

УДК 543.429.23+547.639.5+546.98

НОВЫЕ АМФИФИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАЛИКС[4]АРЕНА С 4,5-ДИКАРБОКСИТРИАЗОЛИЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ – СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МИЦЕЛЛЯРНОМ КАТАЛИЗЕ

© 2019 г. Г. А. Фатыхова¹, Е. Г. Макаров¹, Д. А. Миронова¹, Э. Д. Султанова¹,
В. А. Бурилов^{1*}, С. Е. Соловьёва^{1,2}, И. С. Антипин^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия

*E-mail: ultrav@bk.ru

Поступила в редакцию 19.11.2018;

после доработки 06.12.2018;

принята в печать 21.01.2019

С использованием реакции азид-алкинового присоединения получены амфифильные производные каликсаренов с различной липофильностью, содержащие четыре 4,5-дикарбокситриазолильных фрагмента на верхнем ободе в стереоизомерной форме “конус”. Показано, что амфифильные макроциклы, замещенные четырьмя октильными и тетрадецильными группами на нижнем ободе, способны образовывать монодисперсные наноагрегаты в водных растворах. Установлено, что полученные макроциклы обладают флуоресценцией в синей области, а при росте концентрации наблюдается батофлорный сдвиг максимума эмиссии, согласующийся с образованием агрегатов. Полученные макроциклы были с успехом использованы в качестве мицеллярной среды для проведения реакции сочетания Сузуки, продемонстрировав количественные выходы продуктов сочетания йод- и бромаренов в водной среде при комнатной температуре.

Ключевые слова: каликсарены, амфифильные соединения, люминесценция, мицеллярный катализ, реакции сочетания, зеленая химия.

DOI: 10.1134/S0207401X19060037

ВВЕДЕНИЕ

В водной среде протекают важнейшие физиологические и природные процессы. Использование водной среды является актуальным и для проведения химических реакций [1]. Среди двенадцати принципов “зеленой” химии выбор соответствующего растворителя, способного снизить токсичность процесса, а также повысить его эффективность, является ключевым, поскольку на долю растворителя в химических реакциях приходится не менее 80% массовой доли [2]. Учитывая, что большинство органических молекул являются ограниченно или полностью водонерастворимыми, для возможности проведения их химических превращений в водных растворах можно использовать мицеллярный катализ, набирающий в последнее время большую популярность [3, 4]. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) формируют в воде наноразмерные агрегаты, способные сольubilизировать водонерастворимые реагенты. Взаимодействие реагентов в малом объеме мицеллы способствует увеличению эффективности реакции. Однако для обеспече-

ния высокой селективности и увеличения выходов продуктов реакции очень важен подбор ПАВ, способного создать подходящее микроокружение, поэтому разработка новых амфифильных веществ представляет собой актуальное направление мицеллярного катализа [5, 6].

В этой связи большими перспективами обладают производные каликс[4]аренов, отличающиеся от традиционных ПАВ способностью к образованию комплексов типа “гость–хозяин” [7]. Наличие нескольких реакционных центров, нетоксичность, многообразие стереоизомерных форм и доступность сделали молекулу каликсарена универсальной структурой для молекулярного распознавания, экстракции, создания стимулирующих коллоидных систем, биомедицины и т.д. [8–11]. Благодаря наличию гидрофобной полости каликсарены нашли применение и в мицеллярном органокатализе [12, 13].

