

УДК 547.241:547.471:62-278

**ТРИЗАМЕЩЕННЫЙ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ  
П-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕН С АМИДНЫМИ  
И СЛОЖНОЭФИРНЫМ ФРАГМЕНТАМИ: СИНТЕЗ  
И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА**

*И.И. Стойков, А.А. Янтемирова, А.Р. Юльметов, В.В. Клочков,  
И.С. Антипин, А.И. Коновалов*

**Аннотация**

Синтезирован тризамещенный тиакаликс[4]арен с амидными и сложноэфирным фрагментами на нижнем ободе. Структура макроцикла охарактеризована одно- и двумерной ЯМР-спектроскопией, ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией и элементарным анализом. Изучены рецепторные свойства полученного соединения по отношению к некоторым анионам ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ). Методом изомольярных серий установлено, что стехиометрия образующихся комплексов составляет 1 : 1, а константы устойчивости порядка  $10^3 - 10^4 M^{-1}$ .

**Ключевые слова:** тиакаликс[4]арены, синтез, фотометрическое титрование.

**Введение**

Разнообразие объектов супрамолекулярной химии и их способность проявлять такие свойства, характерные для высокоорганизованных биомолекул, как молекулярное распознавание, катализ, активный и селективный транспорт, привели к бурному развитию химии синтетических рецепторов [1]. Хорошо известно, что анионы играют ключевую роль во многих биологических и химических процессах [2, 3].

Каликсарены [3–8] и тиакаликсарены **1** [9–11] широко используются в качестве строительных блоков для дизайна молекул-«хозяев» [2, 12], поскольку они обладают уникальной трехмерной структурой, а также возможностью разнообразной функционализации макроциклической платформы [13]. Многообразие конформационных изомеров тиакаликс[4]арена (*конус*, *частичный конус*, *1,2-альтернат*, *1,3-альтернат*) и возможность варьирования числа и природы заместителей позволяют обеспечивать требуемую ориентацию центров связывания в пространстве для связывания определенного вида субстрата.

Описано несколько примеров синтеза тиакаликс[4]аренов, содержащих вторичные амидные фрагменты и образующих комплексы с анионами [2, 11]. С целью оценить влияние ряда структурных факторов (числа и природы заместителей) на комплексообразующие свойства замещенных по нижнему ободе *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов с помощью ЯМР  $^1H$  и УФ спектроскопии была изучена рецепторная способность макроциклов **2** и **3**, содержащих *N*-(*n*-нитрофенил)-амидные фрагменты, по отношению к ряду анионов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ).

### 1. Обсуждение результатов

Ранее алкилированием *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена **1** с *N*-(*n*-нитрофенил)-бромацетамидом в ацетонитриле в присутствии карбоната натрия был синтезирован тиакаликс[4]арен **2** с двумя нитрофениламидными группами на нижнем ободе [14]. Для формирования заместителями на нижнем ободе макроцикла псевдополости для связывания анионных «гостей» в тиакаликсарен **2** с сохранением конформации *конус* был селективно введен сложноэфирный фрагмент. Путем последовательного алкилирования был синтезирован тризамещенный по нижнему ободу *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арен **3** с выходом 58% (схема 1).

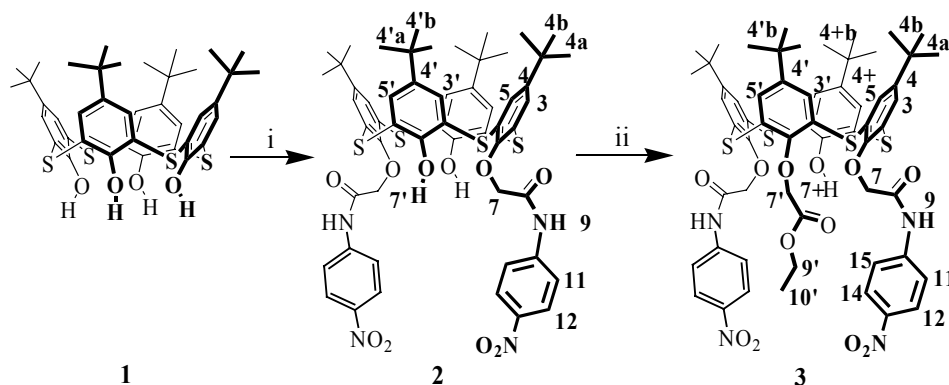


Схема 1. Реагенты и условия: i, *N*-(*n*-нитрофенил)-бромацетамид, CsOH, ацетонитрил, кипячение; ii, этилбромацетат, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ацетон, кипячение

