ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ, 2024, том 94, № 7, с. 843–855

УДК 547.539.141;547.565.2;547.885

СИНТЕЗ ТЕТРАОКСАКАЛИКСАРЕНОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛПЕНТАФТОРБЕНЗОАТА. ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ И ПРИРОДЫ ОСНОВАНИЯ

© 2024 г. Х. Хань[1,2], В. Н. Ковтонюк[1,*], Ю. В. Гатилов[1], В. И. Краснов[1]

[1] Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, 630090 Россия
[2] Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия
**e-mail: kovtonuk@nioch.nsc.ru*

Поступило в редакцию 23 сентября 2024 г.
После доработки 8 ноября 2024 г.
Принято к печати 9 ноября 2024 г.

Направление реакции этилпентафторбензоата с орцинолом во многом зависит от полярности растворителя и природы основания. В ацетонитриле замещение протекает исключительно по *пара*-положению этилпентафторбензоата, в системе диоксан–Na_2CO_3 преимущественно образуются продукты замещения атомов фтора в *орто*-положении. Взаимодействие трифениловых эфиров с орцинолом в системе диоксан–K_2CO_3 приводит к образованию смеси возможных фторсодержащих изомерных тетраоксакаликсаренов. Соответствующие фторсодержащие тетраоксакаликсарены с карбоксильной группой получены гидролизом сложноэфирных групп.

Ключевые слова: фторсодержащие тетраоксакаликсарены, этилпентафторбензоат, орцинол, рентгеновская дифракция

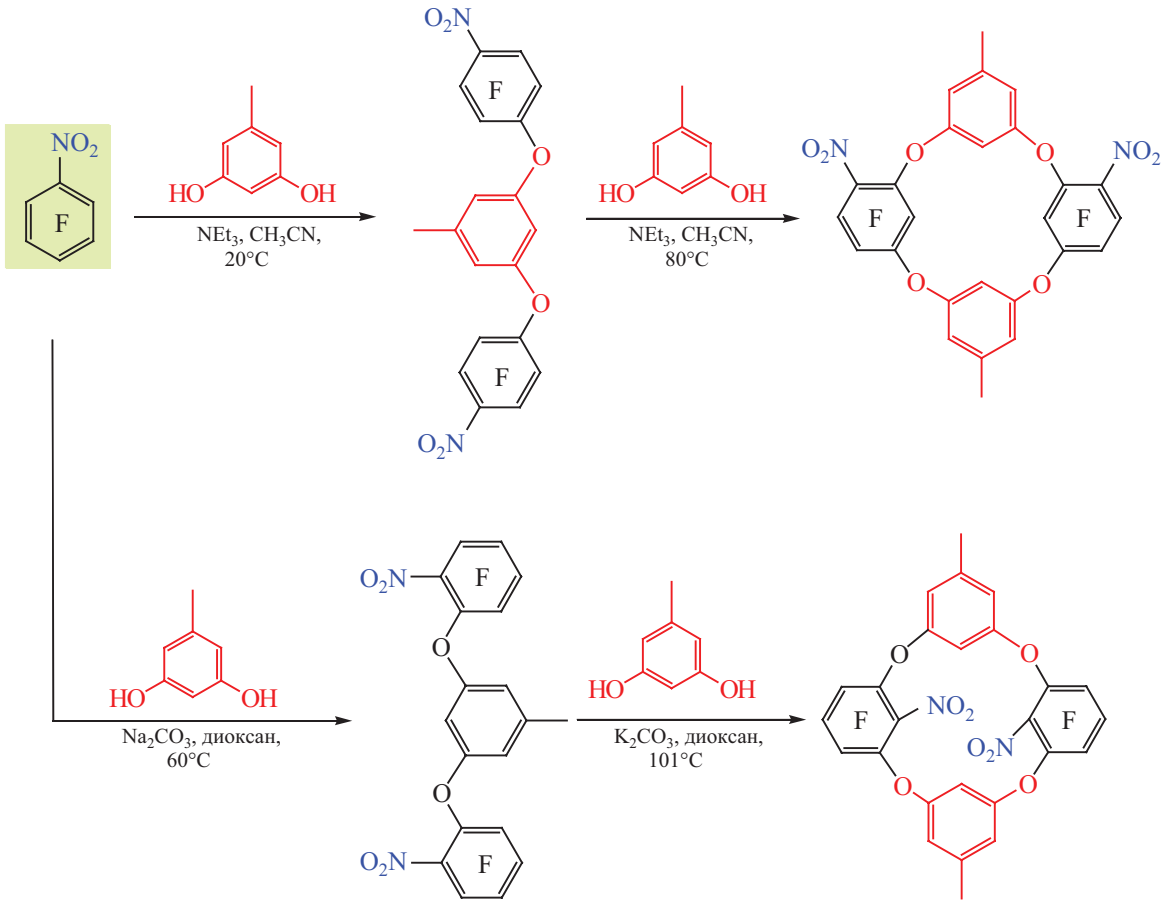
DOI: 10.31857/S0044460X24070068, **EDN:** SLPCBY

ВВЕДЕНИЕ

Оксакаликсарены – новое поколение супрамолекулярных макроциклических соединений, получивших широкое распространение в последние годы благодаря простоте синтеза, структурной стабильности и легкости модификации [1–4]. Так, оксакаликсарены, функционализированные родамином B, позволяют с высокой чувствительностью определять ионы фтора и мышьяка в питьевой воде [5], на основе тетраоксакаликсаренов созданы хемосенсоры для определения различных катионов (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ce^{3+}) [6–8], оксакаликс[2]нафталин[2]пиразины используются для получения люминесцентных MOFs [9], получены высокоэффективные катализаторы альдольной конденсации [10] и энантиоселективного присоединения по Михаэлю [11]. Синтез оксакаликсаренов основан на реакциях ароматического нуклеофильного замещения, причем в качестве электрофильных субстратов чаще всего используются активированные 1,3-дигалогенароматические и гетероароматические соединения, такие как 1,5-динитро-2,4-дигалогенбензол [12, 13], цианурхлорид [14], 2,6-дихлорпиразин [9]. Полифторированные ароматические и гетероароматические соединения, такие как фторированные пиридины [15, 16], перфтор-*м*-ксилол [17], пентафторбензонитрил [18], также могут служить хорошими электрофильными субстратами для синтеза оксасаликсаренов.

Известно, что для соединений типа C_6F_5X (X = NO_2, $CO_2C_2H_5$, SO_2CH_3) полярность растворителя существенно влияет на направление ароматического нуклеофильного замещения атомов фтора: уменьше-

Схема 1.



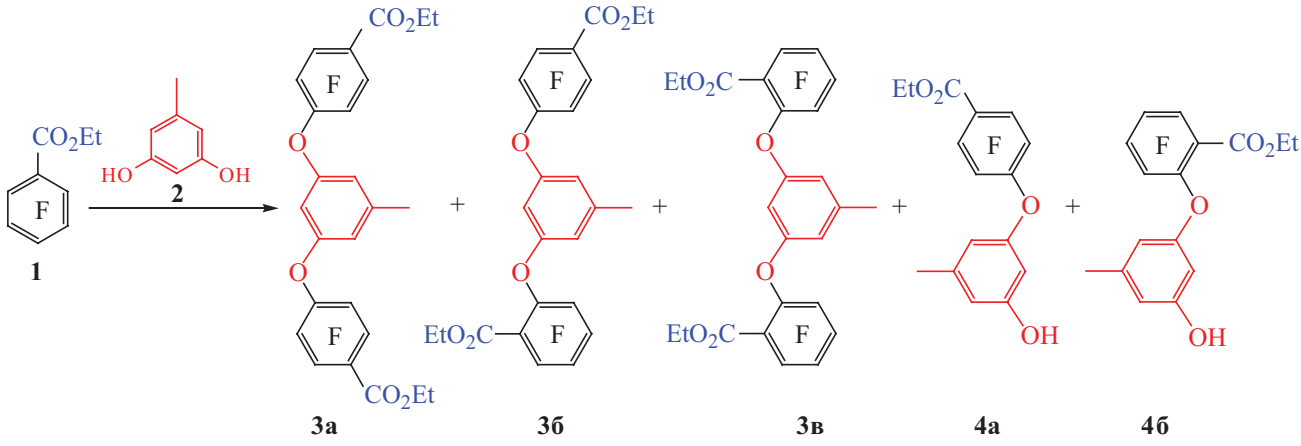
ние полярности растворителя способствует *орто*-замещению, в то время как увеличение полярности растворителя приводит к образованию продуктов *пара*-замещения [19, 20]. Этот эффект позволил нам при взаимодействии пентафторнитробензола с орцинолом осуществить направленный синтез фторсодержащих тетраоксакаликсаренов, имеющих нитрогруппы во внутреннем или внешнем ободе макромолекулы [21, 22] (схема 1). Также была исследована конформационная подвижность полученных тетраоксакаликсаренов и показана возможность управления пространственным строением макроцикла при взаимодействии динитрооксакаликсаренов с растворителями различной полярности.

