

УДК 547.562.4+547.631.2+547.26

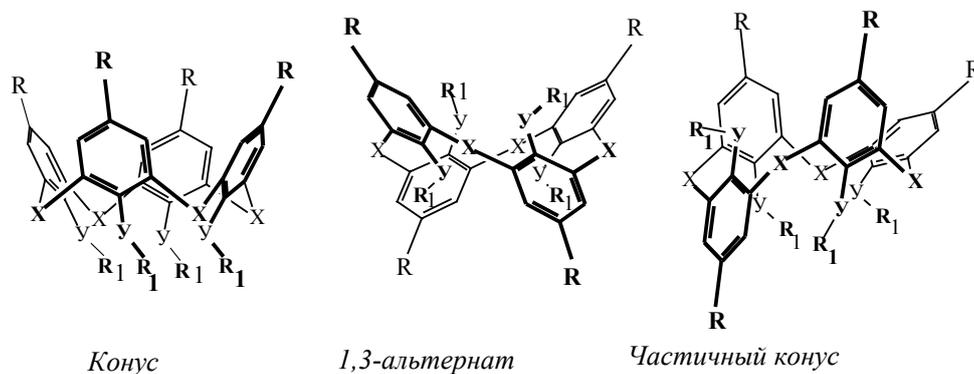
## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕРКАПТОТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ С КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

С.Р. Клешина, С.Е. Соловьева, Е.В. Попова, Ш.К. Латыпов,  
 И.С. Антипин, А.И. Коновалов

### Аннотация

Впервые получены замещенные меркаптотиакаликс[4]арены, содержащие сложноэфирные и амидные группы, исследована их структура методами 1D и 2D ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. Экстракционная способность полученных производных была изучена пикратным методом.

Каликс[4]арены **1** являются доступными предорганизованными макроциклическими структурами, универсальными «строительными блоками» для синтеза новых супрамолекулярных систем [1]. Производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена **2**, в котором атомы серы заменяют метиленовые мостики между ароматическими фрагментами, по своим конформационным, комплексообразующим и ряду других свойств [2, 3] заметно отличаются от соответствующих производных классического каликс[4]арена **1**.



- |  |  |
|--|--|
| <b>1:</b> R= <i>t</i> -Bu, R <sub>1</sub> =H; X=CH <sub>2</sub> ; Y=O ( <i>Конус</i> )   | <b>6:</b> R= <i>t</i> -Bu, R <sub>1</sub> =CH <sub>2</sub> COOEt; X=S; Y=S               |
| <b>2:</b> R= <i>t</i> -Bu, R <sub>1</sub> =H; X=S; Y=O ( <i>Конус</i> )                  | <b>7:</b> R= <i>t</i> -Bu, R <sub>1</sub> =CH <sub>2</sub> CONEt <sub>2</sub> ; X=S; Y=S |
| <b>3:</b> R= <i>t</i> -Bu, R <sub>1</sub> =CH <sub>2</sub> COOEt; X=S; Y=O               | <b>8:</b> R= <i>t</i> -Bu, R <sub>1</sub> =H; X=S; Y=S ( <i>1,3-альт.</i> )              |
| <b>4:</b> R= <i>t</i> -Bu, R <sub>1</sub> =CH <sub>2</sub> CONEt <sub>2</sub> ; X=S; Y=O | <b>9:</b> R= <i>t</i> -Bu, R <sub>1</sub> =C(S)NMe <sub>2</sub> ; X=S; Y=O               |
| <b>5:</b> R= <i>t</i> -Bu, R <sub>1</sub> =CH <sub>2</sub> COPh; X=S; Y=O                | <b>10:</b> R= <i>t</i> -Bu, R <sub>1</sub> =C(O)NMe <sub>2</sub> ; X=S; Y=S              |

Наличие в каликсаренах активных реакционных центров позволяет осуществлять модификации верхнего и нижнего ободов для создания предорганизованных структур. Дополнительные возможности для их конструирования обусловлены существованием нескольких стереоизмерных форм каликс[4]ареновой платформы: *конус*, *частичный конус*, *1,3-* и *1,2-альтернат*.

Благодаря этим особенностям каликсарены находят все более широкое применение в различных областях супрамолекулярной химии [4–6]. Ранее были синтезированы тетраэфиры **3** [7–9], тетраамиды **4** [10–12] и фенилкарбонильные производные **5** [10, 13] *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена **2** в различных конформациях, и было показано, что на эффективность и селективность экстракции оказывает влияние как пространственное строение (конформации макроциклов), так и природа заместителей на нижнем ободе.