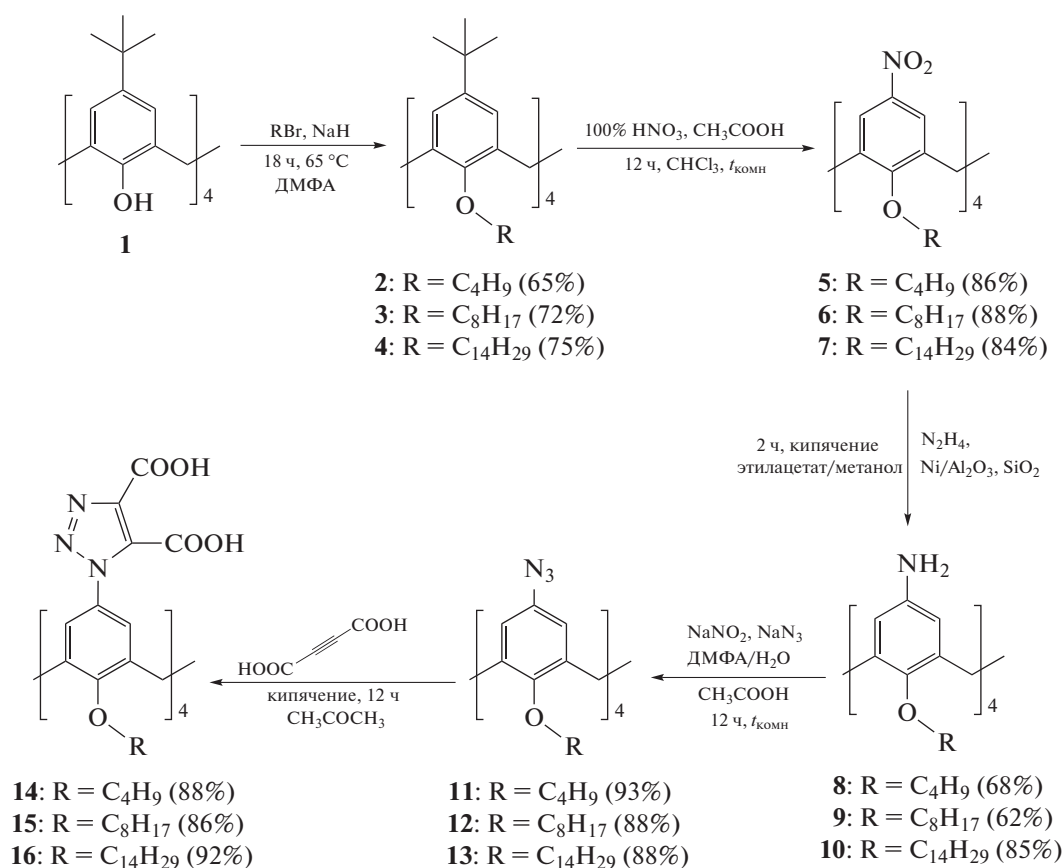
Ранее в нашей научной группе был разработан синтетический подход к производным каликсаренов, содержащих азидные фрагменты на верхнем ободе и алкильные фрагменты различной

длины – на нижнем [14, 15]. Полученные азид-содержащие макроциклы могут быть использованы для синтеза любых функциональных, в том числе амфифильных, молекул с конъюгацией соответствующих функциональных фрагментов через реакцию азид-алкинового циклоприсоединения. Используя полученные ранее тетраазиды с бутильными и октильными заместителями [15], а также синтезированные тетраазиды с тетрадецильными фрагментами, в данной работе получены новые амфифильные макроциклы, содержащие четыре 4,5-дикарбокситриазолильных фрагмента, с использованием реакции азид-алкинового циклоприсоединения, а также исследованы их агрегационные характеристики. Полученные соединения были использованы в качестве мицеллярной среды для проведения некоторых органических реакций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Каликсарены **11** и **12** (см. *Схему 1*) были получены по ранее отработанной методике [15]. Тетраазид **13** с тетрадецильными фрагментами был получен по аналогии с макроциклами **11** и **12** с использованием методики, включающей тетраалкилирование, *in situ*-нитрование, восстановление и последующее диазотирование аминопроизводных **8**, **9** с замещением диазогруппы на азид-анион. Полученные тетра-азидсодержащие макроциклы были введены в реакцию с ацетилендикарбоновой кислотой с получением окта-карбоксипроизводных **14–16**, которые были выделены с практически количественными выходами.

Схема 1



Структура полученных макроциклов **14–16** была установлена с использованием комплекса физических методов исследования, а состав – элементным анализом. В ЯМР-¹H-спектрах **14–16** в области 1–2 м. д. проявляются сигналы протонов –CH₂- и –CH₃-групп алкильных заместителей в виде неразрешенных мультиплетов. Мостиковые метиленовые группы резонируют при 3.2 и 4.5 м. д.,

уширенные сигналы ароматических протонов и ОСН₂-групп проявляются при 6.6 и 4.1 м. д. соответственно. Уширение сигналов в спектрах ЯМР-¹H является следствием обмена амфифильными молекулами между раствором и агрегатами [16]. В спектрах матрично-активированной лазерной ионизации (МАЛДИ) каликсаренов **14–16** были зафиксированы пики молекулярных ионов с от-

Таблица 1. Значения ККА, размеры, индекс полидисперсности и поверхностный потенциал макроциклов 14–16

Каликсарен	ККА, ммоль/л	d , нм	ИПД	ξ , мВ
14	0.83	323 ± 39	0.459 ± 0.11	-66 ± 3
15	0.13	19 ± 1	0.203 ± 0.01	-45 ± 4
16	0.053	30 ± 3	0.301 ± 0.01	-53 ± 6