Введение в макроцикл сложноэфирной и карбоксильной групп способствует образованию комплексов с различными металлами [4]. В данной работе исследовано взаимодействие этилпентафторбензоата с орцинолом в растворителях различной полярности с целью направленного синтеза фторированных тетраоксакаликсаренов, имеющих сложноэфирные или карбоксильные группы во внешнем или внутреннем ободе макромолекулы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами исследовано влияние полярности растворителя и природы основания на реакцию этилпентафторбензоата с орцинолом на стадии синтеза трифениловых эфиров. При взаимодействии этилпентафторбензоата с орцинолом наблюдается существенная зависимость соотношения продуктов замещения атомов фтора в *орто*- и *пара*-положениях к группе CO_2Et как от полярности растворителя, так и от используемого основания. Показано, что использование полярной системы CH_3CN–Na_2CO_3 позволяет получить *пара*-замещенный трифени-

Таблица 1. Синтез трифениловых эфиров **3** и арилоксифенолов **4**.



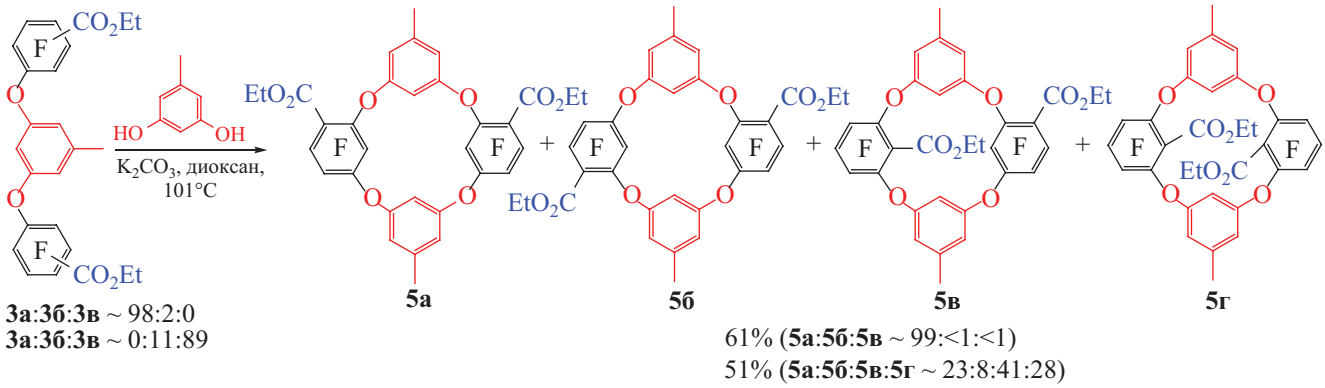
№ опыта	Реагенты (соотношение)	Основание	Растворитель	*T*, °C	Время реакции, ч	Продукты реакции (соотношение)	Выход, %
1	**1**:**2** (2:1)	Na_2CO_3	CH_3CN	80	8	**3а**:**3б** (98:2)	90
2	**1**:**2** (2:1)	Na_2CO_3	Диоксан	70–90	50	**3б**:**3в** (11:89)	62
3	**1**:**2** (2:1)	K_2CO_3	Диоксан	20–100	10	**3а**:**3б**:**3в** (4:39:57)	81
4	**1**:**2** (2:1)	Cs_2CO_3	Диоксан	60	3	**3а**:**3б**:**3в** (72:28:<1)	57
5	**1**:**2** (2:3)	Na_2CO_3	CH_3CN	60	10	**3а**:**3б** (98:2) **4а**:**4б** (99:1)	30 41

ловый эфир **3а** (**3а**:**3б** = 98:2) с высокой селективностью (табл. 1, оп. № 1).

В то же время в малополярной системе диоксан–Na_2CO_3 взаимодействие этилпентафторбензоата с орцинолом приводит к образованию смеси трифениловых эфиров с преобладающим содержанием *орто*-замещенного изомера **3в** (**3в**:**3б** = 89:11), но в этом случае реакция протекает медленно (табл. 1, оп. № 2). Попытка ускорить реакцию заменой Na_2CO_3 на более основные K_2CO_3 или Cs_2CO_3 приводит к значительному увеличению содержания продуктов замещения атомов фтора в *пара*-положении этилпентафторбензоата **3а** и **3б**. При использовании системы диоксан–Cs_2CO_3 трифениловый эфир **3в** практически не образуется (табл. 1, оп. № 3, 4). Аналогичный эффект, но в гораздо меньшей степени, наблюдался ранее при взаимодействии пентафторнитробензола с резорцинолом [21]. Использование избытка орцинола в системе CH_3CN–Na_2CO_3 позволяет получить наряду с трифениловыми эфирами **3а**, **б** арилоксифенолы **4а**, **б** (табл. 1, оп. № 5), которые также могут быть использованы в синтезе тетраоксакаликсаренов [17, 23].

Макроциклизация трифениловых эфиров **3а**–**в** при взаимодействии с орцинолом исследована с использованием малополярного диоксана в качестве растворителя. Следует отметить, что в системе диоксан–Na_2CO_3 реакция протекает крайне медленно, поэтому использовали систему диоксан–K_2CO_3. Взаимодействие смеси изомерных трифениловых эфиров (**3а**:**3б** = 98:2) с орцинолом приводит к образованию практически одного тетраоксакаликсарена **5а**, тогда как два других изомера **5б** и **5в** образуются лишь в следовых количествах. В то же время взаимодействие смеси изомерных трифениловых эфиров с преобладающим содержанием соединения **3в** (**3в**:**3б** = 89:11) с орцинолом привело к образованию смеси из четырех тетраоксакаликсаренов, содержащих в качестве основного продукта оксакаликсарен **5в** (схема 2). Образование тетраоксакаликсарена **5в** в качестве основного продукта и близкое соотношение оксакаликсаренов **5а** и **5г** указывает на то, что трифениловый эфир **3в** в этой

Схема 2.



реакции проявляет практически одинаковую реакционную способность в *орто*- и *пара*-положениях к сложноэфирной группе. Тетраоксакаликсарены **5в** и **5г** выделены в чистом виде.

Тетраоксакаликсарен **5б** получен нагреванием арилоксифенола **4а** в системе диоксан–K_2CO_3 в присутствии катализатора межфазного переноса (схема 3).

Гидролиз сложноэфирных групп во фторсодержащих тетраоксакаликсаренах может сопровождаться реакцией нуклеофильного замещения атомов фтора на гидроксильную группу. Действительно, при попытке гидролиза тетраоксакаликсарена **5г**, имеющего нуклеофильноподвижные атомы фтора в *пара*-положении к сложноэфирной группе, образуется смесь продуктов. Согласно данным ЯМР ^{1}H и ^{19}F, смесь содержит продукты нуклеофильного замещения атомов фтора наряду с целевым тетраоксакаликсаренди карбоксилатом (см. Дополнительные материалы). В то же время гидролиз тетраоксакаликсарена **5а** в мягких условиях в системе NaOH–диоксан–H_2O приводит с высоким выходом к соответствующему дикарбоксилату **6** (схема 4).

Строение полифторированных тетраоксакаликсаренов **5а–г**, **6** установлено на основании анализа спектральных данных. Ранее было показано наличие характерного для тетраоксакаликсаренов значительного сдвига в сильное поле сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{19}F атомов водорода или фтора резорциновых фрагментов внутреннего макроцикла вследствие их попадания в зону экранирования соседними ароматическими циклами [17, 18, 21, 22]. Следует отметить, что величина этого сдвига в значительной

Схема 3.

