

УДК 547.639.5+547-305.1

**Ag-СЕЛЕКТИВНЫЕ НАНОТРУБКИ НА ОСНОВЕ  
БИСТИАКАЛИКС[4]АРЕНА С ЭТИЛЕНСУЛЬФИДНЫМИ МОСТИКАМИ****А. А. Муравьев<sup>1,\*</sup>, Е. А. Трушина<sup>2</sup>, А. Т. Якупов<sup>3</sup>,  
С. Е. Соловьева<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН И. С. Антипин<sup>3</sup>**

Поступило 25.04.2019 г.

Предложен и реализован подход к новому типу молекулярных нанотрубок на основе бистиакаликс[4]арена с этиленсульфидными мостиками в стереоизомерной форме конус, селективных к ионам серебра в условиях жидкофазной экстракции.

*Ключевые слова:* молекулярные нанотрубки, бистиакаликс[4]арены, ионы серебра, жидкофазная экстракция, динамическое светорассеяние.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-56524875515-518>

В последние десятилетия большое внимание в создании ионофоров уделяется производным на каликсареновой платформе, известной своей доступностью и удобством модификации [1–3]. Выбор данных макроциклов в качестве платформы для дизайна селективных рецепторов также обусловливается возможностью предорганизации нескольких связывающих центров вокруг определённого субстрата, обеспечивая, таким образом, макроциклический эффект [4]. Так, каликскраун-эфиры избирательно связывают катионы щелочных металлов [5, 6], а введение азот-содержащих рецепторных фрагментов на нижний обод макроцикла позволяет добиться селективности связывания переходных *d*-элементов [7].

Ранее бискаликс[4]арены были использованы для создания синтетических ионных каналов с высокой избирательностью связывания ионов калия за счёт их инкапсуляции [8]. Однако на данный момент отсутствуют сведения о синтезе и связывающей способности бискаликсаренов с тиоэфирными фрагментами в спейсере. В то же время хорошо известна способность тиакраун-эфиров на каликсареновой платформе координировать мягкие катионы металлов [9, 10]. Поскольку ионы, как правило, координируются экзоциклически по атомам серы в каликстиакраун-эфирах [11], то возникает вопрос о сохранении селективности распознавания данных

ионов трубчатыми структурами бискаликсаренов с тиоэфирными группами.

В данной работе представлен синтез тиакalikсареновой нанотрубки **2** (схема 1) в стереоизомерной форме *конус*, содержащей в мостиковом положении этиленсульфидные группы, а также оценена её комплексообразующая способность. Длина нанотрубки **2** по расчётам методом ММ+ составляет порядка 2,5 нм.

Для получения бистиакаликс[4]арена **2** было предложено итероселективное замещение двух ОН-групп нижнего обода тиакalikс[4]арена **1** 3,6-дитиа-1,8-октандиолом по реакции Мицунобу в системе трифенилфосфина (ТФФ) и диэтилазодикарбоксилата (ДЭАД), которая успешно используется для модификации нижнего обода тиакalikсаренов бифункциональными реагентами [12]. Следует отметить, что при реакции тиакalikс[4]арена с бифункциональными электрофилами конкурируют процессы внутримолекулярной [1+1]-макроциклизации и межмолекулярной [2+2]-макроциклизации, соотношение продуктов которых зависит от линейных размеров бис-электрофилов.

В масс-спектре реакционной смеси тиакalikс[4]арена с 3,6-дитиа-1,8-октандиолом присутствовали пики тиакalikс[4]монокраун-эфира, открытоцепного продукта и его аддукта с трифенилфосфином, а также бискаликсарена **2**. В результате колоночной хроматографии в чистом виде был выделен только бистиакаликсарен **2**, выход которого составил 15% ( $R_f$ (Hex: EtOAc = 8:1) 0,90,  $t_{пл} = 151$  °C) (схема 1).

