

Фосфорсодержащие каликсарены

И.С.Антипин, Э.Х.Казакова, В.Д.Хабишер, А.И.Коновалов

Казанский государственный университет

420008 Казань, ул. Кремлевская, 18, факс (843) 275–2253

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра

420083 Казань, ул. Арбузова, 8, факс (843) 275–2253

Институт органической химии Дрезденского технического университета

D-01062 Дрезден, Моммсентрассе, 13, факс (0351) 463–4093

Обобщены данные по синтезу, конформационному поведению и комплексообразующим свойствам производных каликс[4]резорцинарена и каликс[*n*]аренов, модифицированных фосфорсодержащими фрагментами. Библиография — 123 ссылки.

Оглавление

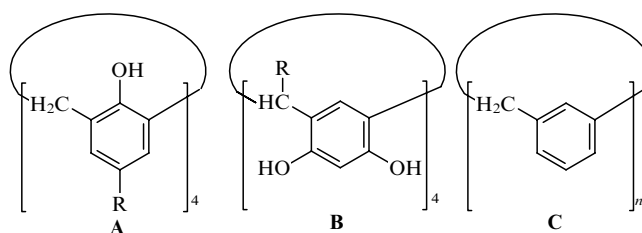
I. Введение	995
II. О-Фосфорилирование каликсаренов соединениями P(III)	996
III. О-Фосфорилирование каликсаренов соединениями P(V)	1001
IV. Фосфорилирование ароматических колец каликсаренов	1007
V. Введение фосфорсодержащих фрагментов через цепочку атомов (спейсер)	1008

I. Введение

Химия каликсаренов — циклических продуктов конденсации фенолов и альдегидов — переживает в последние 20 лет период бурного развития. Каликсарены — легко доступные соединения (многие из них могут быть получены одностадийным синтезом); в них имеются активные реакционные центры, позволяющие проводить модификацию структуры; они способны образовывать комплексы включения типа «гость — хозяин» как с заряженными, так и с неполярными молекулами.

Первое упоминание о взаимодействии фенолов и альдегидов¹ относится к 1872 г. (А.Байер), однако структура про-

дуктов реакции оставалась практически неизвестной еще почти 70 лет. Только в 40-х годах нашего столетия продуктам конденсации *n*-алкилфенолов с формальдегидом в щелочной среде² и продуктам кислотно-катализируемой реакции резорцина с альдегидами³ были приписаны циклические тетрамерные структуры **A** и **B**. Термин «каликсарен» был введен в употребление Гучи и соавт.⁴ для характеристики формы этих циклических тетрамеров, которая напоминает чашу («каликс» в переводе с греческого означает «чаша», «кубок»). Хотя впоследствии было установлено,^{5–7} что данные макроциклы могут существовать и в других конформациях, в настоящее время этот термин используется для обозначения всего класса [1_n]-метациклофанов, включая соединения **C**.



Каликсарены широко используются в качестве молекулярной платформы для создания предорганизованных трехмерных рецепторов.^{5–8} При этом за счет функционализации фенольных групп, ароматических колец и мостиковых фрагментов исходных макроциклов с помощью подходящих органических и элементоорганических реагентов может быть достигнуто многократное увеличение рецепторной способности. Число работ, в которых исследуются производные каликсаренов, каждые три года удваивается.⁸ Стремительно растет также и число патентов, что свидетельствует не только о теоретическом, но и о практическом и промышлен-

И.С.Антипин. Доктор химических наук, профессор химического факультета КГУ. Телефон: (843) 231–5486, e-mail: iantipin@ksu.ru. Область научных интересов: термодинамика межмолекулярных взаимодействий, СН-кислотность, синтез и комплексообразующая способность макроциклических соединений.

Э.Х.Казакова. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИОФХ КНЦ. Телефон: (843) 276–7374.

Область научных интересов: химия природных соединений, конформационный анализ, супрамолекулярная химия.

А.И.Коновалов. Академик, доктор химических наук, профессор. Директор ИОФХ КНЦ, заведующий кафедрой органической химии КГУ. Телефон: (843) 276–8254.

Область научных интересов: синтез и реакционная способность органических, элементоорганических и супрамолекулярных соединений.

В.Д.Хабишер. Доктор химических наук, доцент ИОХ Дрезденского технического университета. Телефон: (0351) 463–4093.

Область научных интересов: супрамолекулярная химия, химия гетероциклов и органических производных фосфора, антиоксидантов, механизмы химических реакций.

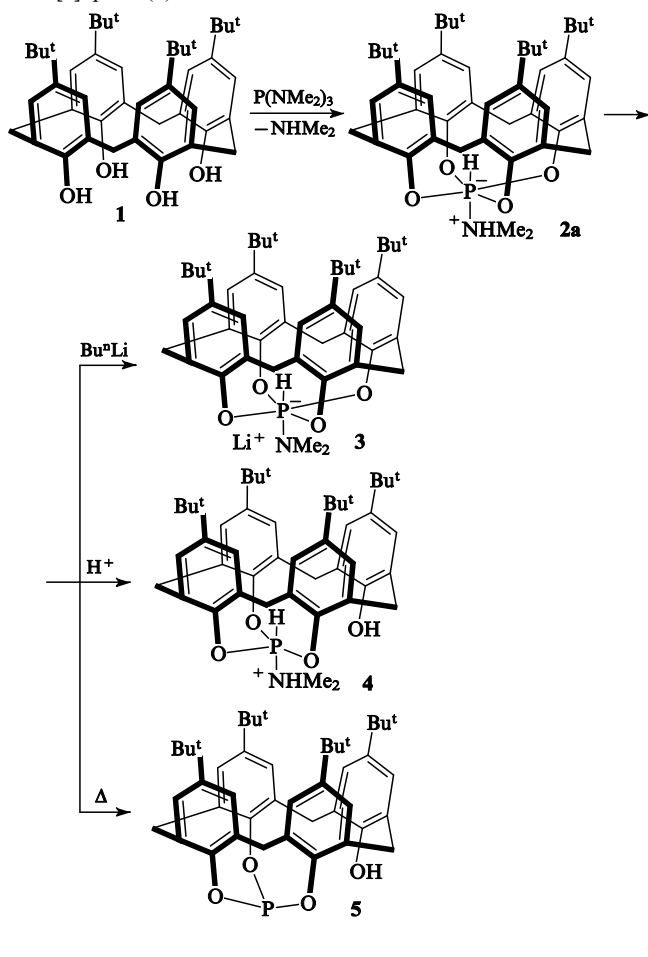
Дата поступления 2 июля 1998 г.

ном значении этих соединений. Последним достижением в области органических производных каликсаренов посвящен специальный номер журнала *Gazzetta Chimica Italiana* (№ 11 за 1997 г.), выпущенный по материалам 4-й Международной конференции по каликсаренам, проходившей в Парме (Италия) 31 августа–4 сентября 1997 г.

Особый интерес для функционализации каликсаренов представляют органические производные фосфора, поскольку фосфорные соединения играют важную роль во многих биологических и каталитических процессах. Способность фосфорорганических групп к комплексообразованию, строго определенный размер молекулярной полости исходного каликсарена, возможность введения пространственно ориентированных фрагментов открывают путь к синтезу нового поколения рецепторов, способных к распознаванию сложного молекулярного образа. Однако размеры и сближенность функциональных групп в супрамолекулярных системах придают ряд существенных особенностей их химическому поведению и делают принципиально важной задачу разработки эффективной методологии селективной функционализации каликс[*n*]аренов. Исследования по фосфорилированию каликсаренов начались в конце 80-х–начале 90-х годов. В данном обзоре мы впервые попытались обобщить экспериментальный опыт, накопленный в этой области к настоящему времени.

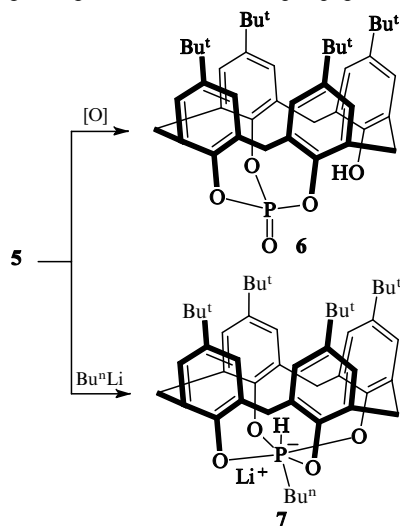
II. О-Фосфорилирование каликсаренов соединениями Р(III)

Пионерские работы по изучению взаимодействия соединений Р(III) с каликсаренами принадлежат коллективу американских ученых,^{9–13} выполнивших цикл исследований по функционализации гидроксильных групп *n*-*tert*-бутилкаликс[4]арена (**1**).

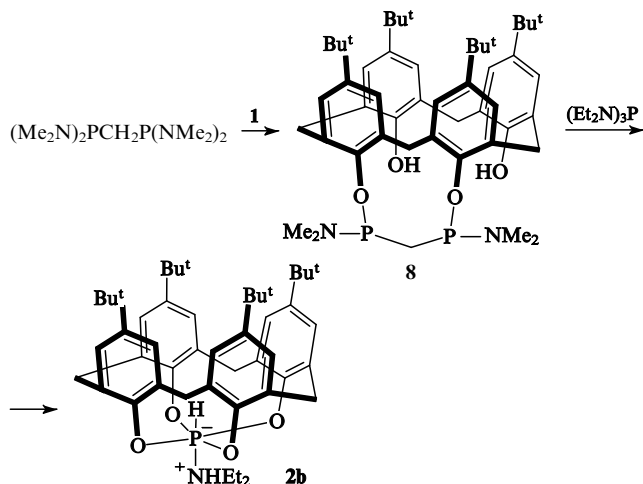


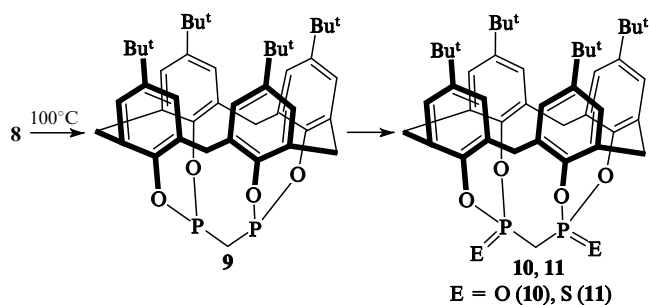
Было показано, что внутренняя полость каликс[4]арена способна стабилизировать «гипервалентную» гексакоординированную геометрию атома фосфора. Взаимодействие соединения **1** с гексаметилтриамидофосфитом¹⁰ сопровождается отщеплением двух молекул диметиламина и образованием спироциклического цвиттер-ионного продукта **2a** ($\delta_\text{P} = -120$ м.д., $J_{\text{P-H}} = 733$ Гц).

Два апикальных положения занимают группа N^+HMe_2 и атом водорода, связь которого с фосфором ориентирована внутрь ароматической полости, что было подтверждено методами ЯМР и РСА.^{12,13} При действии одного эквивалента бутиллития на соединение **2** происходит депротонирование диметиламмонийной группы с образованием соли **3**. Термолиз при 200°C или действие сильных кислот ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ или HBF_4) на цвиттер-ион **2** приводит к отщеплению диметиламина и образованию каркасного фосфита **5**. Спектральные исследования (ЯМР ^1H и ^{31}P) показали, что реакция с HBF_4 протекает через стадию образования пентакоординированного фосфоранового интермедиата **4** ($\delta_\text{P} = -22$ м.д.). Окисление фосфита **5** *tert*-бутилгидропероксидом приводит к соответствующему фосфату **6**, существующему, по данным РСА, в конформации, которую можно рассматривать как промежуточную между *1,2*-альтернатом и *частичным конусом*. При взаимодействии фосфита **5** с одним эквивалентом *n*-бутиллития образуется продукт **7** с гексакоординированным атомом фосфора.

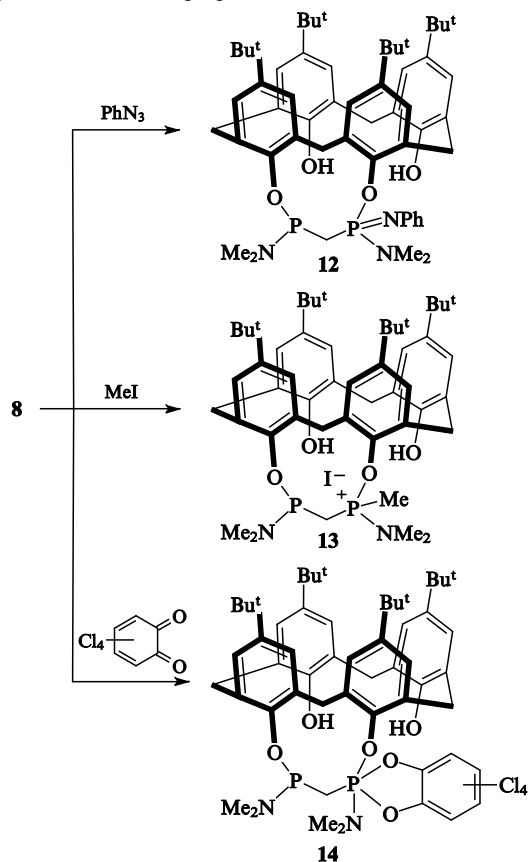


Той же группой исследователей¹⁴ было осуществлено введение в каликсареновую платформу более одного атома фосфора. При обработке соединения **1** ди[бис-(*N,N*-диметиламино)фосфино]метаном в хлористом метиле при комнатной температуре образуется дзамещенный продукт **8**.





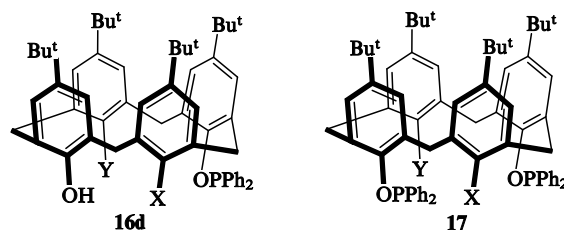
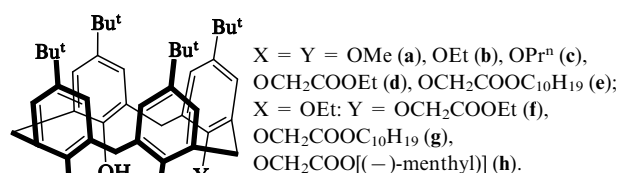
Методом РСА установлено, что соединение **8** является (*R,S*)-изомером относительно атомов фосфора. Замещение оставшихся свободных гидроксильных групп при взаимодействии с трис(диэтиламино)фосфином привело к продукту **2b** с выделением дифосфина. При нагревании соединения **8** в толуоле в течение 14 ч при 100°C происходит выделение двух молей диметиламина и образуется продукт **9**, в котором все гидроксильные группы замещены. Он может быть в дальнейшем превращен в бисфосфонат **10** или бистифосфонат **11**. Спектральное наблюдение за образованием бистифосфоната **11** позволило установить двухстадийность этой реакции. Первоначально образующееся монотипопроизводное имеет в спектре ЯМР ^{31}P два сигнала при $\delta_{\text{P}} = 84$ и 179 м.д. с $J_{\text{P-P}} = 29$ Гц. Для его превращения в бистифосфонат **11** требуется дополнительное нагревание в течение 24 ч. При взаимодействии соединения **8** с электрофильными реагентами, такими как фенилазид, иодистый метил и тетрахлор-1,2-бензохинон, образуются соединения **12–14**, в которых только один атом фосфора дифосфинометиленового мостика меняет свою координацию. Продукты **12** и **14** неустойчивы и быстро разлагаются.



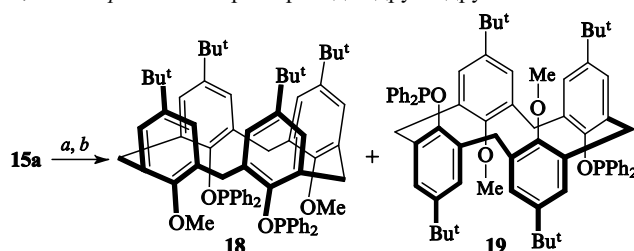
О синтезе полифункциональных фосфинитных производных сообщалось в ряде работ^{15–17}. Фосфорилированию дифенилхлорфосфином подвергались как сам *n*-трет-бутил-

каликс[4]арен (**1**), так и его 1,3-диэфиры **15**. Их обработка диизопропиламидом лития или бутиллитием при температуре ниже 50°C и последующая реакция с Ph_2PCl селективно приводит к образованию бисфосфинитов **17**, имеющих конформацию *конус*, за исключением соединения **17a**, в котором осуществляется быстрый переход между конформациями *конус* и *частичный конус*. При использовании NEt_3 в качестве основания в кипящем ТГФ из соединения **15d** удается получить только монофосфинит **16d**, имеющий конформацию *конус*. В этих же условиях из каликсарена **1** образуется 1,3-бисфосфинит в виде смеси двух конформеров: *конуса* и *1,2-альтерната*.