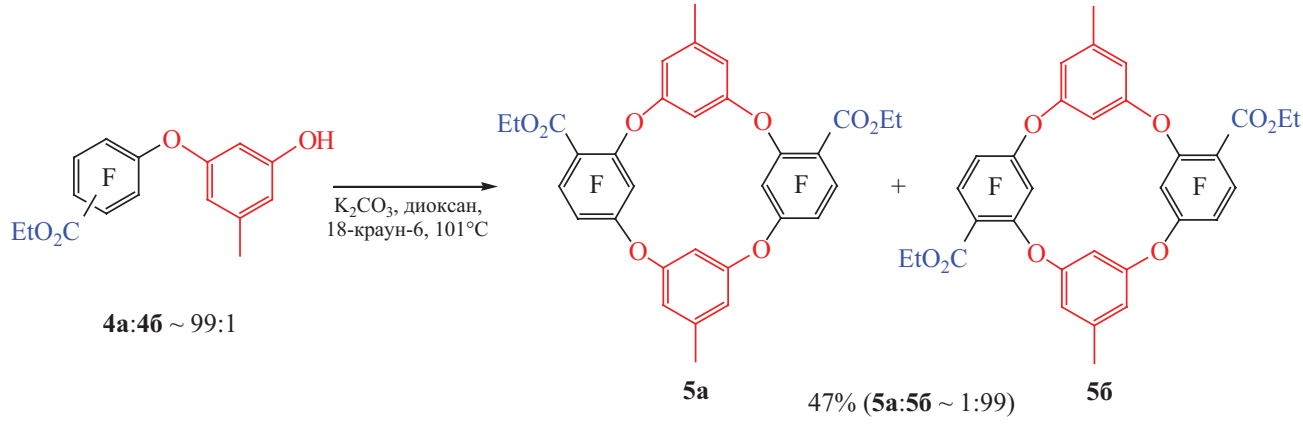
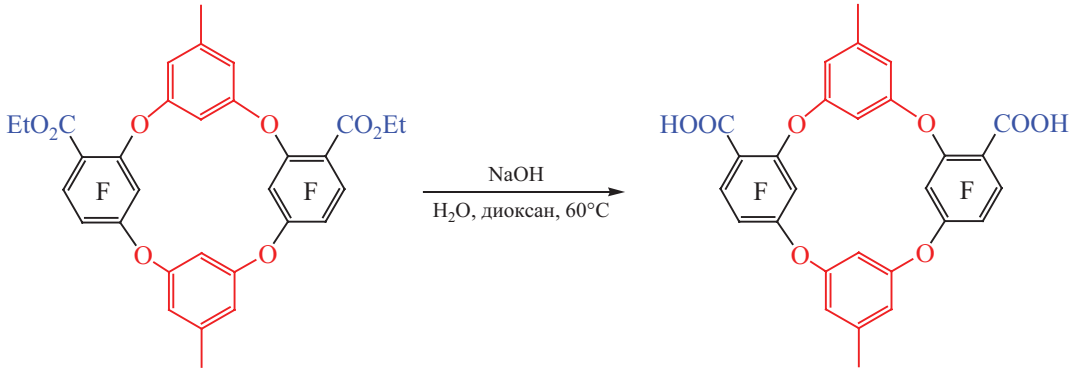


Схема 4.



5а **6** (94%)

степени зависит от природы растворителя и связана, вероятно, с различной степенью вхождения этих атомов в зону экранирования [22]. В спектрах ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$) фторсодержащих тетраоксакаликсаренов **5а**–**в** также наблюдается значительный сдвиг в сильное поле для сигналов протонов $H^{a,a'}$ орциональных фрагментов во внутреннем ободе макроцикла (рис. 1). В полярном растворителе (ацетон-d_6, ДМСО-d_6) величина этого сдвига уменьшается (см. Дополнительные материалы).

В тетраоксакаликсарене **5а** орцинольные фрагменты отличаются друг от друга, и, соответственно,

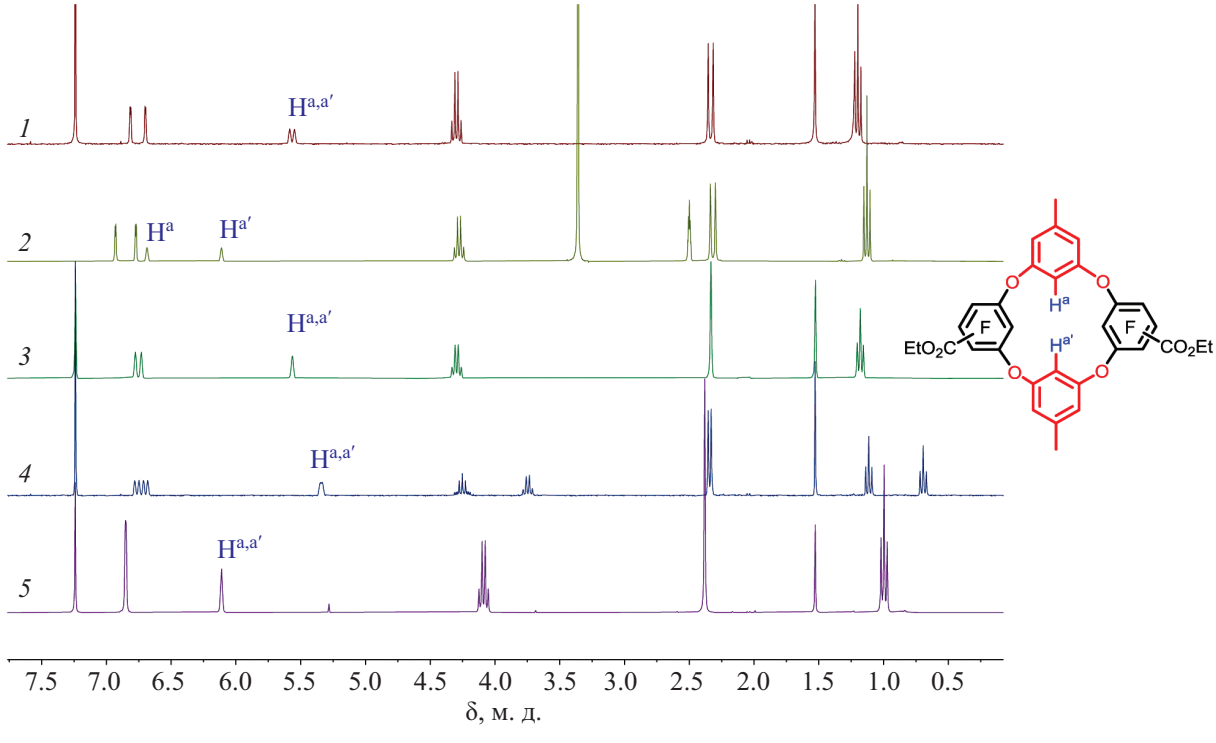
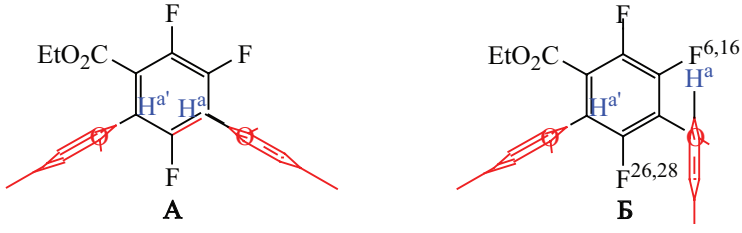


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{1}H тетраоксакаликсаренов **5а** (*1* – $CDCl_3$, *2* – ДМСО-d_6), **5б** (*3* – $CDCl_3$), **5в** (*4* – $CDCl_3$), **5г** (*5* – $CDCl_3$).

Схема 5.