<sup>1</sup>H ЯМР-спектр соединения **2**, в котором сигналы протонов ОН-группы проявляются в виде синглета при 7,84 м.д., а ароматические протоны — в области

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской Академии наук, Казань

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

<sup>3</sup> Казанский федеральный университет

\*E-mail: [antonm@iopc.ru](mailto:antonm@iopc.ru)

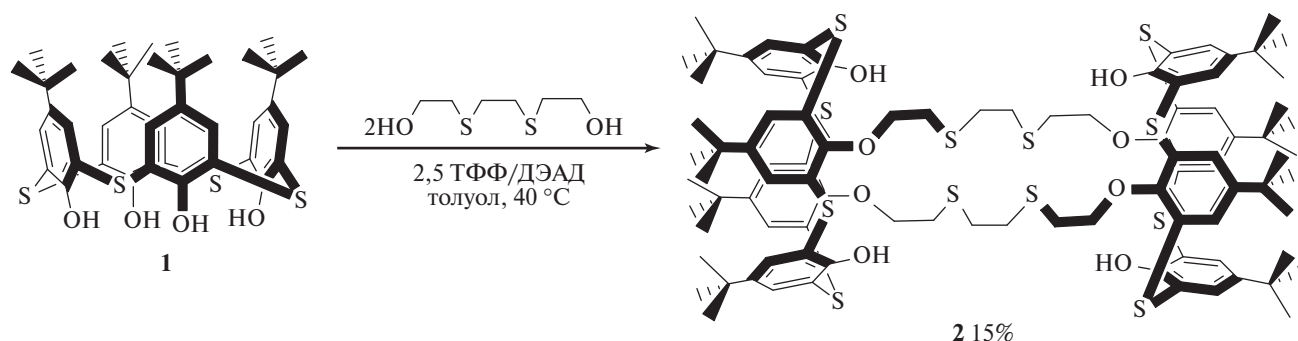


Схема 1

Таблица 1. Спектральные характеристики соединения 2\*

$^1\text{H}$ ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ , м.д., $J/\text{Гц}$ )	$^{13}\text{C}$ ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ , м.д.)	ИК ( $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ ) MALDI, $m/z$
7,84 (с, 4Н, ОН), 7,68 (с, 8Н, $\text{H}_{\text{ар}}$ ), 6,94 (с, 8Н, $\text{H}_{\text{ар}}$ ), 4,65 (т, 8Н, $J$ 8,0, $\text{CH}_2$ ), 3,23 (т, 8Н, $J$ 8,0, $\text{CH}_2$ ), 3,02 (с, 8Н, $\text{CH}_2$ ), 1,35 (с, 36Н, $\text{CH}_3$ ), 0,81 (с, 36Н, $\text{CH}_3$ )	156,4, 156,0, 148,3, 143,0, 134,7, 132,8, 129,0, 122,2, 76,1, 34,8, 34,3, 34,2, 33,5, 31,6, 30,9	3393 ( $\nu_{\text{OH}}$ ) 1733,7 $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 1755,6 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

\* ЯМР-эксперимент был проведён на спектрометре Avance-400 (Bruker) при  $t = 30$  °С. ИК-спектр снимали на спектрометре Vector 22 (“Bruker”) в таблетках KBr. Масс-спектр регистрировали на масс-спектрометре MALDI-TOF Ultraflex III. ТСХ проводили на пластинках “Silufol UV 254”.

7,68 и 6,94 м.д., указывает на формирование высокосимметричного дистально дизамещенного продукта в конформации конус (табл. 1), что может содействовать образованию как монокраун-эфира, так и бистиакаликсарена. Однозначным подтверждением образования бистиакаликс[4]арена является регистрация пика молекулярного иона в масс-спектре ( $m/z$  1733,7  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

Комплексообразующая способность бистиакаликс[4]арена 2 по отношению к ионам металлов была исследована в условиях жидкофазной экстракции по пикратной методике. Оптические плотности водной фазы до и после экстракции ( $A_i$  и  $A_0$  соответственно) определяли методом УФ-спектроскопии на приборе PerkinElmer Lambda 35 в максимуме полосы поглощения при 355 нм. Степень экстракции (% $E$ ) вычисляли по соотношению  $\%E = [(A_0 - A_i) : A_0] \cdot 100$ . Ошибка метода 5%.

На рис. 1 представлены степени экстракции катионов бистиакаликс[4]ареном 2. Ожидаемо экстракция жёстких ионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также лантанидов оказалась крайне низкой (<5%). Учитывая тиофильность мягких металлов, следовало ожидать групповой селективности связывания ионов меди, серебра, ртути, кадмия, цинка и свинца. Однако высокая степень экстракции наблюдалась только в случае ионов серебра: 100%-я экстракция в органическую фазу всего при двукратном избытке лиганда по отношению к иону металла ( $C_{\text{лиганд}} = 4 \cdot 10^{-4}$  М). Остальные мягкие катионы практически не экстрагируются. Такая исключительная селективность по отношению к катиону серебра является неожиданной, поскольку для тиакраун-эфиров на каликс[4]ареновой платформе — ближайших аналогов полученных тиакаликс[4]трубок — экстракция

