

# ПОЛИФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ХЕЛАТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИНАФТИЛМЕТАНА И РЕЗОРЦИНКАЛИКС[4]АРЕНА: СИНТЕЗ, ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ ХЕЛАТА И ЕГО АКЦЕПТОРНЫМИ СПОСОБНОСТЯМИ

© 2020 г. О. С. Серкова<sup>a</sup>, А. В. Камкина<sup>a</sup>, И. Ю. Торопыгин<sup>b</sup>, В. И. Масленникова<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Институт биологии и химии, Московский педагогический государственный университет,  
ул. Кибальчича 6, Москва, 129164 Россия

<sup>b</sup> Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В. Н. Ореховича, Москва, 119121 Россия  
\*e-mail: him-vim@mail.ru; lvi.maslennikova@mpgu.su

Поступило в Редакцию 17 марта 2020 г.

После доработки 17 марта 2020 г.

Принято к печати 28 марта 2020 г.

Функционализацией метиленбис(нафталин-2-ола/-2,7-диола) и *rsss*-резорцинкаликс[4]арена получена серия их производных по группам ОН с 1, 2 и 4 парами хелатных ионофорных заместителей, различающихся комбинацией электронодонорных атомов (O, S, N, P). С использованием метода жидкостной экстракции изучено влияние структурных особенностей лиганда на его способность к распознаванию и связыванию катионов переходных металлов ( $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ).

**Ключевые слова:** метиленбис(нафталин-2-ол), метиленбис(нафталин-2,7-диол), резорцинкаликс[4]-арены, фосфорилирование, карбамоилирование

**DOI:** 10.31857/S0044460X20080144

Полиядерные ароматические соединения с хелатными ионофорными функциональными группами на периферии молекулы могут быть использованы в качестве экстрагентов [1, 2], хемосенсоров [3–6], переносчиков ионов [7], прекурсоров для конструирования сложных супрамолекулярных архитектур [8–9]. Сфера применения веществ такого типа и их эффективность определяются природой, количеством, ориентацией в пространстве ионофорных групп и топологией молекулы в целом.

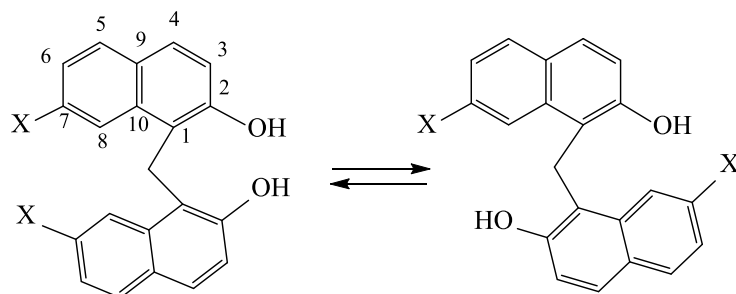
Нами рассматриваются пути синтеза производных метиленбис(нафталин-2-ола/-2,7-диола) и *rsss*-резорцинкаликс[4]арена. В молекулах синтезированных соединений находятся 1, 2 и 4 пары хелатных ионофорных групп, различающихся комбинацией электронодонорных атомов (O, S, N, P), эти структурные особенности лигандов влияют на их акцепторные способности по отношению к

катионам переходных металлов ( $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ). Для оценки эффективности и селективности связывания ионов металлов полученными соединениями были проведены эксперименты по жидкостной экстракции в системе вода–хлороформ

В метиленбис(нафталин-2-оле) **1** и метиленбис(нафталин-2,7-диоле) **2** нафталиновые ядра связаны между собой метиленовым мостиком и расположены по отношению друг к другу под углом, величина которого определяется конформационным состоянием молекулы в растворе [10, 11], в свою очередь зависящим от природы растворителя и заместителей в положениях 2,2' и 7,7' нафталиновых циклов. Структура и *цис/транс*-конформационные переходы молекул **1**, **2** представлены на схеме 1.

Резорцинкаликс[4]арены **3–5** обладают *all-cis*-конфигурацией заместителей R в мети-

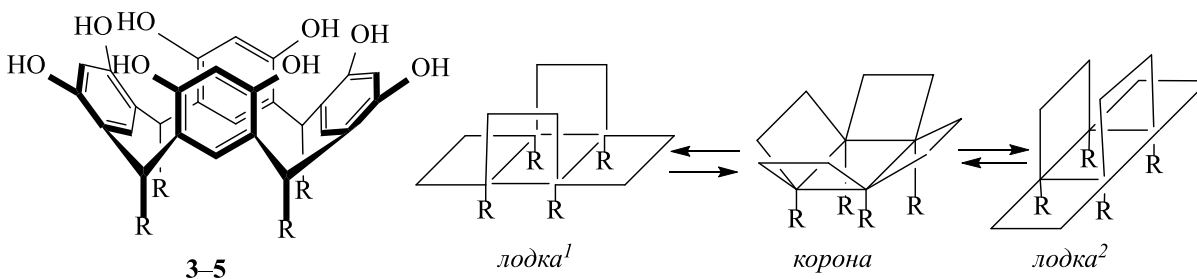
Схема 1.



1, 2

X = H (1), OH (2).

Схема 2.



3–5

лодка<sup>1</sup>

корона

лодка<sup>2</sup>R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph (3), Me (4), Pr (5).

леновых мостиках и находятся в конформации лодка. Для данной конфигурации характерна интерконверсия лодка–корона–лодка (схема 2) [12–14], при этом изменяется размер полости и молекула подстраивается к ионам различного диаметра. Интенсивность интерконверсии и угол отклонения бензольных ядер от плоскости макроцикла зависят от объема и природы вводимых в резорциарен функциональных групп, от заместителей R и используемого растворителя.

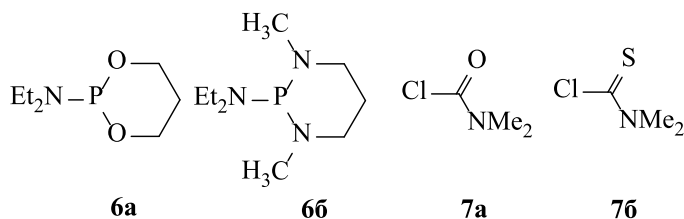
Каликс[4]арены 3–5 с незамещенными гидроксильными группами вследствие высокой скорости интерконверсии в основном находятся в конформации корона. При тотальной функционализации гидроксильных групп с увеличением объема заместителей интерконверсия замедляется, и это при-

водит к увеличению количества молекул, находящихся в конформации лодка.