в спектре ЯМР ^{1}H присутствуют два набора сигналов для этих фрагментов. Отметим, что в $CDCl_3$ сигналы H^a и $H^{a'}$ находятся в сильном поле и имеют близкие значения химического сдвига (5.55 и 5.58 м. д.) (рис. 1, *1*), в ДМСО-d_6 эти сигналы сдвигаются в слабое поле, но на разную величину (6.69 и 6.11 м. д.) (рис. 1, *2*). Это может быть связано с разной степенью попадания атомов H^a и $H^{a'}$ в зону экранирования соседними ароматическими ядрами. Гетероядерные ^{1}H–^{19}F NOE корреляционные эксперименты (^{1}H–^{19}F HOESY) для тетраоксакаликсарена **5а** в ДМСО-d_6 показали наличие ядерных дипольных контактов атома H^a (6.69 м. д.) не только с атомами фтора $F^{26,28}$ внутреннего обода, но и с атомами фтора $F^{6,16}$ внешнего обода макроцикла (см. Дополнительные материалы, рис. S37). Наличие этих взаимодействий и отсутствие сдвига в сильное поле для H^a, вероятно, может свидетельствовать о реализации для тетраоксакаликсарена **5а** равновесной конформации типа **Б** в растворе ДМСО-d_6 и типа **А** в $CDCl_3$ (схема 5).

Ранее мы показали, что фторсодержащие динитрооксакаликсарены с нитрогруппами во внутреннем ободе макроцикла существуют в виде равновесной смеси двух стабильных конформеров со структурой *1,3-альтернат* и *кресло*. Взаимопревращение конформеров происходит через инверсию кольца внутреннего цикла, и положение равновесия между конформерами в значительной степени зависит от полярности растворителя [22, 24]. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{19}F тетраоксакаликсарена **5г** имеют один набор сигналов, что указывает на образование одного из двух возможных конформеров (рис. 1, *5*). Взаимопревращение конформеров по типу инверсии в данном случае невозможно из-за большого объема сложноэфирной группы. Сдвиг в сильное поле сигнала атомов водорода $H^{a,a'}$ в спектре ЯМР ^{1}H тетраоксакаликсарена **5г** не столь значителен и его положение также мало зависит от полярности растворителя, в отличие от изомеров **5а**–**в**. Это свидетельствует о конформации типа *кресло* для данного соединения. Можно предположить, что образованию тетраоксакаликсарена **5г** в конформации *1,3-альтернат* препятствуют возникающие стерические взаимодействия между сложноэфирными группами, расположенными во внутреннем ободе макроцикла.

Тетраоксакаликсарен **5в** также имеет один набор сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{19}F, причем сигналы атомов водорода $H^{a,a'}$ имеют значительный сдвиг в сильное поле зависящий от полярности растворителя (рис. 1, *4*). Сигналы атомов водорода группы CO_2Et во внутреннем ободе макроцикла также смещены в сильное поле по сравнению с сигналами той же группы во внешнем ободе. Спектр ^{1}H–^{19}F HOESY показал корреляцию сигнала атома фтора внутреннего обода F^{28} как с $H^{a,a'}$, так и с сигналами атомов водорода группы $C^{26}CO_2Et$, расположенной на внутреннем ободе макроцикла (см. Дополнительные материалы, рис. S39). Наличие такого взаимодействия может свидетельствовать об их близком расположении, которое возможно только в конформации *1,3-альтернат*.

Тетраоксакаликсарены **5а**–**г** выделены в кристаллическом виде, их структура проанализирована методом РСА (CCDC 2364035–2364038). Согласно данным РСА, тетраоксакаликсарены **5а**–**в** находятся в кристаллах в конформации *1,3-альтернат*, их молекулярная структура близка к структуре ранее полученных фторированных оксакаликсаренов [17, 18, 22, 24] (рис. 2). В тетраоксакаликсарене **5а** двугранные углы между противоположными фторированными этилбензоатными ядрами составляют 35.9° и 82.3° для двух других циклов. Мостиковые

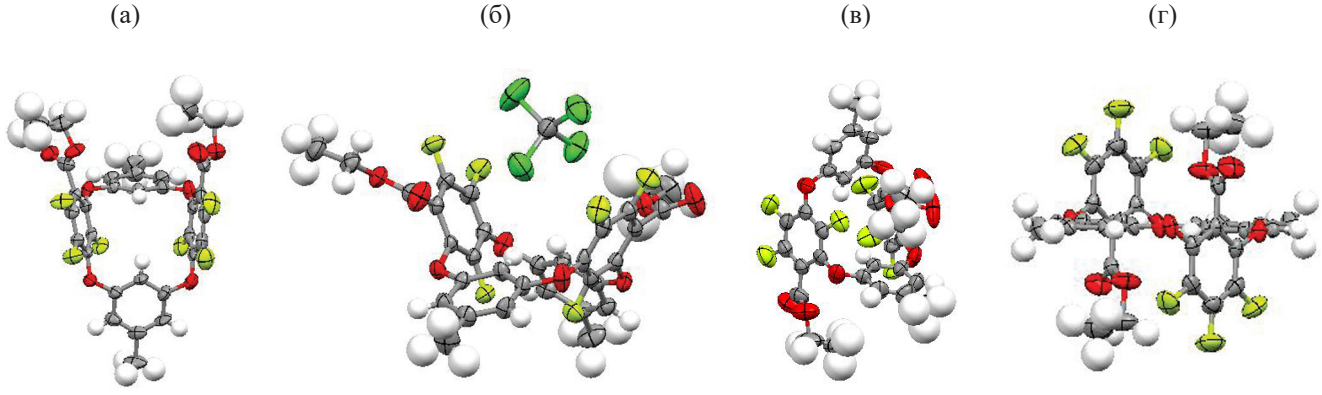


Рис. 2. Молекулярная структура тетраоксакаликсаренов **5а**–**г** (а–г).

атомы кислорода находятся практически в одной плоскости (отклонение 0.048 Å).

Тетраоксакаликсарен **5б** получен в виде комплекса **5б**·CCl_4 (рис. 2б). Молекула CCl_4 расположена между ароматическими ядрами этилпентафторбензоата, существует слабое взаимодействие между атомами хлора CCl_4 и водорода внутреннего обода, а также атомами хлора CCl_4 и фтора внешнего обода макромолекулы, расстояния составляют 3.083 и 3.474 Å для H···Cl, 3.361 и 3.459 Å для F···Cl. Двугранные углы между противоположными фторированными этилбензоатными ядрами составляют 49.9° и 108.3° для двух других циклов. Мостиковые атомы кислорода находятся в одной плоскости с заметным отклонением в 0.255 Å.

Элементарная ячейка тетраоксакаликсарена **5в** содержит 2 независимые молекулы **5в′** и **5в″**, причем карбонильная группа находится в гидратированной форме $>C(OH)_2$ в сложноэфирной группе молекулы **5в″** внутреннего обода макроцикла (рис. 2в). Двугранные углы в молекуле **5в′** между противоположными фторированными этилбензоатными ядрами составляют 29.4° и 94.8° для двух других циклов, а в молекуле **5в″** – 25.7° и 92.7° соответственно. Эфирные группы во внутреннем ободе молекул **5в′** и **5в″** ориентированы внутрь соответствующих макроциклов.

Элементарная ячейка тетраоксакаликсарена **5г** содержит 2 независимые молекулы в конформации *кресло*, отличающиеся положением сложноэфирных групп относительно внутренней полости макроцикла. Внутренние атомы водорода орцинольных ядер слабо взаимодействуют с атомами кислорода карбонильных групп (расстояние 2.712 и 2.890 Å) в молекуле **5г′** или с атомами кислорода OEt-групп (расстояние 2.761 и 2.954 Å) в молекуле **5г″** (рис. 2г). Ядра этилбензоата, расположенные в *анти*-позиции друг относительно друга, почти перпендикулярны плоскости мостиковых атомов кислорода, двугранный угол составляет 89.7° и 89.3° для молекул **5г′** и **5г″** соответственно. В целом, молекулярная структура тетраоксакаликсаренов **5г′** и **5г″** сходна с тетраоксакаликсаренами, имеющими конформацию *кресло*, описанную в литературе [21, 25, 26].

