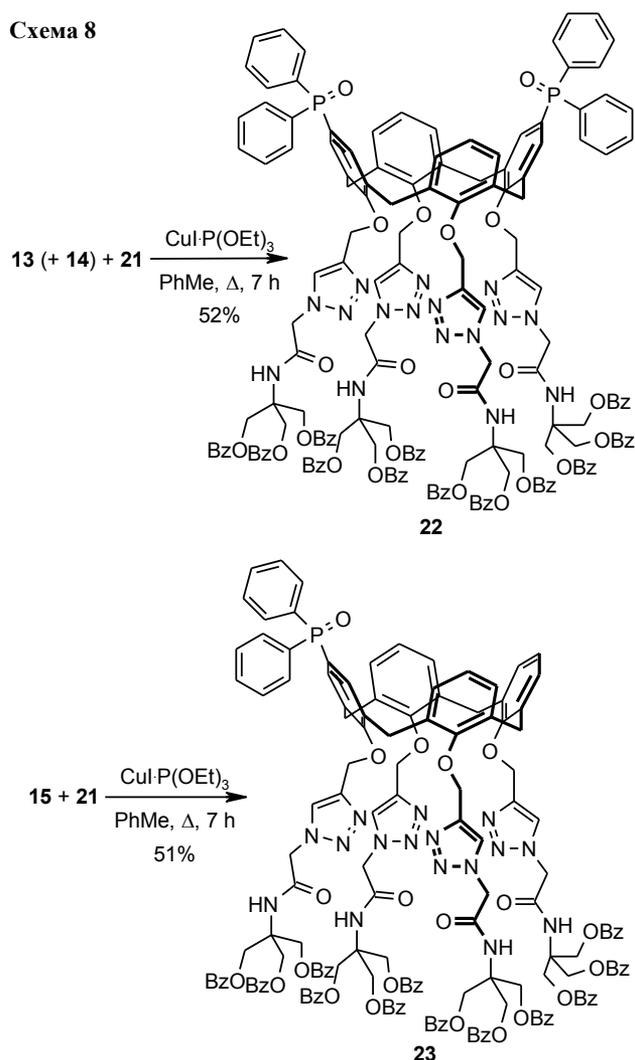
трис(гидроксиметил)аминометана. Синтез соединения **21** осуществляли бензоилированием *N*-защищенного трис(гидроксиметил)аминометана **18**¹⁶ с последующим снятием защитной группы с соединения **19** и *N*-ацилированием амина **20** азидоуксусной кислотой, активированной диизопропилкарбодиимидом (DIC) (схема 7).

Схема 7



Несмотря на значительно бóльшие пространственные затруднения в азиде **21** по сравнению с этил-2-азидоацетатом, в реакциях CuAAC с участием этого соединения были успешно синтезированы триазолсодержащие каликсарены **22** и **23** (схема 8). Так, в реакции каликсарена **15** и азида **21** было получено соединение **23**, закрепленное в конформации "конус" и содержащее один дифенилфосфиноксидный замести-

Схема 8



тель на верхнем ободе и четыре замещенных объемными группами триазольных заместителя на нижнем ободе. Смесь изомерных триазолсодержащих каликсаренов, образовавшихся в реакции пропаргильных эфиров **13** и **14**, была успешно разделена с использованием колоночной хроматографии, что позволило получить каликсарен **22** с хорошим выходом.

Сигналы в спектрах ЯМР ¹H каликсаренов **22** и **23** уширены, однако их положения и интенсивности соответствуют приведенным структурам соединений. В частности, в спектре ЯМР ¹H соединения **22** метиленовым мостиковым группам каликсареновой платформы отвечают два уширенных дублета, а в спектре ЯМР ¹H соединения **23** – две пары дублетов, что свидетельствует о *син*-ориентации всех четырех ароматических фрагментов макроцикла каликсарена (изомеры "конус") в обоих случаях. Спектры ЯМР ¹³C соединений **22** и **23** оказались малоинформативными – большинство сигналов в спектрах сильно уширены и/или значительно перекрываются, что, вероятно, обусловлено медленным конформационным колебанием объемных заместителей. В спектрах ЯМР ³¹P фосфиноксидным фрагментам соответствуют сигналы при 29.6 и 28.7 м. д. для соединений **22** и **23** соответственно. Данные масс-

спектров также подтверждают структуры этих соединений.

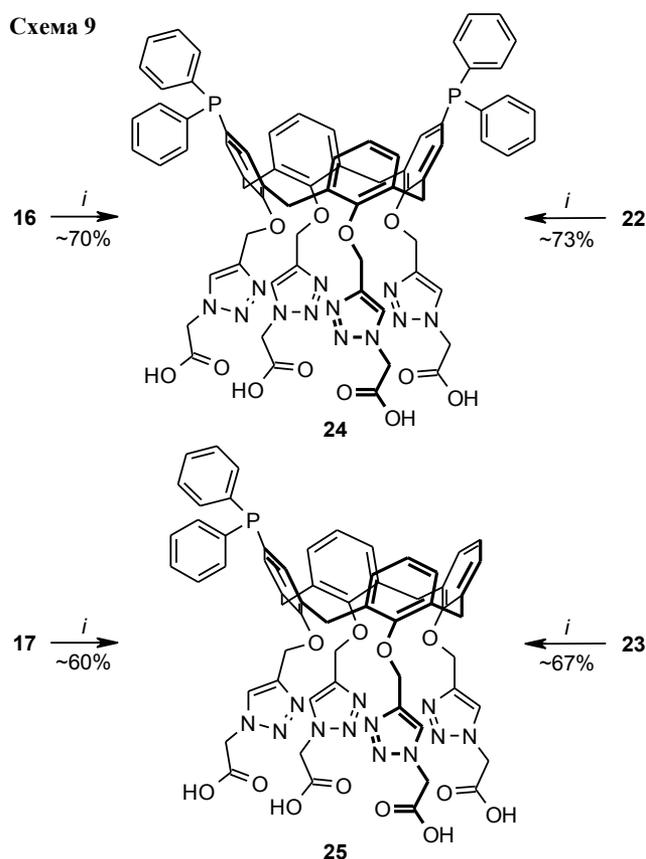
Для получения фосфинов, способных участвовать в образовании родиевых комплексов, каликсареновые фосфиноксиды **16**, **17**, **22** и **23** вводили в реакции с фенилсиланом при длительном кипячении в инертной атмосфере (схема 9). В спектрах ЯМР ^1H обработанных реакционных смесей присутствуют сигналы, соответствующие каликсареновым макроциклам, триазольным, (сложно)эфирным и амидным функциональным группам. В спектрах ЯМР ^{31}P атомам фосфора отвечают сигналы при $-5 \div -7$ м. д. и примесные сигналы ($\sim 10\%$) при $+28 \div +30$ м. д., что свидетельствует о почти полном восстановлении фосфиноксидов в соответствующие фосфины.

