

**МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРАМИ  
*n*-трет-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА, ТЕТРАЗАМЕЩЕННОГО ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ  
2-ОКСО-2-[3-(ТРИЭТОКСИСИЛИЛ)ПРОП-1-ИЛАМИНО]ЭТОКСИГРУППАМИ**

© Р. В. Зиатдинова, Н. А. Лосев, И. С. Тереньев, А. В. Герасимов,  
Л. С. Якимова, В. Г. Евтюгин, И. И. Стойков<sup>@</sup>

*Химический институт имени А. М. Бутлерова Казанского (Приволжского)  
федерального университета  
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18; e-mail: ivan.stoikov@mail.ru*

*Впервые синтезированы три стереоизомера (конус, частичный конус, 1,3-альтернат) тетразамещенного по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена с четырьмя якорными фрагментами пропилтриэтоксисилана. Поверхностной модификацией наночастиц диоксида кремния (*d* 12 нм) синтезированными макроциклами получены новые гибридные частицы тиакаликс[4]арен–SiO<sub>2</sub>. Полученные наноструктурированные адсорбенты селективно извлекают из водных растворов ароматические нитропроизводные. Гибридные частицы тиакаликс[4]арен–SiO<sub>2</sub>, имеющие конфигурации частичный конус и 1,3-альтернат, проявляют аффинность к нитропроизводным фенола.*

**Ключевые слова:** тиакаликс[4]арен, диоксид кремния, поверхностная модификация, адсорбция, нитрофенол, нитроанилин.

Аграрная, кожевенная, пищевая и текстильная промышленность признаны в качестве основных источников загрязняющих веществ, таких как фенол и анилин [1]. Примерно 280000 т текстильных красителей в год попадают в природу в виде промышленных стоков [2], что вызывает отрицательное воздействие на окружающую среду из-за присутствия токсичных веществ – нитропроизводных фенола и анилина [3–7]. Присутствие в воде постоянных химических соединений препятствует проникновению солнечного света и в конечном итоге замедляет фотосинтез растений, что может повлиять на развитие водной жизни [8].

Многие физико-химические и биологические методы, включая коагуляцию и флокуляцию, мембранные процессы и окислительное озонирование, уже применяются для удаления красителей из сточных вод [9–13], но имеют ряд ограничений: высокое потребление энергии, высокие затраты, проблемы удаления, стабильность и высокая растворимость красителей в воде [14]. В связи с этим

метод сорбционной очистки от загрязнителей становится наиболее предпочтительным как простой, быстрый, экономически эффективный и многократно повторяющийся процесс [15]. Было использовано огромное количество сорбентов, таких как активированный уголь [16], торф [17], хитин [18], кремнезем [19], летучая зола и другие, но эффективность сорбции этими материалами невелика и их использование ограничено [20]. Для устранения этой проблемы в последнее время стали использовать новые, многоразовые и эффективные наноструктурированные сорбенты для удаления органических красителей из сточных вод.

Макроциклические соединения (каликсарены) – объекты супрамолекулярной химии, широко использующиеся в химии *гость–хозяин* в качестве строительных блоков для распознавания молекул [21–29]. Иммобилизация тиакаликс[4]арена на поверхности минеральных оксидов допускает повторное использование сорбента [30, 31]. Подобные соединения обладают химической, физической и тер-

мической стабильностью в различных экспериментальных условиях. Материалы на основе диоксида кремния благодаря силианольным группам проявляют слабокислотные свойства и очень реакционноспособны. При модификации поверхности производными каликсарена диоксид кремния может взаимодействовать с различными органическими субстратами [32, 33]. Ранее нами были изучены сорбционные свойства материала на основе частиц диоксида кремния и *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащего на нижнем ободе один кремнийорганический фрагмент, выполняющий якорную функцию ( $\gamma$ -уреидопропилтриэтоксисилильная группа), которая позволяет связать макроцикл с подложкой, и три бензильных фрагмента, придающих синтезированным частицам гидрофобный характер. Это производное *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена адсорбирует преимущественно нитропроизводные анилина (2-нитроанилин и 2,4-динитроанилин) и 2,4-динитрофенол [21].

Нами синтезированы гибридные органо-неорганические материалы на основе диоксида кремния и *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена с четырьмя якорными фрагментами пропилтриэтоксисилана, а также исследованы их сорбционные свойства по отношению к ряду нитропроизводных фенола и анилина.

В основе иммобилизации производных каликсарена на поверхности наночастиц диоксида кремния лежит блочный синтез: функционализация силианольных групп на поверхности диоксида кремния триаллоксисилиловыми производными *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена. Ранее было отмечено, что производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, функционализированные триметоксисилиловыми фрагментами, при поверхностной модификации наночастиц диоксида кремния в условиях активной среды образуют продукты олигоконденсации с образованием силасесквиоксановых структур [22]. В связи с этим мы синтезировали макроциклы, связанные с менее реакционноспособными триэтоксисилильными группами.