ВЫВОДЫ

Таким образом, установлено влияние полярности растворителя и природы основания в синтезе фторсодержащих тетраоксакаликсаренов на основе реакции этилпентафторбензоата с орцинолом. Показано, что замена полярной системы ацетонитрил–Na_2CO_3 на менее полярную систему диоксан–Na_2CO_3 приводит к существенному изменению направления реакции. В первом случае реакция нуклеофильного замещения атома фтора в этилпентафторбензоате протекает исключительно в *пара*-положение к сложноэфирной группе. Использование менее полярной системы диоксан–Na_2CO_3 позволяет направить реакцию в большей степени в *орто*-положение к сложноэфирной группе. Замена Na_2CO_3 на карбонаты калия и цезия в сочетании с диоксаном приводит к снижению селективности между *орто*- и *пара*-положениями этилпентафторбензоата. На стадии макроциклизации при

взаимодействии трифениловых эфиров с орцинолом с использованием системы диоксан–K_2CO_3 селективность практически отсутствует, что приводит к образованию смеси возможных изомерных тетраоксакаликсаренов. Гидролиз сложноэфирных групп приводит к образованию фторсодержащего тетраоксакаликсарендикарбоксилата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{19}F и ^{1}H регистрировали на спектрометре Bruker AV-300 при 282.36 (относительно C_6F_6 в качестве внутреннего стандарта) и 300 МГц соответственно. Спектры ЯМР ^{13}C для соединений **5б** и **5г** регистрировали на спектрометре Bruker AV-400 при 100.6 МГц. Спектры 2D ЯМР ^{1}H–^{19}F HOESY регистрировали в растворе $CDCl_3$ или ДМСО-d_6 при комнатной температуре (293 K) на спектрометре Bruker AV-400 [400.13 (^{1}H), 376.50 МГц (^{19}F)]. Использовалась программа Bruker hoesygpph для последовательности импульсов. Время задержки релаксации установлено на 3 с, 0.8 и 1.0 с – время смешивания, 2 K×256 и 2 K×128 – матрица данных во временной области. ИК спектры записывали на ИК спектрофотометре Bruker Vector 22. Хромато-масс-спектрометрический анализ (ГХ-МС) проводили на хроматографе Hewlett Packard HP 5890 Series II, оснащенном масс-селективным детектором HP 5971. Элементный состав тетраоксакаликсарена **6** определяли классическим методом, трифенилового эфира **3а** и тетраоксакаликсаренов **5а**–**г** – по данным масс-спектрометрии высокого разрешения (электронный удар, 70 эВ), которые получали на приборе Thermo Scientific DFS. Протекание реакций контролировали методом ТСХ на пластинах Merck 60 F254. Для колоночной хроматографии использовали силикагель Merck (размер частиц 0.063–0.200 мм).

Рентгенодифракционные эксперименты для соединений **5а**, **5б**·CCl_4, **5в** и **5г** проведены на дифрактометре Bruker KAPPA APEX II с графитовым монохроматизированным MoK_α (λ = 0.71073 Å) излучением при 296 K. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием пакета APEX2 [27]. Структуры решены прямыми методами и уточнены методом полноматричных наименьших квадратов по F^2 в анизотропно-изотропном приближении. Положения атомов H рассчитывали с помощью модели *наездника*. Все расчеты выполнены с использованием программы SHELXL-2018/3 [28].

Синтез соединений 3а–в. *а*. К раствору 0.962 г (4 ммоль) этилпентафторбензоата и 0.284 г (2 ммоль) моногидрата орцинола в 20 мл ацетонитрила добавляли 1.061 г (10 ммоль) прокаленного Na_2CO_3. Полученную смесь перемешивали при 80°C в течение 8 ч. Осадок отфильтровывали, растворитель отгоняли в вакууме (~20 мм рт. ст.). Колоночной хроматографией на силикагеле (CCl_4–$CHCl_3$, 1:1) выделяли 1.011 г (90%) твердого белого вещества, содержащего, по данным ЯМР ^{19}F и ГХ-МС, трифениловые эфиры **3а** (98%) и **3б** (2%), т. пл. 129.0–130.1°C. ИК спектр (KBr) ν, см$^{-1}$: 1736, 1726 с (C=O), 1491 с (Ar), 1236 с (Ar–O, C–O), 1142–994 (группа полос, C–F).

Диэтил-4,4′-[(5-метилбензол-1,3-диил)бис(окси)]бис(тетрафторбензоат) (3а). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д.: 1.39 т (6H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 2.28 с (3H, CH_3), 4.44 к (4H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 6.47 д (2H, $H^{4,6}$, *J* 1.8 Гц), 6.54 т (1H, H^2, *J* 1.8 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$), δ_F, м. д.: –153.9 м (4F, $F^{3,5,3',5'}$), –140.1 м (4F, $F^{2,6,2',6'}$). Масс-спектр (HRMS), *m/z*: 564.0807 $[M]^+$ (вычислено для $C_{25}H_{16}O_6F_8$: 564.0814 $[M]^+$).

б. К раствору 0.962 г (4 ммоль) этилпентафторбензоата и 0.284 г (2 ммоль) моногидрата орцинола в 7 мл диоксана добавляли 1.061 г (10 ммоль) прокаленного Na_2CO_3. Смесь перемешивали при 70°C в течение 1 ч, затем при 90°C в течение 49 ч. Осадок отфильтровывали, растворитель отгоняли в вакууме (~20 мм рт. ст.). Колоночной хроматографией на силикагеле (CCl_4–$CHCl_3$, 1:1) выделяли 0.704 г (62%) вязкого вещества, содержащего, по данным ЯМР ^{19}F и ГХ-МС, трифениловые эфиры **3б** (11%) и **3в** (89%).

Диэтил-2,4′-[(5-метилбензол-1,3-диил)бис(окси)]бис(тетрафторбензоат) (3б). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д.: 1.39 т (6H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 2.26 с (3H, CH_3), 4.44 к (4H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 6.43 м (3H, $H^{2,4,6}$). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$), δ_F, м. д.: –159.3 т (1F, F^5, *J* 22.0 Гц), –154.0 м (2F, $F^{3',5'}$), –152.2 м (1F, F^3), –151.3 т. д (1F, F^4, *J* 21.0, *J* 4.0 Гц), –140.4 д. д. д (1F, F^6, *J* 22.0, *J* 10.0, *J* 4.0 Гц), –140.2 м (2F, $F^{2',6'}$). Масс-спектр (ГХ-МС), *m/z*: 564 $[M]^+$.

Диэтил-2,2′-[(5-метилбензол-1,3-диил)бис(окси)]бис(тетрафторбензоат) (3в). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д.: 1.16 т (6H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 2.24 с (3H, CH_3), 4.25 к (4H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 6.37 м (3H,

$H^{2,4,6}$). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$), δ_F, м. д.: –159.5 т (2F, $F^{5,5'}$, *J* 22.0 Гц), –152.3 д. д (2F, $F^{3,3'}$, *J* 21.0, *J* 10.0 Гц), –151.5 т. д (2F, $F^{4,4'}$, *J* 21.0, *J* 4.0 Гц), –140.5 д. д. д (2F, $F^{6,6'}$, *J* 22.0, *J* 10.0, *J* 4.0 Гц). Масс-спектр (ГХ-МС), *m/z*: 564 $[M]^+$.

в. Аналогично из 0.480 г (2 ммоль) этилпентафторбензоата, 0.142 г (1 ммоль) моногидрата орцинола и 1.090 г (8 ммоль) прокаленного K_2CO_3 в 20 мл диоксана при перемешивании при 20°C в течение 3 ч и при 100°C в течение 7 ч с последующей соответствующей обработкой получили 0.559 г вязкого вещества, содержащего, по данным ЯМР ^{19}F, ГХ-МС, 17% этилпентафторбензоата и трифениловые эфиры **3а** (3%), **3б** (32%), **3в** (47%).

г. Аналогично из 0.960 г (4 ммоль) этилпентафторбензоата, 0.284 г (2 ммоль) моногидрата орцинола и 3.580 г (10 ммоль) прокаленного Cs_2CO_3 в 7 мл диоксана при перемешивании при 60°C в течение 3 ч с последующей соответствующей обработкой получили 0.646 г (57%) вязкого вещества, содержащего, по данным ЯМР ^{19}F, ГХ-МС, трифениловые эфиры **3а** (72%), **3б** (28%), **3в** (<1%).