щеплением молекул CO_2 и H_2O . Так, в спектре МАЛДИ макроцикла **14** наблюдается серия пиков с $m/z = 1226 [\text{M}-\text{CO}_2 + 2\text{H}]^+$, $1182 [\text{M}-2\text{CO}_2 + 2\text{H}]^+$, $1138 [\text{M}-3\text{CO}_2 + 2\text{H}]^+$, $1094 [\text{M}-4\text{CO}_2 + 2\text{H}]^+$, а также сигналы $1206 [\text{M}-\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}]^+$, $1162 [\text{M}-2\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}]^+$, $1118 [\text{M}-3\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}]^+$. Наличие серии сигналов декарбоксилированных продуктов обусловлено легкостью декарбоксилирования в N-гетероциклах, содержащих карбоксильную группу во 2-ом положении гетероцикла [17, 18]. Присутствие в молекулах **14–16** карбоксильных групп подтверждали методом ИК-спектроскопии. В области $1720\text{--}1730 \text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания карбонильной группы, а в области $3440\text{--}3455 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания связанных водородными связями гидроксильных групп.

Каликсарены **14–16** оказались хорошо растворимыми в воде. Для измерения критической концентрации агрегации (ККА) макроциклов использовался метод солиubilизации пирена [19], для чего наблюдали изменения в соотношении интенсивностей первой и третьей полос испускания (при 373 и 384 нм) пирена при увеличении концентрации макроциклов. Было установлено (табл. 1), что значения ККА уменьшаются в ряду **14–16** сообразно увеличению гидрофобности молекул. Последняя согласуется с литературными данными, согласно которым увеличение гидрофобности молекул приводит к уменьшению значения ККА [20].

Согласно данным динамического рассеяния света соединение **14** образует субмикронные агрегаты с размером порядка 300 нм и высоким индексом полидисперсности (ИПД), тогда как более гидрофобные макроциклы **15** и **16** образуют компактные наночастицы с размерами 19 и 30 нм соответственно (табл. 1). Согласно данным электрофоретического рассеяния света (ЭФРС) поверхностный заряд агрегатов составляет порядка $-50\div-60$ мВ, что свидетельствует об образовании устойчивых коллоидных систем (табл. 1). Такое распределение размеров можно объяснить следующим образом: гидрофобности макроцикла **14** недостаточно, чтобы преодолеть электростатическое отталкивание между анионными головными группами

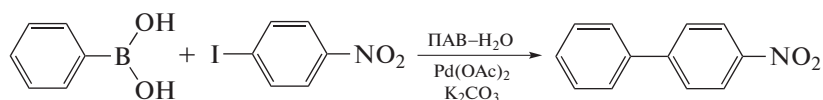
макроцикла и сформировать компактную мицеллу, в результате чего образуется полидисперсная смесь агрегатов различной морфологии. В случае же более липофильных макроциклов **15** и **16** образуются монодисперсные наночастицы.

Было также обнаружено, что макроциклы **14–16** проявляют интенсивную флуоресценцию в синей области спектра (рис. 1а).

Оказалось, что с увеличением концентрации макроцикла наблюдается батофлорный сдвиг максимума эмиссии с 460 до 510 нм в случае макроциклов **14**, **15** или до 530 нм в случае более липофильного макроцикла **16**, что может быть связано с уменьшением полярности среды микроокружения флуорофора (сольватобатофлорный эффект) вследствие образования агрегатов. И, действительно, батофлорный сдвиг происходит в диапазоне концентраций, близких к значениям ККА (рис. 1б). Наличие собственной люминесценции открывает возможность использования макроциклов **14–16** в качестве флуоресцентных сенсоров для распознавания различных субстратов [21].

Способность полученных амфифильных макроциклов образовывать устойчивые ассоциаты позволила использовать их в качестве мицеллярной среды для реакций кросс-сочетания в водной среде. Реакция Сузуки (реакция сочетания арилгалогенидов с бороновыми кислотами, катализируемая палладием) является одним из наиболее универсальных и широко применяемых синтетических протоколов для селективного формирования углерод-углеродных связей, в частности для получения замещенных бифенилов [22]. Однако традиционно в данной реакции используют достаточно токсичные органические растворители (ДМФА, ТГФ, ацетонитрил и т.д.). Одним из решений данной проблемы является проведение реакции в условиях мицеллярного катализа, в котором реагенты могут быть солиubilизованы амфифильными соединениями [23]. На примере реакции сочетания p-йоднитробензола с фенилборной кислотой, катализируемой ацетатом палладия в водной среде, было изучено влияние длины алкильного заместителя в макроциклах **14** и **16** на выход целевого бифенила (Схема 2).

