

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

На правах рукопису

ШИВАНЮК
ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 547.541 + 547.898

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФОСФОРИЛЬОВАНИХ КАЛІКС[4]РЕЗОРЦИНОЛАРЕНІВ

02.00.03 - Органічна хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1994



00756835 (Y) *Україна* в Інституті органічної хімії
Національної Академії Наук України

Наукові керівники :

академік НАН України, доктор хімічних наук,
професор

Марковський Л.М.

кандидат хімічних наук

Кальченко В.І.

Офіційні опоненти :

доктор хімічних наук
(Інститут органічної хімії НАН України)

Козлов Е.С.

доктор хімічних наук,
професор
(Київський політехнічний інститут)

Красуцький П.О.

Провідна організація: Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
Національної Академії Наук України (м. Одеса)

Захист відбудеться "___" _____ 1994 р. на засіданні
Спеціалізованої вченої ради Д 016.06.01 при Інституті органічної
хімії НАН України (252660, м. Київ-94, вул. Мурманська, 5)

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту органічної хімії НАН України.

Автореферат розісланий "___" _____ 1994 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук, професор

А.Я. Ільченко

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

На правах рукопису

ШИВАНЮК
ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 547.541 + 547.898

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФОСФОРИЛЬОВАНИХ КАЛІКС[4]РЕЗОРЦИНОЛАРЕНІВ

02.00.03 - Органічна хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1994

AB 30.619

5122

UNITED STATES DEPARTMENT OF JUSTICE
FEDERAL BUREAU OF INVESTIGATION
WASHINGTON, D. C. 20535

TO : DIRECTOR, FBI (100-442611)
FROM : SAC, NEW YORK (100-100000) (P)
SUBJECT: [Illegible]

RE: [Illegible]

On 10/10/68, [Illegible] advised that [Illegible] had been [Illegible] in New York City on 10/10/68.

[Illegible]

[Illegible]

[Illegible]

100-442611-1000

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ. На сьогодні хімія калікс[4]резорциноларенів є галуззю макроциклічної хімії, що швидко розвивається. Основними напрямками розвитку хімії калікс[4]резорциноларенів є :

- конструювання нових макроциклічних систем з високоорганізованими внутрішньомолекулярними порожнинами;
- функціоналізування макроциклів з метою надання їм специфічних властивостей.

За останній час отримано ряд калікс[4]резорцинолареноктолів та їх більш складних похідних: кавітандів, карцерандів, гемікарцерандів, здатних утворювати комплекси субстрат-рецепторного типу з катіонами, аніонами та нейтральними молекулами, що є стійкими в твердому стані, розчинах і навіть у газовій фазі. Однак в літературі практично відсутні систематичні дослідження функціоналізування калікс[4]резорцинолареноктолів фосфорильними групами. Разом з тим різноманітні синтетичні можливості хімії органічних сполук фосфору, а також здатність фосфорильних угруповань утворювати комплекси з нейтральними молекулами та катіонами металів відкривають широкі перспективи синтезу комплексоутворювачів на основі фосфорильованих калікс[4]резорциноларенів.

Мета роботи. Розробка методів синтезу повністю та частково фосфорильованих калікс[4]резорцинолареноктолів, вивчення їх фізико-хімічних властивостей і отримання на їх основі нових комплексоутворювачів.

Наукова новизна. Розроблені загальні методи введення чотирьох та вісьми фосфорильних груп по верхньому ободу калікс[4]резорцинолареноктолів. На основі тетракисдіалкоксифосфорильних похідних калікс[4]резорцинолареноктолів проведено цілеспрямований синтез нових молекул "господарів" - водорозчинних тетрафосфорних кислот та калікстетракраунефіру. Вивчено структуру та динамічну стереохімію синтезованих сполук. Встановлено, що тетра- та октафосфати калікс[4]резорцинолареноктолів є конформаційно мобільними, при цьому для октафосфатів при кімнатній температурі спостерігається усереднена в шкалі часу ЯМР конформація *корона* цис, цис, цис (симетрія C_{4v}), а для тетрафосфатів спотворена конформація *корона* цис, цис, цис (симетрія C_{2v}). Вивчено вплив природи розчинника на швидкість процесу псевдообертання *човен - човен* для октафосфатів калікс[4]резорцинолареноктолів.

Внаслідок вивчення комплексоутворення синтезованих сполук показано, що октадіароксифосфорильні похідні калікрезорциноларенкотолів здатні утворювати сполуки вклучення з ароматичними молекулами, переносити катіони лужних металів через рідку хлороформну мембрану, а також взаємодіяти з тетрахлоридом олова в утворенням комплексів хелатного типу. Ретельно вивчене комплексоутворення тетрагідроксифосфорильних похідних калікс[4]резорциноларенкотолів у воді по відношенню до нейтральних молекул. Встановлено також, що тетракраунефір, синтезований на основі тетрафосфату калікрезорциноларенкотолу, здатний утворювати комплекси з катіонами калію, у зв'язуванні яких беруть участь, розташовані неподалік бензокраунефірних фрагментів, фосфорильні групи.

