

С. В. Бухаров, Г. Н. Нугуманова,  
Р. Г. Тагашева

# **ПОЛИФЕНОЛЬНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ НА ОСНОВЕ КАЛИКСАРЕНОВ**

Монография



Министерство образования и науки России  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

С. В. Бухаров, Г. Н. Нугуманова, Р. Г. Тагашева

# ПОЛИФЕНОЛЬНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ НА ОСНОВЕ КАЛИКСАРЕНОВ

Монография

Казань  
Издательство КНИТУ  
2016

УДК 678.048  
ББК 35.71  
Б94

**Бухаров С. В.**

Полифенольные антиоксиданты на основе каликсаренов : монография / С. В. Бухаров, Г. Н. Нугуманова, Р. Г. Тагашева; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2016. – 100 с.

ISBN 978-5-7882-2080-2

Рассмотрены методы синтеза и исследования в области антиокислительной стабилизации органических соединений и полимеров каликсаренами. Обсуждены преимущества каликсареновой платформы как молекулярной основы для разработки эффективных ингибиторов радикально-цепных окислительных процессов. Приведены результаты исследований по модификации каликс[4]аренов и каликс[4]резорцинов пространственно-затрудненными фенольными фрагментами и созданию каликс[4]резорциновой матрицы с фрагментами экранированного фенола.

Рассчитана на научных сотрудников, преподавателей, аспирантов и студентов вузов, работающих в области химии каликсаренов, а также синтеза и применения ингибиторов радикально-цепных окислительных процессов.

Подготовлена на кафедре «Технология основного органического и нефтехимического синтеза».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: гл. науч. сотр. лаборатории ЭОС им. А. Н. Пудовика  
ИОФХ им. А. Е. Арбузова КНЦ РАН,  
д-р хим. наук, проф. *М. А. Пудовик*  
зав. каф. общей и органической химии КГМУ  
д-р хим. наук *Л. Е. Никитина*

ISBN 978-5-7882-2080-2

© С. В. Бухаров, Г. Н. Нугуманова,  
Р. Г. Тагашева, 2016

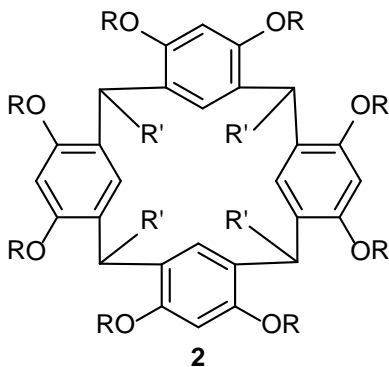
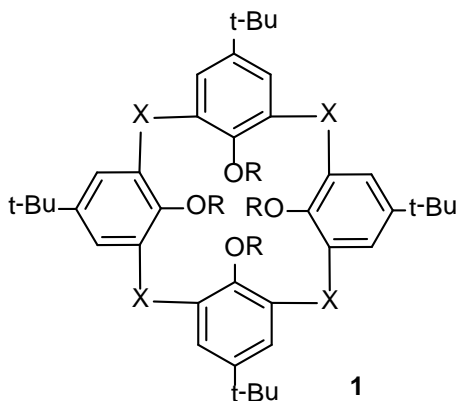
© Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, 2016

## ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия в органической химии наблюдается тенденция к углубленному изучению трехмерных, пространственно-организованных структур, среди которых особое внимание уделяется макроциклическим соединениям, в частности, каликсаренам, представляющим собой универсальные «строительные блоки» для синтеза супрамолекулярных систем.

Термин «каликсарен» (от греч. *каликс* - чаша, кубок; *арен* указывает на наличие ароматических циклов в макроциклическом ансамбле) впервые был введен в 1978 году С. Гютше. Размер макроцикла указывается числом в квадратных скобках между корнями «каликс» и «арен», природа и положение заместителей в ароматических циклах уточняются соответствующими цифрами и дескрипторами.

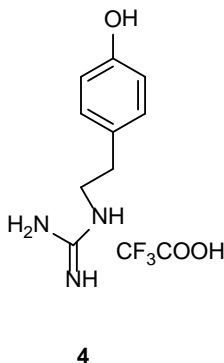
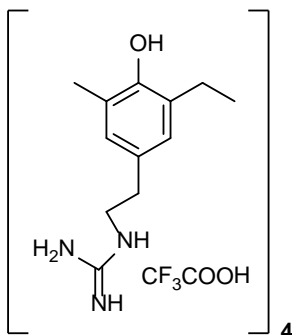
Этот термин применяют для обозначения циклоолигомеров **1**, полученных катализируемой основанием конденсацией паразамещенных фенолов с формальдегидом или серой (количество арильных колец, объединенных в молекулу каликсарена, может варьироваться от трех до пятнадцати) и содержащих эндо-OR группы, т.е. группы, ориентированные в сторону макроциклической полости. Циклотетрамер **2**, полученный катализируемой кислотой конденсацией резорцина и альдегида и имеющий экзо-OR группы, т.е. группы, ориентированные в направлении от макроциклической полости, был назван каликс[4]резорцином [1]:



Подобные структуры можно синтезировать катализируемой кислотой конденсацией резорцинолов или пирогаллолов с альдегидами; продукты данной реакции также называют соответственно каликсрезорцинами и каликспирогаллолами [2].

Кроме того, каликсарены получают постадийным синтезом из соответствующих простых соединений или функционализацией и модификацией имеющихся каликсареновых молекул [2-5].

Каликсарены являются специфическим типом макроциклических соединений, способных к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей, различных комплексов, а также к самоорганизации. Благодаря эффекту «предорганизации» функциональные группы, расположенные на каликсареновой матрице, способны к кооперативному действию, вследствие чего эффективность того или иного полезного действия может многократно увеличиваться. Известно, например, что группировки, не проявляющие или проявляющие слабые комплексообразующие свойства, в составе каликсарена могут образовывать за счет пространственной предорганизации эффективную комплексообразующую систему [6, 7]. Имеются также примеры резкого повышения биологической активности соединений за счет образования каликсаренового макроцикла. Так, например, каликсарен **3** проявляет высокую антибактериальную активность на уровне гексамидина по отношению к *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa* и др. При этом соединение **4**, которое можно рассматривать, как мономерный эквивалент каликсарена **3**, не проявляет активности по отношению к указанным возбудителям [8]:



Именно эти особенности каликсаренов и определяют их возможные области практического применения. Как отмечено в обзоре [9], каликсарены находят все более широкое применение для молекулярного распознавания, селективного комплексообразования, переноса и катализа, в качестве материалов для создания изображений в органических электронных устройствах, хиральных сольватирующих агентов в спектроскопии ЯМР, жидких мембранных электродов на подложке из поливинилхлорида и др. Одним из перспективных направлений практического использования каликсаренов является их использование в качестве полифункциональных стабилизаторов – антиоксидантов.

Кислородосодержащая среда обитания обуславливает важную роль радикально-цепных окислительных процессов в жизни и хозяйственной деятельности людей. Эти процессы лежат в основе окисления различных углеводородных сред, например, смазочных масел и топлив, а также старения и ухудшения эксплуатационных свойств полимерных материалов. Установлено так же важное значение окислительных процессов, протекающих в организме человека с участием активных форм кислорода. В последние годы появилось большое количество работ, посвященных окислительному стрессу и его коррекции с помощью природных и синтетических антиоксидантов. Таким образом, разработка новых эффективных и, прежде всего, полифункциональных антиоксидантов является актуальной задачей.

В настоящее время известно о термо- и светостабилизирующем действии самих каликсаренов и ряда их производных по отношению к органическим материалам. Они проявили себя в качестве эффективных ингибиторов автоокисления полиолефинов и пластиков, радиопротекторов и модифицирующих добавок для термореактивных смол [10-15].

Интерес к каликсареновой платформе как к молекулярной основе для разработки новых эффективных ингибиторов радикально-цепных окислительных процессов обусловлен тем, что она:

- предоставляет широкие возможности для ее функционализации и, следовательно, для получения разнообразных «гибридных» структур;
- дает возможность получения каликсареновых структур с различным сочетанием полярных и неполярных свойств (различным гидрофильно-липофильным балансом), растворимых и совместимых с различными по полярности средами и полимерами; это обстоятельство

имеет существенное значение, как для стабилизации полимеров, так и для создания лекарственных препаратов;

- «предорганизация» структуры каликсареновой платформы создает возможности для кооперативного действия закрепленных на ней функциональных фрагментов, что, в принципе, может обеспечить более высокое антиокислительное действие пространственно-затрудненных фенолов, закрепленных на каликсарене.

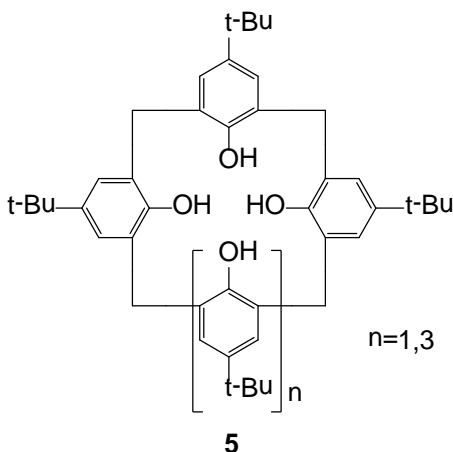
Первые две главы монографии представляют собой литературный обзор, в котором рассмотрены возможности применения каликс[п]аренов, каликс[п]резорцинов и некоторых их производных в качестве стабилизаторов полимерных материалов.

В третьей, четвертой и пятой главах представлены в основном результаты собственных исследований, посвященных синтезу и изучению свойств каликсаренов и каликсрезорцинов, модифицированных пространственно-затрудненными фенольными фрагментами.

# ГЛАВА 1

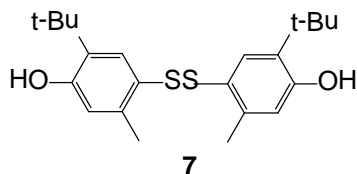
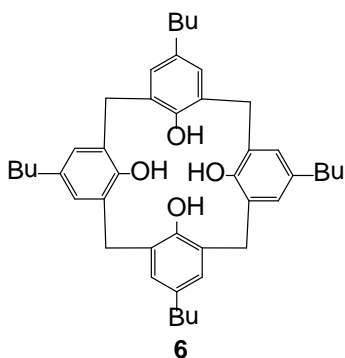
## Каликс[*n*]арены как стабилизаторы полимерных материалов

К одной из первых работ по изучению возможности использования каликсаренов в качестве антиоксидантов для полимеров относится патент L.P.J. Burton [10], в котором описан фенол-фосфитный аддукт, полученный взаимодействием трихлорида фосфора с каликсареном формулы **5** в присутствии гидрида лития.

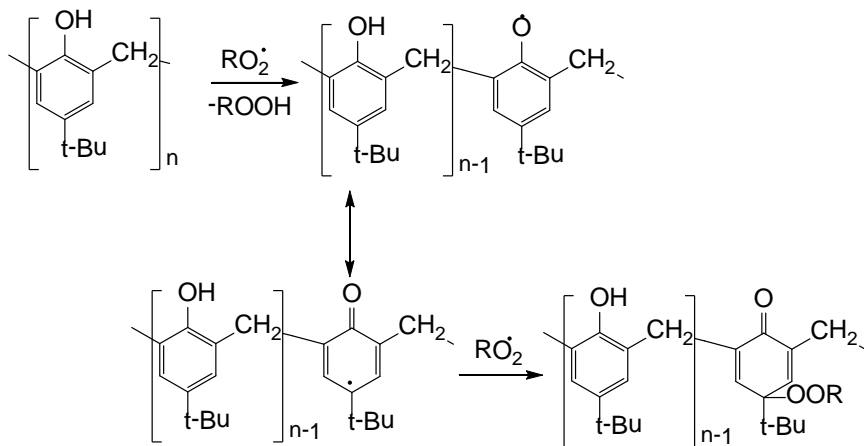


Структура полученного продукта автором не уточняется, состав охарактеризован лишь данными элементного анализа. Показано, что фенол-фосфитный аддукт при индивидуальном использовании, а также в смеси с дилаурилтиодипропионатом (ДЛТДП), обеспечивает эффективную защиту полипропилена в условиях термоокислительного старения.

Seiffarth и Goermar с соавторами [13] показали, что *пара-н*-бутилкаликс[4]арен **6** обеспечивает на много больший индукционный период при инициированном окислении тетралина по сравнению с 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом (Ионол). Автоокисление полиэтилена низкого давления (ПЭНП), содержащего каликсарен **6** в концентрации 0.2% вес., протекает с таким же индукционным периодом, как и аналогичное окисление полиэтилена в присутствии 0.1 % вес. полифункционального антиоксиданта 4,4-тиобис-(2-трет-бутил-5-метилфенола) **7**.



Авторами работ [16,17] предлагается механизм стабилизирующего действия каликсаренов, заключающийся в обрыве кинетических цепей окисления, характерный для антиоксидантов фенольного типа (схема 1):



**Схема 1**

Высокую антиокислительную активность каликсаренов по-видимому, можно объяснить образованием более устойчивых фенокисильных радикалов не участвующих в реакции передачи цепи (схема 2). Их устойчивость обусловлена возможностью делокализации неспаренного электрона по макроциклической системе.

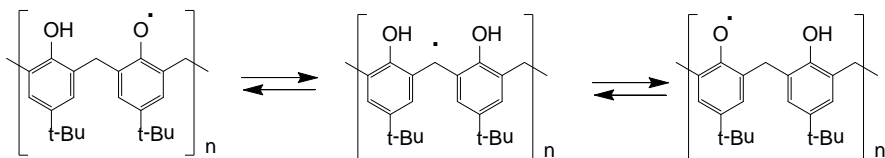


Схема 2

Подтверждением этому может служить тот факт, что фенольные соединения, имеющие атомы водорода у  $\alpha$ -углеродного атома *орто*-заместителя, обладают повышенной антиокислительной активностью, что объясняется регенерацией фенола из фенокисильного радикала (схема 3) [18-21]:

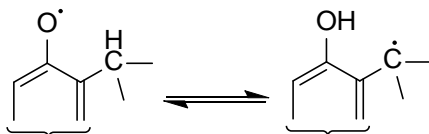
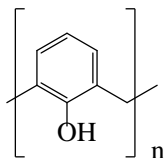


Схема 3

Делокализации неспаренного электрона фенокисильного радикала может способствовать также наличие циклической водородной связи между гидроксильными группами каликсарена [22].

По мнению авторов работы [23], другим фактором, способствующим применению каликсаренов в качестве антиоксидантов органических полимеров, является их высокая термическая стабильность. При этом следует отметить, что прямой связи между термической стабильностью каликсаренов и их антиоксидантной активностью нет. Так, авторы работы [24] провели сопоставление кинетики термической деструкции каликс[6]- и каликс[8]аренов **8a,b** с их антиоксидантной активностью по отношению к полипропилену.

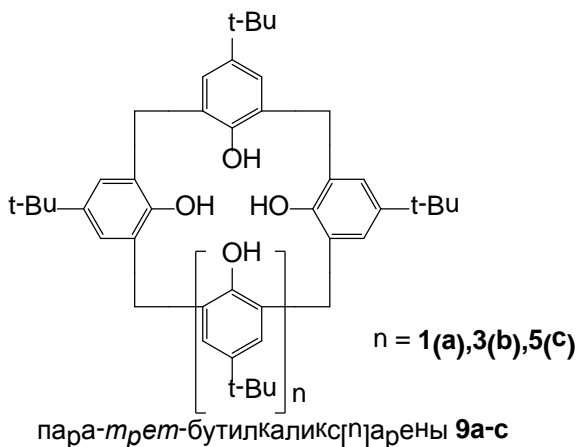


**8a,b**

$n = 6$  (a),  $8$  (b)

Методами ЭПР, ЯМР  $^{13}\text{C}$  и хроматомасс-спектрометрии установлено, что термическая деструкция данных каликсаренов протекает с разрывом макроцикла и образованием открыто цепных полифенольных радикалов. Согласно полученным авторами данным, каликс[8]арен **8b** обладает меньшей термической стабильностью (меньшей энергией активации деструкции) и большей антиоксидантной активностью при термодеструкции полипропилена по сравнению с каликс[6]ареном **8a**.

Тенденция к повышению стабилизирующей активности каликсаренов с увеличением числа фенольных фрагментов в составе их молекул прослеживается и при термоокислении полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) [16]. Определенные хемилюминесцентным методом значения индукционных периодов окисления стабилизированных образцов ПЭВП, демонстрируют более высокую эффективность пара-*трет*-бутилкаликс[6]арена **9b** по сравнению с пара-*трет*-бутилкаликс[4]ареном **9a**:



В тоже время, в условиях термоокислительного старения полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) результат противоположный: более эффективным оказался каликсарен **9a**, содержащий четыре фенольных фрагмента в составе молекулы. Такой же ряд протекторной активности каликсаренов: каликс[4]арен **9a** > каликс[6]арен **9b** > каликс[8]арен **9c** при термоокислительном старении ПЭНП установлен в работе [17].

Более высокую эффективность каликсаренов в ПЭНП по сравнению с ПЭВП авторы связывают с особенностями структуры этих

полимеров, а именно с кристалличностью и разветвленностью. По-видимому, каликсарены эффективнее акцептируют более подвижные полимерные пероксидные радикалы линейной структуры, характерные для ПЭНП.

Антиокислительной стабилизации органических соединений и полимеров каликсаренами посвящены также патенты [11,25,2].

Важной областью практического применения пространственно затрудненных фенолов является защита полимеров от деградации под действием радиоактивного излучения. Полипропилен, наиболее часто используемый полимер в производстве медицинских изделий одноразового употребления. Его деградация под действием радиации и после облучения может быть минимизирована путем введения подходящих затрудненных фенолов. [27]. Указанные выше структурные особенности каликсаренов позволяют создать на их основе новый тип стабилизаторов против окислительной деградации полипропилена под действием радиации.

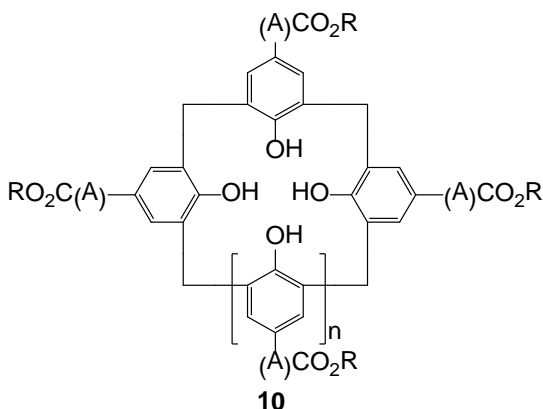
В работе [28] по-видимому, впервые сообщается о защитном действии пара-*трет*-бутилкаликс[4]арена **9a** при окислительном радиоллизе полипропилена. Фенг с сотрудниками провел сравнительное изучение защитного эффекта пара-*трет*-бутилкаликс[n]аренов **9a-c** при  $\gamma$ -облучении полипропилена. Защитный эффект определялся по данным механических испытаний облученного полипропилена методом тензометрии [15,29]. Установлено, что протекторная активность каликсаренов возрастает в ряду: каликс[8]арен **9c** < каликс[6]арен **9b** = ионол < каликс[4]арен **9b**.

Позднее авторы работы [30] исследовали влияние пара-*трет*-бутилкаликс[n]аренов **9a,b** на основные кинетические параметры окисления изотактического полипропилена в условиях ускоренного термического и радиационного старения.

Установлено, что каликс[4]арен **9a** обеспечивает наибольший индукционный период термоокисления полипропилена ( $\tau=260$  мин) по сравнению с каликс[6]ареном **9b** и высокоэффективным промышленным антиоксидантом 2,6-ди-*трет*-бутил-4-октадецилпропионилфенолом (Irganox 1076) ( $\tau=150$  и 210 мин, соответственно). Однако при радиационном старении каликс[4]арен, каликс[6]арен, так же как Irganox 1076, по указанным выше параметрам не показали высокой стабилизирующей активности, что, по мнению авторов, объясняется их собственной низкой стойкостью к  $\gamma$ -облучению.

Стабилизирующий эффект *пара*-трет-бутилкаликс[*n*]аренов при термической деградации полипропилена исследован также в работе [31].

В работе [32] в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции полиолефинов, полистирола, АБС-пластиков, бутадиенового, изопренового и натурального каучуков, полиэфиров и смазочных масел запатентованы ацилированные каликсарены общей формулы **10**:

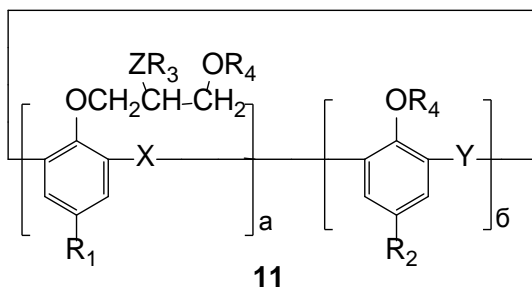


А-связь или  
алкилен;  
R- алкил,  
циклоалкил, фенил  
или замещенный  
фенил,  
n= 1-7

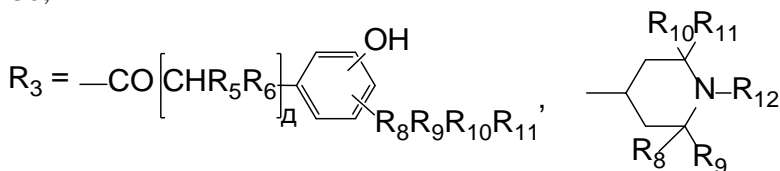
Они получены взаимодействием соответствующих замещенных гидроксифенилалканоев с параформальдегидом в среде высококипящих растворителей (ксилол, декалин) при 110–200°C в присутствии гидроксидов щелочных металлов (NaOH, KOH) с отгонкой воды.

Синтезированные каликсарены проявляют значительную стабилизирующую активность в условиях термоокислительного старения полипропилена и АБС-пластика, причем их эффективность сверхаддитивно увеличивается в присутствии типичных безрадикальных разрушителей гидропероксидов – дилаурилтиодипропионата и дистеарилтиодипропионата.

В работе [33] для защиты полимеров, масел и низкомолекулярных органических соединений от старения под действием тепла, кислорода и света предлагаются каликсарены формулы **11**, полученные взаимодействием каликс[*n*]аренглицидиловых эфиров с аминами, спиртами и карбоновыми кислотами:



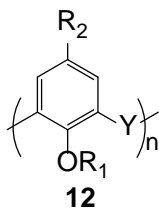
$X = Y = -(\text{CR}_5\text{R}_6)_b$ ;  $\text{R}_5 = \text{R}_6 =$  водород, алкил, циклоалкил, арил, аралкил;  
 $b = 1-3$ ;  $X=Y=-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ;  $Z = -\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}_7$ ;  
 $\text{R}_7 =$  водород, алкил, циклоалкил, арил, аралкил или  $\text{R}_5$  CO-группа;  
 $\text{R}_1 = \text{R}_2 =$  водород, замещенный или незамещенный арил,  $W-(\text{CR}_5\text{R}_6)_g$ ;  
 $W=\text{R}_5-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $\text{R}_5\text{R}_6\text{N}-\text{CO}-$ ,  $\text{R}_5-\text{CO}-$ , галоген,  $\text{R}_5\text{R}_6\text{N}-$ , арил, циклоалкил;  
 $g = 1-30$ ;



$\text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{11} =$  водород, алкил, циклоалкил, арил, аралкил, OH-группа,  
 $d=0-30$ ;  $\text{R}_{12} =$  водород, алкил, циклоалкил, арил, гидроксил,  
 $\text{R}_5-\text{CO}-$ ,  $\text{R}_5-\text{O}-$ ;  $\text{R}_3=9-20\text{C}$  алкил,  $\text{R}_{13} -\text{CO}-$ ;  $\text{R}_4=\text{водород}$ , алкил,  
 циклоалкил,  $\text{R}_5-\text{CO}-$ ;  $a=1-12$ ;  $b=0-11$ ;  $a+b=n=2-12$

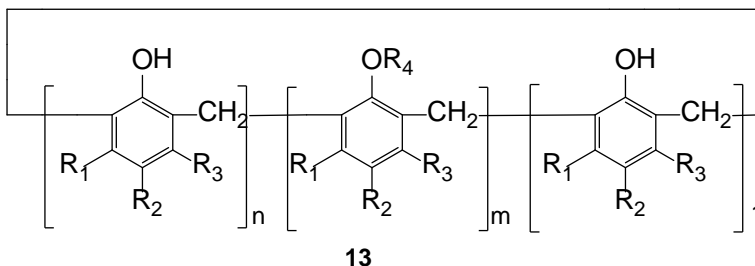
Для стабилизации различных полимеров (полиолефинов, АБС-пластиков, полиамидов, полиэфиров и полиуретанов), низкомолекулярных органических соединений и масел, предлагаются молекулярные комплексы, состоящие из смеси циклических многоядерных метилефенольных соединений общей формулы **12** [34].

С целью формирования синергических эффектов целесообразно использовать их комбинации с другими известными добавками различной функциональной природы, такими как пространственно затрудненные фенолы, производные 2-гидроксibenзофенона и бензтиазола, органические фосфиты, алкилтиодипропионаты, амины.



Y = -C(R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)-, -C(R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)-O-C(R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)-, -C=O;  
 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = H, алкил, циклоалкил, аралкил, арил;  
 n = 2-12

В качестве эффективной термостабилизирующей добавки для полиолефинов, полистирола, поливинилацетата, поливинилхлорида, полиметилметакрилата, АБС-пластиков, полиуретанов предлагается использовать композиции [35], включающие термостабилизаторы, такие как металлические соли жирных кислот (стеараты цинка, кальция и бария), полиолы (пентаэритритол, сорбитол, 1,3-бутандиол и др.), эпоксицированные соединения (эпоксицированное соевое масло, диоктилэпокси-гексагидрофталат), а также каликсарены общей формулы **13**:



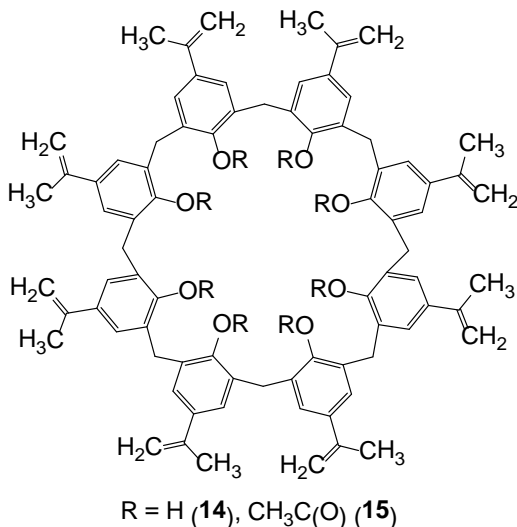
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> - водород, незамещенный или замещенный алкил, незамещенная или замещенная алкокси группа, галоген, нитро-, амина-, ацильная или карбоксильная группа;

R<sub>4</sub> - незамещенные или замещенные алкильная или фенильная группы;  
 n = m = 0-10, n + m + 1 = 4-10

Так, например, образец поливинилхлорида, стабилизированный композицией, содержащей каликсарен, пентаэритрит, стеараты кальция и цинка, сохраняет исходный цвет в течение 150 мин в условиях теплового старения при 180 °С.

Для предотвращения термоокисления поливинилхлорида также предлагаются *пара*-изопропенилкаликс[8]арен **14** и его октаацетат **15** [36]. Методом ДТА установлено, что введение каликсаренов в ПВХ-композиции приводит к увеличению температуры достижения

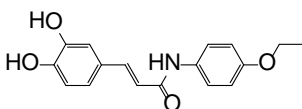
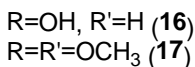
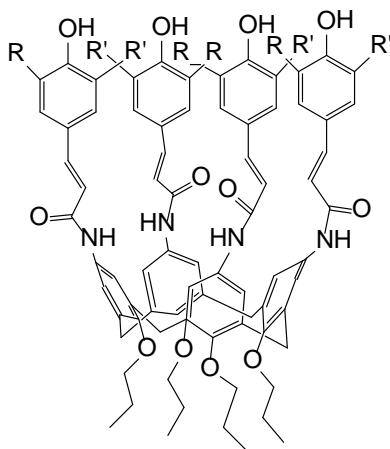
максимальной скорости дегидрохлорирования и температур 5–50%-ной потери массы полимера. Показано также, что время до начала дегидрохлорирования образцов ПВХ, стабилизированных каликсаренами **14** и **15**, превышает аналогичный показатель для ПВХ, не содержащего каликсарены в 4 раза.



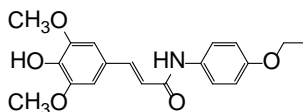
Термические характеристики образцов ПВХ-композиций, стабилизированные каликсаренами **14** и **15**, практически идентичны характеристикам образца, стабилизированного промышленной свинец-содержащей добавкой Naftomix DWX 200A. Данный факт свидетельствует о возможности снижения содержания в ПВХ-композициях токсичных стабилизаторов на основе тяжелых металлов.

В работе [37] описаны новые производные гидроксикоричной кислоты на каликсареновой платформе **16** и **17**, которые представляют значительный интерес как антиоксиданты и антирадикальные агенты.

Установлено, что конъюгаты каликсарена и производных гидроксикоричной кислоты **16** и **17** характеризуются высокими значениями константы скорости взаимодействия с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразильным радикалом ( $k_1 > 1.5 \cdot 10^4$ ) и стехиометрическими коэффициентами  $n$  (7.7 и 2.7 для соединений **16** и **17** соответственно), которые значительно превышают аналогичные показатели для соединений **18** и **19**, рассматриваемые авторами как модельные звенья конъюгатов **16** и **17**.