Схема 2



Для образования устойчивых коллоидных систем макроциклы использовались в концентрациях, на один порядок превышающих их ККА. Выход продукта устанавливали методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХМС), отбирая

пробы через 5 и 10 ч. Для выявления влияния структуры ПАВ на каталитическую активность также была проведена реакция в присутствии другого ПАВ — со стеарата натрия. Установлено, что проведение реакции в присутствии макроцикла **16**

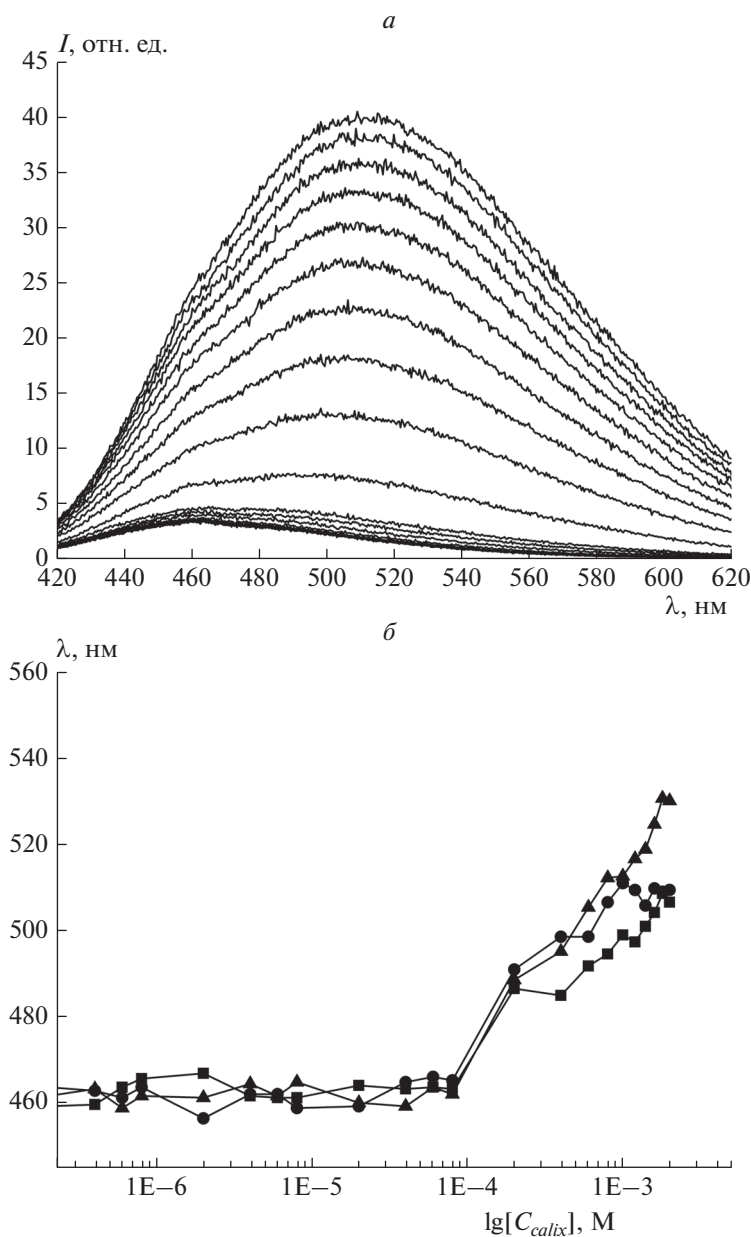


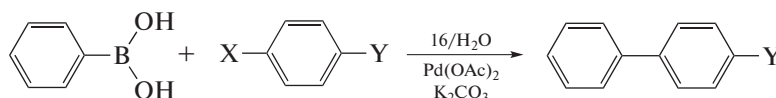
Рис. 1. Спектры флуоресценции соединения **16** при концентрациях 0.08 мкмоль/л – 2 ммоль/л (*a*); зависимость длины волны максимума эмиссии макроциклов **14** (■), **15** (●) и **16** (▲) от десятичного логарифма концентрации макроцикла (*b*). Условия регистрации люминесценции: ТРИС, рН = 7.3, $T = 25^\circ\text{C}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 400 \text{ нм}$).

при комнатной температуре приводило к образованию основного продукта с выходом 99% (табл. 2). Аналогичная реакция с макроциклом **14** приводила к образованию лишь 11% целевого продукта, что может быть связано с образованием коллоидно-нестабильных полидисперсных агрегатов, неспособных эффективно солюбилизовать реагенты. В случае использования стеарата натрия, не имеющего гидрофобной полости, выход продукта составил 71%. Таким образом, наличие гидрофоб-

ной полости в структуре макроцикла **16**, а также четырех липофильных заместителей приводит к увеличению его солюбилизирующей способности и, как следствие, повышает эффективность мицеллярного катализа.

