

УДК 547.562.4+547.6+547.542+541.49

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОМЕГА-МЕРКАПТОАЛКОКСИ ГРУППЫ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ

А.А. Тюфтин, А.А. Муравьев, Ф.М. Полянцев, Ш.К. Латыпов,  
К.А. Лысенко, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин, А.И. Коновалов

### Аннотация

Впервые получены замещенные по нижнему ободу *омега*-меркаптоалкокси группами тиакаликс[4]арены в конформации *1,3-альтернат* с различной длиной метиленовых спейсеров, исследована их структура методами одно- и двумерной ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурным методом.

**Ключевые слова:** тиакаликсарены, *1,3-альтернат*, бромалкокси, тиоацетаты, тиол-замещенные, ЯМР, рентген.

### Введение

К числу объектов супрамолекулярной химии относятся каликсарены, представляющие собой метациклофановые трехмерные циклы. Хорошо изучены их строение, химическое поведение, существуют широкие области их применения, в том числе и в нанотехнологии [1]. Химия каликсаренов получила дополнительный импульс к развитию с появлением в 1997 г. *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена (ТСА) **1** (схема 1) [2–5], в структуре которого метиленовые мостики, соединяющие ароматические кольца, заменены на атомы серы. Наличие мостиковых атомов серы в макроциклической платформе привело к новым особенностям в химическом поведении и комплексообразующей способности тиакаликс[4]арена. Незамещенный ТСА способен к комплексообразованию с катионами металлов, причем в связывании с катионом металла, в отличие от «классического» аналога **2** (схема 1), возможно участие донорных электронов атомов серы [3, 4, 6–8]. Высокая селективность комплексообразования ТСА с Zn(II), Co(II) и Ni(II) по сравнению с линейным тетрамерным аналогом в зависимости от pH среды была продемонстрирована в работах [9, 10].

Представляет научный интерес изучение комплексообразования тяжелых металлов из-за их высокого содержания в антропофере, которое является серьезным экологическим фактором, нарушающим жизнедеятельность организмов, в ряд наиболее опасных металлов входят Ag, Au, Cd, Cr, Hg, Mn, Pb, Sb, Sn, Te, W, Zn [11]. Одним из широко используемых методов определения и выведения тяжелых металлов из биологических и абиотических сред является селективная экстракция их катионов. Стоит отметить, что большинство из вышеперечисленных металлов являются тиофильными. В литературе имеются

работы по серосодержащим «классическим» каликсаренам и их экстракционным свойствам по отношению к вышеупомянутым металлам [12–20].

В настоящее время в нанотехнологии широко развивается направление по созданию нанослоев и наночастиц. Хорошо известна способность ковалентно связанных атомов серы эффективно взаимодействовать с поверхностью металлов, таких, как золото, платина, с образованием моно- и поли-нанослоев [15, 21], сенсоров и защитных покрытий [22]. «Классические» серосодержащие каликсарены на золотой подложке образуют капсулообразные димеры [23], квантовые точки [24], проявляют сенсорные свойства в ион-селективных электродах [25–27], а также используются для восстановления трехвалентного золота [28].

Все это подтверждает практический интерес введения тиольных фрагментов в тиакаликс[4]ареновую платформу. Тетразамещенные тиацето- и меркаптогруппами *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арены **4**, **5** (схема 1) открывают возможности для создания наносенсоров, лигандов, обладающих кооперативным эффектом для распознавания тяжелых металлов, а также строительных блоков для создания молекулярных ансамблей.

### Обсуждение результатов

В настоящей работе предложен способ синтеза и проведено исследование структуры тетрамеркаптосодержащих ТСА **4**, **5** (схема 1) с различной длиной метиленовых спейсеров в конформации *1,3-альтернат*. Структура полученных соединений была подтверждена комплексом физических методов: одно- и двумерной ЯМР-, ИК-спектроскопии, MALDI-TOF-спектрометрии, а их чистота – методом ТСХ и элементным анализом.

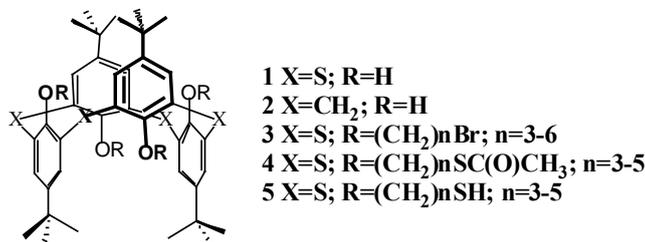


Схема 1

Стратегия синтеза тиолсодержащих тиакаликс[4]аренов основывалась на получении бромпроизводных ТСА **3** в качестве исходных продуктов. Алкилированием **1** альфа-омега дибромалканами с различным числом метиленовых звеньев (*n* = 3–6) в ацетоне в присутствии карбоната калия и каталитического количества иодида калия были получены ТСА **3** с выходами 36–52% (схема 2).

Относительно невысокие выходы продуктов в некоторых случаях связаны с образованием в процессе реакции побочных соединений – частично замещенных тиакаликсаренов и «сшитых» метиленовыми мостиками тиакаликсаренов. Так, например, помимо соединения **3** (*n* = 6) ( $M^+ = 1373$ ), образовывался продукт «сшивки» 1,6-дибромгексаном двух противоположащих фенольных групп нижнего обода тиакаликсарена **3a**, два других ароматических кольца замещены *омега*-

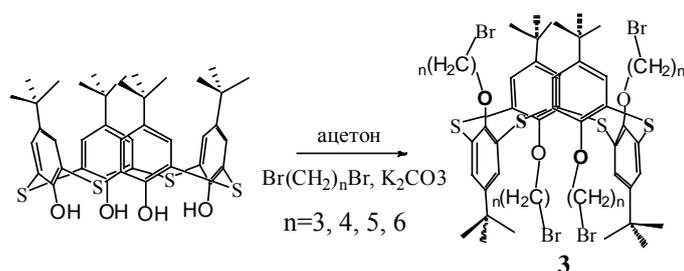


Схема 2

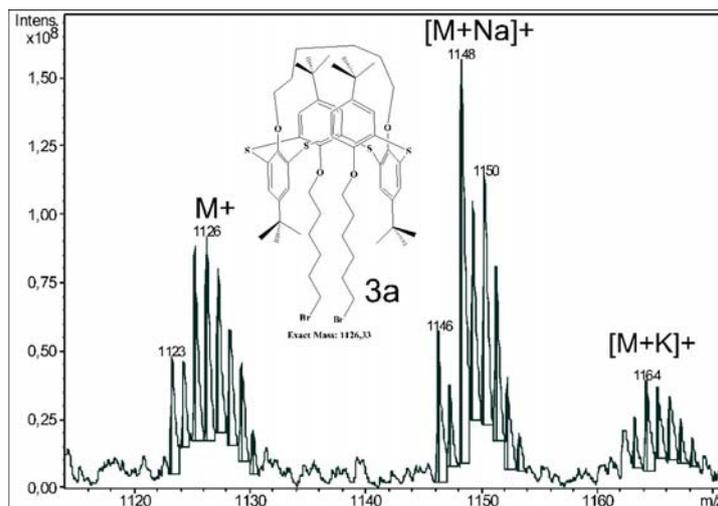


Рис. 1. Спектр MALDI TOF соединения **3a** ( $n = 6$ ) (матрица (E)-2-циано-3-(4-гидрокси-фенил)акриловая кислота)

бром-гексилокси заместителями (рис. 1). Пик молекулярного иона соединения **3a** обнаруживается в спектрах MALDI TOF, полученных при разных условиях съемки  $\text{M}^+ = 1126$ ,  $(\text{M}+\text{Na})^+ = 1148$ ,  $(\text{M}+\text{K})^+ = 1164$  (матрицы: (E)-2-циано-3-(4-гидроксифенил)акриловая кислота и *n*-нитроанилин).