Практична цінність. Методом екстрактивної кристалізації встановлено високу селективність зв'язування октафосфатами калікрезорциноларенів нефторованих сполук в процесі розділення пар бензол-перфторбензол та толуол-перфтортолуол, що може бути використано для розділення сумішей подібних сполук. Вивчено властивості мономолекулярних шарів синтезованих сполук на межі розділу фаз повітря-вода. Показано, що ці моношари можуть переноситися на різноманітні поверхні з утворенням плівок Ленгмюра-Блоджетт. Встановлено, що плівки Ленгмюра - Блоджетт здатні зворотно взаємодіяти з різними молекулами і, таким чином, можуть бути використані як робочі тіла сенсорних приладів.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на конференціях молодих вчених ІОХ НАН України (1990, 1991, 1992 р.), на Менделєєвській молодіжній конференції з хімії (Москва, 1991 р.), на Молодіжному колоквиумі з фосфорорганичної хімії (Санкт-Петербург, 1992 р.), на 18 Міжнародному симпозіумі з макроциклічної хімії (Енсхеде, Нідерланди, 1993 р.), на 5 Міжнародному семінарі з сполук вклучення (Одеса, 1994 р.)

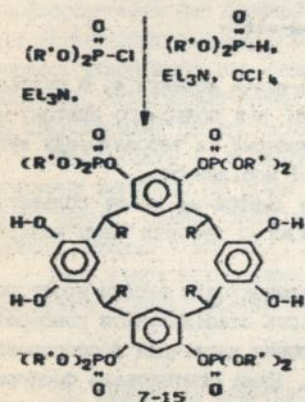
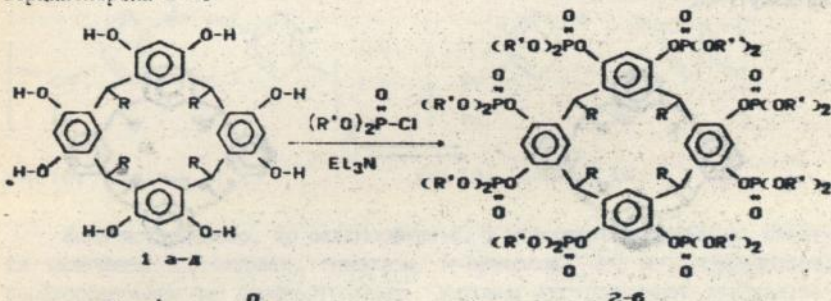
Публікації. За матеріалами дисертації надруковано 7 статей, 8 тез доповідей, 2 статті направлено до друку.

Об'єм та структура роботи. Дисертаційна робота викладена на 193 сторінках машинописного тексту й складається з вступу, п'яти розділів, висновків та переліку літератури. В першому розділі приведено огляд літератури з синтезу, будови та комплексоутворення калікс[4]резорциноларенів. Наступні чотири розділи містять розгляд та обговорення результатів експериментальних досліджень автора. Перелік літератури складає 98 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. Синтез, стереохімія та комплексоутворення
фосфорильованих калікс[4]резорциноларенів

При взаємодії сполук 1 а, в з надлишком діорганілхлорфосфатів та триетиламіну (тетрагідрофуран, 20 °С, 6 г) утворюється 4,6,10,12,16,18,22,24-октаксіс(діорганілфосфорилокси)-2,8,14,20-тетраалкілкалікс[4]резорциноларени 2-6.



R=CH₃ 1а; R=C₃H₇-n 1б; R=C₅H₁₁-n 1в
 R=C₇H₁₅-n 1г; R=C₁₅H₃₁-n 1а; R=CH₃,
 R'=C₂H₅ 2; R=CH₃, R'=C₃H₇-n 3; R=CH₃,
 C₆H₅ 4; R=CH₃, R'=C₆H₅-CH₂-p 5; R=
 C₅H₁₁-n, R'=C₆H₅ 6; R=CH₃, R'=C₂H₅ 7;
 R=CH₃, R'=C₃H₇-n 8; R=CH₃, R'=C₃H₇-i; 9;
 R=CH₃, R'=C₆H₅-i; 10; R=C₃H₇-n, C₃H₇-n 11;
 R=C₅H₁₁-n, R'=C₂H₅ 12; R=C₅H₁₁, R'=C₃H₇-i;
 13; R=C₇H₁₅-n, R'=C₃H₇-i; 14; R=C₁₅H₃₁-n,
 R'=C₃H₇-i; 15.

Нами розроблено методи синтезу частково фосфорильованих калікс[4]резорциноларенів. Так, при взаємодії вихідних октолів 1 з діалкілхлорфосфатами в присутності триетиламіну (співвідношення октоліл:хлорфосфат:триетиламін - 1:5:5), а також реакцій Аттертон-Толда (октоліл:діалкілфосфіт:триетиламін:тетрачлорид вуглець - 1:10:10:20) з виходами від 20 до 40 % синтезовано тетрафосфати 7-15. Склад та будову одержаних сполук

підтверджено даними спектроскопії ЯМР ^1H , ^{13}C та ^{31}P , а також елементним аналізом.