Синтез арилоксифенолов 4а, б. К раствору 0.960 г (4 ммоль) этилпентафторбензоата и 0.852 г (6 ммоль) моногидрата орцинола в 20 мл ацетонитрила добавляли 1.060 г (10 ммоль) прокаленного Na_2CO_3. Смесь перемешивали при 60°C в течение 10 ч, затем обрабатывали 50 мл 5%-ной HCl и CH_2Cl_2 (3×50 мл). Экстракт сушили Na_2SO_4, растворитель отгоняли в вакууме (~20 мм рт. ст.). Колоночной хроматографией на силикагеле (CCl_4–$CHCl_3$, 1:1, затем $CHCl_3$) выделили 0.320 г (30%) вязкого вещества, содержащего, по данным ЯМР ^{19}F и ГХ-МС, трифениловые эфиры **3а** (98%), **3б** (2%) и 0.570 г (41%) вязкого вещества, содержащего, по данным ЯМР ^{19}F и ГХ-МС, арилоксифенолы **4а** (99%), **4б** (1%).

Этил-2,3,5,6-тетрафтор-4-(3-гидрокси-5-метилфенокси)бензоат (4а). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д.: 1.39 т (3H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 2.25 с (3H, CH_3), 4.44 к (2H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 5.14 уш. с (1H, OH), 6.28 м, 6.31 м, 6.41 м (3H, $H^{2,4,6}$). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$), δ_F, м. д.: –154.1 м (2F, $F^{3,5}$), –140.5 м (2F, $F^{2,6}$). Масс-спектр (ГХ-МС), *m/z*: 344 $[M]^+$.

Этил-2,3,4,5-тетрафтор-6-(3-гидрокси-5-метилфенокси)бензоат (4б). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м. д.: 1.60 т (3H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 2.23 с (3H, CH_3), 4.25 к (2H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 5.14 уш. с (1H, OH), 6.36 м (3H, $H^{2,4,6}$). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$), δ_F, м. д.: –160.1 т (1F, F^3, *J* 22.0 Гц), –152.3 д. д (1F, F^5, *J* 21.0, *J* 10.0 Гц), –151.7 т. д (1F, F^4, *J* 21.0, *J* 4.0 Гц), –140.9 д. д. д (1F, F^2, *J* 22.0, *J* 10.0, *J* 4.0 Гц). Масс-спектр (ГХ-МС), *m/z*: 344 $[M]^+$.

Диэтил-5,6,16,17,26,28-гексафтор-11,23-диметил-2,8,14,20-тетраоксапентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]-октакоза-1(25),2(28),4,6,9(27),10,12,15(26),16,18,21,23-додекаен-4,18-дикарбоксилат (5а). Раствор 0.270 г (1.9 ммоль) моногидрата орцинола и 1.080 г (1.9 ммоль) смеси трифениловых эфиров **3а**, **б** (**3а**:**3б** = 98:2) в 50 мл диоксана добавляли по каплям в течение 8 ч при перемешивании к кипящей суспензии 1.38 г (10 ммоль) прокаленного K_2CO_3 в 100 мл диоксана. Смесь перемешивали при кипении в течение 42 ч, затем раствор фильтровали и отгоняли растворитель в вакууме (~20 мм рт. ст.). Колоночной хроматографией на силикагеле (CCl_4–$CHCl_3$, 1:1) выделили 0.750 г (61%) белого твердого вещества, содержащего, по данным ЯМР ^{19}F и ГХ-МС, трифениловый эфир **3а** (3%) и смесь тетраоксакаликсаренов **5а** (96%), **5б** (<1%), **5в** (<1%). Кристаллизацией продукта из CCl_4 получили 0.550 г чистого тетраоксакаликсарена **5а**, т. пл. 199.8–208.0°C. ИК спектр (KBr) ν, см$^{-1}$: 1737, 1721 с (C=O), 1485 с (Ar), 1295 с (Ar–O), 1222 с (C–O), 1151–1019 ср (группа полос, C–F). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$) δ, м. д.: 1.20 т (6H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 2.32 с и 2.35 с (6H, CH_3), 4.30 к (4H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 5.55 м и 5.58 м (2H, $H^{25,27}$), 6.70 д и 6.81 д (4H, $H^{10,12,22,24}$, *J* 2.0 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$), δ_F, м. д.: –153.8 д (2F, $F^{6,16}$, *J* 22.0 Гц), –140.9 д (2F, $F^{26,28}$, *J* 11.0 Гц), –139.8 д. д (2F, $F^{5,17}$, *J* 22.0, *J* 11.0 Гц). Масс-спектр (HRMS), *m/z*: 648.1215 $[M]^+$ (вычислено для $C_{32}H_{22}O_8F_6$: 648.1213 $[M]^+$).

Кристаллографические данные для соединения **5а**: $C_{32}H_{22}F_6O_8$, орторомбическая система, *a* = 21.3476(18), *b* = 10.4507(9), *c* = 26.3557(19) Å, *V* = 5879.9(8) Å^3, пространственная группа *Pbcn*, *Z* = 8, $d_{выч}$ = 1.454 г/см^3, μ = 0.129 мм$^{-1}$. Параметры уточнения: wR_2 = 0.3906, *S* = 1.002 для всех 5189 отражений с 2θ < 50° [*R* = 0.1285 для 3843 наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$].

Синтез соединений 5в, г. Раствор 0.154 г (1.1 ммоль) моногидрата орцинола и 0.635 г (1.1 ммоль) смеси трифениловых эфиров **3б**, **в** (**3б**:**3в** = 11:89) в 75 мл диоксана добавляли по кап-

лям в течение 8 ч при перемешивании к кипящей суспензии 1.380 г (10 ммоль) прокаленного K_2CO_3 в 125 мл диоксана. Смесь перемешивали при кипении в течение 50 ч, затем раствор фильтровали и отгоняли растворитель в вакууме (~20 мм рт. ст.). Колоночной хроматографией на силикагеле (CCl_4–$CHCl_3$ = 1:1) остатка, содержащего (ГХ-МС) трифениловые эфиры **3б** (3%), **3в** (22%) и тетраоксакаликсарены **5а** (17%), **5б** (6%), **5в** (31%), **5г** (21%) получили три фракции: 1 фракция (0.095 г) – тетраоксакаликсарен **5г** (ЯМР ^{1}H и ^{19}F); 2 фракция (0.294 г) – твердый продукт, содержащий (ГХ-МС) трифениловые эфиры **3б** (5%), **3в** (29%) и тетраоксакаликсарены **5а** (5%), **5б** (10%), **5в** (48%), **5г** (3%); 3 фракция (0.071 г) – твердый продукт, содержащий (ГХ-МС) трифениловые эфиры **3б** (1%), **3в** (2%) и тетраоксакаликсарены **5а** (83%), **5б** (6%), **5в** (8%). Кристаллизацией первой фракции из смеси петролейного эфира и CCl_4 получили 0.055 г чистого тетраоксакаликсарена **5г**. Двукратной кристаллизацией второй фракции из смеси петролейного эфира и CCl_4 выделили 0.043 г чистого тетраоксакаликсарена **5в**.

Диэтил-5,6,16,17,18,28-гексафтор-11,23-диметил-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-4,26-дикарбоксилат (5в). Т. пл. 160.0–163.1°C. ИК спектр (KBr) ν, см$^{-1}$: 1741, 1719 с (C=O), 1478 с (Ar), 1292 с (Ar–O), 1224 с (C–O), 1152–1027 ср (группа полос, C–F). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$) δ, м. д.: 0.69 т (3H, $C^{26}CO_2CH_2CH_3$, *J* 7.1 Гц), 1.11 т (3H, $C^4CO_2CH_2CH_3$, *J* 7.1 Гц), 2.33 с и 2.35 с (6H, CH_3), 3.75 м (2H, $C^{26}CO_2CH_2CH_3$), 4.25 м (2H, $C^4CO_2CH_2CH_3$), 5.34 м (2H, $H^{25,27}$), 6.68 м, 6.71 м, 6.75 м и 6.78 м (4H, $H^{10,12,22,24}$).Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$), δ_F, м. д.: –151.9, –151.8 д (2F, $F^{16,18}$, *J* 21.0 Гц), –151.4 д (1F, F^6, *J* 22.0 Гц), –150.6 т (1F, F^{17}, *J* 21.0 Гц), –141.6 д (1F, F^{28}, *J* 11.0 Гц), –139.4 д. д (1F, F^5, *J* 22.0, *J* 11.0 Гц). Масс-спектр (HRMS), *m/z*: 648.1215 $[M]^+$ (вычислено для $C_{32}H_{22}O_8F_6$: 648.1213 $[M]^+$).