С целью введения в соединения 1–5 ионофорных групп различного типа в качестве реагентов были использованы *N,N*-диэтил-1,3,2-диоксафосфинан-2-амин 6а, 1,3-диметил-*N,N*-диэтил-1,3,2-диазфосфинан-2-амин 6б, диметилкарбамоил- и диметилкарбамотиоилхлориды 7а, б (схема 3).

При функционализации гидроксипроизводных динафтилметана 1, 2 и резорцинкаликс[4]арена 3 фосфинанами 6а, б был использован одnoreакторный процесс: первоначально в диоксане проводили фосфорилирование соединений 1–3, затем для окисления образовавшихся производных трехвалентного фосфора добавляли раствор серы в бензоле и выдерживали реакционные смеси 12–

Схема 3.



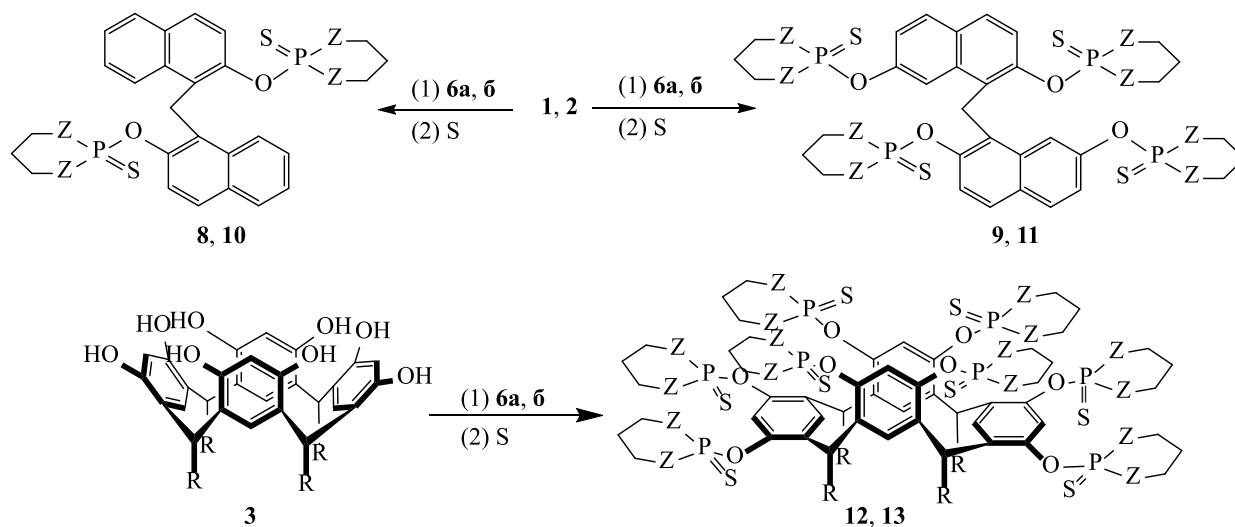
6а

6б

7а

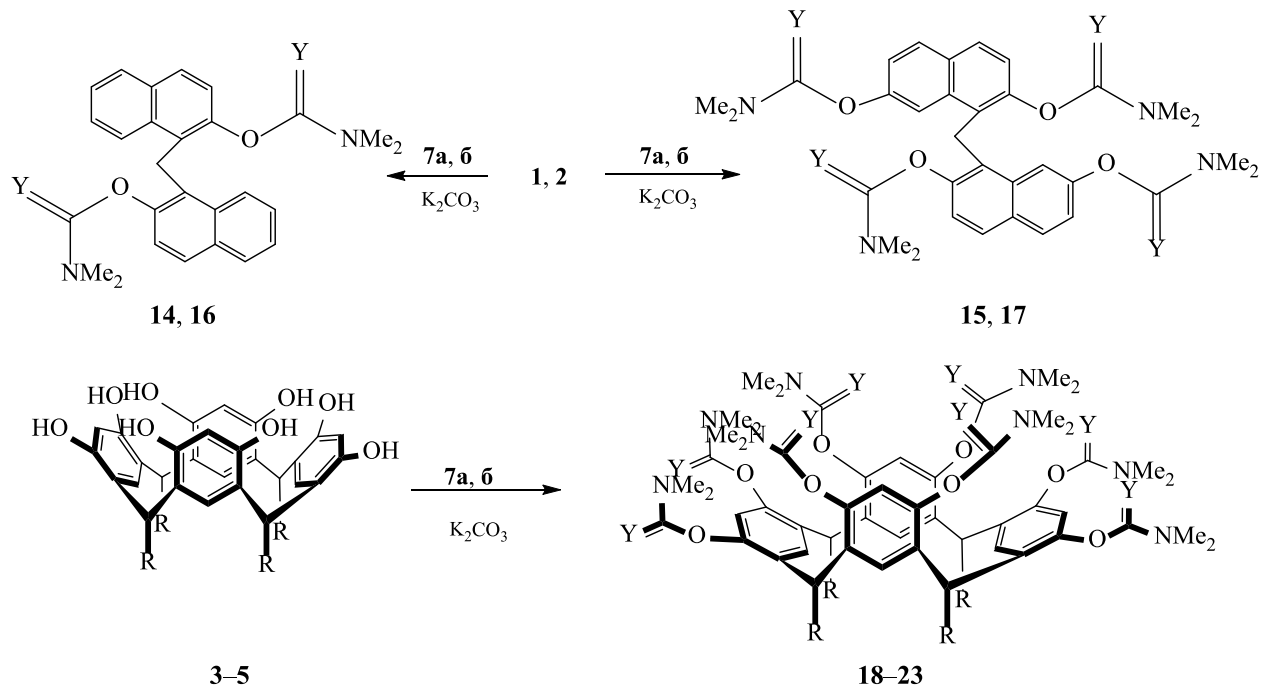
7б

Схема 4.



R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph (3); Z = O (8, 9, 12), N-Me (10, 11, 13).

Схема 5.



Y = O (14, 15, 21–23), S (16–20); R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph (18, 21), Me (19, 22), Pr (20, 23).