Повне та часткове заміщення гідроксильних протонів сполук 1 на фосфорильні угруповання перетворює конформацію *корона* цис, цис, цис на стереохімічно нестійку конформацію *човен*. Методом динамічного ЯМР ^1H проведено конформаційний аналіз молекул окта- та тетрафосфатів каліксрезорциноларенів.

Встановлено, що молекулам 4, 5 притаманні два динамічних процеси: псевдообертання *човен-човен* (мал.1) та уповільнене обертання навколо зв'язку P-O.



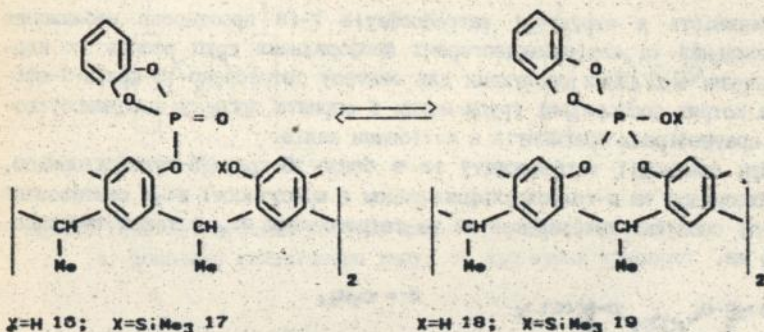
Мал.1. Псевдообертання *човен-човен*

Швидкість процесу псевдообертання *човен-човен* молекул 4, 5 суттєво залежить від природи розчинника. При переході від полярного ацетону- d_6 до неполярних дейтерохлороформу, дейтеробромоформу та тетрахлориду вуглецю спостерігається зменшення конформаційної мобільності.

Знайдена залежність обумовлена тим, що ацетон- d_6 краще сольватує полярний перехідний стан - *корону*, а тетрахлорид вуглецю менш полярну конформацію *човен*.

Наявність у структурі каліксрезорциноларенкоктолів вісьми просторово наближених гідроксильних груп дає можливість стабілізувати конформації каліксаренового скелету за рахунок утворення циклічних фосфоранових структур, що з'єднують сусідні атоми кисню. Нами синтезовано фосфорильовані каліксрезорциноларени 16, 17, що мають у структурі чотири діоксифосфоланових фрагменти, а також вивчено вплив температури та природи розчинника на рівновагу між фосфатною та фосфорановою формами. Встановлено, що у випадку перетворення $16 \rightleftharpoons 16$ додавання триетиламіну обумовлює зсув рівноваги у бік більш кислій фосфатної форми 16, а у випадку перетворення $17 \rightleftharpoons 17$ додавання піридину зсуває рівновагу у бік фос-

форану 19, що, ймовірно, обумовлено утворенням комплексів піридину з пентакоординованим атомом фосфору.



Нами встановлено, що октафосфати 4, 5 утворюють кристалічні сполуки включення з толуолом, бензолом, м-крезолом, о-, м-, п-ксилолами, перфторбензолом та перфтортолуолом. Методом екстрактивної кристалізації встановлено високу селективність зв'язування нефторованих сполук в процесі розділення пар бензол-перфторбензол, толуол-перфтортолуол, що, ймовірно, обумовлено значною роллю СН - π взаємодій в процесі утворення вищеописаних сполук включення.

Октафосфати 4, 5 здатні переносити пікрат натрію через рідку хлороформну мембрану на рівні бензо-15-краун-5, а пікрати калію та цезію дещо краще, однак селективність йонного транспорту в ряду пікратів лужних металів відсутня.

Нами також встановлено, що октафосфати 4, 5 утворюють хелатні комплекси з $SnCl_4$ складу 1:4.

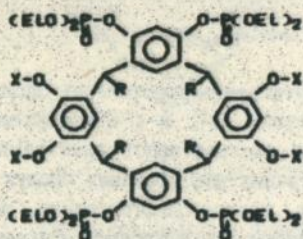
2 Синтез та властивості молекул - "господарів" на основі тетрафосфорильованих калікс[4]резорциноларенів

Тетрафосфорильовані калікс[4]резорциноларени 7-15 є перспективними вихідними сполуками для дизайну нових молекул "господарів", оскільки дозволяють проводити різноманітні хімічні модифікації як гідроксильних груп, так і реакційноздатних діалкоксифосфорильних фрагментів.

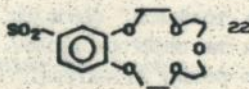
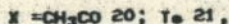
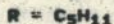
2.1. Синтез, структура та катіонорецепторні властивості тетракис(діетоксифосфорил)тетракис(4-бензо-15-краун-5-сульфоніл)-калікс[4]резорциноларену

Наявність в структурі тетрафосфатів 7-15 просторово наближених гідроксильних та катіоноакцепторних фосфорильних груп робить їх перспективними вихідними сполуками для синтезу тетрабензо-15-краун-5-ефірів, в котрих фосфорильні групи могли б сприяти процесу комплексоутворення краунефірних фрагментів з катіонами калію.

При взаємодії тетрафосфату 12 з бензо-15-краун-5-сульфохлоридом, ацетилхлоридом та *p*-толуолсульфохлоридом в присутності Et_3N синтезовано модельні сполуки: тетраацетат 20 та тетратозилаг 21, а також тетракраунофір 22.