**18**

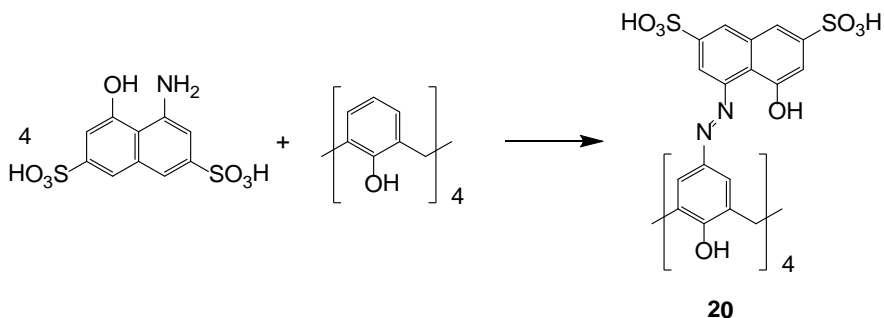


**19**

Показано также, что антиокислительная активность каликсаренов **16** и **17**, определенная в условиях инициированного 2,2'-азобисизобутиронитрилом окисления линолевой кислоты, превосходит таковую для производных *para*-фенетидина **18** и **19**.

Эти факты свидетельствуют о важной роли «предорганизации» фенольных групп на каликсареновой платформе для проявления кооперативного эффекта этих групп, приводящего к увеличению антиокислительной активности стабилизатора.

Фенольные группы различного типа содержит каликсарен **20**, описанный в работе - схема 5 [38].



**Схема 5**

Соединение **20** проявило хорошие антиоксидантные свойства в модельной системе  $\beta$ -каротин – линолевая кислота и высокую антирадикальную активность в реакции с 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом.

Несколькими группами исследователей независимо обнаружена светостабилизирующая активность каликс[*n*]аренов в полиолефинах. В работах [13, 39] установлено, что активность каликс[*n*]аренов как светостабилизаторов зависит от размера макроцикла и характера заместителей в *para*-положении фенольных колец. Авторы объясняют эту зависимость влиянием указанных параметров на температуру плавления и совместимость каликсаренов с полиолефинами. Введение третичного атома углерода в *para*-положение фенольного кольца способствует увеличению светостабилизирующей активности каликсарена, в то время как первичные и вторичные углеродные атомы повышают антиоксидантную активность. Каликсарены с высокой температурой плавления плохо распределяются в полиолефинах и обладают низким светостабилизирующим действием. Хорошо совместимые с полиолефинами каликсарены обладают таким же светостабилизирующим действием, как и промышленные светостабилизаторы на основе 2-гидроксibenзофенона. Авторы объясняют это тем, что каликсарены окисляются под действием УФ-облучения. Окисление происходит так же под действием алкилгидропероксидов, образующихся при переработке полиолефинов. Продукты окисления каликсаренов содержат карбонильные группы в мостиковом фрагменте, что обеспечивает им светостабилизирующую активность на уровне 2-гидроксibenзофенона (схема 6):

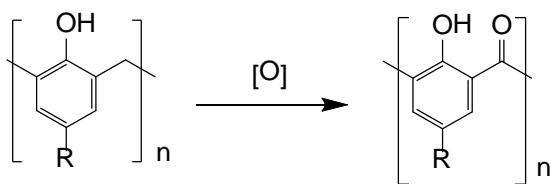


Схема 6

К высокоэффективным термостабилизаторам полимеров, обладающим светостабилизирующим действием, относится *трет*-бутилкаликсарен **21**, полученный в одну стадию из *2-трет*-бутилфенола и метанола по схеме 7:

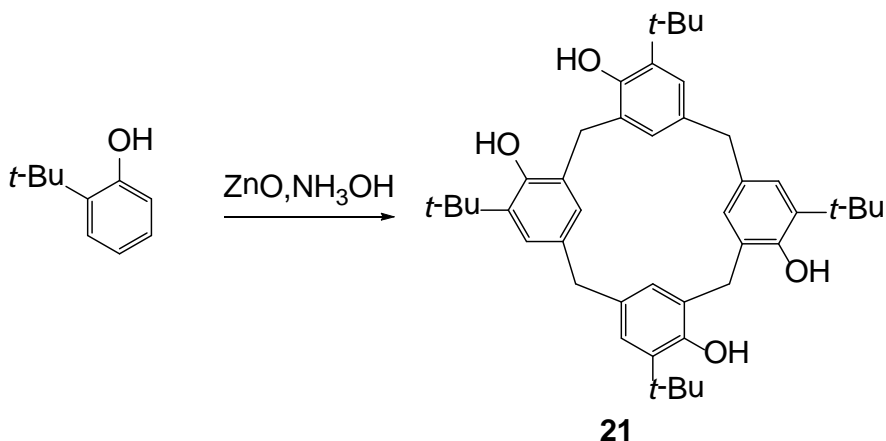


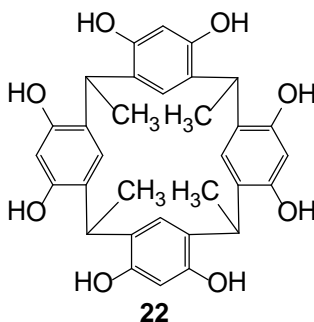
Схема 7

Полиэтиленовые пленки, содержащие 0.25 % каликсарена **21** сохраняют термо- и светостабильность в течение 3-5 лет в условиях средней полосы России [40].

## ГЛАВА 2

### Каликс[*n*]резорцины как стабилизаторы полимерных материалов

Каликс[4]резорцины также могут выступать в качестве полифункциональных антиоксидантов. Так исследования, проведенные Ehrhardt D. с сотрудниками, показали [41-44], что тетраметилкаликс[4]резорцин **22** может применяться в качестве антиоксиданта в цветных и саженаполненных резинах на основе натурального, бутадиен-нитрильного, бутадиен-стирольного и хлоропренового каучуков.



По эффективности защитного действия в термоокислительных процессах каликс[4]резорцин **22** превосходит стерически затрудненные алкилированные моно- и бисфенолы.

Соединение **22** в какой-то мере может заменять в резиновых смесях аминные стабилизаторы например, фенил-β-нафтиламин (Нафтам-2) и полимеризованный 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин (Ацетонанил). Каликс[4]резорцин **22** обеспечивает защиту против утомления резин на основе смеси натурального и бутадиен-стирольного каучуков, увеличивая стойкость к образованию усталостных трещин в 1,5–2,5 раза. Эффективность каликс[4]резорцина по сравнению с 2,2'-метилден-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенолом) выше на 10 – 40 %.

Тетраметилкаликс[4]резорцин **22** в сочетании с аминными стабилизаторами может обеспечивать также и антиозонантное действие, что приводит к возможности снижения содержания аминных стабилизаторов в резиновых смесях. Результаты исследования атмосферостойкости резины на основе смеси натурального и бутадиен-

стирольного каучуков показали что комбинация каликсарена с N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамином (Диафен ФП) более эффективна, чем композиция Диафена ФП с Нафтамом-2.

В работе [45] осуществлен синтез каликс[4]резорцина **23** (схема 8):

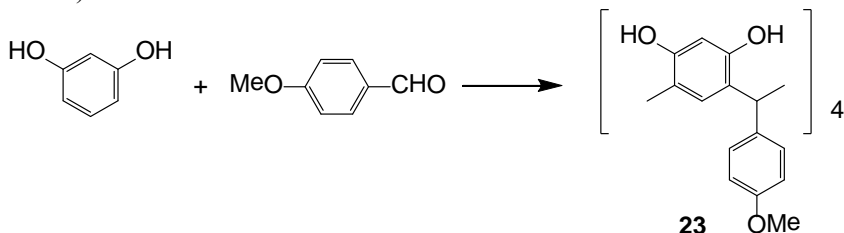
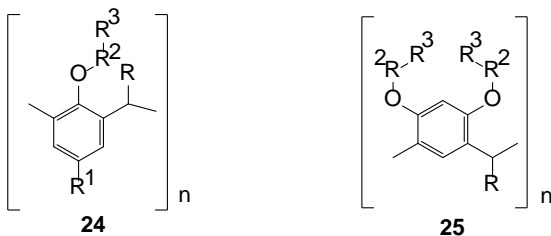


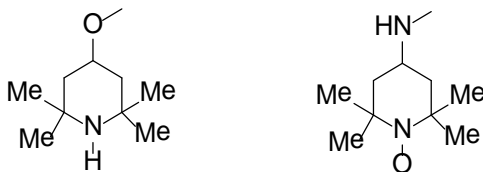
Схема 8

В модельной реакции с 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом это соединение показало умеренную антирадикальную активность.

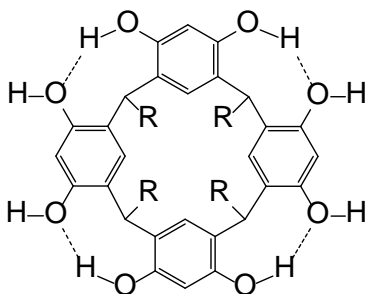
В патенте [46] предложены новые высокоэффективные светостабилизаторы органических материалов на основе замещенных каликсаренов **24** и каликсрезорцинов **25**:



$n = 1-8$ ;  $R = H, C_1-C_8$  – алкил,  $C_3-C_{10}$  – циклоалкил, арил;  $R^1 = C_1-C_{18}$  – алкил,  $R^2 = CH_2C(O), CO, COCO, CH_2CHR, (CH_2CH_2O)_x, x = 1-8$ ,  $R^3$  = структурный фрагмент, содержащий пространственно затрудненный амин, например:

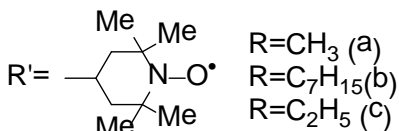
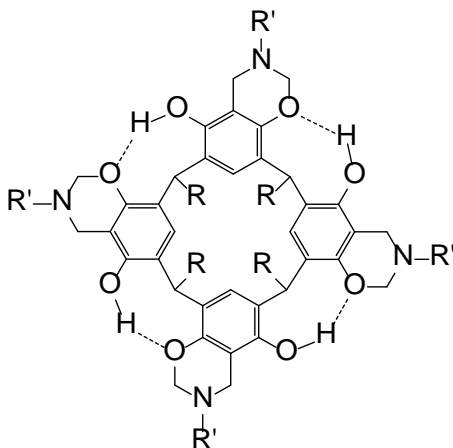


Высокую антиокислительную и антирадикальную активность проявляют тетранитроксиды **27a-d** [47], полученные аминотетраметилированием каликс[4]резорцинов **26a-c** с 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси-радикалом (4-амино-TEMPO) и формальдегидом:



$R=CH_3$  (a);  $R=C_7H_{15}$  (b);  $R=C_2H_5$  (c)

**26a-c**



$R'=(S)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ ,  $R=CH_3$  (d)

**27a-d**

Изучение антирадикальной активности каликсрезорцинов **26a**, **27a-c** в модельной реакции со свободным радикалом - 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом показало, что эффективность каликсаренов **27a-c**, модифицированных фрагментами TEMPO, сравнима с таковой для

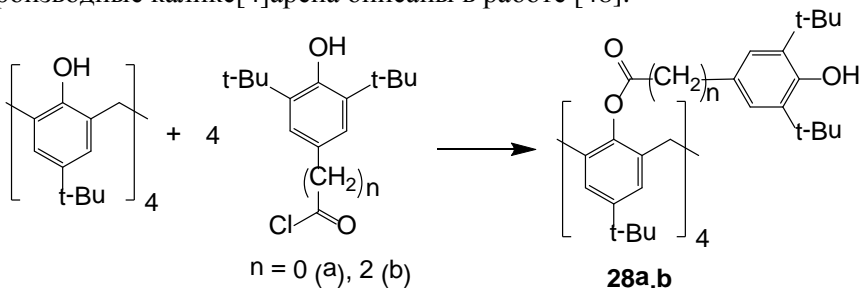
немодифицированного каликсарена **26a**. Однако значения относительной антиокислительной эффективности свидетельствуют о том, что тетранитроксиды каликсрезорцинов **27a,b** в 10 раз более эффективно подавляют инициированное 2,2'-азобис(2-амидопропан)дигидрохлоридом окисление линолевой кислоты, по сравнению с каликсареном **26a**. Это можно объяснить возможным синергическим эффектом двух типов ловушек пероксидных радикалов в каликсрезорцинах **27a,b**. В целом, каликсрезорцины **26a,b** и **27a-d** в ~100 раз более эффективны как ловушки радикалов в сравнении с 4-амино-ТЕМРО и резорцином. По-видимому, при отрыве атома водорода от резорцинарена **26a** образующийся радикал стабилизирован внутримолекулярными водородными связями и спин делокализован по резорцинольному кольцу. Реакционная способность каликсрезорцинов **26a** и **27a-c**, по мнению авторов, согласуется с известным фактом, что отрыв атома водорода легче происходит от внутримолекулярно водородно-связанных молекул, чем от межмолекулярно связанных. Гидроксильные группы резорцина могут образовывать только межмолекулярные водородные связи. Таким образом, данный факт указывает на то, что каликс[4]резорцины могут обладать более высокими антиокислительными свойствами (более эффективные ловушки радикалов) по сравнению с обычными фенольными антиоксидантами.

Высокие значения стехиометрических коэффициентов ингибирования для тетранитроксидных каликсрезорцинов **27a,b** объясняются авторами возможностью многократной регенерации ТЕМРО-фрагментов в цикле превращений нитроксильных радикалов в реакциях с алкильными и пероксидными радикалами.

# **ГЛАВА 3** **Модификация каликс[4]аренов пространственно** **затрудненными фенольными фрагментами**

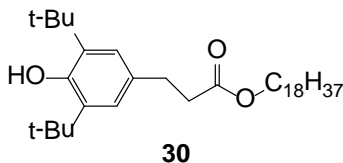
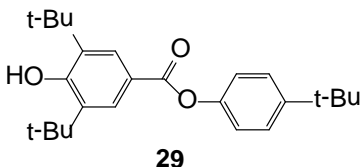
## **3.1. Модификация нижнего обода каликс[4]аренов**

По-видимому, первые пространственно затрудненные фенольные производные каликс[4]арена описаны в работе [48]:

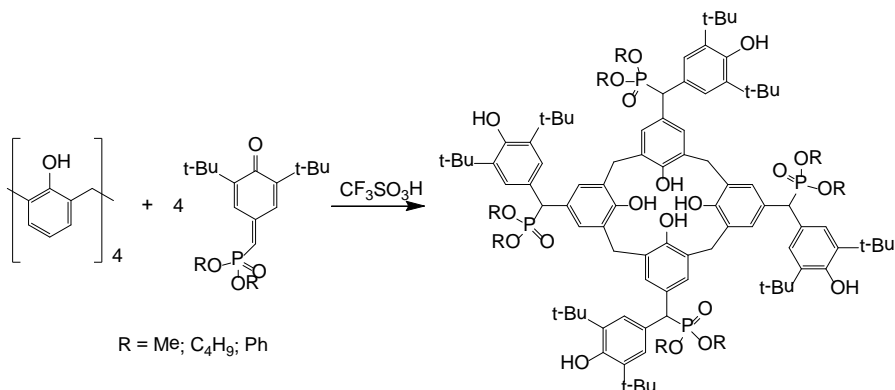


**Схема 9**

На основании данных спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  авторы установили, что каликсарен **28a** имеет конформацию «частичный конус». Оба модифицированных каликсарена проявили более высокую по сравнению с исходным пара-*трет*-бутилкаликс[4]ареном антиокислительную активность при инициированном окислении тетралина и автоокислении ПЭНП. Наибольшую антиокислительную активность, превосходящую аналогичные показатели, как исходного каликсарена, так и фенольных стабилизаторов **29** и **30**, проявил модифицированный каликсарен **28b**.



Синтез фосфорилированных каликс[4]аренов, содержащих пространственно затрудненные фенольные фрагменты на нижнем обода макроцикла, описан в работе [49]:

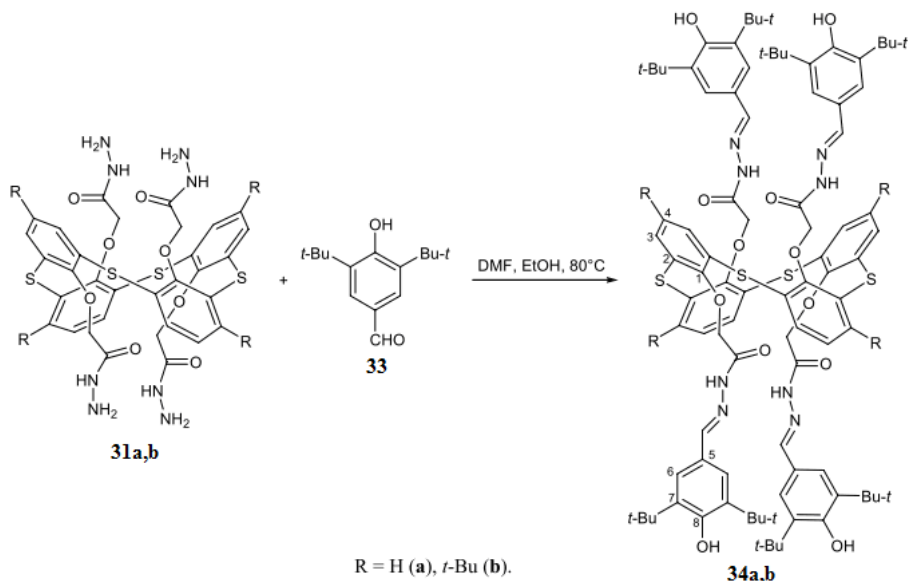


**Схема 10**

Особый интерес для синтеза потенциальных полифункциональных ингибиторов радикально-цепных окислительных процессов представляют тиакаликс[*n*]арены, имеющие в своем составе фенольные гидроксильные группы и сульфидные мостики.

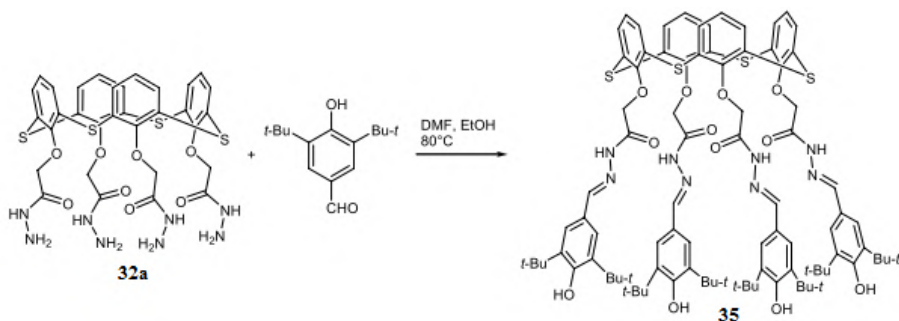
Дополнительная функционализация тиакаликс[*n*]аренов гидразонными группами существенно расширяет возможности их практического применения. Известно, что гидразоны обладают свойствами термо- и светостабилизаторов и способны выступать в качестве ловушек пероксидных радикалов [50,51]. Возможность получения их комплексов с ионами переходных металлов может быть использована для дополнительного усиления антиоксидантных свойств. Кроме того, представляет интерес изучение биологической активности таких гибридных соединений, поскольку они содержат несколько фармакофорных групп.

В работе [52] исследована конденсация гидразидов тиакаликс[4]аренов в стереоизомерных формах «1,3-альтернат» **31a,b** и «конус» **32a,b** с 3,5-ди-*т*-бутил-4-гидроксibenзальдегидом **33**. Результат этих взаимодействий зависит от пространственного строения и конформационной подвижности исходных гидразидов. Конденсация тетрагидразидов **31a,b** с 1,3-альтернатной стерео-изомерной формой каликс[4]ареновой платформы приводит к образованию только тетразамещенных гидразонов **34a,b** (рис. 1a):

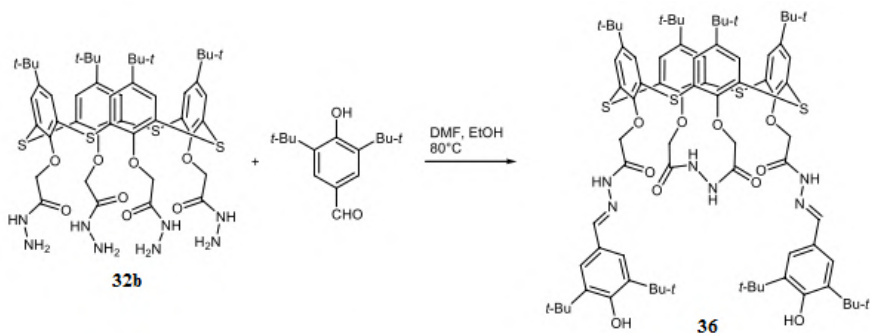


**Схема 11**

Результат взаимодействия конусоподобных тетрагидразидов **32a,b** определяется наличием трет-бутильных групп по верхнему ободу тетратиакаликс[4]арена. В отсутствие трет-бутильных групп происходит образование только тетрагидразона **35** (схема 12), а при их наличии – бисгидразона **36** с внутримолекулярным N,N'-диацетилгидразинным мостиком (схема 13). В последнем случае в реакционной смеси тетрагидразонного продукта обнаружено не было. Геометрия молекулы соединения **35** представлена на рис.16

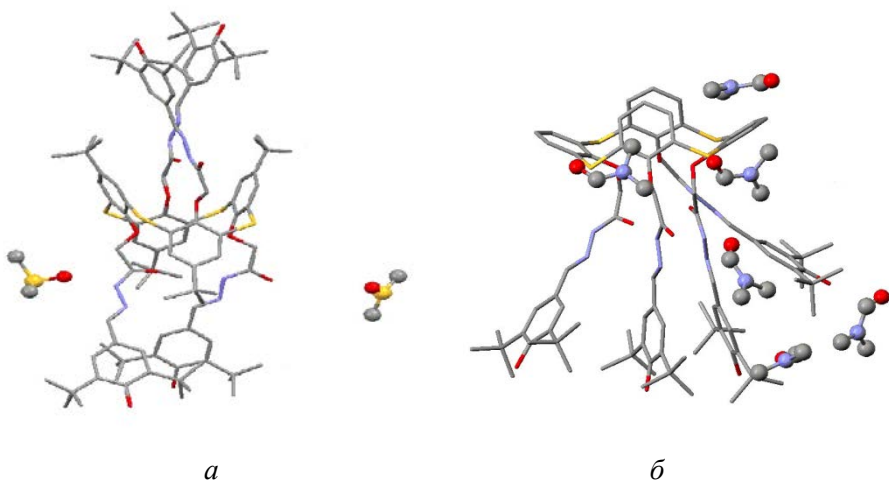


**Схема 12**



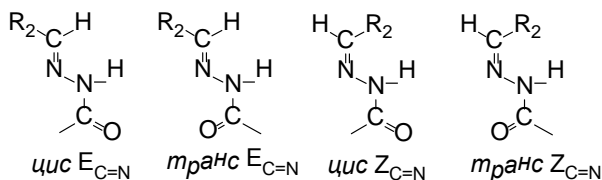
**Схема 13**

Аналогичное протекание реакции наблюдается при взаимодействии гидразида **32b** с бензальдегидом и 4-нитробензальдегидом [53]. По-видимому, основной причиной такого необычного взаимодействия для тетрагидразидного производного 4-*трет*-бутилтетратиакаликс[4]арена **32b** в стерео-изомерной форме «конус» является взаимное отталкивание объемных трет-бутильных групп верхнего обода. Вследствие этого происходит сближение эндо-ориентированных гидразидных групп нижнего обода, что облегчает их диспропорционирование и образование N,N'-диацетилгидразинного мостика:



**Рис. 1.** Геометрия молекул соединений **34b** (*a*) и **35** (*б*) в кристалле

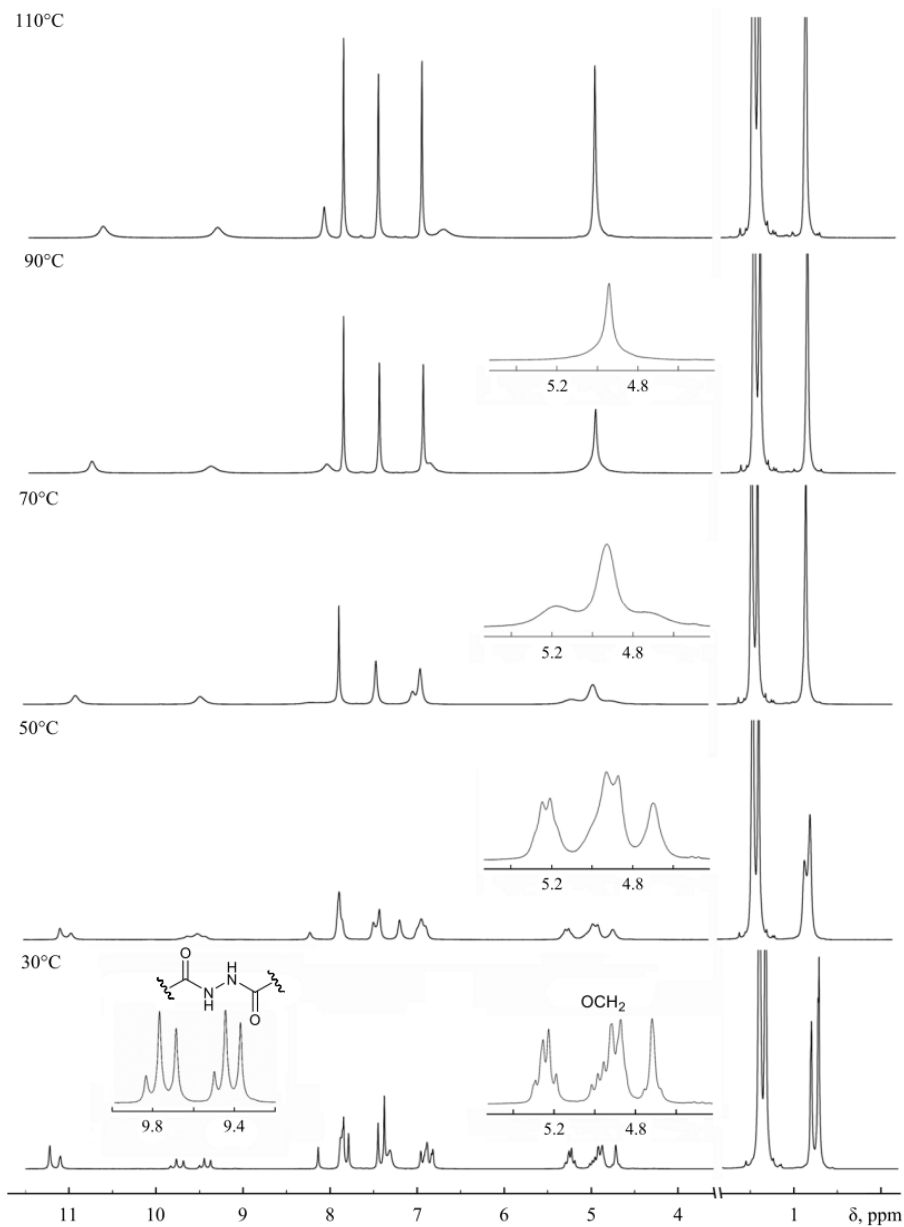
Синтезированные каликс[4]арены содержат объемные пространственно-затрудненные фенольные и гидразонные фрагменты, полярные группы, что обуславливает возможность реализации большого числа различных стерических взаимодействий, конформеров и водородных связей. Так ацилгидразонные фрагменты способны образовывать различные пространственные формы (*cis/trans* амидная конформационная изомерия и *Z,E* геометрическая изомерия относительно связи C=N) [54].



Вследствие этого ИК спектры исследованных соединений характеризуются уширенными полосами поглощения, а спектры ЯМР<sup>1</sup>H, снятые при комнатной температуре, представляют собой сложную картину, в которой каждая группа протонов характеризуется серией сигналов. Повышение температуры облегчает конформационные переходы и разрушает водородные связи, что приводит к упрощению спектров.

По данным спектроскопии ЯМР<sup>1</sup>H, при 30°C во всех исследованных соединениях гидразонные заместители находятся как в *цис*-, так и в *транс*-амидной конформациях. В то же время во всех случаях реализуется только *E*-конфигурация связи C=N бензилиденового фрагмента. Отнесение к изомеру *E*<sub>C=N</sub> было сделано на основании величин химических сдвигов и КССВ иминных атомов углерода (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> ~159–162 Гц) для гидразонов **34a,b**, **35**, **36** [55, 56].

Наиболее простым спектром ЯМР <sup>1</sup>H при 30°C обладает бисгидразон **36** (рис. 2). По-видимому, наличие только двух ацетилгидразонных групп и внутримолекулярного мостика, ограничивающего его конформационную лабильность, существенно уменьшает количество реализуемых пространственных форм по сравнению с тетрагидразонами **34a,b** и **35**. Наличие *цис/транс*-амидной изомерии приводит к расщеплению сигналов амидных протонов N,N'-диацетилгидразинного мостика на две группы, в каждой из которых содержится три сигнала (рис. 2).



**Рис. 2.** Спектр ЯМР<sup>1</sup>H каликсарена **36** при различных температурах

Отношение интегральных интенсивностей сигналов в каждой группе одинаково и соответствует отношению интенсивностей протонов групп  $\text{O}-\text{CH}_2$ . Одновременная реализация цис/цис-, цис/транс- и транс/транс-амидной конформации для пары гидразонных фрагментов в молекулах соединения (V) в растворе приводит к такому расщеплению сигналов мостиковых протонов. Температура коалесценции и энергия барьера вращения вокруг связи  $\text{C}(\text{O})\text{NH}$  в мостике заметно ниже ( $T_{\text{коал.}} 60^\circ\text{C}$ ,  $\Delta G 61$  кДж/моль), чем для амидной группы в гидразонном фрагменте ( $T_{\text{коал.}} 76^\circ\text{C}$ ,  $\Delta G 65$  кДж/моль).