Структура комплексов **16d** с катионами Au(I) (стехиометрия 1 : 1), Pd(II) и Pt(II) (стехиометрия 2 : 1) была исследована методом РСА в работе¹⁸.

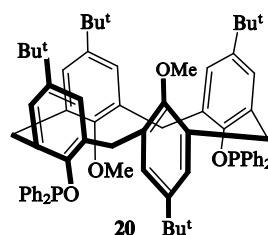


Депротонирование диметилового эфира **15a** с помощью Bu^nLi в ТГФ и последующее взаимодействие с Ph_2PCl при комнатной температуре также приводит к смеси двух конформеров: *конуса* **18** (25%) и *1,2-альтерната* **19** (60%). Понижение температуры до -78°C увеличивает содержание конформера **19** до 82%; в нем две возможные структуры *1,2-альтерната* быстро переходят друг в друга.¹⁵



a) Bu^nLi , THF; b) Ph_2PCl .

В работе¹⁹ отмечается, что при обработке каликсарена **15a** двумя эквивалентами КН и последующем взаимодействии с Ph_2PCl селективно образуется дифосфорилированный продукт **20** в конформации *частичный конус*.

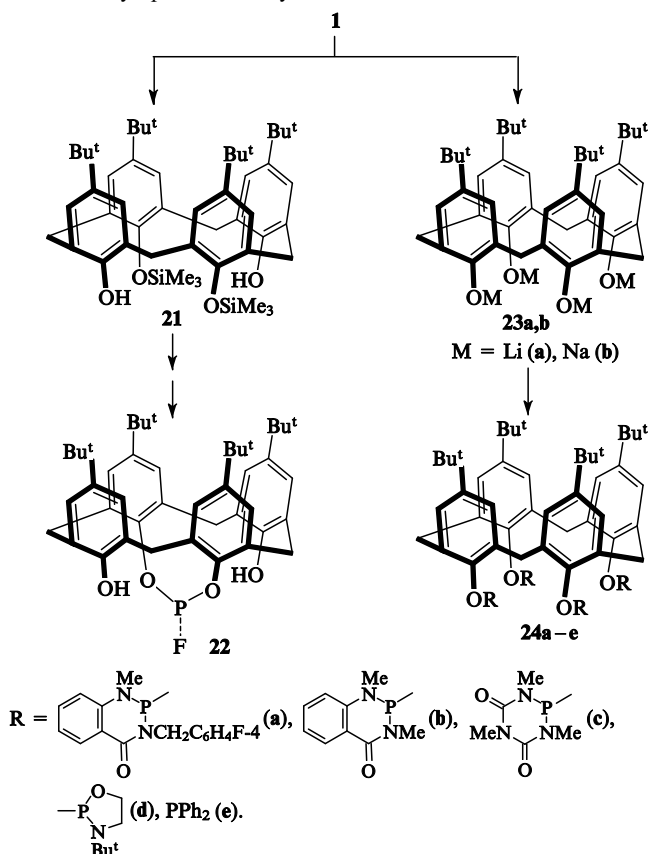


Данные динамического ЯМР ^1H в растворе CDCl_3 свидетельствуют о существовании динамического равновесия между конформациями *конус* **18** и *частичный конус* **20**, причем с преобладанием первого (соотношение

18:20 = 2.7:1).¹⁶ Число вводимых дифенилфосфинитных фрагментов можно контролировать с помощью предварительного метилирования фенольных гидроксильных групп метилтозилатом в присутствии карбоната калия.¹⁹

В работах^{16,17} изучена комплексообразующая способность фосфинитных лигандов **16d** и **17** по отношению к катионам переходных металлов (Pt(II), Pd(II), Rh(I)).

Введение атомов P(III) в нижний обод каликс[4]арена посредством предварительного силилирования гидроксильных групп описано Шмуцлером с соавт.^{20,21} Обработка каликсарена **1** гексаметилдисилазаном приводит к 1,3-дизамещенному производному **21**.

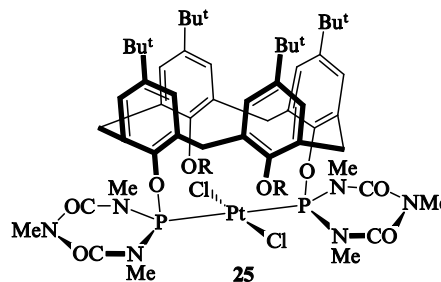


Его взаимодействие с PF_2Cl происходит с образованием моно- и бисдифторфосфитов, которые при дальнейшем элиминировании Me_3SiF или PF_3 дают монофторфосфит **22**. Макроциклы **21** и **22** находятся в конформации *конус*.

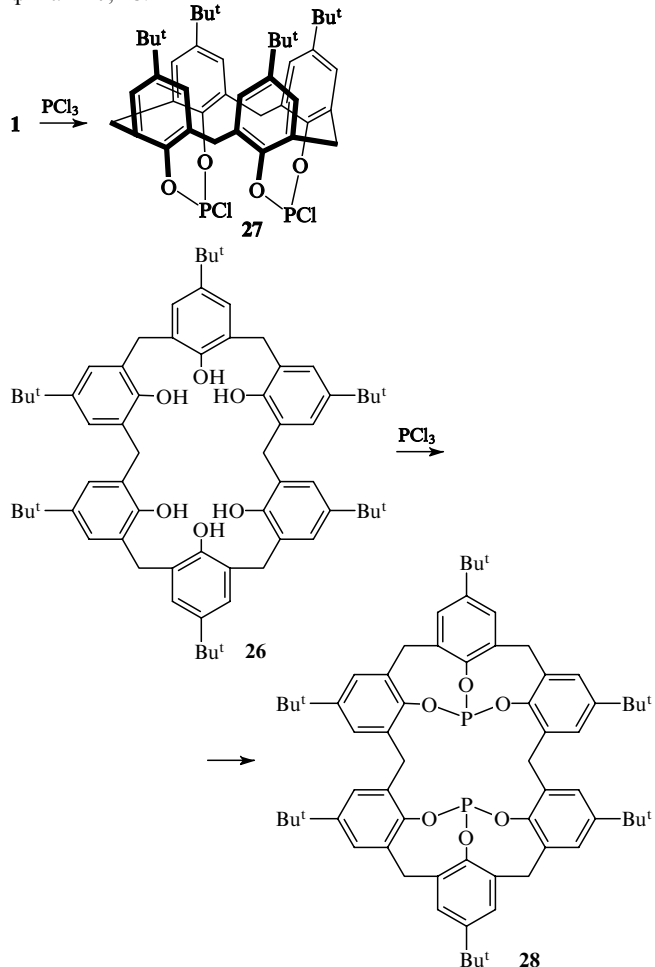
Для синтеза полностью *O*-фосфорилированных каликс[4]аренов предварительно из соединения **1** с помощью сильных оснований (Bu^nLi или NaNH) получают тетраанион, обладающий высокой нуклеофильностью, который затем вводят в реакцию с фосфорсодержащими электрофилами со связью $\text{P}-\text{Cl}$. Так, взаимодействие литиевого производного **23a** с *N*-замещенными 4-оксо-2-хлорбензо-1,3,2-дифосфоринанами или 4,6-диоксо-2-хлор-1,3,5,2-триазафосфоринаном приводит к каликсаренам **24a-c**. Аналогичной реакцией натриевого производного **23b** с 3-*трет*-бутил-2-хлор-1,3,2-оксаазафосфолидином или дифенилхлорфосфином²²⁻²⁴ синтезированы макроциклы **24d,e**. Стереохимический результат описанных реакций определяется природой входящей фосфорорганической группы. Соединения **24a,d,e** находятся исключительно в конформации *конус*,²³ тогда как для соединений **24b,c** наблюдается образование всех четырех возможных конформеров.²¹ В подобных условиях из каликс[6]арена образуется гексакис(дифенилфосфинит),²⁴ а из каликс[8]арена — октакисфосфорилированные производные с дифенилфосфиновыми и 1,3,2-оксаазафосфолановыми фрагментами.²²

Циклофан **24c** в конформации *конус* реагирует с дихлор(циклоокта-1,5-диен)платиной(II) с образованием

транс-комплекса **25** состава 1:1, в котором два атома фосфора координируются катионом Pt(II).²⁰ Устойчивые комплексы образуют также тетракисфосфиниты **24e** (например, гомодиметаллические комплексы с $\text{Fe}(\text{CO})_3$,²³ $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ (COD — циклоокта-1,5-диен)²⁵) и **24d** (например, полимерный комплекс с монохлоридом меди состава 1:1²³). Тетраденатный лиганд **24e** способен образовывать как димерные (например, $[(\text{24e})\{\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}\}_2]$), так и биядерные гетерометаллические комплексы (например, $[(\text{24e})\{\text{NiCl}_2\}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}]$).²⁵

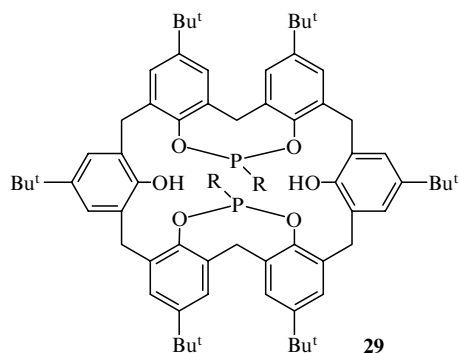


Фосфорилирование каликс[4]арена (**1**)²⁶ и каликс[6]арена (**26**)²⁷ треххлористым фосфором (в ряде случаев в присутствии NEt_3 как основания) приводит к циклическим дифосфитам **27**, **28**.

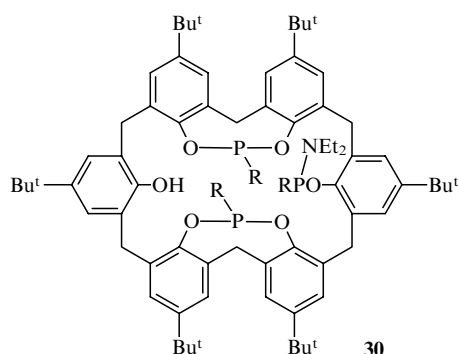


Соединение **27** гидролитически неустойчиво; при попытке его перекристаллизации из метанола был выделен исходный каликсарен **1**. Согласно данным PCA неподеленные электронные пары атомов фосфора в соединениях **27** и **28** направлены в одну сторону, что делает их перспективными биденатными лигандами для комплексообразования с катионами многих *d*- и *f*-элементов. Так, соединение **28** образует *цис*-комплексы с катионами Pd(II), Pt(II), Re(I). В комплексе $[\text{PdCl}_2\text{L}]$ металл координирует дифосфитные

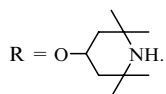
фрагменты под углом 90° . Производные каликс[6]арена, содержащие как циклические (29), так и ациклические фосфорные фрагменты (30), были получены реакцией каликсарена 26 с диэтиламинофосфитом.²⁸ Показано,²² что они проявляют антиокислительные свойства.



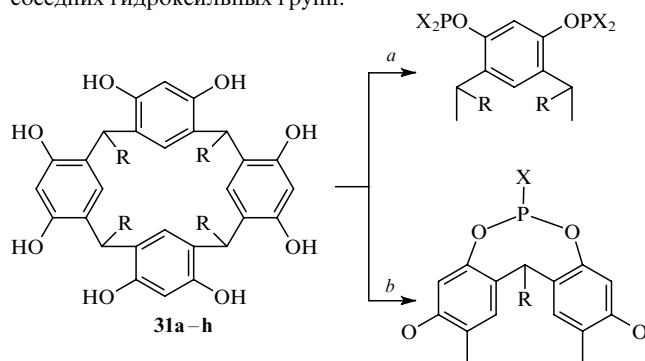
29



30



Вследствие конформационной гибкости каликс[4]резорциаренов 31,^{29, 30} их фосфорилирование может проходить по двум основным направлениям: а) функционализация отдельных гидроксильных групп, б) циклофосфорилирование двух соседних гидроксильных групп.

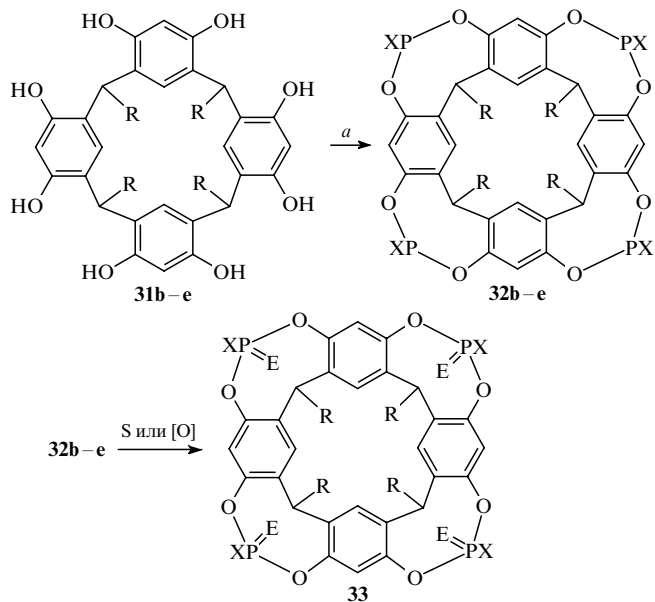


R = Ph (a), Me (b), Buⁿ (c), C₆H₁₃ (d), C₇H₁₅ (e), C₉H₁₉ (f), C₁₁H₂₃ (g), (CH₂)₂Ph (h).

Очевидно, что направление реакции будет зависеть как от природы фосфорилирующего реагента (в первую очередь, от числа реакционных центров), так и от конформации, в которой находится макроцикл. Для осуществления реакций циклофосфорилирования наиболее предпочтительной конформацией октола 31 является конформация *корона* (симметрия C_{4v}). В ней ароматические кольца ориентированы вертикально вверх и образуют чашеобразную полость, стабилизированную системой внутримолекулярных водородных связей.^{29, 30} В качестве фосфорилирующих реагентов обычно используются монохлорфосфины и -фосфиты, ди-хлорфосфины, амидофосфиты.

Фосфорилирование с помощью амидофосфитов отличается экспериментальной простотой и мягкими условиями проведения реакции (комнатная температура).³¹

Взаимодействием каликсаренов 31b–e с рядом амидофосфитов при мольном соотношении реагентов 1:4 была получена серия P(III)-содержащих кавитандов 32.^{32–37}

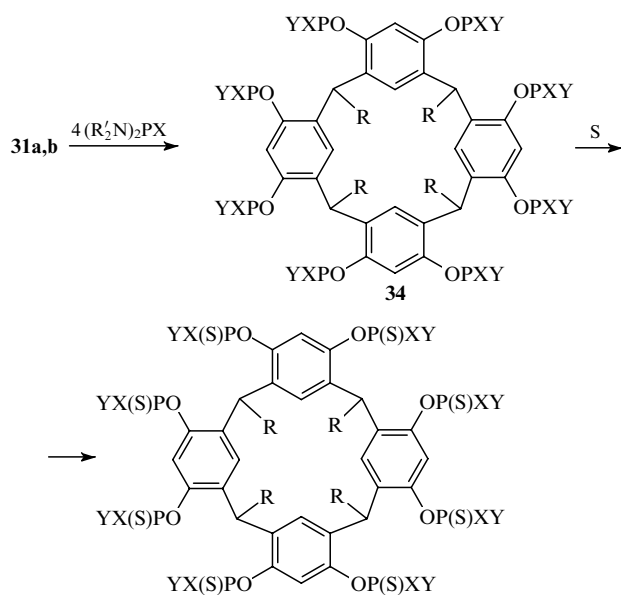


а) 4 экв. (R'₂N)₂PX; R' = Me, Et; X = NMe₂, NEt₂; E = O, S.