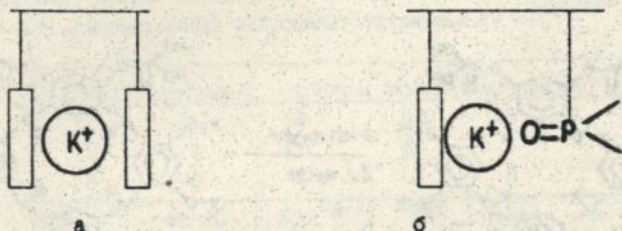
20, 21, 22



Комплексоутворення тетракраунофіру 22 по відношенню до катіонів лужних металів вивчено методами спектроскопії ПМР, а також УФ та ІЧ спектроскопії. Встановлено, що найбільш суттєві зміни в спектрах ПМР обумовлені взаємодією з катіоном калію, котрий, як свідчать КПК моделі, здатний утворювати як сандвічеві комплекси з двома сусідніми краунефірними фрагментами, так і комплекс ларіатного типу, в якому в процесі комплексоутворення бере участь фосфорильна група (Мал.2).

Дані УФ спектроскопії свідчать про те, що внаслідок взаємодії тетракраунофіру 22 з пікратом калію в ІЧ спостерігається суттєве розділення контактної йонної пари $K^+ Pic^-$, обумовлене тривимірним зв'язуванням катіону калію, внаслідок чого bathochromний зсув максимуму поглинання пікрат-аніону становить 23 нм, в той час як у випадку пікратів натрію та цезію максимум поглинання пікрат-аніону не змінює.

ПОЛОЖЕННЯ.



Мал.2. Типи зв'язування катіону калію тетракраунефіром 22.
а) комплекс сендвічного типу; б) ларіатний комплекс.

Взаємодія фосфорильної групи з катіоном калію впливає на положення смуги $\nu(\text{P}=\text{O})$ в ІЧ спектрі комплексу тетракраунефіру 22 з КІ. Якщо у вільному ліганді 22 смуга зв'язку $\text{P}=\text{O}$ знаходиться при 1270 см^{-1} , то при переході до комплексу з КІ вона зсувається на 5 см^{-1} в сторону низьких частот, що пов'язано з послабленням зв'язку $\text{P}=\text{O}$, обумовленим утворенням донорно-акцепторного зв'язку $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{K}^+$.

Варто зазначити, що у випадку тетрафосфату 12 комплекс з КІ не утворюється, а смуга зв'язку $\text{P}=\text{O}$ в ІЧ спектрах не відчуває змін.

2.2. Синтез та комплексоутворення водорозчинних калікс[4]резорциноларенів

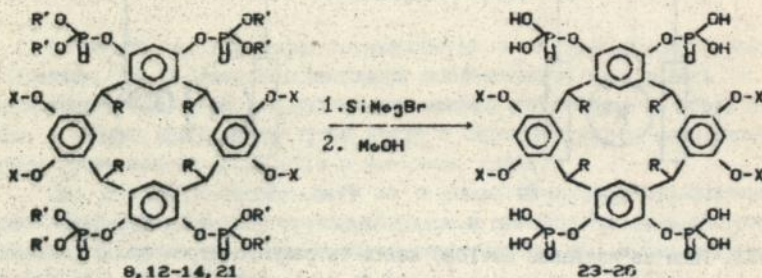
Важливим напрямком хімії каліксрезорциноларенів є вивчення комплексоутворення типу "гість-господар" у водних середовищах.

На сьогодні відомі водорозчинні молекули "господарі", синтезовані на основі калікс[п]аренів та калікс[4]резорциноларенів, котрі здатні утворювати у воді стійкі комплекси субстрат-рецепторного типу з вуглеводами, глікозидами, нуклеозидами та ін.

Водорозчинні тетрафосфорні кислоти 23-26 одержані взаємодією тетрафосфатів 8, 12-14, 20 з триметилбромсиланом з наступною обробкою інтермедіатів метанолом.

Сполуки 23 - 26 являють собою безбарвні кристалічні речовини, що

добре розчиняються у воді, метанолі, ДМСО. Склад та будову синтезованих тетракислот підтверджено спектроскопією ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , а також елементним аналізом.



$R = \text{CH}_3$, $R' = \text{H-Pr}$, $X = \text{H}$ 8; $R = \text{C}_5\text{H}_{11}$, $R' = \text{Et}$, $X = \text{H}$ 12; $R = \text{C}_5\text{H}_{11}$, $R' = \text{i-Pr}$, $X = \text{H}$, 13; $R = \text{C}_7\text{H}_{15}$, $R' = \text{i-Pr}$, $X = \text{H}$ 14; $R = \text{C}_5\text{H}_{11}$, $R' = \text{Et}$, $X = \text{Te}$ 21; $R = \text{CH}_3$, $X = \text{H}$ 23; $R = \text{C}_5\text{H}_{11}$, $X = \text{H}$ 24; $R = \text{C}_7\text{H}_{15}$, $X = \text{H}$ 25; $R = \text{C}_5\text{H}_{11}$, $X = \text{Te}$ 26

Методом потенціометричного титрування встановлено, що сполуки 23-26 є кислотами середньої сили ($\text{p}K_{\text{a}1} = 3$), а кондуктометричні дослідження водного розчину сполуки 24 свідчать про дисоціацію з утворенням чотирьох протонів.