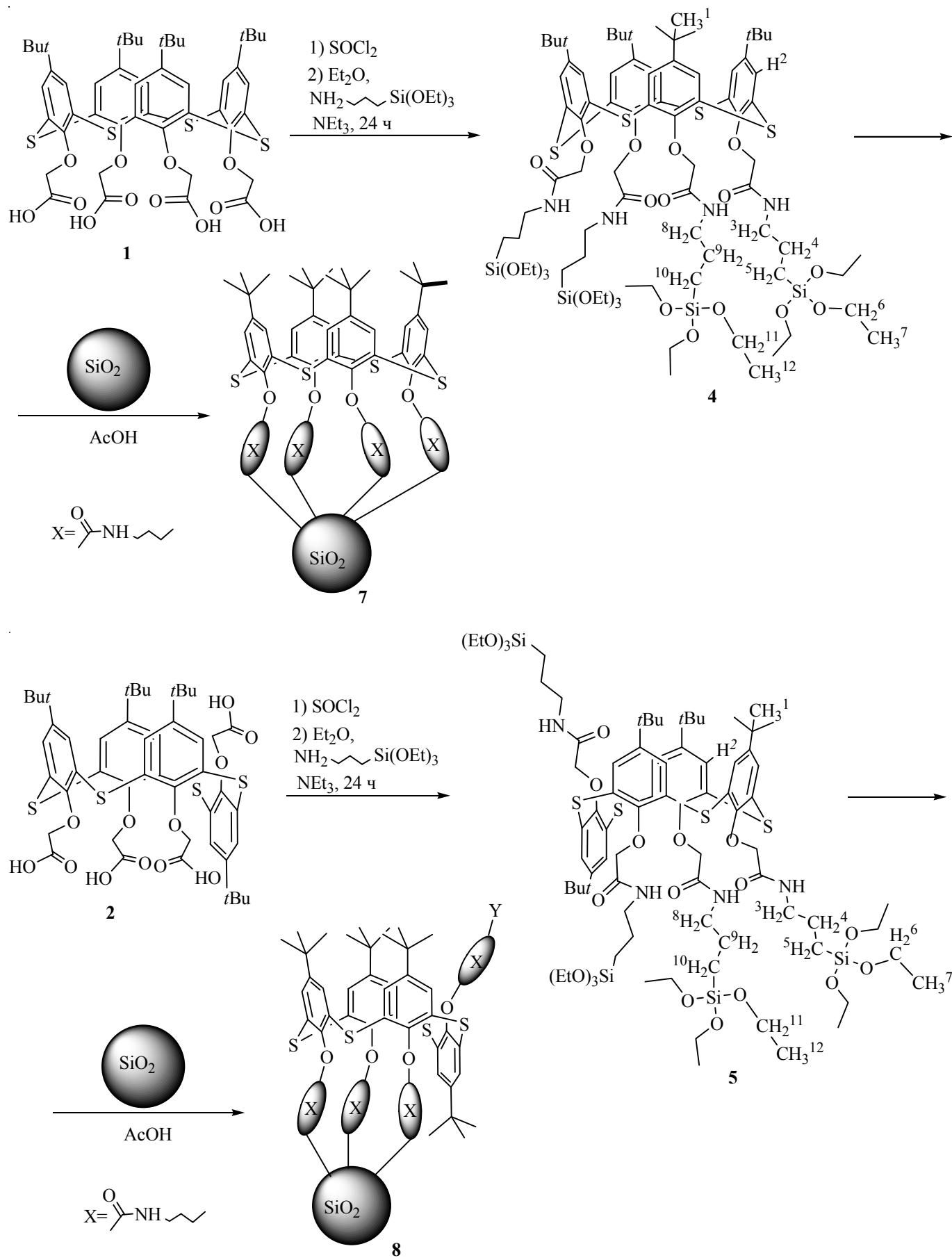
Первоначально был проведен двухстадийный синтез *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов, замещенных по нижнему ободу четырьмя 2-оксо-2-[3-(триэтоксисилил)пропиламино]этоксигруппами. На первой стадии три изомерные кислоты 1–3 были превращены в соответствующие хлорангидриды кипячением в  $\text{SOCl}_2$ . На второй стадии 3-(триэтоксисилил)пропан-1-амин ацилировали хлорангидридами тетракарбоновых кислот 1–3 в диэтиловом эфире и с выходами 51–92% получили замещенные по нижнему ободу четырьмя 2-оксо-2-[3-(триэто-

