УДК 547.539.141 + 547.565.2 + 547.885

СИНТЕЗ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ТЕТРАОКСАКАЛИКС[4]АРЕНОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЕНТАФТОРНИТРОБЕНЗОЛА С РЕЗОРЦИНОМ, ОРЦИНОЛОМ И ТЕТРАФТОРРЕЗОРЦИНОМ

© 2020 г. В. Н. Ковтонюк^{а, *}, Х. Хань^{а, b}, Ю. В. Гатилов^а

 ^a ΦГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН», 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9 *e-mail: kovtonuk@nioch.nsc.ru
^b ΦΓΑΟΥ ΒΟ «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

> Поступила в редакцию 28 февраля 2020 г. После доработки 27 марта 2020 г. Принята к публикации 13 апреля 2020 г.

Последовательное взаимодействие пентафторнитробензола с резорцином, орцинолом и тетрафторрезорцином в системе Et₃N/CH₃CN приводит к образованию с хорошим выходом полифторированных тетраоксакаликс[4]аренов ABAB и ABAC типа. Анализ спектров ЯМР ¹Н и ¹⁹F полифторированных оксакаликсаренов показывает высокую конформационную подвижность резорцинового и тетрафторрезорцинового фрагментов молекулы, обусловленную взаимодействием с растворителем.

Ключевые слова: полифторированные тетраоксакаликсарены, пентафторнитробензол, резорцин, орцинол, тетрафторрезорцин, конформационное поведение.

DOI: 10.31857/S0514749220070058

Тетраоксакаликсарены являются одной из платформ, используемых в супрамолекулярной химии для исследования межмолекулярных взаимодействий типа «гость–хозяин» [1]. На базе оксакаликсаренов получен ряд химических сенсоров для нейтральных органических соединений [2–4], катионов [5–7] и анионов [8–11]. Показана возможность использования оксакаликсаренов в качестве транспортеров ионных пар через клеточные мембраны [12–15]. Синтезирован ряд оксакаликсаренов обладающих физиологической активностью [16].

Фторсодержащие тетраоксакаликсарены были получены ранее в двухэтапном «3 + 1» фрагментном подходе на базе реакций 4-замещенных тетрафторпиридинов с резорцином и орцинолом [17, 18], а также при взаимодействии дихлортриазинов с перфторированными дигидроксибензолами [19].

Нами исследован фрагментный подход к образованию полифторированных тетраоксакаликсаренов в реакции пентафторнитробензола с резорционом, орцинолом и тетрафторрезорцином.

Фрагментный подход был использован нами в синтезе перфторированных тетраоксакаликсаренов А₃В типа [20]. Недавно нами была показана также возможность синтеза полифторированных тетраоксакаликсаренов ABAC типа последовательным взаимодействием перфтор-*м*-ксилола и пентафторбензонитрила с резорцином и тетраф-





торрезорцином [21, 22]. Аналогично, взаимодействием пентафторнитробензола с резорцином и тетрафторрезорцином в системе NEt₃–CH₃CN были получены трифениловые эфиры **1а**, **3а** и тетраоксакаликсарены **4а–8а** с примесью соответствующих изомеров (схема 1). Ранее трифениловый эфир **3а** был получен с удовлетворительным выходом (37%) при кипячении пентафторнитробензола с тетрафторрезорцином в системе K_2CO_3 –CH₃CN [23].

Тетраоксакаликсарены **4а–8а** могут быть синтезированы как с промежуточным выделением трифениловых эфиров **1а**, **b**, **3a**, **b**, так и последовательным взаимодействием 2 эквивалентов пентафторнитробензола с эквивалентом орцинола в мягких условиях и последующим нагреванием полученной смеси трифениловых эфиров **2a**, **b** с другим эквивалентом орцинола или тетрафторрезорцина.

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 7 2020

Структура полифторированных тетраоксакаликсаренов 4а, b-7а, b, 8а была установлена на основании аналитических и спектральных данных. Ранее нами было показано для полифторированных тетраоксакаликсаренов наличие в спектрах ЯМР ¹Н и ¹⁹F характерного для данного класса соединений значительного сдвига в сильное поле сигналов атомов водорода и фтора «резорциновых» фрагментов внутреннего макроцикла из-за их попадания в зону экранирования соседними ароматическими ядрами [20-22]. В спектрах ЯМР ¹Н и ¹⁹F тетраоксакаликсаренов (4а, b-7а, b, 8а) также наблюдается сдвиг в сильное поле для сигналов атомов H₂₅ и F₂₇. Для сравнения в спектре ЯМР ¹Н может быть использован химический сдвиг сигнала атома водорода (H₂), расположенного между двумя 4-O₂NC₆F₄O группами трифенилового эфира 1а. Однако обращает на себя внимание факт, что величина этого сильнопольного сдвига зависит от используемого растворителя. Так в спектрах ЯМР ¹Н для растворов в CDCl₃ Δδ(H₂ 1a – H₂₅ 5a) составляет 0.96 м.д., а для растворов в дейтероацетоне $\Delta\delta(H_2 \mathbf{1a} - H_{25})$ **5**а) равно 0.42 м.д. В спектрах ЯМР ¹⁹F тетраоксакаликсарена 5а химический сдвиг сигнала атома фтора (F₂₇) также в значительной степени зависит от растворителя и составляет 7.1 м.д. для CDCl₃ и 11.5 м.д. для дейтероацетона. В спектре ЯМР ¹⁹F перфторированных трифениловых эфиров химический сдвиг сигнала атома фтора (F₂), расположенного между двумя арилоксильными группами, находится в области ~11-14 м.д. и мало зависит от используемого растворителя (ср. [21], а также эфиры За, b). Можно предположить, что в растворах в CDCl₃ и (CD₃)₂CO тетраоксакаликсарен 5а находится в различных равновесных конформациях, отличающихся степенью попадания атомов водорода и фтора «резорциновых» фрагментов в зону экранирования соседними ароматическими ядрами. Конформеры типа А, В и С (рис. 1) отражают крайние степени такого попадания. Следует отметить, что в спектре ЯМР ¹⁹F химические сдвиги атомов фтора «нитробензольных» фрагментов внутреннего макроцикла (F26 28) практически не зависят от растворителя. Аналогичная зависимость величины сильнопольного сдвига сигналов атомов водорода Н_{25 27} от используемого растворителя в спектре ЯМР¹Н наблюдается также для тетраоксакаликсарена 6а. Кроме конформационного влияния изменение химических сдвигов может быть связано также с электронными эффектами, обусловленными сопряжением неподеленных электронных пар мостиковых атомов кислорода с ароматическими ядрами.