В работе³⁶ было изучено влияние природы заместителя R в мостиковом фрагменте на направление реакции. Оказалось, что при взаимодействии гексаэтилтриамида фосфористой кислоты с тетрафенилоктолом 31a реализуется главным образом путь а. Даже при соотношении реагентов 1:2 доля продукта циклофосфорилирования составляет всего 23%. Для тетраметилоктола 31b при различных соотношениях реагентов наблюдается образование смеси продуктов, содержащих как циклические, так и ациклические фосфорные фрагменты. В случае тетрабутилоктола 31c преобладающим процессом становится циклофосфорилирование; при соотношении реагентов 1:4 реализуется только путь б. Авторы работы³⁶ предполагают, что зависимость направления фосфорилирования от природы заместителя R обусловлена особенностями предорганизации (т. е. положения конформационного равновесия в данном растворителе) каликс[4]резорциаренов. Большие алкильные радикалы за счет липофильных взаимодействий друг с другом могут стабилизировать конформацию *корона* и тем самым благоприятствовать реакциям циклофосфорилирования. Для аминометилированных каликс[4]резорциаренов при соотношении реагентов 1:4 также реализуется путь б.

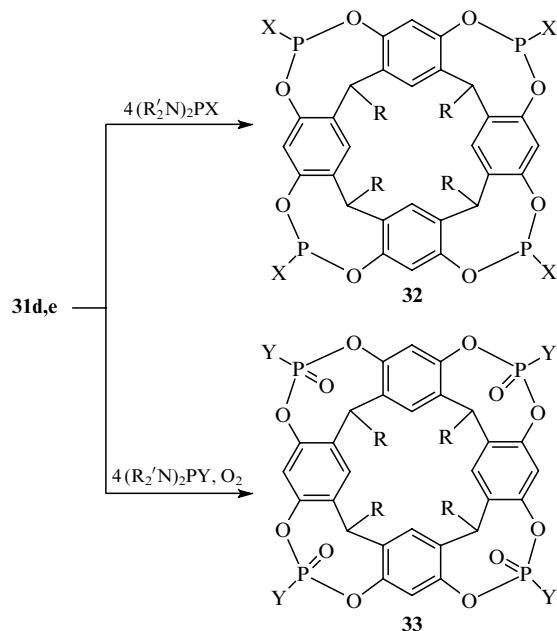
Недавно триамидофосфиты были использованы для фосфорилирования *n*-трет-бутилкаликс[5]арена. Его взаимодействие с P(NMe₂)₃ приводит к моноциклическому амидофосфиту — *O, O'*-(диметиламинофосфиндиил)каликс[5]арену.³⁸

Примечательно, что циклические амидофосфитные кавитанды 32, в отличие от обычных амидофосфитов, устойчивы к действию спиртов, воды, кислорода, а присоединение серы происходит в жестких условиях. Окисление или присоединение серы приводит к макроциклическим амидофосфатам и амидотиофосфатам 33. Аналогично реагируют с серой и октакисфосфорилированные макроциклы 34.



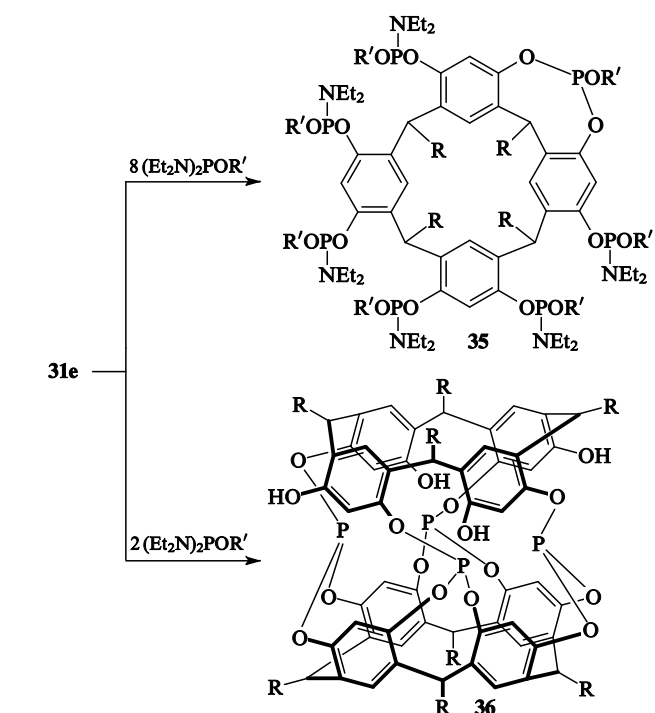
R = Ph, Me; X = NEt₂, OMe; Y = NEt₂.

При взаимодействии каликсаренов **31d,e** с метил- и этилдиамидофосфитами из реакционной смеси были выделены фосфаты **33** вместо ожидаемых макроциклических фосфитов **32**; последние оказались крайне неустойчивыми и легко окислялись кислородом воздуха до фосфатов. Макроциклические фосфиты **32** удалось зафиксировать только в случае взаимодействия **31d,e** с гептил- и октилдиамидофосфитами.³⁹



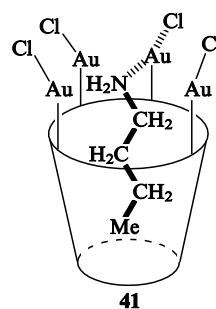
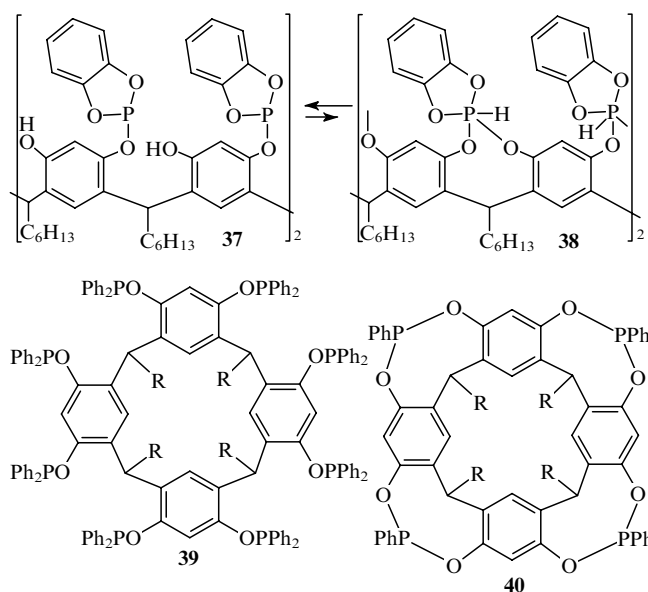
R' = Me, Et; X = OC₇H₁₅, OC₈H₁₇; Y = OMe, OEt.

Фосфорилирование каликсарена **31e** (–)-бис(*N,N*-диэтиламино)ментилфосфитом в мягких условиях с различным соотношением реагентов приводит к полностью или частично фосфорилированному оптически активным производным, содержащим как циклические фосфитные группы, так и ациклические амидоментилфосфитные фрагменты (например, **35**). При соотношении реагентов 1:2 и в более жестких условиях образуется карцеплекс **36**.⁴⁰

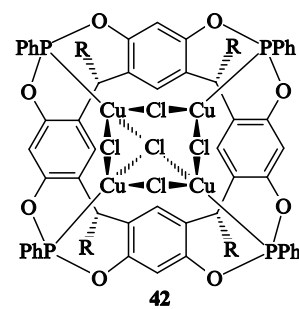


R = C₇H₁₅, R' — ментил.

Взаимодействие каликсарена **31d** с 2-хлор-1,3,2-бензодифосфоленом при любом соотношении исходных реагентов приводит к фосфиту **37**, который находится в равновесии с небольшим количеством спирофосфорана **38**.⁴¹



R = CH₂CH₂Ph



Кавитанды, содержащие ациклические фосфинитные (39) и циклические фосфонитные (40) фрагменты были получены реакцией каликсарена 31h соответственно с дифенилхлорфосфином и фенилдихлорфосфином в присутствии пиридина.⁴² Высокая комплексообразующая способность этих соединений подтверждена на примере взаимодействия с солями Pt(II) и Au(I). Структура образующихся комплексов (состава 1:4 или 1:8) зависит от природы металла (его координационного числа). Для комплекса состава 1:4 установлено необычное расположение групп AuCl. Три из них располагаются по верхнему ободу каликсрезорцинарена за счет координации с атомом фосфора, а четвертая группа AuCl помещена в полость макроцикла, в результате чего молекулы растворителя располагаются в межмолекулярном пространстве, а не внутри полости. Только в присутствии аминов образуется *эндо*-комплекс включения 41. Это свойство было использовано для экстракции пикратов щелочных металлов.⁴²

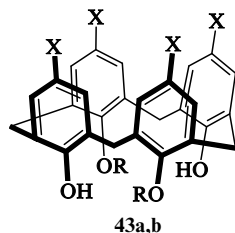
Необычное μ_3 - и μ_4 -мостиковое связывание галогенид-анионов было установлено методом РСА для комплексов включения 42, а также для комплексов состава $[\text{Pu}][40 \cdot \text{Ag}_4(\mu\text{-Cl})_4 \cdot (\mu_4\text{-Cl})]$ и $[\text{Pu}][40 \cdot \text{Cu}_4(\mu\text{-Cl})_4 \cdot (\mu_3\text{-Cl})]$, в которых один из анионов Cl^- находится в полости, образованной четырьмя катионными центрами.^{43,44} Однако мостиковый анион слабо удерживается в комплексе и может быть легко обменян на другие галогенид-анионы.

Применение галогенидов фосфора(III) для фосфорилирования каликс[4]резорцинаренов описано в работах^{45,46}. Взаимодействие макроцикла 31b с избытком PCl_3 приводит к циклическим хлорфосфитам, подобным соединениям 32 ($\text{X} = \text{Cl}$), а не октакисдихлорфосфитам 34 ($\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$).⁴⁵ Структура продуктов реакции была подтверждена данными ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Атом галогена в этих соединениях может быть легко замещен на метильную или диметиламиногруппу реакцией с MeMgI или $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ соответственно. В последнем случае образуется циклический амидофосфит 32b, взаимодействие которого с тетрахлор-*о*-бензохиноном или гексафторацетоном приводит к спирофосфорановым структурам, включающим четыре $\sigma^5\lambda^5$ -атома фосфора.

Синтез октакисдифторфосфита 34 ($\text{X} = \text{Y} = \text{F}$) удалось осуществить реакцией с PF_2Cl ⁴⁶ только после предварительной обработки каликс[4]резорцинарена 31g избытком Bu^nLi . Это соединение относительно мало устойчиво и за один день при -35°C подвергается распаду с образованием PF_3 и смеси различных продуктов, содержащих фрагменты $\text{P}(=\text{O})\text{F}(\text{O})$ и $\text{P}(=\text{O})\text{F}_2$.

III. О-Фосфорилирование каликсаренов соединениями P(V)

Фосфорилирование тетрагидроксипроизводного 1 диэтилхлорфосфатом проводили в присутствии гидроксида натрия,²² карбоната калия в ТГФ,⁴⁷ триэтиламина в хлороформе.^{48,49} Во всех случаях получался дифосфат 43a, который существует в конформации *конус*.



$\text{R} = \text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$, $\text{X} = \text{Bu}^t$ (a), H (b).

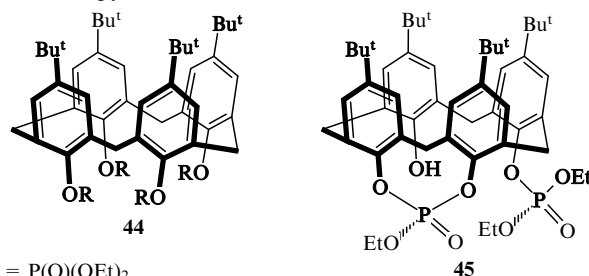
Синтез соединения 43a по реакции Аттертона–Тодда (диэтилфосфит – триэтиламин – тетрахлорметан, 0°C) опи-

сан в работах^{50–53}. При фосфорилировании 25,27-дигидрокси-26,28-диметокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]-арена диэтилхлорфосфатом в присутствии NaH ⁴⁷ образуется дифосфат в конформации *1,2-альтернат*, в котором метоксигруппы направлены в разные стороны по отношению к главной плоскости макроцикла.

Подробное изучение⁴⁹ взаимодействия соединения 1 с диэтилхлорфосфатом в присутствии триэтиламина в хлороформе показало, что в этих условиях наряду с описанным ранее дифосфатом 43a, находящимся в конформации *конус*, образуется *1,2-альтернат* с *анти*-ориентацией диэтоксифосфорильных групп относительно главной плоскости макроцикла (структура в кристалле определена в работе⁵⁴). Его содержание в реакционной смеси меняется от 9 до 15% по мере увеличения избытка триэтиламина. Фосфорилирование в тех же условиях незамещенного каликс[4]арена протекает с образованием дифосфата 43b исключительно в конформации *конус*. Алкилирование фенольных гидроксильных групп фосфата 43a иодистым этилом в присутствии гидроксида натрия ($\text{ТГФ} : \text{ДМФА} = 4:1$) приводит к 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,27-диэтоксифосфат-26,28-бис(диэтоксифосфорил-окси)каликс[4]арену в конформации *частичный конус*.⁴⁹

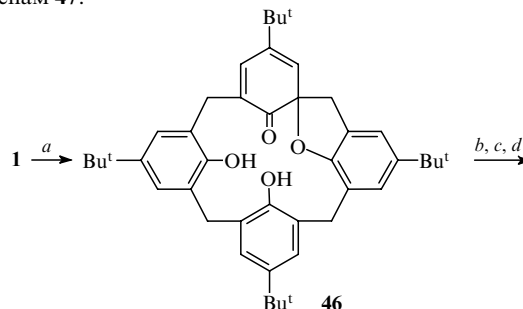
Фосфорилирование каликсарена 1 избытком диэтилхлорфосфата⁵⁰ или диэтилфосфита⁵⁵ в условиях межфазного катализа ($\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$, 50%-ный NaOH , тетрабутиламмоний-бромид) приводит к тетрафосфорильному производному 44.

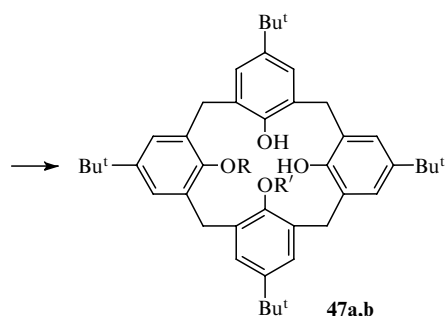
При использовании менее липофильного катализатора (тетраэтиламмоний-бромид) образуется смесь тетрафосфата 44 в конформации *частичный конус* и дифосфата 45, в котором присутствует как циклический, так и ациклический фосфатный фрагмент.⁵⁶ Комплексообразующие свойства ряда фосфатов на основе каликс[4]арена изучены экстракционным методом.⁵⁷ Показано, что их введение в органическую фазу значительно увеличивает экстракцию пикратов редкоземельных металлов, однако существенной селективности обнаружено не было.



$\text{R} = \text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$

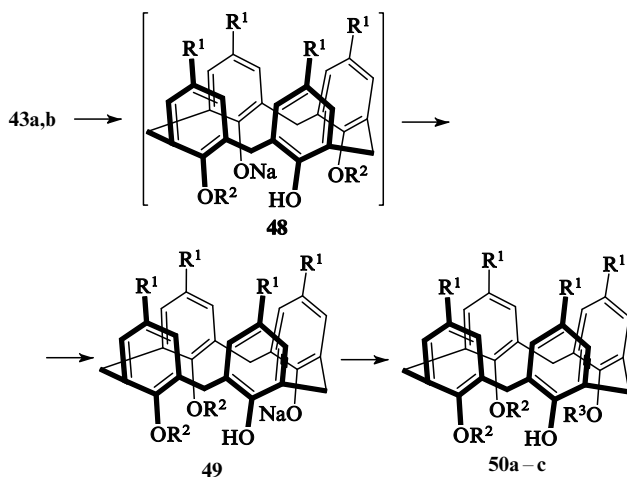
Мягкое окисление соединения 1 дает спиродиенон 46, который может быть использован в качестве исходного вещества в синтезе моно- и 1,2-дизамещенных каликсаренов.^{58,59} В частности, его обработка диизопропиламидом лития (ТГФ, -78°C), взаимодействие образующейся моноили дилитиевой соли с избытком диизопропилхлорфосфата и последующее восстановление спиродиенонового фрагмента приводит к соответствующим фосфорилированным каликсаренам 47.