Макроцикл **16** был использован в качестве мицеллярной среды в сочетании менее активных бром- и хлораренов с разными функциональными группами как донорной, так и акцепторной природы (Схема 3, табл. 3).

Схема 3



Согласно полученным данным макроцикл **16** оказался одинаково эффективным как для йодаренов, так и для бромаренов с акцепторными группами. В случае бромарена с донорной метоксигруппой выход продукта снижался, что объясняется уменьшением скорости диссоциации С–Вг при окислительном присоединении арилгалогенида к палладию (0) [22]. При использовании наименее активного п-хлорнитробензола выход снижался до 20%.

мы проводилось минимум три эксперимента в одноразовых пластиковых ячейках DTS 0012 (“Sigma-Aldrich”, USA) при 298 К или капиллярных ячейках DTS 1070 при регистрации ЭФРС. Обработка статистических данных проводилась с использованием коэффициента t-Student, а погрешность определения размера частиц составляла <2%. Изучаемые образцы перед измерениями

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физико-химические измерения

Эксперименты ЯМР выполнены на спектрометре Avance 400 Nanobay фирмы “Bruker”. В качестве внутреннего стандарта использовали CDCl_3 ($\delta(\text{H}) = 7.26$ м. д.) при температуре 25 °С. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Vector-22 в интервале волновых чисел 400–4000 cm^{-1} в таблетках КВг. Анализ методом тонкослойной хроматографии проводили на пластинах “Merck UV 254” с проявлением ультрафиолетовой лампой VL-6.LC (6W –254 nm tube). Элементный анализ полученных соединений был осуществлен с использованием анализатора PerkinElmer PE 2400 CHNS/O.

Масс-спектры МАЛДИ получены на масс-спектрометре UltraFlex III TOF/TOF в линейном режиме. В качестве матрицы использовали п-нитроанилин или 2,5-дигидроксibenзойную кислоту (Nd: VAG-лазер, $\lambda = 355$ нм). Фиксировались положительно заряженные ионы.

Эксперименты по динамическому и электрофоретическому рассеянию света проводились на приборе Zetasizer Nano ZS (“Malvern Instruments”, США) с источником излучения He–Ne-лампы с мощностью 4 мВт, длиной волны 633 нм и углом рассеяния света 173°. Данные обрабатывались программным обеспечением DTS (Dispersion Technology Software 5.00). Растворы фильтровали через фильтр Millex HV с размером пор 0.45 мкм перед измерением для удаления пыли. Для каждой систе-

Таблица 2. Выход 4-нитро-1,1'-бифенила по данным ГХМС*

ПАВ	Время, ч	Выход, %
–	10	2
14	5	5
14	10	11
16	5	78
16	10	99
Стеарат натрия	10	71

*Условия реакции: $C(\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2) = 5$ ммоль/л, $C(\text{п-IC}_6\text{H}_4\text{NO}_2) = 5$ ммоль/л, $C(\text{K}_2\text{CO}_3) = 15$ ммоль/л, $C(\text{Pd}(\text{OAc})_2) = 0.005$ ммоль/л, $C(\text{16}) = 0.1$ ммоль/л, $C(\text{14}) = 1$ ммоль/л, $C(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}) = 2.5$ ммоль/л, $T = 25^\circ\text{C}$, $V(\text{реакционной смеси}) = 5$ мл.

Таблица 3. Выход 4-Y-1,1'-бифенилов по данным ГХМС*

X	Y	Выход, %
Br	COCH ₃	99
Br	NO ₂	91
Br	OCH ₃	65
Cl	NO ₂	20

*Условия реакции: $C(\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2) = 5$ ммоль/л, $C(\text{п-XC}_6\text{H}_4\text{Y}) = 5$ ммоль/л, $C(\text{K}_2\text{CO}_3) = 15$ ммоль/л, $C(\text{Pd}(\text{OAc})_2) = 0.005$ ммоль/л, $C(\text{16}) = 0.1$ ммоль/л, $T = 25^\circ\text{C}$, $V(\text{реакционной смеси}) = 5$ мл, время реакции – 10 ч.

предварительно подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин при 25 °С.

Спектры флуоресценции регистрировали в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 10 мм на спектрофлуориметре Fluorolog FL-221 (“HORIBA Jobin Yvon”) в диапазоне 350–430 нм при длине волны возбуждения 335 нм с щелью в 2.5 нм для пирена и в диапазоне 420–620 нм при длине волны возбуждения 400 нм с щелью в 2.0 нм для каликсаренов **14–16**. Все исследования проводили в буферном растворе (ТРИС, рН = 7.3) при 298 К.