Методами ЯМР вивчено взаємодію тетрафосфорної кислоти 24 з хіральними амінами (α -1-фенілетиламіном та (1R,2S) ефедрином) в метанолі- d_4 . Показано, що при співвідношеннях кислота:амін, що становлять 1:2 та 1:4, спостерігається подвоєння сигналів ЯМР ^1H , ^{13}C та ^{31}P , обумовлене наявністю в структурі тетракислот 23-26 хіральних атомів вуглецю метинових зв'язок (конфігурація RSRS- мезоформа). Завдяки сильній кислотно-основній взаємодії між аміном та тетракислотою 24, а також внаслідок сильної сольватації метанолом- d_4 молекул "гостей", вищезгадані комплекси мають екзо- характер.

При переході від метанолу до води спостерігається утворення ендокмплексів тетракислоти 24 з нейтральними органічними молекулами.

В табл.1 наведено значення індукованих комплексоутворенням змін хімічних сигналів ЯМР ^1H тетракислоти 24. Варто зазначити три типи змін положення сигналів ЯМР ^1H в залежності від природи "гостя".

Таблиця 1

Індуковані комплексоутворенням зміни хімісубів $\Delta\delta$ (Гц)
протонів нижнього ободу макроциклу тетракислоти 24^{а,б,в}

група	п-ксилол	м-ксилол	о-ксилол	толуол ^Г	мезитилен	анізол
CH ₃	12	12	14	14	8	14
CH ₂	10	7	11	11	5	15
CH	-8	-8	-8	-8	-8	-2
група	Phe	Ph-OH	Phe ^д	Phe ^е	Val	α -нафтол
CH ₃	17	7	5	2	0	6
CH ₂	23	12	5	2	1	19
CH	5	4	-21	-8	-20	6

Примітка: а) розчини в D₂O; б) додатні є сильнопольові зсуви;
в) співвідношення "гість:господар" 1:1; г) співвідношення
"гість:господар" 1:2; д) розчини в DMSO-d₆; е) розчини в CD₃OD.

а) Комплексоутворення з неполярними гідрофобними молекулами, такими як бензол, толуол, ксилоли, мезитилен в D₂O, обумовлює приблизно однакові зсуви сигналів протонів метильних та метиленових груп пентильних радикалів, та метинових протонів зв'язок.

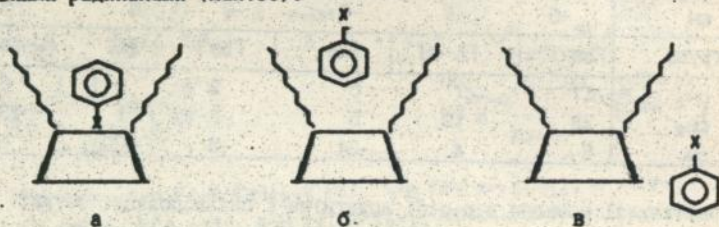
б) Комплексоутворення в D₂O з молекулами, що мають гідрофільні та гідрофобні фрагменти (анізол, фенол, β -феніл- α -l-аланін (Phe)), супроводжується суттєвими змінами положення сигналів протонів пентильних радикалів, в той час як хімісуб сигналу метинових протонів зв'язок практично не змінюється.

в) Взаємодія з β -феніл- α -l-аланіном в метанолі-d₄ та DMSO-d₆ в найбільшій мірі впливає на оточення протонів атомів вуглецю зв'язок і значно менше на оточення протонів пентильних радикалів.

Вищеописані типи змін хімісубів обумовлені впливом гідрофільно-ліпофільного балансу молекули "гостя" на ймовірність зв'язування та характер орієнтації в порожнині сформованій передорганізованими пентильними радикалами "господаря". У випадку змін по типу а) гідрофобні молекули "гості", що прагнуть максимально зменшити поверхню контакту з молекулами води, розташовані в середній частині нижньої порожнини моле-

кули кислоти 24, внаслідок чого хімізсуви усіх протонів нижнього ободу макроциклу зазнають приблизно однакових змін (мал. 3а).

У випадку змін по типу б додатковим фактором, що обумовлює орієнтацію молекули "гостя" в нижній порожнині молекули "господаря" є взаємодія гідрофільного фрагменту "гостя" з молекулами води. Аналіз КПК моделі кислоти 24 свідчить, що така взаємодія буде максимальною за умови розташування молекули "гостя" в нижній частині порожнини, сформованої пентильними радикалами (мал.3б).



Мал.3. Типи взаємодії тетракислоти 24 з молекулами "гостями".

І нарешті, для змін по типу в не є характерним включення "гостя" в нижню порожнину "господаря". Взаємодія відбувається по верхньому ободу макроциклу, а гідрофобний феніл, сольватований менш полярним ніж вода розчинником, не "сольватується" передорганізованими пентильними радикалами (мал.3 в).