Структура и состав соединения **3** установлены с помощью одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ЭУ) и элементным анализом. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H *трет*-бутильные протоны тиакаликс[4]арена **3** проявляются в виде трех синглетов с соотношением интенсивностей 2 : 1 : 1 (0.84, 1.13 и 1.22 м.д.), что свидетельствует об образовании тризамещенного продукта. Оксиметиленовые протоны сложноэфирного заместителя проявляются в виде синглета, а оксиметиленовые протоны амидного фрагмента – в виде двух дублетов АВ-системы, что обусловлено их диастереотопностью и неэквивалентностью окружающих заместителей. Сигнал амидных протонов соединения **3**, как и ожидалось, наблюдается в слабом поле (10.40 м.д.). Образование внутримолекулярной водородной связи между амидным протоном и карбонильной группой сложноэфирного фрагмента подтверждается наличием уширенных полос поглощения амидных групп (3319, 3271 см<sup>-1</sup>) в ИК-спектре соединения **3**.

Методом NOESY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H была изучена пространственная структура соединения **3**, в спектре которого наблюдаются кросс-пики между протонами пространственно сближенных групп (рис. 1). Наличие кросс-пиков между оксиметиленовыми протонами различных заместителей, а также кросс-пиков между протонами арильного фрагмента заместителя и метильными протонами однозначно свидетельствует о нахождении макроцикла **3** в конфигурации *конус* (рис. 1).

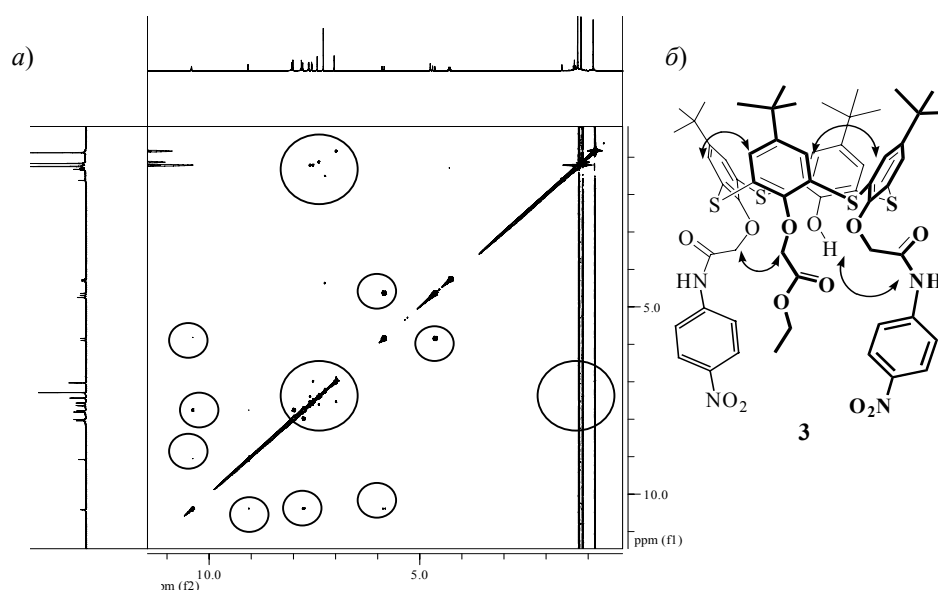


Рис. 1. а) Спектр 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY ЯМР соединения **3**; б) наиболее важные спиновые взаимодействия

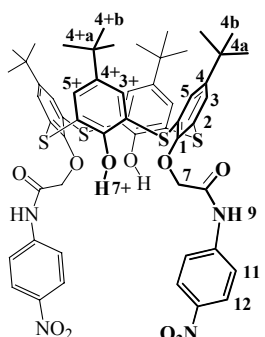
С помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  была изучена способность соединений **2** и **3** связывать некоторые анионы ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) в дейтерохлороформе (табл. 1 и 2).