Кристаллографические данные для соединения **5в**: $C_{32}H_{22}F_6O_8$, триклинная система, *a* = 10.3609(5), *b* = 15.8999(9), *c* = 19.6505(11) Å, α = 73.005(2), β = 78.802(2), γ = 76.791(2)°, *V* = 2985.5(3) Å^3, пространственная группа *P*-1, *Z* = 4, $d_{выч}$ = 1.443 г/см^3, μ = 0.127 мм$^{-1}$. Параметры уточнения: wR_2 = 0.3016, *S* = 1.019 для всех 10499 отражений с 2θ < 50° [*R* = 0.0794 для 5674 наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$].

Диэтил-10,11,12,22,23,24-гексафтор-5,17-диметил-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-25,27-дикарбоксилат (5г). Т. пл. 214.8–216.1°C. ИК спектр (KBr) ν, см$^{-1}$: 1742 с (C=O), 1473 с (Ar), 1282 с (Ar–O), 1226 с (C–O), 1146–1016 ср (группа полос, C–F). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д.: 1.00 т (6H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 2.38 с (6H, CH_3), 4.09 к (4H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 6.11 т (2H, $H^{26,28}$, *J* 1.9 Гц), 6.85 д (4H, $H^{4,6,16,18}$, *J* 1.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C, м. д.: 13.54 (CH_2CH_3), 21.45 ($C^{5,17}CH_3$), 62.60 (OCH_2), 102.42 ($C^{26,28}$H), 114.11 ($C^{4,6,16,18}$H), 122.51 д ($C^{25,27}$C=O, *J* 3.2 Гц), 137.64 д. д. д ($C^{1,9,13,21}$O, $^2J_{C^1F^{24}}$ 11.0, $^3J_{C^1F^{23}}$ 4.7, $^4J_{C^1F^{22}}$ 1.7 Гц), 141.32 ($C^{5,17}CH_3$), 142.91 д. т ($C^{11,23}$F, $^1J_{C^{11}F^{11}}$ 258.6, $^2J_{C^{11}F^{10,12}}$ 13.6 Гц), 142.94 д. д. д ($C^{10,12,22,24}$F, $^1J_{C^{10}F^{10}}$ 255.3, $^2J_{C^{10}F^{11}}$ 11.0, $^3J_{C^{10}F^{12}}$ 1.8 Гц), 158.80 ($C^{3,7,15,19}$O), 161.55 т (C=O, $^4J_{CF^{10,12}}$ 2.4 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$), δ_F, м. д.: –153.0 т (2F, $F^{11,23}$, *J* 21.0 Гц), –150.3 д (4F, $F^{10,12,22,24}$, *J* 21.0 Гц). Масс-спектр (HRMS), *m/z*: 648.1216 $[M]^+$ (вычислено для $C_{32}H_{22}O_8F_6$: 648.1213 $[M]^+$).

Кристаллографические данные для соединения **5г**: $C_{32}H_{22}F_6O_8$, триклинная система, *a* = 10.0411(5), *b* = 10.9746(5), *c* = 14.0198(6) Å, α = 92.081(2), β = 96.187(2), γ = 106.691(2)°, *V* = 1467.55(12) Å^3, пространственная группа *P*-1, *Z* = 2, $d_{выч}$ = 1.468 г/см^3, μ = 0.130 мм$^{-1}$. Параметры уточнения: wR_2 = 0.1610, *S* = 1.037 для всех 6715 отражений с 2θ < 55° [*R* = 0.0540 для 4809 наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$].

Диэтил-5,6,17,18,26,28-гексафтор-11,23-диметил-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-4,16-дикарбоксилат (5б). К раствору 0.570 г (1.7 ммоль) смеси арилоксифенолов **4а**, **б** (99:1) в 150 мл диоксана добавляли 1.380 г (10 ммоль) прокаленного K_2CO_3 и 0.051 г 18-краун-6·6CH_3CN при перемешивании при 100°C. Смесь перемешивали при кипении в течение 15 ч, затем раствор фильтровали и отгоняли растворитель в вакууме (~20 мм рт. ст.). Колоночной хроматографией на силикагеле (CCl_4–$CHCl_3$, 1:1) выделили 0.242 г (47%) твердого вещества, содержащего, по данным ЯМР ^{19}F и ГХ-МС, тетраоксакаликсарены **5а** (1%) и **5б** (99%). Кристаллизацией из смеси петролейного эфира и CCl_4 получили 0.155 г чистого тетраоксакаликсарена **5б** с т. пл. 183.0–183.9°C. ИК спектр (KBr) ν, см$^{-1}$: 1736 с (C=O), 1492 с (Ar),

1289 с (Ar–O), 1229 с (C–O), 1149–1020 ср (группа полос, C–F). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м. д.: 1.18 т (6H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 2.33 с (6H, CH_3), 4.30 к (4H, CH_2CH_3, *J* 7.1 Гц), 5.56 м (2H, $H^{25,27}$), 6.73 м и 6.78 м (4H, $H^{10,12,22,24}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C, м. д.: 13.69 (CH_2CH_3), 21.21 ($C^{11,23}CH_3$), 62.39 (OCH_2), 95.12 ($C^{25,27}H$), 112.73, 112.93 ($C^{10,12,22,24}H$), 114.82 д ($C^{4,16}C{=}O$, $^2J_{C^4F^5}$ 15.4 Гц), 134.82 т. д ($C^{7,19}O$, $^2J_{C^7F^{6,28}}$ 12.8, $^3J_{C^7F^5}$ 3.2 Гц), 136.17 м ($C^{3,15}O$), 142.01 ($C^{11,23}CH_3$), 142.26 д. д. д ($C^{6,18}F$, $^1J_{C^6F^6}$ 254.1, $^2J_{C^6F^5}$ 15.6, $^3J_{C^6F^{28}}$ 3.6 Гц), 144.76 д. д ($C^{26,28}F$, $^1J_{C^{28}F^{28}}$ 256.6, $^3J_{C^{28}F^6}$ 2.9 Гц), 145.42 д. д. д ($C^{5,17}F$, $^1J_{C^5F^5}$ 256.6, $^2J_{C^5F^6}$ 12.8, $^4J_{C^5F^{28}}$ 3.2 Гц), 157.47, 158.29 ($C^{1,9,13,21}$-O), 160.11 (C=O). Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$), δ_F, м. д.: –153.8 д (2F, $F^{6,18}$, *J* 22.0 Гц), –140.8 д (2F, $F^{26,28}$, *J* 11.0 Гц), –139.7 д. д (2F, $F^{5,17}$, *J* 22.0, *J* 11.0 Гц). Масс-спектр (HRMS), *m/z*: 648.1217 $[M]^+$ (вычислено для $C_{32}H_{22}O_8F_6$: 648.1213 $[M]^+$).

Кристаллографические данные для соединения **5б**·CCl_4: $C_{32}H_{22}F_6O_8 \cdot CCl_4$, триклинная система, *a* = 10.1247(7), *b* = 13.3307(12), *c* = 14.0824(10) Å, α = 84.275(4), β = 81.968(3), γ = 67.736(2)°, *V* = 1739.5(2) Å^3, пространственная группа *P*-1, *Z* = 2, $d_{выч}$ = 1.532 г/см^3, μ = 0.422 мм$^{-1}$. Параметры уточнения: wR_2 = 0.2572, *S* = 1.014 для всех 6103 отражений с 2θ < 50° [*R* = 0.0714 для 4454 наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$].