Полученные неочищенные фосфины вводили в реакции гидролиза. Согласно разработанной синтетической стратегии, в реакциях гидролиза сложных эфиров планировалось получить каликсарены, содержащие на верхнем ободе один или два дифенилфосфиновых фрагмента, и полярные карбоксильные или гидроксиметильные группы в составе заместителей на нижнем ободе. При действии водно-спиртового раствора гидроксида калия на каликсарены **16** и **17** и подкислении были успешно синтезированы тетракарбоновые кислоты **24** и **25** (схема 9). Неожиданно даже в отсутствие нагревания в каликсаренах **22** и **23** гидролизу подвергались не только сложноэфирные, но также и амидные группы, в результате чего и в этих случаях были получены кислоты **24** и **25**. Пробные реакции с использованием невосстановленных каликсаренов **22** и **23** подтвердили низкую устойчивости амидной связи к щелочному гидролизу. Таким образом, поиск условий селективного удаления бензоильных защитных групп в *O*-бензоилированных трис-(гидроксиметил)метиламидах требует проведения дополнительных исследований.

Каликсарены **24** и **25** хорошо растворимы в спиртах. Спектры ЯМР ^1H , зарегистрированные для растворов в CD_3OD , содержат наборы сигналов, отвечающих структурам каликсаренов **24** и **25** (при отнесении сигналов использованы данные спектров $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY), а также сигналы, соответствующие окисленным формам. В спектрах ЯМР ^{31}P присутствуют характеристические сигналы фосфинов (при -6.6 и -4.8 м. д. для соединений **24** и **25** соответственно) наряду с сигналами окисленных форм (~ 30 м. д.; содержание окисленных форм не более 20%).

Возможность использования соединений **24** и **25** в качестве лигандов для катализируемого солями родия гидроформилирования алкенов в среде этанола была оценена при гидроформилировании модельного субстрата – 1-октена. В качестве источника родия использовали комплекс $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ (cod = 1,5-циклооктадиен). В ходе исследований было обнаружено, что выдерживание этанольных или метанольных растворов смесей каликсареновых лигандов и $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ в течение 15–30 мин при комнатной температуре сопровождается их помутнением. Спектры ЯМР ^1H раство-

Схема 9



i: 1) PhSiH_3 , PhH , Δ , 48 h; 2) KOH , H_2O , THF , rt , 15 h; 3) HCl , H_2O

ров таких смесей в CD_3OD (при мольных соотношениях фосфин/Rh = 1:1), зарегистрированные в течение нескольких минут после приготовления, содержат уширенные и смещенные сигналы протонов, относящихся к соединениям **24** и **25** (характеристики сигналов, отвечающих окисленным формам соединений **24** и **25**, не изменены). В спектрах ЯМР ^1H тех же образцов, выдержанных при комнатной температуре в течение 2 ч и уже содержащих видимые количества образовавшихся осадков, присутствуют сигналы, отвечающие только окисленным формам каликсаренов **24** и **25** (наряду с сигналами высвободившегося при образовании комплексов 1,5-циклооктадиена). Полученные результаты позволяют предположить, что в реакциях соединений **24** и **25** с $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ образуются преимущественно не растворимые в спиртах олигомерные/полимерные комплексы.

Добавление D_2SO_4 к растворам смесей лигандов и $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ (до 1 об. % D_2SO_4 в CD_3OD) позволило эффективно подавить образование нерастворимых продуктов реакций – растворы оставались гомогенными на протяжении по крайней мере 24 ч. В спектрах ЯМР ^1H образцов, полученных при добавлении D_2SO_4 , сигналы фосфинов **24** и **25** уширены и смещены в слабое поле, что свидетельствует об образовании катионных комплексов. В спектрах ЯМР ^{31}P присутствуют сигналы не участвующих в реакциях окисленных форм лигандов (~ 30 м. д.), а также характеристические чрезвычайно уширенные сигналы при ~ 24 м. д., отвечающие атомам

фосфора, связанным с ионами Rh⁺ (в случае комплекса каликсарена **25**, содержащего только один фосфиновый фрагмент на верхнем ободе, в спектре ЯМР ³¹P присутствует хорошо различимый уширенный дублет с $J_{\text{RhP}} \sim 143$ Гц). Полученные данные свидетельствуют о том, что в присутствии серной кислоты каликсарены **24** и **25** способны образовывать растворимые в спиртах родиевые комплексы мономерного строения или с низкой степенью олигомеризации. Установление более точного строения комплексов каликсаренов **24** и **25**, образующихся как в отсутствие, так и в присутствии серной кислоты, требует проведения дополнительных исследований.

В связи с обнаруженными особенностями родиевых комплексов каликсаренов **24** и **25** предварительное изучение активности этих соединений в реакциях гидроформилирования 1-октена проводили в отсутствие и в присутствии H₂SO₄ при получении родиевых комплексов *in situ* непосредственно в автоклаве. Условия проведения реакции и результаты экспериментов представлены в табл. 1. Как видно по представленным данным, добавление лигандов **24** и **25** во всех случаях повышает конверсию 1-октена и способствует увеличению содержания продуктов реакций нормального строения. Добавление серной кислоты позволяет достичь 100% конверсии алкена и значительно снизить содержание продуктов гидрирования. Вероятно, в отсутствие кислоты при образовании олигомерных/полимерных комплексов соединений **24** и **25** количество доступных для взаимодействия с алкеном атомов Rh невелико, что снижает скорость целевых реакций гидроформилирования и, следовательно, способствует протеканию побочных реакций гидрирования.

Для проведения каталитических реакций с мембранным отделением катализаторов лиганды и их комплексы, наряду с растворимостью в подходящих растворителях, должны обладать эффективными размерами, соответствующими сепарационным характеристикам фильтрационных мембран.

Гидродинамический радиус полученных в присутствии D₂SO₄ родиевых комплексов каликсаренов **24** и **25** оценивали через коэффициенты самодиффузии,

измеренные методом 2D DOSY в CD₃OD при 30 °С. Десятичные логарифмы этих величин, выраженных в м²/с, оказались равны –9.42 ($D 3.8 \times 10^{-6}$ см²/с) и –9.39 ($D 4.1 \times 10^{-6}$ см²/с) для родиевых комплексов соединений **24** и **25** соответственно. Для сравнения: в идентичных условиях был определен коэффициент самодиффузии ПЭГ-1000 ($\log D$ (м²/с) –9.24, $D 5.7 \times 10^{-6}$ см²/с), для которого гидродинамический радиус в метаноле при 30 °С, измеренный ранее методом вискозиметрии, составляет 0.916–0.933 нм.²⁰

Несколько меньшее значение коэффициента диффузии родиевого комплекса каликсарена **24** по сравнению с таковым для комплекса каликсарена **25**, очевидно, обусловлен присутствием на верхнем ободе соединения **24** не одного, а двух объемных заместителей, увеличивающих размер молекулы. Тем не менее близость коэффициентов диффузии комплексов каликсаренов **24** и **25** свидетельствует о том, что наиболее значительный вклад в размеры молекул и их гидродинамические свойства вносят не дифенилфосфиновые заместители, а четыре карбоксиметилтриазиолилметильные группы, введенные на нижний обод. Поскольку коэффициенты диффузии комплексов каликсаренов **24** и **25** значительно меньше такового для ПЭГ-1000 и с учетом того, что коэффициенты диффузии обратно пропорциональны радиусам частиц (в приближении соотношения Стокса–Эйнштейна), гидродинамические радиусы родиевых комплексов соединений **24** и **25** могут быть оценены как близкие и превышающие 1 нм.

Полученные предварительные данные позволяют рассматривать каликсарены **24** и **25** как перспективные лиганды для осуществления катализируемых комплексами родия реакций гидроформилирования алкенов в спиртовых средах при отделении катализаторов нанофильтрацией с использованием мембран, способных отделять частицы минимальным диаметром 2 нм.