В каликсаренах **1** и **2** гидроксильные группы на нижнем ободе могут рассматриваться как «жесткие» центры связывания, а фенильные группы в этих молекулах – как «мягкие» центры. Замена «жестких» гидроксильных групп в молекуле ТСА **2** на «мягкие» меркаптогруппы представляет большой интерес в связи с новыми возможностями координации, обусловленные появлением дополнительных четырех атомов серы и возможностями дальнейшей функционализации по меркаптогруппе.

В связи с этим в настоящей работе были синтезированы на основе тетрамеркаптотиакаликс[4]арена новые производные **6** и **7** в различных конформациях.

Прямое взаимодействие *трет*-бутилтиофенола с элементарной серой не приводит к образованию тетрамеркаптотиакаликс[4]арена **2** [14]. Успешно реализованная стратегия получения **8** была основана на трехстадийном замещении фенольного гидроксила в тиакаликс[4]арене [14]. Реакция ТСА **2** с диметилтиокарбамоилхлоридом в ацетоне в присутствии карбоната калия приводит к образованию тетра-(О)тиакарбаматов **9** в виде смеси двух стереоизомеров *1,2-* и *1,3-альтернат* с выходом 80% [15], в виде индивидуальных стереоизомеров эти соединения выделены не были. В условиях перегруппировки Ньюмана – Кварта образуется смесь стереоизомеров *1,2-* и *1,3-альтернат* тетра-(S)тиакарбаматов **10** с количественным выходом. Обработка **10** гидразингидратом при 100°C дает **8**. Следует отметить, что, в отличие от исходного соединения **2**, которое в кристаллической фазе находится в конформации *конус* [4], соединение **8** находится в конформации *1,3-альтернат* [14, 15].

При получении соединения **8** был использован метод, описанный в [14]. Реакция взаимодействия тиакаликс[4]арена **2** с диметилтиокарбамоилхлоридом в присутствии карбоната калия при соотношении реагентов 1 : 8 : 6 в ацетоне в течение семи дней дает смесь ди-, три- и тетразамещенных продуктов в соотношении 1 : 1 : 0.5 соответственно (по данным MALDI TOF масс-спектрометрии). Изменение соотношения реагентов 1 : 14 : 6 привело к образованию тетразамещенного продукта **9** в конформации *1,3-альтернат*, который был выделен из реакционной смеси с выходом 79%. Структура полученного стереоизомера **9** была охарактеризована различными физическими методами. Таким образом, реализованная в настоящей работе методика позволяет выделять промежуточные продукты **9** и **10**, представляющие самостоятельный интерес, не в виде смесей стереоизомеров, а индивидуальные соединения в конформации

*1,3-альтернат* с высокими выходами. В ИК-спектре соединения **9** отсутствует полоса поглощения гидроксильных групп тиокаликсарена **2**, появляется полоса при  $1537\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям фрагмента  $\text{C(S)-NMe}_2$ , имеется широкая интенсивная полоса при  $1105\text{ см}^{-1}$ , отвечающая групповым колебаниям фрагмента  $\text{OCSNMe}_2$ .

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **9** наблюдается синглет протонов *трет*-бутильной группы с  $\delta = 1.25$  м.д., два синглета протонов метильных групп с  $\delta = 2.28$  и  $3.41$  м.д. и синглет ароматических протонов с  $\delta = 7.5$  м.д. Такой  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр, обусловленный симметричностью структуры, может соответствовать соединению **9**, находящемуся как в конформации *конус*, так и в конформации *1,3-альтернат*.

Для установления пространственной структуры **9** были использованы спектры ЯМР 2D ROESY. Позитивные кросс-пики между протонами метильных групп тиокарбамоильных фрагментов и ароматическими протонами, а также протонами *трет*-бутильных групп, проявляющиеся при близком их пространственном расположении, могут соответствовать только стереоизомеру *1,3-альтернат*.