Мы также исследовали методом ЯМР ¹Н и ¹⁹F поведение трифенилового эфира **1а** и тетраоксакаликсарена **5а** в других растворителях (см. таблицу).

Данные таблицы показывают, что используемые растворители можно условно разделить на 3 группы. В хлорметанах (CCl_4 , $CHCl_3$) в спектрах ЯМР тетраоксакаликсарена 5а наблюдается значительный сдвиг в сильное поле как для атома Н₂₅ резорцинового фрагмента, так и для атома фтора F₂₇ тетрафторрезорцинового фрагмента, что может быть связано с реализацией равновесной конформации типа А (рис. 1). В ацетоне и ацетонитриле этот сильнопольный сдвиг сигналов атомов H₂₅ и F₂₇ заметно снижается, что говорит о смещении равновесия в сторону конформации типа В (рис. 1). В третьей группе растворителей (C₆H₅Cl, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5CH_2Cl$) в спектрах ЯМР ¹Н наблюдается значительный сильнопольный сдвиг для сигнала Н₂₅ резорцинового фрагмента и снижение его для сигнала F₂₇ тетрафторрезорцинового фрагмента в спектрах ЯМР¹⁹F, что вызвано, вероятно, частичным выводом атома фтора из зоны экранирования соседними «нитробензольными» фрагментами (конформация С, рис. 1). Можно предположить, что эти три группы растворителей отличаются по типу взаимодействия с тетраоксакаликсареном 5а. Для ароматических растворителей существенный вклад вносит п-п взаимодействие с тетрафторбензольным ядром, тогда как в хлорметанах превалирует взаимодействие, вероятно приводящее к внедрению молекул растворителя между резорциновым и тетрафторрезорциновыми фрагментами тетраоксакаликсарена. Различные типы взаимодействия и в частности π-π взаимодействие между тетраоксакаликсаренами и ароматическими соединениями ранее обсуждались в литературе [24].

Для тетраоксакаликсарена **5**a был получен кристаллический комплекс с хлорбензолом. Согласно данным РСА молекулярная структура тетраоксакаликсарена **5**a·**0.5**(**C**₆**H**₅**Cl**) (рис. 2a) сходна



Рис. 1. Возможные конформации тетраоксакаликсарена 5а в растворах в CDCl₃ и (CD₃)₂CO.

Растворитель	δ, м.д.			
	$\delta_{\mathrm{H}_{2}}\left(\mathbf{1a}\right)$	$\delta_{\mathrm{H}_{25}}\left(\mathbf{5a}\right)$	$\Delta = \delta_{\mathrm{H}_{2}} \left(\mathbf{1a} \right) - \delta_{\mathrm{H}_{25}} \left(\mathbf{5a} \right)$	$\delta_{F_{27}}$ (5a)
CCl ₄	6.83	5.96	0.87	6.6
CHCl ₃	6.84	5.93	0.91	7.1
CH ₂ Cl ₂	6.84	5.93	0.91	8.2
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	6.71	5.76	0.95	8.1
C ₆ H ₅ Cl		5.88		8.0
C ₆ H ₅ CH ₃		5.74		8.5
$(C_2H_5)_2O$	7.06	6.23	0.83	9.3
C ₆ H ₅ NO ₂	7.06	6.38	0.68	9.2
Ацетон	7.21	6.85	0.36	11.4
CH ₃ CN	6.97	6.29	0.68	11.6

Зависимость химических сдвигов от растворителя в спектрах ЯМР ¹Н и ¹⁹F трифенилового эфира **1a** и тетраоксакаликсарена 5а.

со структурой описанных нами ранее полифторированных тетраоксакаликсаренов [20–22]. Диэдральные углы между противоположными нитробензольными ядрами составляют 40.4° и 74.5° для двух других циклов.