Газовая хромато-масс-спектрометрия проводилась на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra фирмы “Shimadzu” на колонке HP-5MS (внутренним диаметром 0.25 мкм и длиной 30 м) со следующими параметрами: газ-носитель – гелий “А”, температура инжектора – 250 °С, скорость потока через колонку – 2 мл/мин, режим с 40-кратным делением потока; температурная программа термостата – градиентное повышение температуры от 70 до 140 °С с шагом 10 °С/мин, затем выдерживание температуры в течение 2 мин с последующим ее повышением от 140 до 250 °С с шагом 10 °С/мин. Диапазон сканируемых масс – (35÷400) m/z . Образцы для хроматографического анализа были приготовлены путем экстракции 1 мл реакционной смеси хлороформом (2 раза по 2 мл). Для количественного анализа замещенных бифенилов, полученных в серии тестовых реакций, использовался метод внутреннего стандарта с использованием ундекана, для чего предварительно строился калибровочный график с использованием индивидуальных образцов бифенилов. Внутренний стандарт в количестве 0.025 ммоль (5 мкл) вносился в реакционный сосуд до начала реакции.

Методы получения исследуемых соединений

Все реагенты были приобретены из каталогов Acros или Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Растворители марки х. ч. или ч. д. а. очищали в соответствии со стандартными методами [24]. Соединения **2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12** [15] и **4, 7** [25] синтезированы по литературным методикам.

Соединение **10** – 5,11,17,23-тетра-амино-25,26,27,28-тетратетрадецилоксикаликс[4]арен (методика синтеза аналогична для синтеза соединений **8, 9** [15]) было получено с выходом 85% и без дополнительных очисток было введено в реакцию диазотирования.

Соединение **13** – 5,11,17,23-тетра-азид-25,26,27,28-тетра-тетрадецилоксикаликс[4]арен (методика синтеза аналогична для синтеза соединений **11, 12** [15]) светло-коричневое порошкообразное вещество (выход – 88%). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 0.89 (т, $J = 6.7$ Гц, 12Н,

– CH_3), 1.31 (м, $J = 33.8$ Гц, 80Н, – CH_2 –), 1.61 (м, 8Н, – CH_2 –), 1.85 (м, 8Н, – CH_2 –), 3.10 (д, $J = 13.7$ Гц, 4Н, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 3.82 (т, $J = 7.3$ Гц, 8Н, – $\text{O}-\text{CH}_2$), 4.40 (д, $J = 13.5$ Гц, 4Н, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), 6.34 (с, 8Н, ArH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (100.6 МГц, CDCl_3 , 25 °С), δ , м. д.: 14.28, 22.86, 26.43, 29.57, 29.89, 29.97, 30.06, 30.12, 30.34, 31.27, 32.10, 118.65, 133.71, 136.43, 154.13. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1236 ($\nu_{\text{as}}(\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-)$), 2109 ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$), 2852 ($\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2-)$), 2922 ($\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$), 2955 ($\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$); MALDI-TOF, m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+ = 1373$; найдено: $[\text{M} + \text{Na}]^+ = 1395$. Элементный анализ. Найдено (%): С – 73.80, Н – 9.80, N – 12.11. Вычислено для $\text{C}_{84}\text{H}_{132}\text{N}_{12}\text{O}_4$ (%): С – 73.43, Н – 9.68, N – 12.23; $T_{\text{пл}} = 87^\circ\text{C}$ (с разложением); $R_f = 0.14$ (гексан/этилацетат 5/1).

Методика получения соединений 14–16. В колбу загрузили 0.1 ммоль тетраазида **11, 12** или **13**, 0.23 г (2.0 ммоль) ацетилендикарбоновой кислоты, 5 мл ацетона. Реакционную смесь кипятили в течение 40 ч с обратным холодильником. Для выделения продукта ацетон удалили на роторном испарителе, к полученному осадку добавили 30 мл воды, осадок отфильтровали на фильтре Шотта. Полученный осадок сушили в вакуум-экзикаторе над P_2O_5 в течение 24 ч.

Соединение **14** – 5,11,17,23-тетра(4,5-карбоксии, 1,2,3-триазол-1-ил)-25,26,27,28-тетрабутоксикаликс[4]арен – коричневое порошкообразное вещество (выход – 88%).