Таким образом, в настоящей работе разработан способ получения каликсаренов, содержащих фосфиновые/фосфиноксидные заместители на верхнем ободе и дополнительные функциональные группы на нижнем ободе. В качестве ключевой стадии при введении функциональных заместителей на нижний обод

Таблица 1. Условия и результаты гидроформилирования 1-октена*

Лиганд	Конверсия октена, %	Состав смеси продуктов реакции, %				
		Продукты изомеризации	Продукты гидрирования	Альдегиды	Ацетали	<i>n</i> -/ <i>изо</i> - (альдегиды + ацетали)
–	74	5	15	73	7	1.5
24	84	5	15	33	28	2
24 **	100	5	6	72	16	2
25	92	10	18	49	23	2.5
25 **	100	4	2	92	6	2

* Условия реакции: $p(\text{CO-H}_2, 1:1)$ 5 МПа, температура 80 °С, время 3 ч, 2 мкмоль [Rh(cod)₂]BF₄, 1.9 ммоль 1-октена, 4 мкмоль лиганда **24** или **25**, 2.5 мл EtOH.

** Добавка 2 мкмоль H₂SO₄.

использована реакция катализируемого солями меди(I) циклоприсоединения азидов к алкинам. В рамках частной задачи создания растворимых в полярных средах лигандов для реакций гидроформилирования впервые получены фосфинсодержащие каликсарены, модифицированные по нижнему ободу фрагментами карбоксиметилтриазолилметана. В предварительных исследованиях выявлена каталитическая активность родиевых комплексов полученных фосфинов в реакциях гидроформилирования. Оцененные гидродинамические радиусы комплексов свидетельствуют о возможности их использования в каталитических реакциях с мембранным отделением катализаторов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P зарегистрированы на приборе Bruker Avance 400 (400, 100 и 162 МГц соответственно), химические сдвиги приведены в шкале δ относительно ТМС (для ядер ^1H и ^{13}C) и 85% H_3PO_4 (для ядер ^{31}P); при отнесении сигналов в спектрах использованы данные корреляций ^1H – ^1H COSY и спектров ЯМР ^{13}C APT. Спектры 2D DOSY зарегистрированы на приборе Bruker Avance 600 (600 МГц) с использованием импульсной последовательности ledbpgp2s²¹ со стимулированным спиновым эхом, градиентными импульсами магнитного поля синусоидальной формы и задержкой, компенсирующей влияние продольных вихревых токов; изменение силы тока градиентной катушки ступенчатое (64 шага) от 2 до 95% максимальной (10А); максимальное значение градиента магнитного поля (при токе 10 А) G 53.5 Гаусс/см, временная задержка для диффузии 40 мс, длительность градиентных импульсов 2 мс, релаксационная задержка 1 с; обработка полученного массива диффузионных данных осуществлена с использованием программного пакета Bruker XWinNMR 3.5. Масс-спектры высокого разрешения записаны на приборе Thermo Scientific LTQ Orbitrap, ионизация электрораспылением. Температуры плавления определены на приборе Stuart SMP3 и не исправлены. Анализ состава смесей продуктов каталитических реакций осуществлен методом газожидкостной хроматографии на хроматографе HP G1530A с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой (30 м), заполненной фазой SE-30, при программировании температуры от 60 до 230 °С, газ-носитель – гелий. Коммерчески доступные реагенты использованы без дополнительной очистки. Растворители очищены и абсолютированы в соответствии со стандартными методиками. Этил-2-азидоацетат,¹⁷ азидоуксусная кислота,¹⁸ *O*-изопропилдифенилфосфинит,¹⁹ соединение **18**¹⁶ и каликсарены **3**,¹² **4**¹³ синтезированы в соответствии с опубликованными методиками.

5,17-Бис(дифенилфосфорил)-25,26,27,28-тетрагидро-сикаликс[4]арен (5).⁵ Перемешивают 1.46 г (2.5 ммоль) каликсарена **3**, 0.065 г (0.5 ммоль) NiCl_2 и 30 мл дифенилового эфира в течение 10 мин при 160 °С, добавляют раствор 1.46 г (6.0 ммоль) *O*-изопропилдифенилфосфинита в 15 мл дифенилового эфира и перемешивают реакционную смесь при 160 °С в течение 5 ч.

После охлаждения реакционную смесь разбавляют 50 мл CH_2Cl_2 , добавляют 25 мл 15% водного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и интенсивно перемешивают смесь в течение 2 ч. Органический слой отделяют, водный промывают CH_2Cl_2 . Объединенные органические вытяжки промывают 2 н. HCl и водой, профильтровывают через бумажный фильтр и концентрируют при пониженном давлении. К полученному раствору добавляют гексан, выпавший осадок отфильтровывают, высушивают и хроматографируют (элюент CH_2Cl_2 – EtOH в градиенте концентраций). Выход 1.92 г (93%), белые кристаллы, т. пл. 258–260 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 10.15 (4H, уш. с, OH); 7.67–7.59 (8H, м, H Ph); 7.56–7.50 (4H, м, H Ph); 7.47–7.36 (12H, м, H Ar, H Ph); 6.86 (4H, д, $^3J = 7.5$, H Ar); 6.66 (2H, т, $^3J = 7.5$, H Ar); 4.21 (4H, уш. с, ArCH_2Ar); 3.52 (4H, уш. с, ArCH_2Ar).

5-Дифенилфосфорил-25,26,27,28-тетрагидро-сикаликс[4]арен (6) получают аналогично методике получения соединения **5** из 1.67 г (3.3 ммоль) каликсарена **4**, 0.044 г (0.33 ммоль) NiCl_2 , 0.98 г (3.96 ммоль) *O*-изопропилдифенилфосфинита и 54 мл дифенилового эфира. Выход 1.96 г (95%), белые кристаллы, т. пл. 166–168 °С (гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 10.21 (4H, уш. с, OH); 7.67–7.59 (4H, м, H Ph); 7.55–7.48 (2H, м, H Ph); 7.46–7.39 (4H, м, H Ph); 7.39 (2H, д, $J_{\text{PH}} = 11.9$, H Ar); 7.11 (2H, д, $^3J = 7.6$, H Ar); 7.06 (2H, д, д, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.5$, H Ar); 6.88 (2H, д, д, $^3J = 7.6$, $^4J = 1.5$, H Ar); 6.79 (1H, т, $^3J = 7.6$, H Ar); 6.71 (2H, т, $^3J = 7.6$, H Ar); 4.24 (4H, уш. с, ArCH_2Ar); 3.56 (4H, уш. с, ArCH_2Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 152.6 (д, $J_{\text{PC}} = 3.0$, C Ar); 149.0, 148.3 (C Ar); 133.2 (д, $J_{\text{PC}} = 10.8$, CH Ar); 132.6 (д, $J_{\text{PC}} = 104.3$, C Ph); 132.1 (д, $J_{\text{PC}} = 10.0$, CH Ph); 131.8 (д, $J_{\text{PC}} = 2.7$, CH Ph); 129.2, 129.1, 128.9 (CH Ar); 128.6 (д, $J_{\text{PC}} = 13.2$, C Ar); 128.3 (д, $J_{\text{PC}} = 12.2$, CH Ph); 128.1, 128.0, 127.5 (C Ar); 124.8 (д, $J_{\text{PC}} = 108.0$, C Ar); 122.5, 122.1 (CH Ar); 31.6, 31.5 (ArCH_2Ar). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ , м. д.: 30.1 ($\text{P}=\text{O}$). Найдено, m/z : 625.2145 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, m/z : 625.2139.