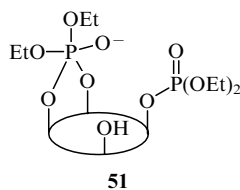
$R = P(O)(OPr^i)_2$, $R' = H$ (a); $R = R' = P(O)(OPr^i)_2$ (b);
a) $Me_3PhN^+Br^-$, CH_2Cl_2 , $0^\circ C$; b) $LiNPr^i_2$, THF, $-78^\circ C$;
c) $ClP(O)(OPr^i)_2$; d) EtOH, HBr.

Синтез несимметрично замещенных фосфорилированных каликс[4]аренов **50** описан Марковским с соавт.⁶⁰ Обработка 1,3-бис(диэтоксифосфорил)каликс[4]аренов **43a,b** гидридом натрия в кипящем бензоле и последующее взаимодействие с электрофильными реагентами, такими как бензоилхлорид, метилбромацетат, дает несимметрично замещенные каликс[4]арены **50a–c** типа ААВН. Применение диэтилхлорфосфата в качестве электрофильного реагента приводит к трифосфорилированным каликсаренам **50c**.



$R^1 = H$ или Bu^t , $R^2 = P(O)(OEt)_2$, $R^3 = CH_2C(O)OMe$ (**50a**), $PhCO$ (**50b**), $P(O)(OEt)_2$ (**50c**).

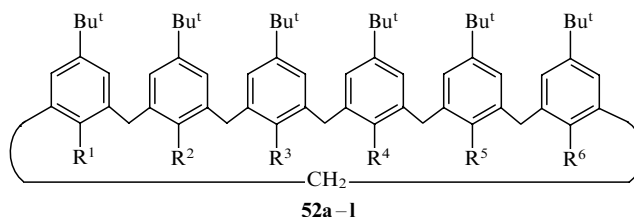
Ключевой стадией синтеза является образование нестабильного моноаниона **48** и его *O,O*-фосфоротропная перегруппировка в 1,2-бис(диэтоксифосфорил)каликс[4]ареновый моноанион **49**, которая протекает через фосфоран **51**, зафиксированный методом ЯМР ^{31}P .



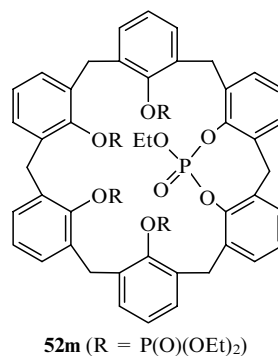
Все продукты находятся в конформации *конус*, а несимметрично замещенные каликс[4]арены **50a,b** имеют симметрию C_1 и образуются в виде рацемических смесей, о чем свидетельствует удвоение ($\Delta\delta = 0.01$ м.д.) фосфорных сигналов в спектрах ЯМР ^{31}P , зарегистрированных в хиральном растворителе.

Менее изучены реакции *O*-фосфорилирования каликс[5]-, [6]- и -[8]аренов. Данные по селективному фосфорилированию имеются только для каликс[6]арена. В работах^{61,62} описана селективная функционализация гексагидроксипроизводного **26** с помощью диэтилхлорфосфата и -тиофосфата

и изучено конформационное поведение синтезированных продуктов. В случае диэтилхлорфосфата реакцию проводили при различных соотношениях триэтиламина в кипящем хлороформе. Во всех случаях полученные смеси продуктов анализировали ВЭЖХ и разделяли колоночной флеш-хроматографией. Выделены моно-, 1,3-бис-, 1,4-бис- и 1,2,4-трифосфорильные производные **52a–d**.



$R^1 = OP(O)(OEt)_2$, $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = OH$ (a);
 $R^1 = R^3 = OP(O)(OEt)_2$, $R^2 = R^4 = R^5 = R^6 = OH$ (b);
 $R^1 = R^4 = OP(O)(OEt)_2$, $R^2 = R^3 = R^5 = R^6 = OH$ (c);
 $R^1 = R^2 = R^4 = OP(O)(OEt)_2$, $R^3 = R^5 = R^6 = OH$ (d);
 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = OP(O)(OEt)_2$ (e);
 $R^1 = R^4 = OP(S)(OEt)_2$, $R^2 = R^3 = R^5 = R^6 = OH$ (f);
 $R^1 = OP(S)(OEt)_2$, $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = OH$ (g);
 $R^1 = R^3 = OP(S)(OEt)_2$, $R^2 = R^4 = R^5 = R^6 = OH$ (h);
 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = OP(S)(OEt)_2$, $R^6 = OH$ (i);
 $R^1 = R^3 = R^5 = OMe$, $R^2 = R^4 = R^6 = OP(O)(OEt)_2$ (j);
 $R^1 = R^3 = R^5 = OMe$, $R^2 = R^4 = R^6 = OP(S)(OEt)_2$ (k);
 $R^1 = R^2 = OMe$, $R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = OP(S)(OEt)_2$ (l).



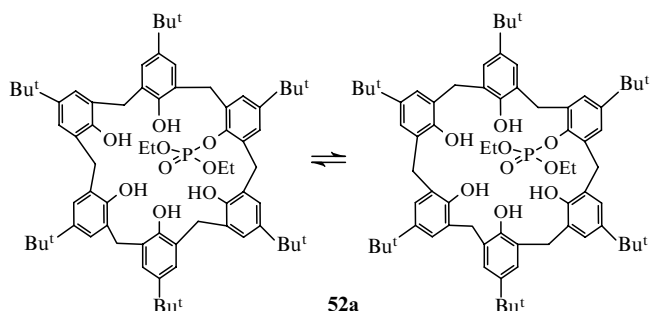
52m ($R = P(O)(OEt)_2$)

В зависимости от условий реакции оптимальные выходы этих соединений могут колебаться от 28 до 56%. Интересно отметить, что в работе⁴⁸ отмечалось образование в тех же условиях 1,3,5-трифосфорильного соединения с выходом 60%.

Полностью замещенное производное **52e** было получено с выходом 20% в условиях межфазного катализа в системе CH_2Cl_2 –50%-ный водный NaOH в избытке диэтилхлорфосфата. Применение безводного растворителя и твердой щелочи позволило повысить выход до 37%.⁶¹ В аналогичных условиях получены пентакис(диизопропоксифосфорилокси)-каликс[5]арен²⁶ в конформации *конус* и октакис(диэтоксифосфорилокси)каликс[8]арен.⁶³ В работе⁶³ также отмечалось, что при фосфорилировании соединения **26** диэтилхлорфосфатом может образовываться не только продукт **52e**, но и пентакисфосфорилированное производное **52m** с одним циклическим фосфатным фрагментом. Использование в качестве основания гидрида натрия в смеси ТГФ–ДМФА (10:1) приводит к соединению **52e** в конформации *уплощенный 1,2,3-альтернат* с выходом 75%.⁶⁴

При взаимодействии каликсарена **26** с большим избытком менее реакционноспособного *O,O*-диэтилхлортиофосфата в системе CH_2Cl_2 –50%-ный водный NaOH селективно образуется 1,4-бистеофосфорилированный продукт **52f** с выходом 60–70%. Варьирование условий межфазного катализа позволяет получать⁶⁵ также моно-, 1,3-бис- и пентакисфосфорилированные производные **52g–i**. Фосфаты **52j–l** синтезированы фосфорилированием частично метилированных каликс[6]аренов в аналогичных

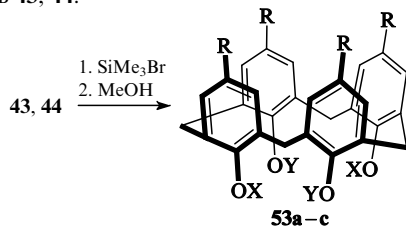
условиях.⁶⁶ Для моно- (**52g**)⁶² и 1,4-бистифосфорилированного (**52f**)⁶¹ продуктов методами PCA и ЯМР ¹H в растворе CDCl₃ установлена конформация *искаженный* (pinched) *конус* с симметрией C_{2v}, в которой два диаметрально противоположных метиленовых мостика направлены к центру макроцикла. Примечательно, что 1,4-бисфосфорилированное соединение **52c** находится в конформации 1,2,3-*альтернат*. Для макроцикла **52j**, по данным ЯМР-спектроскопии, в растворах CDCl₃ наблюдается равновесие двух конформеров: *конуса* (симметрия C_{3v}) и 1,2,3-*альтерната* (симметрия C_s), причем первая конформация на 4 кДж·моль⁻¹ более устойчива.⁶⁶ Причиной стабилизации конформации *конус*, по мнению авторов⁶⁶, являются слабые СН–π-взаимодействия метильных групп, которые, по данным PCA, направлены внутрь цикла.



Исследование частично фосфорилированных и тифосфорилированных *n*-трет-бутилкаликс[6]аренов, например, **52a** методом динамического ЯМР показало,⁶² что данные макроциклы принимают участие, по меньшей мере, в трех динамических процессах: а) интерконверсии макроциклического кольца, б) перераспределении водородных связей, в) интерконверсии двух конформаций *искаженный конус*.

Монозамещенные производные оказались более конформационно жесткими по сравнению с 1,3- и 1,4-дизамещенными, что связано с зависимостью энергии активации конформационных переходов от числа водородных связей, которые могут образовывать оставшиеся свободными гидроксильные группы. Вклад водородного связывания в $\Delta G^\ddagger$ составляет 45 и 31 кДж·моль⁻¹ для моно- и дизамещенных производных соответственно.

Каликс[4]арены **53**, содержащие две или четыре дигидроксифосфорильные группы на «нижнем» ободе макроцикла, получены с высокими выходами⁶⁷ из легкодоступных бис- и тетракис(диэтоксифосфорильных) производных каликсаренов **43**, **44**.

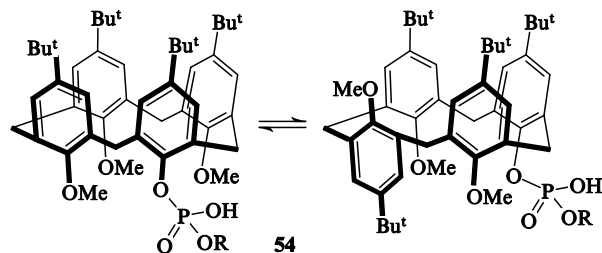


R = H, X = H, Y = (HO)₂PO (a);
R = Bu^t, X = H, Y = (HO)₂PO (b); X = Y = (HO)₂PO (c).

При их обработке избытком триметилбромсилана в растворе безводного хлороформа с количественными выходами получены соответствующие силиловые эфиры. При дальнейшем взаимодействии последних с метанолом разрывается лабильная связь P–O–Si и образуются кислоты **53** — бесцветные кристаллические соединения, хорошо растворимые в полярных органических растворителях (спиртах, ДМСО, ДМФА), а также в водных растворах щелочей, устойчивые в водно-спиртовых и amino-спиртовых растворах в течение нескольких суток. Соединения **53a-c** — достаточно сильные кислоты (pK_a соответственно 2.85, 3.10, 2.90

(вода–метанол)). Они образуют *экзо*-комплексы с *трет*-бутиламином, α-фенилэтиламином и эфедрином состава 1:1 и 1:2, существующие в растворе дейтерометанола в виде тесных ионных пар.⁶⁷

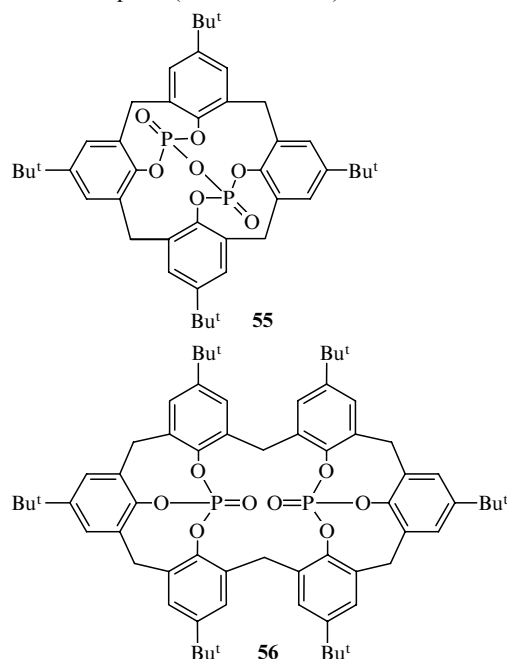
С целью создания селективных переносчиков катиона лития через жидкие мембраны были синтезированы фосфаты **54** реакцией 25,26,27-триметокси-28-гидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]арена с алкилдиалкхлорфосфатами и последующим гидролизом.⁶⁸ Спектральные данные показывают, что соединения **54a-c** существуют в растворах в виде смеси двух конформеров: *конуса* и *частичного конуса*, причем это равновесие чувствительно к влиянию среды.



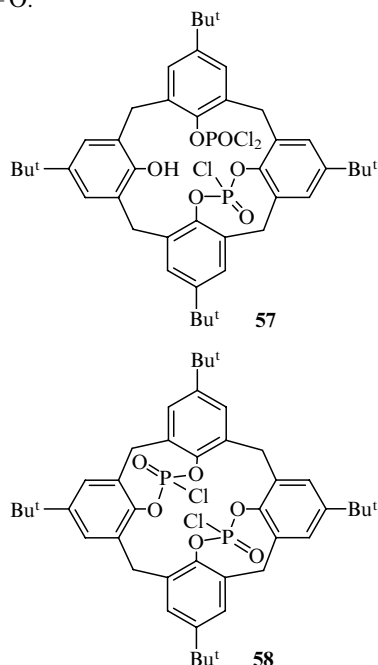
R = Me (a), Et (b), Prⁿ (c).

Доля конформации *конус*, в которой все четыре диполя направлены в одну сторону, возрастает с ростом полярности растворителя. Примечательно, что комплексообразование соединений **54** с катионами Li⁺ и Na⁺ предпочтительнее происходит в конформации *конус*, поэтому в комплексе конформация макроцикла *частичный конус* не наблюдалась.

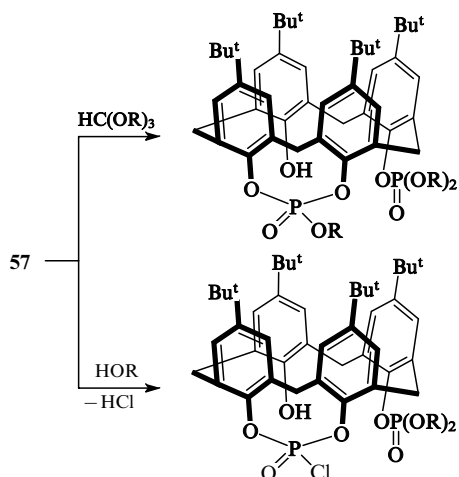
Пиролиз в вакууме (230–240°C) моно-, бис- и тетракисфосфатов **43**, **44**, **47** независимо от числа фосфорсодержащих групп приводит к одному и тому же продукту — пирофосфату **55**, в котором все гидроксильные группы связаны внутримолекулярно.^{26, 69} Это свидетельствует о том, что образование соединения **55** протекает через стадии фрагментации и межмолекулярной миграции фосфатных групп. Изучение кристаллической структуры пирофосфата **55** показало, что два терминальных атома кислорода и кислородный атом мостика P–O–P направлены от плоскости молекулы. Конформацию пирофосфата можно определить как *искаженный* или *уплощенный* (flattened) *конус*. Пиролиз смеси региоизомеров фосфорилированных *n*-трет-бутилкаликс[6]аренов приводит к изомерным мостиковым бисфосфатам **56**, которые различаются расположением фосфорильных атомов кислорода (*син*- или *анти*-).