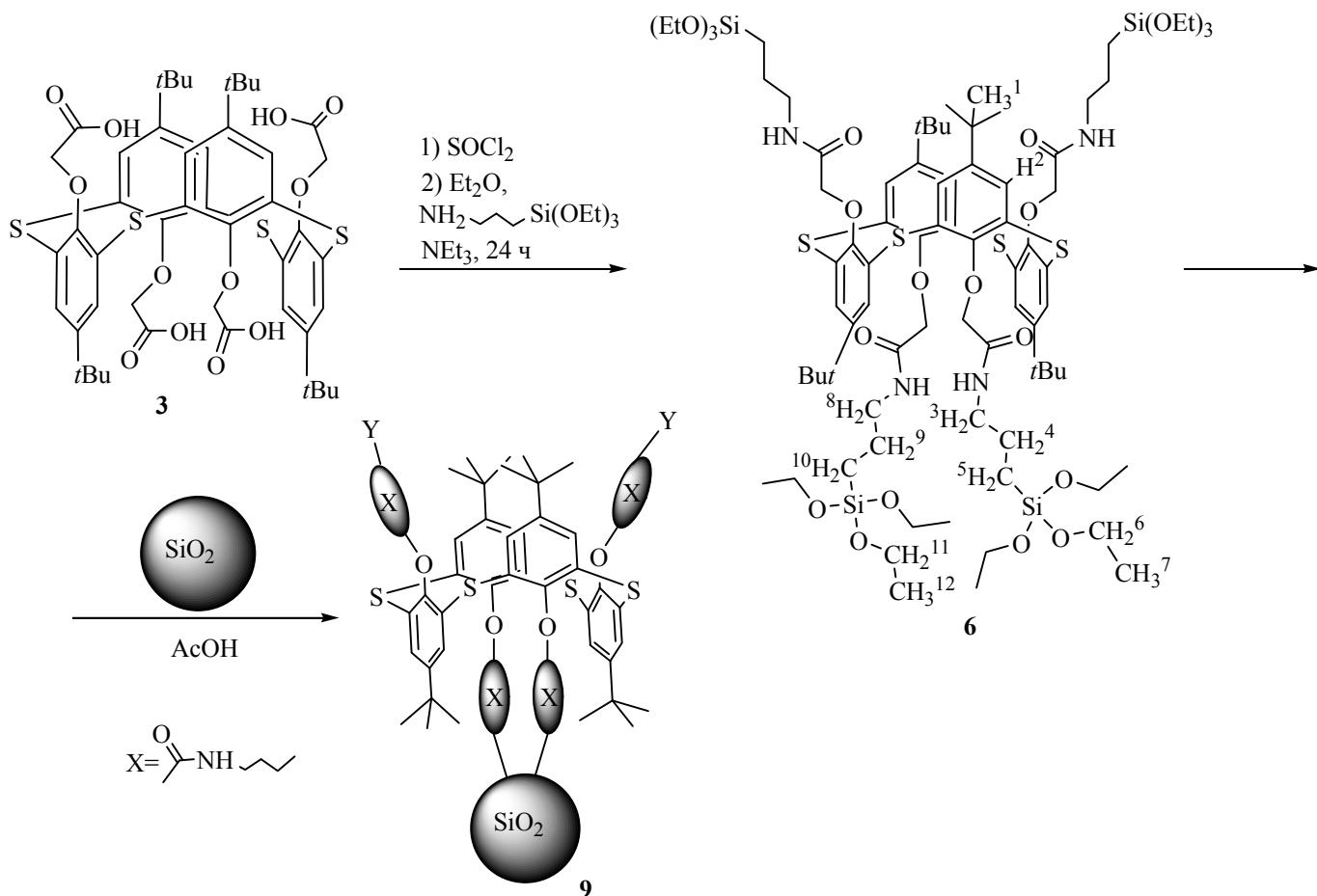
ксилил)пропиламино]этоксигруппами *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арены 4–6 в конфигурациях *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат* соответственно.

Структура и состав тетразамещенных по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов 4–6 были подтверждены комплексом физических методов: ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопией, масс-спектрометрией и элементным анализом. Конфигурация макроциклического кольца полученных соединений установлена с помощью одномерной ЯМР  $^1\text{H}$  и двумерной ЯМР NOESY  $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$  спектроскопии.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  тетразамещенного *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена с триэтоксисилильными фрагментами на нижнем ободе в конфигурациях *конус* (соединение 4) и *1,3-альтернат* (соединение 6) сигналы *трет*-бутильных групп наблюдаются в виде синглетов при 1.10 и 1.21 м. д. соответственно. Сигналы протонов оксиметиленовых групп проявляются в виде синглетов при 4.82 (4) и 4.04 м. д. (6), протонов ароматических колец – в виде синглетов при 7.32 (4) и 7.54 м. д. (6). Протоны метиленовых групп, связанных с атомом азота в амидных фрагментах, проявляются в виде мультиплета в области 3.33–3.38 м. д. (4) или в виде дублета триплетов при 3.27 м. д.,  $^2J_{\text{HH}}$  14.5,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5 Гц (6), а протоны метиленовых групп при атоме кремния – в виде системы AA'XX' в области сильного поля при 0.62–0.67 (4) и 0.61–0.65 м. д. (6). Протоны метильных групп этоксильных фрагментов регистрируются в виде триплетов при 1.20 (4) и 1.21 м. д. (6), а метиленовых – в виде квартетов при 3.79 (4) и 3.81 м. д. (6), амидные протоны проявляются в виде уширенного синглета при 7.91 м. д. (4) и триплета при 7.89 м. д. (6).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения 5 (*частичный конус*) сигналы *трет*-бутильных групп наблюдаются в виде трех синглетов (1:1:2) при 1.33, 1.30 и 1.04 м. д., протоны оксиметиленовых групп проявляются двумя синглетами при 4.96 и 4.42 м. д. и дублетом системы AB при 4.84 и 4.38 м. д. с  $^2J_{\text{HH}}$  14.7 Гц, протоны ароматических колец – двумя синглетами при 7.61 и 7.80 м. д. и дублетом системы AB при 7.04 и 7.47 м. д.,  $^4J_{\text{HH}}$  2.4 Гц. Метиленовые группы, связанные с атомом азота в амидных фрагментах, проявляются в виде мультиплетов в области 3.10–3.52 м. д., а аналогичные группы при атоме кремния – в виде мультиплетов при 0.37–0.42 и 0.66–0.72 м. д. Сигналы метильных групп этоксильных фрагментов регистрируются в виде мультиплетов в области 1.17–1.21 м. д., метиленовых протонов – в виде мультиплетов при 3.73–3.83 м. д., и амидных протонов – в виде триплетов при 7.31, 7.94 и 8.66 м. д.