В качестве критерия эффективности связывания макроциклами **2** и **3** анионов использовались изменения в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  химических сдвигов амидных, оксиметиленовых, арильных протонов тиакаликсаренов при десятикратном избытке «гостя». Для исключения влияния катиона на процесс связывания галогенид-иона в качестве противоиона использовался катион тетрабутиламмония. Химические сдвиги протонов катиона тетрабутиламмония в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  в присутствии макроциклов **2** и **3** в дейтерохлороформе не изменялись, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия тиакаликсаренов с катионом. Установлено, что соединение **2** способно к связыванию  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  анионов, а макроцикл **3** –  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  анионов.

Значимые изменения химических сдвигов сигналов *трет*-бутильных, арильных и оксиметиленовых протонов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  макроцикла **2** с фторидом, хлоридом, бромидом, дигидрофосфатом и ацетатом тетрабутиламмония свидетельствуют о сильном изменении геометрии молекулы при комплексообразовании с «гостем». По-видимому, это вызвано ослаблением водородной связи между амидным протоном и карбонильной группой. Изменение сигнала амидных протонов наблюдается только в спектрах тиакаликс[4]аренов **2** и **3** с фторидом и хлоридом тетрабутиламмония (табл. 1 и 2). В случае взаимодействия с бромид-ионом наблюдается сильное смещение сигнала арильных протонов макроциклов из-за влияния размера аниона, тогда как смещение сигналов оксиметиленовых и ароматических протонов заместителя сравнительно невелико. Стоит отметить сильное уширение сигнала *орто*-протона арильного фрагмента заместителя при взаимодействии соединения **2** с дигидрофосфат-, ацетат- и фторид-ионами.

Табл. 1

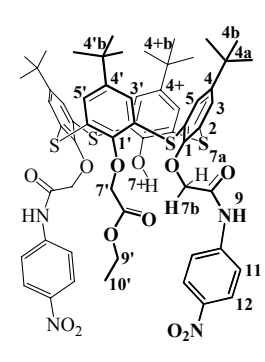
Величины изменений химических сдвигов протонов ( $\Delta\delta$ ) макроцикла **2** при взаимодействии с анионами (**2**: Анион<sup>-</sup> = 1 : 10,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\nu_0 = 300$  МГц)



Протон	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	$\Delta\delta$ , м.д.						
3	-0.58	-0.42	-0.40	-0.15	-0.44	-0.48	-0.21
3+	-0.13	-0.11	-0.14	-0.06	-0.13	-0.12	-0.06
4b	-0.34	-0.26	-0.17	-0.10	-0.27	-0.28	-0.13
4+b	-0.05	-0.05	-0.09	-0.04	-0.03	-0.02	-0.03
7	0.49	0.45	0.27	0.10	0.52	0.47	0.21
9	–	0.50	0.13	-0.03	–	–	0.11
11	–	0.25	0.13	0.05	–	–	0.11
12	-0.39	-0.14	-0.16	-0.07	-0.19	-0.29	-0.07

Табл. 2

Величины изменений химических сдвигов протонов ( $\Delta\delta$ ) макроцикла **3** при взаимодействии с анионами (**3**: Анион<sup>-</sup> = 1 : 10,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\nu_0 = 300$  МГц)



Протон	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	$\Delta\delta$ , м.д.						
3	0.09	-0.04	-0.02	0.00	–	0.07	0.01
3+	-0.24	-0.06	-0.07	-0.07	-0.22	-0.22	-0.05
5	0.05	-0.02	-0.01	0.01	–	0.04	0.02
5'	-0.50	-0.16	-0.15	-0.12	-0.43	-0.48	-0.13
7a	-0.26	-0.06	0.00	0.04	-0.24	-0.24	0.02
7'	-0.04	0.08	0.05	-0.03	0.03	-0.03	0.01
7b	0.28	0.04	0.00	-0.02	0.27	0.25	0.01
7+	–	0.37	0.22	0.11	–	–	0.24
9	–	0.48	0.19	0.04	–	–	0.17
11	0.00	-0.07	-0.08	-0.08	0.00	-0.03	-0.06
12	-0.13	0.06	0.01	-0.03	–	-0.12	0.00

На примере соединения **3** было изучено влияние дополнительного фрагмента (этоксиацетильного), способного к образованию внутримолекулярных водородных связей с амидной группой, что приводит к увеличению предорганизации макроцикла. Комплексообразование подтверждается изменением химических сдвигов сигналов ароматических протонов в спектре ЯМР <sup>1</sup>H тиакаликс[4]-арена с фторидом, дигидрофосфатом и ацетатом тетрабутиламмония. В случае взаимодействия с хлорид-ионом наблюдается сильное смещение сигналов амидных и гидроксильного протонов, а смещение сигналов ароматических протонов сравнительно невелико.