Следует отметить, что отсутствие мостиковых метиленовых протонов в тиакаликс[4]арене **1** усложняет задачу установления пространственной структуры его производных методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии [29], требуется проведение дополнительных одно- и двумерных ЯМР-экспериментов.

Для установления конформации соединения **3** ( $n = 3$ ) были проведены эксперименты по измерению ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО) [30]. В спектре 1D NOESY наблюдаются ЯЭО между протонами метиленовых и *трет*-бутильных групп, между метиленовыми протонами заместителей и ароматическими протонами тиакаликсаренового цикла. Учитывая то, что протонный спектр соответствует структуре с высокой симметрией, можно сделать вывод, что данное соединение реализуется в растворе в конформации *1,3-альтернат*.

Очистка с помощью колоночной хроматографии соединения **3** ( $n = 6$ ) позволила вырастить кристаллы из гексана. Конформация *1,3-альтернат* была подтверждена методом РСА (рис. 3)

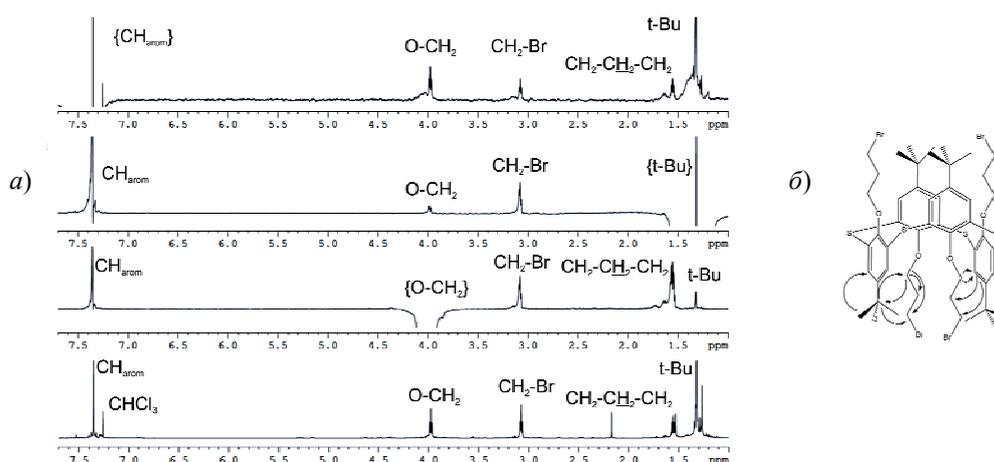


Рис. 2. 1D DPGFNOE спектры соединения **3** ( $n = 3$ ) в  $\text{CDCl}_3$  при  $T = 303 \text{ K}$  (a), схематически представлены основные ЯЭО (б)

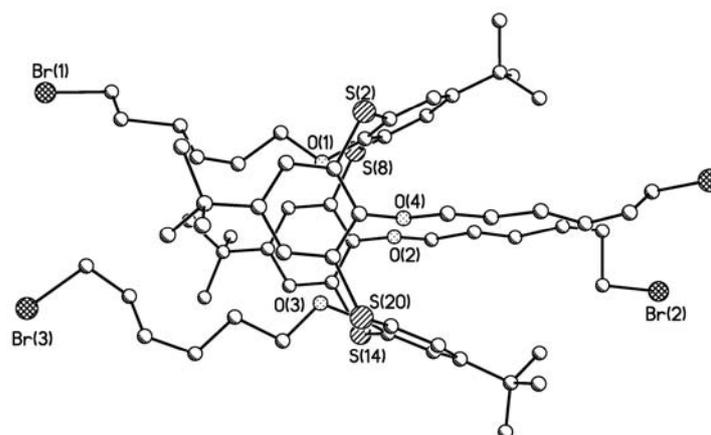


Рис. 3. Кристаллическая структура соединения **3** ( $n = 6$ ), РСА, атомы водорода не показаны

Соединение **3** ( $n = 6$ ) кристаллизуется в хиральной пространственной группе  $P4_1$ . Молекулы в кристалле расположены в колоннах (рис. 4) и объединяются за счет слабых  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Br}$ -контактов.

Получение меркапто-тиакаликсаренов из исходных *омега*-бром-алкокси-производных осуществляли двумя путями, представленными на схеме 3, через тиацетаты (путь a) или соответствующие изотиуриониевые соли (путь б).

Для этого соединения **3** ( $n = 3\text{--}5$ ) выдерживали при температуре  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  с избытком тиацетата калия в ДМФА в течение 2.5 ч, затем выделяли тиацетаты **4** ( $n = 3\text{--}5$ ) с выходами 83–86% (путь a). Эти способы ранее были использованы при получении производных «классических» каликсаренов [19, 20].

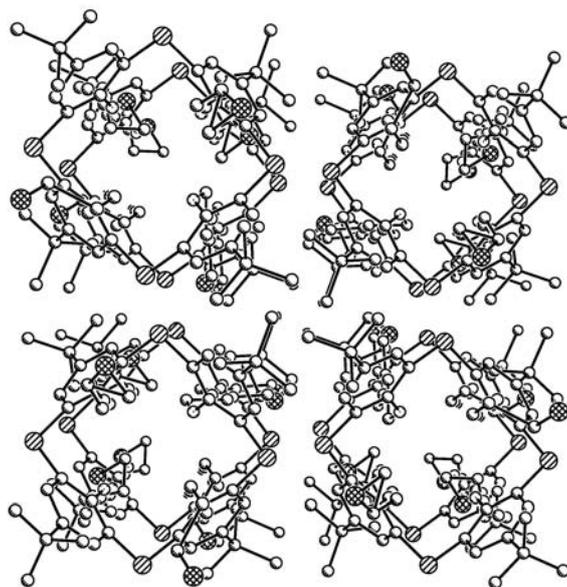
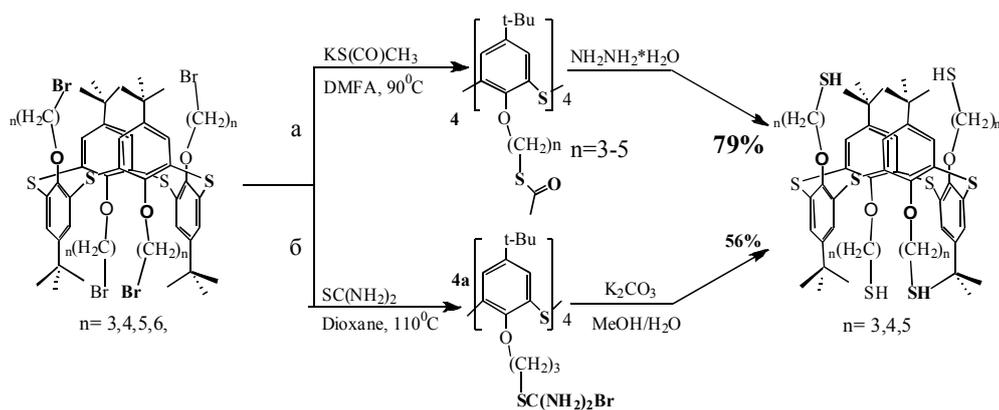
Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **3** ( $n = 6$ )