Успешный синтез макроциклов 4–6 позволил перейти к следующему этапу, а именно, к синтезу гибридных частиц путем функционализации поверхности наночастиц диоксида кремния синтезированными макроциклами. Модификацию поверхности нанопорошка диоксида кремния с диаметром частиц 12 нм проводили в активной среде, в качестве которой выступала уксусная кислота. Экспериментально было обнаружено, что функционализация поверхности наночастиц диоксида кремния в уксусной кислоте проходит за 3 ч, в то время как поликонденсация в тех же условиях – за 24 ч, что было зафиксировано по изменению мутности раствора макроциклов 4–6 в уксусной кислоте в отсутствие наночастиц диоксида кремния и образованию геля. Для всех соединений 4–6 были получены монодисперсные коллоидные системы 7–9 соответственно.

Модификацию диоксида кремния производным тиакаликсарена подтверждали с помощью методов динамического светорассеяния, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и методом совмещенной термогравиметрии с масс-спектрометрическим детектированием и дифференциальной

сканирующей калориметрии и ИК спектроскопии.

Методом динамического светорассеяния был установлен гидродинамический диаметр частиц. В случае частиц диоксида кремния 7, модифицированного макроциклом 4 в конфигурации *конус*, у которого заместители расположены с одной стороны макроциклической платформы, происходит образование наноразмерных коллоидных частиц с индексом полидисперсности 0.10 и гидродинамическим диаметром частиц 157 нм.

При модификации диоксида кремния производными тиакаликс[4]арена в конфигурациях *частичный конус* 5 и *1,3-альтернат* 6, у которых функциональные группы находятся с обеих сторон макроцикла, образуются монодисперсные системы 8 и 9 с индексами полидисперсности 0.20 и 0.10 и гидродинамическими диаметрами частиц 169 и 225 нм соответственно. Установленный методом просвечивающей электронной микроскопии размер индивидуальных органосиликатных частиц в составе ассоциатов, зафиксированных методом динамического светорассеяния, составил 16 (*конус*), 15 (*частичный конус*) и 13 нм (*1,3-альтернат*). По данным сканирующей электронной микроскопии, в результате

модификации поверхности нанопорошка диоксида кремния *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренами **4–6** сферическая форма наноразмерных частиц сохраняется.

Методом совмещенной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии с массспектрометрическим детектированием (ТГ–ДСК–МС) была установлена температурная зависимость скорости потери массы силикатных наночастиц. Потеря массы составляла 3–6%, что подтверждает модификацию нанопорошка диоксида кремния соответствующим тиакаликсареном.

При изучении сорбции низкомолекулярных ароматических соединений на силикатном сорбенте в качестве сорбатов были выбраны наиболее распространенные загрязнители сточных вод предприятий ряда отраслей промышленности: 2,4,6-тринитрофенол, 2,4-динитрофенол, 2,4-динитроанилин, 2-нитроанилин, 3-нитроанилин, 4-нитроанилин.

Сорбционные свойства гибридных частиц диоксида кремния **10**, модифицированного производным тиакаликс[4]арена в конфигурации *1,3-альтернат*, содержащим в своем составе три бензильных фрагмента и один кремнийорганический, выполняющий при модификации якорную функцию, были изучены в работе [21]. Сорбент **10** адсорбирует преимущественно нитропроизводные анилина (2-нитроанилин и 2,4-динитроанилин) и 2,4-динитрофенол, связывая близкие по природе молекулы-гости преимущественно за счет  $\pi$ - $\pi$ -стекинга.

Для новых гибридных частиц тиакаликс[4]арен– $\text{SiO}_2$  **7–9** по аналогичной методике была исследована адсорбционная способность по отношению к ряду нитропроизводных анилина и фенола (2,4,6-тринитрофенол, 2,4-динитрофенол, 2-нитроанилин,

3-нитроанилин, 4-нитроанилин, 2,4-динитроанилин), для чего навеску частиц адсорбента перемешивали 24 ч с водным раствором адсорбата при комнатной температуре. Этого времени было достаточно для полного насыщения частиц сорбатом (спектрофотометрический контроль до постоянства оптической плотности). В таблице представлены значения эффективности извлечения каждого ароматического соединения-гостя. Для трех типов сорбентов **7–9** наблюдается селективность связывания по отношению к производным фенола и анилина. Эффективность извлечения  $R$ , % для сорбентов **8** и **9**: 2,4,6-тринитрофенола – 21 и 20%, 2,4-динитрофенола – 12 и 28%, 4-нитроанилина – 10 и 10%. Сорбент **7** выбранные соединения не адсорбирует, по-видимому, из-за расположения заместителей по одну сторону макроциклической платформы, что не позволяет участвовать амидным группам в связывании нитрофенолов. Напротив, в связывании сорбентами **8** и **9** исследованных соединений участвуют амидные группы, выступающие в качестве акцепторов протонов.

Адсорбенты **7–9** на основе диоксида кремния, функционализированного тетразамещенными производными *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена с четырьмя кремнийорганическими фрагментами, не обладают достаточной гидрофобностью для сорбции ароматических нитрофенолов и анилинов по сравнению с адсорбентом **10**, модифицированным *n*-трет-бутилтиакаликсареном с одним кремнийорганическим и тремя бензильными фрагментами.