Еще один путь к фосфорсодержащим мостиковым макроциклическим структурам — взаимодействие соединения **1** с галогенидами фосфора. Так, кипячение **1** в хлороформе с POCl_3 в присутствии NEt_3 приводит к мономостиковой системе **57**. При повышении температуры (ксилол, 85°C) образуется структура **58** с двумя мостиками, которая, возможно, представляет собой смесь стереоизомеров с различным пространственным расположением связей $\text{P}-\text{Cl}$ и $\text{P}=\text{O}$.²³



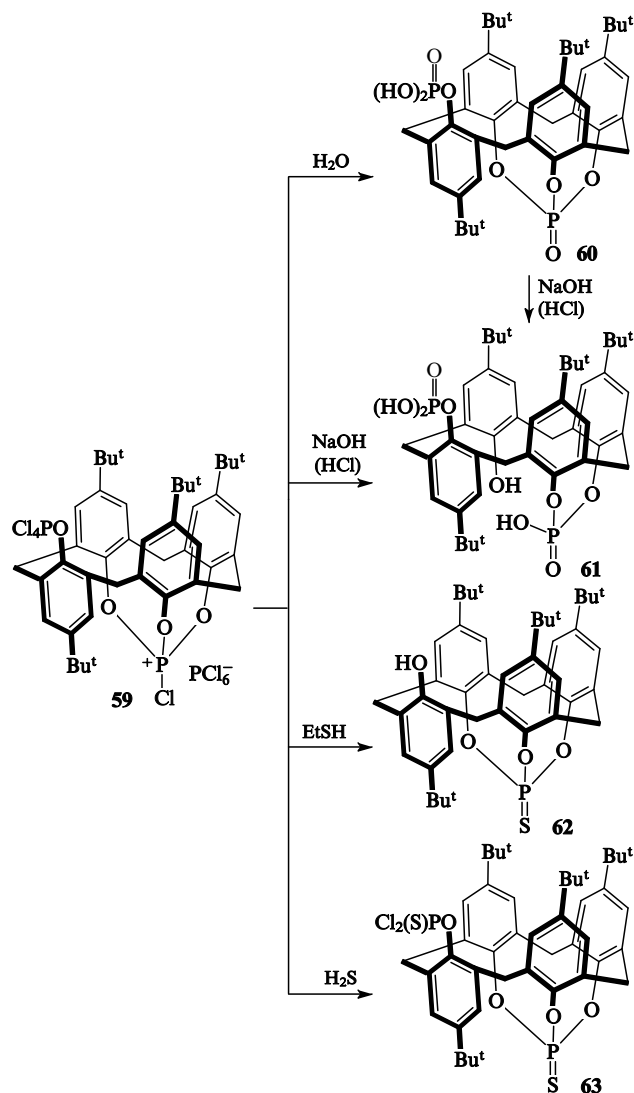
Интересно, что пиролиз соединения **57** также приводит к пиродифосфату **55**. Глоде с соавт.⁷⁰ провел изучение реакционной способности соединения **57** по отношению к нуклеофильным реагентам, таким как вода, спирты, ортоформиаты. Было показано, что атомы галогена могут быть успешно замещены на гидроксильные и алкоксильные группы с образованием соответствующих кислот и эфиров; при этом связи $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ не затрагиваются.⁷⁰



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$.

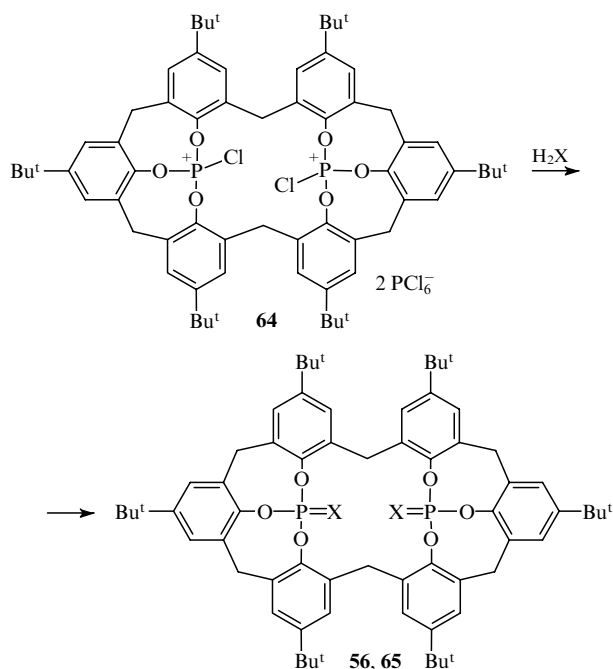
При действии трех эквивалентов PCl_5 на каликсарен **1** образуется макроцикл **59**, который имеет в своем составе три атома фосфора.^{71,72} Согласно данным спектроскопии ЯМР ^{31}P один из них образует фосфониевый катион за счет взаимодействия с тремя фенольными группами, второй — квазифосфониевую группу OPCl_4 , а третий присутствует в виде аниона PCl_6^- ($\delta_{\text{P}} = 8.1, -66.0$ и -296 м.д. соответ-

ственно). РСА соединения **59** подтвердил наличие в молекуле четырех-, пяти- и шестикоординированных атомов фосфора. Конформация макроцикла является промежуточной между конформациями *частичный конус* и *1,2-альтернат*.⁷³ Все три атома фосфора в соединении **59** являются реакционноспособными. Реакция с SbCl_5 приводит к замене аниона PCl_6^- на SbCl_6^- ; с нуклеофильными реагентами происходит замещение по связи $\text{P}-\text{Cl}$, а в более жестких условиях — и по связи $\text{P}-\text{O}$.



Так, при взаимодействии соединения **59** с водой образуется фосфат **60**, в котором связи $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ не затрагиваются. Однако при длительном воздействии кислот или щелочей происходит превращение 1,2,3-связанного фосфата в 1,2-фосфат **61** за счет гидролиза одной $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ -связи. Соединения **60** и **61** содержат свободные гидроксильные группы и могут быть легко превращены в соответствующие эфиры действием диазометана или ортоформиатов. Реакции с серосодержащими нуклеофилами приводят к тиофосфатам **62** и **63**, причем характер связывания на нижнем ободе каликс[4]арена не изменяется, что свидетельствует о высокой устойчивости 1,2,3-связанных с каликсареновой платформой фосфатов и тиофосфатов. По данным ЯМР ^1H , ^{13}C и РСА соединения **60–63** находятся в конформации *частичный конус*.^{71,72,74,75}

Взаимодействие каликс[6]арена **26** с четырьмя эквивалентами PCl_5 дает гексахлорфосфат **64**, который, как и соединение **59**, способен обменивать анион PCl_6^- на SbCl_6^- (см. ⁷²).



X = O (**56**), S (**57**).

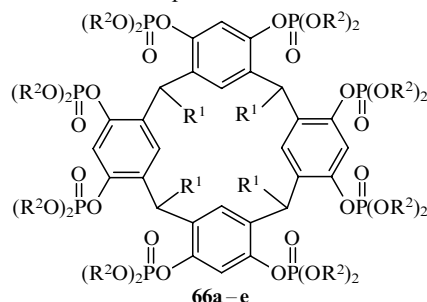
В результате реакции с водой и сероводородом образуются фосфат **56** и тиофосфат **57**. Фосфорильные атомы кислорода и серы направлены в одну сторону от главной плоскости макроцикла, что делает эти соединения перспективными хелатирующими комплексообразователями для катионов многих *d*- и *f*-элементов.

Продуктами реакции соединения **26** с этилдихлорфосфатом являются циклические моно- и бисфосфаты.⁷⁶ Направление реакции зависит от природы используемого основания. В присутствии CsF образуется монофосфат, а при использовании гидрида калия — бисфосфорилированный продукт.⁷⁶ Пространственное строение полученных макроциклов установлено не было.

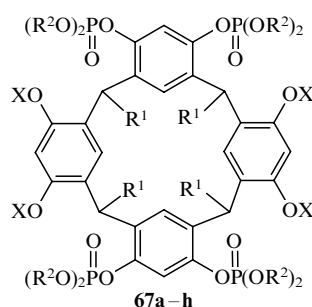
Каликс[4]резорцинарен **31** легко фосфорилируется традиционными реагентами: хлорангидридами кислот тетракоординированного фосфора и трехкомпонентной системой $(\text{RO})_2\text{PNO}-\text{CCl}_4-\text{Et}_3\text{N}$. При взаимодействии октагидрокси-производного **31** с избытком диорганилхлорфосфатов и триэтиламина (20°C, ТГФ) образуются октакисфосфорилированные циклофаны **66**.^{77–79}

Результат реакции зависит от природы радикала в диорганилхлорфосфате. Даже при избытке фосфорилирующих реагентов при взаимодействии с диэтил- и дипропилхлорфосфатами наряду с октапроизводными выделяются продукты тетрафосфорилирования **67**. Реакция с диизопропилхлорфосфатом в тех же условиях останавливается на стадии образования тетракисфосфорилированного производного, что объясняется стерическими затруднениями процесса фосфорилирования и низкой растворимостью соответствующих тетракиспроизводных, за счет чего они выводятся из зоны реакции.⁷⁹ Тетракисфосфаты **67** были получены при большом избытке реагента (соединение **31**:хлорфосфат: триэтиламин = 1:5:5) и при взаимодействии соединения **31** с трехкомпонентной системой $(\text{RO})_2\text{PNO}-\text{CCl}_4-\text{Et}_3\text{N}$ (соединение **31**:реагент = 1:10). Следует отметить, что в предварительных сообщениях^{77,78} образующимся в этих реакциях тетракисфосфатам была приписана структура с альтернативным расположением фосфорильных групп по ободу макроцикла, однако дополнительное изучение⁷⁹ показало, что более вероятной для них является структура типа **67** с диаметрально расположенными фосфорильными группами. Тетракисфосфаты **67** были подвергнуты дальнейшей модификации. Гидролизом фосфатных групп через промежуточные триметилсилиловые эфиры получен тетра-

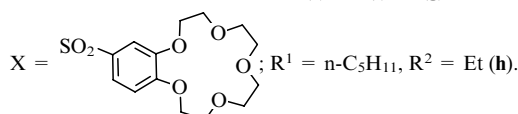
кис(дигидроксифосфорилокси)тетрагидроксиаликс[4]резорцинарен **67g**,⁸¹ а при взаимодействии свободных гидроксильных групп с 4-хлорсульфонилбензо-15-краун-5 в присутствии триэтиламина — производное **67h**.⁸²



R¹ = Me: R² = Et (**a**), Prⁿ (**b**), Ph (**c**), *p*-MeC₆H₄ (**d**);
R¹ = n-C₅H₁₁, R² = Ph (**e**).



X = H, R¹ = Me: R² = Et (**a**), Prⁿ (**b**), Prⁱ (**c**), Bu^t (**d**);
X = H, R¹ = n-C₅H₁₁: R² = Et (**e**), Prⁱ (**f**), H (**g**);

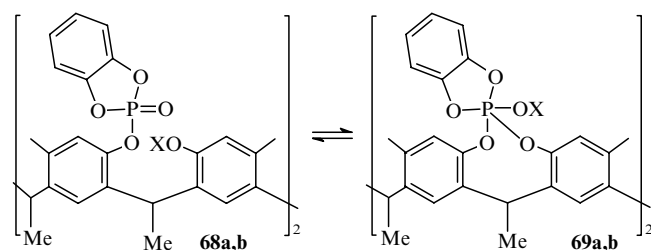


Конформационное исследование тетракисфосфатов **67** методом динамической ЯМР-спектроскопии показало, что в них при комнатной температуре происходит быстрый процесс псевдовращения типа *лодка–лодка*, заключающийся во взаимном переходе двух пар противоположных бензольных колец между перпендикулярным и копланарным положениями относительно главной плоскости макроцикла.⁷⁹

Оценка способности синтезированных циклофанов к комплексообразованию показала, что они образуют устойчивые комплексы как с некоторыми катионами металлов, так и с нейтральными ароматическими молекулами. Наличие в макроцикле фосфорильных групп сообщает им заметные ионофорные свойства. Так, при использовании в качестве переносчика октакисфосфата **66d** скорость переноса через жидкую мембрану пикратов щелочных и щелочноземельных металлов возрастает в 1.3–9 раз по сравнению с 15-краун-5, однако селективность переноса практически отсутствует.⁷⁹ Соединение **67h** продемонстрировало селективность к катиону калия.⁸² Октакисфосфаты **66c,d** за счет своей липофильной полости образуют кристаллические комплексы типа «хозяин–гость» с ароматическими соединениями — толуолом и *m*-крезолом.⁷⁹ Впоследствии⁸⁰ структура ряда таких комплексов изучена в растворе и твердой фазе методами РСА и ЯМР-спектроскопии. Циклофан **67g** в водных растворах образует комплексы типа «хозяин–гость» с бензолом, толуолом, анизолом, ксилолами, фенолом, 1-фенилаланином за счет включения молекулы «гостя» в полость, сформированную предорганизованными пентильными радикалами.⁸¹

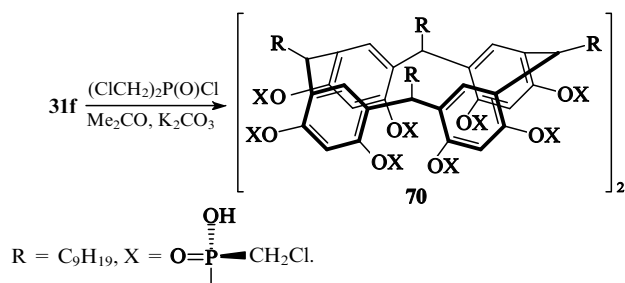
Реакцией октагидроксипроизводных **31b** с четырьмя эквивалентами *o*-фениленхлорфосфата и триэтиламина синтезирован тетракисфениленфосфорилокси[1.4]метациклофан **68a**.^{78,79}

За счет пространственной сближенности атомов фосфора и гидроксильных групп соседних ароматических колец происходит внутримолекулярное нуклеофильное присоединение гидроксильных групп по связям $P=O$ с образованием спирофосфорановой структуры **69a**. Движущей силой процесса циклизации является энергетическая предпочтительность образования пентакоординированного атома фосфора, включенного в состав диоксафосфоланового цикла. Реакция является обратимой; положение равновесия зависит от температуры и природы растворителя. Под действием триэтиламина равновесие $68a \rightleftharpoons 69a$ сдвигается в сторону более кислой формы **68a**. Подобное равновесие наблюдается и для системы $68b \rightleftharpoons 69b$. В среде пиридина, способного к ассоциации с пентакоординированным атомом фосфора,⁸³ равновесие смещается в сторону спироциклического таутомера **69b**.

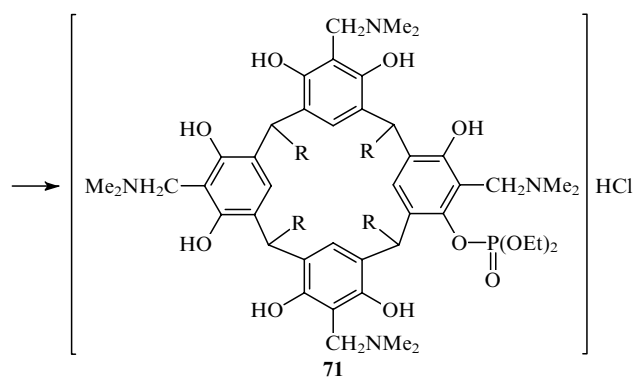
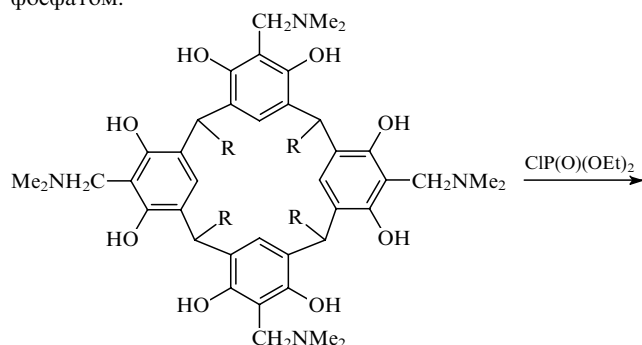


X = H (a), SiMe₃ (b).

При взаимодействии соединения **31f** ($R = C_9H_{19}$) с избытком хлорангидрида бис(хлорметил)фосфиновой кислоты (ацетон, K_2CO_3) вместо ожидаемых производных бис(хлорметил)фосфиновой кислоты в результате необычайно легкого расщепления одной из связей $P-C$ в фосфинате был выделен октакисхлорметилфосфонат, который в растворе существует в виде димерной структуры **70**, построенной по типу «голова к голове» за счет межмолекулярных водородных связей.⁸⁴

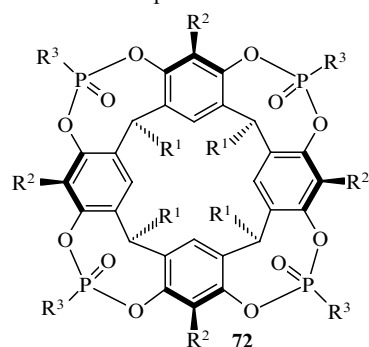


Первые представители монофосфорилированных циклофанов **71** были получены кипячением в бензоле аминотетрагидроксипроизводных с диэтилхлорфосфатом.⁸⁵



R = Me, Hexⁿ.