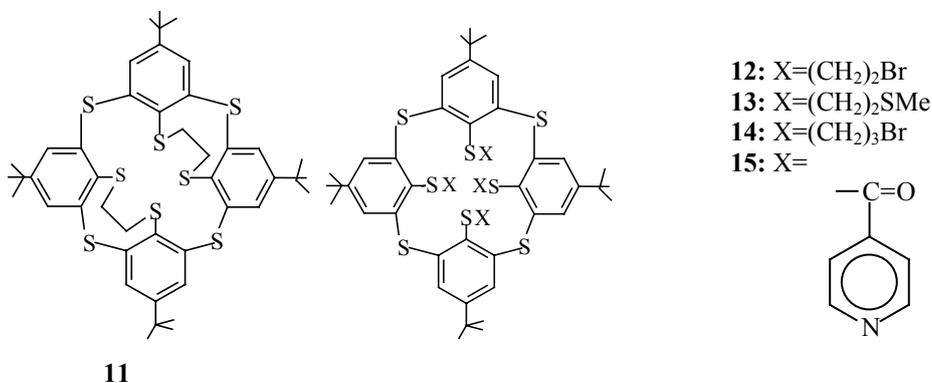
Перегруппировку Ньюмана – Кварта [16] тетра-(О)тиокарбамата **9** осуществляли в вакууме (1–2 мм рт. ст.) при температуре  $310\text{--}330^\circ\text{C}$  в течение 2.5 ч в отсутствие растворителя, в результате чего с количественным выходом было получен тетра-(S)тиокарбамат **10** в виде индивидуального стереоизомера *1,3-альтернат*. Строение соединения **10** было подтверждено данными ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, а также MALDI TOF масс-спектрометрии. В ИК-спектре **10** наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний карбонильной группы при  $1676\text{ см}^{-1}$ , в то время как широкие интенсивные полосы в области  $1537$  и  $1105\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям фрагментов  $\text{C(S)NMe}_2$  и  $\text{OCSNMe}_2$ , исчезают, также наблюдается полоса, отвечающая колебаниям фрагмента  $\text{Ph-S-C}$  в области  $1092\text{ см}^{-1}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **10** отличается от спектра исходного соединения **9**: синглет протонов *трет*-бутильной группы имеет химический сдвиг  $1.32$  м.д.; сигналы двух метильных групп уширены и имеют близкие по значениям химические сдвиги (вследствие большой разницы между величинами температур коалесценции соединений **9** и **10**, близости последней к температуре эксперимента в случае соединения **10**).

Синглет ароматических протонов наблюдается при  $\delta = 7.72$  м.д. Пространственная структура полученного нами S-фенилдиметилтиокарбамата **10** была также исследована методом ЯМР 2D ROESY, который показал наличие кросс-пигов, обусловленных взаимодействием метильных групп заместителя с ароматическими протонами и протонами *трет*-бутильных групп, что подтверждает конформацию *1,3-альтернат*.

Удаление диметиламинокарбамоильной группы проводили при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 20 ч в избытке гидразин гидрата в атмосфере аргона, далее при добавлении воды и подкислении реакционной смеси выделяли меркаптокаликсарен **8** с выходом 75%.

Число производных меркаптотиокаликсарена **8**, полученных до настоящего времени, невелико. В частности, при реакции последнего с избытком 1,2-дибромэтана [17] в ацетоне образуется смесь мостикового соединения **11**, выде-

ленного колоночной хроматографией, и тетрабромпроизводного **12** в конформации *1,3-альтернат*, которое удалось выделить лишь в виде тиоэфира **13** после добавления к реакционной смеси тиометилата натрия. В отличие от исходного **8**, продукт **11** имеет конформацию *1,2-альтернат*.



Реакция **8** с 1,3-дибромпропаном в ацетоне проходит без осложнений и приводит к **14** в конформации *1,3-альтернат* (по данным РСА). При взаимодействии **8** с никотиноилхлоридом в триэтиламинe было получено соединение **15** в конформации *конус* (по данным РСА) [18].

В настоящей работе был осуществлен синтез производных меркаптотиакаликсарена **6** и **7**, замещенных по нижнему ободу карбонилсодержащими группами, и исследованы экстракционные свойства полученных соединений пикратным методом.

Мы провели реакции меркаптокаликсарена **8** с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты и N,N-диэтилхлорацетидамом в ацетоне.