Спектрофотометрические исследования взаимодействия соединения **2** с фторидом, ацетатом и дигидрофосфатом тетрабутиламмония (ТВАХ, X=F<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) в хлороформе выявило смещение полос поглощения (рис. 2). Наиболее существенные изменения в электронном спектре *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена **2** наблюдаются при взаимодействии макроцикла **2** с фторид-ионом (рис. 2). При этом происходит bathochromic сдвиг максимума поглощения при 306 нм на 8 нм и hyperchromic эффект в области 330–380 нм и 270–290 нм. В случае соединения **3**, содержащего фенольную, амидные и сложноэфирную группы, по сравнению с абсорбционным спектром макроцикла **2** наблюдается

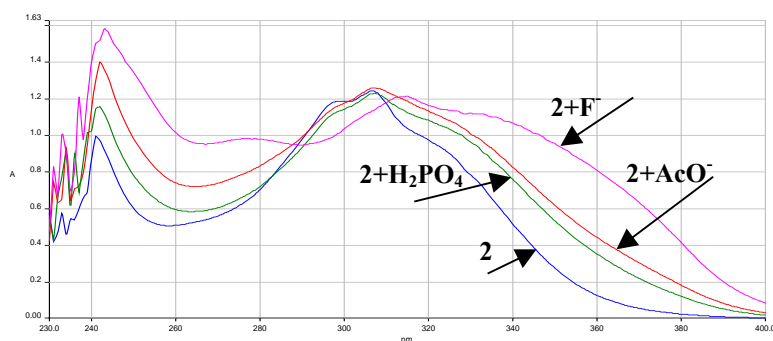


Рис. 2. Абсорбционные спектры соединения **2** и его комплексов с солями тетрабутиламмония (ТВАХ) ( $\text{CHCl}_3$ ,  $C_{\text{ТВАХ}}/C_2 = 200$ )

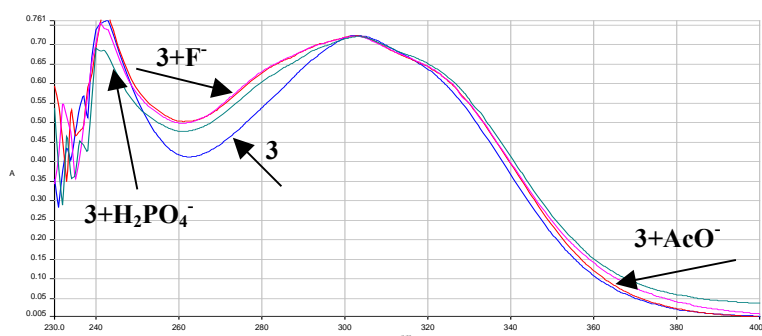


Рис. 3. Абсорбционные спектры соединения **3** и его комплексов с солями тетрабутиламмония (ТВАХ) ( $\text{CHCl}_3$ ,  $C_{\text{ТВАХ}}/C_3 = 200$ )

Табл. 3

Величины логарифмов констант устойчивости комплексов соединений **2** и **3** с солями тетрабутиламмония

Соединение	Стехиометрия «хозяин» – «гость»	$\lg K_a$		
		$\text{F}^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$
<b>2</b>	1 : 1	$3.67 \pm 0.19$	$3.50 \pm 0.32$	$3.41 \pm 0.09$
<b>3</b>	1 : 1	$4.27 \pm 0.24$	$4.48 \pm 0.22$	$4.43 \pm 0.34$

совершенно иной характер изменений в спектрах комплексов с солями тетрабутиламмония. Для тиакаликс[4]арена **3** при взаимодействии с анионами положение максимума поглощения остаётся неизменным, однако в области 270–300 нм и 320–380 нм наблюдается гиперхромный эффект (рис. 3).

Методом изолярических серий [15] было установлено, что тиакаликсарены **2** и **3** образуют комплексы с изученными солями тетрабутиламмония в  $\text{CHCl}_3$  со стехиометрией 1 : 1. С помощью фотометрического титрования были определены величины констант устойчивости комплексов соединений **2** и **3** с фторидом, ацетатом и дигидрофосфатом тетрабутиламмония (табл. 3).