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 1.05 (уш. с, 12Н, – CH_3), 1.56 (уш. м, 8Н, – CH_2 –), 1.92 (уш. м, 8Н, – CH_2 –), 3.28 (уш. с, 4Н, ArCH_2Ar), 4.20 (уш. с, 8Н, – $\text{O}-\text{CH}_2$ –), 4.57 (уш. с, 4Н, ArCH_2Ar), 6.65 (уш. с, 8Н, ArH). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1216 ($\nu(\text{C}-\text{O})$), 1239 ($\nu_{\text{as}}(\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-)$), 1378 ($\delta(-\text{CH}_3)$), 1731 ($\nu(-\text{C}(\text{O}))$), 2852 ($\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2-)$), 2871 ($\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_3)$), 2919 ($\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$), 2959 ($\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$), 3456 ($\nu(-\text{OH})$). MALDI-TOF, m/z : $[\text{M}]^+ = 1268$; найдено: 1226 $[\text{M}-\text{CO}_2 + 2\text{H}]^+$, 1206 $[\text{M}-\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}]^+$, 1182 $[\text{M}-2\text{CO}_2 + 2\text{H}]^+$, 1162 $[\text{M}-2\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}]^+$, 1138 $[\text{M}-3\text{CO}_2 + 2\text{H}]^+$, 1118 $[\text{M}-3\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}]^+$, 1094 $[\text{M}-4\text{CO}_2 + 2\text{H}]^+$. Элементный анализ. Найдено (%): С – 56.92, Н – 4.90, N – 13.06. Вычислено для $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_{12}\text{O}_{20}$ (%): С – 56.78, Н – 4.77, N – 13.24; $T_{\text{пл}} = 146^\circ\text{C}$ (с разложением).

Соединение **15** – 5,11,17,23-тетра(4,5-карбоксии, 1,2,3-триазол-1-ил)-25,26,27,28-тетраоксикаликс[4]арен – коричневое порошкообразное вещество (выход – 86%). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 0.90 (уш. с, 12Н, – CH_3), 1.1–1.64 (уш. с, 40Н, – CH_2 –), 1.92 (уш. с, 8Н, – CH_2 –), 3.32 (уш. с, 4Н, ArCH_2Ar), 4.20 (уш. с, 8Н, – $\text{O}-\text{CH}_2$ –), 4.57 (уш. с, 4Н, ArCH_2Ar), 6.65 (уш. с, 8Н, ArH). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1266 ($\nu_{\text{as}}(\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-)$), 1730

($\nu(-C(O))$), 2853 ($\nu_s(-CH_2-)$), 2922 ($\nu_{as}(-CH_2-)$), 2955 ($\nu_{as}(-CH_3)$), 3442 ($\nu(-OH)$). MALDI-TOF, m/z : $[M]^+ = 1492$; найдено: $[M-3CO_2 + H]^+ = 1273$. Элементный анализ: найдено (%): C – 61.26, H – 6.34, N – 11.05. Вычислено для $C_{76}H_{92}N_{12}O_{20}$ (%): C – 61.12, H – 6.21, N – 11.25; $T_{пл} = 143$ °C (с разложением).

Соединение **16** – 5,11,17,23-тетра(4,5-карбоксих-1Н-1,2,3-триазол-1-ил)-25,26,27,28-тетратетрадецилокси-каликс[4]арен – коричневое порошкообразное вещество (выход – 92%). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: 0.88 (уш. с, 12H, $-CH_3$), 1.05–1.65 (уш. с, 88H, $-CH_2-$), 1.94 (уш. с, 8H, $-CH_2-$), 3.32 (уш. с, 4H, $ArCH_2Ar$), 4.20 (уш. с, 8H, $-O-CH_2-$), 4.57 (уш. с, 4H, $ArCH_2Ar$), 6.65 (уш. с, 8H, ArH). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1226 ($\nu_{as}(Ar-O-CH_2-)$), 1726 ($\nu(-C(O))$), 2852 ($\nu_{as}(-CH_2-)$), 2922 ($\nu_{as}(-CH_2-)$), 2950 ($\nu_{as}(-CH_3)$), 3451 ($\nu(-OH)$). MALDI-TOF, m/z : $[M]^+ = 1830$; найдено: $[M-CO_2 + H]^+ = 1787$, $[M-2CO_2 - H]^+ = 1743$, $[M-3CO_2 + H]^+ = 1699$. Элементный анализ: найдено (%): C – 65.79, H – 7.83, N – 9.05. Вычислено для $C_{100}H_{140}N_{12}O_{20}$ (%): C – 65.62, H – 7.71, N – 9.18; $T_{пл} = 146$ °C (с разложением).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены новые амфифильные производные каликс[4]арена с анионными карбоксильными головными группами на верхнем ободе и алкильными заместителями различной длины – на нижнем. Изучена агрегация амфифильных макроциклов в водных растворах и обнаружено, что полученные макроциклы обладают флуоресценцией в синей области и сольватофлорным эффектом, что представляет интерес с точки зрения создания флуоресцентных сенсорных систем. Полученный макроцикл **16** с тетрадецильными фрагментами был использован в качестве мицеллярной среды для проведения реакции сочетания Сузуки, продемонстрировав количественные выходы продуктов сочетания йод- и бромаренов в водной среде при комнатной температуре за 10 ч. Установлено, что макроцикл **16** благодаря наличию гидрофобной полости по эффективности мицеллярного катализа превосходит коммерчески доступный стеарат натрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом (грант № 18-73-10033).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anastas P.T., Kirchhoff M.M. // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. Issue 9. P. 686; <https://doi.org/10.1021/ar010065m>
2. Sheldon R.A. // Green Chem. 2007. V. 9. № 12. P. 1273; <https://doi.org/10.1039/b713736m>