24 ч (схема 4). Ацилирование соединений 1–5 диметилкарбамоил- и диметилкарбамотиоилхлоридами 7а, б проводили при кипячении в ацетоне в присутствии карбоната калия (схема 5).

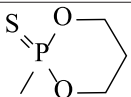
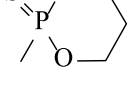
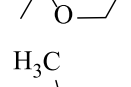
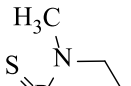
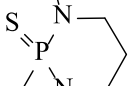
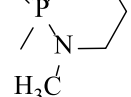
Бистиофосфат 8 был охарактеризован ранее [10]. Данные элементного анализа, ИК и масс-спектров выделенных с хорошими выходами

соединений 9–13 полностью соответствуют приведенным формулам. В спектре ЯМР <sup>31</sup>P соединения 10 наблюдается синглетный сигнал в характерной для диамидо(тио)фосфатов области (табл. 1), а в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C – по одному набору сигналов всех видов протонов и углеродных ядер, что указывает на симметричность молекулы и эквива-

**Таблица 1.** Выходы, данные ЯМР  $^{31}\text{P}$ , ИК и масс-спектров соединений **9–15**

№ соединения	Выход, %	$\delta_p$ , м. д.	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$m/z$
<b>9</b>	80	56.46, 56.54	880.2 (P=S)	875 $[M]^+$
<b>10</b>	71	74.44	874.7 (P=S)	624 $[M]^+$
<b>11</b>	61	74.81, 75.27	872.6 (P=S)	978 $[M]^+$
<b>12</b>	81	55.39, 56.38	880.7 (P=S)	2017 $[M + \text{Na}]^+$
<b>13</b>	61	72.05, 72.67	871.7 (P=S)	2190 $[M - \text{CH}_3]^+$
<b>14</b>	79	–	1703.3 (C=O)	442 $[M]^+$
<b>15</b>	84	–	1711.3 (C=O)	615 $[M]^+$

**Таблица 2.** Степень экстракции ( $E$ , %) пикратов металлов соединениями **8–13**

Соединение	Электронодонорная группа	Количество электронодонорных групп	$E$ , %		
			$\text{Ag}^+$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
<b>8</b>		2	–	7.2	10.8
<b>10</b>		4	45.0	15.0	18.8
<b>12</b>		8	13.1	7.2	4.8
<b>9</b>		2	40.1	89.0	12.9
<b>11</b>		4	65.6	93.4	18.8
<b>13</b>		8	51.4	57.2	3.6

лентность циклических фрагментов. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений **9**, **11** регистрировали по 2 синглетных сигнала с равными интегральными интенсивностями (табл. 1), а в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  – удвоение сигналов протонов и углеродных ядер фрагментов фосфинана, попарно локализованных в положениях 2,2' и 7,7' нафталиновых колец. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений **12**, **13** фиксировали по 2 синглетных сигнала с равными интегральными интенсивностями (табл. 1), в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  – двойной набор сигналов протонов и углеродных ядер фрагментов фосфинана и бензольных ядер макроциклического остова, что полностью соответствует спектральным характеристикам перфосфорилированного резорцинкаликс[4]арена в конформации *заторможенная лодка* [12–14].

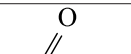
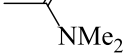
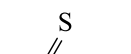
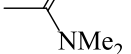
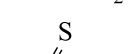
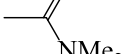
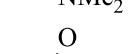
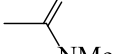
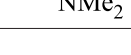
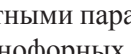
Соединения **14**, **15** получены с выходами 79, 84% соответственно (табл. 1). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  дикарбамата **14** фиксировали по одному набору сигналов Н и С атомов карбамидных групп и динафтилметанового остова, в аналогичных спектрах тетракарбамата **15** наблюдалось удвоение сигналов протонов и углеродных атомов метильных и карбонильных групп карбамидных фрагментов, находящихся в положениях 2,2' и

7,7' нафталиновых колец. В ИК спектрах обоих соединений присутствовали интенсивные полосы карбонильных групп (табл. 1). Данные элементного анализа и масс-спектрометрии соответствовали присутствию в соединениях **14**, **15** двух и четырех карбамидных групп соответственно. Карбамитоааты **16–20**, а также карбаматы **21–23** охарактеризованы ранее [15, 16].

Для оценки рецепторной активности соединений **8–23** использовали пикратный метод жидкостной экстракции катионов переходных металлов ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) из водной фазы в хлороформ. Остаточное количество металла в водной фазе определяли методом УФ спектроскопии, измеряя значения оптической плотности водной фазы до и после экстракции.

Изучение экстракционной способности производных динафтилметана и резорцинкаликс[4]арена **8–13** показало, что лиганды **8**, **10**, **12** (соответственно с 2, 4 и 8 диоксафосфинановыми заместителями) проявляют низкую активность по отношению к исследованным катионам (табл. 2). Наибольшую эффективность экстракции ( $E_{\text{Ag}^+}$  45%) в этом ряду продемонстрировало соединение **10**, обладающее в трансoidalной конформации

Таблица 3. Степень экстракции ( $E$ , %) пикратов металлов соединениями 14–23

№	Заместитель	Степень экстракции ( $E$ , %)		
		Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
14		–	17.5	–
15		–	10.4	10.6
16		–	4.0	–
17		45.9	42.8	5.8
18		78.0	93.4	66.4
19		65.0	90.5	70.0
20		63.5	87.0	66.4
21		8.2	7.5	91.0
22		1.0	1.0	81.0
23		10.7	–	72.6

двумя равноценными хелатными парами (схема 1). Изменение структуры ионофорных групп независимо от их количества и от топологии полициклической платформы приводит к повышению экстракционной способности соединений **9**, **11**, **13** с диазафосфинановыми заместителями по сравнению с с диоксафосфинановыми производными **8**, **10**, **12**. Эффективность извлечения из водной фазы катионов Ag<sup>+</sup> повышается в ряду соединений **9** < **13** < **11**, а катионов Hg<sup>2+</sup> – в ряду соединений **13** < **9** < **11** (табл. 2). Максимальные акцепторные способности и в этом случае проявляет производное динафтилметана **11** с двумя хелатными группами в молекуле, способное извлекать ионы Ag<sup>+</sup> на 65, а ионы Hg<sup>2+</sup> на 93%. Высокую экстракционную активность ( $E$  89%) по отношению к катионам Hg<sup>2+</sup> продемонстрировало и соединение **9**, имеющее только одну пару хелатных заместителей. Относительно низкие степени экстракции выше указанных катионов производным резорцинкаликс[4]арена **13** с 8 электронодонорными фрагментами (табл. 2) можно объяснить затруднением интерконверсии (схема 2) объемными диазафосфинановыми заместителями, фиксирующими его молекулу в конформации *заторможенная лодка* с разобщенными в пространстве ионофорными группами (схема 2).