5,17-Бис(дифенилфосфорил)-25,26,27,28-тетра(этоксикарбонилметокси)каликс[4]арен (7). Смесь 0.063 г (0.076 ммоль) каликсарена **5**, 0.057 г (0.54 ммоль) свежeproкаленного Na_2CO_3 и 2 мл сухого ацетонитрила кипятят при перемешивании в течение 1 ч, добавляют 0.080 мл (0.693 ммоль) этил-2-бромацетата и кипятят реакционную смесь при перемешивании в течение 30 ч, охлаждают. Осадок отфильтровывают, промывают хлористым метилом и объединенный фильтрат упаривают в вакууме при нагревании. Остаток после выпаривания растворителя хроматографируют (элюент CH_2Cl_2 – EtOH в градиенте концентраций). Выход 0.043 г (47%), белые кристаллы, т. пл. 160–162 °С (этанол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.75–7.64 (8H, м, H Ph); 7.59–7.36 (16H, м, H Ar, H Ph); 6.29 (2H, т, $^3J = 7.6$, H Ar); 6.09 (4H, д, $^3J = 7.6$, H Ar); 4.99 (4H, с, CH_2CO); 4.84 (4H, д, $^2J = 13.7$, ArCH_2Ar); 4.42 (4H, с, CH_2CO); 4.20 (4H, к, $^3J = 7.2$, CH_2CH_3); 4.16 (4H, к, $^3J = 7.2$, CH_2CH_3); 3.20 (4H, д, $^2J = 13.7$, ArCH_2Ar); 1.26 (6H, т, $^3J = 7.2$, CH_2CH_3); 1.25 (6H, т, $^3J = 7.2$, CH_2CH_3). Спектр

ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 170.3, 169.3 ($\text{C}=\text{O}$); 160.3 (д, $J_{\text{PC}} = 3.3$, С Ar); 154.6 (С Ar); 136.9 (д, $J_{\text{PC}} = 13.2$, С Ar); 133.3 (д, $J_{\text{PC}} = 10.6$, СН Ar); 132.9 (д, $J_{\text{PC}} = 103.9$, С Ph); 132.1 (д, $J_{\text{PC}} = 9.9$, СН Ph); 132.0 (С Ar); 131.8 (д, $J_{\text{PC}} = 2.6$, СН Ph); 128.4 (д, $J_{\text{PC}} = 12.1$, СН Ph); 128.1 (СН Ar); 126.1 (д, $J_{\text{PC}} = 106.8$, С Ar); 123.2 (СН Ar); 71.7, 71.0 ($\text{C}\text{H}_2\text{CO}$); 60.8, 60.5 ($\text{C}\text{H}_2\text{CH}_3$); 31.3 (ArCH₂Ar); 14.2, 14.1 (СН₃). Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 25.6 (P=O). Найдено, m/z : 1191.3797 [M+Na]⁺. C₆₈H₆₆NaO₁₄P₂. Вычислено, m/z : 1191.3820.

5-Дифенилфосфорил-25,26,27,28-тетра(этоксикарбонилметокси)каликс[4]арен (8) получают аналогично методике получения соединения 7 из 0.125 г (0.20 ммоль) каликсарена 6, 0.148 г (1.40 ммоль) свежепрокаленного Na₂CO₃, 0.208 мл (1.80 ммоль) этил-2-бромацетата и 5 мл сухого ацетонитрила. Выход 0.138 г (71%), белые кристаллы, т. пл. 84–89 °С (этанол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.50–7.42 (2H, м, Н Ph); 7.41–7.28 (8H, м, Н Ph); 6.88 (2H, д, $J_{\text{PH}} = 12.2$, Н Ar); 6.83 (2H, д, $^3J = 6.8$, Н Ar); 6.71 (2H, д, $^3J = 6.8$, Н Ar); 6.61 (2H, д, $^3J = 7.4$, Н Ar); 6.57 (2H, т, $^3J = 6.8$, Н Ar); 6.51 (1H, т, $^3J = 7.4$, Н Ar); 4.91 (2H, д, $^2J = 13.4$, ArCH₂Ar); 4.88 (2H, д, $^2J = 13.4$, ArCH₂Ar); 4.87 (2H, д, $^2J = 16.3$, OCH₂); 4.80 (2H, д, $^2J = 16.3$, OCH₂); 4.69 (2H, с, OCH₂); 4.67 (2H, с, OCH₂); 4.22 (2H, к, $^3J = 7.2$, CH₂CH₃); 4.20 (2H, к, $^3J = 7.2$, CH₂CH₃); 4.17 (4H, к, $^3J = 7.1$, CH₂CH₃); 3.27 (2H, д, $^2J = 13.4$, ArCH₂Ar); 3.18 (2H, д, $^2J = 13.4$, ArCH₂Ar); 1.29 (3H, т, $^3J = 7.2$, CH₂CH₃); 1.27 (3H, т, $^3J = 7.2$, CH₂CH₃); 1.26 (6H, т, $^3J = 7.1$, CH₂CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 170.1, 169.7, 169.4 ($\text{C}=\text{O}$); 158.7 (д, $J_{\text{PC}} = 3.3$, С Ar); 155.7, 155.5 (С Ar); 134.8 (С Ar); 134.7 (д, $J_{\text{PC}} = 13.2$, С Ar); 134.3, 134.2 (С Ar); 132.9 (д, $J_{\text{PC}} = 11.3$, СН Ar); 132.5 (д, $J_{\text{PC}} = 104.0$, С Ph); 131.8 (д, $J_{\text{PC}} = 9.9$, СН Ph); 131.3 (д, $J_{\text{PC}} = 2.6$, СН Ph); 128.8, 128.6, 128.3 (СН Ar); 128.1 (д, $J_{\text{PC}} = 12.1$, СН Ph); 125.4 (д, $J_{\text{PC}} = 107.6$, С Ar); 123.3, 123.0 (СН Ar); 71.6, 71.3, 71.1 ($\text{C}\text{H}_2\text{CO}$); 60.6, 60.5, 60.4 ($\text{C}\text{H}_2\text{CH}_3$); 31.4, 31.2 (ArCH₂Ar); 14.1 (СН₃). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ , м. д.: 28.8 (P=O). Найдено, m/z : 991.3433 [M+Na]⁺. C₅₆H₅₇NaO₁₃P. Вычислено, m/z : 991.3430.