Было установлено, что макроцикл **3** связывает изученные анионы более эффективно, чем соединение **2**. По-видимому, введение сложноэфирного фрагмента в нижний обод 1,3-дизамещенного *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена **2** с *N*-(*n*-нитрофенил)ацетамидными группами приводит к увеличению предорга-

низации молекулы, изменению внутримолекулярных водородных связей между амидными протонами и карбонильной группой и тем самым приводит к комплементарности макроцикла по отношению к исследованным анионам, о чем свидетельствует увеличение логарифма константы устойчивости образующихся комплексов с изученными анионами.

## 2. Выводы

Путем последовательного алкилирования *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена **1** получен тризамещенный тиакаликс[4]арен **3** с амидными и сложноэфирным фрагментами на нижнем ободе. Макроциклы **2** и **3** способны к комплексообразованию с анионами  $F^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $CH_3COO^-$ . Методом фотометрического титрования были определены стехиометрия и константы устойчивости комплексов соединений **2** и **3** с фторидом, ацетатом и дигидрофосфатом тетрабутиламмония. Выявлено, что введение сложноэфирного фрагмента в нижний обод тиакаликс[4]арена **2** приводит к увеличению предорганизации макроцикла **3** к связыванию исследованных анионов: величина константы устойчивости комплексов увеличивается на порядок.

## 3. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1H$  регистрировали на спектрометре Varian-XL-300 (300 МГц), в качестве растворителя использовали дейтерохлороформ- $d_1$ . Двумерные спектры 2D NOESY регистрировали на импульсном спектрометре Bruker-500 MHz в дейтерохлороформе. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Bruker Vector 22: разрешение  $1\text{ см}^{-1}$ , накопление 64 скана, время регистрации 16 с; в пленке вазелинового масла, в интервале волновых чисел  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Элементный анализ образцов выполняли на приборе Perkin Elmer 2400 Series II. Спектры абсорбции регистрировали на абсорбционном спектрометре Perkin Elmer Lambda 35. Масс-спектры ESI регистрировали на масс-спектрометре Varian MAT 312. Температуру плавления веществ определяли на нагревательном столике «Voetius».

Дополнительный контроль чистоты веществ и контроль протекания реакции проводили методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silica G, 200  $\mu\text{m}$ , UV 254. 5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил-25,27-дигидрокси-26,28-бис[*N*-(*p*-нитрофенил)-аминокарбонил-метокси]-тиакаликс[4]арен (**2**) синтезирован так же, как было описано ранее [14].

**3.1. 5,11,17,23-Тетра-трет-бутил-25-гидрокси-27-[(этоксикарбонил)-метокси]-26,28-бис[*N*-(4'-нитрофенил)-амидометокси]-тиакаликс[4]арен (конус-3).** 5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил-25,27-дигидрокси-26,28-бис[*N*-(4'-нитрофенил)-амидометокси]-тиакаликс[4]арен (**2**) (0.66 г, 0.61 мМ) суспензировали в 30 мл сухого ацетона, содержащего трехкратный избыток карбоната натрия. К полученной суспензии добавили четырехкратный избыток  $\alpha$ -бром-этилацетата и еще 40 мл ацетона. Реакционную смесь перемешивали при температуре кипения растворителя в течение 50 ч. Реакцию контролировали методом ТСХ. После охлаждения осадок реакционной смеси отфильтровали. Фильтрат реакционной смеси упарили. Остаток перекристаллизовали из этилового спирта и хлороформа. Получили тризамещенный тиакаликс[4]арен **3**.