Обчислено константи комплексоутворення тетракислоти 24 з фенолом та *p*-феніл- α -l-аланіном в D_2O , що становлять відповідно 1.5 та $70 M^{-1}$. Різке збільшення константи зв'язування при переході від фенолу до фенілаланіну обумовлене, ймовірно, участь кислотно-основних взаємодій в процесі зв'язування фенілаланіну тетракислотов 24.

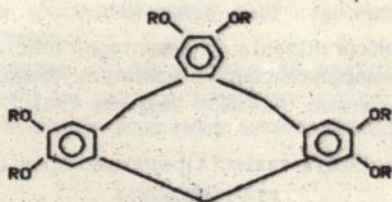
3. Дизайн молекул "господарів" циклофанового типу

3.1. Фосфорильовані циклотрикатехілені

Нами розроблено метод синтезу фосфорильованих циклотрикатехіленів, котрі є конформаційно стійкими аналогами октафосфорильованих калікс[4]-рєзорциноларєнів.

При взаємодії циклотрикатехілену 27 з діалкілхлорфосфатами синте-

зовані гекоафосфати 28-30.



27-30

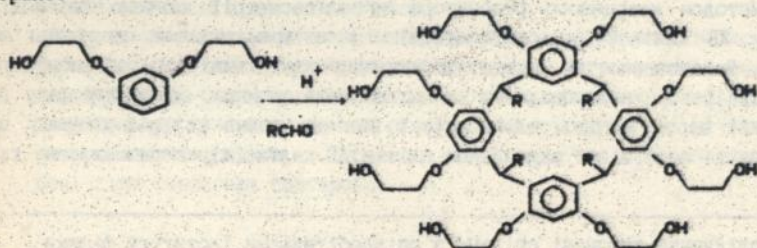
R=H 27; R=PCO₂OEL)₂ 28; R=PCO₂OPr-n)₂ 29; R=PCO₂OPr-i)₂ 30

Методами ЯМР та молекулярної механіки встановлено, що сполуки 28-30 мають достатньо глибокі, стереохімічно стійкі внутрішньомолекулярні порожнини.

3.2. 4,6,10,12,16,18,22,24-Октакис(β-оксиетокси)-2,8,14,20-тетраарилкалік[4]резорциноларени

Нами розроблено одностадійний метод синтезу повністю замішених тетраарилкалік[4]резорциноларенів. При взаємодії ді(β-оксиетокси)резорцину з бензальдегідом або п-бромбензальдегідом в умовах кислотно-каталітичної конденсації (співвідношення етанол: вода: HCl-2:2:1) з виходами 5 та 7 % відповідно утворюються тетраарилкалік[4]резорциноларени 31, 32.

Методами одно- та двовимірного ЯМР встановлено, що сполуки 31, 32 є конформаційно стійкими і існують в конформації крісло цис, транс, транс.



31-32

R = C₆H₅ 31; R = p-Br-C₆H₄ 32

4 Самоорганізація та рецепторні властивості калікс[4]резорциноларенів в мономолекулярних шарах та плівках Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) *

4.1. Самоорганізація калікс[4]резорциноларенів в мономолекулярних шарах

Калікс[4]резорцинолареноктоли 1 в-д, що містять довгі аліфатичні радикали біля атомів вуглецю зв'язок, а також їх тетрафосфати здатні утворювати стійкі мономолекулярні плівки на межі розділу фаз повітря-вода.

Мономолекулярні плівки каліксрезорцинолареноктолів характеризуються високими тисками колапсу (50 мН/м) та рівномірно зростаючими в ряду 1в, 1г, 1д площами на молекулу. Методом вимірювання поверхневого потенціалу встановлено, що алкільні радикали сполук 1 в-д в моншарах орієнтовані до нормалі поверхні води під кутами 60° , 53° та 30° відповідно.

При переході до тетрафосфатів калікс[4]резорциноларенів відбувається зменшення тиску колапсу (30 мН/м) та збільшення поверхні на молекулу, обумовлене великими розмірами каліксаренового фрагменту, функціоналізованого діалкоксифосфорильними угрупованнями.

4.2. Рецепторні властивості калікс[4]резорциноларенів в плівках Ленгмюра-Блоджетт

Методом кварцевого резонатора та еліпсометрії вивчено взаємодію плівок ЛБ калікс[4]резорциноларена 1 г з ароматичними сполуками та водою. Встановлено, що ароматичні сполуки сорбуються усім об'ємом шару калікс[4]резорциноларена, в той час як вода утворює сорбційну фазу на поверхні шару. Методом еліпсометрії вивчено вплив сорбції бензолу на товщину та коефіцієнт заломлення плівки ЛБ калікс[4]резорциноларену 1г.

* Дослідження виконані спільно з співробітниками Інституту фізики напівпровідників НАН України: канд.фіз.-мат.наук Набоком О.В., канд.фіз.-мат.наук Казанцевов З.І., канд.фіз.-мат.наук Лавриком М.О.