Исследование комплексообразующей способности тиакаликсаренов методом жидкостной экстракции [57], показало, что соединения **35** и **34b** являются селективными экстрагентами ионов серебра и ртути (рис. 3).

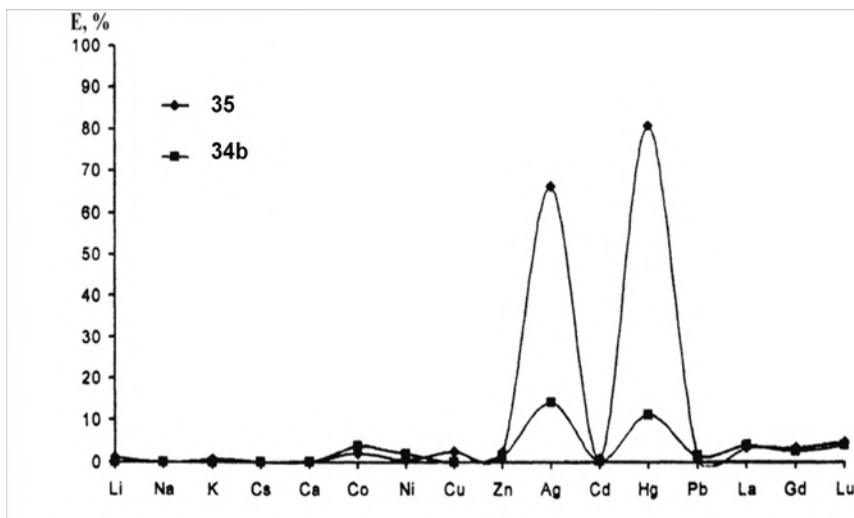


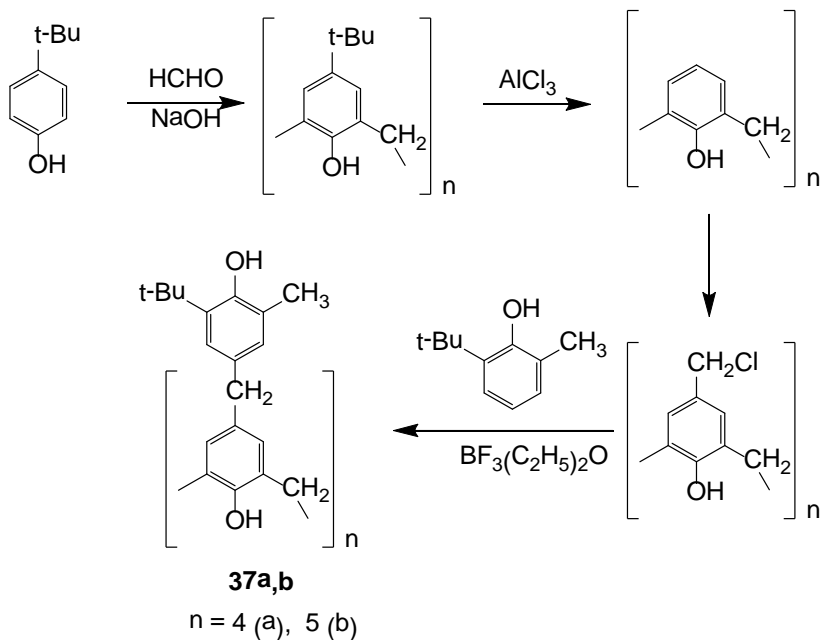
Рис. 3. Экстракция (%) ионов металлов

### 3.2. Модификация верхнего обода каликс[4]аренов

Одним из современных направлений исследований в области усиления антиоксидантной стойкости полимеров является разработка и исследование несимметричных фенольных антиоксидантов, обладающих повышенной антирадикальной активностью [58]. В работе [59] описан синтез каликс[*n*]аренов, содержащих несимметричные 3-

метил-5-трет-бутил-4-гидроксibenзильные фрагменты на верхнем ободе **37a,b** (схема 14).

Соединение **37a** получено в конформации «конус». Авторы работы [60] методом время разрешенного (time-resolved) лазерного флеш фотолиза исследовали механизм образования триплетного состояния и калекс[4]арилоксильного радикала соединения **37a**.



**Схема 14**

Следует отметить, что структура соединений **37a,b** позволяет предположить возможность внутримолекулярного синергизма антиокислительного действия вследствие наличия свободных и пространственно экранированных фенольных гидроксильных групп в этих соединениях.

## ГЛАВА 4

### Модификация каликс[4]резорцинов пространственно-затрудненными фенольными фрагментами

#### 4.1. 3,5-Ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильные производные тетраалкилкаликс[4]резорцинов

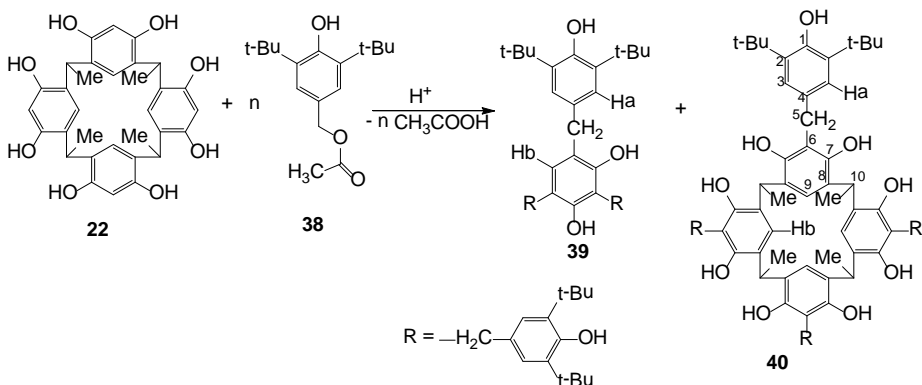
Проведенное в начале 90-х годов изучение антиокислительной активности тетраметилкаликс[4]резорцина **22** [43, 61, 62] и некоторых его производных [44, 63] показало возможность создания новой группы высокоэффективных стабилизаторов полимеров на основе каликсрезорцинов.

Было высказано предположение [62], что модификация каликс[4]резорцинов по ароматическим кольцам должна привести к повышению их эффективности.

В этом плане введение пространственно-затрудненных фенольных фрагментов в ароматические кольца каликс[4]резорцинов может оказаться перспективным методом повышения их антиокислительной активности.

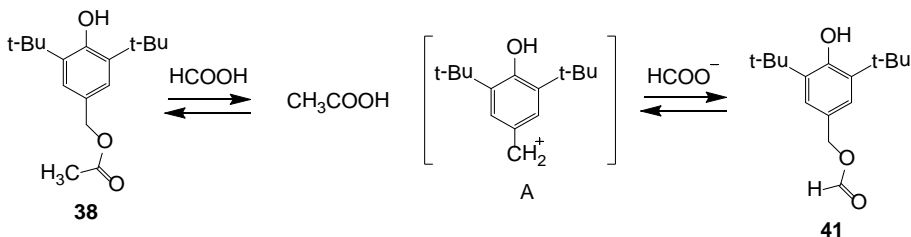
Такая модификация позволяет получать соединения, обладающие комплексообразующими свойствами и содержащие фенольные группы, различающиеся по своей реакционной способности, что может иметь существенное значение в реакциях ингибированного окисления.

В работах [64, 65] исследовано взаимодействие каликс[4]резорцина **22** с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил-ацетатом **38**. В присутствии хлорной кислоты реакция протекает с образованием реакционной смеси, содержащей 70 % 2,4,6-трис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)резорцина **39** и 30 % 4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5, 11, 17, 19-тетраакис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)-2,8,14,20-тетраметилпентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>. 1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза1-(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаена **40**, что можно видеть на схеме 15.



**Схема 15**

Применение муравьиной кислоты позволяет повысить содержание каликсарена **40** в реакционной смеси до 80%. В присутствии муравьиной кислоты происходит реакция переацилирования бензилацетата **38** с образованием бензилформиата **41**. Поскольку формиатная группа является, по-видимому, более хорошо уходящей, по сравнению с ацетатной, бензилформиат **41** является лучшим по сравнению с бензилацетатом бензилирующим агентом (схема 16):

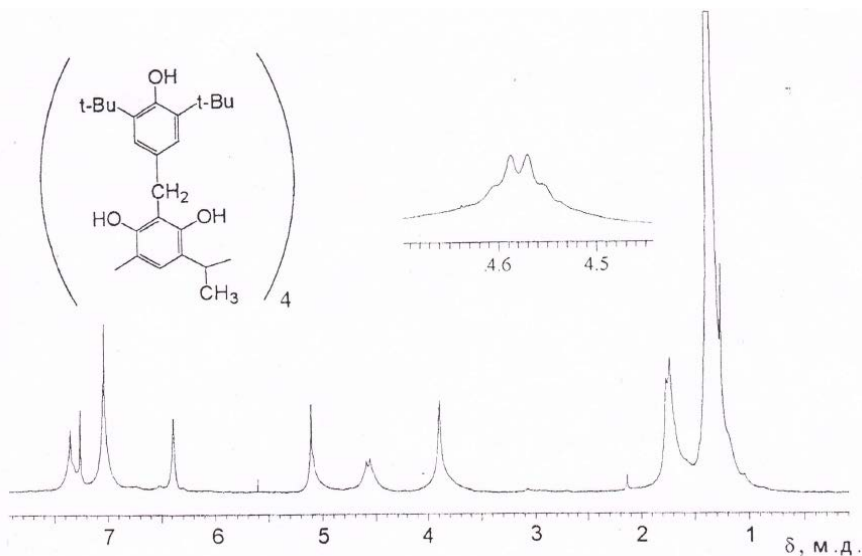


**Схема 16**

Соединение **40** имеет хорошо разрешенный спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 4), в котором квартет метинового протона находится в области 4.5 м.д., т.е. там же, где и квартет метинового протона тетраметилкаликс[4]резорцина **22**, имеющего по данным РСА конформацию «конус» [66, 67].

Известно, что изменение конформации «конус» на «1,3-альтернант» в фенольных каликсаренах приводит к смещению сигнала мостиковых метиленовых протонов на ~1 м.д. в область слабого поля. В

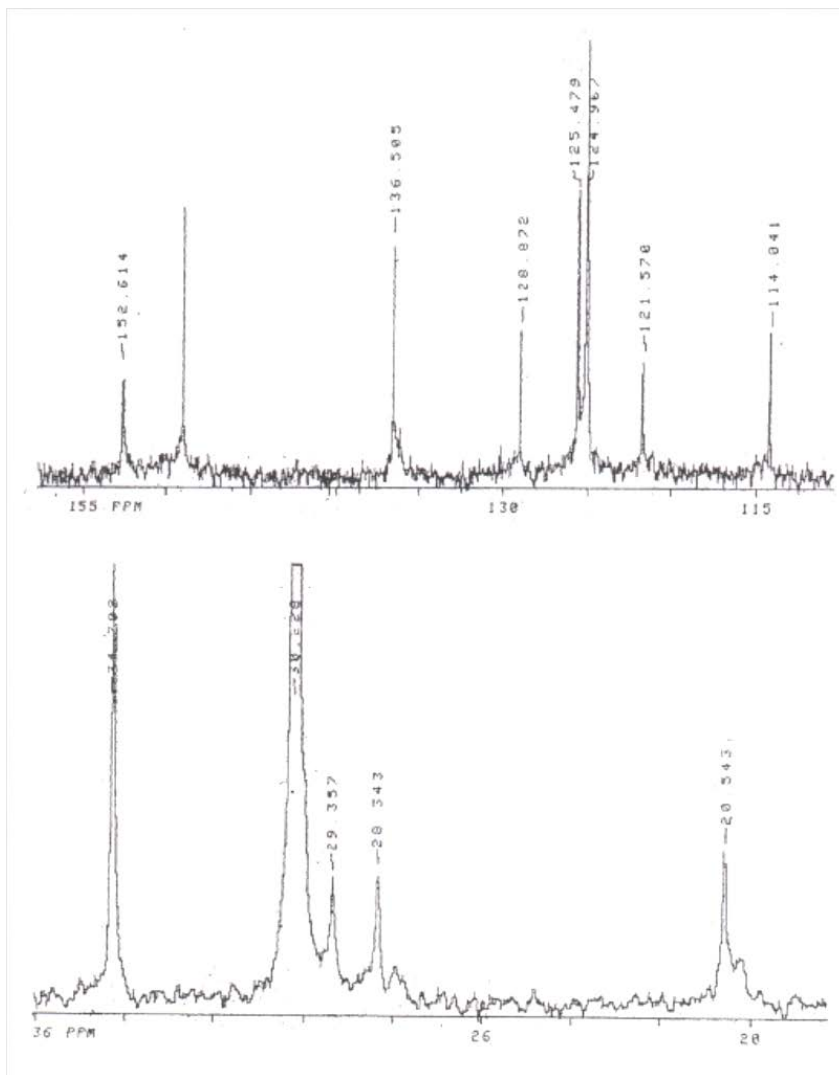
2D ROESY спектре соединения **40** присутствуют только тривиальные кросс-пики  $H_a \leftrightarrow t\text{-Bu}$ ,  $OH \leftrightarrow t\text{-Bu}$ , что также подтверждает реализацию конформации «конус».



**Рис. 4.** Спектр ЯМР  $^1H$  каликсарена **40** ( $CDCl_3$ , 200 МГц)

В спектре ЯМР  $^{13}C$  (рис. 5) каликсарена **40** присутствует 5 сигналов алкильных и 8 арильных атомов углерода.

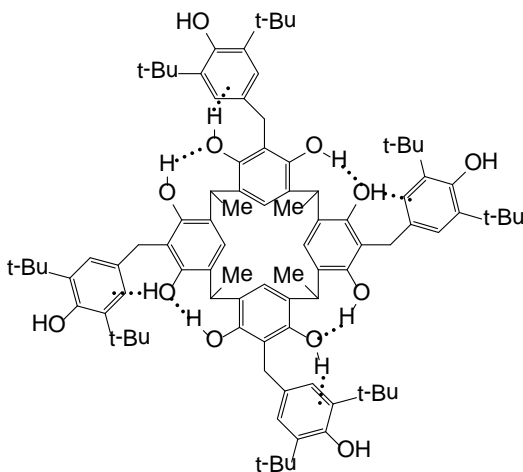
Анализ области валентных колебаний гидроксильных групп в ИК спектрах каликсарена **40** позволяет сделать определенные заключения о характере внутримолекулярных водородных связей (ВВС) и, следовательно, о надмолекулярном строении этого соединения [68]. В спектре кристаллического образца соединения **40** валентные колебания гидроксильных групп проявляются в виде двух полос поглощения - узкой с максимумом  $3642\text{ см}^{-1}$  и широкой несимметричной -  $3437\text{ см}^{-1}$ . В спектрах раствора каликсарена **40** в  $CCl_4$  положение основных полос  $\nu_{OH}$  практически не меняется, но между ними появляется слабый максимум при  $3593\text{ см}^{-1}$ . При переходе от спектра кристаллического образца к спектрам растворов наблюдается изменение соотношения пиковых интенсивностей полос  $3642$  и  $3437\text{ см}^{-1}$  в пользу высокочастотной составляющей. Отношение пиковых интенсивностей  $D_{3642}/D_{3437}$  возрастает от 0.7 для кристаллов до 1.02 – для растворов.



**Рис. 5** Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  каликсарена **40** ( $\text{CDCl}_3$ , 50 МГц)

При разбавлении раствора вплоть до концентрации  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л спектральная картина в области валентных колебаний гидроксильных групп остается неизменной. Сказанное позволяет отнести полосу  $3642 \text{ см}^{-1}$  к колебаниям свободной гидроксильной группы 2,6-ди-*трет*-бутилфенольного фрагмента, поскольку она наблюдается в области

характерной для пространственно-затрудненных фенолов [69]. Поглощение в области  $3433\text{ см}^{-1}$  следует приписать связанным ВВС резорциновым гидроксилам каликс[4]резорцинового остова [70]. Слабый пик  $3595\text{ см}^{-1}$  соответствует поглощению гидроксильных групп каликс[4]резорцинового остова, которые участвуют в «псевдо-кооперативных» ВВС верхнего обода («псевдо-свободные» гидроксилы [71]) и могут образовывать своими протонами дополнительные ВВС с  $\pi$ -электронами близ расположенных бензольных колец [71].



Рост относительной интенсивности полосы свободных  $\nu_{\text{OH}}$ , наблюдаемый в спектрах соединения **40** при переходе кристалл – раствор, является косвенным свидетельством того, что часть ди-*tert*-бутилфенольных гидроксильных групп в твердой фазе участвуют в межмолекулярных водородных связях (МВС), разрывающихся при растворении вещества. Поглощение связанных МВС в спектрах кристаллов может маскироваться под контуром широкой полосы  $3446\text{ см}^{-1}$ .

Отсутствие в спектрах разбавленных растворов соединения **40** в  $\text{CCl}_4$  (вплоть до  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л) полосы свободных OH групп резорцинового остова, которую по аналогии с резорцином и данными [72] для каликсаренов следует ожидать в области  $3616 - 3620\text{ см}^{-1}$ , свидетельствует о сохранении в молекулах **40** как в кристалле, так и в растворе вышеописанных ВВС по верхнему ободу каликс[4]резорцинового кольца, т.е. преимущественной конформации

«конус». Очевидно, что в случае «альтернатных» форм в спектре раствора, наряду со связанными ОН-группами, должны наблюдаться и полосы свободных гидроксильных. Сложный структурированный контур полосы  $3433\text{ см}^{-1}$  (в  $\text{CCl}_4$ ) свидетельствует об асимметрии «конуса», что может быть следствием наличия в молекуле объемных *трет*-бутильных заместителей.

Следует отметить, что образование соединения **39** в реакции каликсарена **22** с бензилацетатом **38** оказалось неожиданным, так как такое направление реакции является первым примером распада каликс[4]резорцинового цикла под действием электрофильного реагента в мягких условиях. Поскольку в двойной системе: каликсарен **40** - хлорная или муравьиная кислота расщепления макроцикла не происходит, можно предположить, что образование соединения **39** является результатом исчерпывающего бензилирования каликсаренов **22** и/или **40** 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильным карбокатионом **A**, генерируемым в условиях реакции. Действительно, при выдерживании в течение суток ацетонового раствора соединений **40** и **38** в соотношении 1:8 в присутствии хлорной кислоты в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси практически исчезают сигналы каликсарена **40** ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.77 д (12H, Me,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0 Гц), 4.60 к (4H, CH,  $^3J_{\text{HH}}$  7.0 Гц), 6.34 с (8H, OH) и появляются сигналы соединения **39**: 3.80 с (4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.92 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.85 с (2H, OH), 6.93 с (1H, ArH). Аналогичный процесс протекает в разбавленных растворах соединений **40** и **38** в муравьиной кислоте [65].

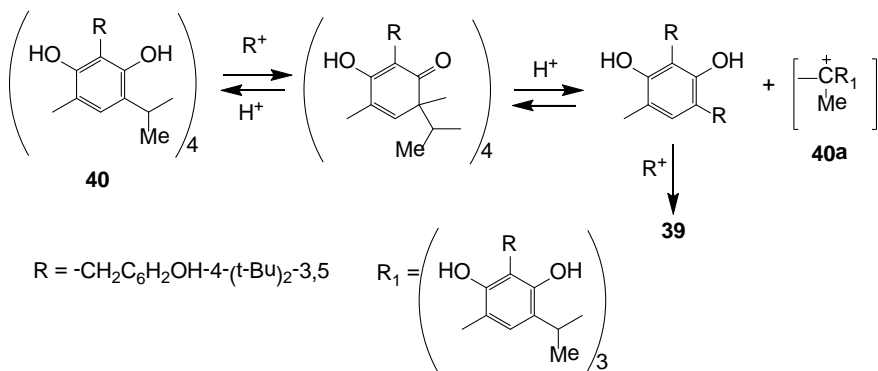
Таблица 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов взаимодействия каликсарена **22** с бензилацетатом **38**,  $\delta$ , м.д., J, Гц

Соединение	Растворитель	$\text{CMe}_3$	Me	$\text{CH}_2$	CH	OH	$\text{H}_a$	$\text{H}_b$	$^3J_{\text{HH}}$
<b>39</b>	$\text{CDCl}_3$	1.42 с		3.80 с; 3.92 с		4.85 с; 5.09 с; 5.16 с	7.12 с	6.93 с	
<b>40</b>	$\text{CDCl}_3$	1.39 с	1.77 д	3.89 с	4.60 к	5.08 с; 6.34 с	7.00 с	7.33 с	7.0
<b>40</b>	Ацетон- $\text{d}_6$	1.37 с	1.73 д	3.89 с	4.60 к	5.72 с; 7.88 с	7.18 с	7.52 с	7.0

Процесс разрушения каликсаренового цикла - исчезновение дублета метильных протонов при 1.74 м.д. и квартета метинового протона при 4.60 м.д., наблюдается и при хранении в течение нескольких дней раствора каликсарена **40** в муравьиной кислоте в

отсутствие бензилацетата **38**. В этом случае процесс протекает медленнее.

Таким образом, можно сделать заключение, что образование продукта **39** в реакции каликсарена **22** с бензилацетатом **38** может происходить в результате расщепления каликсаренового кольца соединения **40** под действием электрофилов: бензильного карбокатиона **A** и кислотного катализатора (схема 17). Такая неустойчивость к действию электрофилов в мягких условиях является, по-видимому, свойством резорциновых систем. Поскольку известно, что реакции алкилирования фенолов протекают через промежуточное образование хинолидных структур [73], высокую чувствительность резорцинольных систем к действию электрофилов можно объяснить повышенной устойчивостью этих структур за счет стабилизирующего эффекта второй гидроксильной группы. Это может приводить к обратимости реакций алкилирования резорцинов уже при комнатной температуре и к образованию бензилированного резорцина **39** в обсуждаемой реакции.



**Схема 17**

Такое объяснение подтверждается устойчивостью одноатомных фенолов - бис(2-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)метана и бис(2-гидрокси-3-*трет*-бутил-5-метилфенил)метана, а также каликсарена **40**, ацетилированного по резорцинольным гидроксилам, к действию избытка бензилацетата **38** в присутствии кислот.

Легкость протекания процесса *ipso*-замещения в соединении **40** может быть обусловлена еще и тем, что в качестве уходящей группы в

этом случае образуется  $\alpha$ -метил-дигидроксibenзильный карбокатионный фрагмент **40a** - остаток каликсарена **40**.

Разработанный на примере тетраметильного производного **40** метод бензилирования каликсареновой матрицы был распространен и на другие каликсарены. Взаимодействие тетраэтил-, тетрапропил- и тетрапентилкаликс[4]резорцинов **41a-c** с бензилацетатом **38** в присутствии муравьиной кислоты приводит к образованию с высокими выходами тетрабензилированных каликс[4]резорцинов **42a-c** и небольших количеств трис-бензилированного резорцина **39** [68]:

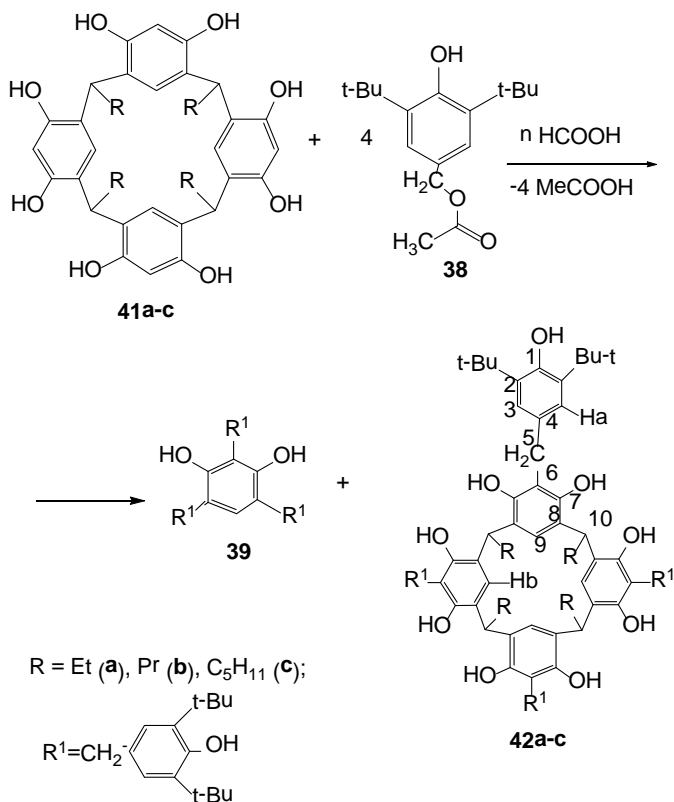
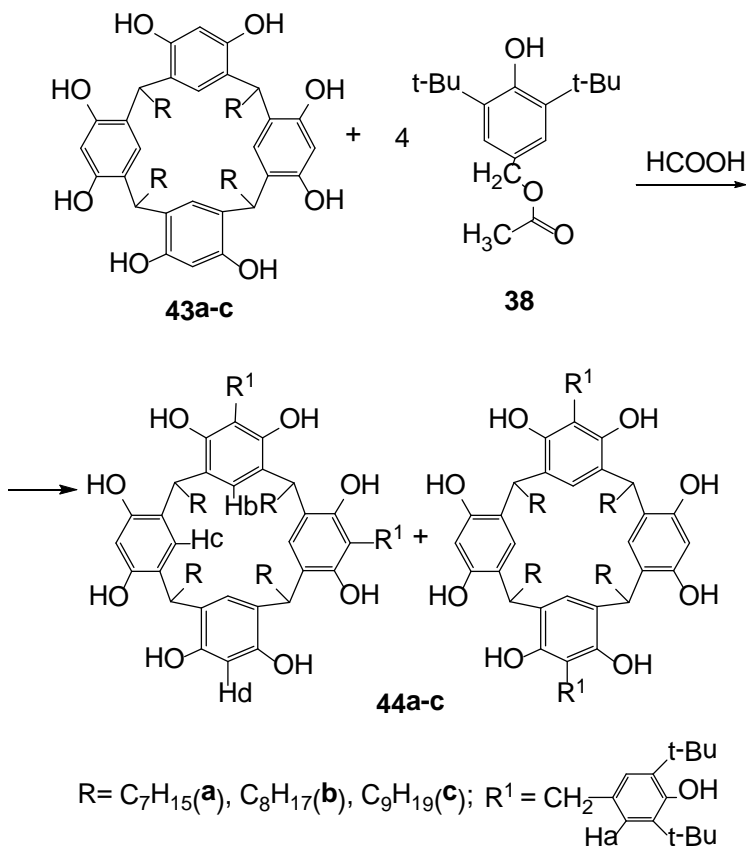


Схема 18

Дальнейшее увеличение размера алкильных заместителей затрудняет осуществление реакции бензилирования. Взаимодействие каликс[4]резорцинов **43a-c**, содержащих на нижнем ободе молекулы гептильные, октильные и нонильные фрагменты, с ацетатом **38** в

присутствии муравьиной кислоты приводит к образованию соединений **44a-c**, содержащих только два 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильных фрагмента - схема 19 [74].



**Схема 19**

Этот вывод базируется на данных масс-спектрометрии MALDI TOF (значения пиков молекулярных ионов), ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  – спектроскопии, элементного анализа. В результате анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , имеющих удвоенное количество сигналов ароматических протонов, сделано предположение о том, что соединения **44a-c** представляют собой смесь двух региоизомеров.

При переходе к каликс[4]резорцину **45**, содержащему на нижнем ободе молекулы ундецильный фрагмент, в качестве единственного продукта в реакции с ацетатом **38** образуется монобензилированный каликсарен **46** (схема 20):

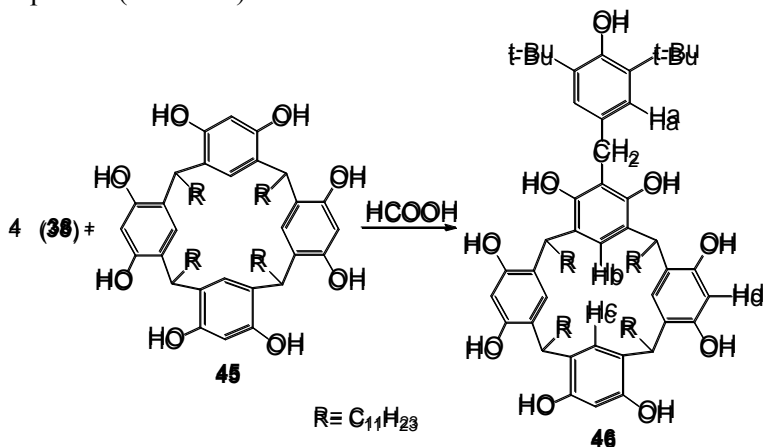


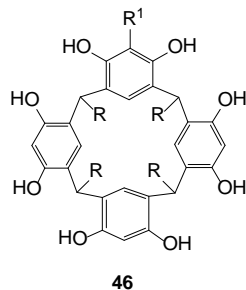
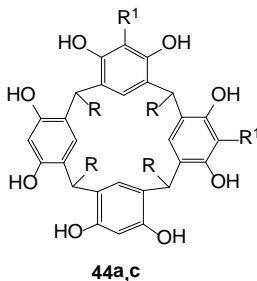
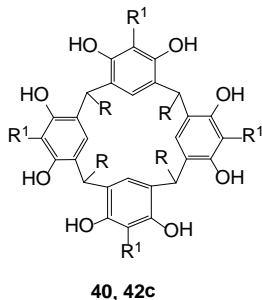
Схема 20

Полученные синтетические результаты, по-видимому, обусловлены склонностью каликс[4]резорцинов к формированию организованных структур [75]. С увеличением длины алкильного радикала способность к образованию самоассоциатов увеличивается, каликс[4]резорцины в этом случае находятся в более плотной упаковке, которая не разрушается даже при сильном разбавлении. Вследствие этого атака объемной электрофильной частицы - 3,5-ди-*т*-бутил-4-гидроксibenзильного карбкатиона затрудняется, что отражается на степени бензилирования каликсареновой матрицы. С учетом вышесказанного мы изучили самоорганизацию бензилированных каликс[4]резорцинов.