Таким образом, получены и охарактеризованы три стереоизомера (конус, частичный конус, *1,3-альтернат*) тетразамещенного по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащего четы-

Адсорбционная способность гибридных частиц (адсорбентов) **7–9** и **10** [21]  
по отношению к ряду ароматических нитросоединений<sup>a</sup>

Адсорбент	2,4,6-Тринитрофенол ( $\lambda$ 370 нм)	2,4-Динитрофенол ( $\lambda$ 375 нм)	2,4-Динитроанилин ( $\lambda$ 413 нм)	2-Нитроанилин ( $\lambda$ 292 нм)	3-Нитроанилин ( $\lambda$ 293 нм)	4-Нитроанилин ( $\lambda$ 281 нм)
<b>10</b>	– <sup>b</sup>	35	30	17	–	–
<b>7</b>	–	–	–	–	–	–
<b>8</b>	21	12	–	–	–	10
<b>9</b>	20	28	–	–	–	10

**Примечания.** а) Для каждого соединения указана аналитическая длина волны, цифры в таблице показывают эффективность его извлечения,  $R$ , %. б) «–» – адсорбция на частицах отсутствует.

ре якорных фрагмента пропилтриэтиоксисилана. Модификацией поверхности нанопорошка диоксида кремния (12 нм) синтезированными макроциклами, содержащими менее реакционноспособные триэтиоксисилильные группы получены гибридные оргоно-неорганические наночастицы тиакаликс[4]арен– $\text{SiO}_2$ . Показана селективность извлечения синтезированными наноструктурированными адсорбентами из водных растворов ароматических нитропроизводных: гибридные частицы тиакаликс[4]арен– $\text{SiO}_2$  в конфигурациях *частичный конус* и *1,3-альтернат* демонстрируют аффинность к нитропроизводным фенола.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записывали в  $\text{CDCl}_3$  на спектрометре Bruker Avance-400 на рабочих частотах 400 и 100 МГц соответственно. Элементный анализ кристаллических образцов выполнен на приборе Perkin Elmer 2400 Series II. ИК спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Spectrum 400 (Perkin Elmer). Масс-спектры ионизации электрораспылением (ESI) получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Германия). Температуру плавления определяли на нагревательном столике Boëtius. Чистоту веществ и протекание реакций контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинах Silica G, 200 мкм, UV 254.

Деионизированную воду 1-ой степени очистки с сопротивлением  $>18.0 \text{ МОм}\cdot\text{см}$  при  $25^\circ\text{C}$  получали из дистиллированной воды на системе Millipore-Q.

Размеры частиц в растворе определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе размеров наночастиц Zetasizer Nano ZS (Malvern), оснащенном He–Ne лазером (4 мВ,  $\lambda$  633 нм), угол детектирования рассеянного света  $173^\circ$  с автоматическим определением позиции измерения внутри кювет. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрометре Shimadzu UV-3600, толщина пропускающего слоя 1 см. Исследуемые образцы диспергировали ультразвуком на приборе Sonics Vibracell VCX 500 с применением ступенчатого микротипа (диаметр 3 мм), погружаемого в смесь растворителя и нерастворенного в нем вещества. Анализ методом совмещенной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ–ДСК) проводили на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (Netzsch). Анализ проводили в платиновых тиглях объемом 40 мкл с крышкой, имеющей отверстие диаметром 0.5 мм, при постоянных скоростях нагрева (10 и 4 град/мин) в динамической

атмосфере аргона, скорость потока 20 мл/мин, при атмосферном давлении. Для анализа использовали образцы массой 10–20 мг. Диапазон нагрева 303–1173 К. Эксперименты по трансмиссионной электронной микроскопии проводили на микроскопе JEOL JEM 100CX II после упаривания растворов в хлороформе ( $c = 10^{-4}$  г/мл) на никелевой сетке (150 Меш, покрытой формваром) в течение 1 ч.

**5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил-25,26,27,28-тетракис{2-оксо-2-[3-(триэтиоксисилил)пропиламино]этокси}-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арены 4–6 (общая методика).** Смесь 0.20 г ( $2.10 \times 10^{-3}$  моль) соответствующего стереоизомера **1–3** (5,11,17,23-тетра-*трет*-бутил-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен-25,26,27,28-тетраил)тетра(оксиуксусной кислоты) и 5 мл (0.042 моль) хлористого тионила кипятили 2 ч. Избыток тионилхлорида отгоняли, остаток сушили 2 ч при пониженном давлении, используя трубку, наполненную NaOH. Затем добавляли раствор 0.20 мл ( $8.61 \times 10^{-4}$  моль) 3-(триэтиоксисилил)пропан-1-амина и 0.12 мл ( $8.61 \times 10^{-4}$  моль) триэтиламина в диэтиловом эфире. Полученную смесь перемешивали 24 ч при комнатной температуре, образовавшийся осадок удаляли из реакционной смеси центрифугированием. Органический слой упаривали и сушили в вакууме при пониженном давлении.