Встановлено, що сорбція бензолу викликає невелике збільшення товщини шару ($\Delta h = 1.5 \text{ \AA}$ на мономолекулярний шар) порівняно з геометричними розмірами молекули "гостя".

Сорбція ароматичних сполук плівок ЛБ калікс[4]резорциноларену, ймовірно, відбувається за рахунок включення молекул "гостей" в порожнини, сформовані алкільними радикалами атомів вуглецю зв'язок.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено методи повного та часткового фосфорильовання калікс[4]-резорцинолареноктолів по верхньому ободу мікроцикла. Детально вивчено будову, молекулярну динаміку та фактори, що впливають на конформаційну стабільність фосфорильованих каліксрезорциноларенів.
2. Вивчено комплексоутворення синтезованих сполук по відношенню до нейтральних молекул та катіонів лужних металів. Встановлено, що октафосфати каліксрезорциноларенів переносять катіони лужних металів через рідку хлороформну мембрану, а також утворюють кристалічні сполуки включення з похідними бензолу.
3. На основі тетрафосфорильованих калікс[4]резорциноларенів синтезовані нові молекули "господарі" - калікстетракраунефір та водорозчинні тетрафосфорні кислоти. Методом ЯМР вивчено структуру та молекулярну динаміку синтезованих сполук.
4. Показано, що калікстетракраунефір селективно взаємодіє з катіонами калію. Вивчено комплексоутворення дигідроксифосфорильних похідних каліксрезорциноларенів у воді по відношенню до нейтральних органічних молекул. Встановлено, що молекули "гості" включаються переважно в порожнину, сформовану чотирма передорганізованими алкільними радикалами атомів вуглецю зв'язок.
5. Вивчено самоорганізацію калікс[4]резорцинолареноктолів та їх фосфорильних похідних в мономолекулярних шарах. Методами еліпсометрії та кварцового резонатора встановлено, що плівки Ленгмюра-Блоджетт каліксрезорциноларенів здатні сорбувати в усьому об'ємі різноманітні ароматичні сполуки, що дозволяє розглядати їх як потенційні робочі тіла сенсорних пристроїв.

ПЕРЕЛІК ПУБЛІКАЦІЙ

- 1 Шиванюк А.Н., Рудкевич Д.М. Фосфорилированние октагидроксициклофаны- новый тип молекул "хозяев".// Тез. докл. XXVI конференции молодых ученых и специалистов Института органической химии АН Украины.- Киев, 1990.- С. 33.
- 2 Шиванюк А.Н., Рудкевич Д.М. Тетра- и октафосфорильные производные 3,5,10,12,17,19,24,26-октагидрокси-1,8,15,22-тетраметил[1₄]метациклофана.// Тез. докл. XXVI конференции молодых ученых и специалистов Института органической химии АН Украины.- Киев, 1991.- С. 5.
- 3 Шиванюк А.Н., Рудкевич Д.М. Тетра- и октафосфорилированные циклофаны.// Тез. докл. III конференция молодых ученых и специалистов Института физико-органической химии и углекими АН Украины-Донецк, 1991.- С. 169.
- 4 Rudkevich D.M., Shivanyuk A.N., Gladun N.R. Functionalized resorcinol-based cyclophanes.// VIII conference of young scientists on organic and bioorganic chemistry. Abstracts.-Riga.- 1991. P.83.
5. Markovsky L.N., Kalchenko V.I., Rudkevich D.M., Shivanyuk A.N. Phosphorylated resorcinol-based cyclophanes // Workshop on calixarenes and related compounds. Abstracts. Mainz: Johannes Gutenberg-Universitat.-1991. Poster 34-I.
- 6 Phosphorylated resorcinol-based cyclophanes/ Markovsky L.N., Kalchenko V.I., Rudkevich D.M., Shivanyuk A.N.// Mendeleev Commun.-1992.- N 3. -P. 106-108.
- 7 Markovsky L.N., Kalchenko V.I., Rudkevich D.M., Shivanyuk A.N. Phosphorus-containing macrocyclic "host" molecules: synthesis, structure, properties.// XII international conference of phosphorus chemistry. -Toulouse, 1992., France. Abstracts of lectures.- P. 5.
- 8 Markovsky L.N., Kalchenko V.I., Rudkevich D.M., Shivanyuk A.N. Lipkowsky Y. Phosphorus-containing Macrocyclic "Host" Molecules.// 7th International Symposium on Molecular Recognition and Inclusion.-Kyoto,- 1992. Abstracts of posters.- P. 126.
- 9 Markovsky L.N., Kalchenko V.I., Rudkevich D.M., Shivanyuk A.N. Phosphorus-containing Macrocyclic "Host"- Molecules// Phosphorus Sulfur and Related Elem. 1993.- V.75.- P. 59-62.
- 10 Кальченко В.И., Рудкевич Д.М., Шиванюк А.Н., Пироженко В.В., Цимбал И.Ф., Марковский Л.Н. Фосфорилированные октагидрокси[1₄]-