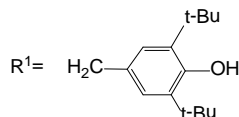
Способ самоорганизации каликсаренов в растворе зависит от их строения, концентрации и природы растворителя. Среди перечисленных факторов структура каликсаренов играет определяющую роль. В обзоре [75] показано формирование поликапсул, нанотрубок, полицилиндров с участием каликсареновой матрицы. Наиболее исследована самоорганизация амфифильных каликсаренов и каликсрезорцинов [76-78]. В зависимости от размера полости и конформации эти соединения могут образовывать агрегаты с

ламеллярной упаковкой молекул, классические мицеллы или мономолекулярные мицеллы.

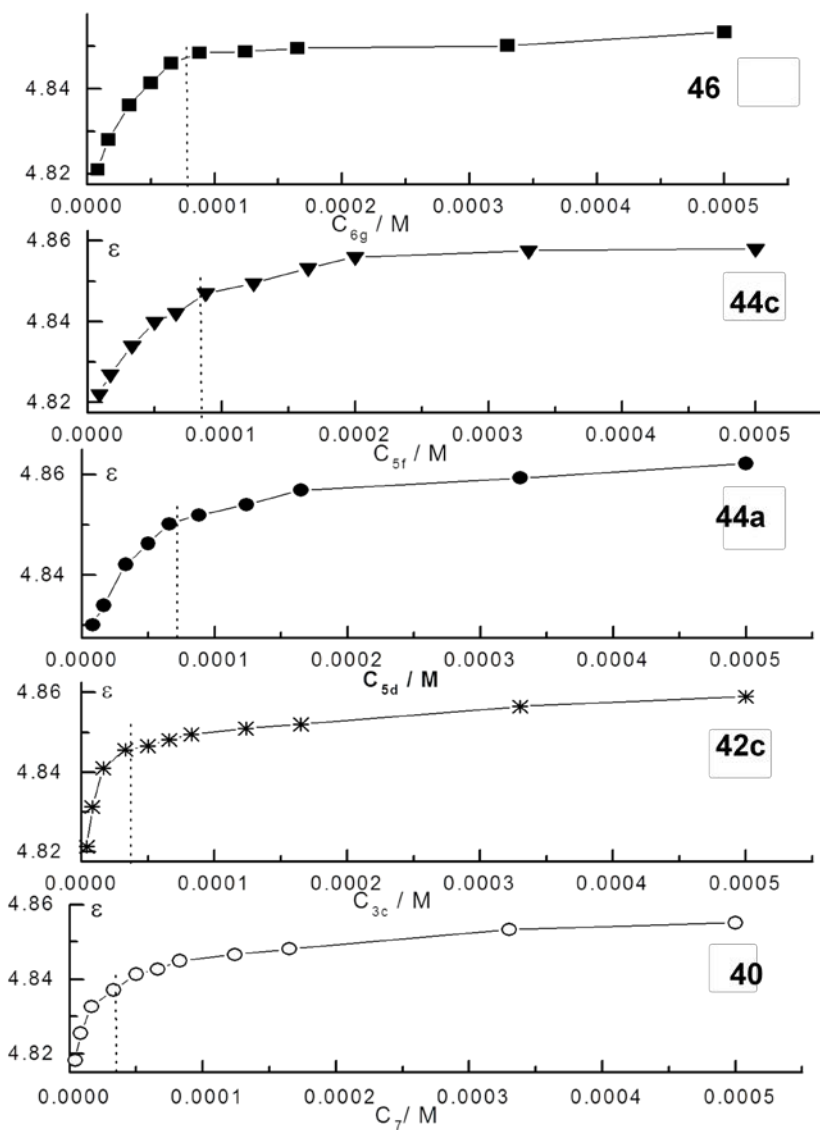
Нами изучена самоорганизация бензилированных каликс[4]резорцинов **40**, **42с**, **44а,с** и **46** методами диэлькометрии и динамического светорассеяния.



$R = \text{CH}_3$  (**40**),  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  (**42с**),  $\text{C}_7\text{H}_{15}$  (**44а**),  $\text{C}_9\text{H}_{19}$  (**44с**),  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$  (**46**);



Формирование наноструктур в растворах каликсаренов может происходить с участием различных межмолекулярных взаимодействий, включая дисперсионные,  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия и, возможно водородные связи, несмотря на сильное экранирование резорцинольных и фенольных гидроксильных групп. Существенную роль в процессе самоорганизации может играть геометрический фактор. На рис. 6 представлены результаты исследования самоорганизации каликсрезорцинов в растворах методом диэлькометрического титрования. Этот метод является чрезвычайно полезным в неполярных растворителях, где имеются ограничения по использованию методов тензиометрии и кондуктометрии [78]. Особенностью самоорганизации амфифильных соединений в неводных средах является низкая кооперативность процесса и незначительные изменения свойств среды. Высокая чувствительность диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) к изменениям структурной организации компонентов раствора или формированию надмолекулярных структур позволяет успешно использовать этот метод для индикации процессов ассоциации в различных средах [79,80]. В частности, в работах [79-82] проведен анализ формирования организованных структур в растворах каликсаренов в хлороформе.



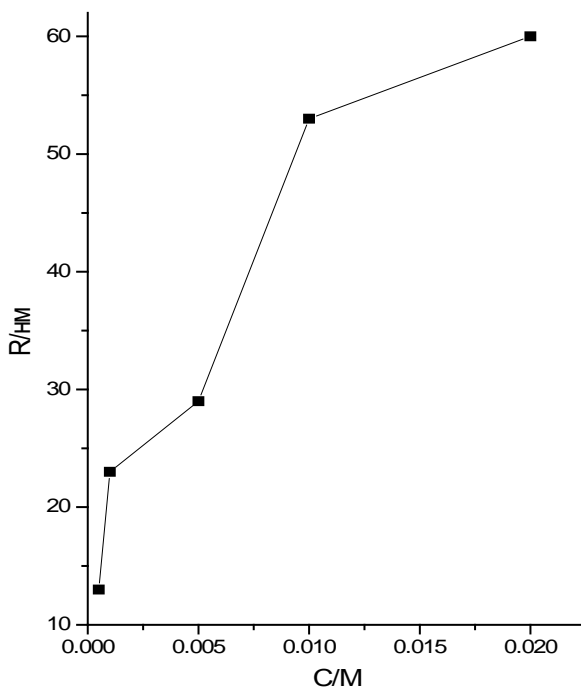
**Рис. 6.** Зависимость диэлектрической проницаемости растворов каликс[4]резорцинов в хлороформе от их концентрации (25°C)

Согласно данным рис. 6, эффективное значение  $\varepsilon$  раствора каликсаренов возрастает при увеличении их концентрации с выходом зависимости на плато. В рамках сложившейся методологии [80], концентрацию соединения, соответствующую началу насыщения концентрационной зависимости величины  $\varepsilon$ , можно рассматривать как критическую концентрацию, характеризующую структурные перестройки в системе. Величина критической концентрации ( $C_{кр}$ ) зависит от длины алкильного радикала каликсарена:  $C_{кр}$  составляет  $\sim 0.00003$  М для исследованных каликс[4]резорцинов лежит в области  $0.00006-0.00008$  моль/л<sup>-1</sup>. Поскольку увеличение длины алкильного радикала затрудняет ассоциативный процесс, следует предположить, что в исследуемой области концентраций не наблюдается образования типичных агрегатов. Скорее всего, излом на диэлькометрических зависимостях свидетельствует о наличии предорганизации в системе, что с достаточной вероятностью может быть идентифицировано чувствительным диэлькометрическим титрованием.

Самоорганизация бензилированных каликс[4]резорцинов **40**, **42с**, **44а,с** и **46** изучена методом динамического светорассеяния, который позволяет с хорошей точностью определять размеры коллоидных частиц с радиусом не менее 2-4 нм. Нами проведено измерение среднего гидродинамического радиуса для растворов бензилированных каликс[4]резорцинов в хлороформе. В области критических концентраций ( $C > 0.0001$  М, рис. 7), методом динамического светорассеяния были обнаружены агрегаты только для соединения **44с** (радиус 13 нм, рис. 5), а для остальных исследованных каликсаренов в широком диапазоне концентраций агрегация не зафиксирована. С увеличением концентрации каликс[4]резорцина **44с** наблюдается увеличение размера агрегатов до  $\sim 60$  нм. Таким образом, агрегационная способность дибензилированного амфифильного каликс[4]резорцина **44с** отличается от остальных изученных соединений. Вероятно, решающую роль в этом играет структурный фактор, поскольку помимо наличия двух бензильных фрагментов в ряду соединений **44а, с**, имеет место также оптимизация агрегационного поведения по длине гидрофобных групп на нижнем «обода».

Полученные результаты вносят новый вклад в изучение самоорганизации амфифильных соединений на основе каликсареновой матрицы в неполярных средах. Хотя не ясен механизм самоорганизации исследованных соединений, с достаточной

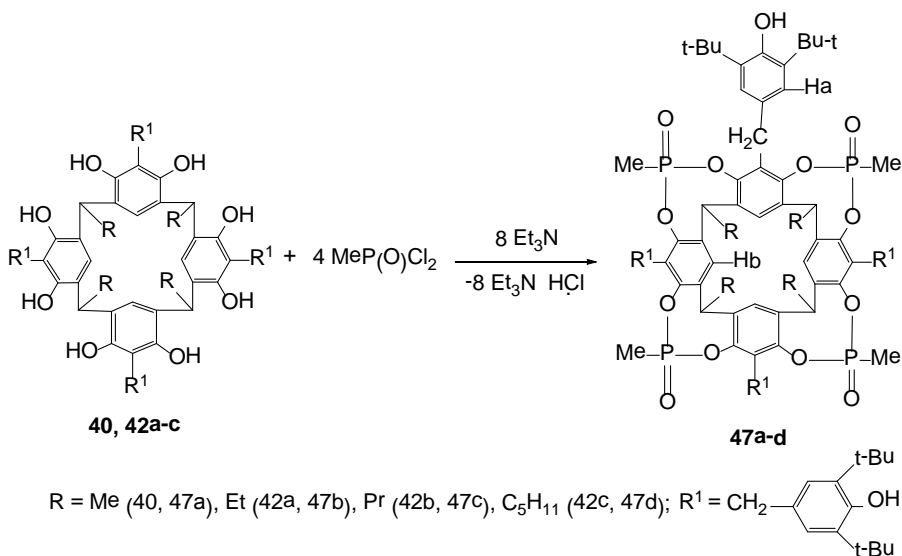
достоверностью можно предположить наряду с энергетической составляющей значительную роль геометрического фактора в процессе формирования организованных структур. Можно предположить, что в изучаемых системах происходит формирование так называемых супрамолекулярных полимеров, т.е. нанощепочек, составленных из нескольких каликсареновых фрагментов.



**Рис. 7.** Концентрационная зависимость эффективного гидродинамического радиуса агрегатов **44с**

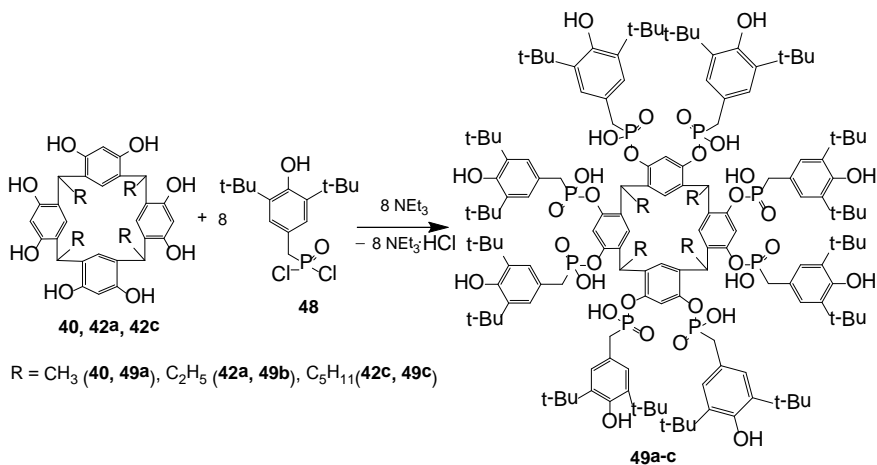
Полученные тетрабензилированные каликс[4]резорцины **40** и **42а-с** изучены в реакциях фосфорилирования, силилирования и ацетилирования [68]. В последнее время большое внимание исследователей привлекают фосфорилированные производные каликсаренов, представляющие интерес в качестве комплексообразователей, экстрагентов ионов металлов, базовых соединений для синтеза новых типов пространственно организованных

структур – карцеплексов, трубок и др. [83]. С целью получения фосфорсодержащих кавитандов мы изучили фосфорилирование каликс[4]резорцинов **40** и **42a-c** метилдихлорфосфонатом в присутствии основания (схема 21). В результате были получены соединения **47a-d**, строение которых подтверждено данными ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  - спектроскопии, масс-спектрометрии, состав – элементного анализа. Следует отметить, что полученные спектральные и аналитические данные свидетельствуют о присутствии в полученных соединениях незначительных примесей гидрохлорида триэтиламина, по-видимому, входящего в состав молекулярного комплекса, от которых избавиться не удается.



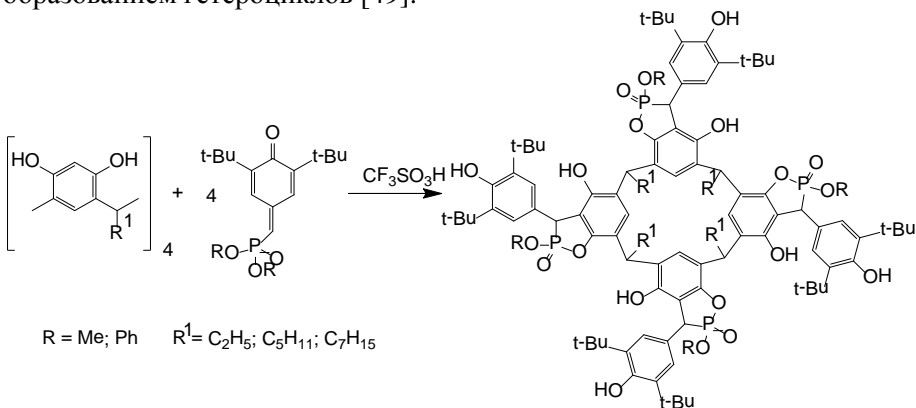
**Схема 21**

Фосфорилирование каликс[4]резорцинов **40**, **42a**, **42c** дихлор-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилфосфонатом **48** протекает с образованием не кавитандов, а октабензилфосфорилированных каликсрезорцинов **49a-c**. Процесс сопровождается гидролизом не участвующих в этерификации хлорфосфонатных групп [84]:



**Схема 22**

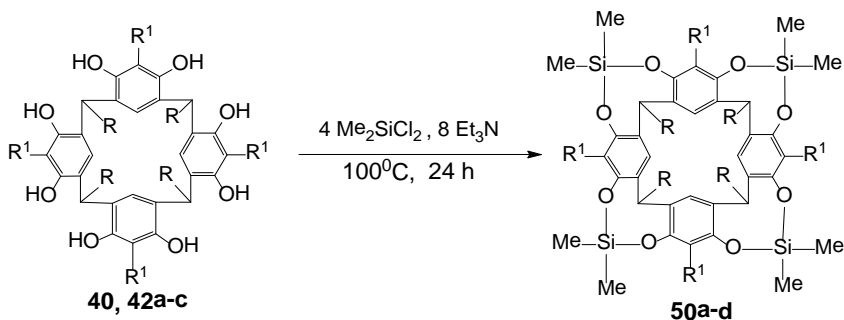
Другой тип фосфорилированных пространственно затрудненных фенольных производных тетраалкилкаликс[4]резорцинов получен в одну стадию в реакции соответствующих каликс[4]резорцинов с фосфорилированными метиленхинонами (схема 23). Реакция не останавливается на стадии бензилирования каликс[4]резорцина и сопровождается процессом деалкокси(фенокси)лирования с образованием гетероциклов [49].

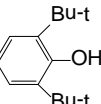


**Схема 23**

Согласно литературным данным силилирование фенолов может быть осуществлено с использованием ряда галоген- или азотсодержащих кремнийорганических соединений [85]. Найдено, что

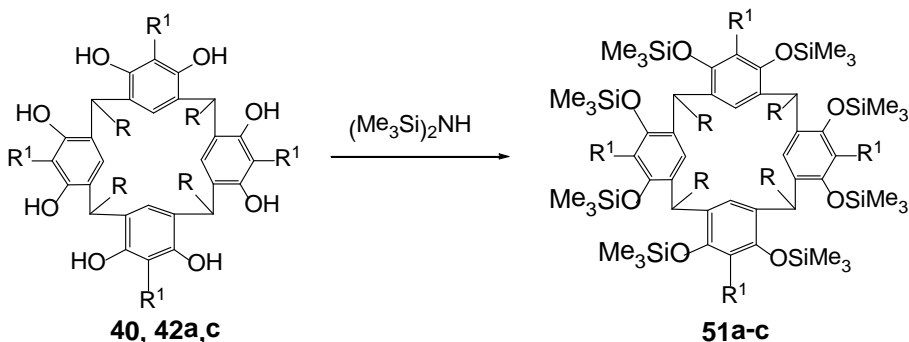
при взаимодействии каликсаренов **40** и **42a-c** с диметилдихлорсиланом в толуоле в присутствии триэтиламина (24 ч, 100°C.) образуются кремнийорганические кавитанды **50a-d**, строение которых доказано данными ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  -спектроскопии, масс-спектрометрии:

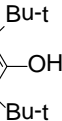


$\text{R} = \text{Me}$  (**40, 50a**),  $\text{Et}$  (**42a, 50b**),  $\text{Pr}$  (**42b, 50c**),  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  (**42c, 50d**);  $\text{R}^1 = \text{CH}_2$ -

### Схема 24

В результате силилирования резорцинов **40** и **42a,c** гексаметилдисилазаном получены октасилильные производные **51a-c**:



$\text{R} = \text{Me}$  (**40a, 51a**),  $\text{Et}$  (**42a, 51b**),  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  (**42c, 51c**);  $\text{R}^1 = \text{CH}_2$ -

### Схема 25

Взаимодействие каликс[4]резорцинов **40** и **42a-c** с уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств пиридина осуществляется при двукратном избытке ацилирующего агента при длительном нагревании (24 ч, 70°C). В этих условиях происходит ацилирование гидроксильных групп каликсареновой матрицы с образованием соединений **52a-d**. В их ИК спектрах имеется полоса поглощения в области 3640 см<sup>-1</sup>, характерная для гидроксильной группы бензильного фрагмента в молекулах соединений **40** и **42a-c**, а также полоса валентных колебаний в области 1780 см<sup>-1</sup>, характерная для карбонильной группы (схема 26).

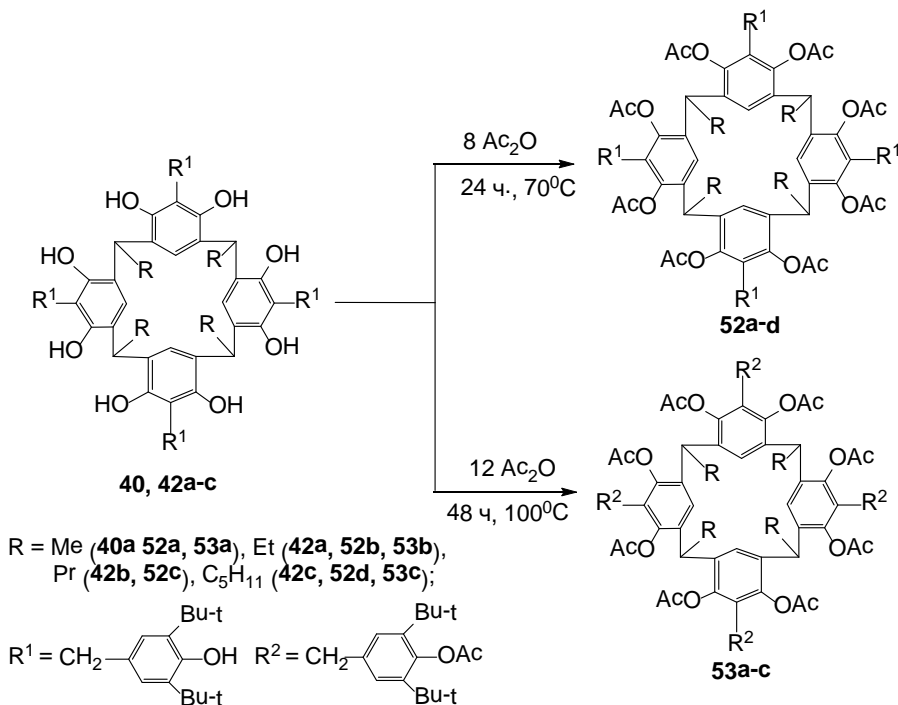


Схема 26

Осуществить исчерпывающее ацилирование каликсаренов **40** и **42a,c** удалось при использовании уксусного ангидрида в качестве растворителя и длительном нагревании реакционной смеси при 100°C в течение 48 ч (схема 8). В спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **53a** наблюдается синглетный пик в области 2.15 м.д., соответствующий метильным протонам ацильной группы и отсутствуют синглетные сигналы

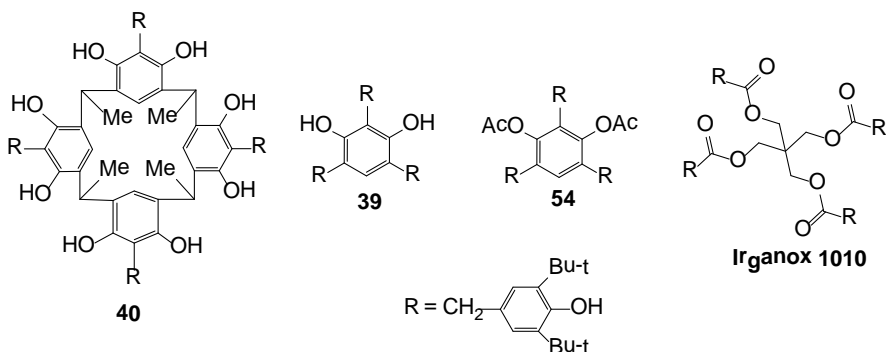
протонов ОН-групп (5.07 и 6.84 м.д.). В ИК спектре соединения **53a** отсутствуют полосы валентных колебаний, характерные для гидроксильных групп. Следует отметить, что тетрабензилированные каликсарены **40** и **42a-c** в изученных реакциях проявили сравнительно невысокую реакционную способность по сравнению с исходными каликсаренами **22** и **41a-c**, что может быть обусловлено присутствием объемных 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильных групп в *орто*-положениях каликсаренового остова.

#### 4.2. Антиокислительная активность 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильного производного тетраметилкаликс[4]*резорцина*

Как видно из приведенных в таблице 2 данных [86], в условиях переработки и ускоренного старения ПЭНД тетрабензилированный каликс[4]*резорцин* **40** превосходит по антиокислительному действию бензилированные резорцины **39** и **54** и находится на уровне высокоэффективного промышленного антиоксиданта Irganox 1010.

Таблица 2. Влияние стабилизаторов на свойства и термоокислительную стабильность ПЭНД

Показатели	Стабилизатор (0,2 % масс.)			
	Irganox 1010	<b>39</b>	<b>54</b>	<b>40</b>
Условная прочность при растяжении, МПа	24,8	26,0	23,9	24,1
Относительное удлинение при разрыве, %	758	779	798	767
Термостарение (175 <sup>0</sup> С, 8 ч.)				
Коэффициент старения по условной прочности при растяжении	0,95	0,75	0,85	1,1
Коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве	0,96	0,85	0,60	1,0



Следует отметить, что резорцины мало подходят для стабилизации полиолефинов ввиду плохой совместимости с ними. В меньшей степени это относится к каликс[4]резорцину **40**, поскольку наличие 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильных фрагментов улучшает его растворимость и совместимость с этими полимерами. Значительно лучше резорцины совместимы с каучуками. В таблице 3 приведен состав стандартных резиновых смесей, содержащих в качестве стабилизатора каликс[4]резорцины **22** и **40**, бензилированный резорцин **39**, а так же смесь соединений **40** и **39**, получаемую в ходе реакции каликсрезорцина **22** с бензилацетатом **38**.

Таблица 3. Состав резиновых смесей на основе каучуков СНК-18 и СНК-26

Ингредиенты	Содержание, масс. частей на 100 частей каучука	
	СНК-18	СНК-26
Оксид цинка	4	3
Сульфенамид Ц	1	0,7
N,N-Дитиодиморфолин	2	-
Тиурам Д	1	-
Стеариновая кислота	1	1
Сажа	120	40
Пластификатор ЭДОС	45	-
Сера	-	1,5
Стабилизатор	4	2

В таблице 4 представлены результаты физико - механических испытаний этих смесей [87]. В качестве контроля для смесей на основе каучука СНК-26 использован N-фенил-N'-изопропил-*пара*-

фенилендиамин (Диафен ФП), на основе каучука СНК-18 – смесь Диафена ФП и Ацетонанила (1:3).

Таблица 4. Влияние стабилизаторов на свойства и термоокислительную стабильность вулканизатов на основе СКН-18 и СКН-26\*

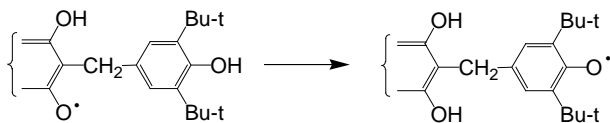
Показатели	Стабилизатор				
	Контроль	22	40	39	40+39
Условная прочность при растяжении, МПа	14,0 (21,2)	13,7 (23,5)	12,7 (20,1)	13,2 (20,5)	14,7 (21,6)
Относительное удлинение при разрыве, %	129 (314)	148 (320)	133 (308)	156 (310)	129 (280)
Относительное остаточное удлинение, %	4 (8)	3 (9)	4 (8)	4 (10)	3 (8)
Термостарение, 100°C, 72 ч					
Коэффициент старения по условной прочности при растяжении	0,89 (0,87)	0,89 (0,78)	0,91 (0,95)	0,81 (0,95)	0,89 (0,88)
Коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве	0,95 (0,69)	0,98 (0,60)	0,80 (0,68)	0,81 (0,77)	0,62 (0,69)

\*Примечание: в скобках указаны значения показателей для каучука СКН-26.

Как видно из приведенных данных, в резиновой смеси тиурамной вулканизации с высоким содержанием наполнителя бензилированный каликсарен **40** несколько превосходит немодифицированный каликсарен **22** и аминный стабилизатор Диафен ФП по сохранению показателя условной прочности при растяжении и уступает им по сохранению показателя относительному удлинению при разрыве. В резиновой смеси серной вулканизации с малым содержанием наполнителя, имеющей более высокие физико-механические показатели, каликсарен **40** является более эффективным ингибитором термоокислительной деструкции по сравнению с каликсареном **22** и сравним с аминным стабилизатором Диафен ФП. Таким образом, модификация каликсарена **22** 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидрокси-

бензильными фрагментами является способом повышения антиокислительной активности этого макроциклического стабилизатора.

В соединении **40** можно предполагать способность к проявлению эффекта внутримолекулярного синергизма по механизму регенерации более активной ловушки пероксильных радикалов – резорцинольного гидроксила с возникновением более стабильного пространственно затрудненного фенольного радикала:



#### 4.3. 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилтиометильные производные тетраалкилкаликс[4]резорцинов

Особый интерес в качестве полифункциональных антиоксидантов представляют сульфиды пространственно затрудненных фенолов. С целью получения сульфидов 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, закрепленных на каликсареновой платформе, мы исследовали взаимодействие диалкиламинометилтетраалкил-каликс[4]резорцинов **55a-e** с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-фенилмеркаптаном **56**.

Диалкиламинометирированные каликс[4]резорцины описаны в литературе достаточно давно [88], но работ по дальнейшим превращениям этих соединений относительно немного [89-91], причем практически все они не затрагивают диалкиламинометильную группу функционализированных каликс[4]резорцинов. Исключение составляет лишь образование соответствующих аммонийных солей [92,93] и тиоамидов [94]. При этом продукты нуклеофильного замещения диалкиламиногруппы обсуждаемых каликс[4]резорцинов не описаны. В то же время дезаминирование фенольных оснований Манниха является одним из основных направлений их реагирования [95].

Нам удалось осуществить дезаминирование диалкиламинометирированных каликс[4]резорцинов **55a-e** под действием 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилмеркаптана **56** [96,97], что привело к образованию новых каликс[4]резорцинов **57a,в,д,е** в стереоизомерной форме «конус», модифицированных

серосодержащими пространственно затрудненными фенольными фрагментами, с выходом 63–72% (схема 27).

Следует отметить, что во всех реакциях были получены тетразамещенные производные, содержащие четыре пространственно затрудненных фрагмента в молекуле. В то время как в вышеупомянутой реакции бензилацетата **38** с каликс[4]резорцинами **44a-c** (см. раздел 4.1), содержащими гептильный и нонильный радикалы на нижнем ободе удавалось получить лишь дизамещенные производные.