5,17-Бис(дифенилфосфорил)-25,26,27,28-тетра(2-пропилокси)каликс[4]арен (13) (в смеси с соединением 14). К суспензии 1.14 г (1.38 ммоль) каликсарена 5 в 35 мл сухого ДМФА добавляют 0.33 г (8.3 ммоль) 60% NaH. Смесь перемешивают в сухой атмосфере в течение 1 ч. При перемешивании добавляют 1.19 мл (11.0 ммоль) пропаргилбромида (80% раствор в толуоле). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в закрытой колбе в течение 48 ч. При перемешивании осторожно добавляют 80 мл воды и продукты реакции экстрагируют CH₂Cl₂ (5 × 30 мл). Объединенные органические вытяжки промывают водой, профильтровывают через бумажный фильтр и упаривают при пониженном давлении. Остаток хроматографируют (элюент CH₂Cl₂–EtOH в градиенте концентраций). Выход (смесь соединений 13/14, 4:1) 0.92 г (68%), желто-коричневое твердое вещество. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , приведены только сигналы

соединения 13), δ , м. д. (J , Гц): 7.72–7.62 (8H, м, Н Ph); 7.60–7.36 (16H, м, Н Ar, Н Ph); 6.38 (2H, т, $^3J = 7.5$, Н Ar); 6.24 (4H, д, $^3J = 7.5$, Н Ar); 5.03 (4H, д, $^4J = 2.4$, OCH₂); 4.59 (4H, д, $^2J = 13.5$, ArCH₂Ar); 4.51 (4H, д, $^4J = 2.4$, OCH₂); 3.19 (4H, д, $^2J = 13.5$, ArCH₂Ar); 2.49 (2H, т, $^4J = 2.4$, CCH); 2.44 (2H, т, $^4J = 2.4$, CCH). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , приведен только сигнал соединения 13), δ , м. д.: 29.3 (P=O). Найдено, m/z : 977.3163 [M+H]⁺. C₆₄H₅₁O₆P₂. Вычислено, m/z : 977.3156.

5-Дифенилфосфорил-25,26,27,28-тетра(2-пропилокси)каликс[4]арен (15) получают аналогично методике получения соединения 13 из 1.32 г (2.12 ммоль) каликсарена 6, 0.51 г (12.7 ммоль) 60% NaH, 1.83 мл (17.0 ммоль) пропаргилбромида (80% в толуоле) и 40 мл сухого ДМФА. Выход 1.26 г (77%), желто-коричневые кристаллы, т. пл. 117–119 °С (этанол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.47–7.41 (2H, м, Н Ph); 7.31–7.20 (8H, м, Н Ph); 7.02–6.97 (2H, м, Н Ar); 6.78 (2H, д, $J_{\text{PH}} = 12.3$, Н Ar); 6.73–6.70 (6H, м, Н Ar); 6.68 (2H, д, $^3J = 7.5$, Н Ar); 6.47 (1H, т, $^3J = 7.5$, Н Ar); 4.96 (2H, д, д, $^2J = 16.2$, $^4J = 2.4$, OCH₂); 4.90 (2H, д, д, $^2J = 16.2$, $^4J = 2.4$, OCH₂); 4.68 (2H, д, $^4J = 2.4$, OCH₂); 4.67 (2H, д, $^4J = 2.4$, OCH₂); 4.64 (2H, д, $^2J = 13.4$, ArCH₂Ar); 4.63 (2H, д, $^2J = 13.4$, ArCH₂Ar); 3.27 (2H, д, $^2J = 13.4$, ArCH₂Ar); 3.15 (2H, д, $^2J = 13.4$, ArCH₂Ar); 2.50 (1H, т, $^4J = 2.4$, CCH); 2.47 (2H, т, $^4J = 2.4$, CCH); 2.46 (1H, т, $^4J = 2.4$, CCH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 157.6 (д, $J_{\text{PC}} = 3.1$, С Ar); 155.0, 154.6, 136.3, 135.9 (С Ar); 135.0 (д, $J_{\text{PC}} = 13.2$, С Ar); 134.5 (С Ar); 132.7 (д, $J_{\text{PC}} = 11.3$, СН Ar); 132.5 (д, $J_{\text{PC}} = 103.5$, С Ph); 131.7 (д, $J_{\text{PC}} = 9.7$, СН Ph); 131.2 (д, $J_{\text{PC}} = 2.8$, СН Ph); 128.6, 128.4 (СН Ar); 128.0 (д, $J_{\text{PC}} = 12.0$, СН Ph); 127.8 (СН Ar); 125.8 (д, $J_{\text{PC}} = 106.7$, С Ar); 123.8, 123.3 (СН Ar); 80.6, 79.9, 79.3 (CCH); 75.4, 75.0, 74.8 (CCH); 61.8 (2С), 60.6 (ОСН₂); 31.9, 31.7 (ArCH₂Ar). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ , м. д.: 28.5 (P=O). Найдено, m/z : 777.2768 [M+H]⁺. C₅₂H₄₂O₅P. Вычислено, m/z : 777.2765.

5,17-Бис(дифенилфосфорил)-25,26,27,28-тетра(1-этоксикарбонилметил-4-триазолилметокси)каликс[4]арен (16). Смесь 0.39 г (0.4 ммоль) каликсаренов 13 и 14, 0.26 г (2.0 ммоль) этил-2-азидоацетата, 0.02 г (0.06 ммоль) CuI·P(OEt)₃ и 12 мл абсолютированного толуола кипятят при перемешивании в течение 7 ч. К остатку после выпаривания растворителя добавляют CH₂Cl₂, раствор промывают 2 н. HCl. Органические вытяжки промывают водой, профильтровывают через бумажный фильтр и упаривают при пониженном давлении. Остаток хроматографируют (элюент CH₂Cl₂–EtOH в градиенте концентраций). Выход 0.25 г (42%), белые кристаллы, т. пл. 124–126 °С (этанол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.91 (2H, с, Н триазол); 7.79 (2H, с, Н триазол); 7.67–7.40 (20H, м, Н Ph); 7.29 (4H, д, $J_{\text{PH}} = 12.0$, Н Ar); 6.28 (2H, т, $^3J = 7.6$, Н Ar); 6.08 (4H, д, $^3J = 7.6$, Н Ar); 5.21 (4H, с, OCH₂); 5.14 (4H, с, NCH₂); 5.13 (4H, с, NCH₂); 4.83 (4H, с, OCH₂); 4.24 (4H, д, $^2J = 13.5$, ArCH₂Ar); 4.18 (4H, к, $^3J = 7.1$, CH₂CH₃); 4.13 (4H, к, $^3J = 7.1$, CH₂CH₃); 3.00 (4H, д, $^2J = 13.5$, ArCH₂Ar); 1.23 (6H, т, $^3J = 7.1$, CH₂CH₃); 1.19 (6H, т, $^3J = 7.1$, CH₂CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.

(*J*, Гц): 166.6, 166.2 (C=O); 159.0 (д, $J_{PC} = 2.9$, C Ar); 154.2 (C Ar); 144.2, 143.9 (C триазол); 137.7 (д, $J_{PC} = 13.4$, C Ar); 132.9 (д, $J_{PC} = 11.5$, CH Ar); 132.8 (д, $J_{PC} = 104.3$, C Ph); 132.5 (C Ar); 132.1 (д, $J_{PC} = 9.9$, CH Ph); 131.7 (д, $J_{PC} = 2.2$, CH Ph); 128.4 (д, $J_{PC} = 12.1$, CH Ph); 127.9 (CH Ar); 126.1 (CH триазол); 125.9 (д, $J_{PC} = 107.0$, C Ar); 125.4 (CH триазол); 123.0 (CH Ar); 67.8, 65.6 (OCH₂); 62.2, 62.0 (CH₂CH₃); 50.8, 50.7 (NCH₂); 31.1 (ArCH₂Ar); 14.0, 13.9 (CH₃). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ, м. д.: 29.8 (P=O). Найдено, *m/z*: 747.2683 [M+2H]²⁺. C₈₀H₈₀N₁₂O₁₄P₂. Вычислено, *m/z*: 747.2691.