Экстракционные характеристики серии карбаматов и карбамотиоатов **14–23**, в которых присутствуют ациклические ионофорные группы с отличающимися от описанных выше композициями

электронодонорных атомов, приведены в табл. 3. Как и следовало ожидать исходя из теории ЖМКО Пирсона, содержащие в связывающих сайтах C=O группу ди- и тетракарбамоилпроизводные **14**, **15** проявили низкую акцепторную способность по отношению ко всем исследованным катионам (Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>). При замене карбамоильных групп на карбамотиоильные эффективность тетрафункционализированного производного **17** увеличилась до 46% (Ag<sup>+</sup>) и 43% (Hg<sup>2+</sup>) экстракции (табл. 3). В то же время эффективность экстракции дифункционализированного производного **16** снизилась до 4%, что можно объяснить трансoidalной конформацией ароматического остова молекулы, в которой карбамотиоильные группы удалены друг от друга (схема 1).

В отличие от соединений **16**, **17** окта(карбамотиоил)резорцинкаликс[4]арены **18–20**, содержащие в составе связывающих сайтов мягкие атомы серы, продемонстрировали высокую эффективность экстракции катионов переходных металлов (табл. 3), что полностью согласуется с принципом ЖМКО Пирсона. Степень экстракции катионов Hg<sup>2+</sup> повышалась в ряду соединений **20** < **19** < **18** и для соединения **18** достигала 93%. Эффективность извлечения катионов ртути подтверждали при помощи атомно-адсорбционной спектроскопии. При соотношении соединение **18**–металл 1:2 доля Hg<sup>2+</sup> в образце снижалась со 100 до 0.39 мкг/л. Степень экстракции катионов Ag<sup>+</sup> и Cd<sup>2+</sup> соединениями **18–20** была несколько ниже и варьировалась от 63

до 78% (табл. 3), что обусловлено различной комплементарностью исследуемых ионов к полости резорцинкаликс[4]арена.

В отличие от соединений **14–15** октакарбамоил-производные резорцинкаликс[4]арена **21–23** продемонстрировали крайне высокую селективность и эффективность по отношению к ионам  $Cd^{2+}$  (табл. 3), степень экстракции которых из водной фазы в органическую повышалась в ряду соединений **23** < **22** < **21** и для октакарбамоилрезорцинкаликс[4]арена **21** достигала 91%, тогда как для остальных рассмотренных катионов ( $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ) не превышала 10%. Эта особенность карбамоилированных резорцинкаликс[4]аренов **21–23** противоречит теории ЖМКО Пирсона, так как катионы кадмия относятся к мягким кислотам. По-видимому, столь высокая селективность и эффективность связывания обусловлены комплементарностью полости лигандов именно этому катиону, и инкапсулирование  $Cd^{2+}$  внутри полости резорцинарена происходит не столько за счет влияния донорных атомов заместителей, сколько за счет сильного катион- $\pi$ -взаимодействия. Аргументом в пользу данного предположения может служить максимальная эффективность связывания  $Cd^{2+}$  соединением **21** с фенетильными заместителями в метиленовых мостиках, способствующими стабилизации конформационного состояния молекулы, близкого к *короне* (схема 2). За счет стекинг-взаимодействия арильных групп образуется полость определенного размера, закрытая с одной стороны фенильными группами.

Таким образом, синтезированы новые серии олигофункционализированных *rccc*-резорцинкаликс[4]аренов и динафтилметанов с заданными количеством и ориентацией хелатных ионофорных групп, закрепленных на полициклической матрице. Продемонстрирована зависимость способности синтезированных соединений к распознаванию и связыванию катионов переходных металлов от структурных особенностей лиганда. Выявлено, что окта(карбамотиоил)резорцинкаликс[4]арены проявляют активность по отношению ко всем указанным катионам ( $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ); динафтилметановые лиганды, содержащие диамидофосфатные заместители, являются высокоэффективными экстрагентами катионов  $Hg^{2+}$ ; октакарбамоилированные резорцинкаликс[4]арены демонстрируют крайне высокую эффективность и селективность

в узнавании, связывании и извлечении из водной среды в органическую катионов  $Cd^{2+}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводили в безводных, не содержащих следов кислорода растворителях в атмосфере аргона. Спектры ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{31}P$  (с использованием остаточных сигналов растворителей в качестве внутреннего стандарта и 85%-ной  $H_3PO_4$  в качестве внешнего стандарта) для всех соединений записывали на спектрометре Jeol ECH-400 (рабочая частота для ядер  $^{13}C$  100.5 МГц, для ядер  $^{31}P$  – 161.8 МГц). Для точного отнесения сигналов соединений **9–15** использовали H–H гомоядерный двойной резонанс и  $^1H$ – $^{13}C$  2D-корреляцию. Масс-спектры регистрировали на приборе Bruker Ultraflex TOF/TOF (Bruker Daltonics GmbH), матрица – антрацен-1,8,9-триол. Элементный анализ проводили на CHN анализаторе Thermo Flash EA112. ИК спектры регистрировали на спектрометре NICOLETE 380 Thermo в режиме отражения в диапазоне 4000–500  $cm^{-1}$  на стекле ZnSe.

Метиленбис(нафталин-2-ол) **1**, метиленбис(нафталин-2,7-диол) **2**, резорцинкаликс[4]арены **3–5**, *N,N*-диэтил-1,3,2-диокса(диаза)фосфинан-2-амины **6a**, **6b** синтезировали по известным методикам [11, 17–20].