Молекулы хлорбензола находятся в стекинговом π–π взаимодействии с тетрафторбензольными ядрами двух соседних молекул тетраоксакаликсарена 5а. Расстояние от центроидов тетрафторбензольных ядер до плоскости хлорбензола составляет 3.49 Å, межцентроидные расстояния 3.60 и 3.82 Å. Отметим также π–π взаимодействия между парами нитробензольных с разупорядоченными NO₂ и бензольных ядер соседних молекул (межцентроидные 3.86 и 3.74, центроид-плоскость 3.42 и 3.47 Å). Стекинговое *п*-*п* взаимодействие приводит, вероятно, к частичному выводу тетрафторбензольного кольца из зоны перекрывания соседними «нитробензольными» ядрами в отличие от «резорцинового» фрагмента. Полученные данные РСА находятся в соответствии с наблюдениями методом ЯМР поведения тетраоксакаликсарена 5а в ароматических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹⁹F и ¹H сняты на спектрометре «Bruker AV-300» на частоте 282.36 МГц (внутренний стандарт – С₆F₆) и 300 МГц соответственно. Спектр ЯМР ¹³С тетраоксакаликсарена 5а записан на спектрометре Bruker AV-400 на частоте 100.6 МГц. Исследование влияния растворителей на химические сдвиги в спектрах ЯМР ¹⁹F и ¹H



Рис. 2. Молекулярная структура тетраоксакаликсарена 5а.

трифенилового эфира **1а** и тетраоксакаликсарена **5а** проводили в коаксиальной ампуле-вкладыше (внешний диаметр 4.1 мм) из сополимера тетрафторэтилена и гексафторпропилена, помещенной в стандартную ампулу ЯМР с D_2O , внутренние стандарты ГМДС и C_6F_6 . ИК спектры сняты на спектрометре Bruker Vector 22 IR.

Брутто-составы полифторированных тетраоксакаликс[4]аренов **4а–8а** определены классическими методами, а также из масс-спектров высокого разрешения, записанных на приборе «DFS Termo Scientific» (ЭУ, 70 эВ).

Протекание реакций контролировали методом TCX на пластинах Merck 60 F₂₅₄. Для колоночной хроматографии использовали силикагель Merck (размер частиц 0.063–0.200 мм).

Рентгеноструктурный анализ кристалла соединения 5a 0.5(C₆H₅Cl) выполнен на дифрактометре Bruker KAPPA Apex II (Мо K_{α} -излучение, 296 К). Учет поглощения проведен по программе SADABS. Структура расшифрована прямым методом. Позиции и температурные факторы неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Атомы водорода уточнены в изотропном приближении в модели наездника. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL и SHELXL-2018/3. Одна нитро группа разупорядочена в соотношении 0.638:0.362. Сольватная молекула хлорбензола расположена на центре симметрии и разупорядочена в соотношении 0.5:0.5. Координаты атомов и их температурные параметры депонированы в Кембриджской базе структурных данных. Триклинные кристаллы соединения **5**a, $C_{24}H_4N_2O_8 \cdot 0.5C_6H_5Cl$, М 694.57, пространственная группа Р-1, а 9.0585(3) Å, b 11.1141(4) Å, c 14.4280(5) Å, α 67.442(2), β 81.899(2), γ 76.750(2)°, 1303.45(8) Å³, Z 2, d_{calc} 1.770 г·см⁻³, µ 0.225 мм⁻¹, область сканирования $1.5^{\circ} < \theta < 27.9^{\circ}$, количество измеренных отражений 31470, число независимых отражений 6187 (R_{int} 0.0405), число наблюдаемых отражений 4400 с $I > 2\sigma(I)$, число уточняемых параметров 441, R_1 [$I > 2\sigma(I)$] 0.0659, wR_2 0.2229, S 1.059 по всем отражениям (СССС 1986975) [25].

Полифторированные трифениловые эфиры 1,3-бис(4-нитро-2,3,5,6-тетрафторфенокси)бен-

зол (1а), 5-нитро-1,2,3,4-тетрафтор-6-[3-(4-нитро-2,3,5,6-тетрафторфенокси)фенокси]бензол (1b). К раствору 0.22 г (2 ммоль) резорцина и 0.85 г (4 ммоль) пентафторнитробензола в 15 мл ацетонитрила при перемешивании и охлаждении до 0°С добавили раствор 1.0 г (10 ммоль) триэтиламина в 5 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при 0°С и 1 ч при комнатной температуре. Отогнали в вакууме (~20 мм рт.ст.) растворитель. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Элюируя смесью CCl₄ и CHCl₃ (~5:1 по объему), выделили 0.94 г (82%) вязкого продукта содержащего, по данным XMC, трифениловые эфиры **1a**, **b** (86:14). Спектр ЯМР $19\overline{F}$ 1a (CDCl₃), из спектра смеси **1a**, **b**, δ, м.д.: 11.7 м (4F, F²,⁶,²,⁶), 16.2 м (4F, F^{3',5',3",5"}). Спектр ЯМР ¹⁹F **1b** (CDCl₃), δ, м.д.: 6.2 т (1F, F³, J 21.0 Гц), 11.7 м (2F, F^{2',6'}), 13.9 д.д (1F, F¹, J 20.0, 8.0 Гц), 14.5 т.д (1F, F², J 20.0, 4.0 Гц), 15.9 д.д.д (1F, F⁴, J 22.0, 8.0, 4.0 Гц), 16.1 м (2F, F^{3',5'}). Спектр ЯМР ¹⁹F **1a** (ацетон-*d*₆), из спектра смеси 1а, b, δ, м.д.: 11.2 м (4F, F^{2',6',2",6'}), 16.2 м (4F, F^{3',5',3",5"}). Спектр ЯМР ¹⁹F **1b** (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 5.4 т (1F, F³), 11.2 м (2F, F^{2',6'}), 13.4 д.д (1F, F¹), 14.2 т.д (1F, F²), 15.8 д.д.д (1F. F⁴). 16.2 м (2F. F^{3',5'}). Спектр ЯМР ¹Н 1а (CDCl₃), из спектра смеси **1a**, **b**, δ , м.д.: 6.80 д.д. (2H, H^{4,6}, J 8.2, 2.2 Гц), 6.86 т (1H, H², J 2.2 Гц), 7.35 т (1H, H⁵, J8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹Н **1b** (CDCl₂), из спектра смеси **1a**, **b**, δ, м.д.: 6.70–6.82 м (3H, H², H⁴, H⁶), 7.32 т (1H, H⁵, J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹Н 1а (ацетон-*d*₆), из спектра смеси **1a**, **b**, δ , м.д.: 7.13 д.д. (2H, H^{4,6}), 7.28 т (1H, H²), 7.53 т (1H, H⁵). Спектр ЯМР ¹Н **1b** (ацетон- d_6), из спектра смеси **1a**, **b**, δ , м.д.: 7.00-7.21 м (3H, H², H⁴, H⁶), 7.50 т (1H, H⁵). XMC, m/z: 496 (M^+).