Схема 3

Для подтверждения конформации *1,3-альтернат* были также проведены 1D DPGNOE эксперименты. Однако для корреляции измеренных ЯЭО с пространственной структурой необходимо точное соотнесение всех протонных сигналов. К сожалению, из-за наличия сильных анизотропных ароматических групп химические сдвиги протонов могут изменяться в достаточно широком диапазоне в зависимости от точной геометрии соединения и невозможно однозначно приписать протоны только на основании эмпирических табулированных данных. Поскольку химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$  для этих соединений резонируют в характеристичных областях и сигналы углеродов легко приписываются, соответствующие протоны, связанные с ними через одну связь, также могут быть легко идентифицированы с помощью 2D HSQC экспериментов. На рис. 5 приведен спектр, на котором видно, что наблюдаются кросс-пики между ядрами  $^{13}\text{C}$  и протонами через одну химическую связь. Таким образом, были однозначно идентифицированы все протоны.

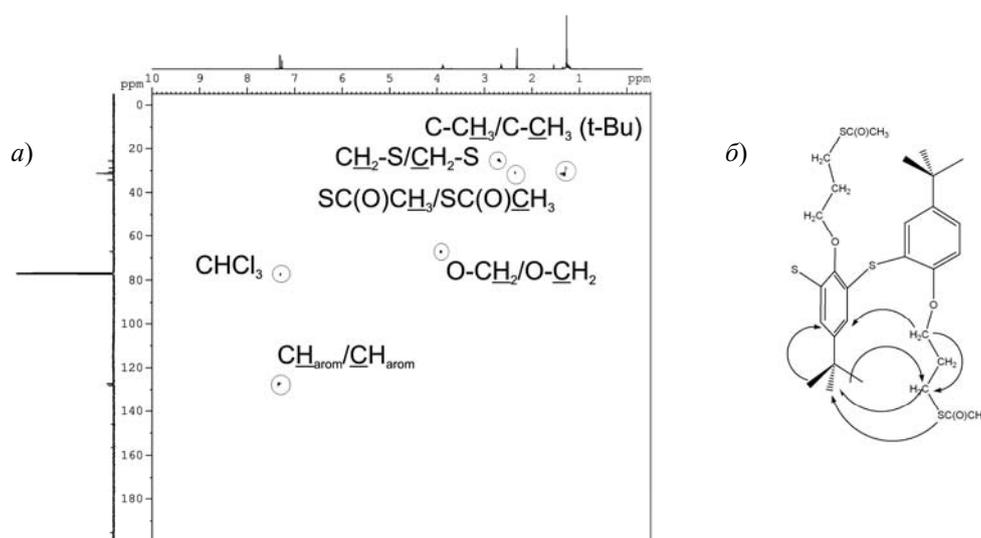


Рис. 5. 2D HSQC спектр соединения **4** ( $n = 3$ ) в  $\text{CDCl}_3$  при  $T = 303 \text{ K}$  (а). На фрагменте соединения стрелками также показаны наблюдаемые ЯЭО (б)

Далее, исходя из ряда ЯЭО (рис. 5, б) между установленными протонами 3D, структура макроцикла определяется однозначно.

В ИК-спектре соединения **4** ( $n = 3$ ) имеется полоса валентных колебаний карбонильной группы ( $1693 \text{ cm}^{-1}$ ). В масс-спектре MALDI TOF присутствуют пики молекулярных ионов  $(M+Z) = 1184$ ,  $(M+\text{Na})^+ = 1210$  и  $(M+\text{K})^+ = 1228$ , соответствующие рассчитанным.

Известно, что солянокислый гидролиз тиацетатов являлся удачным методом синтеза тиолсодержащих «классических» каликс[4]аренов в конформации конус в этаноле [19] и ТГФ [20]. Для получения меркаптопроизводного пара-*трет*-бутил-тиакаликс[4]арена из тиацетатного производного **4** ( $n = 3$ ) последнее подвергали щелочному и кислому гидролизу в различных средах. Щелочной гидролиз проводили в присутствии карбоната калия в системе диметилформамид – вода, а кислый гидролиз (HCl) – в системах диметилформамид – вода, этанол, изопропанол – хлороформ. Во всех случаях при проведении реакций в течение 2 ч гидролиз не происходил, в то время как для классических аналогов в этих условиях наблюдалось образование целевых меркаптопроизводных [19]. Частичный гидролиз был обнаружен для системы диметилформамид – вода с соляной кислотой при увеличении времени синтеза до 9 ч. По-видимому, это связано с плохой растворимостью соответствующих тиацетатов в используемых растворителях. Смена растворителя, а именно реакция в тетрагидрофуране в присутствии соляной кислоты в течение 14 ч приводит к целевому продукту **5** ( $n = 3$ ) в соотношении 0.7 : 1 к исходному тиацетату (данные  $^1\text{H}$  ЯМР). При увеличении продолжительности гидролиза до 38 ч методом  $^1\text{H}$  ЯМР было обнаружено увеличение соотношения меркаптан : тиацетат до 3 : 1.

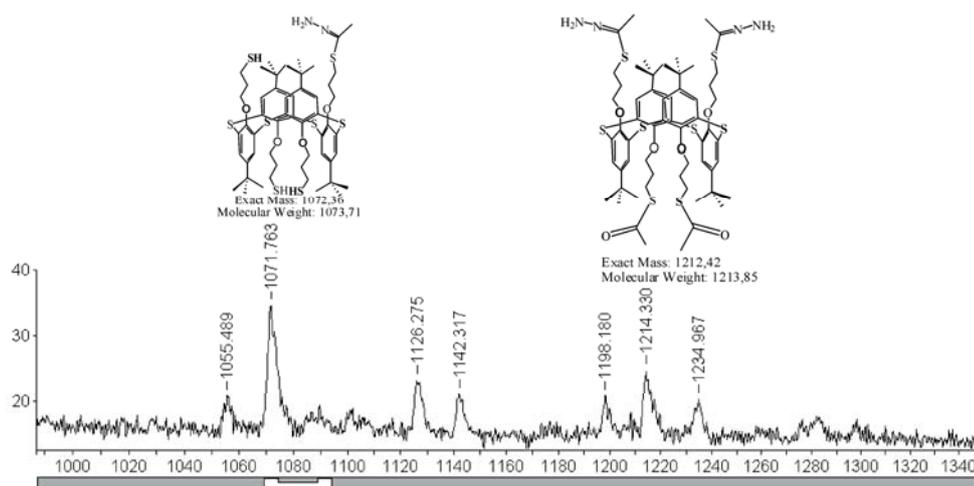


Рис. 6. Данные MALDI TOF масс спектрометрии реакционной смеси синтеза соединения **5** ( $n = 3$ )

Однако наилучший результат был достигнут при кипячении соответствующих тиацетатов в гидразин-моногидрате. Соединения **4** ( $n = 3-5$ ) кипятили 28 ч в  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в атмосфере аргона и выделяли меркаптопроизводные **5** ( $n = 3-5$ ) с выходом до 97%. Методом MALDI TOF масс-спектрометрии было показано, что в реакционной смеси для соединения **5** ( $n = 3$ ) присутствуют продукты, соответствующие продуктам частичного восстановления карбонильной группы гидразин-гидратом с пиками молекулярных ионов 1071 и 1126 (рис. 6), в соответствии с литературными данными по механизму восстановления карбонильных групп гидразин-гидратом [31].