5,6,16,17,26,28-Гексафтор-11,23-диметил-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-4,16-дикарбоновая кислота (6). К раствору 0.216 г (0.3 ммоль) тетраоксакаликсарена **5а** в 5 мл диоксана добавляли раствор 0.152 г (3.8 ммоль) NaOH в 2 мл H_2O при перемешивании при 60°C. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при 60°C, затем обрабатывали 50 мл 5%-ной HCl и CH_2Cl_2 (4×50 мл). Экстракт сушили Na_2SO_4, затем отгоняли растворитель в вакууме (~20 мм рт. ст.). Выход 0.185 г (94%), т. пл. 310.4–313.8°C. ИК спектр (KBr) ν, см$^{-1}$: 3434 ш (COOH), 1720 с (C=O), 1483 с (Ar), 1293 с (Ar–O), 1147–1016 ср (группа полос, C–F). Спектр ЯМР ^{1}H [$(CD_3)_2CO$], δ, м. д.: 2.33 с и 2.39 с (6H, CH_3), 3.25 уш. с (2H, CO_2H), 6.39, 6.75 м (2H, $H^{25,27}$), 6.75 д и 6.92 д (4H, $H^{10,12,22,24}$, *J* 1.9 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F [$(CD_3)_2CO$], δ_F, м. д.: –154.9 д (2F, $F^{6,16}$, *J* 22.0 Гц), –140.8 д. д (2F, $F^{5,17}$, *J* 22.0, *J* 11.0 Гц), –140.0 д (2F, $F^{26,28}$, *J* 11.0 Гц). Найдено, %: C 56.60; H 2.97; F 19.35. *M* 591. $C_{28}H_{14}F_6O_8$. Вычислено, %: C 56.77; H 2.38; F 19.24; *M* 592.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гатилов Юрий Васильевич, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4128-7293

Краснов Вячеслав Иванович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5387-8365

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Многопрофильному центру химических исследований СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, а также Китайского совета по стипендиям (X. Хань).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют о следующих финансовых интересах/личных отношениях, которые могут рассматриваться как потенциальные конкурирующие интересы: X. Хань сообщает, что финансовая поддержка была оказана Китайским советом по стипендиям.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X24070068 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maes W., Dehaen W.* // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 37. N 11. P. 2393. doi 10.1039/B718356A
2. *Wang M.X.* // Chem. Commun. 2008. N 38. P. 4541. doi 10.1039/B809287G
3. *Wang M.X.* // Acc. Chem. Res. 2012. Vol. 45. N 2. P. 182. doi 10.1021/ar200108c
4. *Hudson R., Katz J.L.* In: Calixarenes and Beyond / Eds. P. Neri, J.L. Sessler, M.X. Wang. Cham: Springer International Publishing, 2016. P. 399. doi 10.1007/978-3-319-31867-7
5. *Dey S., Kumar A., Mondal P.K., Chopra D., Roy R., Jindani S., Ganguly B., Mayya C., Bhatia D., Jain V.K.* //

Sci. Rep. 2022. Vol. 12. P. 17119. doi 10.1038/s41598-022-21407-w
6. *Yang H.-B., Wang D.-X., Wang Q.-Q., Wang M.-X.* // J. Org. Chem. 2007. Vol. 72. N 10. P. 3757. doi 10.1021/jo070001a
7. *Sang Q., Yang J.* // Chin. J. Chem. 2012. Vol. 30. N 7. P. 1410. doi 10.1002/cjoc.201200057
8. *Panchal M., Kongor A., Athar M., Mehta V., Jha P.C., Jain V.K.* // New J. Chem. 2018. Vol. 42. P. 311. doi 10.1039/C7NJ02828H
9. *Dong P.-P., Liu Y.-Y., Peng Q.-C., Li H.-Y., Li K., Zang S.-Q., Tang B.-Z.* // Dalton Trans. 2023. Vol. 52. N 7. P. 1913. doi 10.1039/d2dt03382h
10. *Luo N., Ao Y.-F., Wang D.-X., Wang Q.-Q.* // Chem. Asian J. 2021. Vol. 16. N 22. P. 3599. doi 10.1002/asia.202100920
11. *Genc H.N.* // RSC Adv. 2019. Vol. 9. N 36. P. 2163. doi 10.1039/C9RA03029H
12. *Sommer N., Staab H.A.* // Tetrahedron. Lett. 1966. Vol. 7. N 25. P. 2837. doi 10.1016/S0040-4039(01)99870-3
13. *Ma J.-X., Fang X., Xue M., Yang Y.* // Org. Biomol. Chem. 2019. Vol. 17. N 20. P. 5075. doi 10.1039/C9OB00613C
14. *Wang D.-X., Wang Q.-Q., Han Y.-C., Wang Y.-L., Huang Z.-T., Wang M.-X* // Chem. Eur. J. 2010. Vol. 16. N 44. P. 13053. doi 10.1002/chem.201002307
15. *Chambers R.D., Hoskin P.R., Kenwright A.R., Khalil A., Richmond P., Sandford G., Yufit D.S., Howard J.A.K.* // Org. Biomol. Chem. 2003. Vol. 1. N 12. P. 2137. doi 10.1039/B303443G
16. *Chambers R.D., Khalil A., Richmond P., Sandford G., Yufit D.S., Howard J.A.K.* // J. Fluor. Chem. 2004. Vol. 125. N 5. P. 715. doi 10.1016/j.jfluchem.2003.12.007
17. *Kovtonyuk V.N., Gatilov Y.V.* // J. Fluor. Chem. 2017. Vol. 199. P. 52. doi 10.1016/j.jfluchem.2017.04.010
18. *Kovtonyuk V.N., Gatilov Y.V., Salnikov G.E., Amosov E.V.* // J. Fluor. Chem. 2019. Vol. 222–223. P. 59. doi 10.1016/j.jfluchem.2019.04.011
19. *Brook D.M.* // J. Fluorine Chem. 1997. Vol. 86. N 1. P. 1. doi 10.1016/S0022-1139(97)00006-7
20. *Кобрина Л.С., Фурин Г.Г., Якобсон Г.Г.* // ЖОрХ 1970. Т. 6. № 3. С. 512.
21. *Han H.-Z., Kovtonyuk V.N., Gatilov Y.V., Andreev R.V.* // J. Fluor. Chem. 2022. Vol. 261–262. Art. no. 110022. doi 10.1016/j.jfluchem.2022.110022
22. *Ковтонюк В.Н., Хань Х., Гатилов Ю.В.* // ЖОрХ 2020. Т. 56. № 7. С. 1030; *Kovtonyuk V.N., Han H.-Z., Gatilov Y.V.* // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. N 7. P. 1153. doi 10.1134/S1070428020070052
23. *Rossom W.V., Kishore L., Robeyns K., Meervelt L.V., Dehaen W., Maes W.* // Eur. J. Org. Chem. 2010. N 21. P. 4122. doi 10.1002/ejoc.201000460
24. *Han H.-Z., Kovtonyuk V.N., Gatilov Y.V., Andreev R.V., Nefedov A.A.* // J. Fluor. Chem. 2024. Vol. 273. Art. no. 110235. doi 10.1016/j.jfluchem.2023.110235
25. *Wang Q.-Q., Wang D.-X., Zheng Q.-Y., Wang M.-X.* // Org. Lett. 2007. Vol. 9. N 15. P. 2847. doi 10.1021/ol0710008
26. *Pan S., Wang D.-X., Zhao L., Wang M.-X.* // Tetrahedron 2012. Vol. 68. N 46. P. 9464. doi 10.1016/j.tet.2012.08.069
27. Bruker AXS Inc. APEX2 (Version 2.0), SAINT (Version 8.18c), and SADABS (Version 2.11); Bruker Advanced X-ray Solutions: Madison, WI, USA, 2000–2012.
28. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. Pt. 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

Synthesis of Tetraoxacalixarenes Based on Ethyl Pentafluorobenzoate. Effect of Solvent Polarity and Nature of the Base

H.-Z. Han[1,2], V. N. Kovtonyuk[1,*], Yu. V. Gatilov[1], and V. I. Krasnov[1]

[1] *Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*
[2] *Novosibirsk National Research State University, Novosibirsk, 630090 Russia*
**e-mail: kovtonuk@nioch.nsc.ru*

Received September 23, 2024; revised November 8, 2024; accepted November 9, 2024

The direction of reaction of ethyl pentafluorobenzoate with orcinol depends largely on the polarity of the solvent and the nature of the base. In acetonitrile the reaction proceeds exclusively in the *para*-position of ethyl pentafluorobenzoate, while in the dioxane–Na_2CO_3 system the products of substitution of fluorine atoms in the *ortho*-position are predominantly formed. The reaction of triphenyl with orcinol in the dioxane–K_2CO_3 system leads to the formation of a mixture of possible fluorine-containing isomeric tetraoxacalixarenes. The corresponding fluorine-containing tetraoxacalixarenes with carboxyl group were obtained by hydrolysis of ester groups.

Keywords: fluorine-containing tetraoxacalixarenes, ethyl pentafluorobenzoate, orcinol, X-ray diffraction