5-Дифенилфосфорил-25,26,27,28-тетра(1-этоксикарбонилметил-4-триазолилметокси)каликс[4]арен (17) получают аналогично методике получения соединения **16** из 0.39 г (0.5 ммоль) каликсарена **15**, 0.32 г (2.5 ммоль) этил-2-азидоацетата, 0.03 г (0.08 ммоль) CuI·P(OEt)₃ и 15 мл толуола. Выход 0.26 г (40%), белые кристаллы, т. пл. 110–112 °С (этанол). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.98 (1H, с, H триазол); 7.82 (1H, с, H триазол); 7.78 (2H, с, H триазол); 7.47–7.42 (2H, м, H Ph); 7.33–7.27 (8H, м, H Ph); 6.87–6.82 (2H, м, H Ar); 6.78 (2H, д, $J_{PH} = 12.3$, H Ar); 6.67 д (2H, $^3J = 7.5$, H Ar); 6.59 т (2H, $^3J = 7.5$, H Ar); 6.55–6.51 (2H, уш. д, H Ar); 6.46 (1H, т, $^3J = 7.5$, H Ar); 5.17 (2H, с, NCH₂); 5.15 (4H, с, NCH₂); 5.14 (2H, с, NCH₂); 5.10 (2H, д, $^2J = 12.6$, OCH₂); 5.04 (2H, д, $^2J = 12.6$, OCH₂); 5.01 (2H, с, OCH₂); 5.00 (2H, с, OCH₂); 4.34 (2H, д, $^2J = 13.3$, ArCH₂Ar); 4.21 (2H, к, $^3J = 7.1$, CH₂CH₃); 4.20 (4H, к, $^3J = 7.1$, CH₂CH₃); 4.19 (2H, к, $^3J = 7.1$, CH₂CH₃); 4.18 (2H, д, $^2J = 13.3$, ArCH₂Ar); 3.14 (2H, д, $^2J = 13.3$, ArCH₂Ar); 2.93 (2H, д, $^2J = 13.3$, ArCH₂Ar); 1.26 (9H, т, $^3J = 7.1$, CH₂CH₃); 1.25 (3H, т, $^3J = 7.1$, CH₂CH₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 166.6, 166.5, 166.4 (C=O); 158.0 (д, $J_{PC} = 2.6$, C Ar); 155.0, 154.8 (C Ar); 144.5, 144.4, 143.9 (C триазол); 135.9, 135.3 (C Ar); 135.2 (д, $J_{PC} = 13.5$, C Ar); 134.7 (C Ar); 132.9 (д, $J_{PC} = 11.5$, CH Ar); 132.7 (д, $J_{PC} = 102.7$, C Ph); 131.9 (д, $J_{PC} = 9.5$, CH Ph); 131.2 (д, $J_{PC} = 2.0$, CH Ph); 128.7, 128.4 (CH Ar); 128.1 (д, $J_{PC} = 11.8$, CH Ph); 128.1 (CH Ar); 125.9, 125.8 (2C) (CH триазол); 125.4 (д, $J_{PC} = 108.1$, C Ar); 123.3, 122.9 (CH Ar); 67.6, 67.3, 66.2 (OCH₂Trz); 62.2 (CH₂CH₃); 50.9, 50.8 (2C) (NCH₂); 31.3, 31.1 (ArCH₂Ar); 14.1 (уш. с, CH₃). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ, м. д.: 28.9 (P=O). Найдено, *m/z*: 647.2490 [M+2H]²⁺. C₆₈H₇₁N₁₂O₁₃P. Вычислено, *m/z*: 647.2496.

трет-Бутил-N-[трис(бензоилоксиметил)метил]-карбамат (19). К смеси 10.70 г (48.4 ммоль) карбамата **18**, 23.3 мл (167.4 ммоль) Et₃N и 160 мл сухого CH₂Cl₂ при перемешивании медленно прикапывают раствор 18.3 мл (157.7 ммоль) бензоилхлорида в 40 мл CH₂Cl₂. Реакционную смесь перемешивают в течение 12 ч. К полученной смеси добавляют воду и порциями – NaHCO₃ до прекращения выделения газа. Органический слой отделяют, водный промывают CH₂Cl₂. Объединенные органические вытяжки промывают водой, профильтровывают через бумажный фильтр, упаривают. Остаток после выпаривания растворителя перекристаллизовывают из этанола и хроматографируют

(элюент CH₂Cl₂–EtOH в градиенте концентраций). Выход 20.4 г (79%), белые кристаллы, т. пл. 124–126 °С (этанол). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.01 (6H, д, $^3J = 7.6$, H Ph); 7.55 (3H, т, $^3J = 7.6$, H Ph); 7.40 (6H, т, $^3J = 7.6$, H Ph); 5.25 (1H, с, NH); 4.82 (6H, с, OCH₂); 1.41 (9H, с, C(CH₃)₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 166.0, 154.4 (C=O); 133.3, 129.7 (CH Ph); 129.4 (C Ph); 128.4 (CH Ph); 80.2 (OC(CH₃)₃); 64. (OCH₂); 57.5 (NC(CH₂)₃); 28.2 (C(CH₃)₃). Найдено, *m/z*: 534.2098 [M+H]⁺. C₃₀H₃₂NO₈. Вычислено, *m/z*: 534.2122.

Трис(бензоилоксиметил)метиламин (20). К раствору 8.00 г (15.0 ммоль) карбамата **19** в 120 мл CH₂Cl₂ добавляют 11.5 мл (150.0 ммоль) CF₃CO₂H и перемешивают реакционную смесь при комнатной температуре в течение 12 ч. Смесь выливают в 0.1 М водный раствор Na₂CO₃ и перемешивают до полного растворения осадка. Органический слой отделяют, водный промывают CH₂Cl₂. Объединенные органические вытяжки промывают водой, профильтровывают через бумажный фильтр, упаривают. Выход 6.04 г (93%), белые кристаллы, т. пл. 107–109 °С (хлористый метилен). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.03 (6H, д, $^3J = 7.6$, H Ph); 7.55 (3H, т, $^3J = 7.6$, H Ph); 7.41 (6H, т, $^3J = 7.6$, H Ph); 4.52 (6H, с, OCH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 166.0 (C=O); 133.3, 129.6 (CH Ph); 129.4 (C Ph); 128.5 (CH Ph); 66.4 (OCH₂); 54.9 (CNH₂). Найдено, *m/z*: 434.1602 [M+H]⁺. C₂₅H₂₄NO₆. Вычислено, *m/z*: 434.1598.