Альтернативный метод (схема 3, путь б) синтеза меркаптана **5** ( $n = 3$ ) через изотиуриониевую соль **4a** был осуществлен растворением **3** ( $n = 3$ ) в диоксане с добавлением 4.5-кратного избытка тиомочевины (выход 100%), соль **4a** подвергали гидролизу в присутствии карбоната калия в системе метанол – вода (1 : 1) [32] с образованием меркаптопроизводного **5** с 55%-ным выходом.

В ИК-спектре соли **4a** имеются полосы  $\nu(\text{NH}_2^+)$  3255–3177  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NH})$  2736  $\text{cm}^{-1}$ . Следует отметить, однако, что получение соединения **5** ( $n = 3$ ) в чистом виде в этом случае представляет более сложный процесс по сравнению с восстановлением гидразин-гидратом вследствие сложностей, связанных с удалением тиомочевины. В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения **5** ( $n = 3$ ) присутствует мультиплет  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  протонов ( $\delta = 1.32$  м.д.), синглет протонов *tert*-бутильной группы ( $\delta = 1.31$  м.д.), квартет 2.25 м.д.  $\text{CH}_2\text{SH}$  групп ( $\delta = 2.25$  м.д.), триплет  $\text{ArOCH}_2$  ( $\delta = 3.93$  м.д.) и синглет ароматических протонов ( $\delta = 7.34$  м.д.).

Синтез соединений **5** ( $n = 4, 5$ ) осуществляли, используя соответствующие тиацетаты **4** ( $n = 4, 5$ ). Вывод о конформации продуктов **5** ( $n = 4, 5$ ) – *1,3-альтернат* – был сделан на основе экспериментов 1D NOESY, проведенных для соединения **4** ( $n = 3$ ), и рентгеноструктурного анализа соединения **3** ( $n = 6$ ). В ИК (KBr)-спектре соединения **5** ( $n = 3$ ) присутствует уширенная полоса 2573  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям тиольной группы.

В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР меркаптобутоксид-тиакаликс[4]арена **5** в конформации *1,3-альтернат* имеется сигнал протонов ароматических колец в виде синглета с  $\delta = 7.33$  м.д., сигналы протонов *трет*-бутильных групп проявляются при 1.28 м.д. Сигналы оксиметиленовых и протонов тиольных групп проявляются в виде триплета в области  $\delta = 3.84$  и квартета в области 2.41 м.д. соответственно. Протоны метиленовых групп алкильной цепи проявляются в виде мультиплета  $\delta = 1.22$  м.д. и  $\delta = 1.47$  м.д.

В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР меркаптопентокси-тиакаликс[4]арена **5** в конформации *1,3-альтернат* имеются синглеты ароматических протонов ( $\delta = 7.31$  м.д.), протонов *трет*-бутильных групп (1.28 м.д.) Сигналы оксиметиленовых и протонов тиольных групп проявляются в виде триплета в области  $\delta = 3.83$  и квартета в области 2.48 м.д. соответственно. Протоны алкильных групп проявляются в виде мультиплетов с химическими сдвигами в области 1.25, 1.51 и 1.07 м.д.

### Выводы

Таким образом, разработаны методы синтеза и впервые получены *омега*-бромалкокси производные **3** ( $n = 4-6$ ), тиоацетаты **4** ( $n = 3-5$ ) и меркапто-производные тиакаликсаренов **5** ( $n = 3-5$ ) с выходами до 97%. Показано, что методы синтеза классических меркаптопроизводных каликс[4]аренов не пригодны для тиа-аналогов. Все новые соединения охарактеризованы рядом физических методов. Конформации новых производных ТСА были подтверждены рядом гомо- и гетероядерных корреляционных методов ЯМР, а также методом РСА.

### Экспериментальная часть

Растворители и реагенты перед применением очищали по известным методам [33, 34]. В работе были использованы дибромалканы ( $n = 3-6$ ) (97–98%) фирмы Acros, гидразинмоногидрат (98%) и тиоацетат калия (98%) – Alfa Aesar. ЯМР-эксперименты проведены на приборе Bruker Avance-600 МГц. Химические сдвиги определяли относительно сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей ( $\text{CDCl}_3$ ) или сигналов ТМС. ИК-спектры были получены на Фурье-спектрометрах Tensor 27 и Vector 22 (Bruker) при разрешающей способности  $4 \text{ см}^{-1}$  с накоплением 64 скана в таблетках КВг в интервале волновых чисел  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ . Рентгенодифракционное исследование проведено на автоматическом 3-кружном дифрактометре Smart 1000 CCD при 120 К (MoKa, *омега*-сканирование). Обработку экспериментальных данных и расчеты по расшифровке и уточнению кристаллической структуры проводили с использованием программного комплекса SHELXTL PLUS 5.1. [35]. Молекулярные масс-спектры были получены на масс-спектрометре Maldi TOF Dynamo Finnigan в виде растворов веществ в подходящем растворителе в интервале концентраций  $10^{-3} - 10^{-5}$  моль/л. В качестве матриц были использованы (Е)-2-циано-3-(4-гидроксифенил)акриловая кислота, 1,8,9-тригидроксиантрацен или паранитроанилин. Чистоту веществ контролировали методом ТСХ на пластинках “Silufol UV 254” и “Fluka 0.060-0.2 мм” при использовании ультрафиолетовой лампы VL-6.LC (6W –254 nm tube), в ряде случаев проявляли парами йода в йодной камере. Состав веществ подтверждали данными элементного анализа

на анализаторе “Euro Vector EA”. Температуры плавления веществ определяли на малогабаритном нагревательном столике ВОЕТИУС с визуальным устройством РНМК 05.

Синтез *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена был осуществлен по методике [2]. Все реакции проводили в атмосфере аргона.

**Общая методика синтеза бромалкокси производных 3 (*n* = 3–6).** 2 г (2.778 ммоль) 5,11,17,23-тетра-*трет*-бутил-25,26,27,28 тетрагидрокси-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арена (ТСА), 3.09 г прокаленного карбоната калия (22.39 ммоль), KI (каталитическое количество) и восьмикратный избыток соответствующего дибромалкана Br(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Br (*n* = 3–6) (55.55 ммоль) выдерживали при температуре кипения в ацетоне при постоянном перемешивании в течение 124–162 ч. Контроль вели методом ТСХ, элюент : гексан-хлороформ = 1 : 2. После окончания реакции реакционную смесь отфильтровывали. К полученному осадку добавляли хлороформ (300 мл) и 20 мл 30%-ный HCl до pH 1, затем органический слой промывали водой до pH 7. Органическую фазу сушили MgSO<sub>4</sub>, отфильтровывали осушитель, из фильтрата удаляли хлороформ.