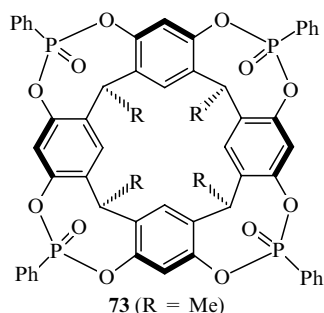
Применение органидихлорфосфатов или -фосфонатов для фосфорилирования циклофанов **31** описано в работах^{84, 86–88}. Реакция с алкил- и арилдихлорфосфатами в ацетоне в присутствии триэтиламина приводит к смеси диастереомерных кавитандов **72**, отличающихся различным направлением $P=O$ -группы в четырех фосфациновых циклах: *i* ($P=O$ -группа направлена к центру верхнего обода макроцикла) или *o* ($P=O$ -группа направлена наружу).^{86, 87} С этилдихлорфосфатом реакция проходит с низким выходом (12%) из-за конкурентной реакции межмолекулярного сшивания каликсареновых фрагментов и образования полимерных молекул. Применение арилдихлорфосфатов позволило увеличить выход целевых продуктов до 50–80%. В ходе реакции образуются все шесть возможных стереоизомеров, хотя три из них: *iiii*, *iiio* и *iooo* оказались предпочтительнее (определение количества каждого изомера проводили методом ВЭЖХ). Содержание *iiii*- (соединение **72**) или *oooo*-изомеров в реакционной смеси не превышает 10%, а в ряде случаев они вообще не образуются. Вполне закономерно, что с ростом размера заместителя R^3 увеличивается доля *iiii*-изомера и соответственно уменьшается содержание *iooo*-изомера. Очевидно, что рецепторная способность полученных макроциклов зависит от пространственного расположения фосфорильных групп. Наиболее перспективны в качестве комплексообразователей *iiii*- и *iiio*-изомеры. Так, *iiii*-изомер за счет трехточечного водородного связывания образует комплекс с циклогексиламонием ($K_a = 1370 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$), а *iiio*- и *iooo*-изомеры такого комплекса не образуют.



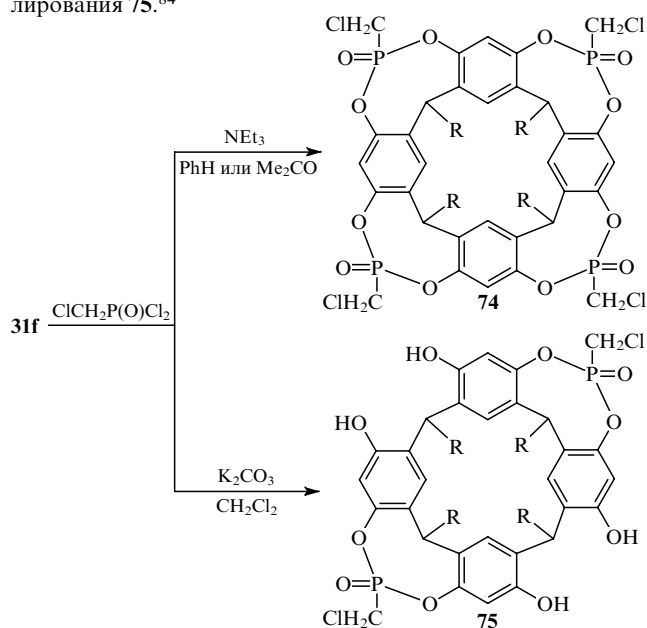
$R^1 = \text{Ph, Alk}; R^2 = \text{H, Br}; R^3 = \text{OEt, OAr}.$

В работе⁸⁸ сообщается о получении *iiii*-стереоизомера соединения **73** в качестве основного продукта реакции октагидроксипроизводного **31a** с фенилфосфондихлоридом. Условия синтеза в публикации не приведены. Отнесение к *iiii*-конфигурации сделано авторами на основе C_{4v} симметрии

продукта (хотя *оооо*-изомер имеет ту же симметрию). Дополнительным аргументом в пользу *iiii*-конфигурации соединения **73** является то, что оно проявляет сильные комплексообразующие свойства; с катионами щелочных металлов и алкиламмония образуются стехиометрические комплексы состава 1:1 (с K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , $MeNH_3^+$, Bu^+NH_3) и 1:2 (с Li^+ , Na^+) с константами ассоциации $10^8 - 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.



Реакция длинноцепочечного каликс[4]резорцинарена **31f** с хлорангидридом хлорметилфосфоновой кислоты в присутствии триэтиламина приводит к продукту полного фосфорилирования **74**, а при использовании карбоната калия в качестве основания образуется продукт частичного фосфорилирования **75**.⁸⁴



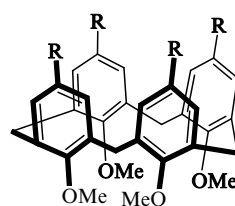
Применение $POCl_3$ (основание — пиридин) для введения фосфатных групп описано в работе⁸⁹. На примере *C*-ундецилкаликс[4]резорцинарена показано, что при различных соотношениях реагентов (от 1:1 до 1:39) получаются сложные смеси циклических и ациклических фосфатов с различным количеством фосфатных фрагментов (от 1 до 6.3). Полного фосфорилирования не наблюдалось даже при большом избытке $POCl_3$. Эти соединения обладают поверхностно-активными свойствами и образуют устойчивые комплексы с UO_2^{2+} .

IV. Фосфорилирование ароматических колец каликсаренов

Фосфорилирование ароматических колец каликс[*n*]аренов приводит к новому типу рецепторов, в которых, в отличие от *O*-фосфорилированных производных, в процесс молекулярного связывания субстрата может быть вовлечена и молекулярная полость циклофана. Наличие на верхнем ободе макроцикла фосфорорганических заместителей позво-

ляет рецептору взаимодействовать как с полярными или ионными группами субстрата, так и с неполярными фрагментами за счет их включения в молекулярную полость кавитанда. Таким образом осуществляется многоточечное связывание «гость—хозяин», которое, как известно, ведет к резкому повышению эффективности и селективности процесса *n*-тетрабромобразования.^{90,91} Кроме того, связи $P-O$ термически и гидролитически более устойчивы по сравнению со связями $P-O$, которые образуются при фосфорилировании по нижнему ободу каликс[*n*]аренов.

Первый представитель циклофанов данного типа — тетракисдифенилфосфинокаликсарен **76b** — был получен последовательным взаимодействием тетраметилового эфира *n*-тетрабромкаликс[4]арена **76a** с бутиллитием и дифенилхлорфосфином.⁹² Однако наиболее простым и эффективным путем прямого фосфорилирования верхнего обода каликс[*n*]аренов в настоящее время является реакция Арбузова, катализируемая солями никеля(II).⁹³

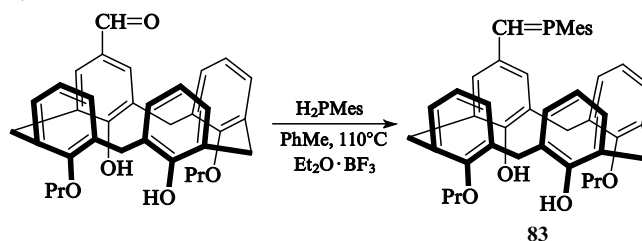


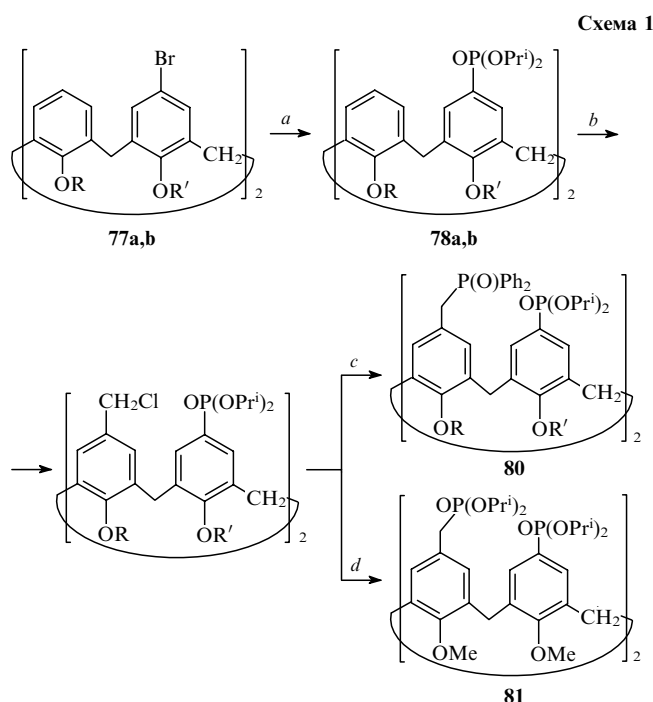
$R = Br$ (a), PPh_2 (b), $P(O)(OPr^i)_2$ (c), $P(O)Ph_2$ (d).

Взаимодействие соединения **76a** с триизопропилфосфитом или изопропилдифенилфосфинитом приводит к соответствующим тетракисфосфорилированным каликс[4]аренам **76c,d** с высокими (75–80%) выходами.

Этот же подход был применен в работе⁹⁴ для получения бис- и АВАВ-тетракисфосфорилированных производных. Реакцией *O*-алкилированных дибромидов **77a,b** с триизопропилфосфитом или алкилдифенилфосфинитом в присутствии $NiBr_2$ были получены бисфосфонаты **78a,b** и бисфосфин-оксид (схема 1). При взаимодействии с октилхлорметиловым эфиром в присутствии $SnCl_4$ в свободные *n*-положения бензольных колец соединений **78** и **79** вводили группы CH_2Cl . Интересно отметить, что в случае метиловых эфиров каликс[4]аренов **78a** и **79** выходы хлорметильных производных высокие (60–70%); они падают до 26% при использовании додецилового эфира **77b**. Сильное влияние размера алкильного радикала на кинетику реакций фосфорилирования каликс[4]резорцинаренов было отмечено в работах^{95,96}. Это объясняли различным типом агрегатов, образующихся в растворе. Последующее замещение атома хлора фосфорсодержащими нуклеофилами приводило к АВАВ-тетракисфосфорилированным циклофанами **80–82**.

Первый представитель каликсаренов с низкокоординированным атомом фосфора — фосфинилиденметилкаликсарен **83**, — представляющий собой смесь двух стабильных *Z*- и *E*-стереоизомеров, способных образовывать комплексы с переходными металлами, был получен следующей реакцией:⁹⁷

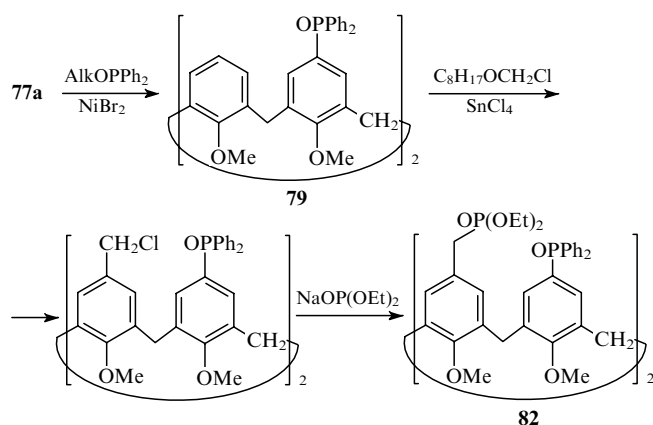




R = R' = Me (a); R = Me, R' = C₁₂H₂₅ (b).

a) P(OPrⁱ)₃, NiBr₂; b) C₈H₁₇OCH₂Cl, SnCl₄; c) AlkOPPh₂;

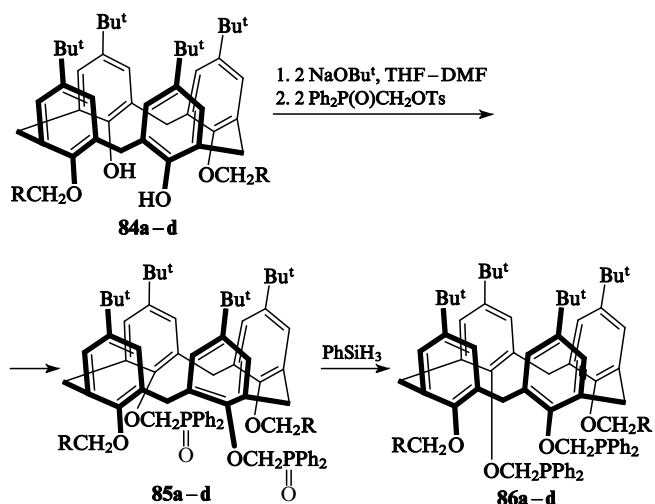
d) P(OPrⁱ)₃, R = R' = Me.



V. Введение фосфорсодержащих фрагментов через цепочку атомов (спейсер)

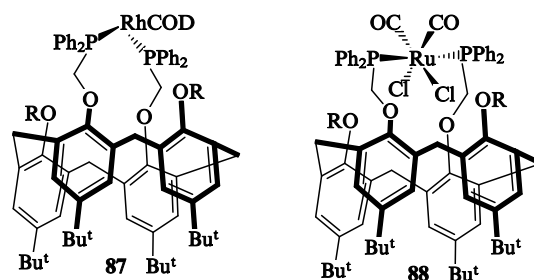
В настоящее время одним из интенсивно развивающихся направлений функционализации каликс[4]аренов с целью получения более эффективных и селективных комплексообразователей является не прямое присоединение атома фосфора к нижнему или верхнему ободу макроцикла, а введение фосфорорганических групп, в которых атомы фосфора связаны с каликсареновой платформой через цепочку (спейсер) других атомов. Такой подход позволяет существенно расширить синтетические возможности в конструировании новых макроциклических рецепторов.

Депротонирование 1,3-бисэтоксикарбонилметильного производного каликс[4]арена **84a** *трет*-бутилатом натрия и последующее алкилирование образующегося дианиона с помощью Ph₂P(O)CH₂OTs ведет к образованию бисфосфиноксидного циклофана **85a** в конформации *конус*.⁹⁸



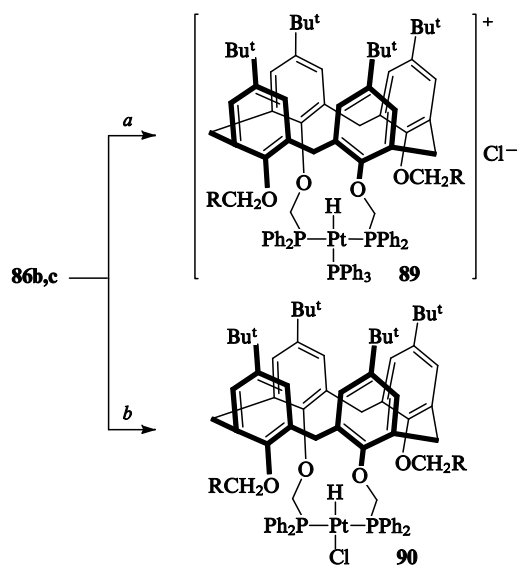
R = C(O)OEt (a), C(O)NEt₂ (b), CH₂OMe (c), C(O)NHCH(Me)Ph (d).

При использовании в качестве основания *трет*-бутилата калия продукт **85a** имеет конформацию *частичный конус*. Столь значительное влияние природы катиона на стереохимический результат реакции было объяснено различиями в энергиях связывания катионов калия и натрия с промежуточно образующимся дифенолятом. Более жесткий катион натрия сильнее взаимодействует с фенолят-анионами и тем самым фиксирует каликсареновую платформу в конформации *конус*. При кипячении соединений **85** с фенилсиланом в толуоле фосфиноксидная группа количественно восстанавливается с образованием соответствующих бисфосфиновых макроциклов **86**, которые в соответствии с данными РСА и ЯМР ¹H и ¹³C также находятся в конформации *конус*.⁹⁸ Соединения **86** могут быть как *цис*-, так и *транс*-хелатирующими лигандами. Образование *цис*-комплексов наблюдалось при взаимодействии каликсарена **86a** с PtCl₂(PhCN)₂ и с [Rh(COD)Cl]₂ (**87**) в присутствии AgBF₄. Реакция в кипящем 2-этоксэтаноле между соединением **86a**, RuCl₃ и CO дает с количественным выходом комплекс **88**, который имеет *транс*-P,P-стереохимию.⁹⁸



R = CH₂CO₂Et; COD — циклоокта-1,5-диен.