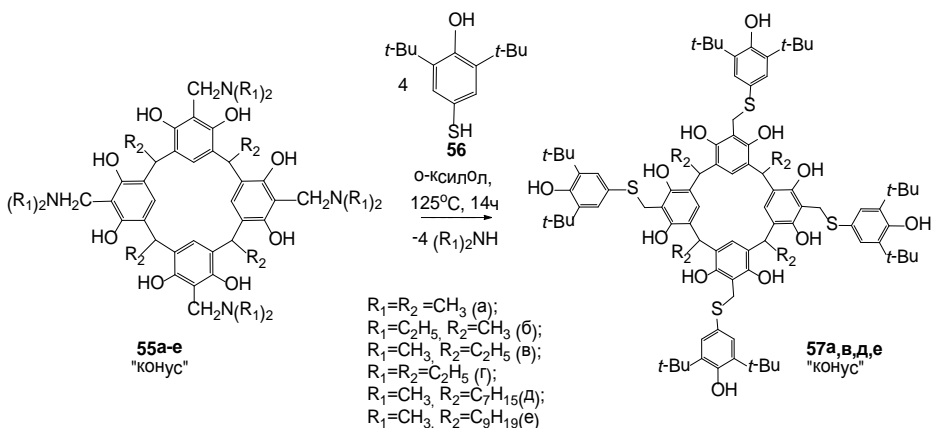


Схема 27

Строение соединений **57a,в,д,е** доказано методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопии, состав подтвержден данными элементного анализа.

В ИК-спектре каликс[4]резорцина **57a** наблюдаются полосы поглощения гидроксильных групп: узкая в области  $3633\text{ см}^{-1}$ , характерная для пространственно затрудненного фенольного фрагмента и широкая в области  $3367\text{ см}^{-1}$  – для ОН-групп резорцина.

Отсутствие удвоения сигналов ароматических протонов  $\text{H}_\delta$  в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединение **57a** (рис. 8) свидетельствует о его нахождении в стереоизомерной форме «конус».

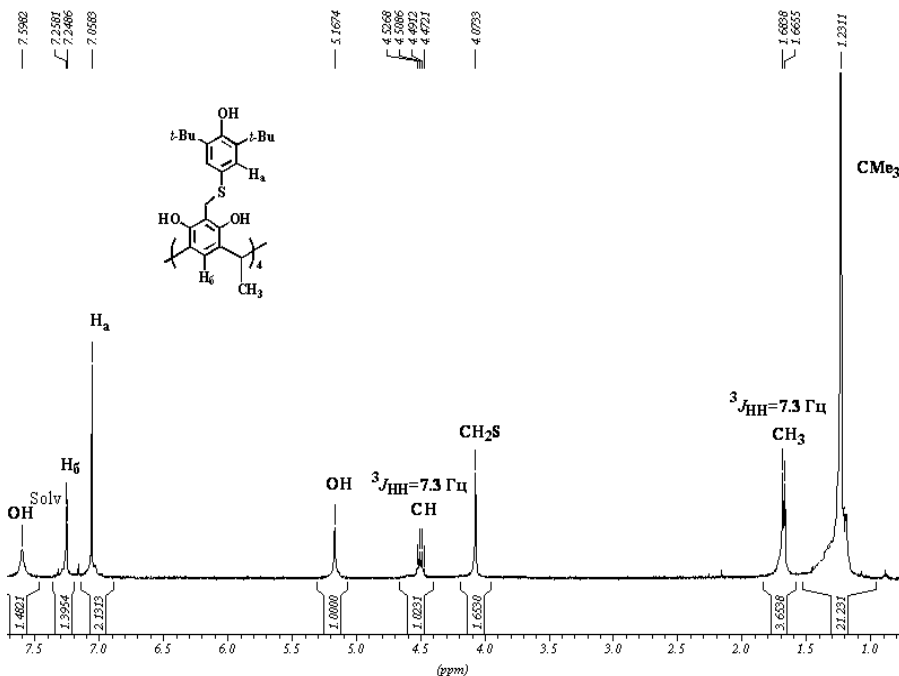
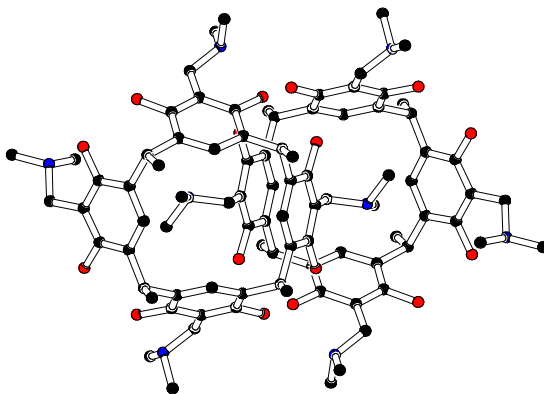


Рис. 8. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ) соединения **57a**

Соотнесение атомов углерода и находящихся при них протонов проведено на основании двумерной спектроскопии (HSQC). Отнесение атомов углерода не содержащих протонов проведено с использованием спектра ЯМР 2D HMBC.

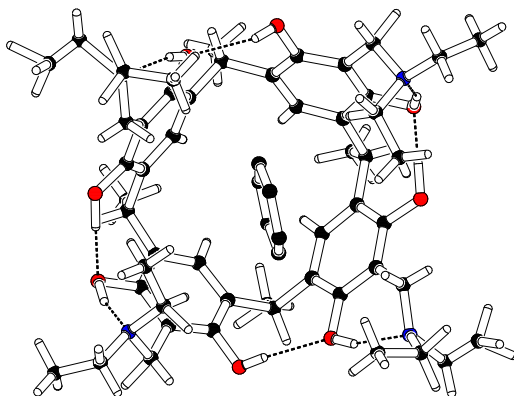
Интересная особенность синтеза каликс[4]резорцина **57a** из соответствующего диметиламинотильного производного **55a** заключается в том, что это соединение образуется лишь при использовании свежеприготовленного диалкиламинотилированного каликс[4]резорцина **55a**. Известно [98], что молекулы каликс[4]резорцина **55a** в кристалле после удаления растворителя образуют димеры, в которых диметиламинотильные группы соседних молекул входят в полости макроциклов друг друга и, следовательно, стерически закрыты для нуклеофильной атаки (рис. 9).



**Рис. 9.** Геометрия молекулы соединения **55a**

Поэтому каликс[4]резорцин **55a** при хранении (т.е. по мере испарения захваченных каликсареновой матрицей молекул растворителя) теряет свою реакционную способность в реакции с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-фенилмеркаптаном **56**. При использовании каликсарена **55a**, хранившегося в течение 3 месяцев, даже при кипячении реакционной смеси более 60 часов по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  образуется смесь продуктов неполного замещения диметиламиногрупп. Промывание выдержанного длительное время образца каликс[4]резорцина **55a** диметилсульфоксидом, а затем водой восстанавливают его активность. То есть введение молекул растворителя разрушает димерную структуру соединения **55a**.

Применение диэтиламинотетраметилкаликс[4]резорцина **55b** в реакции с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-фенилмеркаптаном **56** не сопряжено с проявлением вышеописанного эффекта, поскольку, как известно из литературы [98], каликсарен **55b** не образует указанных димеров, а имеет другую надмолекулярную организацию, в которой диметиламинотетраметильные группы остаются доступными для нуклеофильной атаки (рис. 10).

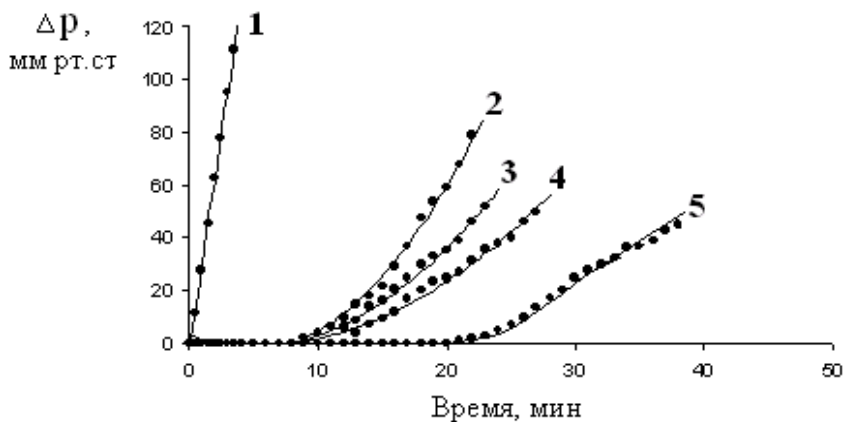


**Рис. 10.** Геометрия молекулы соединения **55b**

В аналогичных условиях в реакции диметиламинотетраалкилкаликс[4]резорцинов **55в,г,д,е** с меркаптофенолом **56** получен ряд серосодержащих тетраалкилкаликс[4]резорцинов **57в,д,е** (схема 27).

Антиокислительная активность каликс[4]резорцинов **57а,д,е** изучена в модельной реакции инициированного окисления стирола. В качестве инициатора использован 2,2'-азобисизобутиронитрил ([АИБН] = 0.122 моль/л). Количественной характеристикой антиокислительной активности служила эффективная константа ингибирования  $fk_7$ , где  $f$  – емкость ингибитора, равная числу радикальных интермедиатов, погибающих на одной молекуле ингибитора в актах обрыва цепи,  $k_7$  – константа скорости обрыва цепи окисления на ингибиторе. Установлено, что соединение **57а** в наибольшей степени ингибирует окисление стирола по сравнению с соединениями **57д,е** и серосодержащим стабилизатором бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)сульфидом (ТБ-3) (рис. 11, табл. 5).

Как видно из приведенных данных, антиокислительная активность каликс[4]резорцинов **57а-е** уменьшается с увеличением длины углеводородного радикала на нижнем ободе. По-видимому, причиной тому могут служить процессы самоассоциации молекул **57а-е**, подобные описанным выше в ряду 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилированных каликс[4]резорцинов. Эти процессы могут приводить к пространственному экранированию антиоксидантных фенольных фрагментов.



**Рис. 11.** Кинетические кривые поглощения кислорода при инициированном окислении стирола в присутствии ингибиторов: 1 – без ингибитора; 2 – ТБ-3; 3 – соединение **57e**; 4 – соединение **57д**; 5 – соединение **57a**

*Таблица 5.* Кинетические параметры инициированного окисления стирола, характеризующие антиокислительную активность ингибиторов

Ингибитор	$W_o \cdot 10^6$ , моль·л/с	$\tau$ , сек	$fk_7$ , л/моль·с
[In]=0.002 моль/л, $W_i=1.38 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с			
Без ингибитора	24.31	–	–
ТБ-3	5.80	702	4805
<b>57a</b>	2.52	1350	11040
<b>57д</b>	3.18	918	8764
<b>57e</b>	4.06	783	6864

Следует отметить, что даже при наличие такого неблагоприятного эффекта, калекс[4]резорцины **57д,е** по антиокислительной активности превосходят промышленный серосодержащий пространственно затрудненный фенольный антиоксидант ТБ-3, что свидетельствует о перспективности использования калекс[4]резорциновой платформы для синтеза эффективных полифункциональных антиоксидантов.

## ГЛАВА 5

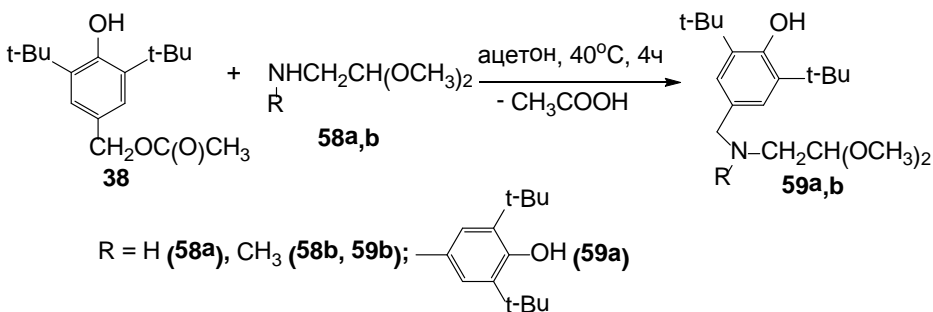
### Создание каликс[4]резорциновой матрицы с пространственно затрудненными фенольными фрагментами

Другим подходом к синтезу пространственно затрудненных фенольных производных каликс[4]аренов и каликс[4]резорцинов, альтернативным модификации готовой каликсареновой платформы, является введение пространственно затрудненных фенольных фрагментов на стадии синтеза макроцикла.

Согласно последним литературным данным, синтез функционализированных каликс[4]резорцинов осуществляется в результате реакции резорцина и его производных с аминокеталами [99], винилфосфонатами [100] и альдегидами [101-103] в кислой среде. Следовательно, использование названных реагентов, модифицированных фрагментами пространственно затрудненного фенола, может привести к решению поставленной задачи.

#### *5.1. Конденсация резорцина с пространственно затрудненными фенольными аминокеталами*

Функционализированные пространственно затрудненными фенольными фрагментами аминокетали были получены взаимодействием 3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксипензилацетата **38** с диметилацеталем аминокетальдегида **58a** и с диметилацеталем N-метиламинокетальдегида **58b** (схема 28).



**Схема 28**

Взаимодействие эквимольных количеств аминоацетала **59a** с резорцином при 50°C в этаноле при катализе соляной кислотой не привело к образованию соответствующего каликс[4]резорцина **60** (схема 29).

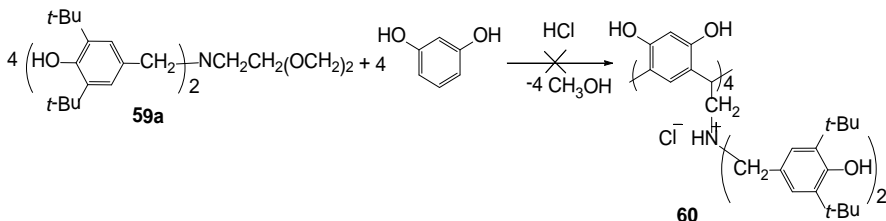
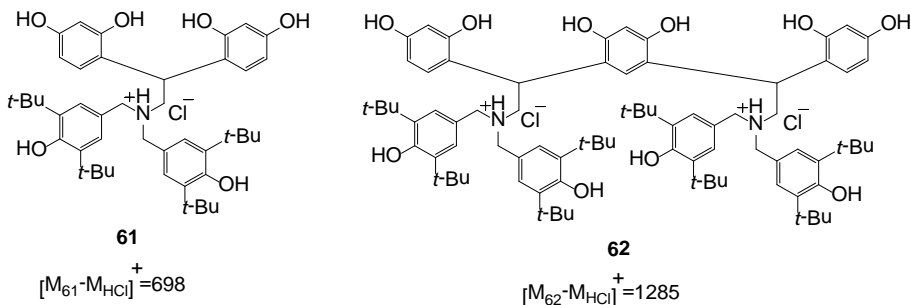


Схема 29

По данным масс-спектрометрии MALDI TOF реакционная смесь содержит линейные продукты конденсации одной молекулы аминоацетала с двумя молекулами резорцина **61** с  $m/z$  698 и двух молекул аминоацетала с тремя молекулами резорцина **62** с  $m/z$  1285.

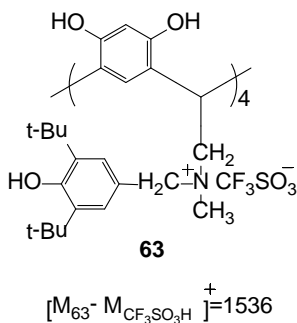


С подобными проблемами в реакциях аминоацеталей с резорцином столкнулся автор работы [104]. Им установлено, что аминоацетали неоднозначно реагируют с резорцином. Так в среде этанола в присутствии соляной кислоты не зависимо от соотношения реагентов образуется продукт конденсации одной молекулы ацетала с двумя молекулами резорцина, в то время как в среде 1,4-диоксана при добавлении трифторметансульфакислоты идет образование соответствующих каликс[4]резорцинов.

Однако в нашем случае замена полярного этанола на неполярный 1,4-диоксан, а соляной кислоты на трифторметансульфакислоту также

не привела к успеху. Возможно, это объясняется стерическими препятствиями, создаваемыми объемными 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзильными заместителями у атома азота соединения **59a** для замыкания каликс[4]резорцинового макроцикла.

Использование стерически менее загруженного aminoацетала **59b** в реакции с резорцином в среде 1,4-диоксана привело к образованию смеси продуктов. В масс-спектре MALDI TOF реакционной смеси присутствует пик молекулярного иона с  $m/z$  1536, который можно соотнести со структурой **63**:



## 5.2. Конденсация резорцина с функционализированными винилфосфонатами

Функционализированные винилфосфонаты **64a-c** получены взаимодействием бисфенолов **65a-c** с (β-этоксивинил)дихлорфосфонатом **66** (схема 30):

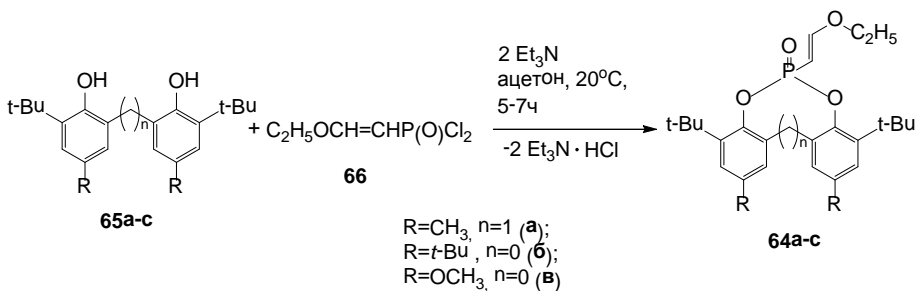


Схема 30

С целью получения каликс[4]резорцинов, содержащих фосфорорганические фрагменты на нижнем ободе молекулы нами исследовано взаимодействие винилфосфонатов **64a,b** с резорцином в эквимольном соотношении реагентов в хлороформе с добавлением трифторуксусной кислоты.

При взаимодействии резорцина с винилфосфонатом **64a** по данным масс-спектрометрии MALDI TOF образуются циклические (с размером цикла от 4 до 8) и олигомерные продукты (линейные цепочки чередующихся звеньев резорцина от 5 до 9 и фосфоната **64a** от 4 до 8):

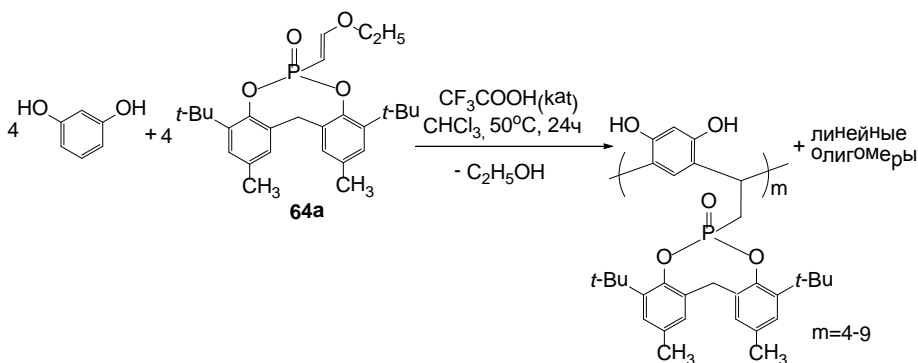
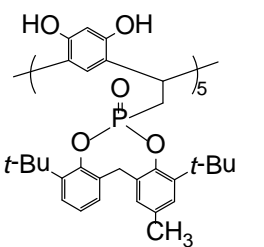
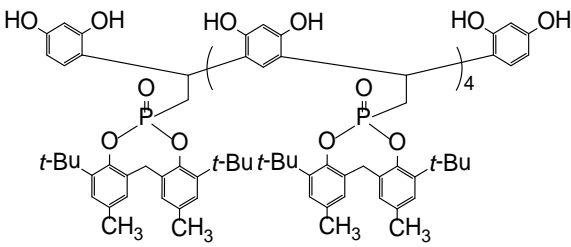
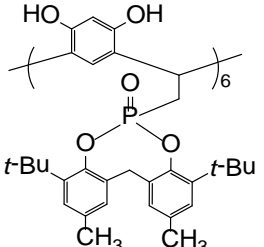
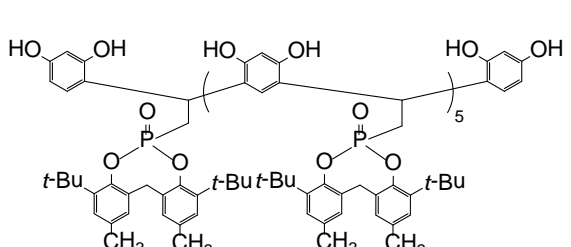
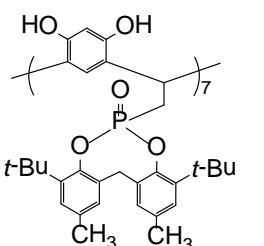
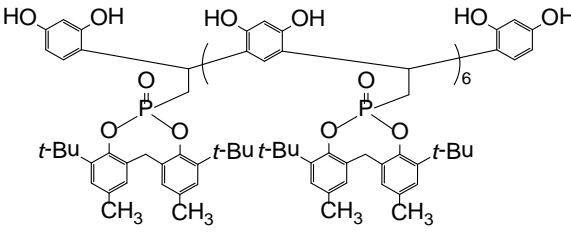
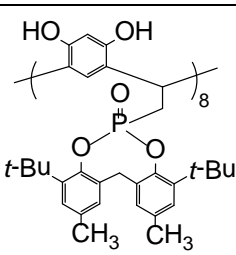
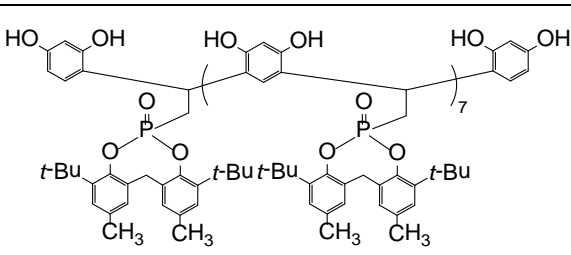


Схема 31

Таблица 7. Состав реакционной смеси по данным масс-спектрометрии MALDI TOF

Каликс[n]резорцины	Линейные продукты
1	2
<p><math>[M+Na]^+ = 2105</math></p>	<p><math>[M+Na]^+ = 2214</math></p>

1	2
 <p><math>[M+Na]^+=2624</math></p>	 <p><math>[M+Na]^+=2733</math></p>
 <p><math>[M+Na]^+=3144</math></p>	 <p><math>[M+Na]^+=3254</math></p>
 <p><math>[M+Na]^+=3663</math></p>	 <p><math>[M+Na]^+=3772</math></p>

1	2
 <p><math>[M+Na]^+=4183</math></p>	 <p><math>[M+Na]^+=4293</math></p>

При конденсации резорцина с винилфосфонатом **64b** (схема 32) по данным масс-спектрометрии (MALDI TOF) образуется смесь каликс[4]резорцина **67** с  $m/z$  2364 и каликс[5]резорцина **68** с  $m/z$  2954 (рис. 12). Разделить смесь продуктов нам не удалось.

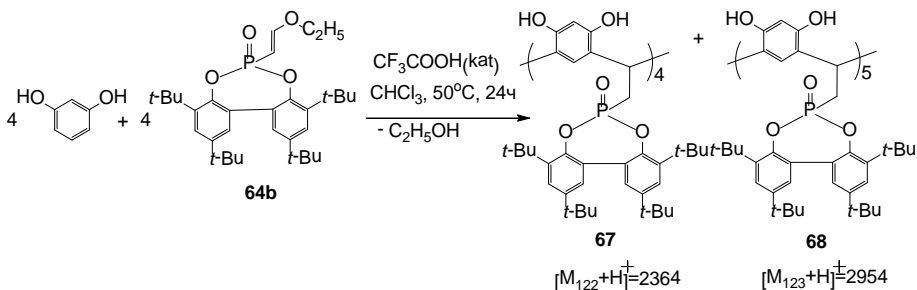
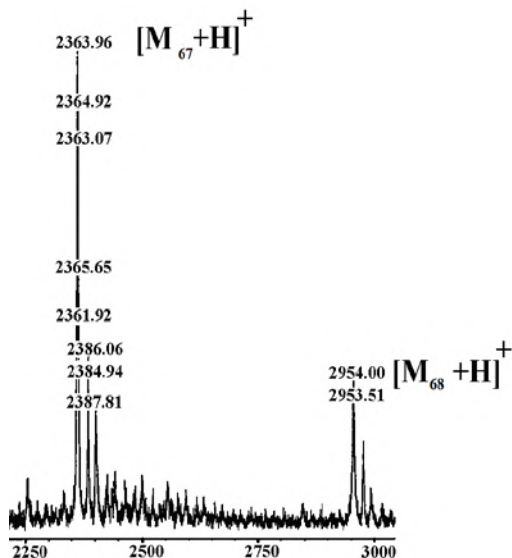


Схема 32

Известно, что формирование каликсрезорцинового макроцикла является равновесным процессом, в ходе которого первоначально образующаяся смесь каликс[n]резорцинов превращается в термодинамически более стабильные каликс[4]резорцины [105]. Возможно, что в нашем случае стерическая загруженность нижнего обода повышает относительную стабильность высших каликс[n]резорцинов.



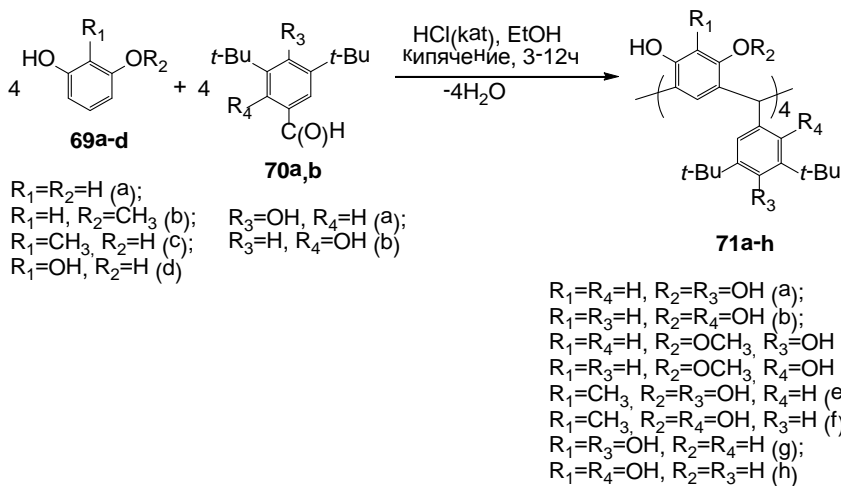
**Рис. 12.** Масс-спектр MALDI TOF реакционной смеси каликс[4]резорцина **67** и каликс[5]резорцина **68**

Следует отметить, что благодаря способности к гидролизу [106], винилфосфонаты **64a-c** представляют самостоятельный интерес в качестве генераторов («депо») пространственно затрудненных фенольных антиоксидантов. Так при гидролизе винилфосфоната **64a** образуется антиоксидант Агидол-2.

Еще одной особенностью соединений **64a-c** является наличие в их структуре ненасыщенной винильной группы, что многократно увеличивает возможности их дальнейших трансформаций, обеспечивая получение новых мономерных или полимерных антиоксидантов [107].

### **5.3. Синтез каликс[4]резорцинов в реакции резорцинов с пространственно-затрудненными гидроксibenзальдегидами**

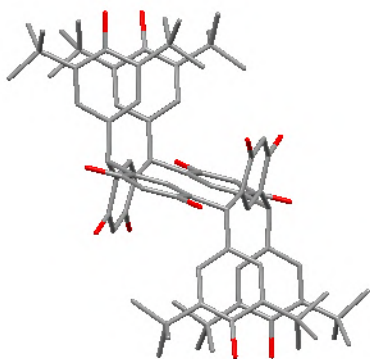
Конденсация резорцина и его производных **69a-d** с гидроксibenзальдегидами **70a,b** (схема 33) в условиях катализа концентрированной соляной кислотой в среде этанола приводит к образованию каликс[4]резорцинов **71a-h**, содержащих четыре пространственно затрудненных фенольных фрагмента на нижнем ободе макроцикла, с выходом 36–50 % [108].



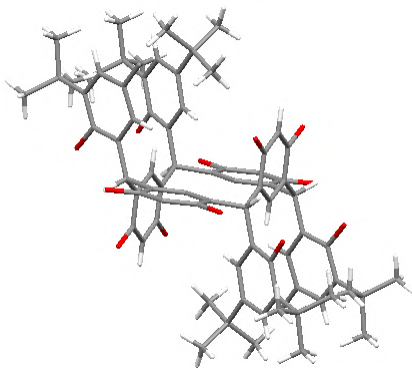
### Схема 33

Проведение реакции в условиях катализа трифторметансульфатом в среде неполярного растворителя 1,4-диоксана позволяет повысить выход соединения **71a** до 80 %.

Строение соединений **71a-h** доказано методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI TOF), состав подтвержден данными элементного анализа. Пространственное строение соединений **71a** и **71b,c** доказано методом PCA (рис.13-15).