**5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил-25,26,27,28-тетракис{2-оксо-2-[3-(триэтиоксисилил)пропиламино]этокси}-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен (4, конус).** Выход 0.26 г (70%), коричневый порошок, т. пл.  $220^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $v$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3290, 2969 (N–H), 1650 (C=O), 1165 (C–O–C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.62–0.67 м (8Н,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ), 1.10 с [36Н,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1.19 т (36Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0), 1.64–1.74 м (8Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.33–3.38 м (8Н,  $\text{NHCH}_2$ ), 3.79 к (24Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0), 4.82 с (8Н,  $\text{OCH}_2\text{CO}$ ), 7.32 с (8Н<sub>Ar</sub>), 7.91 т (4Н, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 7.9, 18.6, 28.3, 31.2, 42.2, 58.6, 128.1, 134.8, 135.2, 147.5, 158.0, 168.3. Масс-спектр (ESI),  $m/z$ : 1788.8 [ $M + \text{Na}$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 56.85; Н 7.26; N 3.64; S 7.88.  $\text{C}_{84}\text{H}_{140}\text{N}_4\text{O}_{20}\text{S}_4\text{Si}_4$ . Вычислено, %: С 57.11; Н 7.99; N 3.17; S 7.26.  $M$  1765.3.

**5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил-25,26,27,28-тетракис{2-оксо-2-[3-(триэтиоксисилил)пропиламино]этокси}-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен (5, частичный конус).** Выход 0.34 г (92%), светло-коричневый порошок, т. пл.  $118^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $v$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3290, 2969 (N–H), 1650 (C=O), 1165 (C–O–C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.37–0.42 м (2Н,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.66–0.72 м (6Н,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ), 1.04 с [18Н,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1.17–1.21 м (36Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.30 с [9Н,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1.33 с [9Н,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1.72–1.85 м (8Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.10–

3.15 м (2H,  $\text{NHCH}_2$ ), 3.25–3.34 м (2H,  $\text{NHCH}_2$ ), 3.40–3.52 м (4H,  $\text{NHCH}_2$ ), 3.73–3.83 м (24H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.38 д (2H, AB-система,  $\text{OCH}_2\text{CO}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  14.7), 4.42 с (2H,  $\text{OCH}_2\text{CO}$ ), 4.84 д (2H, AB-система,  $\text{OCH}_2\text{CO}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$  14.7), 4.96 с (2H,  $\text{OCH}_2\text{CO}$ ), 7.04 д (2H<sub>Ar</sub>, AB-система,  $^4J_{\text{HH}}$  2.4), 7.31 т (1H, NH,  $^3J_{\text{HH}}$  5.8), 7.47 д (2H<sub>Ar</sub>, AB-система,  $^4J_{\text{HH}}$  2.4), 7.61 с (2H<sub>Ar</sub>), 7.80 с (2H<sub>Ar</sub>), 7.94 т (2H, NH,  $^3J_{\text{HH}}$  5.9), 8.66 т (1H, NH,  $^3J_{\text{HH}}$  5.7). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 7.84, 8.16, 8.39, 18.5, 23.1, 23.3, 23.6, 31.2, 31.3, 31.4, 34.3, 34.4, 34.5, 41.9, 42.2, 42.3, 58.5, 58.6, 69.8, 74.3, 74.7, 125.8, 125.9, 127.4, 127.7, 133.5, 135.2, 135.3, 136.8, 146.5, 146.8, 147.6, 155.6, 158.4, 159.7, 168.0, 168.4, 168.7. Масс-спектр (ESI),  $m/z$ : 1788.8 [ $M + \text{Na}^+$ ]. Найдено, %: C 56.92; H 7.73; N 3.17; S 7.26.  $\text{C}_{84}\text{H}_{140}\text{N}_4\text{O}_{20}\text{S}_4\text{Si}_4$ . Вычислено, %: C 57.11; H 7.99; N 3.17; S 7.26.  $M$  1765.3.

**5,11,17,23-Тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетракис{2-оксо-2-[3-(триэтилоксисилил)пропиламино]этокси}-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен (6, 1,3-альтернат).** Выход 0.24 г (63.5%), светло-желтый порошок, т. пл. 125°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3210, 2962 (N–H), 1673 (C=O), 1244 (C–O–C), 799 (Si–O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.60–0.66 м (8H,  $\text{H}_2\text{Si}$ ), 1.21 с [36H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1.21 т (36H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0), 1.66–1.77 м (8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.35 д. т (8H,  $\text{NHCH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  14.5, 6.5), 3.81 к (24H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0), 4.04 с (8H,  $\text{OCH}_2\text{CO}$ ), 7.54 с (8H<sub>Ar</sub>), 7.90 т (4H, NH,  $^3J_{\text{HH}}$  5.6). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 8.4, 18.5, 23.3, 31.3, 34.4, 42.4, 58.6, 71.6, 127.3, 133.8, 147.5, 157.2, 168.2. Масс-спектр (ESI),  $m/z$ : 1788.8 [ $M + \text{Na}^+$ ]. Найдено, %: C 56.87; H 7.52; N 3.58; S 7.61.  $\text{C}_{84}\text{H}_{140}\text{N}_4\text{O}_{20}\text{S}_4\text{Si}_4$ . Вычислено, %: C 57.11; H 7.99; N 3.17; S 7.26.  $M$  1765.3.

**Модификация поверхности частиц диоксида кремния 2-оксо-2-[3-(триалкоксисилил)пропиламино]этоксипроизводными *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена 4–6 (общая методика).** 0.04 г тиакаликсарена 4–6 диспергировали ультразвуком в 5 мл ледяной уксусной кислоты, затем добавляли 0.4 г нанопорошка диоксида кремния [Sigma-Aldrich, 12 нм, площадь поверхности 175–225 м<sup>2</sup>/г (BET)], суспендированного в 15 мл ледяной уксусной кислоты. Коллоидную суспензию диспергировали в ультразвуковой ванне 1 ч, промывали метанолом (3×30 мл). Метанол отделяли центрифугированием. Полученный влажный порошок диспергировали в 5 мл метанола при ультразвуковой обработке.