#### Общая методика синтеза соединений **8–11**.

Смесь 0.1 ммоль соединения **1** (**2**) и 0.3 (0.6) ммоль *N,N*-диэтил-1,3,2-диокса(диаза)фосфинан-2-амина **6a**, **6b** в 2 мл диоксана выдерживали 48 ч при комнатной температуре. Затем к реакционной смеси добавляли раствор 0.4 (0.8) ммоль серы в 2 мл бензола и перемешивали 12 ч при 50–55°C (**6a**) или 24 ч при 20–25°C (**6b**). Для выделения продукта реакции реакционную смесь упаривали на 2/3 и приливали 10 мл гексана. Осадок отфильтровывали, промывали 2 мл гексана, и сушили в вакууме (15 мм рт. ст.) при 75°C.

**2,2'-[1,1'-Метиленди(нафталин-2-илокси)]-бис(1,3,2-диоксафосфинан-2-сульфид) (8)**. Выход 89%, белый порошок, т. пл. 244–246°C [10]. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.58 д. д (2H,  $CH_2$ ,  $^4J_{PH} = 2.3$ ,  $^2J_{HH} = 14.6$  Гц), 2.24–2.34 м (2H,  $CH_2$ ), 4.21–4.28 уш. м (8H,  $OCH_2$ ), 4.86 с (2H,  $CH_2$ ), 7.40–7.46 м (6H,  $H^{3,6,7}$ ), 7.74 д (2H,  $H^8$ ,  $^3J_{HH} = 9.2$  Гц), 7.83 д (2H,  $H^4$ ,  $^3J_{HH} = 9.6$  Гц), 8.12 д (2H,  $H^5$ ,  $^3J_{HH} = 9.6$  Гц). Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta_P$  56.73 м. д.

**2,2',2'',2'''-{1,1'-Метиленбис[(нафталин-2,7-диил)бис(окси)]}тетра(1,3,2-диоксафосфинан-2-сульфид) (9).** Выход 80%, белый порошок, т. пл. 142–144°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 880.2 с (P=S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.63 д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 14.6$  Гц), 1.78 д. д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^4J_{\text{PH}} = 2.3$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 14.6$  Гц), 2.22–2.39 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.10–4.18 м (4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.24–4.37 м (8H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.47–4.53 м (4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.86 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.37–7.42 м (4H,  $\text{H}^{3,6}$ ), 7.75 д (2H,  $\text{H}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$  Гц), 7.83 д (2H,  $\text{H}^5$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Гц), 7.86 с (2H,  $\text{H}^8$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 24.90 ( $\text{CH}_2$ ), 25.79 д ( $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 7.6$  Гц), 25.98 д ( $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 7.7$  Гц), 69.00 д ( $\text{OCH}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 9.6$  Гц), 69.04 д ( $\text{OCH}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 8.6$  Гц), 114.34 д ( $\text{C}^8$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 5.9$  Гц), 119.83 ( $\text{C}^{6,3}$ ), 125.1 д ( $\text{C}^1$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 7.7$  Гц), 128.22 ( $\text{C}^4$ ), 129.16 ( $\text{C}^9$ ), 130.67 ( $\text{C}^5$ ), 134.12 ( $\text{C}^{10}$ ), 147.75 д ( $\text{C}^2$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 6.7$  Гц), 149.40 д ( $\text{C}^7$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 7.7$  Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 56.46, 56.54. Масс-спектр (MALDI),  $m/z$ : 875 [ $M^+$ ] (вычислено для  $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_{12}\text{P}_4\text{S}_4$ : 876). Найдено, %: С 45.23; Н 4.15  $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_{12}\text{P}_4\text{S}_4$ . Вычислено, %: С 45.21; Н 4.14.

**2,2'-[1,1'-Метиленбис(нафталин-2-илокси)]-бис(1,3-диметил-1,3,2-диазафосфинан-2-сульфид) (10).** Выход 71%, белый порошок, т. пл. 221–222°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 874.7 с (P=S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.76 д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 12.4$  Гц), 2.23 д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 12.4$  Гц), 2.98 д (12H,  $\text{NCH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 13.8$  Гц), 3.13–3.21 уш. м (4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.53–3.62 уш. м (4H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.01 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.23 д (4H,  $\text{H}^{3,6}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.0$  Гц), 7.57 д (2H,  $\text{H}^7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 9.1$  Гц), 7.63–7.67 м (4H,  $\text{H}^{4,8}$ ), 8.14 д (2H,  $\text{H}^5$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 23.83 ( $\text{CH}_2$ ), 23.87 ( $\text{CH}_2$ ), 38.05 д ( $\text{NCH}_3$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 3.8$  Гц), 50.48 ( $\text{NCH}_2$ ), 120.48 д ( $\text{C}^3$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 2.9$  Гц), 124.54 ( $\text{C}^{6/7}$ ), 125.01 ( $\text{C}^8$ ), 126.16 ( $\text{C}^{6/7}$ ), 127.18 д ( $\text{C}^1$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 5.75$  Гц), 128.04 ( $\text{C}^{4/5}$ ), 128.38 ( $\text{C}^{4/5}$ ), 131.24 ( $\text{C}^{10}$ ), 133.77 ( $\text{C}^9$ ), 146.95 д ( $\text{C}^2$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 12.4$  Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{P}}$  74.44 м. д. Масс-спектр (MALDI),  $m/z$ : 624 [ $M^+$ ] (вычислено для  $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$ : 624). Найдено, %: С 59.59; Н 6.15; N 9.00.  $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 59.60; Н 6.13; N 8.97.