**Рис. 13.** Геометрия молекулы соединения **71a** в кристалле



**Рис. 14.** Геометрия молекулы соединения **71b** в кристалле

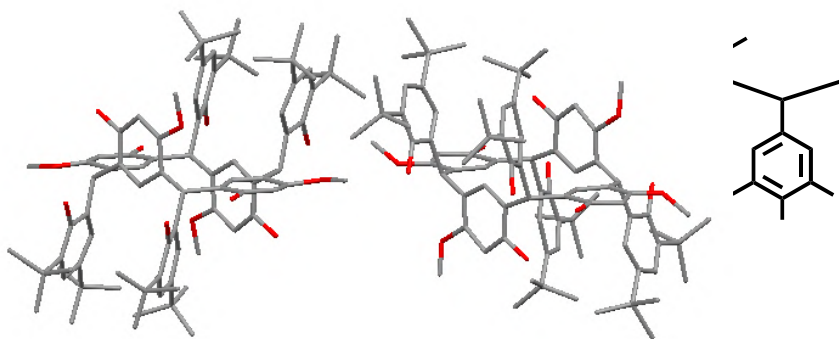


Рис. 15. Геометрия молекулы соединения **71c** в кристалле

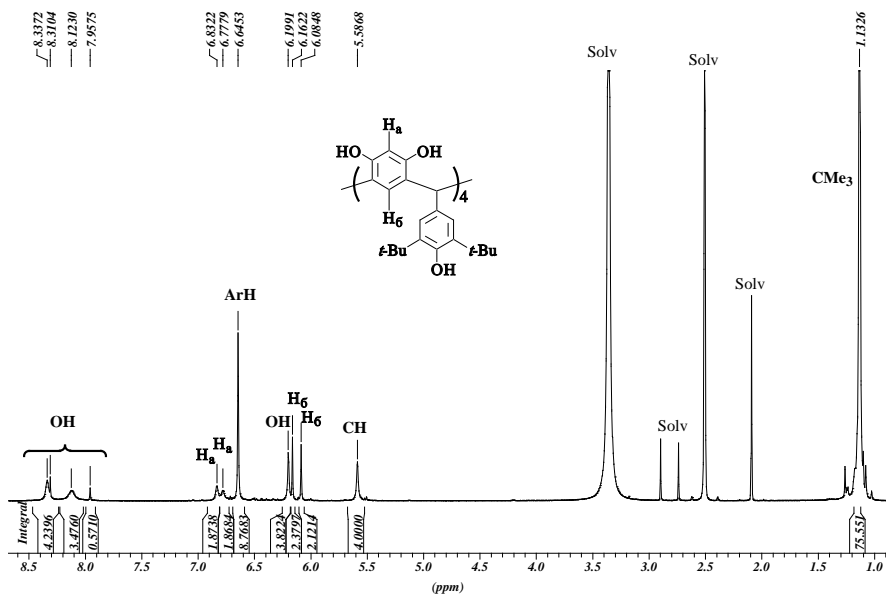
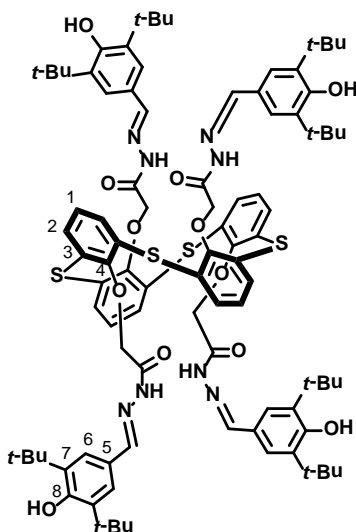


Рис. 16. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 30 °C) соединения **71a**

Как видно из рис. 13-15 соединения **71a,b,c** находятся в кристалле в стереоизомерной форме «кресло» ( $rc_{2h}$ ,  $\text{C}_{2h}$ -симметрия). Удвоение сигналов протонов резорциновых колец в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (рис.16), свидетельствует о сохранении этой пространственной формы в растворе.

# **ГЛАВА 6** **Методики синтеза некоторых каликс[4]аренов** **и каликс[4]резорцинов с пространственно-затрудненными** **фенольными фрагментами**

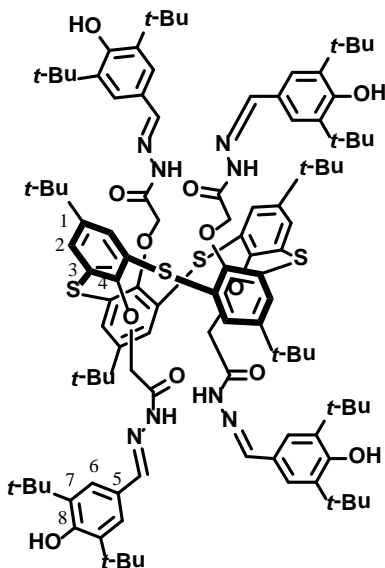
*25,26,27,28-тетраakis[N<sup>2</sup>-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзилиден)гидра-зинокарбонилметокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен **34a** «1,3-альтернат»*



Смесь 0.30 г (0.38 ммоль) тетрагидразида **103a**, 0.39 г (1.68 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзальдегида **33**, 6 мл ДМФА и 6 мл этанола перемешивали при 80 °С в течение 30 ч. По окончании реакции растворитель отгоняли, осадок промывали горячим этанолом, высушивали до постоянной массы. Выход соединения **34a** 0.55 г (87 %), белый порошок, т.пл. 248–250 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (30°С, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ, м.д.): 1.28с (27H, CMe<sub>3</sub>), 1.35с (27H, CMe<sub>3</sub>), 1.42с (18H, CMe<sub>3</sub>), 4.50–4.75 м, 5.10–5.35 м (8H, OCH<sub>2</sub>), 6.55–6.70 м, 6.75–6.85 м (4H, OH), 7.15–7.75 м (8H, ArH, 12H, ArH), 7.78–8.05 м (4H, CH=N), 9.73 с (2H, NH), 11.73 с (2H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (30°С, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ, м.д.): 30.68, 30.74 (CMe<sub>3</sub>), 35.05, 35.15 (CMe<sub>3</sub>), 67.66, 69.38 (OCH<sub>2</sub>C=O), 123.98, 124.90 (C<sup>1</sup>), 125.40, 125.49, 125.68, 125.88 (C<sup>3</sup>, C<sup>6</sup>), 128.81, 129.22 (C<sup>2</sup>), 139.43, 139.68, 134.89, 135.83 (C<sup>5</sup>, C<sup>7</sup>), 145.30, 149.78 (CH=N), 156.83, 157.02

(C<sup>4</sup>), 160.74, 162.49 (C<sup>8</sup>), 163.00, 168.38 (C=O). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР сделано на основании двумерных спектров HMBC и HSQC. ИК спектр (вазелин,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3622 (OH), 3406, 3196 (NH), 1681(C=O). Масс-спектр (MALDI TOF),  $m/z$ : 1650 [M+H]<sup>+</sup>, 1672 [M+Na]<sup>+</sup>. C<sub>92</sub>H<sub>112</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 66.96; H 6.84; N 6.79; S 7.77. Найдено, %: C 67.40; H 7.16; N 6.43; S 7.36.

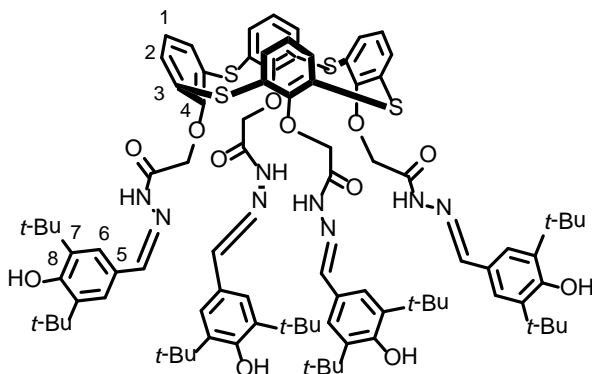
*5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетраakis[N<sup>2</sup>-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилиден)гидразинокaрбонилметокси]-2,8,14,20-тетратиакa-ликc[4]aрен **34b** «1,3-альтернат»*



Смесь 0.30 г (0.30 ммоль) тетратиакaликсарена **31b**, 0.31 г (1.31 ммоль) гидроксibenзaльдегидa **33**, 6 мл ДМФА, 6 мл этaнолa, 3 кaпли укусной кислоты перемешивали при температурe 80 °C в течение 24 ч. По окончании реакции растворитель отгоняли, осадок промывали горячим этaнолом, высушили до постоянной массы. Выход соединения **34b** 0.48 г (87 %), белый порошок, т. пл. 219–221 °C. Пространственное строение соединения **34b** доказано методом PCA. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (110°C, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$ , м.д.): 1.14 с (36H, CMe<sub>3</sub>), 1.40 с (72H, CMe<sub>3</sub>), 4.60 ш.с (8H, OCH<sub>2</sub>), 6.82 с (4H, OH), 7.40 с (8H, ArH), 7.54 уш.с (8H, ArH), 8.19 ш.с (4H, CH=N), 9.30–11.00 ш.с (4H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (30°C, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$ , м.д. ): 30.0, 30.14 (CMe<sub>3</sub>), 34.04, 34.32 (CMe<sub>3</sub>), 66.74, 67.0

(OCH<sub>2</sub>C=O), 124.25 (C<sup>6</sup>), 125.82 (C<sup>3</sup>), 130.86 (C<sup>2</sup>), 138.91 (C<sup>8</sup>), 144.26 (C<sup>1</sup>), 143.32, 149.44 (CH=N), 150.51, 156.54 (C<sup>5</sup>), 156.62 (C<sup>8</sup>), 163.24, 168.25 (C=O). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР сделано на основании двумерных спектров HMBC и HSQC. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3640 (OH), 3407, 3354, 3230 (NH), 1705 (C=O). Масс-спектр (MALDI TOF),  $m/z$ : 1874 [M+H]<sup>+</sup>, 1896 [M+Na]<sup>+</sup>, 1912 [M+K]<sup>+</sup>. C<sub>108</sub>H<sub>144</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 69.20; H 7.74; N 5.98; S 6.84. Найдено, %: C 69.85; H 7.80; N 6.23; S 6.64.

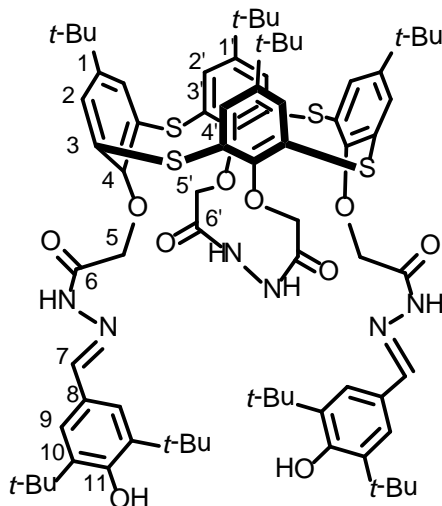
25,26,27,28-тетракис[(3,5-ди-*т*-бутил-4-гидроксibenзилиден)-гидразинокaрбонилметокси]-2,8,14,20-тетратиaкаликс[4]aрен **35** «конус»



Смесь 0.20 г (0.25 ммоль) тетратиакaликс[4]aрена **32a**, 0.26 г (1.11 ммоль) 3,5-ди-*т*-бутил-4-гидроксibenзальдегида, 6 мл ДМФА и 6 мл этанола перемешивали при температуре 60 °C в течение 26 часов. По окончании реакции растворитель отгоняли, осадок промывали горячим этанолом, отфильтровывали, высушивали до постоянной массы. Выход соединения **35** 0.36 г (86 %), белый порошок, т. пл. 167–169 °C. Пространственное строение соединения **35** доказано методом PCA. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (130 °C, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$ , м.д.): 1.36 с (72H, CMe<sub>3</sub>), 5.06 уш.с (8H, OCH<sub>2</sub>), 6.68 с (4H, OH), 6.87 уш.с (8H, ArH), 7.42 с (12H, ArH), 8.38 уш.с (4H, CH=N), 10.99 уш.с (4H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (30°C, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$ , м.д.): 30.51 (CMe<sub>3</sub>), 34.73 (CMe<sub>3</sub>), 73.14 (OCH<sub>2</sub>C=O), 124.0 (C<sup>1</sup>), 124.65 (C<sup>6</sup>), 125.63 (C<sup>3</sup>), 138.84 (C<sup>7</sup>), 139.57, 145.84 (CH=N), 150.50 (C<sup>5</sup>), 156.55 (C<sup>4</sup>), 156.81 (C<sup>8</sup>), 164.11, 169.36 (C=O). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3634 (OH), 3234 (NH), 1686 (C=O). Масс-спектр (MALDI TOF),

m/z: 1650  $[M+H]^+$ , 1672  $[M+Na]^+$ , 1688  $[M+K]^+$ .  $C_{92}H_{112}N_8O_{11}S_4$ .  
 Вычислено, %: C 66.96; H 6.84; N 6.79; S 7.77. Найдено, %: C 66.70;  
 H 6.55; N 6.93; S 7.48.

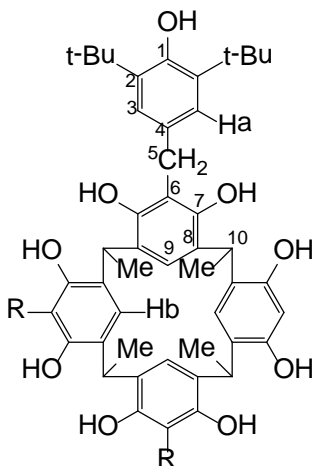
*5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,27-бис[(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзильден)гидразинокaрбонилметокси]-26,28-[N,N-гидразинилeн-бис(карбонилметокси)]-2,8,14,20-тетратиaкаликс[4]aрен **36** «конус»*



Смесь 0.20 г (0.20 ммоль) 4-трет-бутилтетратиaкаликс[4]aрена **32b**, 0.20 г (0.87 ммоль) 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзальдегида, 10мл этанола и 2 капли уксусной кислоты перемешивали 16 ч при температуре 60 °С. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали, промывали горячим этанолом и сушили до постоянной массы. Выход соединения **36** 0.17 г (61 %), белый порошок, т. пл. > 268 °С (разл.). Спектр ЯМР  $^1H$  (90°C,  $(CD_3)_2SO$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.82 с (18H,  $CH_3$ ), 1.37 с (18H,  $CH_3$ ), 1.43 уш.с (36H,  $CH_3$ ), 4.94 уш.с (8H,  $OCH_2$ ), 6.86 уш.с (2H, OH), 6.93 с (4H, ArH), 7.44 с (4H, ArH), 7.85с (4H, ArH), 8.06 уш.с (4H,  $CH=N$ ), 9.38 уш.с (2H, NH), 10.77 уш.с (2H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (30 °C,  $(CD_3)_2SO$ ,  $\delta$ , м.д.): 30.65, 30.79, 30.87, 31.43, 31.47 ( $CH_3$ ), 34.03, 34.16, 34.59, 34.74, 34.95 ( $CH_3$ ), 71.56, 72.79, 74.70, 77.06 ( $C^5$ ,  $C^{5'}$ ), 124.08, 124.46, 125.73, 125.85, 128.64, 128.37, 157.85, 157.92 ( $C^8$ ,  $C^3$ ,  $C^{3'}$ ), 129.62, 129.83 ( $C^9$ ), 132.15, 132.52,

136.52, 136.85, 137.10 ( $C^2$ ,  $C^{2'}$ ), 139.57, 139.65 ( $C^{10}$ ), 145.19, 147.15 ( $C^7$ ), 146.62, 147.31, 148.54, 148.67 ( $C^1$ ,  $C^{1'}$ ), 156.24, 156.38, 156.52, 156.68 ( $C^{11}$ ), 156.85, 161.54, 161.67 ( $C^4$ ,  $C^{4'}$ ), 163.86, 166.52, 168.95, 171.50 ( $C^6$ ,  $C^{6'}$ ). ИК спектр (вазелин,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3622 (OH), 3406, 3196 (NH), 1681 ( $C=O$ ). Масс-спектр (MALDI TOF),  $m/z$ : 1410  $[M+H]^+$ , 1432  $[M+Na]^+$ , 1448  $[M+K]^+$ .  $C_{78}H_{100}N_6O_{10}S_4$ . Вычислено, %: C 66.45; H 7.15; N 5.96; S 9.10. Найдено, %: C 66.23; H 6.98; N 5.67; S 8.92.

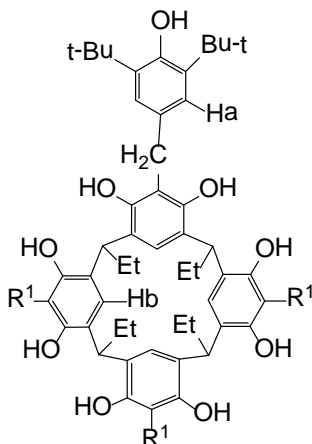
*4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,19-тетракис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-2,8,14,20-тетраметилпента-цикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаена 40*



В раствор 3 г (0.0055 М) тетраметилкаликс[4]резорцинола **22** и 6.9 г (0.0248 М) бензилацетата **38** в 55 мл ацетона добавляли 65 мл муравьиной кислоты и выдерживали реакционную смесь при 20°C 1 сут. Затем выливали в 100 мл воды и добавляли раствор бикарбоната натрия до pH 5-6. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой, сушили на воздухе. Получили 7.75 г продукта реакции, который, по данным спектроскопии ЯМР  $^1H$ , являлся смесью соединений **39** и **40** в соотношении 30:70. Продукт реакции растворяли в 25 мл бензола и осаждали 170 мл гексана. Выделено 2.6 г (33%) соединения **40**, т.пл. 230 °C (разл.). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.39 с (72H,  $SiMe_3$ ), 1.77 д (12H, Me,  $^3J$  7.0 Гц), 3.89 с (8H,  $CH_2$ ), 4.60 к (4H, CH,  $^3J$  7.0 Гц), 5.08 с (4H, OH), 6.34 с (8H, OH), 7.00 с (8H, Ha), 7.33 с (4H, Hб). Спектр ЯМР

$^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.37 с (72H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.73 д (12H, Me,  $^3J$  7.0 Гц), 3.89 с (8H,  $\text{CH}_2$ ), 4.60 к (4H, CH,  $^3J$  7.0 Гц), 5.72 с (4H, OH), 7.18 с (8H, Ha), 7.52 с (4H, Hб), 7.88 с (8H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 20.5 к ( $\text{C}^{11}$ ,  $^1J_{\text{C-H}}$  125.0 Гц), 28.3 д ( $\text{C}^{10}$ ,  $^1J_{\text{CH}}$  130.0 Гц.), 29.4 т ( $\text{C}^5$ ,  $^1J_{\text{CH}}$  90.0 Гц.), 30.2 к ( $\text{CMe}_3$ ,  $^1J_{\text{CH}}$  120.0 Гц), 34.3 с ( $\text{CMe}_3$ ), 114.0 с ( $\text{C}^8$ ), 121.6 д ( $\text{C}^9$ ,  $^1J_{\text{CH}}$  146.0 Гц), 125.0 д ( $\text{C}^3$ ,  $^1J_{\text{CH}}$  153.0 Гц), 125.5 с ( $\text{C}^6$ ), 128.9 с ( $\text{C}^4$ ), 136.5 с ( $\text{C}^2$ ), 149.0 с ( $\text{C}^7$ ), 152.6 с ( $\text{C}^1$ ). Спектры приведены на рис. 53, 54 в приложении. Найдено, %: C 77.65, H 8.65.  $\text{C}_{92}\text{H}_{120}\text{O}_{12}$ . Вычислено, %: C 77.93, H 8.53.

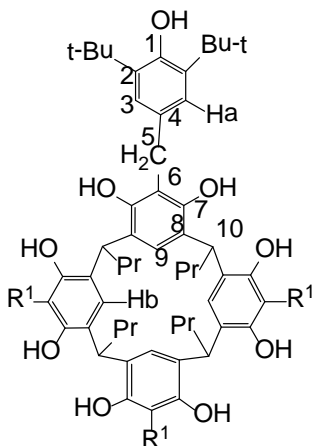
*4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-5,11,17,23-тетра(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-2,8,14,20-тетраэтилпента-цикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>] октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен 42a*



К смеси 2.0 г (3.3 ммоль) каликс[4]резорцина **41a**, 3.70 г (13.3 ммоль) ацетата **38** и 45 мл ацетона при перемешивании прибавляли 55 мл муравьиной кислоты. Реакционную смесь выдерживали 1 сутки при 20 °С, добавляли 100 мл воды и добавлением бикарбоната натрия доводили pH раствора до 5-6, выпавший осадок отфильтровывали. По данным спектра ЯМР  $^1\text{H}$  он представляет собой каликсарен **42a** с примесью трисбензилированного резорцина **39**. ТСХ (ацетон-пентан, 7:3):  $R_f$  0.38 (**4**) и  $R_f$  0.20 **42a**. Продукт **42a** выделяли хроматографированием на силикагеле (пентан-ацетон, 7:3). Выход 1.53 г (33.1 %), т. пл. 200 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д., J/Гц): 0.93 (т, 12 H, Me,

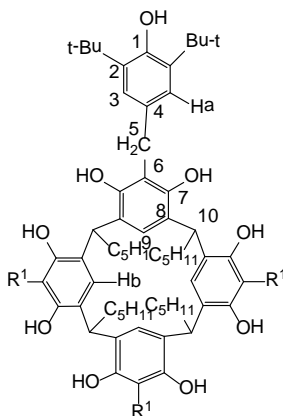
$^3J_{\text{H,H}} = 6.97$ ); 1.38 (с, 72 H,  $\text{CMe}_3$ ); 2.18 (м, 8 H,  $\text{CH}_2$ ); 3.93 (с, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.23 (т, 4 H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ ); 5.09 (с, 4 H, OH); 6.53 (с, 8 H, OH); 6.99 (с, 8 H, Ha); 7.34 (с, 4 H, Hб). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.  $J/\text{Гц}$ ): 12.07 (к, Me,  $^1J_{\text{C,H}} = 125.0$ ); 27.19 (т,  $\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 125.0$ ); 28.4 (д,  $\text{C}^{10}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 130.0$ ); 29.65 (т,  $\text{C}^5$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 90.0$ ); 30.9 (с,  $\text{CMe}_3$ ); 33.07 (к,  $\text{CMe}_3$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 120.0$ ); 113.66 (с,  $\text{C}^8$ ); 121.4 (д,  $\text{C}^9$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 150.0$ ); 124.14 (д,  $\text{C}^3$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 150.0$ ); 124.26 (с,  $\text{C}^6$ ); 128.46 (с,  $\text{C}^4$ ); 136.23 (с,  $\text{C}^2$ ); 149.22 (с,  $\text{C}^7$ ); 152.2 (с,  $\text{C}^1$ ). ИК-спектр (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3440 (OH); 3640 (OH). Найдено (%): C, 78.59; H, 8.50.  $\text{C}_{96}\text{H}_{128}\text{O}_{12}$ . Вычислено (%): C, 78.26; H, 8.70.

*4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-5,11,17,23-тетра(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-2,8,14,20-тетрапропилпента-цикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен 42b*



Получен аналогично предыдущему из 2.00 г (3.1 ммоль) каликсарена **41b** и 3.39 г (12.4 ммоль) бензилацетата **38**. После хроматографирования на силикагеле (пентан-ацетон, 7:3) выход продукта **42b** составляет 1.32 г (28.4 %),  $R_f$  0.18 (пентан-ацетон, 7:3), т.пл. 205  $^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.  $J/\text{Гц}$ ): 0.90 (т, 12 H, Me,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.97$ ); 1.39 (с, 72 H,  $\text{CMe}_3$ ); 1.68 (м, 8 H,  $\text{CH}_2$ ); 2.18 (м, 8 H,  $\text{CH}_2$ ); 3.95 (с, 8 H,  $\text{CH}_2$ ); 4.33 (т, 4 H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ ); 5.09 (с, 4 H, OH); 6.53 (с, 8 H, OH); 6.99 (с, 8 H, Ha); 7.34 (с, 4 H, Hб). Найдено (%): C, 78.72; H, 8.70.  $\text{C}_{100}\text{H}_{136}\text{O}_{12}$ . Вычислено (%): C, 78.95; H, 8.95.

*4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-5,11,17,23-тетра(3,5-ди-*т*-рет-бутил-4-гидроксибензил)-2,8,14,20-тетрапентилпента-  
пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-  
1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен 42с*



Получен аналогично из 2.00 г (2.6 ммоль) каликсарена **41с** и 2.89 г (10.4 ммоль) бензилацетата **38**. После хроматографирования на силикагеле (пентан-ацетон, 7:3) выход продукта **42с** составляет 1.28 г (30.1 %), R<sub>f</sub> 0.22 (пентан-ацетон, 7:3), т.пл. 190 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д, JГц): 0.89 (т, 12 Н, Ме, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.97); 1.37 (с, 72 Н, СМе<sub>3</sub>); 1.57 (м, 24 Н, СН<sub>2</sub>); 2.20 (м, 8 Н, СН<sub>2</sub>СН); 3.91 (с, 8 Н, СН<sub>2</sub>); 4.51 (т, 4 Н, СН, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.0); 5.09 (с, 4 Н, ОН); 6.28 (с, 8 Н, ОН); 6.97 (с, 8 Н, Ha); 7.25 (с, 4 Н, Hб). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (δ, м.д, JГц): 13.09 (к, Ме, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub>=150.0); 21.51 (м, (СН<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 26.60 (т, СН<sub>2</sub>СН, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub>=125.0); 28.39 (д, С<sup>10</sup>, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub>=130.0); 29.63 (т, С<sup>5</sup>, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub>=90.0); 31.83 (к, СМе<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub>=120.0); 33.52 (с, СМе<sub>3</sub>); 111.65 (с, С<sup>8</sup>); 119.52 (д, С<sup>9</sup>, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub>=150.0); 121.71 (д, С<sup>3</sup>, <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub>=150.0); 126.47 (с, С<sup>6</sup>); 128.9 (с, С<sup>4</sup>); 134.22 (с, С<sup>2</sup>); 147.15 (с, С<sup>7</sup>); 150.29 (с, С<sup>1</sup>). Найдено (%): С, 79.32; Н, 9.50. С<sub>108</sub>Н<sub>152</sub>О<sub>12</sub>. Вычислено (%): С, 79.02; Н, 9.27.

*4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-5,17-ди(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-2,8,14,20-тетрагептилпента-  
цикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-  
1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен 44а*

К смеси 1.00 г (1.1 ммоль) каликсарена **43а**, 1.26 г (4.5 ммоль) ацетата **38** и 35 мл ацетона добавляли 25 мл муравьиной кислоты.

Реакционную смесь выдерживали 1 сутки при 20 °С, добавляли 100 мл воды и доводили pH раствора до 5-6 добавлением бикарбоната натрия. Выпавший осадок отделяли, промывали водой, очищали хроматографированием на силикагеле (пентан-ацетон, 7:3).  $R_f$  0.60 (бензол-ацетон, 9:1). Выход 1.4 г (57 %) т.пл. 196 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д,  $J/\text{Гц}$ ): 0.88 (т, 12 Н, Me,  $^3J_{\text{H,H}}=7.0$ ); 1.28 (м, 32 Н,  $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$ ); 1.38 (м, 36 Н,  $\text{CMe}_3$ ); 1.43 (м, 8 Н,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ); 2.16 (м, 8 Н,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ); 3.93 (с, 4 Н,  $\text{CH}_2$ ); 4.28 (т, 4 Н,  $\text{CHCH}_2$ ,  $^3J_{\text{H,H}}=7.0$ ); 5.08 (с, 2 Н, OH); 6.11 (с, 8 Н, OH); 6.29 (с, 2 Н, Hd); 6.51 (с, 4 Н, Ha); 6.96 (с, 2 Н, Hb); 7.02 (с, 2 Н, Hc). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.  $J/\text{Гц}$ ): 14.05 (к, Me,  $^1J_{\text{C,H}}=125.0$ ); 22.67 (м,  $(\text{CH}_2)_5$ ); 29.38 (т,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=90.0$ ); 30.27 (д,  $\text{C}^{10}$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=130.0$ ); 31.9 (т,  $\text{C}^5$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=90.0$ ); 34.35 (к,  $\text{CMe}_3$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=120.0$ ); 35.57 (с,  $\text{CMe}_3$ ); 114.0 (с,  $\text{C}^{8,12}$ ); 121.6 (м,  $\text{C}^{9,11}$ ); 124.81 (д,  $\text{C}^3$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=150.0$ ); 125.36 (с,  $\text{C}^6$ ); 130.14 (с,  $\text{C}^4$ ); 136.26 (д,  $\text{C}^{14}$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=150.0$ ); 136.51 (с,  $\text{C}^2$ ); 149.46 (с,  $\text{C}^{7,13}$ ); 158.0 (с,  $\text{C}^1$ ). Масс-спектр:  $m/z$  1339 (M + Na). Найдено (%): С, 78.52; Н, 9.50.  $\text{C}_{86}\text{H}_{124}\text{O}_{10}$ . Вычислено (%): С, 78.42; Н, 9.42.

*4,6,10,12,16,18,22,24-Окт агидрокси-5,17-ди(3,5-ди-*т* рет -бут ил-4-гидроксибензил)-2,8,14,20-г ет раокт илпент а-цикло[19.3.1. $I^{3,7}$ . $I^{9,13}$ . $I^{15,19}$ ] окт акоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен **44b***

Получен аналогично предыдущему из 1.00 г (1.06 ммоль) каликсарена **43b** и 1.18 г (4.24 ммоль) бензилацетата **38**. В результате хроматографирования на силикагеле (пентан-ацетон 7:3) получили 0.8 г (54 %) продукта **44b**.  $R_f$  0.58 (бензол-ацетон, 9:1), т.пл. 202 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д,  $J/\text{Гц}$ ): 0.89 (т, 12 Н, Me,  $^3J_{\text{H,H}}=7.0$ ); 1.28 (м, 40 Н,  $(\text{CH}_2)_5\text{Me}$ ); 1.39 (м, 36 Н,  $\text{CMe}_3$ ); 1.70 (м, 8 Н,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ); 2.17 (м, 8 Н,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ); 3.93 (с, 4 Н,  $\text{CH}_2$ ); 4.28 (т, 4 Н,  $\text{CHCH}_2$ ,  $^3J_{\text{H,H}}=7.0$ ); 5.02 (с, 2 Н, OH); 6.09 (с, 8 Н, OH); 6.30 (с, 2 Н, Hd); 6.49(с, 4 Н, Ha); 6.93 (с, 2 Н, Hb); 7.03 (с, 2 Н, Hc). Масс-спектр:  $m/z$  1395 (M + Na). Найдено (%): С, 78.52; Н, 9.50.  $\text{C}_{90}\text{H}_{132}\text{O}_{10}$ . Вычислено (%): С, 78.72; Н, 9.62.