**Частицы диоксида кремния, модифицированные 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетракис{2-оксо-2-[3-(триэтилоксисилил)пропиламино]этокси}-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]ареном 4 (7).**

ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3726 (N–H), 1738 (амид I), 1087, 808, 466 (Si–O–Si). Найдено, %: C 3.44; H 0.48; N 1.40; S 0.57; Si 44.38 (для частиц, содержащих 3.74% тиакаликсарена 4, согласно данным ТГ–ДСК–МС).  $\text{C}_{72}\text{H}_{116}\text{N}_4\text{O}_{20}\text{S}_4\text{Si}_4$ . Вычислено, %: C 52.15; H 7.05; N 3.38; O 21.22; S 7.73; Si 8.47.

**Частицы диоксида кремния, модифицированные 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетракис{2-оксо-2-[3-(триэтилоксисилил)пропиламино]этокси}-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]ареном 5 (8).** ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3745 (N–H), 1625 (амид I), 1085, 810 (Si–O–Si). Найдено, %: C 3.88; H 2.13; N 1.90; S 0.57; Si 57.38 (для частиц, содержащих 5.46% тиакаликсарена 5, согласно данным ТГ–ДСК–МС).  $\text{C}_{72}\text{H}_{116}\text{N}_4\text{O}_{20}\text{S}_4\text{Si}_4$ . Вычислено, %: C 52.15; H 7.05; N 3.38; O 21.22; S 7.73; Si 8.47.

**Частицы диоксида кремния, модифицированные 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетракис{2-оксо-2-[3-(триэтилоксисилил)пропиламино]этокси}-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]ареном 6 (9).** ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3521 (N–H), 1651 (амид I), 1087, 808, 466 (Si–O–Si). Найдено, %: C 4.44; H 1.48; N 2.40; S 1.57; Si 45.38 (для частиц, содержащих 6.04% тиакаликсарена 6, согласно данным ТГ–ДСК–МС).  $\text{C}_{72}\text{H}_{116}\text{N}_4\text{O}_{20}\text{S}_4\text{Si}_4$ . Вычислено, %: C 52.15; H 7.05; N 3.38; O 21.22; S 7.73; Si 8.47.

**Адсорбция нитропроизводных анилина и фенола.** Соотношение (по массе) адсорбента и сорбата 1:1. Навеску образца сорбента (конус 0.0095 г, частичный конус 0.0065 г, 1,3-альтернат 0.007 г) перемешивали с 5 мл адсорбата ( $c = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л в воде) 24 ч при комнатной температуре, водный раствор над слоем сорбента фильтровали через нейлоновый фильтр (0.45 мкм). Остаточную концентрацию растворенного вещества в фильтрате измеряли спектрофотометрическим методом на максимуме поглощения при характеристической для каждого ароматического вещества длине волн (см. таблицу).

Время выхода на полную насыщенность сорбента определяли, исследуя кинетику адсорбции, при перемешивании систем сорбат–адсорбент при 25±2°C. Образцы растворов отбирали через 30 мин, 1, 2, 3, 4, 24 ч, фильтровали через фильтр с размером пор 0.45 мкм. Записывали электронные спектры поглощения водных растворов. Через 24 ч оптическая плотность раствора не изменялась, что соответствовало максимальному насыщению сорбента.

Эффективность извлечения адсорбата из раствора ( $R$ , %) рассчитывали по уравнению (1). Так как, согласно закону Бугера–Ламберта–Бера,  $A \sim c$ , мож-

но записать уравнение (2).

$$R = \frac{(c_0 - c_a)}{c_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$R = \frac{(A_0 - A_a)}{A_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

Здесь  $c_0$  и  $c_a$  (мг/л) – начальная и остаточная концентрации адсорбата,  $A_0$  и  $A_a$  – оптические плотности раствора до и после сорбции. Каждый эксперимент проводили три раза и получали средние значения экспериментальных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-02877).