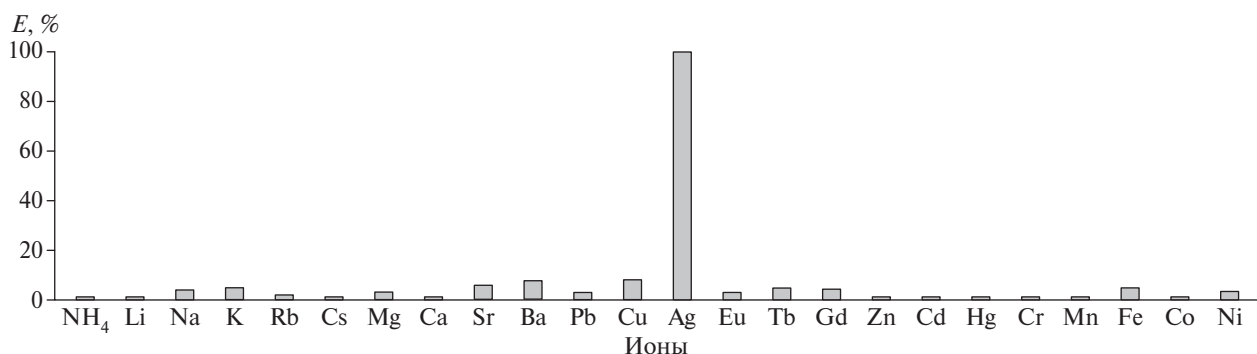
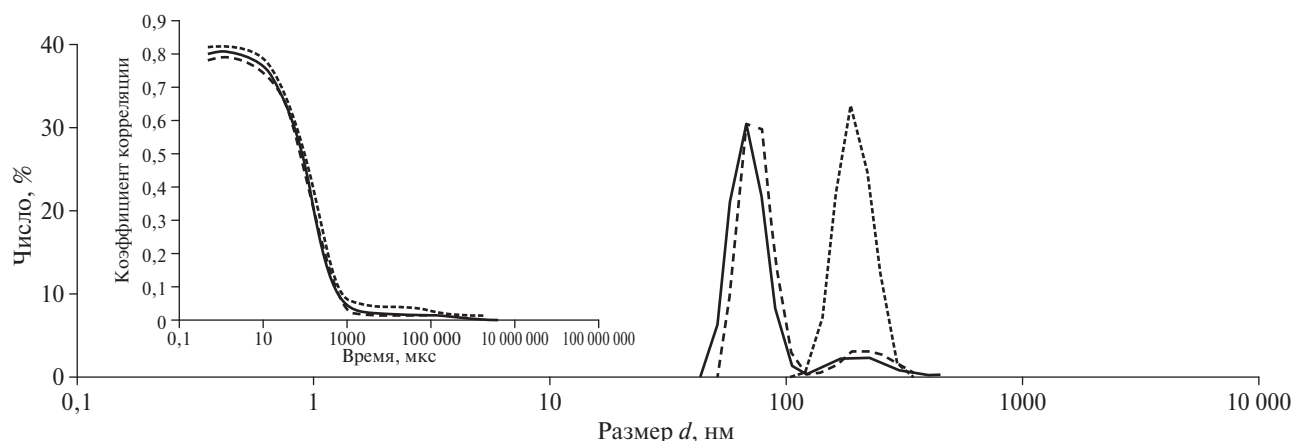


Рис. 1. Степени экстракции ( $E$ , %) ионов металлов лигандом 2. рН 10 (щелочные и щелочноземельные ионы металлов), рН 5,8 (остальные металлы; буфер трис).  $C_{\text{лиганд}} = 4 \cdot 10^{-4}$  М,  $C_{\text{пикрат}} = 2 \cdot 10^{-4}$  М.



**Рис. 2.** Коррелограмма и числовое распределение по размерам частиц органической фазы после экстракции нитрата серебра лигандом **2**.

серебра, как правило, конкурирует с экстракцией катионов ртути(II) [13].

Ранее нами было показано [14, 15], что экстракционная способность рецепторных молекул на основе каликсаренов существенно зависит от агрегационной способности, образующихся в органической фазе комплексов. С термодинамической точки зрения появление дополнительных взаимодействий, приводящих к образованию агрегатов, ведёт к повышению их устойчивости по сравнению с мономерными комплексами и является движущей силой высокой степени экстракции соответствующих катионов. В связи с этим представлялось интересным изучить характер агрегации комплексов всех исследованных катионов в органической фазе методом динамического рассеяния света.