1,3-Бис(4-нитро-2,3,5,6-тетрафторфенокси)-2,4,5,6-тетрафторбензол (За), 3-нитро-1,2,4,5тетрафтор-6-[5-(6-нитро-2,3,4,5-тетрафторфенокси)-2,3,4,6-тетрафторфенокси]бензол (Зb). К раствору 0.36 г (2 ммоль) тетрафторрезорцина и 0.85 г (4 ммоль) пентафторнитробензола в 15 мл ацетонитрила при перемешивании при комнатной температуре добавили раствор 1.0 г (10 ммоль) триэтиламина в 5 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч и 4 ч при кипении (80°С). Остаток после отгонки в вакууме (~20 мм рт.ст.) раство-

рителя хроматографировали на колонке с силикагелем. Элюируя смесью CCl₄ и CHCl₃ (~5:1 по объему), выделили 0.65 г (57%) вязкого продукта, содержащего по данным ХМС трифениловые эфиры **3a**, **b** (96:4). Спектр ЯМР ¹⁹F **3a** (CCl₄ + CDCl₃), из спектра смеси **За**, **b**, δ , м.д.: 2.0 т (1F, F⁵), 8.2 м (4F, F^{2',6',2",6"}), 10.6 д (2F, F^{4,6}), 12.8 с (1F, F²), 16.4 м (4F, F^{3',5',3",5"}). Спектр ЯМР ¹⁹F **3a** (ацетон-d₆), из спектра смеси **За**, **b**, δ, м.д.: 1.4 т (1F, F⁵), 8.7 м (4F, F^{2',6',2",6"}), 11.2 д (2F, F^{4,6}), 14.6 с (1F, F²), 16.9 м (4F, F^{3',5',3",5"}). Спектр ЯМР ¹⁹F трифенилового эфира За соответствует спектру, описанному ранее в литературе [23]. Спектр ЯМР ¹⁹F **3b** (CCl₄ + CDCl₃), из спектра смеси **3a**, **b**, δ, м.д.: 1.8 τ (1F, F^{3'}), 6.3 τ (1F, F^{4"}), 8.1 м (2F, F^{1,5}), 9.8 м, 9.9 м (2F, F²', F⁴'), 12.2 с (1F, F⁶'), 13.8 м (1F, F²"), 14.4 м (1F, F³"), 15.8 м (1F, F⁵_"), 16.2 м (2F, $F^{2,4}$). XMC, m/z: 568 $[M]^+$.

Полифторированные тетраоксакаликсарены 4,5,17,18,26,28-гексафтор-6,16-динитро-2,8,-14,20-тетраоксапентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.- $1^{15,19}$] октакоза-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,-15(26),16,18,21,23-додекаен (4а), 4,5,16,17,26,-28-гексафтор-6,18-динитро-2,8,14,20-тетраоксапентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15(26),16,18,21,23-доде**каен (4b).** К кипящему раствору 0.30 г (2,7 ммоль) резорцина и 1.48 г (~3 ммоль) смеси трифениловых эфиров **1a**, **b** (86:14) в 150 мл ацетонитрила при перемешивании добавили раствор 1.0 г (10 ммоль) триэтиламина в 5 мл ацетонитрила. Реакционную смесь кипятили в течение 16 ч. Остаток, после отгонки в вакууме (~20 мм рт.ст.) растворителя, хроматографировали на колонке с силикагелем. Элюируя смесью CCl_4 и $CHCl_3$ (~5:1 по объему), выделили 1.04 г (62%) продукта содержащего, по данным XMC, тетраоксакаликсарены **4a**, **b** (86:14). Двухкратной кристаллизацией из CCl₄ получили 0.39 г тетраоксакаликсарена 4а. Т.пл. > 200°С. ИК спектр (KBr), v, см⁻¹: 1601, 1485 с (Ar, Ar_F), 1552 с (NO₂), 1365 cp (NO₂), 1244 c (Ar–O), 1166 c, 1115– 1014 ср (группа полос, С-F). Спектр ЯМР ¹⁹F 4а (CCl₄ + CDCl₃), δ, м.д.: 11.4 д (2F, F^{4,18}, *J* 23.0 Гц), 16.8 д.д (2F, F^{5,17}, J 23.0, 10.0 Гц), 24.8 д (2F, F^{26,28}, J 10.0 Гц). Спектр ЯМР ¹Н **4a** (CCl₄ + CDCl₃), δ , м.д.: 5.84 с (1Н, Н²⁵), 5.93 с (1Н, Н²⁷), 6.96 д.д (2Н, Н^{22,24}, *J* 8.3, 2.3 Гц), 7.03 д.д (2Н, Н^{10,12}, *J* 8.3, 2.3 Гц), 7.35 т (1Н, Н²³, *J* 8.3 Гц), 7.41 т (1Н, Н¹¹,