## Список литературы

1. Olukanni O.D., Osuntoki A.A., Gbenle G.O. // Afr. J. Biotechnol. 2006. Vol. 5. P. 1980.
2. Kalyani D.C., Telke A.A., Dhanve R.S., Jadhav J.P. // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 163. P. 735. doi 10.1016/j.jhazmat.2008.07.020.
3. Chung K.T. // Environ. Carcinogen. Ecotoxicol. Rev. 2000. Vol. 18. P. 51. doi 10.1080/10590500009373515.
4. Medvedev Z.A., Crowne H.M., Mech M.N. // Ageing. Dev. 1988. Vol. 46. P. 159. doi 10.1016/0047-6374(88)90123-6.
5. Platzek T., Gi U.S., Lang C., Baltes W. // Human & Exp. Toxicol. 1999. Vol. 18. P. 552.
6. Golka K., Kopps S., Myslak Z.W. // Toxicol. Lett. 2004. Vol. 151. P. 203. doi 10.1016/j.toxlet.2003.11.016.
7. Mirkhani V., Tangestaninejad S., Moghadam M., Habibi M.H., Rostami-Vartooni A. // J. Iran Chem. Soc. 2009. Vol. 6. P. 578.
8. Asamudo N.U., Daba A.S., Ezeronye O.U. // Afr. J. Biotechnol. 2005. Vol. 4. P. 1548. doi 10.4314/ajfand.v4i13.71767.
9. Harrelkas F., Azizi A., Yaacoubi A., Benhammou A., Pons M.N. // Desalination. 2009. Vol. 235. P. 330. doi 10.1016/j.desal.2008.02.012.
10. Santos V.P., Pereira M.F.R., Faria P.C.C., Orfa J.J.M. // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 162. P. 736. doi 10.1016/j.jhazmat.2008.05.090.
11. Couto S.R. // Biotech. Adv. 2009. Vol. 27. P. 227. doi 10.1016/j.biotechadv.2008.12.001.
12. Maasa R., Chaudhar S. // Process Biochem. 2005. Vol. 40. P. 699.
13. Abu Ghalywa N.M., Abdel-Latif M.S. // J. Iran. Chem. Soc. 2005. Vol. 2. P. 238. doi 10.1007/BF03245928.
14. Özcar M., Sengil I.A. // J. Hazard. Mater. 2003. Vol. 98. P. 211. doi 10.1016/S0304-3894(02)00358-8.
15. Yener J., Kopac T., Dogu G., Dogu T. // Chemi. Eng. J. 2008. Vol. 144. P. 400. doi 10.1016/j.cej.2008.02.009.
16. Grabowska E.L., Gryglewicz G. // Dyes Pigments 2007. Vol. 74. P. 34. doi 10.1016/j.dyepig.2006.01.027.
17. Epulveda L., Fernandez K., Contreras E., Palma C. // Environ. Technol. 2004. Vol. 25. P. 987. doi 10.1080/0959332508618390.
18. Akkaya G., Uzun I., Güzel F. // Dyes Pigments 2007. Vol. 73. P. 168. doi 10.1080/0959332508618390.
19. Krysztafkiewicz A., Binkowski S., Jesionowski T. // Appl. Surface Sci. 2002. Vol. 199. P. 31. doi 10.1016/S0169-4332(02)00248-9.
20. Capur H. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. Т. 56. № 3. С. 566; Sarier N. // Russ. Chem. Bull. 2007. Vol. 56. P. 566. doi 10.1007/s11172-007-0095-z.
21. Якимова Л.С., Зиатдинова Р.В., Евтугин В.Г., Ризванов И.Х., Стойков И.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. Т. 4. С. 1053; Yakimova L.S., Ziatdinova R.V., Evtugyn V.G., Rizvanov I.Kh., Stoikov I.I. // Russ. Chem. Bull. 2016. Vol. 4. P. 1053. doi 10.1007/s11172-016-1412-1.
22. Gorbachuk V.V., Yakimova L.S., Vavilova A.A., Ziatdinova R.V., Rizvanov I.Kh., Trifonov A.A., Samohina A.I., Evtugyn V.G., Stoikov I.I. // Silicon. 2014. Vol. 6. P. 215. doi 10.1007/s12633-014-9179-1.
23. Горбачук В.В., Зиатдинова Р.В., Стойков И.И. // Бутлеровск. сообщ. 2014. Т. 39. Вып. 10. С. 23.
24. Якимова Л.С., Зиатдинова Р.В., Горбачук В.В., Вавилова А.А., Стойков И.И. // Бутлеровск. сообщ. 2013. Т. 36. 12. С. 75.
25. Горбачук В.В., Якимова Л.С., Вавилова А.А., Зиатдинова Р.В., Ризванов И.Х., Стойков И.И. // Бутлеровск. сообщ. 2012. Т. 29. Вып. 2. С. 15.
26. Горбачук В.В., Якимова Л.С., Вавилова А.А., Зиатдинова Р.В., Ризванов И.Х., Стойков И.И. // Бутлеровск. сообщ. 2012. Т. 32. Вып. 12. С. 8.
27. Mostovaya O.A., Padnya P.L., Vavilova A.A., Shurpik D.N., Evtugyn V.G., Osin Yu.N., Stoikov I.I. // Macroheterocycles. 2017. Vol. 10. N 2. P. 154. doi 10.6060/mhc161293s.
28. Gorbachuk V.V., Mostovaya O.A., Evtugyn V.G., Osin Y.N., Rizvanov I.Kh., Gerasimov A.V., Stoikov I.I. // Macroheterocycles. 2017. Vol. 10. N 2. P. 174. doi 10.6060/mhc170513s.
29. Yakimova L.S., Shurpik D.N., Makhmutova A.R., Stoikov I.I. // Macroheterocycles. 2017. Vol. 10. N 2. P. 226. doi 10.6060/mhc170511s.
30. Gungor O., Memon S., Yilmaz A., Yilmaz M. // J. Hazard. Mater. 2008. Vol. 158. P. 202. doi 10.1016/j.jhazmat.2008.01.060.
31. Yilmaz M., Memon S., Tabakci M., Bartsch R.A., Bregg R.K. // Dyes and Pigments. 2007. Vol. 74. P. 54. doi org/10.1016/j.dyepig.2006.01.011.
32. Khalil K.M.S., Elsamahy A.A., Elanany M.S. // J. Coll. Interface Sci. 2002. Vol. 249. P. 359. doi 10.1006/jcis.2002.8268.
33. Andrzejewska A., Krysztafkiewicz A., Jesionowski T. // Dyes Pigments. Vol. 75. P. 116. doi 10.1016/j.dyepig.2006.05.027.