Для проведения таких экспериментов был использован анализатор размера частиц Malvern Zetasizer Nano со стеклянной кюветой PCS1115. Для каждого образца проводили 3 независимых измерения при температуре 25 °С с термостатированием в течение 10 мин. Для обработки полученных данных использовали программу DTS (Nano) Noresearch Properties.

Было установлено, что только катионы серебра в растворе лиганда **2** в дихлорметане после экстракции образовывали устойчивые во времени сферические частицы с размерами  $78 \pm 3$  и  $244 \pm 4$  нм (индекс полидисперсности  $PdI$   $0,27 \pm 0,07$ ) (рис. 2). В то же время для остальных исследованных катионов агрегатов в органической фазе после экстракции не наблюдается. Следовательно, селективность экстракции катиона серебра обусловлена способностью комплексов образовывать наноагрегаты в органической фазе.

Таким образом, предложен и реализован подход к синтезу молекулярных нанотрубок на основе бистиакаликс[4]арена с этиленсульфидными мостиками в стереоизомерной форме конус, селективных к ионам серебра в условиях жидкофазной экстракции.

**Благодарности.** Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведённых исследований.

**Источники финансирования.** Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ КазНЦ РАН и частично финансировалась за счёт субсидий, выделенных Казанскому федеральному университету по государственной поддержке в сфере научной деятельности (4.1493.2017/4.6 и 4.5151.2017/6.7).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Calixarenes and Beyond / Eds. P. Neri, J.L. Sessler, M.-X. Wang. N.Y.: Springer, 2016. 1062 p.
2. Kumar R., Lee Y.O., Bhalla V., et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 4824–4870.
3. Konovalov A.I., Antipin I.S., Burilov V.A., et al. // Russ. J. Org. Chem. 2018. V. 54. P. 157–371.
4. Solovieva S.E., Burilov V.A., Antipin I.S. // Macrocyclics. 2017. V. 10. P. 134–146.
5. Rambo B.M., Kim S.K., Kim J.S., et al. // Chem. Sci. 2010. V. 1. P. 716–722.
6. Solovieva S., Muravev A., Zakirzyanov R., et al. // Macrocyclics. 2012. V. 5. P. 17–22.
7. Kumar M., Bhalla V., Dhir A., Babu J.N. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 10116–10121.
8. Schmitt P., Beer P.D., Drew M.G.B., Sheen P.D. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. P. 1840–1842.
9. Lee J.Y., Lee S.Y., Seo J., et al. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 6221–6223.

10. Kim J.-Y., Park I.-H., Lee J.Y., et al. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 10 176–10 182.
11. Park I.-H., Kim J.-Y., Kim K., Lee S.S. // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. P. 6012–6023.
12. Muravev A., Galieva F., Bazanova O., et al. // *Supramol. Chem.* 2016. V. 28. P. 589–600.
13. Demirel A., Dogan A., Akkus G., et al. // *Electroanalysis.* 2006. V. 18. P. 1019–1027.
14. Smirnov I.V., Stepanova E.S., Tyupina M. Yu., et al. // *Radiochemistry.* 2016. V. 58. P. 381–388.
15. Smirnov I.V., Stepanova E.S., Tyupina M. Yu., et al. // *Macroheterocycles.* 2017. V. 10. P. 196–202.

## Ag-SELECTIVE NANOTUBES BASED ON BISTHIACALIX[4]ARENE WITH ETHYLENE SULFIDE BRIDGES

A. A. Muravev<sup>1</sup>, E. A. Trushina<sup>2</sup>, A. T. Yakupov<sup>3</sup>,  
S. E. Solovieva<sup>1,3</sup>, Corresponding Member of the RAS I. S. Antipin<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of the Kazan' Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan', Russian Federation*

<sup>2</sup>*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation*

<sup>3</sup>*Kazan Federal University, Kazan', Russian Federation*

Received April 25, 2019

An approach to a new type of molecular nanotubes based on bisthiacalix[4]arene with ethylene sulfide bridges in *cone* stereoisomeric form has been suggested and implemented. This ligand has shown selective liquid-phase extraction of Ag<sup>+</sup>.

*Keywords:* molecular nanotubes, bisthiacalix[4]arenes, silver ions, liquid-phase extraction, dynamic light scattering.