

Синтез бифункциональных производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащих алкильные- и бромалкильные фрагменты, в условиях микроволнового нагрева

© Бурилов⁺ Владимир Александрович, Ибрагимова Регина Ринатовна,
Гафиатуллин Булат Халимович, Соловьева* Светлана Евгеньевна
и Антипин* Игорь Сергеевич

Кафедра органической химии. Химический институт им. А.М. Бутлерова. Казанский (Приволжский) федеральный университет. Ул. Кремлевская, 18. г. Казань, 420008. Республика Татарстан. Россия.
Тел.: (843) 233-73-44. E-mail: ultrav@bk.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: микроволновый синтез, алкилирование, *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арен, 1,3-альтернат.

Аннотация

Дизайн и синтез новых амфифильных синтетических рецепторов, обладающих высокой селективностью к определённым субстратам, является актуальной и практически значимой задачей супрамолекулярной химии. Большими перспективами для создания подобных рецепторов обладают производные тиакаликсаренов, обладающие как многообразием стереоизомерных форм, так и возможностью модификации нижнего и верхнего обода. Известно, что получение тетразамещённых производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена (Т(4)СА) алкилированием по Вильямсону часто требует длительного времени нагрева вплоть до нескольких суток. Микроволновый нагрев позволяет существенно сократить время реакции, а также в некоторых случаях приводит к увеличению выхода целевых продуктов. Введение бром-содержащих функциональных групп в нижний обод Т[4]СА существенно расширяет его синтетический потенциал. В данной работе при использовании микроволнового нагрева синтезированы тетразамещённые производные Т(4)СА, содержащие алкильные и бромалкильные фрагменты в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*, которые могут служить прекурсорами для синтеза широкого круга полифункциональных амфифильных производных тиакаликс[4]арена. Синтез тетразамещённых производных был осуществлён по реакции Вильямсона с использованием 20-кратных избытков 1,4-дибромбутана, 1,5-дибромпентана и 1,6-дибромгексана в присутствии карбоната калия в условиях микроволнового нагрева в тефлоновой автоклаве. В качестве исходных реагентов использовались диоктил и дибутилпроизводные Т(4)СА, предварительно полученные в условиях реакции Мицунобу. Синтезированные соединения высокой степени чистоты были выделены без использования трудоёмкого метода колоночной хроматографии. Структура всех соединений установлена с использованием современных физических методов исследования. С помощью двумерной ЯМР-спектроскопии показано, что все полученные продукты находятся в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*. С помощью двумерной ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF спектрометрии было показано, что использование 1,6-дибромгексана в роли алкилирующего агента помимо основного тетразамещённого Т(4)СА приводит к образованию продукта внутримолекулярной сшивки двух фенольных групп между собой. Таким образом, метод эффективен лишь для введения бромалкильных заместителей с длиной линкера не более 5 атомов углерода.