3-конус. Выход 0.41 г (58%). Т.пл. 275 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 0.84 (с, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 1.13 (с, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 1.22 (с, 18H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 1.31 (т, 3H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Гц); 4.27 (к, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Гц); 4.64 (д, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CONH}$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 15.8$  Гц); 4.71 (с, 4H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ); 5.86 (д, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CONH}$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 15.8$ ); 6.98 (с, 2H, Ar-H); 7.40 (с, 2H, Ar-H); 7.56, 7.58 (AB квадруплет, 4H, Ar-H<sub>A</sub>, Ar-H<sub>B</sub>,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Гц); 7.76 (AB часть AA'BB' системы, 4H, Ar'-H,  $^3J_{\text{AB}} + ^5J_{\text{AB}'} = 9.1$  Гц); 7.99 (A'B' часть AA'BB' системы, 4H, Ar'-H,  $^3J_{\text{AB}} + ^5J_{\text{AB}'} = 9.1$  Гц); 9.07 (с, 1H, OH); 10.40 (с, 2H, NH). ИК-спектр (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3456 (OH); 3319, 3271 (NH); 1766 (C(O)OEt); 1698 (C(O)-NH); 1611, 1596 (C(O)-NH); 1555, 1505, 1383, 1340 ( $\text{NO}_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 1162 ( $\text{M}^+$ ). Спектр  $^1\text{H}-^1\text{H}$  NOESY (ЯЭО):  $\text{H}^{4b}/\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{4'b}/\text{H}^{3'}$ ,  $\text{H}^{4+b}/\text{H}^{3+}$ ,  $\text{H}^7/\text{H}^{7'}$ ,  $\text{H}^{7'a}/\text{H}^{7'b}$ ,  $\text{H}^{15}/\text{H}^9$ ,  $\text{H}^9/\text{H}^{11}$ ,  $\text{H}^7/\text{H}^9$ ,  $\text{H}^3/\text{H}^5$ ,  $\text{H}^5/\text{H}^{3+}$ . Найдено (%): C, 59.27; H, 5.29; N, 4.50. Вычислено для  $\text{C}_{60}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_4$  (%): C, 61.21; H, 5.72; N, 4.82.

**3.2. Определение стехиометрии методом изомолярных серий [15].** Стехиометрию определяли путем построения кривых изомолярных серий. Готовили растворы гостя и хозяина в хлороформе с концентрацией  $2.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Рецептор растворяли в 100 мл хлороформа. Навеску соли тетрабутиламмония той же концентрации растворяли в 25 мл хлороформа. Снимали спектры исходных растворов и их смесей: 0.6 мл + 2.4 мл; 0.75 мл + 2.25 мл; 1 мл + 2 мл; 1.2 мл + 1.8 мл; 1.5 мл + 1.5 мл; 1.8 мл + 1.2 мл; 2 мл + 1 мл; 2.25 мл + 0.75 мл; 2.4 мл + 0.6 мл растворов гостя и хозяина соответственно. Значения оптической плотности использовались для вычисления данных, необходимых при построении графика зависимости поглощения комплекса от изменения концентрации. По X-координате максимума кривой определяли стехиометрию комплексов. Для всех изученных систем X-координата максимума кривой равна 0.5, что свидетельствует о наличии комплексообразования гость-хозяин в стехиометрии 1 : 1. Измерения в одинаковых условиях проводили дважды. Статистическая обработка данных проводилась с использованием *t*-критерия Стьюдента.

**3.3 Определение константы устойчивости [15].** Абсорбционные свойства соединений **2** и **3** были изучены в растворах хлороформа ( $C = 2.5 \cdot 10^{-5}$  М). Эффективность связывания анионов оценивалась путем добавления 200-кратного избытка галогенида тетрабутиламмония в хлороформе. Концентрация соли тетрабутиламмония во время титрования варьировалась от  $2.5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  М. Расчет величин констант устойчивости проводили по изменению отношения интенсивности максимума поглощения к длине волны, имеющей наибольший гиперхромный эффект при комплексообразовании, для которой изменение интенсивности поглощения было максимальным, и по изменению отношения интенсивностей двух длин волн, имеющих максимальный гипо- и гиперхромный эффекты при комплексообразовании [15].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-90409-Укр) и программы грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (МД-2747.2010.3).

### Summary

*I.I. Stoikov, A.A. Yantemirova, A.R. Yulmetov, V.V. Klochkov, I.S. Antipin, A.I. Konov-  
lov.* Trisubstituted at the Lower Rim *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene with Amide and Ester  
Groups: Synthesis and Complexation Properties.

Trisubstituted at the lower rim thiacalix[4]arene with amide and ester fragments was  
synthesized. The structure and composition of the macrocycle were characterized by <sup>1</sup>H and  
2D NMR, IR spectroscopy, mass-spectrometry, and elemental analysis. Receptor properties  
of the obtained compound in relation to different type of anions (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>,  
H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) were studied. It was found out by isomolar series method that all studied complexes  
have 1 : 1 stoichiometry. The stability constants have 10<sup>3</sup> – 10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup> order of magnitude.