Трис(бензоилоксиметил)метиламид 2-азидоэтановой кислоты (21). К смеси 6.00 г (13.9 ммоль) амина **20**, 1.60 г (15.8 ммоль) азидоуксусной кислоты и 80 мл сухого CH₂Cl₂ добавляют 2.28 мл (14.7 ммоль) диизопротилкарбодиимида и перемешивают реакционную смесь при комнатной температуре в течение 12 ч. К полученной смеси добавляют 2 н. HCl и интенсивно перемешивают в течение 1 ч. Органический слой отделяют, водный промывают CH₂Cl₂. Объединенные органические вытяжки промывают водой, профильтровывают через бумажный фильтр, упаривают. Выход 6.44 г (90%), белые кристаллы, т. пл. 119–121 °С (хлористый метилен). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 8.04–7.95 (6H, м, H Ph); 7.59–7.51 (3H, м, H Ph); 7.45–7.36 (6H, м, H Ph); 7.21 (1H, с, NH); 4.90 (6H, с, OCH₂); 3.95 (2H, с, CH₂N₃). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 167.1, 166.1 (C=O); 133.5, 129.7 (CH Ph); 129.1 (C Ar); 128.5 (CH Ar); 63.5 (OCH₂); 59.2 (NC(CH₂)₃); 53.0 (N₃CH₂). Найдено, *m/z*: 539.1556 [M+Na]⁺. C₂₇H₂₄NaN₄O₇. Вычислено, *m/z*: 539.1538).

5,17-Бис(дифенилфосфорил)-25,26,27,28-тетра-[1-трис(бензоилоксиметил)метиламинокарбонилметил-4-триазолилметокси]каликс[4]арен (22) получают аналогично методике получения соединения **16** из 0.49 г (0.5 ммоль) смеси каликсаренов **13** и **14**, 1.29 г (2.5 ммоль) азида **21**, 0.03 г (0.08 ммоль) CuI·P(OEt)₃ и 30 мл толуола. Выход 0.79 г (52%), желтые кристаллы, т. пл. 163–165 °С (этанол). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.05 (2H, уш. с, H триазол); 8.01–7.80 (26H, м, H Ph, H триазол); 7.71–7.60 (10H, м, H Ph); 7.55–

7.20 (54H, м, Н Ar, Н Ph, NH); 6.27 (2H, т, $^3J = 7.6$, Н Ar); 6.05 (4H, д, $^3J = 7.6$, Н Ar); 5.15 (4H, с, NCH₂); 4.98 (4H, с, NCH₂); 4.90 (4H, с, OCH₂); 4.81 (12H, с, CH₂OBz); 4.80 (12H, с, CH₂OBz); 4.65 (4H, с, OCH₂); 4.25 (4H, уш. д, $^2J = 13.1$, ArCH₂Ar); 3.02 (4H, уш. д, $^2J = 13.1$, ArCH₂Ar). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃), δ , м. д.: 29.6 (P=O). Найдено, m/z : 1521.4914 [M+2H]²⁺. C₁₇₂H₁₄₈N₁₆O₃₄P₂. Вычислено, m/z : 1521.4904.

5-Дифенилфосфорил-25,26,27,28-тетра[1-трис(бензоилоксиметил)метиламинокарбонилметил-4-триазолилметокси]каликс[4]арен (23) получают аналогично методике получения соединения **16** из 0.55 г (0.7 ммоль) каликсарена **15**, 1.81 г (3.5 ммоль) азида **21**, 0.04 г (0.11 ммоль) CuI·P(OEt)₃ и 35 мл толуола. Выход 1.02 г (51%), желтые кристаллы, т. пл. 153–155 °С (этанол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 7.98–7.82 (28H, м, Н триазол, Н Ph); 7.67 (2H, с, Н триазол); 7.49–7.33 (20H, м, Н Ph); 7.32–7.19 (28H, м, Н Ph, NH); 6.81 (2H, д, $^3J = 7.6$, Н Ar); 6.67 (2H, д, $J_{\text{PH}} = 12.0$, Н Ar); 6.55 (2H, д, $^3J = 7.6$, Н Ar); 6.54 (2H, т, $^3J = 7.6$, Н Ar); 6.43 (2H, д, $^3J = 7.1$, Н Ar); 6.35 (1H, т, $^3J = 7.1$, Н Ar); 5.08 (2H, с, NCH₂); 5.07 (2H, с, NCH₂); 5.01 (4H, с, NCH₂); 4.91 (4H, с, OCH₂Trz); 4.84 (4H, с, OCH₂Trz); 4.83 (24H, с, CH₂OBz); 4.26 (2H, д, $^2J = 13.2$, ArCH₂Ar); 4.15 (2H, д, $^2J = 13.2$, ArCH₂Ar); 3.03 (2H, д, $^2J = 13.3$, ArCH₂Ar); 2.82 (2H, д, $^2J = 13.3$, ArCH₂Ar). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃), δ , м. д.: 28.7 (P=O). Найдено, m/z : 1421.4705 [M+2H]²⁺. C₁₆₀H₁₃₉N₁₆O₃₃P. Вычислено, m/z : 1421.4709.

5,17-Бис(дифенилфосфанил)-25,26,27,28-тетра(1-карбоксиметил-4-триазолилметокси)каликс[4]арен (24). К суспензии 0.1 ммоль каликсарена **16** или каликсарена **22** в 3 мл абсолютированного толуола добавляют 0.74 мл (6.0 ммоль) PhSiH₃. Полученный раствор кипятят в колбе с обратным холодильником в атмосфере Ar в течение 48 ч. Растворитель выпаривают в вакууме при комнатной температуре, остаток растворяют в CH₂Cl₂, добавляют метанол. Выпавший осадок отфильтровывают, растворяют в смеси 10 мл этанола и 5 мл тетрагидрофурана и добавляют к раствору, 0.32 г (5.3 ммоль) 90% KOH в 5 мл воды. Раствор перемешивают в течение 15 ч при комнатной температуре. Органические растворители выпаривают в вакууме, к остатку добавляют 20 мл 5 н. HCl. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 5 мл воды, 5 мл диэтилового эфира и высушивают. Выход (с примесью окисленной формы) 0.094 г (~70% из соединения **16**), 0.098 г (~73% из соединения **22**), белые кристаллы. Спектр ЯМР ^1H (CD₃OD), δ , м. д. (J , Гц): 8.01 (2H, с, Н триазол); 8.00 (2H, с, Н триазол); 7.38–7.11 (20H, м, Н Ph); 6.82 (4H, д, $J_{\text{PH}} = 7.8$, Н Ar); 6.36–6.30 (6H, м, Н Ar); 5.28 (4H, с), 5.26 (4H, с), 5.20 (4H, с) и 5.02 (4H, с, NCH₂, OCH₂); 4.19 (4H, д, $^2J = 13.4$, ArCH₂Ar); 2.91 (4H, д, $^2J = 13.4$, ArCH₂Ar). Спектр ЯМР ^{31}P (CD₃OD), δ , м. д.: –6.6 (P). Найдено, m/z : 1347.4012 [M–H][–]. C₇₂H₆₁N₁₂O₁₂P₂. Вычислено, m/z : 1347.4002. Найдено, m/z : 1363.3922 [M(O)–H][–]. C₇₂H₆₁N₁₂O₁₃P₂. Вычислено, m/z : 1363.3951. Найдено, m/z : 1379.3855 [M(O)₂–H][–]. C₇₂H₆₁N₁₂O₁₄P₂. Вычислено, m/z : 1379.3900.