**2,2',2'',2'''-{1,1'-Метиленбис[(нафталин-2,7-диил)диокси]}тетра(1,3-диметил-1,3,2-диазафосфинан-2-сульфид) (11).** Выход 61%, белый порошок, т. пл. 134–135°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 872.6 с (P=S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.58

д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 13.3$  Гц), 1.73 д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 13.7$  Гц), 1.89–2.09 уш. м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.12–2.22 уш. м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.55 д (6H,  $\text{NCH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 13.3$  Гц), 2.67 д (6H,  $\text{NCH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 13.7$  Гц), 2.74–2.82 уш. м (8H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.93 д (6H,  $\text{NCH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 12.4$  Гц), 2.95 д (6H,  $\text{NCH}_3$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 10.8$  Гц), 3.08–3.20 уш. м (8H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.39–3.45 м (8H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.58–3.64 м (8H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.02 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.32 д (2H,  $\text{H}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Гц), 7.53–7.57 м (4H,  $\text{H}^{4,6}$ ), 7.64 уш. д (4H,  $\text{H}^{5,8}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 23.78 ( $\text{CH}_2$ ), 24.08 ( $\text{CH}_2$ ), 24.90 ( $\text{CH}_2$ ), 37.67 д ( $\text{NCH}_3$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 35.6$  Гц), 37.98 д ( $\text{NCH}_3$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 34.5$  Гц), 49.97 д ( $\text{NCH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 41.2$  Гц), 50.37 д ( $\text{NCH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 45.0$  Гц), 115.28 д ( $\text{C}^3$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 5.8$  Гц), 119.98 ( $\text{C}^8$ ), 120.25 ( $\text{C}^6$ ), 126.45 д ( $\text{C}^1$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 5.8$  Гц), 127.72 ( $\text{C}^{4/5}$ ), 128.64 ( $\text{C}^{10}$ ), 129.60 ( $\text{C}^{4/5}$ ), 134.47 ( $\text{C}^9$ ), 151.17 д ( $\text{C}^2$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 9.6$  Гц), 154.19 д ( $\text{C}^7$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 9.6$  Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 75.27, 74.81. Масс-спектр (MALDI),  $m/z$ : 978 [ $M^+$ ] (вычислено для  $\text{C}_{41}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_4$ : 980). Найдено, %: С 50.17; Н 6.20; N 11.29.  $\text{C}_{41}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_4$ . Вычислено, %: С 50.19; Н 6.16; N 11.42.

**Октакис-2-{2,8,14,20-тетра(2-фенилэтил)-каликс[4]арен-4,6,10,12,16,18,22,24-октаил(октаокси)}октакис(1,3,2-диоксафосфинан-2-сульфид) (12).** Смесь 0.12 ммоль резорцинкаликс[4]-арена **3** и 1.2 ммоль *N,N*-диэтил-1,3,2-диоксафосфинан-2-амин **6a** в 1.5 мл диоксана выдерживали 24 ч при 85–90°C. Затем к реакционной смеси добавляли раствор 1.8 ммоль серы в 2 мл бензола и выдерживали 12 ч при 50–55°C. Для выделения продукта реакции реакционную смесь упаривали на 2/3 и приливали 10 мл гексана. Осадок отфильтровывали, промывали 2 мл гексана и сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) при 75°C. Выход 81%, белый порошок, т. разл. 240–243°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 880.7 с (P=S). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.90 уш. с (8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.31 уш. с (16H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 2.74 уш. с (8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.32 уш. с (32H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.77 т (4H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Гц), 6.34 с (2H,  $\text{H}^3$ ), 7.11 м (20H,  $\text{H-Ph}$ ), 7.51 с (2H,  $\text{H}^3$ ), 7.64 с (2H,  $\text{H}^5$ ), 8.07 с (2H,  $\text{H}^5$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 25.99 ( $\text{CH}_2$ ), 34.53 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 36.64 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 42.26 ( $\text{C}^1$ ), 69.30 д ( $\text{OCH}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 8.6$  Гц), 111.79 уш. с ( $\text{C}^3$ ), 125.92 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 126.90 уш. с ( $\text{C}^2$ ), 128.45 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 128.54 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 132.85 уш. с ( $\text{C}^5$ ), 141.48 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 147.64 уш. с ( $\text{C}^4$ ), 148.03 уш. с ( $\text{C}^4$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{P}}$ , м. д.: 56.38, 55.39. Масс-спектр (MALDI),  $m/z$ : 2017 [ $M + \text{Na}^+$ ]

(вычислено для  $C_{84}H_{96}O_{24}P_8S_8Na$ : 2015). Найдено, %: С 50.55; Н 4.90.  $C_{84}H_{96}O_{24}P_8S_8$ . Вычислено, %: С 50.60; Н 4.85.

**Октакис(1,3-диметил)-октакис-2-{2,8,14,20-тетра(2-фенилэтил)каликс[4]-арен-4,6,10,12,16,18,22,24-октаил(октаокси)}-октакис(1,3,2-диазафосфинан-2-сульфид) (13).** Смесь 0.12 ммоль резорцинкаликс[4]арена **3** и 1.2 ммоль 1,3-диметил-*N,N*-диэтил-1,3,2-диазафосфинан-2-амин **66** в 1.5 мл диоксана выдерживали 48 ч при комнатной температуре. Затем к реакционной смеси добавляли раствор 1.8 ммоль серы в 2 мл бензола и перемешивали 24 ч при 20–25°C. Для выделения продукта реакции реакционную смесь упаривали на 2/3 и приливали 10 мл гексана. Осадок отфильтровывали, промывали 2 мл гексана и сушили в вакууме (1 мм рт. ст.) при 75°C. Выход 61%, белый порошок, т. пл. 277–278°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 871.7 с (P=S). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.33 д (4H,  $CH_2$ ,  $^3J_{HH} = 13.3$  Гц), 1.50 д (4H,  $CH_2$ ,  $^3J_{HH} = 13.7$  Гц), 1.94–1.99 уш. м (4H,  $CH_2$ ), 2.08–2.16 уш. м (4H,  $CH_2$ ), 2.22–2.28 уш. м (4H,  $CH_2CH_2Ph$ ), 2.55–2.67 уш. м (12H,  $CH_2CH_2Ph$ ), 2.81 д (12H,  $NCH_3$ ,  $^3J_{PH} = 13.8$  Гц), 2.87 д (12H,  $NCH_3$ ,  $^3J_{PH} = 14.2$  Гц), 2.93 д (12H,  $NCH_3$ ,  $^3J_{PH} = 13.8$  Гц), 2.94 д (12H,  $NCH_3$ ,  $^3J_{PH} = 14.2$  Гц), 2.98–3.05 уш. м (8H,  $NCH_2$ ), 3.28–3.35 уш. м (4H,  $NCH_2$ ), 3.37–3.43 уш. м (4H,  $NCH_2$ ), 4.83 т (4H,  $CH$ ,  $^3J_{HH} = 6.4$  Гц), 6.44 с (2H,  $H^3$ ), 6.87–6.95 м (20H,  $H-Ph$ ), 7.52 с (2H,  $H^3$ ), 7.85 с (2H,  $H^5$ ), 8.07 с (2H,  $H^5$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_C$ , м. д.: 22.29 ( $CH_2$ ), 22.32 ( $CH_2$ ), 23.25 ( $CH_2$ ), 23.26 ( $CH_2$ ), 34.51 ( $CH_2C-H_2Ph$ ), 36.06 ( $CH_2CH_2Ph$ ), 37.43 ( $C^1$ ), 37.84 ( $NCH_3$ ), 38.08 ( $NCH_3$ ), 38.15 ( $NCH_3$ ), 38.18 ( $NCH_3$ ), 49.65 д ( $NCH_2$ ,  $^2J_{PC} = 61.0$  Гц), 50.33 д ( $NCH_2$ ,  $^2J_{PC} = 63.9$  Гц), 111.18 ( $C^3$ ), 112.04 ( $C^3$ ), 125.57 ( $CH_2C-H_2Ph$ ), 125.69 ( $C^2$ ), 125.90 д ( $C^5$ ,  $^2J_{PC} = 10.53$  Гц), 128.01 ( $CH_2CH_2Ph$ ), 128.13 ( $CH_2CH_2Ph$ ), 128.99 ( $C^2$ ), 131.13 д ( $C^5$ ,  $^2J_{PC} = 7.7$  Гц), 141.31 ( $CH_2C-H_2Ph$ ), 147.60 д ( $C^4$ ,  $^2J_{PC} = 9.6$  Гц), 149.20 д ( $C^4$ ,  $^2J_{PC} = 10.5$  Гц). Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_P$ , м. д.: 72.67, 72.05. Масс-спектр (MALDI),  $m/z$ : 2190 [ $M - CH_3$ ] $^+$  (вычислено для  $C_{99}H_{141}N_{16}O_8P_8S_8$ : 2187). Найдено, %: С 54.39; Н 6.50; N 9.92.  $C_{100}H_{144}N_{16}O_8P_8S_8$ . Вычислено, %: С 54.53; Н 6.59; N 10.17.