**5,11,17,23-тетра-*трет*-бутил-25,26,27,28 тетракис [(3-бромпропокси)]-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арена 1,3-альтернат.** К образовавшемуся осадку добавили 50 мл метанола и снова отфильтровали. Полученный осадок был высушен в вакуумном эксикаторе. Всего получено 3.12 г. Выход 45%.  $T_{пл} = 327\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; <sup>1</sup>H ЯМР δ = 7.37 (s, 8H, ArH), 3.98 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,33 Гц, ArOCH<sub>2</sub>), 3.07 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.17 Гц, CH<sub>2</sub>Br), 1.32 (s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.55 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); ИК (KBr, 20 °C): ν<sub>в,к</sub> (m(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) = 1266, 1240, 1211 см<sup>-1</sup>, ν (ArO) = 1442 см<sup>-1</sup>, ν<sub>s</sub>(t-Bu) = 2868 см<sup>-1</sup>, ν<sub>ас</sub>(t-Bu) = 2961 см<sup>-1</sup>; MS (MALDI TOF) (матрица – *n*-нитроанилин) m/z (%): 1208,43 [M]<sup>+</sup>, 1232.53 [M+Na]<sup>+</sup>, 1249.6 [M+K]<sup>+</sup>. Элементный анализ для C<sub>52</sub>H<sub>68</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Br<sub>4</sub> (1204.97); C 51.83, H 5.69; найдено: C 52.70, H 5.68 %.

При многократном повторении опыта продукт получался с 45%-ным выходом, а не с 92%-ным, как написано в ссылке [36].

**5,11,17,23-тетра-*трет*-бутил-25,26,27,28 тетракис (4-бромбутокси)-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен, 1,3-альтернат [соединение 3 (*n* = 4)].** Полученный осадок промывали гексаном. Продукт сушили в вакуумном эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Масса вещества 1.26 г. Выход: 36%,  $T_{пл} = 321\text{--}322\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, T = 293 K) δ = 7.34 (s, 8H, ArH), 3.86 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.86 Гц, ArOCH<sub>2</sub>), 3.27 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.02 Гц, CH<sub>2</sub>Br), 1.29 (s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.27 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Br), 1.70 (m, 8H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); ИК (KBr, 20 °C): ν<sub>веерн., круг.</sub> (m (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) = 1264; 1241; 1204; 1165 см<sup>-1</sup>, ν (ArO) = 1442 см<sup>-1</sup>, ν<sub>ас</sub>(tBu) = 2961 см<sup>-1</sup>; MS (MALDI TOF) m/z (%): 1263.3 [M]<sup>+</sup>, 1286.6 [M+Na]<sup>+</sup>, 1303 [M+K]<sup>+</sup>. Элементный анализ для C<sub>56</sub>H<sub>76</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (1279,09); C 52.58, H 6.15, S 10.03; найдено: C 52.55, H 5.49, S 10.87%.

**5,11,17,23-тетра-*трет*-бутил-25,26,27,28 тетракис [(5-бромпентаокси)]-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арена 1,3-альтернат [соединение 3 (*n* = 5)].** К полученному осадку добавляли 50 мл метанола, отфильтровывали и высушивали в вакуумном эксикаторе. Масса осадка составила 1.90 г. Выход: 52%,  $T_{пл} = 297\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, T = 293 K) δ = 7.31 (s, 8H, ArH), 3.84 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1

Гц, ArOCH<sub>2</sub>), 3.35 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,81 Гц, CH<sub>2</sub>Br), 1.28 (s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.32 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Br), 1.74 (m, 8H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.07 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); ИК (KBr, 20 °C): ν<sub>всерн., крут.</sub>(m(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>) = 1266; 1242; 1201; 1163; 1139 см<sup>-1</sup>, ν(ArO) = 1443 см<sup>-1</sup>, ν<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>) = 2867 см<sup>-1</sup>, ν<sub>ас</sub>(CH<sub>3</sub>) = 2961 см<sup>-1</sup>; MS (MALDI TOF) m/z (%): 1320.17 [M]<sup>+</sup>, 1342.42 [M+Na]<sup>+</sup>, 1361.25 [M+K]<sup>+</sup>, 1126,29 [M-193.88]<sup>+</sup>. Элементный анализ для C<sub>60</sub>H<sub>84</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Br<sub>4</sub> (1317,18); C 54.71, H 6.43, S 9.74; найдено: C 54.80, H 6.03, S 9.77%.

**5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28 тетракис [(6-бромгексаокси)-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен 1,3-альтернат [соединение 3 (n = 6)].** Осадок промывали гексаном, затем соединение 3 (n = 6) выделяли при помощи колоночной хроматографии, элюент (гексан : диэтиловый эфир = 1 : 1). Выход: 49%, R<sub>f</sub> = 0; T<sub>пл</sub> = 315–316 °C; <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, T = 293 K) δ = 7.31 (s, 8H, ArH), 3.83 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.88 Гц, ArOCH<sub>2</sub>), 3.38 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.78 Гц, CH<sub>2</sub>Br), 1.81 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.34 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 1.28 (s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.16 (m, 8H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.06 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br); ИК (KBr, 20 °C): ν<sub>всерн., крут.</sub>(m(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>) = 1265; 1242; 1221; 1201; 1165; 1138 см<sup>-1</sup>, ν(ArO) = 1444 см<sup>-1</sup>, ν<sub>ас</sub>(tBu) = 2960 см<sup>-1</sup>; MS (MALDI TOF) m/z (%): 1375 [M]<sup>+</sup>. Элементный анализ для C<sub>64</sub>H<sub>92</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Br<sub>4</sub> (1373.29) C: 55.97, H: 6.75, S: 9.34%; найдено: C: 55.81, H: 6.85, S: 9.94%.

**5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28 тетракис [(3-тиоацетопропокс)-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен 1,3-альтернат [соединение 4 (n = 3)].** 0.8 г (0.664 ммоль) соединения 3 (n = 3) и 0.61 г (5.3 ммоль) тиоацетата калия выдерживали при 90 °C в течение 2.5 ч в ДМФА (32 мл). Реакционную смесь концентрировали до половины объема, добавляли H<sub>2</sub>O (50 мл) до выпадения 0.64 г. белого осадка, который отфильтровывали и высушивали в вакууме масляного насоса. Выход: 83%, T<sub>пл</sub> = 247 < °C; <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, T = 293 K) δ = 7.32 (s, 8H, ArH), 3.87 (t, 8H, J = 7.31 Гц, ArOCH<sub>2</sub>), 2.64 (t, 8H, J = 7.29 Гц, CH<sub>2</sub>SC(O)), 2.31 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.23 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР δ = 194.5 (C=O), 155.7 (C<sub>p</sub>, Ar), 145.3 (C<sub>i</sub>, Ar), 127.3 (C<sub>m</sub>, Ar), 126.5 (CH<sub>o</sub>, Ar), 66.3 (O-CH<sub>2</sub>), 33.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.8 (CO-CH<sub>3</sub>), 28.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.8 (CH<sub>2</sub>-S); ИК (KBr, 120 °C): ν(C=O) = 1693 см<sup>-1</sup>; MS (MALDI TOF) m/z (%): 1184.8 [M+H]<sup>+</sup>, 1210.4 [M+Na]<sup>+</sup>, 1228.2 [M+K]<sup>+</sup>. Элементный анализ для C<sub>60</sub>H<sub>80</sub>O<sub>8</sub>S<sub>8</sub> (1185.79); C 60.77, H 6.80; найдено: C 61.328, H 6.912%.

