

Синтез и структура новых дизамещённых карбоксильных производных каликс[4]аренов с метиленовым и бензильным спейсером, содержащих (4-метоксифенил)дiazенильные группы на верхнем ободе

© Князева⁺ Мария Валерьевна, Овсянников Александр Сергеевич, Исламов Даут Ринатович, Соловьева Светлана Евгеньевна, Антипин* Игорь Сергеевич
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова. ФИЦ КазНЦ РАН.
ул. Ак. Арбузова, 8. г. Казань, 420088. Республика Татарстан. Россия.
Тел.: +7 (917) 390-79-09. E-mail: m.knyazeva@iopc.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: каликс[4]арены, супрамолекулярная химия, ЯМР спектроскопия, азопроизводные, карбоксильные производные.

Аннотация

Выполнен синтез новых производных каликс[4]аренов, содержащих карбоксильные группы в составе заместителей нижнего обода, отличающихся природой спейсера, а также наличием различного числа (4-метоксифенил)дiazенильных групп на верхнем ободе. Для синтеза целевых продуктов осуществлена цепь превращений, включающая алкилирование незамещённого *трет*-бутильными группами по верхнему ободу каликс[4]арена в условиях реакции Вильямсона, реакцию азосочетания с тетрафторборатом *n*-анизол-дiazония по верхнему макроциклическому ободу и последующий щелочной гидролиз сложноэфирных производных. В ходе проведения синтеза было обнаружено, что в то время, как реакция азосочетания дикарбоксильного производного, содержащего метиленовую группу в качестве спейсера, проходит с образованием дизамещённого по верхнему ободу продукта, в случае каликс[4]арена с бензильным спейсером наблюдается образование смеси продуктов моно- и дизамещения верхнего обода независимо от условий проведения реакции (таких как избытка электрофильного агента, времени реакции, температуры). Тем не менее, были подобраны условия для разделения макроциклов различной степени замещённости при помощи колоночной хроматографии. Гидролиз полученных диэфиров с NaOH позволил получить целевые соединения с количественными выходами. Структура всех полученных каликс[4]аренов установлена комплексом физических методов анализа, в числе которых ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия ESI, а также в случае дизамещённого азопроизводного – с помощью монокристаллического PCA. В связи с наличием дополнительных ароматических фрагментов на верхнем ободе макроцикла, можно полагать, что синтезированные производные каликс[4]аренов найдут применение в качестве лигандов для получения новых кристаллических материалов на основе супрамолекулярных соединений (кластеров и координационных клеток) с привлекательными сорбционными свойствами.

Выходные данные для цитирования русскоязычной версии статьи:

Князева М.В., Овсянников А.С., Исламов Д.Р., Соловьева С.Е., Антипин И.С. Синтез и структура новых дизамещённых карбоксильных производных каликс[4]аренов с метиленовым и бензильным спейсером, содержащих (4-метоксифенил)дiazенильные группы на верхнем ободе. *Бутлеровские сообщения*. 2022. Т.70. №5. С.22-29. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-70-5-22.

или

Maria V. Knyazeva, Alexander S. Ovsyannikov, Daut R. Islamov, Aydar T. Gubaydullin, Svetlana E. Solovieva, Igor S. Antipin. Synthesis and structure of novel dicarboxylic derivatives of calix[4]arenes with methylene and benzyl spacers containing (4-methoxyphenyl)diazanyl groups on the upper rim. *Butlerov Communications*. 2022. Vol.70. No.5. P.22-29. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-70-5-22. (Russian)