При взаимодействии **8** с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты в спектре ПМР продукта реакции наблюдается триплет протонов метильной группы при 1.20 м.д., синглет протонов *трет*-бутильной группы 1.28 м.д., синглет протонов SCH<sub>2</sub>-группы 3.62 м.д., квартет протонов метиленовой группы этильного заместителя 4.1 м.д., сигналы протонов ароматических колец проявляются в виде синглета при 7.75 м.д. Для установления пространственной структуры соединения **6** были проведены ЯМР 2D ROESY исследования, которые показали наличие кросс-пиков между протонами SCH<sub>2</sub>-групп и *трет*-бутильных групп, а также ароматическими протонами каликсаренового цикла, однозначно идентифицирующих конформацию *1,3-альтернат*.

В ИК-спектре соединения **6** присутствуют полосы валентных колебаний карбонильной группы с частотой 1729 см<sup>-1</sup>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O – 1265 см<sup>-1</sup>, отсутствуют полосы валентных колебаний тиольных групп.

При взаимодействии меркаптотиакаликсарена **8** с диэтилхлорацетидамом в присутствии карбоната калия индивидуальные соединения были выделены из реакционной смеси колоночной хроматографией. В ПМР-спектре имеется два триплета протонов метильных групп диэтиламиногруппы при 1.12 и 1.18 м.д., синглет протонов *трет*-бутильной группы при 1.27 м.д., синглет протонов SCH<sub>2</sub>-группы при 3.75 м.д., два квартета метиленовых групп этильных заместителей.

тителей с химическими сдвигами 3.46 и 3.37 м.д., сигналы протонов ароматических колец проявляются в виде синглета при 7.86 м.д. Такой спектр согласуется с симметричной структурой макроцикла и может соответствовать как конформации *конус*, так и конформации *1,3-альтернат*. 2D ЯМР ROESY эксперименты показали, что **7a** представляет собой стереоизомер *1,3-альтернат*, что подтверждает наличие кросс-пиков между протонами SCH<sub>2</sub> и протонами ароматических и *трет*-бутильных групп.

Протонный спектр соединения **7b** является более сложным и свидетельствует о несимметричной структуре стереоизомера *частичный конус*. В спектре имеется три синглета протонов *трет*-бутильных групп с химическими сдвигами 1.14., 1.32 и 1.43 м.д. с соотношениями интенсивностей 2 : 1 : 1, сигналы протонов ароматических колец проявляются в виде двух синглетов с химическими сдвигами 7.79 и 8.15 м.д. и двух дублетов при 7.16. и 7.82 м.д. Соотношение интенсивностей сигналов конформеров **7a** и **7b** в протонном спектре реакционной смеси составляет 1.75 : 1. Выходы выделенных после колоночной хроматографии соединений **7a** и **7b** составляют 57 и 20% соответственно.

Проведено изучение влияния природы катиона используемого в качестве основания карбоната щелочного металла на конформацию образующихся продуктов (табл. 1). Как оказалось, при взаимодействии **8** с этиловым эфиром хлоркусаусной кислоты вне зависимости от используемого основания образуется **6** в конформации *1,3-альтернат*. При взаимодействии с диэтилхлорацетамидом образуются различные соотношения конформеров *1,3-альтерната-7* и *частичного конуса-7* в зависимости от используемого в качестве основания карбоната щелочного металла.

Таким образом, при использовании в качестве алкилирующего агента соединения, содержащего более донорный, чем сложноэфирный, амидный фрагмент, наблюдается слабый темплатный эффект. Замена карбоната натрия на карбонат калия приводит к небольшому увеличению выхода стереоизомера *1,3-альтернат*.

Для оценки экстракционной способности впервые полученных нами производных тиакаликс[4]арена **6** и **7a** в конформации *1,3-альтернат* связывать ионы металлов была проведена жидкостная экстракция их пикратов (во взаимно насыщенной водно-дихлорметановой системе). Результаты экспериментов представлены в табл. 2. Как и следовало ожидать, «жесткие» катионы щелочно-земельных металлов и лантанидов практически не экстрагируются макроциклами **6** и **7a**. В случае более «мягких» катионов переходных металлов (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) наблюдается значительный процент экстракции амидом **7a** (48 и 56% соответственно); за исключением катиона Fe<sup>3+</sup> (9%), что, по-видимому, связано с тем, что данный катион является более «жестким» из-за своего большего заряда. Катионы щелочных металлов не экстрагируются в исследуемых областях концентраций соединениями **6** и **7a**.

По данным работ [9–13] соединения **3** и **4** обладают высокой экстракционной способностью по отношению к катионам щелочных, щелочно-земельных металлов.