**5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28 тетракис [(4-тиоацетобутокс)-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен 1,3-альтернат [соединение 4 (n = 4)].** 1.2 г (0.95 ммоль) соединения 3 (n = 4) и 0.87 г (7.6 ммоль) тиоацетата калия нагревали в течение 2.5 ч в ДМФА (35 мл) при 90 °C. Далее к реакционной смеси добавляли 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали и растворяли в 200 мл CHCl<sub>3</sub>, промывая водой до pH 7, органический слой сушили MgSO<sub>4</sub>, затем хлороформ удаляли. Осадок перекристаллизовали из 60 мл смеси метанол – гексан (1 : 1). Всего собрали 1.02 г. вещества. Выход: 86%, T<sub>пл</sub> = 229 C; <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, T = 293 K) δ = 7.33 (s, 8H, ArH), 3.85 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.10 Гц, ArOCH<sub>2</sub>), 2.78 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.59 Гц, CH<sub>2</sub>SC(O)), 2.32 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.21 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S), 1.44 (m, 8H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР δ = 195.3 (C=O), 157.2 (C<sub>p</sub>, Ar), 145.6 (C<sub>i</sub>, Ar), 128.3 (C<sub>m</sub>, Ar), 128.2 (CH<sub>o</sub>, Ar), 68.5 (O-CH<sub>2</sub>), 34.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.9 (CO-CH<sub>3</sub>), 28.4 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.6

(CH<sub>2</sub>-S), 25.9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); ИК (KBr, 20 °C):  $\nu$  (tBu) = 2961 см<sup>-1</sup>,  $\nu$ (C=O) = 1693 см<sup>-1</sup>,  $\nu$  (ArO) = 1444 см<sup>-1</sup>; MS (MALDI TOF) m/z (%): 1240.8 [M]<sup>+</sup>, 1263 [M+Na]<sup>+</sup>, 1279 [M+K]<sup>+</sup>. Элементный анализ для C<sub>64</sub>H<sub>88</sub>O<sub>8</sub>S<sub>8</sub> (1241.90); С 61.90, Н 7.14, найдено: С 61.32, Н 7.16%.

**5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28 тетракис [(5-тиоацетопентаокси)-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен 1,3-альтернат [соединение 4 (n = 5)]**. 0.9 г (0.683 ммоль) соединения 3 (n = 5) и 0.62 г (5.43 ммоль) тиоацетата калия выдерживали при 90 °C в течение 2 ч в ДМФА (48 мл). По окончании реакции смесь отфильтровывали. Осадок растворяли в 250 мл CHCl<sub>3</sub> и промывали водой до pH 7. Сушили над MgSO<sub>4</sub>. Удаляли хлороформ, выделяли белый порошок (0.76 г). Выход: 85%, T<sub>пл</sub> = 225 °C; <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, T = 293 K)  $\delta$  = 7.29 (s, 8H, ArH), 3.81 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.07 Гц, ArOCH<sub>2</sub>), 2.82 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,14 Гц, CH<sub>2</sub>SC(O)), 2.33 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.20 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S), 1.45 (m, 8H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.04 (m, 8H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР  $\delta$  = 195.5 (C=O), 157 (Cp, Ar), 147.5 (Ci, Ar), 128.1 (Cm, Ar), 127.7 (CHo, Ar), 68.4 (O-CH<sub>2</sub>), 34.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.2 (CO-CH<sub>3</sub>), 29.5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.6 (CH<sub>2</sub>-S), 25.0 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S); ИК (KBr, 20 °C):  $\nu$ (C=O) = 1692 см<sup>-1</sup>; MS (MALDI TOF) m/z (%): 1292[M]<sup>+</sup>, 1313 [M+Na]<sup>+</sup>, 1337 [M+K]<sup>+</sup>; Элементный анализ для C<sub>68</sub>H<sub>96</sub>O<sub>8</sub>S<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O (1334); С 61.22, Н 7.56, S 19.23 найдено: С 61.32, Н 7.46, S 19.43%.

**5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28 тетракис [(3 меркаптопропокси)-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен 1,3-альтернат [соединение 5 (n = 3)]**.

*Путь а* (схема 3). 0.8 г (0.664 ммоль) соединения 4 (n = 3) выдерживали в гидразин-моногидрате (15 мл) при 120 °C в течение 28 ч в атмосфере аргона. По окончании реакции к смеси добавили H<sub>2</sub>O (50 мл). Осадок отфильтровывали, промывали 2 М HCl (50 мл) до pH 1, затем снова водой до pH 7, дополнительно промывали метанолом, гексаном и сушили в эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Собрали 0.69 г соединения 5. Выход: 79%, T<sub>пл</sub> = 284–289 °C; <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, T = 293 K)  $\delta$  = 7.34 (s, 8H, ArH), 3.93 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.90 Гц 8H, O-CH<sub>2</sub>), 2.25 (q, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.50 Гц, CH<sub>2</sub>SH), 1.32 (s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.30 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР  $\delta$  156.6 (Cp, Ar), 146.1 (Ci, Ar), 128.1 (Cm, Ar), 127.4 (CHo, Ar), 67.1 (O-CH<sub>2</sub>), 34.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.4 (S-CH<sub>2</sub>); ИК (KBr):  $\nu$ (SH) = 2574 см<sup>-1</sup>; MS (MALDI TOF) m/z (%): 1018.7 [M+H]<sup>+</sup>, 1041.4 [M+Na]<sup>+</sup>, 1058.6 [M+K]<sup>+</sup>. Элементный анализ для C<sub>52</sub>H<sub>72</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (1017.65); С 61.37, Н 7.13, найдено: С 61.60, Н 7.17%.