#### Общая методика синтеза соединений **14**, **15**.

К суспензии 1.0 ммоль динафтилметана **1** (**2**) и 3.0 (6.0) ммоль карбоната калия в 10 мл ацетона

приливали 3.0 (6.0) ммоль диметилкарбамоилхлорида **7a**. Реакционную смесь кипятили при перемешивании 6 ч, затем охлаждали и удаляли ацетон. К остатку добавляли 15 мл 5%-ной серной кислоты. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 60 мл воды и 20 мл гексана, затем сушили 5 ч при 80°C (1 мм рт. ст.).

**[1,1'-Метиленбис(нафталин-2-ил)]бис(диметилкарбамат) (14).** Выход 79%, светло-коричневый порошок, т. пл. 138–140°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : с 1703 (C=O). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.31 с (6H,  $NCH_3$ ), 2.73 с (6H,  $NCH_3$ ), 4.77 с (2H,  $CH_2$ ), 7.14 д (2H,  $H^3$ ,  $^3J_{HH} = 8.7$  Гц), 7.40–7.47 м (4H,  $H^{6,7}$ ), 7.72 д (2H,  $H^4$ ,  $^3J_{HH} = 8.7$  Гц), 7.82 д. д (2H,  $H^8$ ,  $^4J_{HH} = 2.3$ ,  $^3J_{HH} = 7.3$  Гц), 8.19 д (2H,  $H^5$ ,  $^3J_{HH} = 8.2$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_C$ , м. д.: 24.09 ( $CH_2$ ), 35.62 ( $NCH_3$ ), 36.44 ( $NCH_3$ ), 122.56 ( $C^3$ ), 124.29 ( $C^8$ ), 125.01 ( $C^{6,7}$ ), 126.21 ( $C^{6,7}$ ), 127.76 ( $C^4$ ), 127.83 ( $C^1$ ), 128.68 ( $C^5$ ), 132.06 ( $C^{10}$ ), 133.27 ( $C^9$ ), 147.30 ( $C^2$ ), 154.46 (C=O). Масс-спектр (MALDI),  $m/z$ : 442 [ $M$ ] $^+$  (вычислено для  $C_{27}H_{26}N_2O_4$ : 442). Найдено, %: С 73.26; Н 5.95; N 6.34.  $C_{27}H_{26}N_2O_4$  Вычислено, %: С 73.28; Н 5.92; N 6.33.

**[1,1'-Метиленбис(нафталин-2,7-диил)]тетра(диметилкарбамат) (15).** Выход 84%, светло-коричневый порошок, т. пл. 213–214°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : с 1711.3 (C=O). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 2.13 с (6H,  $NCH_3$ ), 2.67 с (6H,  $NCH_3$ ), 3.10 с (6H,  $NCH_3$ ), 3.12 с (6H,  $NCH_3$ ), 4.64 с (2H,  $CH_2$ ), 7.06 д (2H,  $H^3$ ,  $^3J_{HH} = 8.7$  Гц), 7.29 д. д (2H,  $H^6$ ,  $^4J_{HH} = 2.3$ ,  $^3J_{HH} = 9.2$  Гц), 7.9 д (2H,  $H^4$ ,  $^3J_{HH} = 8.7$  Гц), 7.82 д (2H,  $H^5$ ,  $^3J_{HH} = 8.7$  Гц), 7.89 д (2H,  $H^8$ ,  $^3J_{HH} = 2.2$  Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta_C$ , м. д.: 24.51 ( $CH_2$ ), 35.36 ( $NCH_3$ ), 36.27 ( $NCH_3$ ), 36.64 ( $NCH_3$ ), 36.80 ( $NCH_3$ ), 115.24 ( $C^3$ ), 121.01 ( $C^8$ ), 122.24 ( $C^6$ ), 127.21 ( $C^1$ ), 127.40 ( $C^{4/5}$ ), 129.61 ( $C^{10}$ ), 129.67 ( $C^{4/5}$ ), 134.01 ( $C^9$ ), 148.03 ( $C^2$ ), 150.08 ( $C^7$ ), 154.19 (C=O), 154.99 (C=O). Масс-спектр (MALDI),  $m/z$ : 615 [ $M$ ] $^+$  (вычислено для  $C_{33}H_{36}N_4O_8$ : 616). Найдено, %: С 64.30; Н 5.90; N 9.11.  $C_{33}H_{36}N_4O_8$  Вычислено, %: С 64.27; Н 5.88; N 9.09.