Табл. 1

Распределение стереоизомеров **7a** и **7б** в реакционной смеси и выходы выделенных продуктов реакций

Основание	Распределение стереоизомеров в реакционной смеси		Выходы выделенных продуктов, %	
	<i>1,3-альтернат</i>	<i>частичный конус</i>	<i>1,3-альтернат</i>	<i>частичный конус</i>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	1	45	39
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.75	1	63	36

Табл. 2

Проценты экстракции ионов металлов тиакаликсаренами **6** и **7a**

Катион	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	La <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
<b>6</b>	5.9	5.6	5.2	1.3	10.8	6.6	8.0	0	3.1	5.7
<b>7a</b>	6.9	6.2	6.1	3.5	15.5	13.0	13.8	47.9	55.7	9.0

Таким образом, найдены рабочие условия получения с высоким выходом *n*-трет-бутил-тетрамеркаптотиакаликс[4]арена **8** в конформации *1,3-альтернат*, впервые получены в виде индивидуальных стереоизомеров *1,3-альтернат* и охарактеризованы комплексом физических методов (O) и (S)-тиакарбаматы **9** и **10**. Впервые получены и охарактеризованы комплексом физических методов новые производные *n*-трет-бутил-тетрамеркаптотиакаликс[4]арена – **6** в конформации *1,3-альтернат* и **7** в конформациях *частичный конус* и *1,3-альтернат*. Показано наличие слабого темплатного эффекта катиона щелочного металла в реакции тетра-*S*-алкилирования *n*-трет-бутилмеркаптотиакаликс[4]арена N,N-диэтилхлорацетамидом. Установлено, что на связывание с ионами металлов оказывает существенное влияние замена «жесткого» фенольного кислорода на «мягкий» атом серы. То есть принципиально важным фактором, влияющим на комплексообразующую способность, является наличие в молекуле тиакаликсарена не только амидных групп, но и атомов кислорода, непосредственно присоединенных к каликсареновой платформе.

### Экспериментальная часть

Температуры плавления веществ определяли на малогабаритном нагревательном столике BOETIUS с визуальным устройством РНМК 05. Чистоту веществ контролировали методом ТСХ на пластинках “Silufol UV 254” с использованием ультрафиолетовой лампы VL-6.LC (6W –254 nm tube), а в ряде случаев проявляли парами йода в йодной камере. ЯМР-эксперименты были выполнены на приборах DRX-Bruker MSL-400 и AVANCE-600 с рабочими частотами 400 и 600 MHz (<sup>1</sup>H), 150 MHz (<sup>13</sup>C), ИК спектры получены на фурье-спектрометре Bruker Vector 2-2 Молекулярные масс-спектры были получены на масс-спектрометре MALDI-TOF Dynamo Finnigan. Электронные спектры поглощения записывали на приборе УФ-спектрометре Perkin Elmer “Lambda 35”.

**Тетрамеркаптогиакаликс[4]арен 8.**

1) **5,11,17,23-тетра-трет-бутил-тетракис[диметил(тиокарбамоил)окси]-25,26,27,28-гиакаликс[4]арен 9.** Смесь 4.86 мМ 5,11,17,23-тетра-*n*-трет-бутилгиакаликс[4]арена **1**, 61.70 мМ диметилтиокарбамоилхлорида и 28.99 мМ  $K_2CO_3$  в 125 мл сухого ацетона перемешивали в атмосфере аргона при температуре кипения ацетона в течение 40 ч. По окончании реакции, ацетон удаляли в вакууме водоструйного насоса. К остатку добавляли 45 мл 30%-ной соляной кислоты и 150 мл хлороформа. Органический слой отделяли, промывали водой (3×50 мл) и сушили над  $MgSO_4$ . Затем растворитель удаляли до объема 30–40 мл и к остатку добавляли 50 мл этанола и 220 мл гексана. Образовавшийся осадок отфильтровывали, выделяя **9** в конформации *1,3-альтернат*.  $m = 4.09$  г (79% от теор.).  $T_{пл} = 346–358^\circ C$ . ИК ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ , таблетка KBr): 1537 (CS), 1105(OC(S)NMe<sub>2</sub>). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 1.25 (s, 36H, *t*-Bu), 2.28 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 3.41 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 7.5 (s, 8H, Ar-H). MALDI TOF спектр:  $m/z = 1071$  (MH<sup>+</sup>).