*4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-5,17-ди(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензил)-2,8,14,20-тетранонилцикло[19.3.1. $I^{3,7}$ . $I^{9,13}$ . $I^{15,19}$ ] октакоза-1(25), 3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен **44c***

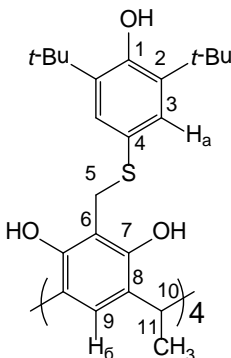
Получен аналогично предыдущему из 1.00 г (1.0 ммоль) каликсарена **43c** и 1.12 г (4.0 ммоль) бензилацетата **38**. В результате

хроматографирования на силикагеле (пентан-ацетон 7:3) получили 0.6 г (41 %) соединения **44с**.  $R_f$  0.2 (пентан-ацетон, 7:3). Т.пл. 215 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д,  $J/\text{Гц}$ ): 0.89 (т, 12 H, Me,  $^3J_{\text{H,H}}=7.0$ ); 1.29 (м, 48 H,  $(\text{CH}_2)_6\text{Me}$ ); 1.43 (с, 36 H,  $\text{CMe}_3$ ); 1.89 (м, 8 H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ); 2.17 (м, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ); 3.93 (с, 8 H,  $\text{CH}_2$ ); 4.28 (т, 4 H,  $\text{CHCH}_2$ ,  $^3J_{\text{H,H}}=7.0$ ); 5.28 (с, 2 H, OH); 6.09 (с, 8 H, OH); 6.57 (с, 2 H, Hd); 6.64 (с, 4 H, Ha); 6.96 (с, 2 H, Hb); 7.22 (с, 2 H, Hc). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.  $J/\text{Гц}$ ): 14.07 (к,  $\text{C}^{19}$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=125.0$ ); 22.67 (м,  $(\text{CH}_2)_6$ ); 29.38 (т,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=90.0$ ); 30.27 (д,  $\text{C}^{10}$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=130.0$ ); 31.94 (т,  $\text{C}^5$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=90.0$ ); 34.34 (к,  $\text{CMe}_3$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=120.0$ ); 35.58 (с,  $\text{CMe}_3$ ); 116.0 (с,  $\text{C}^{8,12}$ ); 121.6 (м,  $\text{C}^{9,11}$ ); 124.81 (д,  $\text{C}^3$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=150.0$ ); 125.36 (с,  $\text{C}^6$ ); 130.10 (с,  $\text{C}^4$ ); 136.24 (д,  $\text{C}^{14}$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=150.0$ ); 136.49 (с,  $\text{C}^2$ ); 150.09 (с,  $\text{C}^{7,13}$ ); 158.11 (с,  $\text{C}^1$ ). Масс-спектр:  $m/z$  1451 (M + Na). Найдено (%): C, 78.50; H, 9.70.  $\text{C}_{94}\text{H}_{140}\text{O}_{10}$ . Вычислено (%): C, 78.99; H, 9.80.

*4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-5-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-2,8,14,20-тетраундецилцикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>] октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен **46***

К смеси 1.0 г (0.9 ммоль) каликсарена **45**, 1.01 г (3.6 ммоль) ацетата **38** и 30 мл ацетона добавляли 20 мл муравьиной кислоты. Реакционную смесь выдерживали 1 сутки при 20 °С, добавляли 100 мл воды и доводили pH раствора до 5-6 добавлением бикарбоната натрия. Выпавший осадок отделяли, промывали водой и очищали хроматографированием на силикагеле (пентан-ацетон, 7:3). Получили 0.7 г (58 %) соединения **46**,  $R_f$  0.16 (пентан-ацетон, 7:3), т. пл. 205 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д,  $J/\text{Гц}$ ): 0.87 (м, 12 H, Me); 1.24 (м, 72 H,  $(\text{CH}_2)_9\text{Me}$ ); 1.37 (с, 18 H,  $\text{CMe}_3$ ); 2.11 (м, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ); 3.91 (с, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 4.35 (м, 4 H, CH); 5.31 (с, 1 H, OH); 6.49 (с, 3 H, Hd) 6.96 (с, 2 H, Ha); 6.99 (с, 1 H, Hb); 7.19 (с, 3 H, Hc); 7.8 (с, 8H, OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.  $J/\text{Гц}$ ): 14.1 (к, Me,  $^1J_{\text{C,H}}=125.0$ ); 22.68 (т,  $(\text{CH}_2)_{10}$ ); 29.34 (т,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=150.0$ ); 29.71 (д,  $\text{C}^{10}$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=130.0$ ); 31.93 (т,  $\text{C}^5$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=90.0$ ); 35.56 (к,  $\text{CMe}_3$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=120.0$ ); 30.89 (с,  $\text{CMe}_3$ ); 124.0 (с,  $\text{C}^{8,12}$ ); 125.6 (м,  $\text{C}^{9,11}$ ); 126.7 (д,  $\text{C}^3$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=150.0$ ); 130.11 (с,  $\text{C}^6$ ); 155.9 (с,  $\text{C}^4$ ); 157.93 (д,  $\text{C}^{14}$ ,  $^1J_{\text{C,H}}=150.0$ ); 187.76 (с,  $\text{C}^2$ ); 189.16 (с,  $\text{C}^{7,13}$ ); 207.39 (с,  $\text{C}^1$ ). Масс-спектр:  $m/z$  1345 (M + Na). Найдено (%): C, 78.52; H, 10.30.  $\text{C}_{87}\text{H}_{134}\text{O}_9$ . Вычислено (%): C, 78.97; H, 10.12.

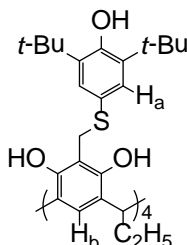
4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,19-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилтиометил)-2,8,14,20-тетраметилпентацикло-[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,-13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен **57a** «конус»



Смесь 0.60 г (0.78 ммоль) каликс[4]резорцина **55a**, 0.81 г (3.42 ммоль) меркаптана **56** и 20 мл *о*-ксилола перемешивали 14 ч при 125 °С в токе аргона. Растворитель отгоняли под вакуумом, остаток промывали гексаном, высушивали до постоянной массы. Выход соединения **57a** 0.82 г (68 %), розовый порошок, т.пл. > 170 °С (разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 1.23 с (72H, CMe<sub>3</sub>), 1.68 д (12H, CH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.3 Гц), 4.07 с (8H, CH<sub>2</sub>S), 4.50 к (4H, CH; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.3 Гц), 5.17 с (4H, OH), 7.06 с (8H, H<sub>a</sub>), 7.26 с (4H, H<sub>b</sub>), 7.60 с (8H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 20.18 к (C<sup>11</sup>, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>=127.2 Гц), 28.18 д (C<sup>10</sup>, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>=126.8 Гц), 30.15 к (CMe<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>=126.1 Гц), 31.21 т (C<sup>5</sup>, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>=143.3 Гц), 34.40 с (CMe<sub>3</sub>), 111.04с (C<sup>8</sup>), 122.55 с (C<sup>6</sup>), 126.10 с (C<sup>4</sup>), 129.20 д (C<sup>9</sup>, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>=160 Гц), 130.27 д (C<sup>3</sup>, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>=160 Гц), 136.89 с (C<sup>2</sup>), 149.74 с (C<sup>7</sup>), 154.21 с (C<sup>1</sup>). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР сделано на основании двумерных спектров HMBC и HSQC. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3633, 3367 (OH), 1607 (C=C<sub>аром.</sub>). Найдено, %: С 72.84; Н 9.12; S 8.03. C<sub>92</sub>H<sub>120</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 71.50; Н 7.77; S 8.29.

Каликс[4]резорцин **57b**, получен аналогично предыдущему **57a** из 0.60 г (0.72 ммоль) каликс[4]резорцина **55b** и 0.76 г (3.19 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилмеркаптана **56** в 20мл *о*-ксилола с выходом 0.81 г (72 %).

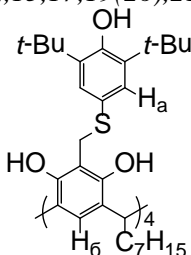
4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,19-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилтиометил)-2,8,14,20-тетраэтилпентацикло-[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),-15,17,19(26),21,23-додекаен **57в** «конус»



Получен аналогично предыдущему из 0.50 г (0.60 ммоль) каликс[4]резорцина **55в**, 0.63 г (2.66 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил-меркаптана **56** и 18 мл *о*-ксилола. Выход соединения **57в** 0.66 г (68 %), бежевый порошок, т. пл. > 180 °С (разл.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (30 °С, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.84 т (12Н, CH<sub>3</sub>), 1.25 с (72Н, СMe<sub>3</sub>), 2.16 т (8Н, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.3 Гц), 4.12 с (8Н, CH<sub>2</sub>S), 4.15 т (4Н, CH, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.3 Гц), 5.18 с (4Н, OH), 7.11 с (8Н, H<sub>a</sub>), 7.12 с (4Н, H<sub>b</sub>), 7.60 с (8Н, OH). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3633, 3367 (OH), 1607 (C=C<sub>аром.</sub>). C<sub>96</sub>H<sub>128</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 71.96; Н 8.05; S 8.00. Найдено, %: С 72.34; Н 8.20; S 7.63.

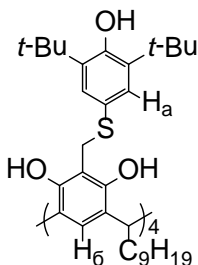
Каликс[4]резорцин **57г** получен аналогично предыдущему из 0.30 г (0.34 ммоль) каликс[4]резорцина **55г** и 0.36 г (1.49 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилмеркаптана **56**, 15 мл *о*-ксилола с выходом 0.38 г (70 %).

4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,19-тетракис-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилтиометил)-2,8,14,20-тетрагептилпентацикло-[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен **57д** «конус»



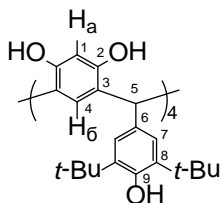
Получен аналогично из 0.3 г (0.26 ммоль) каликс[4]резорцина **55д**, 0.27 г (1.13 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил-меркаптана **56** и 15мл *о*-ксилола. Выход соединения **57д** 0.32 г (65 %), бежевый порошок, т. пл. > 200°C (разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.93 т (12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28-1.47 м (40H,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ), 1.42 с (72H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.46 м (8H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 2.10-2.17 м (8H,  $\text{CHCH}_2$ ), 4.13 с (8H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4.26 т (4H, CH,  $^3J_{\text{HH}}=7.6$  Гц), 5.19 с (4H, OH), 7.11 с (4H,  $\text{H}_a$ ), 7.16 с (4H,  $\text{H}_b$ ), 7.65 с (8H,  $\text{OH}_{\text{рез.}}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3620, 3361 (OH), 1603 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$ ).  $\text{C}_{116}\text{H}_{168}\text{O}_{12}\text{S}_4$ . Вычислено, %: C 74.00; H 8.99; S 6.81. Найдено, %: C 73.84; H 9.12; S 6.13.

4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,19-тетракис-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилтиометил)-2,8,14,20-тетранонилпентацикло-[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>] октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),-21,23-додека-ен **57е** «конус»



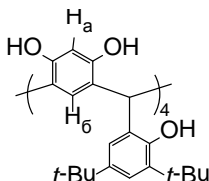
Получен аналогично из 0.30 г (0.24 ммоль) каликс[4]резорцина **55е**, 0.25 г (1.03 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил-меркаптана **56**, 15 мл *о*-ксилола. Выход соединения **57е** 0.29 г (63 %), бежевый порошок, т. пл. > 300 °C (разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (30°C,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.50-1.60 м (76H,  $\text{C}_9\text{H}_{19}$ ), 1.27 с (72H,  $\text{CMe}_3$ ), 4.00-4.50 уш.с (8H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ; 4H, CH), 5.10-5.30 уш.с (4H, OH), 7.00-7.30 уш.с (8H,  $\text{H}_a$ ; 4H,  $\text{H}_b$ ; 8H,  $\text{OH}_{\text{рез.}}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3635, 3344 (OH), 1610 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$ ).  $\text{C}_{124}\text{H}_{184}\text{O}_{12}\text{S}_4$ . Вычислено, %: C 74.65; H 9.30; S 6.43. Найдено, %: C 75.12; H 9.35; S 6.00.

4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)-пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23 **71а** «кресло»



Смесь 0.50г (4.55 ммоль) резорцина **69a**, 1.06 г (4.55 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзальдегида **70a**, 25мл этанола и 3 мл концентрированной соляной кислоты кипятили в течение 3 ч, выдерживали 5 суток при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали последовательно водой, этанолом, хлороформом, сушили на водоструйном насосе до постоянной массы. Выход 0.78 г (50 %), желтый порошок, т. пл. > 300 °C (разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (30 °C,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.13 с (72H,  $\text{CMe}_3$ ), 5.58 уш.с (4H, CH), 6.08 с (2H,  $\text{H}_a$ ), 6.16 с (2H,  $\text{H}_a$ ), 6.20 уш.с (4H, OH), 6.65 с (8H, ArH), 6.78 уш.с (2H,  $\text{H}_6$ ), 6.83 уш.с (2H,  $\text{H}_6$ ), 7.96 с (1H,  $\text{OH}_{\text{рез.}}$ ), 8.12 уш.с (3H,  $\text{OH}_{\text{рез.}}$ ), 8.31 с (1H,  $\text{OH}_{\text{рез.}}$ ), 8.34 уш.с (3H,  $\text{OH}_{\text{рез.}}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3637, 3502 (OH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (30°C,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$ , м.д.): 31.14 ( $\text{CMe}_3$ ), 34.74 ( $\text{CMe}_3$ ), 40.73 ( $\text{C}^5$ ), 102.91 ( $\text{C}^1$ ), 121.74, 122.61 ( $\text{C}^3$ ), 121.75, 125.65 ( $\text{C}^4$ ), 126.88 ( $\text{C}^9$ ), 131.29 ( $\text{C}^8$ ), 137.33 ( $\text{C}^7$ ), 151.40 ( $\text{C}^6$ ), 153.10, 153.26 ( $\text{C}^2$ ). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР сделано на основании двумерных спектров HMBC и HSQC. Масс-спектр (MALDI TOF), m/z: 1304  $[\text{M}]^+$ , 1327  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 1343  $[\text{M}+\text{K}]^+$ , 1358  $[\text{M}+\text{Rb}]^+$ .  $\text{C}_{84}\text{H}_{104}\text{O}_{12}$ . Вычислено, %: C 77.27; H 8.03. Найдено, %: C 77.57; H 8.30.

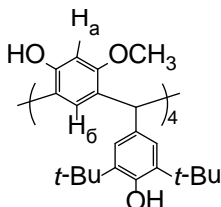
4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)-пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен **71b** «кресло»



Получен аналогично предыдущему из 0.50 г (4.55 ммоль) резорцина **69a**, 1.06 г (4.55 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксibenзальдегида **70b**, 25мл этанола и 3 мл концентрированной соляной кислоты, 6ч, 5 суток. Выход 0.70 г (47 %), порошок кремового

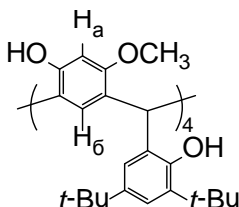
цвета, т. пл. > 300 °С (разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (30 °С,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.85-1.40 м (72H,  $\text{CMe}_3$ ), 5.65-7.00 м (4H, CH, 4H,  $\text{H}_a$ , 4H, OH, 8H, ArH, 4H,  $\text{H}_b$ ), 8.45-9.10 м (8H,  $\text{OH}_{\text{рез.}}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3522, 3442 (OH). Масс-спектр MALDI TOF,  $m/z$ : 1304  $[\text{M}]^+$ , 1327  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 1343  $[\text{M}+\text{K}]^+$ .  $\text{C}_{84}\text{H}_{104}\text{O}_{12}$ . Вычислено, %: C 77.27; H 8.03. Найдено, %: C 77.64; H 8.40.

*4,10,16,22-тетрагидрокси-2,8,14,20-тетраakis(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-6,12,18,24-тетраметоксипентацикло-[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),-15,17,19(26),21,23-додекаен 71c*



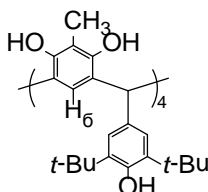
Получен аналогично предыдущему из 0.50 г (4.03 ммоль) резорцина **69b**, 0.94 г (4.03 ммоль) 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзальдегида **70a**, 25 мл этанола и 3 мл концентрированной соляной кислоты, 8 ч. 5 суток. Выход соединения **71c** 0.66 г (42 %), порошок желтого цвета, т. пл. > 300 °С (разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (30 °С,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.90-1.30 м (72H,  $\text{CMe}_3$ ), 3.43-3.52 м (12H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.42-5.63 м (4H, CH);, 6.05-6.89 м (4H,  $\text{H}_a$ ; 4H, OH, 8H, ArH; 4H,  $\text{H}_b$ ), 8.30-8.70 м (4H,  $\text{OH}_{\text{рез.}}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3626, 3513 (OH). Масс-спектр MALDI TOF,  $m/z$ : 1360  $[\text{M}]^+$ , 1383  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 1399  $[\text{M}+\text{K}]^+$ . Найдено, %: C 77.63; H 8.31.  $\text{C}_{88}\text{H}_{112}\text{O}_{12}$ . Вычислено, %: C 77.61; H 8.29.

*4,10,16,22-тетрагидрокси-2,8,14,20-тетраakis(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)-6,12,18,24-тетраметоксипентацикло-[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,-19(26),21,23-додекаен 71d «кресло»*



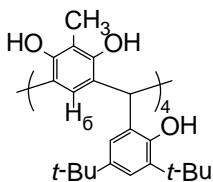
Получен аналогично предыдущему из 0.50 г (4.03 ммоль) резорцина **69b**, 0.94 г (4.03 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксibenзальдегида **70b**, 25мл этанола и 3 мл концентрированной соляной кислоты. 9ч, 5 суток. Выход соединения **71d** 0.61 г (39 %), порошок желтого цвета, т. пл. > 300 °C (разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (30 °C,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.80-1.40 м (72H,  $\text{CMe}_3$ ), 3.50-3.70 м (12H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.65-5.90 м (4H, CH), 6.10-6.90 м (4H,  $\text{H}_a$ ; 8H, ArH; 4H,  $\text{H}_b$ ), 8.50-9.50 ш. (4H,  $\text{OH}_{\text{рез.}}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3531, 3452 (OH). Масс-спектр (MALDI TOF),  $m/z$ : 1360  $[\text{M}]^+$ , 1383  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 1399  $[\text{M}+\text{K}]^+$ .  $\text{C}_{88}\text{H}_{112}\text{O}_{12}$ . Вычислено, %: C 77.61; H 8.29. Найдено, %: C 77.93; H 8.39.

4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)-5,11,17,23-тетраметилпентацикло-[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,-19(26),21,23-додекаен **71e** «кресло»



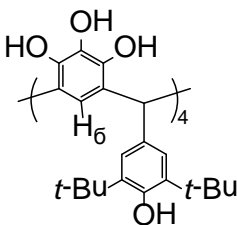
Получен аналогично предыдущему из 0.50 г (4.03 ммоль) резорцина **69c**, 0.94 г (4.03 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзальдегида **70a**, 25мл этанола и 3 мл концентрированной соляной кислоты, 8 ч, 5 суток. Выход соединения **71e** 0.72 г (46 %), порошок желтого цвета, т. пл. > 300 °C (разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (30 °C,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.94 с (36H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.13 с (72H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.82 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.97 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 5.67 с (4H, CH), 6.38 с (4H, OH), 6.45 с (2H,  $\text{H}_b$ ), 6.58 с (2H,  $\text{H}_b$ ), 6.70 с (8H, ArH), 7.11 уш.с (4H,  $\text{OH}_{\text{рез.}}$ ), 7.59 уш.с (4H,  $\text{OH}_{\text{рез.}}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3531, 3452 (OH). Масс-спектр MALDI TOF,  $m/z$ : 1360  $[\text{M}]^+$ .  $\text{C}_{88}\text{H}_{112}\text{O}_{12}$ . Вычислено, %: C 77.61; H 8.29. Найдено, %: C 77.85; H 8.44.

4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)-5,11,17,23-тетраметилпентацикло-[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен **71f** «конус»



Получен аналогично предыдущему из 0.5 г (4.03 ммоль) резорцина **69c**, 0.94 г (4.03 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксibenзальдегида **70b**, 25 мл этанола и 3 мл соляной кислоты, 9 ч, 5 суток. Выход соединения **71f** 0.67 г (43 %), порошок желтого цвета, т.пл. > 300 °C (разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (30 °C,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.92 с (36H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.16 с (36H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.93с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.00 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 5.92с (4H, CH), 6.26 с (4H, OH), 6.34 с (4H, ArH), 6.36 с (2H,  $\text{H}_6$ ), 6.47 с (2H,  $\text{H}_6$ ), 6.81 с (4H, ArH), 7.26 уш.с (4H,  $\text{OH}_{\text{рез.}}$ ), 7.50 уш.с (4H,  $\text{OH}_{\text{рез.}}$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3531, 3452 (OH). Масс-спектр MALDI TOF,  $m/z$ : 1360  $[\text{M}]^+$ . Найдено, %: C 77.87; H 8.52.  $\text{C}_{88}\text{H}_{112}\text{O}_{12}$ . Вычислено, %: C 77.61; H 8.29.

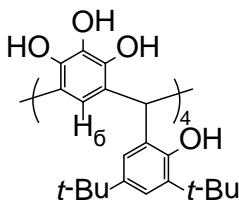
4,5,6,10,11,12,16,17,18,22,23,24-додekaгидрокси-  
2,8,14,20-тетракиc(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)  
пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-  
1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додekaен **71g** «кресло»



Получен аналогично предыдущему из 0.50 г (3.97 ммоль) резорцина **69d**, 0.93 г (3.97 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензальдегида **70a**, 25мл этанола и 3 мл концентрированной соляной кислоты, 10 ч, 5 суток. Выход соединения **71g** 0.54 г (40 %), порошок серого цвета, т. пл. > 300 °C (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3631, 3352 (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (30 °C,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.14 с (72H,  $\text{CMe}_3$ ), 5.67 с (4H, CH), 6.24 с (4H, OH), 6.53 с (4H, OH), 6.57 с (2H,  $\text{H}_6$ ), 6.63 с (2H,  $\text{H}_6$ ), 6.74 с (8H, ArH), 7.25-7.75 ш. (8H,  $\text{OH}_{\text{рез.}}$ ). Масс-спектр MALDI TOF,

$m/z$ : 1368  $[M]^+$ . Найдено, %: С 74.00; Н 7.90.  $C_{84}H_{104}O_{16}$ . Вычислено, %: С 73.66; Н 7.65.

4,5,6,10,11,12,16,17,18,22,23,24-додикагидрокси-  
2,8,14,20-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)  
пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-  
1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додикаен **71h**



Получен аналогично предыдущему из 0.50 г (3.97 ммоль) резорцина **69d**, 0.93г (3.97 ммоль) 3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксibenзальдегида **70b**, 25мл этанола и 3 мл концентрированной соляной кислоты, 12ч, 5 суток. Выход соединения **71h** 0.49 г (36 %), порошок розового цвета, т. пл. > 300 °С (разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3452, 3331 (ОН). Спектр ЯМР  $^1H$  (30 °С,  $(CD_3)_2SO$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.80-1.30 м (72H,  $SiMe_3$ ), 5.68-6.00 м (4H, CH), 6.12-6.97 м (4H,  $H_6$ , 8H, ArH, 8H, OH), 8.55-9.20 м (8H,  $OH_{рез.}$ ). Масс-спектр (MALDI TOF),  $m/z$ : 1368  $[M]^+$ . Найдено, %: С 73.90; Н 8.05.  $C_{84}H_{104}O_{16}$ . Вычислено, %: С 73.66; Н 7.65.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей монографии обобщены результаты исследований по синтезу и свойствам антиоксидантов на основе каликсаренов и каликсрезорцинов.

Впервые синтезированы тетраалкилкаликс[4]резорцины, содержащие 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзильные и 3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокситиобензильные фрагменты на верхнем ободе макроцикла.

Установлено влияние надмолекулярной организации каликс[4]резорцинов на их реакционную способность. Конденсацией резорцина и его производных с гидроксibenзальдегидами, винилфосфонатами и аминокетонами впервые осуществлен синтез каликс[4]резорцинов с пространственно затрудненными фенольными фрагментами на нижнем ободе макроцикла.

Синтезированы первые представители тиакаликс[4]аренов в стереоизомерных формах «конус» и «1,3-альтернат», содержащие на нижнем ободе макроцикла фрагменты ацилгидразонов пространственно затрудненных гидроксibenзальдегидов. Установлено, что эти каликсарены являются селективными экстрагентами ионов серебра и ртути.

Выявлена высокая антиокислительная активность синтезированных соединений на примере термоокисления полиэтилена и вазелинового масла, в модельной реакции инициированного окисления стирола, при термостарении бутадиен-нитрильных каучуков.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Койфман О.И. Синтетические рецепторы на основе порфиринов и их конъюгатов с каликс[4]аренами / О.И. Койфман, Н.Ж. Мамардашвили, И.С. Антипин. – М.: Наука, 2006. – 246 с.
2. Cram D.J. The design of molecular hosts, guests, and their complexes (Nobel lecture) / D.J. Cram // *Angew.Chem., Int.Ed.Eng.* – 1998. – V.27, №1. – P. 1009-1112.
3. Фегтле Ф. Химия комплексов “гость-хозяин”. Синтез, структуры и применения / пер. с англ.; под ред. Ф. Фегтле, Э. Вебера. – М.: Мир, 1988. – 511 с.
4. Webb T.H. Enantioselective and Diastereoselective Molecular Recognition of Neutral Molecules / T.H. Webb, C.S. Wilcox // *Chem.Soc.Rev.* – 1993. – V.22, № 6. – P. 383-395.
5. Gutshe C.D. Calixarenes.16. Functionalized calixarenes; the direct substitution route / C.D. Gutshe, P.F. Pagoria // *J.Org.Chem.* – 1985. – V.50, № 26. – P. 5795-5802.
6. Podyachev S.N. The preorganization effect of the calix[4]arene platform on the extraction properties of acetylhydrazide groups with transition metal ions / S.N. Podyachev, S.N. Sudakova, V.V. Syakaev, A.K. Galiev, R.R. Shagidullin, A.I. Konovalov. // *Supramol. Chem.* 2008. – V.20. – N 5. – P. 479-486.
7. Podyachev S.N. Mercury(II) and silver(I) receptors based on tatrathiacalix[4]arene hydrazones / S.N. Podyachev, N.E. Kashapova, V.V. Syakaev, S.N. Sudakova, R.R. Zainullina, M.Gruner, W.D. Habicher, T.A. Barsukova, F. Yang, A.I. Konovalov // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2014. – Vol. 78, N 1-4. – P. 371-380.
8. Ângelo de Fátima. Current Drug Discovery Technologies / Ângelo de Fátima, Sergio Antonio Fernandes, Adão Aparecido Sabino // 2009. – V. 6. – Iss. 2. – P. 151-170.
9. Джайн В.К. Химия каликс[4]резорцинов / В.К. Джайн, П.Х. Ка-найя // *Успехи химии.* – 2011. – Т.80. – №1. – С.77-106.

10. Pat. 4474917 US, МКИ С 07 F 9/145. Phenolic Phosphite Antioxidant for Polymers / L.P.J. Burton; заявитель и патентообладатель Ethyl Corporation. – № 382629; заявл. 27.05.82; опубл. 02.10.84.

11. Pat. 4022920 A1 DE, МКИ С 07 В 295/096. Cyclische mehrkernphenole / [D. Ehrhardt](#), S. Hauptman, G. Mann, W. Mertens, B. Noll, F. Weinelt, H. Weinelt; заявитель и патентообладатель [Bitterfeld Wolfen Chemie](#). – № DE19904022920; заявл. 19.07.1990; опубл. 20.06.1991

12. Pat. 4617336 US, МКИ С 07 С 69/76. Acylated Calixarene Stabilizers / S.D. Pastor, P. Odorisio; заявитель и патентообладатель Ciba-Geigy Corporation. – № 800842; заявл. 22.11.85; опубл. 14.10.86.

13. Seiffarth, K. Calix[n]arene - new light stabilizers for polyolefins / K. Seiffarth, M. Schulz, G. Goermar and J. Bachmann // Polymer Degradation and Stability. – 1989. – V.24. – P. 73-80.

14. Pat. 264446 DD, МКИ С 08 К 5/13. Verfahren zur Stabilisierung von Hochpolymeren, niedermolekularen organischen Verbindungen und Olen / K. Seiffarth, G. Goermar, W. Haubold, Ch. Roehr, M. Schulz and R. Knopel; заявитель и патентообладатель Leuna-Werke. – № 3076052; заявл. 05.10.87; опубл. 01.02.89.