**Изучение экстракционной способности соединений **8–23**.** Пикраты металлов получали сливанием водных растворов пикриновой кислоты и растворов предварительно оттитрованных нитратов тяжелых металлов. Водные растворы пикратов (5 мл), содержащие избыток металла, и растворы исследуемых соединений в  $CHCl_3$  (5 мл) переме-



шивали 60 мин при комнатной температуре и выдерживали 15 мин для разделения фаз. Начальные концентрации соединений **8–23** [L] в органической фазе, а солей металлов и пикрата в водной фазе варьировали в следующих пределах  $[L]_0 = 2 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{MOH}]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{HPic}]_0 = 2.5 \times 10^{-4}$  моль/л соответственно. Оптические плотности водной фазы до и после экстракции ( $A_0$  и  $A_1$  соответственно) определяли методом УФ спектроскопии на приборе SHIMADZU PharmaSpec UV 1700 в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм.

Степень экстракции ( $E$ , %) вычисляли по соотношению (1).

$$E = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100.$$

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-03-00347а).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. P. 7229. doi 10.1039/C7CS00574A
2. Konczyk J., Nowik-Zajac A., Kozlowski C. A. // Separ. Sci. Technol. 2016. Vol. 51. P. 2394. doi 10.1080/01496395.2016.1209219
3. Pinalli R., Pedrini A., Dalcanale E. // Chem. Soc. Rev. 2018. Vol. 47. P. 7006. doi 10.1039/C8CS00271A
4. Burirov V.A., Mironova D.A., Ibragimova R.R., Solovieva S.E., Konig B., Antipin I.S. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 101177. doi 10.1039/C5RA18294H
5. Collin S., Giraud N., Dumont E., Reinaud O. // Org. Chem. Front. 2019. Vol. 6. P. 1627. doi 10.1039/C9QO00263D
6. Rebilly J.-N., Colasson B., Bistri O., Over D., Reinaud O. // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. P. 467. doi 10.1039/C4CS00211C
7. Gokel G.W., Negin S. // Adv. Drug Del. Rev. 2012. Vol. 64. P. 784. doi 10.1016/j.addr.2012.01.011
8. Raynal M., Ballester P., Vidal-Ferrana A., van Leeuwen P.W.N.M. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 1734. doi: 10.1039/C3CS60037H
9. Deraedt C., Astruc D. // Coord. Chem. Rev. 2016. Vol. 324. P. 106. doi 10.1016/j.ccr.2016.07.007
10. Баталова Т.А., Расадкина Е.Н., Васянина Л.К., Бельский В.К., Нифантьев Э.Е. // ЖОХ. 1997. Т. 67. С. 1497; Batalova T.A., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Belsky V.K., Nifantsev E.E. // Russ. J. Gen. Chem. 1997. Vol. 67. P. 1406.
11. Maslennikova V.I., Sotova T. Yu., Vasyanina L.K., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Adamson S.O., Demyanov A.I., Habicher W.D., Nifantsev E.E. // Tetrahedron. 2007. Vol. 63. P. 4162. doi 10.1016/j.tet.2007.02.095
12. Hogberg, A.G.S. // J. Org. Chem 1980. Vol. 45. P. 4498. doi 10.1021/jo01310a046
13. Hogberg, A.G.S. // J. Am. Chem. Soc 1980. Vol. 102. P. 6046. doi 10.1021/ja00539a012
14. Maslennikova V.I., Serkova O.S., Gruner M., Goutal S., Bauer I., Habicher W.D., Lyssenko K.A., Antipin M.Y., Nifantsev E.E. // Eur. J. Org. Chem. 2004. P. 4884. doi 10.1002/ejoc.200400363
15. Maslennikova V.I., Serkova O.S., Shelenkova L.V., Vasyanina L.K., Tarasenko D.V., Nifantsev E.E. // Tetrahedron Lett. 2012. Vol. 53. N 7. P. 886. doi 10.1016/j.tetlet.2011.12.034
16. Burikhina A.V., Serkova O.S., Tarasenko D.V., Levina I.I., Gorlova A.V., Maslennikova V.I. // Arkivoc. 2016. Vol. 3. P. 325. doi 10.3998/ark.5550190.p009.492
17. Wolff W. // Chem. Ber. 1893. Vol. 26. P. 85. doi 10.1002/cber.18930260118
18. Tucker J.A., Knobler C.B., Trueblood K.N., Cram D.J. // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 3688. doi 10.1021/ja00192a028
19. Нифантьев Э.Е., Сорокина С.Ф., Борисенко А.А. // ЖОХ. 1985. Т. 55. С. 1665.
20. Нифантьев Э.Е., Завалишина А.И., Сорокина С.Ф., Борисенко А.А., Смирнова Е.И., Курочкин В.В., Моисеева Л.И. // ЖОХ. 1979. Т. 49. С. 64.

# Polyfunctional Chelate Derivatives of Dinaphthylmethane and Resorcincalix[4]arene: Synthesis, Relationship between Chelate Structure and Its Acceptor Ability

O. S. Serkova<sup>a</sup>, A. V. Kamkina<sup>a</sup>, I. Yu. Toropygin<sup>b</sup>, and V. I. Maslennikova<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Institute of Biology and Chemistry, Moscow State Pedagogical University, Moscow, 129164 Russia*

<sup>b</sup> *V.N. Orekhovich Research Institute of Biomedical Chemistry, Moscow, 119121 Russia*

\**e-mail: him-vim@mail.ru; vi.maslennikova@mpgu.su*

Received March 17, 2020; revised March 17, 2020; accepted March 28, 2020

Functionalization of methylenebis(naphthalene-2-ol/-2,7-diol) and *rccc*-resorcincalix[4]arene gave a series of their derivatives by OH groups with 1, 2, and 4 pairs of chelate ionophore substituents differing in the combination of electron-donating atoms (O, S, N, P). Using the method of liquid extraction, the effect of the structural features of the ligand on its ability to recognize and bind transition metal cations (Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>) was studied.

**Keywords:** methylenebis(naphthalene-2-ol), methylenebis(naphthalene-2,7-diol), resorcincalix[4]arenes, phosphorylation, carbamoylation