2) **5,11,17,23-тетра-трет-бутил-тетракис[диметилкарбамоилтиа]-25,26,27,28-гиакаликс[4]арен 10.** В 100 мл круглодонную колбу поместили 3.10 г (0.00274 М) исходного твердого 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27, 28-тетракис[диметил(тиокарбамоил)окси] гиакаликс[4]арена **9** и выдерживали в вакууме масляного насоса при остаточном давлении 1–2 мм рт. ст. в течение 2.5 ч при температуре 310–330°C в отсутствие растворителя. Перегруппировка Ньюмана – Кварта проходит с количественным выходом (одно пятно на ТСХ) с образованием продукта **10** в конформации *1,3-альтернат*.  $m = 3.1$  г (100% от теор.). ИК ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ , таблетка KBr): 1676 (CO), 1092 (PhSC). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 1.32 (s, 36H, *t*-Bu), 2.85 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 3.0 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 7.72 (s, 8H, Ar-H). MALDI TOF спектр:  $m/z = 1071$  (MH<sup>+</sup>).

3) **5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетрамеркаптогиакаликс[4]арен 8.** Смесь 2.74 мМ 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетракис [диметилкарбамоилтио] гиакаликс[4]арена **10** и 80 мл гидразингидрата перемешивали в атмосфере аргона при температуре 110°C в течение 18 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли воду и соляную кислоту до pH 7–8. Осадок отфильтровывали, промывали водой, метанолом, затем гексаном с получением соединения **8** в конформации *1,3-альтернат*.  $m = 1.67$  г (75% от теор.).  $T_{пл} = 248–253^\circ C$ . ИК ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ , таблетка KBr): 2903, 2868 (*t*-Bu), 2538 (SH). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 1.25 (s, 36H, *t*-Bu), 4.72 (s, 4H, SH), 7.7 (s, 8H, Ar-H). MALDI TOF спектр:  $m/z = 805$  (MH<sup>+</sup>).

**5,11,17,23-тетра-трет-бутил-тетракис[этоксикарбонил]метилтиа]-25,26,27,28-тетрагиакаликс[4]арен 6.**

Смесь 0.26 мМ ТМТСА **8**, 4.9 мМ хлорэтилацетата, 1.01 мМ  $K_2CO_3$  (или 1.32 М  $Na_2CO_3$ ) в 25 мл сухого ацетона перемешивали в атмосфере аргона при температуре кипения ацетона в течение 48 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры ацетон удаляли в вакууме водоструйного насоса. К остатку добавляли 45 мл 30%-ной соляной кислоты и 150 мл хлороформа. Органический слой отделяли, промывали водой (3×50 мл) и сушили над  $MgSO_4$ . Затем хлороформ полностью удаляли и добавляли 1 мл хлористого ме-

тилена и 40 мл гексана, получая соединение **6** в конформации *1,3-альтернат*.  $m = 0.26$  г (87% от теор.).  $T_{\text{пл}} = 180\text{--}185^\circ\text{C}$ . ИК ( $\nu_{\text{max}}/\text{см}^{-1}$ , таблетка KBr): 1729 (CO), 1265 (COC). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.26 (s, 36H, *t*-Bu), 3.61 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 1.18 (t, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J=7.1$ ), 4.12 (q, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J=7.0$ ), 7.76 (s, 8H, ArH). MALDI TOF спектр:  $m/z = 1130$  (MH<sup>+</sup>). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) 14.079 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 30.742 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 34.46 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 37.338 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 61.122 (SCH<sub>2</sub>); 135.732; 139.566; 142.874; 150.624 [C-Ar]; 169.666 (C=O).

**5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетракис[(диэтиламинокарбонил) метилтиа]-25,26,27,28-тетратиакаликс[4]арен 7**. Смесь 0.38 мМ ТМТСА **8**, 3.07 мМ N,N-диэтилхлорацетамида и 1.45 мМ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (или 1.89 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) в 25 мл сухого ацетона перемешивали в атмосфере аргона при температуре кипения ацетона в течение 48 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры ацетон удаляли в вакууме водоструйного насоса. К остатку добавляли 45 мл 30%-ной соляной кислоты и 150 мл хлороформа. Органический слой отделяли, промывали водой (3×50 мл) и сушили над MgSO<sub>4</sub>. Хлороформ удаляли в вакууме водоструйного насоса, а остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – гексан : ацетон 3 : 1), получая соединения **7a** в конформации *1,3-альтернат*, а также соединение **7b** в конформации *частичный конус*.