5-Дифенилфосфанил-25,26,27,28-тетра(1-карбоксиметил-4-триазолилметокси)каликс[4]арен (25) получают аналогично методике получения соединения **24** из 0.15 ммоль каликсарена **17** или каликсарена **23**, 0.55 мл (4.5 ммоль) PhSiH₃, 2.5 мл толуола, 0.48 г (7.7 ммоль) 90% KOH, 15 мл этанола, 7.5 мл тетрагидрофурана и 7.5 мл воды. Выход (с примесью окисленной формы) 0.105 г (~60% из соединения **17**), 0.118 г (~67% из соединения **23**), белые кристаллы. Спектр ЯМР ^1H (CD₃OD), δ , м. д. (J , Гц): 8.03 (1H, с, Н триазол); 8.02 (1H, с, Н триазол); 8.00 (2H, с, Н триазол); 7.31–7.26 (2H, м, Н Ph); 7.25–7.19 (4H, м, Н Ph); 7.01–6.95 (4H, м, Н Ph); 6.82 (2H, д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.8$, Н Ar); 6.63–6.60 (2H, м, Н Ar); 6.60 (2H, д, $^3J = 7.5$, Н Ar); 6.57 (2H, д, $^3J = 7.3$, $^4J = 1.8$, Н Ar); 6.45 (1H, т, $^3J = 7.5$, Н Ar); 6.44 (2H, д, $J_{\text{PH}} = 7.8$, Н Ar); 5.30 (4H, с, NCH₂); 5.29 (2H, с, NCH₂); 5.25 (2H, с, NCH₂); 5.19 (4H, ш.с, OCH₂); 5.06 (4H, ш.с, OCH₂); 4.22 (2H, д, $^2J = 13.4$, ArCH₂Ar); 4.14 (2H, д, $^2J = 13.4$, ArCH₂Ar); 3.04 (2H, д, $^2J = 13.4$, ArCH₂Ar); 2.89 (2H, д, $^2J = 13.4$, ArCH₂Ar). Спектр ЯМР ^{31}P (CD₃OD), δ , м. д.: –4.8 (P). Найдено, m/z : 1165.3741 [M+H]⁺. C₆₀H₅₄N₁₂O₁₂P. Вычислено, m/z : 1165.3716. Найдено, m/z : 1181.3695 [M(O)+H]⁺. C₆₀H₅₄N₁₂O₁₃P. Вычислено, m/z : 1181.3665.

Каталитические эксперименты проводят в стальном автоклаве емкостью 25 мл, снабженном магнитной мешалкой и устройством для термостатирования. В автоклав загружают 0.8 мг (0.002 ммоль) [Rh(cod)₂]BF₄, 0.3 мл (1.9 ммоль) 1-октена, этиловый спирт и рассчитанную массу лиганда (табл. 1). Автоклав дважды продувают аргоном, заполняют синтез-газом (CO–H₂, 1:1) до давления 5.0 МПа, нагревают до 80 °С и выдерживают при этой температуре 3 ч при постоянном перемешивании. Анализ состава смесей продуктов реакций проводят в присутствии внутреннего стандарта – *n*-нонана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (федеральная целевая программа "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.", мероприятие 1.3, соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0083). Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60714X0083.

Авторы выражают благодарность Д. А. Чешкову за помощь в регистрации спектров DOSY и интерпретации полученных результатов.

Список литературы

- (a) Calixarenes 2001; Asfari, Z.; Böhmer, V.; Harrowfield, J.; Vicens, J., Eds.; Kluwer Academic: Dordrecht, 2001. (b) Calixarenes in the Nanoworld; Vicens, J.; Harrowfield, J.; Baklouti, L., Eds.; Springer: Dordrecht, 2007.
- Sémeril, D.; Matt, D. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 279, 58.
- (a) Lejeune, M.; Sémeril, D.; Jeunesse, C.; Matt, D.; Peruch, F.; Lutz, P. J.; Ricard, L. *Chem.–Eur. J.* **2004**, 10, 5354. (b) Sémeril, D.; Lejeune, M.; Matt, D. *New J. Chem.* **2007**, 31, 502.

4. (a) Monnereau, L.; Sémeril, D.; Matt, D. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6626. (b) Monnereau, L.; Sémeril, D.; Matt, D.; Toupet, L.; Mota, A. *J. Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1383. (c) Sémeril, D.; Lejeune, M.; Jeunesse, C.; Matt, D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 239, 257.
5. Monnereau, L.; Sémeril, D.; Matt, D.; Toupet, L. *Polyhedron* **2013**, 51, 70.
6. Plourde, F.; Gilbert, K.; Gagnon, J.; Harvey, P. D. *Organometallics* **2003**, 22, 2862.
7. (a) Meldal, M.; Tornøe, C. W. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2952. (b) Liang, L.; Astruc, D. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2933.
8. Song, M.; Sun, Z.; Han, C.; Tian, D.; Li, H.; Kim, J.-S. *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 2344.
9. Gorbunov, A.; Sokolova, N.; Kudryashova, E.; Nenajdenko, V.; Kovalev, V.; Vatsouro, I. *Chem.–Eur. J.* **2016**, 22, 12415.
10. Gorbunov, A.; Cheshkov, D.; Kovalev, V.; Vatsouro, I. *Chem.–Eur. J.* **2015**, 21, 9528.
11. (a) Yuan, C.; Feng, H. *Synthesis* **1990**, 140. (b) Keglevich, G.; Grün, A.; Bölcskei, A.; Drahos, L.; Kraszni, M.; Balogh, G. T. *Heteroat. Chem.* **2012**, 23, 574. (c) Solovyov, A. V.; Cherenok, S. O.; Kalchenko, O. I.; Atamas, L. I.; Kazantseva, Z. I.; Koshets, I. A.; Tsybal, I. F.; Kalchenko, V. I. *J. Mol. Liq.* **2011**, 159, 117. (d) Сентемов, В. В.; Красильникова, Е. В.; Бердник, И. В. *Журн. общ. химии* **1989**, 59, 2692.
12. Schühle, D. T.; Klimosch, S.; Schatz, J. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 5800.
13. Casnati, A.; Fochi, M.; Minari, P.; Pochini, A.; Reggiani, M.; Ungaro, R.; Reinhoudt, D. N. *Gazz. Chim. Ital.* **1996**, 126, 99.
14. (a) Wang, J.; Gutsche, C. D. *Struct. Chem.* **2001**, 12, 267. (b) Csokai, V.; Grün, A.; Balázs, B.; Tóth, G.; Horváth, G.; Bitter, I. *Org. Lett.* **2004**, 6, 477. (c) Grün, A.; Kőszegi, E.; Bitter, I. *Tetrahedron* **2004**, 60, 5041. (d) Bitter, I.; Csokai, V. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2261. (e) Csokai, V.; Grün, A.; Bitter, I. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 4681.
15. Ryu, E.-H.; Zhao, Y. *Org. Lett.* **2005**, 7, 1035.
16. Kaplánek, R.; Bříza, T.; Havlík, M.; Martásek, P.; Král, V. *J. Fluorine Chem.* **2007**, 128, 179.
17. Shi, F.; Waldo, J. P.; Chen, Y.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2008**, 10, 2409.
18. Choi, I.; Kim, Y.-K.; Min, D.-H.; Lee, S.; Yeo, W.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16718.
19. Shintou, T.; Kikuchi, W.; Mukaiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 1645.
20. Dohmen, M. P. J.; Pereira, A. M.; Timmer, J. M. K.; Benes, N. E.; Keurentjes, J. T. F. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, 63.
21. Wu, D. H.; Chen, A. D.; Johnson, C. S. *J. Magn. Reson., Ser. A* **1995**, 115, 260.