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 7 2020

J 8.3 Гц). Найдено, %: С 50.59; Н 1.69; F 20.09. *M* 568. С₂₄H₈F₆N₂O₈. Вычислено, %: С 50.90; Н 1.42; F 20.13; N 4.95. *M* 566. Спектр ЯМР ¹⁹F **4b** (CCl₄ + CDCl₃), из спектра смеси **4a**, **b**, δ , м.д.: 11.8 д (2F, F^{4,16}, *J* 23.0 Гц), 16.9 д.д (2F, F^{5,17}, *J* 23.0, 10.0 Гц), 25.0 д (2F, F^{26,28}, *J* 10.0 Гц).

4.5,10,11,12,17,18,26,27,28-Декафтор-6,16-динитро-2,8,14,20-тетраоксапентацикло[19.3.-1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25).3(28).4,6,9(27),-10,12,15(26),16,18,21,23-додекаен (5а), 4,5,10,11,-12,16,17,26,27,28-декафтор-6,18-динитро-2.8.14.20-тетраоксапентацикло[19.3.1.- $1^{3,7}$. $1^{9,13}$. $1^{15,19}$ loktako3a - 1(25), 3(28), 4, 6, 9(27), -10,12,15(26),16,18,21,23-додекаен (5b), 5,6,10,11,-12,16,17,26,27,28-декафтор-4,18-динитро-2,8,14,20-тетраоксапентацикло[19.3.1.1^{3,7}.-19,13.115,19 октакоза-1(25),3(28),4,6,9(27),10,12,15-(26),16,18,21,23-додекаен (8а). a. Реакцию проводили аналогично синтезу соединений 4а, b из 0.36 г (2 ммоль) тетрафторрезорцина, 0.94 г (2 ммоль) смеси трифениловых эфиров 1а, b (86:14) и 1.0 г (10 ммоль) триэтиламина в 20 мл ацетонитрила при кипячении в течение 10 ч. Хроматографией на силикагеле выделили 0.59 г (46%) смеси тетраоксакаликсаренов 5а, b (86:14 по данным ХМС). Двухкратной кристаллизацией из CCl₄ получили 0.29 г тетраоксакаликсарена 5а. Т.пл. > 200°С. ИК спектр (KBr), v, см⁻¹: 1593, 1502 с (Ar, Ar_F), 1554 c (NO₂), 1362 cp (NO₂), 1246 c (Ar–O), 1167 c, 1146 с, 1107-1032 ср (группа полос, С-F). Спектр ЯМР ¹⁹F **5а** (CDCl₂), б, м.д.: 2.6 т.д (1F, F¹¹, *J* 22.0, 5.0 Гц), 7.1 м (1F, F²⁷), 8.7 д.д (2F, F^{10,12}, *J* 22.0, 2.0 Гц), 11.4 д (2F, F^{4,18}, J 22.0 Гц), 17.2 д.д (2F, F^{5,17}, J 22.0, 8.0 Гц), 18.1 д (2F, F^{26,28}, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F **5а** (ацетон-*d*₆), б, м.д.: 2.5 т.д (1F, F¹¹, *J* 22.0, 5.0 Гц), 8.5 д.д (2F, F^{10,12}, *J* 22.0, 2.0 Гц), 11.1 д (2F, F^{4,18}, J 22.0 Гц), 11.5 м (1F, F²⁷), 16.0 д.д (2F, F^{5,17}, J 22.0, 8.0 Гц), 18.8 д (2F, F^{26,28}, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ¹Н **5а** (CDCl₃), б, м.д.: 5.90 м (1H, H²⁵), 7.07 д.д (2H, H^{22,24}, *J* 8.3, 2.2 Гц), 7.44 т (1H, H²³, J 8.3 Гц). Спектр ЯМР ¹Н **5а** (ацетон- d_6), δ, м.д.: 6.86 м (1Н, Н²⁵), 7.22 д.д (2Н, Н^{22,24}, J 8.3, 2.2 Гц), 7.59 т (1Н, Н²³, *J* 8.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³С **5а** (ацетон- d_6), δ , м.д.: 101.31 (С²⁵Н), 114.81 (С^{22,24}H), 130.43 д.д (С^{6,16}–NO₂, ²*J*_{CF} 12.9, *J*_{CF} 131.03 (С²¹), 120.19 т (С^{3,19}–О или С^{9,13}–О, ² J_{CF} 13.6 Гц), 133.03 (С²³–Н), 135.75 д (С^{7,15}–О, ² J_{CF} 11.7 Гц), 137.22 т.д (С^{9,13}–О или С^{3,19}–О, ² J_{CF} 12.8, J_{CF} 3.7 Гц), 139.60 д.т.д (С¹¹–F, ¹ J_{CF} 250.5, ² J_{CF} 13.7, J_{CF} 4.3 Гц), 141.69 д.д (С_{10,12}–F, ¹ J_{CF} 252.9, ² J_{CF} 13.9 Гц), 142.54 д.д.д (С^{4,18}–F, ¹ J_{CF} 258.2, ² J_{CF} 14.9, J_{CF} 4.0 Гц), 142.91 д (С²⁷–F, ¹ J_{CF} 251.8 Гц), 143.41 д.д.д (С^{5,17}–F, ¹ J_{CF} 253.6, ² J_{CF} 13.8, J_{CF} 4.8 Гц), 144.27 д (С^{26,28}–F, ¹ J_{CF} 252.9 Гц), 158.69 (С^{1,21}–O). Найдено, %: С 45.02; Н 0.85; F 30.10; N 4.39. *M* 634. С₂₄H₄F₁₀N₂O₈. Вычислено, %: С 45.16; Н 0.63; F 29.76; N 4.39. Мол. вес. 638. Спектр ЯМР ¹⁹F **5b** (ССl₄ + CDCl₃), из спектра смеси **5a**, **b**, δ , м.д.: 2.8 т.д (1F, F¹¹, *J* 22.0, *J* 5.0 Гц), 7.2 м (1F, F²⁷), 8.4 д.д., 9.2 д.д (2F, F¹⁰, F¹², *J* 22.0 Гц), 11.2 д, 11.7 д (2F, F⁴, F¹⁶, *J* 23.0 Гц), 16.9 д.д. 17.0 д.д (2F, F⁵, F¹⁷, *J* 23.0, *J* 9.0 Гц), 17.5 д, 17.9 д (2F, F²⁶, F²⁸, *J* 9.0 Гц).