**Key words:** thiacalix[4]arenes, synthesis, photometric titration.

### Литература

1. *Lehn J.-M.* Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization // Proc. Nat. Acad. Sci. – 2002. – V. 99 – P. 4763–4768.
2. *Stibor I.* Anion Sensing. – Verlag-Berlin-Heidelberg: Springer, 2005. – 233 p.
3. *Asfar Z.; Bohmer V., Harrowfiel J., Vicens J.* (eds.) Calixarenes 2001. – Dordrecht: Kluwer Academic, 2001. – 683 p.
4. Calixarenes in Action / Eds. L. Mandolini, R. Ungaro. – London: Imperial College, 2000. – 271 p.
5. *Gutsche C.D., Stoddart J.F.* (eds.) Calixarenes revisited: Monographs in Supramolecular Chemistry. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998. – V. 6. – 250 p.
6. *Vicens J., Asfari Z., Harrowfield J.M.* (eds.) Calixarenes 50th Anniversary: Commemorative Issue. – Dordrecht: Kluwer Academic, 1994. – 415 p.
7. *Vicens J., Bohmer V.* (eds.) Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds. – Dordrecht: Kluwer Academic, 1991. – 263 p.
8. *Harrowfield J., Vicens J.* (eds.) Calixarenes in the Nanoworld. – Dordrecht: Springer, 2007. – 395 p.
9. *Iki N., Kabuto C., Fukushima T., Kumagai H., Takeya H., Miyanari S., Miyashi T., Miyano S.* Synthesis of *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene and its inclusion property // Tetrahedron. – 2000. – V. 56 – P. 1437–1443.
10. *Hosseini M.W., Asfari Z., Vicens J.* Thia-, Mercapto-, and Thiamercapto-calix[4] arenas // Calixarenes 2001 / Eds. Z. Asfar, V. Bohmer, J. Harrowfiel, J. Vicens. – Dordrecht: Kluwer Academic, 2001. – P. 110–129.
11. *Lhoták P.* Chemistry of thiacalixarenes // Eur. J. Org. Chem. – 2004. – No 8. – P. 1675–1692.
12. *Zlatuskova P., Stibor I., Tkadlecova M., Lhotak P.* Novel anion receptors based on thiacalix[4]arene derivatives // Tetrahedron. – 2004. – V. 60. – P. 11383–11390.
13. *Danil de Namor A.F., Cleverley R.M., Zapata-Ormachea M.L.* Thermodynamics of calixarene chemistry // Chem. Rev. – 1998. – V. 98. – P. 2495–2525.
14. *Стойков И.И., Ибрагимова Д.Ш., Антипин И.С., Коновалов А.И., Гадиев Т.А., Хайрутдинов Б.И., Каратаева Ф.Х., Клочков В.В.* Новые материалы на основе трубчатых наноразмерных структур. Сообщение 1. Синтез, изучение структуры и определение межпротонных расстояний в растворах функционализированных тиакаликс[4]аренов по данным спектроскопии ЯМР NOESY // Изв. АН. Сер. Хим. – 2004. – Т. 53, № 10. – С. 2172–2178.



15. *Hirose K.* A Practical Guide for the Determination of Binding Constants // *J. Incl. Phenom. Macroc. Chem.* – 2001. – V. 39. – P. 193–209.

Поступила в редакцию  
12.01.10

---

**Стойков Иван Иванович** – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Ivan.Stoikov@mail.ru*

**Янтемирова Алена Артемовна** – аспирант кафедры органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *anelia\_86@mail.ru*

**Юльметов Айдар Рафаилович** – кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры общей физики Казанского государственного университета.

E-mail: *Ajdar.Julmetov@ksu.ru*

**Клочков Владимир Васильевич** – доктор химических наук, профессор кафедры общей физики Казанского государственного университета.

E-mail: *Vladimir.Klochkov@ksu.ru*

**Антипин Игорь Сергеевич** – доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой органической химии Казанского государственного университета.

E-mail: *igor.antipin@ksu.ru*

**Коновалов Александр Иванович** – доктор химических наук, академик РАН, профессор кафедры органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *konovalov@knc.ru*