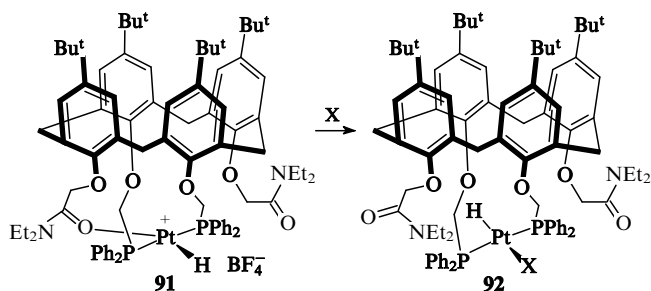
Таким способом была получена целая серия металлокаликсаренов,^{99–104} способных принимать участие в каталитических процессах. На основе бисфосфиновых циклофанов **86** синтезирован ряд новых комплексов Pt(II), Pd(II), Rh(I), Ru(II). Реакция соединения **86c** в кипящем ТГФ с бистрифенилфосфиновым комплексом платины(II) сопровождается вытеснением одной молекулы PPh₃ и аниона хлора из координационной сферы металла с образованием катионного комплекса **89**.



R = C(O)NEt₂ (**86b**, **90**), CH₂OMe (**86c**, **89**);
 a) (Ph₃P)₂PtHCl, THF; b) (Ph₃P)₂PtHCl, CH₂Cl₂.

Замена боковых сложноэфирных групп на амидные, более сильно взаимодействующие с катионами, кардинально меняет направление реакции: оба трифенилфосфиновых лиганда замещаются, и образуется нейтральный гидридохлоридный комплекс **90**. По-видимому, такое поведение связано с участием двух амидных групп во взаимодействии с Pt(II), за счет чего образование промежуточных частиц пентакоординированной платины ускоряется, и лигандное замещение облегчается.^{101–103}

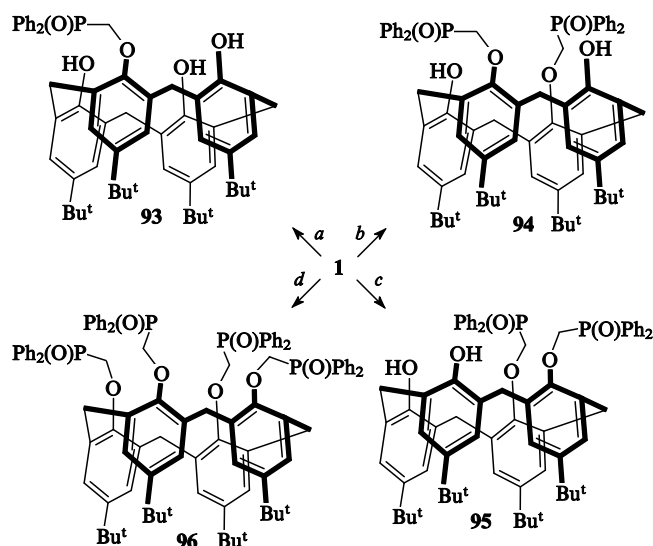
Исследована структура комплекса **90**. Двумерные ЯМР-спектры (ROESY) и данные PCA убедительно показали, что гидрид-ион, имеющий резонансный сигнал при $\delta = -15.04$ м.д. ($J_{H-Pt} = 1150$ Гц, $J_{P-H} = 15$ Гц), направлен к центру каликсареновой полости.^{101, 103} Stereoхимия связи Pt–H может быть изменена за счет участия в комплексообразовании амидных групп. Так, реакция комплекса **90** с тетрафторборатом серебра дает гидридокомплекс **91**, в котором связь Pt–H направлена наружу.^{102, 103}



X — донор.

В таком окружении гидрид становится значительно более активным и может участвовать в различных реакциях. Интересно, что добавление сильного донора к комплексу **91** приводит к вытеснению амидной группы из координационной сферы и образованию комплекса **92**, в котором гидрид вновь направлен внутрь полости. Эта реакция позволяет изменять реакционную способность гидрид-иона, а также создает предпосылки для синтеза биметаллических гидридокомплексов при взаимодействии с бидентатными донорами.¹⁰³

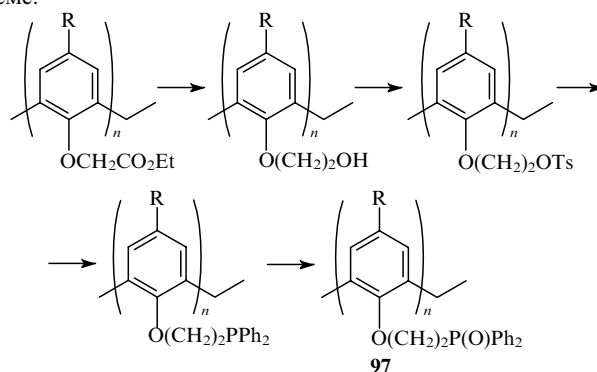
Селективное введение одного, двух или четырех CH₂P(O)Ph₂-заместителей в нижний обод трет-бутилкаликс[4]арена (**1**) проведено с использованием NaH и подходящего алкилирующего реагента.^{105, 106}



a) 3 экв. NaH, 2.2 экв. Ph₂P(O)CH₂I, THF, 50%;
 b) 5 экв. NaH, 2.5 экв. Ph₂P(O)CH₂I, PhMe, 80%;
 c) 2.5 экв. NaH, 2.2 экв. Ph₂P(O)CH₂OTs, THF–DMF, 25%;
 d) 6 экв. NaH, 4.2 экв. Ph₂P(O)CH₂OTs, THF–DMF, 70%.

Применение иодметилдифенилфосфиноксида в качестве алкилирующего реагента приводит в зависимости от температуры проведения реакции и количества NaH к образованию моно- (**93**) или 1,3-бисфосфиноксида **94**. Взаимодействие с более активным тозилатом гидроксиметилдифенилфосфиноксида позволяет получить соответствующее 1,2-бис- (**95**) или тетракисзамещенное производное **96**. Циклофаны **93–96** по данным ЯМР и PCA находятся в конформации конус и широко используются в качестве комплексообразователей и мембранных переносчиков для катионов различных металлов.^{107–109} Восстановление соединения **96** фенилсиланом дает тетрафосфиновый лиганд, способный образовывать полиядерные комплексы.^{105, 110}

Новая серия полифункциональных фосфиноксидных производных каликс[4]-, [6]- и [8]аренов **97**, содержащих фрагменты (CH₂)₂P(O)Ph₂, была смоделирована и синтезирована для экстракции и комплексообразования катионов актиноидов и лантаноидов.¹¹¹ Стратегия синтеза представлена на схеме.

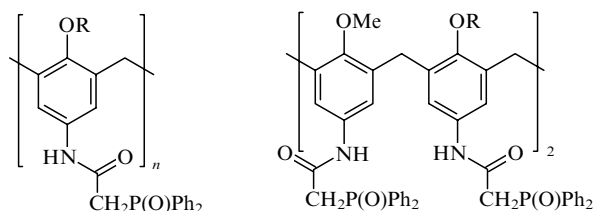


R = Bu^t, H; n = 4, 6, 8.

Экстракционные свойства этих соединений исследованы в работах^{112–115}.

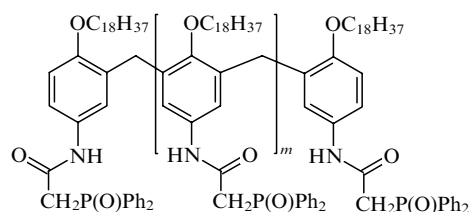
Дальнейшее развитие методов функционализации каликсаренов пошло по пути введения в верхний или нижний обод макроцикла группировок, включающих как фосфорорганический фрагмент, так и иные дополнительные центры связывания. В настоящее время получены кавитанды с карбаомилметилфосфиноксидными (NHC(O)CH₂P(O)Ph₂)^{116–118} и α-аминофосфонатными (NHCR₂P(O)(OR')₂)¹¹⁹ группировками.

В работе¹¹⁶ показано, что экстракционные свойства стандартного экстрагента для актиноидов — (*N,N*-диизобутилкарбамоилметил)октилфенилфосфиноксида (СМРО), могут быть в значительной степени улучшены за счет присоединения четырех или пяти карбамоилфосфиноксидных групп к верхнему ободу каликс[4]- или -[5]аренов **98**, **99**.



98a–h
 $n = 4$: R = C₅H₁₁ (**a**), CH₂CHBu₂ (**b**), C₁₀H₂₁ (**c**), C₁₂H₂₅ (**d**), C₁₄H₂₉ (**e**), C₁₆H₃₃ (**f**), C₁₈H₃₇ (**g**); $n = 5$, R = C₁₄H₂₉ (**h**).
99a–c
 R = CH₂CHBu₂ (**a**), C₁₀H₂₁ (**b**), C₁₈H₃₇ (**c**).

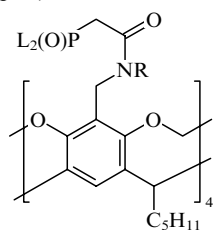
Интересно отметить, что специально синтезированные авторами¹¹⁶ линейные аналоги рецепторов **98** и **99** — димер и тример **100a,b** — проявили такую же экстракционную способность, как и исходный СМРО.



$m = 0$ (**a**), 1 (**b**).

Эти результаты показывают синергический эффект объединения в одной молекуле карбамоилфосфиноксидных фрагментов и каликсареновой платформы. Синтез соединений **98** и **99** осуществлен путем аминолита *n*-нитрофенил(дифенилфосфорил)ацетата *O*-тетраakis- или -пентакисалкиловыми эфирами *n*-аминокаликс[4]- или -[5]аренов. Каликсарены **98** находятся в конформации конус, тогда как соединения **99** могут представлять смесь конуса, частичного конуса и 1,3-альтерната, поскольку для смешанных эфиров с двумя метоксигруппами возможна инверсия молекулы макроцикла.

Введению карбамоилметилфосфонатных фрагментов в каликс[4]резорцинарены **31** и изучению их экстракционных свойств по отношению к ряду катионов посвящены работы^{117, 118}. Были синтезированы моно-, 1,2-бис-, 1,3-бис-, трис- и тетракис(карбамоилметил)фосфонаты и -фосфиноксиды **101**, исходя из тетракис(бромметил)каликс[4]резорцинарена. Частичная функционализация закладывается на стадии получения аминотильных производных. Аминогруппу вводили через фталимидные производные и их последующий гидролиз. Переход к циклофана **101** проводили либо путем ацилирования аминов хлорэтилхлоридом и введением фосфорного фрагмента по реакции Арбузова, либо аминолитом *n*-нитрофенил(дифенилфосфорил)ацетата.

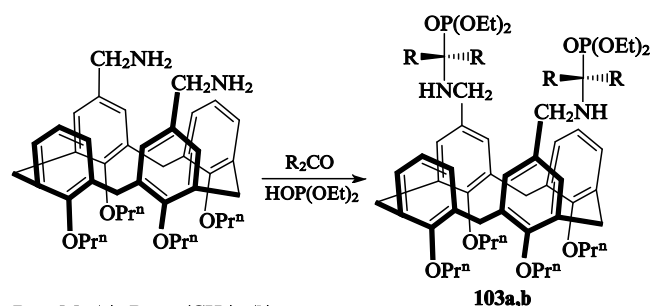
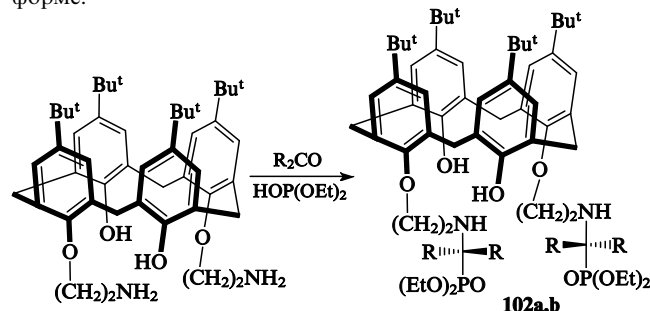


101a–d

R = H: L = Ph (**a**), OEt (**b**); R = Prⁿ: L = Ph (**c**), OEt (**d**).

Изучение экстракции катионов Na⁺, Cs⁺, Sr²⁺, UO₂²⁺, Fe³⁺, Eu³⁺ соединениями **101** показало, что Na⁺, Cs⁺ не экстрагируются. Для катиона Sr²⁺ степень извлечения достигает 85%. Самыми эффективными экстрагентами являются кавитанды, содержащие три и четыре карбамоилметилфосфиноксидные группы. С уменьшением их числа эффективность экстракции и ее селективность в отношении Eu³⁺ уменьшается. Интересно, что 1,2-дизамещенные кавитанды более эффективны, чем 1,3-изомеры.

Каликсарены **102** и **103**, содержащие α-аминофосфонатные фрагменты на нижнем и верхнем ободу макроцикла, были сконструированы как рецепторы и мембранные переносчики α-аминокислот, находящихся в цвиттер-ионной форме.¹¹⁹



R = Me (**a**), R₂ = (CH₂)₅ (**b**).

Их синтез осуществлен по реакции Кабачника–Филдса исходя из соответствующих 1,3-бисаминоалкильных производных, диэтилфосфита и карбонильного соединения (выходы 50–65%). Каликсарены **102** и **103** находятся в конформации конус.

Следует отметить, что перенос сильно гидрофильных цвиттер-ионных форм аминокислот через липофильные органические мембраны представляет собой трудную задачу, вследствие чрезвычайно большой энергии гидратации этих частиц. Поэтому рецептор должен эффективно взаимодействовать с как можно большим числом активных центров субстрата. Применительно к α-аминокислотам речь может идти о взаимодействии с карбоксилатной, аммонийной группой и боковой цепью, которая, как правило, не содержит полярных или заряженных заместителей. Наличие в молекуле рецептора наряду с молекулярной полостью каликсарена α-аминофосфонатных фрагментов, имеющих как протонодонорные (NH-связь), так и протоноакцепторные (P=O, неподеленные электронные пары азота) группы, позволяет эффективно транспортировать α-амино- и α-гидроксикислоты.^{120, 121} Кавитанды **102**, **103** продемонстрировали высокую селективность переноса α-аминокислот, причем соединения **102** предпочтительнее переносят *d,l*-гистидин, а соединения **103** — *d,l*-фенилаланин.

Водорастворимый рецептор уранил-иона UO₂²⁺ был синтезирован введением шести фрагментов фосфоновой кислоты (CH₂P(O)(OH)₂) в верхний обод каликс[6]арена реакцией Арбузова соответствующих хлорметильных производных с триэтилфосфитом и их последующим гидролизом.^{122, 123}

В представленном обзоре отражены основные направления функционализации калликс[4]резорцинарена и калликс[н]-аренов фосфорорганическими соединениями различной природы и наглядно показаны большие возможности и перспективы применения этих макроциклов для комплексообразования и молекулярного распознавания (экстракция, мембранный перенос) как заряженных, так и незаряженных субстратов, а также для создания новых супрамолекулярных систем.