б. Аналогично из 0.12 г (1.1 ммоль) резорцина, 0.65 г (1.1 ммоль) смеси трифениловых эфиров **За**, **b** (96:4) и 0.7 г (7 ммоль) триэтиламина в 60 мл ацетонитрила при кипячении в течение 13 ч и последующей обработке получили 0.27 г (38% продукта, содержащего, по данным ХМС, 85% тетраоксакаликсарена 8а и 6% тетраоксакаликсарена 5b. Кристаллизацией из CCl₄ получили 0.21 г тетраоксакаликсарена 8а. ИК спектр (KBr), v, см⁻¹: 1608 cp, 1508 oc, 1490 oc (Ar, Ar_E), 1556 oc (NO₂), 1365 cp (NO₂), 1246 cp (Ar-O), 1173 cp, 1162 cp, 1091–987 с (группа полос, С-F). Спектр ЯМР ¹⁹F 8a (CCl₄ + CDCl₃), б, м.д.: 3.2 т.д (1F, F¹¹, J 22.0, 5.0 Гц), 7.6 с (1F, F²⁷), 9.0 д.д (2F, F^{10,12}, J 22.0, 2.0 Гц), 10.6 д (2F, F^{6,16}, J 22.0 Гц), 17.1 д.д (2F, F^{5,17}, J 22.0, 9.0 Гц), 17.5 д (2F, F^{26,28}, J 9.0 Гц). Спектр ЯМР ¹Н **8a** (CCl₄ + CDCl₃), δ, м.д.: 5.86 с (1H, H²⁵), 6.98 д.д (2H, H^{22,24}, J 8.3, 2.3 Гц), 7.38 т (1H, H²³, J 8.3 Гц). Найдено, m/z: 637.9808 [M]⁺. С₂₄Н₄О₈N₂F₁₀. Вычислено: *М* 637.9803.

4,5,17,18,26,28-Гексафтор-11,23-диметил-6,16-динитро-2,8,14,20-тетраоксапентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3-(28),4,6,9(27),10,12,15(26),16,18,21,23-додекаен (6а), 4,5,16,17,26,28-гексафтор-11,23-диметил-6,18-динитро-2,8,14,20-тетраоксапентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3(28),-4,6,9(27),10,12,15(26),16,18,21,23-додекаен (6b). К раствору 0.29 г (2 ммоль) орцинола и 0.85 г (4 ммоль) пентафторнитробензола в 30 мл ацетонитрила при перемешивании и охлаждении до 0°С добавили раствор 2.0 г (20 ммоль) триэтиламина в 10 мл ацетонитрила. Реакционную смесь