*Путь б* (схема 3) (*синтез через изотиурониевую соль*): 0.5 г (0.42 ммоль) соединения 3 (n = 3), 0.14 г (1.89 ммоль) тиомочевины выдерживали в течение 20 ч в кипящем диоксане при 120 °C. После окончания реакции осадок отфильтровывали. Контроль реакции осуществляли методом ТСХ (элюент – метанол). Для удаления исходного бромпроизводного, осадок промывали три раза хлороформом по 50 мл. Далее осадок хроматографировали для удаления тиомочевины (элюент – метанол, затем ацетон). Белый осадок полученной изотиурониевой соли [ИК спектр соли (KBr):  $\nu$ (NH<sub>2</sub><sup>+</sup>) = 3177 см<sup>-1</sup>,  $\nu$ (NH<sup>+</sup>) = 2736 см<sup>-1</sup>,  $\nu_{as}$ (tBu) = 2961 см<sup>-1</sup>,  $\nu$ (ArO) = 1441 см<sup>-1</sup>]. Соль 0.51 г (0.34 ммоль) растворяли в метаноле (10 мл). К этому раствору добавляли раствор 0.47 г (3.4 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

в воде (10 мл). К полученной смеси приливали ещё 15 мл метанола и выдерживали в течение 8 ч при 70 °С. Затем к реакционной смеси добавляли 2 М HCl до pH 2. Раствор отфильтровывали, осадок промывали метанолом и растворяли в хлороформе (200 мл), затем промывали водой до pH 7. Органическую фазу сушили MgSO<sub>4</sub>. После удаления хлороформа получали меркаптопроизводное **5** ( $n = 3$ ) с 56%-ным выходом.

**5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28 тетракис [(4-меркаптобутокс)-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен 1,3-альтернат [соединение 5 ( $n = 4$ )].** 0.8 г (0.664 ммоль) соединения 4 ( $n = 4$ ) и 10 мл гидразинмоногидрата выдерживали в течение 2.5 ч в атмосфере аргона при 110 °С. По окончании реакции смесь отфильтровывали, осадок промывали гексаном, метанолом (100 мл). Выделяли 0.67 г белого осадка. Выход: 97%,  $T_{\text{пл}} = 320\text{--}323 < \text{°C}$ ; <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, T = 293 K)  $\delta = 7.33$  (s, 8H, ArH), 3.84 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH} = 7.77 Гц, ArOCH<sub>2</sub>), 2.41 (q, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH} = 7.38 Гц, CH<sub>2</sub>SH), 1.28 (s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.22 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH), 1.47 (m, 8H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); ИК (KBr):  $\nu(\text{SH}) = 2550 \text{ см}^{-1}$ , MS (MALDI TOF) m/z (%): 1072 [M]<sup>+</sup>, 1094 [M+Na]<sup>+</sup>, 1111 [M+K]<sup>+</sup>. Элементный анализ для C<sub>56</sub>H<sub>80</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (1073.75); С 62.64, Н 7.51; найдено: С 62.3, Н 7.51%.</sub></sub>

**5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28 тетракис [(5-меркаптопентаокси)-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен 1,3-альтернат [соединение 5 ( $n = 5$ )].** 0.25 г (0.19 ммоль) соединения 4 ( $n = 5$ ) и 5 мл гидразин-моногидрата выдерживали в течение 28 ч в атмосфере аргона при 110 °С. По окончании реакции смесь отфильтровывали, промывали 25 мл 2 М HCl до pH 1, затем 130 мл воды до pH 7, гексаном, метанолом (по 25 мл). Выделили 0.2 г белого осадка. Выход: 92%,  $T_{\text{пл}} = 263\text{--}265 \text{ °C}$ ; <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, T = 293 K)  $\delta = 7.31$  (s, 8H, ArH), 3.83 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH} = 8.07 Гц, ArOCH<sub>2</sub>), 2.48 (q, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH} = 7.32 Гц, CH<sub>2</sub>SH), 1.28 (s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.25 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SH), 1.51 (m, 8H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.07 (m, 8H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); ИК (KBr, 20 °C):  $\nu(\text{SH}) = 2550 \text{ см}^{-1}$ ; MS (MALDI TOF) m/z (%): 1128 [M]<sup>+</sup>, 1151 [M+Na]<sup>+</sup>, 1165 [M+K]<sup>+</sup>. Элементный анализ для C<sub>60</sub>H<sub>88</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (1129.86): С 63.78, Н 7.85, S 22.70; найдено С 64.39, Н 7.40, S 21.60%.</sub></sub>

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-00399).

### Summary

A.A. Tyuftin, A.A. Muraviev, F.M. Polayncev, Sh.K. Latipov, K.A. Lissenko, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, A.I. Konovalov. Synthesis and Structure of Thiacalix[4]arenes with Omega-mercaptoalkoxy Groups on the Lower Rim.

Omega-mercaptoalkoxy derivatives of thiacalix[4]arenes in 1,3-alternate conformation with different length of methylene spacer were synthesized for the first time. The new compounds' structure was assigned by one- and two-dimensional NMR methods, IR spectroscopy, mass spectrometry and X-ray.

**Key words:** thiacalixarenes, bromoderivatives, thioacetate, thiol-substitutes, NMR, X-ray.

## Литература

1. *Vicens J., Harrowfield J.* Calixarenes in the nanoworld. – Springer, Netherlands, 2007. – 396 p.
2. *Kumagai H., Hasegawa M., Miyanari S., Sugawa Y., Sato Y., Hori T., Ueda S., Kamiyama H., Miyano S.* Facile synthesis of p-tert-Butylthiacalix[4]arene by the reaction of p-tert-butylphenol with elemental sulphur in the presence of a base. // *Tetrahedron Lett.* – 1997. – V. 38. – P. 3971.
3. *Lhotak P.* Chemistry of Thiacalixarenes // *Eur. J. Org. Chem.* – 2004. – No 8. – P. 1675–1692.
4. *Morohashi N., Narumi F., Iki N., Hattori T., Miyano S.* Thiacalixarenes // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 6. – P. 5291.
5. *Akdas H., Bringel, Graf E., Hosseini M.W., Mislin G., Pansanel J., Cian A. D., Fisher J.* Thiacalixarenes: Synthesis and Structural analysis of Thiacalix[4]arene and of p-tert-Butylthiacalix[4]arene // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39. – P. 2311–2314.
6. *Iki N., Morohashi N., Narumi F. and Miyano S.* High Complexation Ability of Thiacalixarene with Transition Metal Ions. The Effects of Replacing Methylene Bridges of Tetra(p-t-butyl)calix[4]arenetetrol by Epithio Groups // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1998. – V. 71. – P. 1597–1603.
7. *Iki N., Miyano S.* Can Thiacalixarene Surpass Calixarene? // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry.* – 2001. – V. 41. – P. 99–105.
8. *Kon N., Iki N., Yusuke Y., Shin Sh., Miyano S.* Facile synthesis of thiacalix[n]arenes (n = 4, 6, and 8) consisting of p-tert-butylphenol and methylene/sulfide alternating linkage and metal-binding property of the n = 4 homologue // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – V. 45. – P. 207–211.
9. *Iki N., Chizuko K., Fukushima T., Kumagai H., Takeya H., Miyanari S., Miyash T., Miyano S.* Synthesis of p-tert-Butylthiacalix[4]arene and its Inclusion Property // *Tetrahedron.* – 2000. – V. 56. – P. 1437–1443.
10. *Iki N., Morohashi N., Yamane Y., Miyano S.* Metal-Ion Extractability of Sulfur Bridged Oligomers of Phenol; Distinct Effect of the Number of Sulfur Bridges Rather Than Cyclic / Acyclic Form // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 2003. – V. 76, No 9. – P. 1763–1768.
11. *Зигель Х.* Ионы металлов в биологических системах. – М.: Мир, 1982. – 168 с.
12. *Shin D., Hwa T., Chung G., Kim K.* Surface orientation and complex formation of new calixarene derivatives containing sulfur ligands // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2005. – V. 257–258. – P. 461–465.
13. *Kumar S., Chawla H.M., Varadarajan R.* A convenient single step synthesis of p-thiomethylmethylcalixarenes and metal ion extraction studies // *Tetrahedron.* – 2003. – V. 59. – P. 7481–7484.
14. *Yordanov A.T., Falana O.M., Koch H.F., Roundhill D.M.* (Methylthio)methyl and (N,N-dimethylcarbamoyl)methyl upper-rim-substituted calix[4]arenes as potential extractants for Ag(I), Hg(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), and Au(III) // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36. – P. 6468–6471.
15. *Chen H., Lee M., Choi S., Kim Jae-Ho, Choi Heung-Jin, Kim Sung-Hoon, Lee J., Koh K.* Comparative study of protein immobilization properties on calixarene monolayers // *Sensors.* – 2007. – V. 7. – P. 1091–1107.
16. *Xie J., Zheng Q.-Y., Zheng Y.-S., Chen C.-F., Huan Zh.-T.* Syntheses and Metal-ion Binding Properties of Calix[4]arene Derivatives Containing Soft Donor Atoms: Highly Selective Extraction Reagents for Ag<sup>+</sup> // *J. Incl. Phen. and Macrocycl.Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 125–130.