3. La Sorella G., Strukul G., Scarso A. // Green Chem. 2015. V. 17. Issue 2. P. 644; <https://doi.org/10.1039/c4gc01368a>
4. Lipshutz B.H., Ghorai S., Cortes-Clerget M. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. Issue 26. P. 6672; <https://doi.org/10.1002/chem.201882662>
5. Yang H., Jiao X., Li S. // Chem. Commun. 2012. V. 48. Issue 91. P. 11217; <https://doi.org/10.1039/c2cc36273b>
6. Yeung D.K.J., Gao T., Huang J. et al. // Green Chem. 2013. V. 15. Issue 9. P. 2384; <https://doi.org/10.1039/c3gc41126e>
7. Shinkai S., Mori S., Koreishi H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 2409; <https://doi.org/10.1021/ja00269a045>
8. Nimsea S.B., Kim T. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 366; <https://doi.org/10.1039/C2CS35233HO>
9. Solovieva S.E., Burirov V.A., Antipin I.S. // Macrocyclics. 2017. V. 10. № 2. P. 134; <https://doi.org/10.6060/mhc170512a>
10. Burirov V., Valiyakhmetova A., Mironova D. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. Issue 4. P. 2942; <https://doi.org/10.1039/C7NJ04099G>
11. Yakimova L.S., Gilmanova L.H., Evtugyn V.G. et al. // J. Nanopart. Res. 2017. V. 19. Issue 5. P. 173; <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3868-9>
12. Mirgorodskaya A.B., Yackevich E.I., Kudryashova Y.R. et al. // Colloids Surf. B. 2014. V. 117. P. 497; <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.02.003>
13. Sayin S., Yilmaz M. // Tetrahedron. 2016. V. 72. Issue 41. P. 6528; <https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.08.066>
14. Фатыхова Г.А., Буреров В.А., Докучаева М.Н., Соловьёва С.Е., Антупин И.С. // ДАН. 2018. Т. 479. № 6. С. 645; <https://doi.org/10.7868/S0869565218120095>
15. Burirov V.A., Fatikhova G.A., Dokuchaeva M.N. et al. // Beilstein J. Org. Chem. 2018. V. 14. P. 1980; <https://doi.org/10.3762/bjoc.14.173>
16. Huc I., Oda R. // Chem. Commun. 1999. Issue 20. P. 2025; <https://doi.org/10.1039/A906141J>
17. Moser R.J., Brown E.V. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. Issue 4. P. 3938; <https://doi.org/10.1021/jo00797a037>
18. Lu P., Sanchez C., Cornella J. et al. // Org. Lett. 2009. V. 11. № 24. P. 5710; <https://doi.org/10.1021/ol902482p>
19. Ranganathan R., Vautier-Giongo C., Bales B.L. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 10312; <https://doi.org/10.1021/jp034346i>
20. Basilio N., Garcia-Rio L. // Chem. Phys. Chem. 2012. V. 13. Issue 9. P. 2368; <https://doi.org/10.1002/cphc.201200175>
21. Park C., Song H.J., Choi H.C. // Chem. Commun. 2009. Issue 32. P. 4791; <https://doi.org/10.1039/B900328B>
22. Suzuki A. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2011. V. 50. P. 6722; <https://doi.org/10.1002/anie.201101379>
23. Chatterjee A., Ward T.R. // Catal. Lett. 2016. V. 146. P. 820; <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1707-8>
24. Armarego W.L.F., Chai C.L. Purification of laboratory chemicals. New York: Elsevier, 2009.
25. Brake M., Böhmer V., Krämer P. et al. // Supramol. Chem. 1993. V. 5. P. 65; <https://doi.org/10.1080/10610279308027509>