перемешивали 1 ч при 0°С и 1 ч при комнатной температуре. К реакционной смеси добавили 110 мл ацетонитрила и 0.29 г (2 ммоль) орцинола и кипятили в течение 33 ч. Хроматографией остатка после отгонки ацетонитрила выделили 0.73 г (61%) смеси тетраоксакаликсаренов 6а, b (84:16 по данным ХМС). Двухкратной кристаллизацией из CCl₄ получили 0.44 г тетраоксакаликсарена **6a**. ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 1618 с, 1591 c, 1495 oc (Ar, Ar_E), 1550 oc (NO₂), 1359 c (NO₂), 1292 с (Ar-O), 1151 с, 1113-1007 с (группа полос, С–F). Спектр ЯМР ¹⁹F **6а** (CCl₄ + CDCl₃), δ , м.д.: 11.1 д (2F, F^{4,18}, J 23 Гц); 16.6 д.д (2F, F^{5,17}, J 23.0, 10.0 Гц), 24.8 д (2F, F^{26,28}, J 10.0 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F **6а** (ацетон- d_6), из спектра смеси **6а**, **b**, δ , м.д.: 9.9 д (2F, F^{4,18}, J 23.0 Гц), 14.7 д.д (2F, F^{5,17}, J 23.0, 10.0 Гц), 24.9 д (2F, F^{26,28}, J 10 Гц). Спектр ЯМР ¹Н **6a** (CCl₄ + CDCl₃) δ, м.д.: 2.34 с (3H, C²³H₃), 2.38 с (3H, C¹¹H₃), 5.64 c (1H, H²⁵), 5.74 c (1H, H²⁷), 6.80 д.д (2H, H^{22,24}, J 2.0, 1.0 Гц), 6.88 д.д (2H, H^{10,12}, J 2.0, 1.0 Гц). Спектр ЯМР ¹Н **6а** (ацетон-*d*₆), из спектра смеси **6a**, **b**, δ , м.д.: 2.37 с (3H, C²³H₂), 2.41 c (3H, C¹¹H₃), 6.63 c (1H, H²⁵), 6.73 c (1H, H²⁷), 6.91 д (2Н, Н^{22,24}, Ј 2.0 Гц), 7.00 д (2Н, Н^{10,12}, Ј 2.0 Гц). Найдено, %: С 51.84; Н 1.94; F 19.93; N 4.60. *М* 594. С₂₆Н₁₂F₆N₂O₈. Вычислено, %: С 52.54; Н 2.04; F 19.18; N 4.71. *М* 594. Спектр ЯМР ¹⁹F **6b** (ацетон- d_6), из спектра смеси **6a**, **b**, $\hat{\delta}$, м.д.: 10.0 д (2F, F^{4,18}, J 23.0 Гц), 14.7 м (2F, F^{5,17}), 25.0 д (2F, $F^{26,28}$, J 10.0 Гц). Спектр ЯМР ¹Н **6b** (ацетон- d_6), из спектра смеси **6a**, **b**, δ , м.д.: 2.39 с (6H, C¹¹H₃, С²³Н₃), 6.73 с (2H, H^{25,27}), 6.91 м (2H, H^{12,24}), 7.00 м (2Н. Н^{10,22}).

4,5,10,11,12,17,18,26,27,28-Декафтор-23-метил-6,16-динитро-2,8,14,20-тетраоксапентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3-(28),4,6,9(27),10,12,15(26),16,18,21,23-додекаен (7а), 4,5,10,11,12,16,17,26,27,28-декафтор-23-метил-6,18-динитро-2,8,14,20-тетраоксапентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3(28),-4,6,9(27),10,12,15(26),16,18,21,23-додекаен (7b). Реакцию проводили аналогично синтезу тетраоксакаликсаренов 6а, b из 0.29 г (2 ммоль) орцинола, 0.85 г (4 ммоль) пентафторнитробензола, 0.46 г (2.5 ммоль) тетрафторрезорцина, 2.0 г (20 ммоль) триэтиламина в 30 мл ацетонитрила при кипячении в течение 14 ч. Хроматографией на силикагеле выделили 0.58 г (44%) смеси тетраоксакаликсаре-

нов 7а, b (80:20 по данным ХМС). Двухкратной кристаллизацией из смеси CCl₄-петролейный эфир получили 0.30 г тетраоксакаликсарена 7а. ИК спектр (KBr), v, см⁻¹: 1618 ср. 1583 ср. 1510 ос. 1491 oc (Ar, Ar_E), 1552 c (NO₂), 1361 c (NO₂), 1292 с (Аг-О), 1151 с, 1107 ср, 1022 ос (С-F). Спектр ЯМР ¹⁹F **7а** (CDCl₂), б, м.д.: 2.4 т.д (1F, F¹¹, *J* 22.0, 5.0 Гц), 7.1 с (1F, F²⁷), 8.7 д.д (2F, F^{10,12}, J 22.0, 2.0 Гц), 11.2 д (2F, F^{4,18}, J23.0 Гц), 17.1 д.д (2F, F^{5,17}, J 23.0, J 8.0 Гц), 18.1 д (2F, F^{26,28}, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ¹Н 7а (CDCl₃), δ, м.д.: 2.38 с (3H, C²³H₃), 5.69 с (1Н, Н²⁵), 6.88 м (2Н, Н^{22,24}). Найдено, *m/z*: 651.9955 [*M*]⁺. С₂₅H₆O₈N₂F₁₀. Вычислено: *M* 651.9959. Спектр ЯМР ¹⁹F 7b (CCl₄ + CDCl₃), из спектра смеси 7a, b, \delta, м.д.: 2.6 т.д (1F, F¹¹, J 22.0, 5.0 Гц), 7.6 с (1F, F²⁷), 8.5 д.д (1F, J 22.0, 2.0 Гц), 9.2 д.д (1F, J 22.0, 2.0 Гц) (F¹⁰, F¹²), 11.0 д (1F, J 23.0 Гц), 11.6 д (1F, J 23.0 Гц) (F⁴, F¹⁸), 16.8 д.д (2F, F⁵, F¹⁷, J 23.0, 9.0 Гц), 17.8 д (1F, J 9.0 Гц), 18.1 д (1F, J 9.0 Гц) (F²⁶, F²⁸).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Химический сервисный центр коллективного пользования СО РАН за проведенные аналитические и спектральные измерения.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Хань Хуэйчжэ благодарит Государственный комитет по стипендиям Китайской Народной Республики за поддержку и финансирование.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hudson R., Katz J.L. *Calixarenes and Beyond*. Eds. P. Neri, J.L. Sessler, M.-X. Wang. Switzerland: Springer, 2016, 399–420. doi 10.1007/978-3-319-31867-7_15
- Wang M.-X. Acc. Chem. Res. 2012, 45, 182–195. doi 10.1021/ar200108c
- Wang Q.-Q., Wang D.-X., Yang H.-B., Huang Z.-T., Wang M.-X. *Chem. Eur. J.* 2010, *16*, 7265–7275. doi 10.1002/chem.201000003
- Manganaro N., Lando G., Pisagatti I., Notti A., Pappalardo S., Parisi M.F., Gattuso G. *Supramol. Chem.* 2016, 28, 493–498. doi 10.1080/10610278.2015.1123811