17. *Yordanov A.T., Whittlesey B.R., Roundhill D.M.* Calixarene Derivatized with Sulfur – Containing Functionalities as Selective Extractants for Heavy and Precious Metal Ions // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 3526–3531.
18. *Danil de Namour A.F., Al R.N., Piro O.E., Castellano E.E., Gil E.* New Lower Rim Calix(4)arene Derivatives with Mixed Pendant Arms and Their Complexation Properties for Alkali-Metal Cations. Structural, Electrochemical, and Thermodynamic Characterization // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 779–787.
19. *Yordanov A.T., Mague J.T., Roundhill D.M.* Synthesis of Heavy Metal Ion Selective Calix[4]arenes Having Sulfur Containing Lower-Rim Functionalities // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 34. – P. 5084–5087.
20. *Knoblauch S., Mattew F.O., Jaewook N., Roundhill D.M., Hennig H., Zeckert K.* Calix[4]-arenes with narrow rim 2-mercaptoethoxy substituents as potential precursor molecules for metallacages and sensors // *Inorg. Chimica Acta.* – 2000. – V. 300–302. – P. 328–332.
21. *Piner R.D., Zhu J., Xu F., Hong S., Mirkin C.A.* Dip-Pen Nanolithography // *Science.* – 1999. – V. 283. – P. 661–663.
22. *Witt D., Klajn R., Barski P., Grzybowski B.A.* Applications, Properties and Synthesis of  $\omega$ -Functionalized n-Alkanethiols and Disulfides – the Building Blocks of Self-Assembled Monolayers // *Current Organic Chemistry.* – 2004. – V. 8. – P. 1763–1797.
23. *Xu S., Podoprygorina G., Böhmer V., Ding Z., Rooney P., Rangan C., Mittler S.* Tetraurea calix[4]arenes with sulfur functions: synthesis, dimerization to capsules, and self-assembly on gold // *Org. Biomol. Chem.* – 2007. – V. 5. – P. 558–568.
24. *Li H., Zhang Y., Wang X.G., Xiong D., Bai Y.* Calixarene capped quantum dots as luminescent probes for  $Hg^{2+}$  ions // *Materials Lett.* – 2007. – V. 61, No 7. – P. 1474–1477.
25. *Xianshun Z., Hao S., Langxing C., Xuebing L., Fengbo Xu, Qinshan Li, Xiwen He, Wenqin Z., Zheng-Zhi Z.* Synthesis of a tweezer-like bis(arythiaalkoxy)calix[4]arene as a cation sensor for ion-selective electrodes: an investigation of the influence of neighboring halogen atoms on cation selectivity // *Org. Biomol. Chem.* – 2003. – V. 1. – P. 1073–1079.
26. *Lu J.-Q., Pang D.-W., Zeng X.-S., He X.-W.* A new solid-state silver ion-selective electrode based on a novel tweezer-type calixarene derivative. // *J. Electroanal. Chem.* – 2004. – V. 568. – P. 37–43.
27. *Honeychurch K.C., Hart J.P., Cowell D. C.* Voltamperometric studies of lead at calixarene modified screen-printed carbon electrodes and its trace determination in water by stripping voltammetry // *Sensors and Actuators B.* – 2001. – V. 77. – P. 642–652.
28. *Kostin G.A., Mashukov V.I., Torgov V.G., Kal'chenko V.I., Drapailo A.B.* Reduction kinetics of gold(III) complexes with calix[4]arenes derivatized with thioether groups on the upper rim // *Russian J. Inorg. Chem.* – 2006. – V. 51, No 3. – P. 488–494.
29. *Lang J., Dvoráková H., Bartosová I., Lhoták P., Stibor I., Hrabal R.* Conformational flexibility of a novel tetraethylether of thiacalix[4]arene. A comparison with the “classical” methylene-bridged compounds // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – V. 40, No 2. – P. 373–376.
30. *Stott K., Stonehouse J., Keeler J., Hwang T.L., Shaka A.J.* Excitation Sculpting in High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Application to Selective NOE Experiments // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – P. 4199.
31. *Кутаев Ю.П., Бузыкин Б.И.* Гидразоны. – М.: Наука, 1974. – Гл. 5.
32. *Фаттахов С.Г., Соловьева С.Е., Резник В.С.* Синтез и некоторые превращения 1,3-бис-[омега-(формилфеноксид)алкил]-6-метилурацилов // *Журн. общ. хим.* – 2000. – Т. 70, Вып. 3. – С. 495–502.
33. *Гордон А.* Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
34. *Органикум «Практикум по органической химии».* – М.: Мир, 1979. – 447 с.

35. *Sheldrick G.M.* SHELXTL V. 5.10, Structure Determination Software Suit, Bruker AXS: Madison, Wisconsin, USA.
36. *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. – P. 8975–8979.

Поступила в редакцию  
27.05.08

---

**Тюфтин Андрей Андреевич** – аспирант Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

E-mail: [risovalshik@yandex.ru](mailto:risovalshik@yandex.ru)

**Муравьев Антон Андреевич** – студент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: [anton\\_muravyov@rambler.ru](mailto:anton_muravyov@rambler.ru)

**Полянцев Федор Михайлович** – студент физического факультета Казанского государственного университета.

E-mail: [glor86@mail.ru](mailto:glor86@mail.ru)

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

E-mail: [lsk@iopc.knc.ru](mailto:lsk@iopc.knc.ru)

**Лысенко Константин Александрович** – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований Института элементно-органических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова.

E-mail: [kostya@xray.ineos.ac.ru](mailto:kostya@xray.ineos.ac.ru)

**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](mailto:svsol@iopc.knc.ru)

**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.

E-mail: [igor.antipin@ksu.ru](mailto:igor.antipin@ksu.ru)

**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.

E-mail: [konovalov@knc.ru](mailto:konovalov@knc.ru)