Литература

1. A.Bayer. *Chem. Ber.*, **5**, 25; 280 (1872)
2. A.Zinke, E.Ziegler. *Chem. Ber.*, **77**, 264 (1944)
3. J.B.Niederl, H.J.Vogel. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2512 (1940)
4. C.D.Gutsche, R.J.Muthukrishnan. *J. Org. Chem.*, **43**, 4905 (1978)
5. *Calixarenes. A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*. (Eds J.Vicent, V.Bohmer). Kluwer Academic, Dordrecht, Netherlands, 1991
6. V.Bohmer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 713 (1995)
7. A.Ikeda, S.Shinkai. *Chem. Rev.*, **97**, 1713 (1997)
8. A.Casnati. *Gazz. Chim. Ital.*, **127**, 637 (1997)
9. D.V.Khasnis, M.Lattman, C.D.Gutsche. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9422 (1990)
10. D.V.Khasnis, J.M.Burton, M.Lattman, H.Zhang. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 562 (1991)
11. D.V.Khasnis, J.M.Burton, J.D.McNeil, H.Zhang, M.Lattman. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **75**, 253 (1993)
12. D.V.Khasnis, J.M.Burton, J.D.McNeil, H.Zhang, M.Lattman. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **87**, 93 (1994)
13. D.V.Khasnis, J.M.Burton, J.D.McNeil, H.Zhang, C.J.Santini, M.Lattman. *Inorg. Chem.*, **33**, 2657 (1994)
14. A.Shevchenko, H.Zhang, M.Lattman. *Inorg. Chem.*, **34**, 5405 (1995)
15. D.Matt, C.Loebner, J.Vicens, Z.Asfari. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 604 (1993)
16. C.Loebner, D.Matt, P.Briard, D.Grandjean. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 513 (1996)
17. B.R.Cameron, F.C.J.M.van Veggel, D.N.Reinhoudt. *J. Org. Chem.*, **60**, 2802 (1995)
18. P.Faidherbe, C.Wieser, D.Matt, A.Harriman, A.De Cian, J.Fischer. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 451 (1998)
19. J.K.Moran, D.M.Roundhill. *Inorg. Chem.*, **31**, 4213 (1992)
20. I.Neda, H.-J.Plinta, R.Sonnenburg, A.Fischer, P.G.Jones, R.Schmutzler. *Chem. Ber.*, **128**, 267 (1995)
21. I.Neda, H.-J.Plinta, A.Fischer, P.G.Jones, R.Schmutzler. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **109–110**, 113 (1996)
22. C.Floriani, D.Jacoby, A.Chiesi-Villa, C.Guastini. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 1376 (1989)
23. D.Jacoby, C.Floriani, A.Chiesi-Villa, C.Rizzoli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 813 (1993)
24. D.M.Roundhill, E.Georgiev, A.Yordanov. *J. Incl. Phen. Mol. Recogn.*, **19**, 101 (1994)
25. M.Stolmar, C.Floriani, A.Chiesi-Villa, C.Rizzoli. *Inorg. Chem.*, **36**, 1694 (1997)
26. O.Aleksius, F.Grynspan, S.E.Biali. *J. Incl. Phen. Mol. Recogn.*, **19**, 237 (1994)
27. F.J.Parlevliet, A.Olivier, W.G.J.de Lange, P.C.J.Kamer, H.Kooijman, A.L.Spek, P.W.N.M.van Leeuwen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 583 (1996)
28. I.Bauer, W.D.Habicher, C.Rautenberg, S.Al-Malaika. *Polym. Degrad. Stab.*, **48**, 427 (1995)
29. A.G.C.Hogberg. *J. Org. Chem.*, **45**, 4498 (1980)
30. L.Abis, E.Dalcanale, A.DuVosel, S.Spera. *J. Org. Chem.*, **53**, 5475 (1988)
31. Э.Е.Нифантьев, М.К.Грачев. *Успехи химии*, **63**, 602 (1994)
32. Э.Е.Нифантьев, В.И.Масленникова, Л.К.Васянина, Е.В.Панина. *Журн. общ. химии*, **64**, 154 (1994)
33. E.E.Nifant'ev, V.I.Maslennikova, L.K.Vasyanina, E.V.Panina, A.R.Bekker, K.A.Lisenko, M.Yu.Antipin, Yu.Struchkov. *Mendeleev Commun.*, 131 (1995)
34. А.Р.Бурилов, И.Л.Николаева, Р.Д.Галимов, М.А.Пудовик, В.С.Резник. *Журн. общ. химии*, **65**, 1745 (1995)
35. V.I.Maslennikova, E.V.Panina, A.R.Bekker, L.K.Vasyanina, E.E.Nifant'ev. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **113**, 219 (1996)
36. В.И.Масленникова, Е.В.Шкарина, Л.К.Васянина, К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин, Э.Е.Нифантьев. *Журн. общ. химии*, **68**, 379 (1998)
37. А.Р.Бурилов, И.Л.Николаева, Т.Б.Макеева, М.А.Пудовик, В.С.Резник, Л.А.Кудрявцева, А.И.Коновалов. *Журн. общ. химии*, **67**, 875 (1997)
38. M.Fan, H.Zhang, M.Lattman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 99 (1998)
39. A.I.Kononov, V.S.Reznik, M.A.Pudovik, E.Kh.Kazakova, A.R.Burilov, I.L.Nikolaeva, N.A.Makarova, G.R.Davletschina, L.V.Ermolaeva, R.D.Galimov, A.R.Mustafina. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **123**, 277 (1997)
40. E.Kh.Kazakova, N.A.Makarova, V.V.Zotkina, A.R.Burilov, M.A.Pudovik, A.I.Kononov. *Mendeleev Commun.*, 157 (1996)
41. А.Р.Бурилов, И.Л.Николаева, Р.Д.Галимов, М.А.Пудовик, В.С.Резник. *Журн. общ. химии*, **66**, 689 (1996)
42. W.Xu, J.P.Rourke, J.J.Vittal, R.J.Puddephatt. *Inorg. Chem.*, **34**, 323 (1995)
43. W.Xu, J.J.Vittal, R.J.Puddephatt. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6456 (1993)
44. W.Xu, J.P.Rourke, J.J.Vittal, R.J.Puddephatt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 145 (1993)
45. A.Vollbrecht, I.Neda, H.Thonnessen, P.G.Jones, R.K.Harris, L.A.Crowe, R.Schmutzler. *Chem. Ber.*, **130**, 1715 (1997)
46. A.Vollbrecht, I.Neda, R.Schmutzler. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **107**, 173 (1995)
47. Y.Ting, W.Verboom, L.C.Groenen, J.D.Loos, D.N.Reinhoudt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1432 (1990)
48. Л.Н.Марковский, В.И.Кальченко, Н.А.Пархоменко. *Журн. общ. химии*, **60**, 2811 (1990)
49. В.И.Кальченко, Я.Липковский, Ю.А.Симонов, М.А.Высоцкий, К.Сувинска, А.А.Дворкин, В.В.Пирожено, И.Ф.Цымбал, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **65**, 1311 (1995)
50. Z.Goren, S.E.Biali. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1484 (1990)
51. F.Grynspan, Z.Goren, S.E.Biali. *J. Org. Chem.*, **56**, 532 (1991)
52. F.Grynspan, N.Dinoor, S.E.Biali. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 1909 (1991)
53. F.Grynspan, S.E.Biali. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 5155 (1991)
54. J.Lipkovsky, M.Visotsky, J.Slowikowska, V.I.Kalchenko, L.N.Markovsky. *J. Phys. Org. Chem.*, **11**, 63 (1998)
55. J.E.McMurry, J.C.Phelan. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 5655 (1991)
56. L.T.Birne, J.M.Harrowfield, D.C.R.Hockless, B.J.Peachey, B.W.Skelton, A.H.White. *Aust. J. Chem.*, **46**, 1673 (1993)
57. J.M.Harrowfield, M.Mocerino, B.J.Peachey, B.W.Skelton, A.H.White. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1687 (1996)
58. O.Aleksius, F.Grynspan, S.E.Biali. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 11 (1993)
59. F.Grynspan, O.Aleksius, S.E.Biali. *J. Org. Chem.*, **59**, 2070 (1994)
60. L.Markovsky, M.A.Visotsky, V.V.Pirozhenko, V.I.Kalchenko, Y.A.Simonov. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 69 (1996)
61. R.G.Janssen, W.Verboom, S.Harkema, G.J.van Hummel, D.N.Reinhoudt, A.Pochini, R.Ungaro, P.Prados, J.de Mendoza. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 506 (1993)
62. R.G.Janssen, J.P.M.van Duynhoven, W.Verboom, G.J.van Hummel, S.Harkema, D.N.Reinhoudt. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3666 (1996)
63. J.-B.DeVais, S.Pellet-Rostaing, R.Lamartine. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8147 (1994)
64. L.Markovsky, V.I.Kalchenko, M.A.Visotsky, V.V.Pirozhenko, Y.A.Simonov, A.A.Dvorkin, A.V.Latsenko, J.Lipkovski. *Supramol. Chem.*, **8**, 85 (1997)
65. W.Wryblevsky, Z.Brzozka, R.G.Janssen, W.Verboom, D.N.Reinhoudt. *New J. Chem.*, **20**, 419 (1996)
66. J.P.M.van Duynhoven, R.G.Janssen, W.Verboom, S.M.Franken, A.Casnati, A.Pochini, R.Ungaro, J.de Mendoza, P.M.Nietu, P.Prados, D.N.Reinhoudt. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5814 (1994)
67. В.И.Кальченко, М.А.Высоцкий, В.В.Пирожено, А.Н.Шиванюк, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **64**, 1560 (1994)

68. S.Akabori, H.Itabashi, H.Shimura, M. Inoue. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2137 (1997)
69. F.Grynszpan, O.Aleksyuk, S.E.Biali. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 13 (1993)
70. J.Glude, I.Keitel, B.Costisella, A.Kunath, M.Schneider. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **117**, 67 (1996)
71. J.Glude, B.Costisella, M.Ramm, R.Bienert. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **84**, 217 (1993)
72. J.Glude, I.Keitel. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **104**, 104 (1995)
73. H.Thonnessen, P.G.Jones, R.Schmutzler, J.Gloede. *Acta Cryst. Sect. C*, **53**, 1310 (1997)
74. B.Costisella, J.Glude. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **89**, 39, (1994)
75. B.Costisella, J.Glude. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **108**, 103 (1996)
76. J.K.Moran, D.M.Roundhill. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **71**, 7, (1992)
77. В.И.Кальченко, Д.М.Рудкевич, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **60**, 2813 (1990)
78. L.Markovsky, V.I.Kal'chenko, D.M.Rudkevich, A.N.Shevchuk. *Mendeleev Commun.*, 106 (1992)
79. В.И.Кальченко, Д.М.Рудкевич, А.Н.Шевалюк, И.Ф.Цымбал, В.В.Пирожено, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **64**, 731 (1994)
80. V.I.Kalchenko, A.V.Solov'ov, N.R.Gladin, A.N.Shivanyuk, L.I.Atamas, V.V.Pirozhenko, L.N.Markovsky, J.Lipkovsky. *Supramol. Chem.*, **8**, 269 (1997)
81. В.И.Кальченко, А.Н.Шиванюк, В.В.Пирожено, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **64**, 1562 (1994)
82. А.Н.Шиванюк, В.И.Кальченко, В.В.Пирожено, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **64**, 1558 (1994)
83. В.И.Кальченко, Л.И.Атамас, Ю.А.Сергучев, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **54**, 1754 (1984)
84. Э.Х.Казакова, Г.Р.Давлетшина, А.И.Коновалов. *Журн. общ. химии*, **66**, 407 (1996)
85. А.Р.Бурилов, И.Л.Николаева, Т.Б.Макеева, М.А.Пудовик, В.С.Резник, А.И.Коновалов. *Журн. общ. химии*, **67**, 870 (1997)
86. T.Lippmann, E.Dalcanale, G.Mann. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 1685 (1994)
87. T.Lippmann, H.Wilde, E.Dalcanale, L.Mavilla, G.Mann, U.Heyer, S.Spera. *J. Org. Chem.*, **60**, 235 (1995)
88. P.Delangle, J.-P.Dutasta. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 9325 (1995)
89. Y.Koide, H.Terasaki, H.Sato, H.Shosenji, K.Yamada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 785 (1996)
90. T.H.Webb, C.S.Wilcox. *Chem. Soc. Rev.*, 383 (1993)
91. C.Seel, A.Galan, J.de Mendoza. *Top. Curr. Chem.*, **175**, 101 (1995)
92. F.Hamada, T.Fukugaki, K.Murai, G.W.Orr, J.L.Atwood. *J. Incl. Phen. Mol. Recogn.*, **10**, 57 (1991)
93. В.И.Кальченко, Л.И.Атамас, В.В.Пирожено, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **62**, 2623 (1992)
94. S.Ozegowski, B.Costisella, J.Glude. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **111**, 209 (1996)
95. I.S.Ryzhkina, L.A.Kudryavtseva, E.Kh.Kazakova, A.R.Burilov. *Mendeleev Commun.*, 88 (1997)
96. И.С.Рыжжина, Л.А.Кудрявцева, А.Р.Бурилов, Э.Х.Казакова, А.И.Коновалов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 275 (1998)
97. V.I.Kal'chenko, L.I.Atamas, A.V.Solovyov, O.V.Klimchuk, L.N.Markovsky. In *Proceedings of the 4th International Conference on Calixarenes. (Abstracts of Reports)*. Parma, 1997. P.142
98. C.Loeber, D.Matt, A.De Cian, J.Fischer. *J. Organomet. Chem.*, **475**, 297 (1994)
99. C.Loeber, C.Wieser, D.Matt, A.De Cian, J.Fischer, L.Toupet. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **132**, 166 (1995)
100. J.Garnon, C.Loeber, D.Matt, P.D.Harvey. *Inorg. Chim. Acta*, **242**, 137 (1996)
101. C.Wieser, D.Matt, L.Toupet, H.Bourgeois, J.-P.Kintzinger. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4041 (1996)
102. C.Wieser, D.Matt, J.Fischer, A.Harriman. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2391 (1997)
103. C.Wieser, C.Dieleman, D.Matt. *Coord. Chem. Rev.*, **93**, 165 (1997)
104. C.Wieser, D.Matt. *Platinum Metals Rev.*, **42**, 11 (1998)
105. C.Dieleman, C.Loeber, D.Matt, A.Decian, J.Fischer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3097 (1995)
106. C.Dieleman, D.Matt, A.Decian, J.Fischer. *J. Organomet. Chem.*, **545-546**, 461 (1997)
107. M.R.Yaftian, M.Burgard, D.Matt, C.Wieser, C.Dieleman. *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn.*, **27**, 127 (1997)
108. M.R.Yaftian, M.Burgard, A.El Bachiri, D.Matt, C.Wieser, C.Dieleman. *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn.*, **29**, 137 (1997)
109. M.R.Yaftian, M.Burgard, C.Dieleman, D.Matt. *Membr. Sci.*, **144**, 57 (1998)
110. C.Dieleman, D.Matt, I.Neda, R.Schmutzler, H.Thonnessen, P.J.Jones, A.Harriman. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2115 (1998)
111. M.A.McKervey, P.O.Hagan, N.Tompson, A.Walker, F.Arnaud-Neu, O.Mauprivez, M.-J.Schwing-Weill, J.F.Doazol, H.Rouquette, N.Simon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2151 (1995)
112. T.Grady, S.Maskula, D.Diamond, D.J.Marrs, M.A.McKervey, P.O'Hagan. *Anal. Proc.*, **32**, 471 (1995)
113. T.McKittrick, D.Diamond, D.J.Marrs, P.O'Hagan, M.A.McKervey. *Talanta*, **43**, 1145 (1996)
114. M.-J.Schwing-Weill, F.Arnaud-Neu. *Gazz. Chim. Ital.*, **127**, 687 (1997)
115. S.O'Neil, P.Kane, D.Diamond. *Anal. Commun.*, **35**, 127 (1998)
116. F.Arnaud-Neu, V.Böhmer, J.F.Doazol, G.Grütner, R.A.Jacobi, D.Kraft, O.Mauprivez, H.Rouquette, J.Schwing-Weill, N.Simon, W.Vogt. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1175 (1996)
117. H.Boerrigter, W.Verboom, D.N.Reinhoudt. *J. Org. Chem.*, **62**, 7148 (1997)
118. H.Boerrigter, W.Verboom, D.N.Reinhoudt. *Liebigs Ann./Recueil*, 2247 (1997)
119. I.S.Antipin, I.I.Stoikov, N.A.Fitseva, E.M.Pinkhassik, I.Stibor, A.I.Konovalev. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 5865 (1997)
120. И.С.Антипин, И.И.Стойков, А.Р.Гарифзянов, А.И.Коновалов. *Докл. АН*, **347**, 626 (1996)
121. И.С.Антипин, И.И.Стойков, А.Р.Гарифзянов, А.И.Коновалов. *Журн. общ. химии*, **66**, 402 (1996)
122. T.Arimura, T.Nagasaki, S.Shinkai, T.Matsuda. *J. Org. Chem.*, **54**, 3766 (1989)
123. T.Nagasaki, T.Arimura, S.Shinkai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2575 (1991)

PHOSPHORUS-CONTAINING CALIXARENES

I.S.Antipin, E.Kh.Kasakova, W.D.Habicher, A.I.Konovalev

Kazan State University

18, Ul. Kremlevskaya, 420008 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843)275-2253

A.E.Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center

8, Ul. Arbusova, 420083 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843)275-2253

Institute of Organic Chemistry of Dresden Technical University

13, Mommsenstrasse, D-01062 Dresden, Germany, Fax +49(0351)463-4093

The data on synthesis, conformational behaviour, and complexation properties of calix[4]resorcinarene and calix[n]arenes derivatives modified by phosphorus fragments are summarised.

Bibliography — 123 references.

Received 2nd July 1998