- Ma M.-L., Li X.-Y., Wen K. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 8338–8339. doi 10.1021/ja900291w
- Sang Q., Yang J. Chin. J. Chem. 2012, 30, 1410–1414. doi 10.1002/cjoc.201200057
- Panchal M., Kongor A., Athar M., Mehta V., Jha P.C., Jain V.K. *New J. Chem.* 2018, *42*, 311–317. doi 10.1039/c7nj02828h
- Wang D.-X., Zheng Q.-Q., Wang Q.-Q., Wang M.-X. Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 7485–7488. doi 10.1002/anie.200801705
- Wang D.-X., Wang M.-X. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 892–897. doi 10.1021/ja310834w
- Li S., Fa S.-X., Wang Q.-Q., Wang D.-X., Wang M.-X. J. Org. Chem. 2012, 77, 1860–1867. doi 10.1021/ jo2024448
- Liu W., Wang Q.-Q., Wang Y., Huang Z.-T., Wang D.-X. *RSC Adv.* 2014, *4*, 9339–9342. doi 10.1039/c3ra47748g
- He Q., Ao Y.-F., Huang Z.-T., Wang D.-X. Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 11785–11790. doi 10.1002/ anie.201504710
- He Q., Han Y., Wang Y., Huang Z., Wang D. Chem. Eur. J. 2014, 20, 7486–7491. doi 10.1002/chem.201400074
- He Q., Huang Z.-T., Wang D.-X. Chem. Commun. 2014, 50, 12985–12988. doi 10.1039/C4CC05924G
- Wang X.-D., Li S., Ao Y.-F., Wang Q.-Q., Huang Z.-T., Wang D.-X. Org. Biomol. Chem. 2016, 14, 330–334. doi 10.1039/c5ob02291f
- Mehta V., Athar M., Jha P.C., Panchal M., Modi K., Jain V.K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, *26*, 1005– 1010. doi 10.1016/j.bmcl.2015.12.044
- Chambers R.D., Hoskin P.R., Kenwringt A.R., Khalil A., Richmond P., Sandford G., Yufit D.S., Howard J.A.K. Org. Biomol. Chem. 2003, 1, 2137– 2147. doi 10.1039/b303443g
- Chambers R.D., Khalil A., Richmond P., Sandford G., Yufit D.S., Howard J.A.K. *J. Fluorine Chem.* 2004, *125*, 715–720. doi 10.1016/j.fluchem.2003.12.007
- Yang C., Chen Y., Wang D.-X., Zhao L., Wang M.-X. Org. Lett. 2013, 15, 4414–4417. doi 10.1021/ol401959d
- Ковтонюк В.Н., Гатилов Ю.В. ЖОрХ. 2016, 52, 954–957. [Kovtonyuk V.N., Gatilov Yu.V. Russ. J. Org. Chem. 2016, 52, 946–949.] doi 10.1134/ S1070428016070046
- Kovtonyuk V.N., Gatilov Yu.V. J. Fluorine Chem. 2017, 199, 52–59. doi 10.1016/j.fluchem.2017.04.010

КОВТОНЮК и др.

- Kovtonyuk V.N., Gatilov Y.V., Salnikov G.E., Amosov E.V. J. Fluorine Chem. 2019, 222–223, 59–67. doi 10.1016/j.fluchem.2019.04.011
- Кобрина Л.С., Фурин Г.Г., Якобсон Г.Г. ЖОрХ. 1970, 6, 340–345. [Kobrina L.S., Furin G.G., Yakobson G.G. J. Org. Chem. USSR (Eng. Transl.). 1970, 6, 327–331.]
- Zhao W., Hu K., Wang C., Liang S., Niu B., He L., Lu K., Ye B., Zhang S. J. Chromatogr. A. 2012, 1223, 72–78. doi 10.1016/j.chroma.2011.12.031
- 25. Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), https://www.ccdc.cam.ac.uk/strucrures/

Synthesis of Polyfluorinated Tetraoxacalix[4]arenes by the Interaction of Pentafluoronitrobenzene with Resorcinol, Orcinol, and Tetrafluororesorcinol

V. N. Kovtonyuk^a, *, H. Han^a, ^b, and Yu. V. Gatilov^a

^a N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch, RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrent'eva 9
*e-mail: kovtonuk@nioch.nsc.ru
^b Novosibirsk State University, 630090, Russia, Novosibirsk, ul. Pirogova 1

Received February 28, 2020; revised March 27, 2020; accepted April 13, 2020

Successive interaction of pentafluoronitrobenzene with resorcinol, orcinol, and tetrafluororesorcinol in the Et₃N/CH₃CN system leads to the formation of polyfluorinated tetraoxacalix[4]arenes of ABAB and ABAC types with a good yield. Analysis of the ¹H and ¹⁹F NMR spectra of polyfluorinated oxacalixarenes shows high conformational mobility of the resorcinol and tetrafluororesorcinol fragments of the molecule determined by the interaction with the solvent.

Keywords: polyfluorinated tetraoxacalixarenes, pentafluoronitrobenzene, resorcinol, orcinol, tetrafluororesorcinol, conformational behavior

1038