15. Feng W. The Effect of p-Tert-Butylcalix[n]arene on  $\gamma$ -Radiation Degradation of Polypropylene / W. Feng, L.H. Yuan, S.Y. Zheng, G.L. Huang, J.L. Qiao, Y. Zhou // Radiation Physics and Chemistry. – 2000. – V. 57. – Iss. 3-6. – P. 425-429.

16. Jipa S. Effect of calixarenes on thermal stability of polyethylenes / S. Jipa, T. Zaharescu, R. Setnescu et al. // Polymer Degradation and Stability. – 2003. – Vol. 80. – P. 203-208.

17. Gorghiu L. Comparative study of some calix[n]arenes and other phenolic compounds influence on the thermal stability of LDPE / L. Gorghiu, C. Dumitrescu, R. Olteanu et al. // Romanian Reports in Physics. – 2004. – Vol. 56. – № 3. – P. 466-472.

18. Ohkatsu Y. Phenolic antioxidants-effect of *ortho*-substituents / Y. Ohkatsu, T. Nishiyama // Polym. Degrad. and Stab. – 2000. – V. 67. – Iss. 2. – P. 313-318.

19. Ohkatsu Y. Consideration on the effect of *ortho*-substituents of phenols by semiempirical molecular orbital method MOPAC // Y. Ohkatsu, S. Ishikawa, E. Tobita // Polym. Degrad. and Stab. – 2000. – V. 67. – Iss. 3. – P. 541-545.

20. Matsuura T. Phenolic antioxidants: effect of *o*-benzyl substituents / T. Matsuura, Y. Ohkatsu // Polym. Degrad. and Stab. – 2000. – V. 70. – Iss. 2. – P. 59-63.
21. Kajiyama T. Effect of *para*- substituents of phenolic antioxidants / T. Kajiyama, Y. Ohkatsu // Polym. Degrad. and Stab. – 2001. – V. 71. – Iss. 3. – P. 445-452.
22. Asfari, Z. Calixarenes 2001 / Z. Asfari, V. Bohmer, J. Harrowfield, J. Vicens (Eds.). – Kluwer Academic Press. – Dordrecht. – 2001. – P. 700.
23. Perrin R. The potential industrial applications of calixarenes / R. Perrin, R. Lamartine, M. Perrin // Pure and Application Chemistry. – 1993. – V. 65. – № 7. – P. 1549-1559.
24. Chennakesavulu K. Study on thermal decomposition of calyx[6]arene and calyx[8]arene / K. Chennakesavulu, M. Raviathul Basariya, G. Bhaskar Raju, S. Prabhakar // J Therm Anal Calorim. – 2011. – V. 103. – P. 853-862.
25. Pat. 273844 B5 DD, МКИ С 08 К5/13. Stabilisatoren für niedermolekulare und hochpolymere organische Materialien / K. Seiffarth, M. Schulz, G. Goermar, J. Bachmann; заявитель и патентообладатель Leuna-Werke AG. – №DDC08K/2831937; заявл. 20.02.1986; опубл. 29.11.1989.
26. Pat. 62227988. Japan (1986). / S. Sase, Y. Yoshimura, H. Suzuki // C.A. – 1988. – V. 108. – 113563
27. Kadir Z.A. Durability of Radiation-Sterilized Polymers. XII. The Effects of Nucleating Agent on the Oxidative Degradation of Polypropylene / Z.A. Kadir, F. Yoshii, K. Makuuchi, [I. Ishigaki](#) // Polymer. – 1989. – V. 30. – Iss. 8. – P. 1425-1432.
28. Yuan L.H. The Effect of p-Tert-butylcalixarene on Radiation Degradation of Polypropylene / L.H. Yuan, W. Feng, S.Y. Zheng, G.L. Huang // Journal of Radiation Research and Radiation Processing. – 1997. – V. 4. – P. 25-31.
29. Feng W. The Study of p-Tert-Butylcalix[n]arene on  $\gamma$ -Radiation Stabilization of Polypropylene / W. Feng, L.H. Yuan, S.Y. Zheng, G.L. Huang, J.L. Qiao // [Proceedings of the 8th Japan-China Bilateral Symposium on Radiation Chemistry](#). October 25 – 29, 1999, Kyodai Kaikan, Kyoto, Japan. – P.196-201.
30. Zaharescu T. Thermal stability of additivated isotactic polypropylene / T. Zaharescu, S. Jipa, R. Setnescu et al. // Polymer Bulletin. – 2002. – Vol. 49. – P. 289-296.

31. Jipa S. Efectele de stabilizare induse în polipropilenă de antioxidanți cu funcțiuni fenolice / S. Jipa, T. Zaharescu, R. Setnescu, T. Setnescu, Madalina Dumitru, L. M. Gorghiu, I. Mihalcea, M. Bumbac // Materiale Plastice. – 2002. – V. 39. – P. 160-164.

32. Pat. 4617336 US, МКИ С 07 С 69/76. Acylated Calixarene Stabilizers / S.D. Pastor, P. Odorisio; заявитель и патентообладатель Ciba-Geigy Corporation. – № 800842; заявл. 22.11.85; опубл. 14.10.86.

33. Pat. 278140 DD, МКИ С 08 К 5/06. Verfahren zur Stabilisierung von Hochpolymeren niedermolekularen organischen Verbindungen und Olen / G. Goermar, W. Haubold, Ch. Rohr, T. Taplick, K. Seiffarth, A. Koske; заявитель и патентообладатель Leuna-Werke. – №3232676; заявл. 16.12.88; опубл. 25.04.90.

34. Pat. 264446 DD, МКИ С 08 К 5/13. Verfahren zur Stabilisierung von Hochpolymeren, niedermolekularen organischen Verbindungen und Olen / K. Seiffarth, G. Goermar, W. Haubold, Ch. Roehr, M. Schulz and R. Knopel; заявитель и патентообладатель Leuna-Werke. – № 3076052; заявл. 05.10.87; опубл. 01.02.89.

35. Pat. 2003/0057406 US, МКИ С 09 К 21/00. Resin Additive Composition and Process for Producing the Same / W. Yang, H. Kambara, M. Osawa, Y. Ueno, M. Okoshi; заявитель и патентообладатель Maier & Neustadt, P.C. – № 10168970; заявл. 05.12.00; опубл. 27.05.03.

36. Yordanova S. Thermal investigation of calixarene-containing PVC composites / S. Yordanova, S. Miloshev // Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy. – Vol. 41. – № 4. – 2006. – P.397-402.

37. Consoli Grazia M.L. Hydroxycinnamic acid clustered by a calixarene platform: radical scavenging and antioxidant activity / M.L. Grazia Consoli, E. Galante, C. Daquino, G. Granata, F. Cunsolo, C. Geraci // Tetrahedron Letters. – 2006. – Vol. 47. – Issue 37. – P.6611-6614.

38. Erdem E. Antioxidant and DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) Free Radical Scavenging Activities of Boniger Acid and Calix[4]arene Derivative / E. Erdem, R. Öztürk, Ç. Aydin, R. Mamadov, S. Söyleyici // International Journal of Secondary Metabolite. – 2014. – V. 1. – Iss. 1. – P. 21-22.

39. Pat. 254739A1 DD, МКИ [C08K5/15](#). Stabilisatoren für niedermolekulare und hochpolymere organische Materialien / K. Seiffarth, M. Schulz, G. Goermar, J. Bachmann; заявитель и патентообладатель VEB Leuna-Werke. – №DD29698186A; заявл. 03.12.86; опубл. 09.03.88.

40. Крысин А.П. Промежуточные продукты, стабилизаторы полимеров и биологически активные вещества на основе

пространственно затрудненных фенолов: автореф. ... док. хим. наук / А.П. Крысин. – Новосибирск, 2005. – 49с.

41. Ehrhardt, D. Calix[4]arenopolyole – Eine neue Gruppe von Alterungsschutzmitteln für Elastomere. Part I / D. Ehrhardt // Gummi, Fasern Kunststoffe. – 1992. – Bd. 45. – № 5. – S.231-239.

42. Ehrhardt D. Calix[4]arenopolyole – Eine neue Gruppe von Alterungsschutzmitteln für Elastomere. Part II / D. Ehrhardt // Gummi, Fasern Kunststoffe. – 1992. – Bd. 45. – № 7. – S.358-361.

43. Pat. DD 290427 Germany, Cl. C08J3/20. Antioxidants for natural and synthetic rubbers / D. Ehrhardt, S. Hauptmann, G. Mann, W. Mertens, F. Weinelt, B. Noll, H. Weinelt; заявитель и патентообладатель Karl-Marx-Universität Leipzig. – №335781; заявл. 18.12.89; опубл. 29.05.91.

44. Pat. DD 291902 Germany, Cl. C08J3/20. Phenolic calixarenes as stabilizers for natural and synthetic rubbers / D. Ehrhardt, S. Hauptmann, G. Mann, W. Mertens, F. Weinelt, B. Noll, H. Weinelt; заявитель и патентообладатель Karl-Marx-Universität Leipzig. – №320054; заявл. 23.09.88; опубл. 18.07.91.

45. Hasbullah A. Synthesis, Structural and Antioxidant Properties of C-p-methoxyphenylcalix[4]resorcinarene / A. Hasbullah, H.A. Abosadiya, Jumina, M. Tahir, B.M.Yamin // International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology. – 2013. – V. 3, № 2. – P. 36–39.

46. Заявка на пат. 19734964. Германия (1999). Neue Lichtschutzmittel auf Basis von Calix(n)arenen und Resorcin(n)arenen / Mehrer M. // РЖ Химия. 2000. – 00.06-19Н89п.

47. Vovk A.I. Antioxidant and antiradical activities of resorcinarene tetranitroxides / A.I. Vovk, A.M. Shivanyuk, R.V. Bugas, O.V. Muzychka, A.K. Melnyk // Biorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2009. – Vol. 19. – Iss. 5. – P.1314-1317.

48. Görmar G. Calix[n]arenderivate mit antioxidativen Wirkungen / G. Görmar, K. Seiffarth, D. Wendt, C. Burtzlauff // Journal für Prakt. Chemie. – 1990. – B. 332. – H. 1. – S. 37-42.

49. Шаехов Т.Р. Синтез новых фосфорорганических аминов, фенолов, полифенолов, содержащих 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзильные фрагменты: автореф. дисс. ... канд. хим. наук / Т.Р. Шаехов. – Казань, 2012. – 21 с.

50. Voigt J. Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme / J. Voigt. - Berlin: Springer, 1966. – S. 644.

51. Горбунов Г.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова. – М.: Химия, 1981. – 368 с.

52. [Podyachev S.N. Synthesis of hydrazones containing sterically hindered phenol groups and tetrathiacalix\[4\]arene fragment / S.N. Podyachev, T.A. Barsukova, S.V. Bukharov, V.V. Syakaev, S.N. Sudakova, G.N. Nugumanova, A.I. Konovalov // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2012. – V. 48. – Iss. 10. – P. 1360-1365.](#)

53. Podyachev S.N. Synthesis of tetrathiacalix4.arene functionalised by acetylhydrazone fragments / S.N. Podyachev, S.N. Sudakova, V.V. Syakaev, R.R. Shagidullin, A.K. Galiev, A.I. Konovalov // *Mendeleev Commun.* – 2006. – V. 6. – P. 297-299.

54. Флегонтов С.А. Гидразоны. Сообщение 49. Пространственное строение бензоилгидразонов ароматических альдегидов / С.А. Флегонтов, З.С. Титова, Б.И. Бузыкин, Ю.П. Китаев // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* – 1976. – № 3. – С.559-565.

55. Syakaev V.V. The conformation and dynamic behaviour of tetrathiacalix[4]arenes functionalized by hydrazide and hydrazone groups / V.V. Syakaev, S.N. Podyachev, A.T. Gubaidullin, S.N. Sudakova, A.I. Konovalov // *J. Mol. Struct.* – 2008. – Vol. 885. – P. 111-121.

56. Syakaev V.V. NMR study of conformation and isomerization of aryl- and heteroarylaldehyde 4-tert-butylphenoxyacetylhydrazones / V.V. Syakaev, S.N. Podyachev, B.I. Buzykin, Sh.K. Latypov, V.D. Habicher, A.I. Konovalov // *J. Mol. Struct.* – 2006. – Vol. 788. – P. 55-62.

57. Podyachev S.N. Improvement of selective d-cation binding by tetrathiacalix[4]arene hydrazides: synthesis and extraction properties / S.N. Podyachev, N.E. Burmakina, S.N. Sudakova, V.V. Syakaev, A.I. Konovalov // *Supramolecular Chemistry.* – 2010. – Vol. 22. – № 6. – P. 339-346.

58. Wang Bao-he. New development of study on unsymmetrical-hindered phenolic antioxidants / Bao-he Wang, Bao-ku Wang // *Science & Technology in Chemical Industry.* – 2007. – Vol.15. – Iss. 2. – P. 67-70.

59. Tu H.-Y. Synthesis of Unsymmetrically Hindered Phenol-Substituted Calixarenes / H.-Y. Tu, L.-H. Yuan, J.-K. Jiang, Sh. Huang, B.-Z. Tian // *Chin. J. Org. Chem.* – 2000. – Vol. 20. – № 5. – P. 836-839.

60. Feng W. Nanosecond Flash Photolysis of Unsymmetrical Phenol-Substituted Calix[4]Arene in Cyclohexane / W. Feng, L. Yuan, S. Yao, W. Wang // [Proceedings of the 8th Japan-China bilateral symposium on radiation chemistry](#). October 25 - 29, 1999, Kyodai Kaikan, Kyoto, Japan. P. 29-32.

61. Ehrhardt D. Каликс(4)аренполиолы. Новая группа противостарителей для эластомеров // *Gummi, Fasern Kunststoffe* - 1992. - Bd.45, N5. - S. - 231-239. Экспресс информация Шинная промышленность. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1993. – Вып. 6. – С. 5-13.

62. Ehrhardt D. Каликс(4)аренполиолы. Новая группа противостарителей для эластомеров. Часть II // Gummi, Fasern Kunststoffe 1992. – Bd.45, N7. – S. 358-361. Экспресс информация Шинная промышленность. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1993. – Вып. 12. – С. 15-17.

63. Заявка на пат. 19734964. Германия (1999). Neue Lichtschutzmittel auf Basis von Calix(n)arenen und Resorcin(n)arenen / Mehrer M. // РЖ Химия. – 2000. – 00.06-19Н89п.

64. Бухаров С.В. Необычная реакция тетраметилкаликс-[4]резорцинарена с 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетатом / С.В. Бухаров, Г.Н. Нугуманова, Н.А. Мукменева, В.В. Сякаев, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, А.И. Коновалов // Журнал общей химии. – 2002. – Т.72. – Вып.8. – С.1405-1406.

65. Бухаров С.В. Взаимодействие тетраметилкаликс-[4]резорцинарена с 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетатом / С.В. Бухаров, Г.Н. Нугуманова, Н.А. Мукменева, Э.А. Терегулова, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, И.Л. Николаева, Э.М. Касимова, А.И. Коновалов // Журнал органической химии. – 2003. – Т.39. – Вып. 5. – С.735-737.

66. Hogberg A.G.S / Two stereoisomeric macrocyclic resorcinol-acetaldehyde condensation products // J. Org. Chem. – 1980. – V. 45. – N 22 – P. 4498-4500.

67. Tunstad L.M., Tucker J.A., Dalcanele E., Weiser J., Bruant J.A., Sherman J.C., Helgeson R.C., Knobler C.B., Cram D.J. / Host-Guest Complexation. 48. Octol Building Blocks for Cavitands and Carcerands // J. Org. Chem. – 1989. – V. 54, N 6. – P. 1305-1312.

68. Касимова Э.М. Синтез и некоторые свойства тетракис-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилированных каликс[4] резорцинов / Э.М. Касимова, А.Р. Бурилов, Н.А. Мукменева, С.В. Бухаров, Г.Н. Нугуманова, М.А. Пудовик, А.В. Чернова, Р.Р. Шагидуллин, А.И. Коновалов // Журнал общей химии. – 2007. – Т.77. – Вып. 3. – С.494-504.

69. Белами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул / Л. Белами. – М.: Мир, 1971. – 112 с.

70. Коваленко В.И. Водородная связь, конформационное состояние и самосборка молекул С-алкилкаликс[4]резорцинаренов / В.И. Коваленко, А.В. Чернова, Р.Р. Шагидуллин, Г.М. Дорошкина, Е.И. Борисоглебская, В.Г. Никитин // Тез. докл. V Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Казань-Июшкар Ола-Москва, 1998. – Ч.1 – С. 126-134.

71. Lutz B.T. Conformational isomerism and self-association of calixarene building blocks in non-polar solution studied by Fourier transform infrared spectrometry / B.T Lutz, G. Astarboa, J.H. Van der Maas, R.G. Janssen, W. Verboom, D.N. Reinhoudt // *Vibrational Spectroscopy*. – 1995. – Vol. 10. – P. 29-40.

72. Groenen L.C. Solvent Effects on the Conformations and Hydrogen Bond Structure of Partially Methylated p-tert-Butylcalix[4] arenes / L.C. Groenen, E. Steinwender, B.T.G. Lutz, J.H. Van der Maas, D.N. Reinhoudt // *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*. – 1992. – Iss. 11. – P.1893-1898.

73. Ершов В.В. Пространственно-затрудненные фенолы / В.В. Ершов, Г.А. Никифоров, А.А. Володькин. – М.: Химия, 1972. – 351 с.

74. Касимова Э.М. Бензилирование тетраалкилкаликс-[4]резорцинов / Э.М. Касимова, А.Р. Бурилов, Н.А. Мукменева, С.В. Бухаров, Г.Н. Нугуманова, А.Р. Ибрагимова, А.П. Тимошева, Л.Я. Захарова, Л.А. Кудрявцева, М.А. Пудовик, А.И. Коновалов // *Известия А.Н. Сер. хим.* – 2009. – №1. – С. 138-144.

75. Brunsveld L. Supramolecular Polymers / L. Brunsveld, B.J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101. – P. 4071-4097.

76. Shinkai S. Syntheses and aggregation properties of new water-soluble calixarenes / S. Shinkai, T. Arimura, K. Araki, H. Kawabata // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. – 1989. – Iss. 11. – P. 2039-2045.

77. Arimori S. [Self-assembly of tetracationic amphiphiles bearing a calix\[4\]arene core. Correlation between the core structure and the aggregation properties](#) / S. Arimori, T. Nagasaki, S. Shinkai // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. – 1995. – Iss. 4. – P. 679-683.

78. Rebek J. Host-guest chemistry of calixarene capsules / J. Rebek // *J. Chem. Com.* – 2000. – P. 637-643.

79. Zakharova L.Ya. Catalytic Effect of Multicomponent Supramolecular Systems in Phosphoryl-Group Transfer Reactions / L.Ya. Zakharova, F.G. Valeeva, D.B. Kudryavtsev, A.R. Ibragimova, L.A. Kudryavtseva, A.P. Timosheva, V.E. Kataev // *Kinetics and Catalysis*. – 2003. – Vol. 44. – № 4. – P. 547-551.

80. Zhil'tsova E.P. Micelle-Forming and Catalytic Properties of n-Alkyl(2-hydroxyethyl)dimethylammonium Bromides in the Phosphorylation of Tetrakis(dimethylaminomethyl)calixresorcin[4]arene / E.P. Zhil'tsova, A.P. Timosheva, R.A. Shagidullina, A.R. Mustafina, L.A. Kudryavtseva, V.E. Kataev, E.Kh. Kazakova, V.F. Nikolaev, A.I. Konovalov // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2001. – Vol. 71. – № 3. – P. 383-388.

81. Ryzhkina I.S. Supramolecular systems formed by calyx-[4]resorcinarenes and surfactants in chlorophorm / I.S. Ryzhkina, K.M. Enikeev, A.P. Timosheva, T.N. Pashirova, S.S. Lukashenko, L.A. Kudryavtseva, A.I. Kononov, O.N. Chupakhin, G.L. Rusinov, N.A. Itsikson // [Journal of Structural Chemistry](#). – 2005. – V. 46. – Iss. 1. – P. S70-S75

82. Гурьянова Е.Н. Донорно-акцепторная связь / Е.Н. Гурьянова, И.П. Гольдштейн, И.П. Ромм. – М.: Химия, 1973. – 400с.

83. Антипин И.С. Фосфорсодержащие каликсарены / И.С. Антипин, Э.Х. Казакова, В.Д. Хабишер, А.И. Коновалов // Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – Вып. 11. – С.995-1012.

84. Касимова Э.М. Синтез новых фосфорилированных каликс[4]резорцинов, содержащих пространственно-затрудненный фенол / Э.М. Касимова, А.Р. Бурилов, С.В. Бухаров, Г.Н. Нугуманова, Н.А. Мукменева, М.А. Пудовик, А.И. Коновалов // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Москва, 2007. – Т.5. – С.187.

85. Neda I. A New Synthesis of Tetrakis(C-methyl)octakis(hydroxyethyl)calix[4]resorcinarene via an Ethoxy-Tethered Trimethylsiloxy Precursor / I. Neda, T. Siedentop, A. Vollbrecht, H. Thönnessen, P.G. Jones, R. Schmutzler // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1998. – Vol. 53. – Iss. 8. – P. 841.

86. Бухаров С.В. Новые методы синтеза и свойства пространственно затрудненных фенольных стабилизаторов: автореф. дис. ... докт. хим. наук / С.В. Бухаров. – Казань, 2003. – 44 с.

87. Бухаров С.В. Каликс[4]резорцинолы, как стабилизаторы резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков / С.В. Бухаров, Э.А. Терегулова, Г.Н. Нугуманова, Н.А. Мукменева, Ф.К. Мирясова, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, И.Л. Николаева, Э.М. Касимова, А.И. Коновалов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 11. – С. 1918-1920.

88. Matsushita Y. Synthesis of aminomethylated calyx[4]resorcinarenes / Y. Matsushita, T. Matsui // Tetrahedron Letter. – 1993. – Vol. 34. – P.7433-7436.

89. Бурилов А.Р. Диоксафосфациклофаны – новый тип двухпалубных систем / А.Р. Бурилов, Т.Б. Макеева, Н.И. Башмакова, Д.И. Харитонов, И.Л. Николаева, М.А. Пудовик, В.С. Резник, А.И. Коновалов // Журнал общей химии. – 1999. – Т. 69. – №3. – С.512.

90. Бурилов А.Р. Фосфорилирование диалкиламинометилированных каликс[4]резорцинаренов гексаалкилтриамидофосфитами и дихлорангидридами кислот четырехкоординированного атома фосфора

/ А.Р. Бурилов, Д.И. Харитонов, Н.И. Башмакова, Т.Б. Макеева, И.Л. Николаева, М.А. Пудовик, А.И. Коновалов // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 73. – С.961.

91. Бурилов А.Р. Аминоалкилированные каликс[4]-резорцинарены. Синтез и некоторые свойства / А.Р. Бурилов, И.Л. Николаева, Т.Б. Макеева, М.А. Пудовик, В.С. Резник, А.И. Коновалов // Журнал общей химии. – 1997. – Т. 67. – С.870-872.

92. Бурилов А.Р. Реакция гексаалкилтриамидофосфитов с аминоалкилированными каликс[4]резорцинаренами / А.Р. Бурилов, И.Л. Николаева, Т.Б. Макеева, М.А. Пудовик, В.С. Резник, Л.А. Кудрявцева, А.И. Коновалов // Журнал общей химии. – 1997. – Т. 67. – С.875-876.

93. Вагапова Л.И. Солевые структуры на основе аминоалкилированных каликс[4]резорцинов и диэтилдитиофосфорной кислоты / Л.И. Вагапова, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, А.И. Коновалов // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 78. – С.332-334.

94. Бурилов А.Р. Каликс[4]резорцинарены с тиаамидными группами на верхнем «обода» молекулы / А.Р. Бурилов, Д.И. Харитонов, Н.И. Башмакова, М.А. Пудовик, А.И. Коновалов // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72. – С.1223.

95. Tramontini M. Synthesis / M. Tramontini. – 1973. – №12. – P.703-705.

96. Нугуманова, Г.Н. Синтез 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилтио-метилированного тетраметилкаликс[4]резорцина / Г.Н. Нугуманова, Т.А. Барсукова, С.В. Бухаров, А.Р. Бурилов, В.В. Сякаев, Н.А. Мукменева // Журнал органической химии. – 2010. – Т.46. – В. 7. – С.1096-1097.

97. Барсукова Т.А. Синтез новых полифункциональных антиоксидантов на основе пространственно затрудненных фенолов: автореф. дисс. ... канд. хим. наук / Т.А. Барсукова. – Казань, 2012. – 22 с.

98. Губайдуллин А.Т. Влияние заместителей на супрамолекулярную структуру и стабильность кристаллов диалкиламинометилированных каликс[4]резорцинаренов / А.Т. Губайдуллин, И.Л. Николаева, Д.И. Харитонов, И.А. Литвинов, Н.И. Башмакова, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, А.И. Коновалов // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72. – № 2. – С.280-289.

99. Газизов А.С. Реакции резорцинов с  $\alpha$ -аминоацетальдами – путь к синтезу новых линейных полифенолов и каликс[4]резорцинов: дисс. канд. хим. наук / А.С. Газизов. – Казань, 2006. – 127с.

100. Бурилов А.Р. Синтез каликс[4]резорцинаренов, содержащих фосфорильные фрагменты на нижнем обода молекулы / А.Р. Бурилов,

И.Р. Князева, Ю.М. Садыкова, М.А. Пудовик, В.Д. Хабишер, И. Байер, А.И. Коновалов // Изв. Ак. наук. Серия химическая. – 2007. – № 6. – С. 1102-1106.

101. Niederl J.B. Aldehyde-Resorcinol Condensations / J.B. Niederl, H.J. Vogel // J. Am.Chem. Soc. – 1940. – Vol. 62. – P.2512-2514.

102. Gutsche C.D. Calixarenes / C D. Gutsche, J. F. Stoddart // Monographs in Supramolecular Chemistry. – Royal Society of Chemistry, 1989.

103. Roberts B.A. Solvent-free synthesis of calyx[4]resorcinarenes / B.A. Roberts, G.V. Cave, C.L. Raston, J.L. Scott // Green Chemistry. – Vol. 3. – 2001. – С.280-284.

104. Газизов А.С. Реакции  $\alpha$ -аминоацеталей с 2-метилрезорцином / А.С. Газизов, А.Р. Бурилов, М.С. Хакимов, Н.И. Харитонов, М.А. Пудовик, А.И. Коновалов // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79. – № 9. – С.1573-1574.

105. Konishi H. / The Acid-catalised Condensation of 2-Propylresorcinol with Formaldehyde Diethyl Acetal. The Formation and Isomerization of Calix[4]resorcinarene, Calix[5]resorcinarene, and Calix[6]resorcinarene. / H. Konishi, T. Nakamura, K. Ohata, K. Kobayashi, O. Morikawa // Tetrahedron Letter. – 1996. – Vol. 41. – P.7383-7386.

106. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений / Р. Хадсон. – М.: Мир. – 1967. – 365с.

107. Гурвич Я.А. Прививающиеся и олигомерные стабилизаторы для защиты резин медицинского и пищевого назначения / Я.А. Гурвич, С.Т. Кумок, О.Ф. Старикова // Тематический обзор. Серия производство резинотехнических и асбестотехнических изделий. – М.: ЦНИИТЭНефтехим. – 1989. – 41с.

108. Барсукова Т.А. Новые каликс[4]резорцины с пространственно затрудненными фенольными фрагментами на нижнем ободе / Т.А. Барсукова, С.В. Бухаров, А.Р. Бурилов, Г.Н. Нугуманова, В.В. Сякаев, Н.А. Мукменева // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т.28. – №17. – С.42-47.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. Каликс[n]арены как стабилизаторы полимерных материалов	7
ГЛАВА 2. Каликс[n]резорцины как стабилизаторы полимерных материалов	19
ГЛАВА 3. Модификация каликс[4]аренов пространственно-затрудненными фенольными фрагментами	23
3.1. Модификация нижнего обода каликс[4]аренов	23
3.2. Модификация верхнего обода каликс[4]аренов	29
ГЛАВА 4. Модификация каликс[4]резорцинов пространственно-затрудненными фенольными фрагментами	31
4.1. 3,5-Ди-трет-бутил-4-гидроксibenзильные производные тетраалкилкаликс[4]резорцинов	31
4.2. Антиокислительная активность 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзильного производного тетраметил-каликс[4]резорцина	49
4.3. 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилтиометильные производные тетраалкилкаликс[4]резорцинов	52

ГЛАВА 5. Создание каликс[4]резорциновой матрицы с пространственно-затрудненными фенольными фрагментами	58
5.1. Конденсация резорцина с пространственно- затрудненными фенольными аминокетонами	58
5.2. Конденсация резорцина с функционализированными винилфосфонатами	60
5.3. Синтез каликс[4]резорцинов в реакции резорцинов с пространственно-затрудненными гидроксикетон- альдегидами	64
ГЛАВА 6. Методики синтеза некоторых каликс[4]аренов и каликс[4]резорцинов с пространственно-затрудненными фенольными фрагментами	67
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	85
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	86

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

*Сергей Владимирович Бухаров  
Гульнара Наиловна Нугуманова  
Роза Геннадьевна Тагашева*

ПОЛИФЕНОЛЬНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ  
НА ОСНОВЕ КАЛИКСАРЕНОВ

*Ответственный за выпуск проф. Ф. Р. Гариева*

Подписано в печать 30.12.2016

Бумага офсетная

6,25 уч.-изд. л.

Печать ризографическая

Тираж 100 экз.

Формат 60×84 1/16

5,81 усл. печ. л.

Заказ «С» 324

Издательство Казанского национального исследовательского  
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального  
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68