**7a** – *1,3-альтернат*.  $T_{\text{пл}} = 240\text{--}245^\circ\text{C}$ . ИК ( $\nu_{\text{max}}/\text{см}^{-1}$ , таблетка KBr): 1729 (CO), 1092 (PhSC). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) 1.11 (t, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J=7.26$ ) и 1.17 (t, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J=7.26$ ), 1.26 (s, 36H, *t*-Bu), 3.45 (q, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J=7.0$ ), 3.36 (q, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J=7.0$ ), 3.75 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 7.85 (s, 8H, ArH). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) 13.030; 14.695 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 30.782 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 34.507 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 38.048; 40.139 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 42.544 (SCH<sub>2</sub>); 136.486; 140.793; 142.595; 150.350 [C-Ar]; 167.459 (C=O). MALDI TOF спектр:  $m/z = 1238$  (MH<sup>+</sup>), 1260 (M+Na<sup>+</sup>), 1276 (M+K<sup>+</sup>).

**7b** – *частичный конус*.  $T_{\text{пл}} = 240\text{--}245^\circ\text{C}$ . ИК ( $\nu_{\text{max}}/\text{см}^{-1}$ , таблетка KBr): 1729 (CO), 1092 (PhSC). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) 1.14 (s, 18H, *t*-Bu); 1.32 (s, 9H, *t*-Bu); 1.43 (s, 9H, *t*-Bu), 0.95–1.30 (m, 24H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J=7.1$ ), 3.15–4.12 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.16 (d, 2H, ArH,  $J=2.1$ ), 7.79 (s, 2H, ArH), 7.82 (d, 2H, ArH,  $J=2.1$ ), 8.15 (s, 2H, ArH). MALDI TOF спектр:  $m/z = 1238$  (MH<sup>+</sup>), 1260 (M+Na<sup>+</sup>), 1276 (M+K<sup>+</sup>).

#### Методика проведения экстракции.

В работе использовались: Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O марки («х.ч.»), SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O марки («ч.д.а.»), BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O марки («х.ч.»), MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O марки («ч.д.а.»), C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH марки («х.ч.») (HPic). Хлористый метилен марки («х.ч.»), очищали по стандартной методике [19]. Пикраты щелочноземельных металлов (C(M(Pic))<sub>2</sub> = 1·10<sup>-4</sup> М) были получены путем смешивания водных растворов пикриновой кислоты (C(PicH) = 1·10<sup>-3</sup> М), соли соответствующего металла (C = 5·10<sup>-4</sup> М), предварительно оттитрованного 0.05 М раствором трилона Б, и буфера трис (C = 0.05 М, pH = 5.9).

К 5 мл водного раствора пикрата добавляли 5 мл раствора в хлористом метиле **6** или **7a** с концентрацией 1.0·10<sup>-3</sup> М. Двухфазную систему перемешива-

ли в закрытой колбе на магнитной мешалке в течение 30 мин, затем оставляли на 1 ч в темном месте. После экстракции концентрацию  $[M^+]$  в водной фазе определяли спектрофотометрически по интенсивности пика электронного поглощения пикрат-иона при 355 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-00834).

### Summary

*S.R. Kleshnina, S.E. Solovieva, E.V. Popova, Sh.K. Latipov, I.S. Antipin, A.I. Konovalov.* Synthesis, structure and extraction properties of mercaptothiacalix[4]arenes with carbonyl containing moieties.

For the first time were obtained stereoisomers of mercaptothiacalix[4]arene, containing ester and amide groups, investigated their structure by the means of methods 1D and 2D NMR, IR-spectroscopy, mass-spectrometry. The extraction ability of obtained compounds was studied by picrate extraction method.

### Литература

1. *Gutsche C.D.* Calixarenes Revisited, Monographs in Supramolecular Chemistry / Ed. J.F. Stodart. – London: RSC, 1998. – 233 p.
2. *Morohashi N., Narumi F., Iki N., Hattori T., Miyano S.* Thiacalixarenes // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106, No 12. – P. 5291–5316.
3. *Lhotak P.* Chemistry of thiacalixarenes // *Eur. J. Org. Chem.* – 2004. – No 8. – P. 1675–1692.
4. *Calixarenes in action* / Eds. L. Mandolini, R. Ungaro. – London: Imperial College Press, 2000. – 271 p.
5. *Calixarenes 2001* / Eds. Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens. – Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic publishers, 2001. – 677 p.
6. *Calixarenes in the Nanoworld* / Eds. J. Vicens, J. Harrowfield. – Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2007. – 395 p.
7. *Iki N., Narumi F., Fujimoto T., Morohashi N., Miyano S.* Selective synthesis of three conformational isomers of tetrakis[(ethoxycarbonyl)methoxy]thiacalixarene and their complexation properties towards alkali metal ions // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 1998. – V. 2, No 12. – P. 2745–2750.
8. *Akdas H., Bringel L., Graf E., Hosseini M.W., Mislin G., Pansanel J., Cian A.D., Fisher J.* Synthesis and structural analysis of thiacalix[4]arene and of p-tret-butylthiacalix[4]arene // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39. – P. 2311–2314.
9. *Lhotak P., Stastny V., Zlatuskova P., Stibor I., Michlova V., Tkadlecova M., Havlicek J., Sykora J.* Synthesis and  $^1H$  NMR complexation study of thiacalix[4]arene tetraacetates // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 2000. – V. 65. – P. 757–771.
10. *Lamartine R., Bavoux C., Vocanson F., Martin A., Senlis G., Perrin M.* Synthesis, X-ray crystal structure and complexation properties towards metal ions of new thiacalix[4]arenes // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – V. 42, No 6. – P. 1021–1024.
11. *Соловьева С.Е., Омран А.О., Грюнер М., Хабихер В.Д., Антипин И.С., Коновалов А.И.* Синтез и экстракционные свойства предорганизованных молекул-хозяев на основе тетраамидов тиакаликс[4]арена // *Журн. структурной химии.* – 2005. Т. 46. – С. S19–S24.

12. Соловьева С.Е., Грюнер М., Омран А.О., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А., Хабихер В.Д., Антипин И.С., Коновалов А.И. Синтез, строение и комплексообразующие свойства тетразамещенных тиакаликс[4]аренов в различных конформациях // Изв. РАН. Сер. Хим. – 2005. – № 9. – С. 2041–2049.
13. Stoikov I.I., Omran O.A., Solovieva S.E., Latypov Sh.K., Enikeev K.M., Gubaidullin A.T., Antipin I.S., Konovalov A.I. The synthesis of tetracarbonyl derivatives of thiacalix[4]arene in the different conformations and their complexation properties towards alkali metal ions // Tetrahedron. – 2003. – V. 59, No 9. – P. 1469–1476.
14. Rao P., Hosseini M.W., Cian A.D. Synthesis and structural analysis of mercaptothiacalix[4]arene // J. Chem. Commun. – 1999. – P. 2169–2170.
15. Akdas H., Graf E., Hosseini M.W., Rao P., De Cian A. Tetramercaptotetrathiacalix[4]arene the most sulfur enriched ligand: Synthesis and structural analysis // J. Supramol. Chem. – V. 2, No 1–3. – P. 21–28.
16. Newman M.S., Karnes H.A. The conversion of phenols to thiophenols via dialkylthiocarbamates // J. Org. Chem. – 1966. – V. 31, No 12. – P. 3980–3984.
17. Akdas H., Bringel L., Bulach V., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A. Molecular baskets based on tetramercaptotetrathiacalix[4]arene and tetrathiacalix[4]arene // Tetrahedron Lett. – 2002. – V. 43, No 49. – P. 8975–8979.
18. Akdas H., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Kyritsakas-Gruber N. Molecular tectonics: design, synthesis and structural analysis of thiacalixarene-based tectons // C. R. Chimie. – 2003. – V. 6. – P. 565–572.
19. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 541 с.

Поступила в редакцию  
23.10.07

---

**Клешнина Софья Рушатовна** – старший лаборант-исследователь Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

**Соловьева Светлана Евгеньевна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

E-mail: svsol@iopc.knc.ru

**Попова Елена Викторовна** – кандидат химических наук, научный сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

**Латыпов Шамиль Камильевич** – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией радиоспектроскопии Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

**Антипин Игорь Сергеевич** – доктор химических наук, член-корр. РАН, профессор, заведующий кафедрой органической химии Казанского государственного университета, заведующий лабораторией Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

**Коновалов Александр Иванович** – доктор химических наук, академик, профессор кафедры органической химии Казанского государственного университета, заведующий отделом супрамолекулярной химии Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.