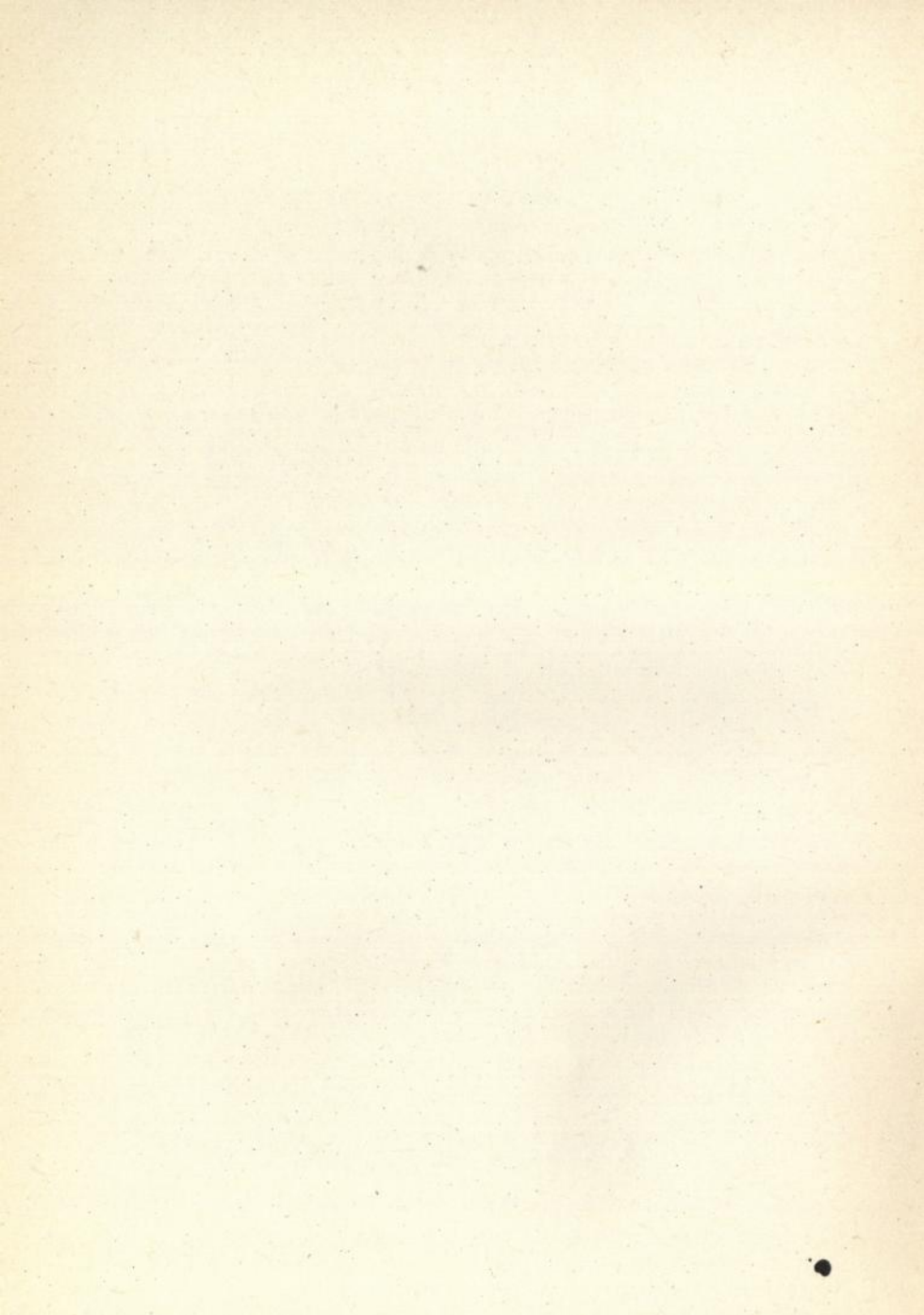
метациклофаны. // ЖОХ.-1994.- Т 64.

- 11 Циклотрикатехилены, функционализированные фосфорильными и сульфониальными группировками. Марковский Л.Н., Рудкевич Д.М., Кальченко В.И., Шиванюк А.Н., Пироженко В.В., Гладун Н.Р. // ЖОХ. -1992.- Т. 62. - С. 2434-2438.
- 12 Nabok N.V., Lavrik N.V., Kazantseva Z.I., Nesterenko B.A., Markovsky L.N., Kalchenko V.I., Shivanyuk A.N. Complexing properties of calixresorcinolarene LB films. // Thin Sol. Films. In press.
- 13 Nabok N.V., Lavrik N.V., Kazantseva Z.I., Zagorovskaia I.D., Nesterenko B.A., Markovsky L.N., Kalchenko V.I., Shivanyuk A.N. Molecular recognition in calixarene Langmuir Blodgett films. // International Journal of electronics. in press.
14. Markovsky L.N., Kalchenko V.I., Shivanyuk A.N., Rudkevich D.M., Atamas L.I., Visotsky M.A. Synthesis, structure and properties of phosphorylated cyclophanes. //IX International Symposium on phosphorus chemistry. Book of abstracts. St. Peterburg. 1993. -P. 7.
- 15 Шиванюк А.Н., Рудкевич Д.М., Тимошенко В.М., Роженко А.Б., О.Н. Тимофеев. 3,5,10,12,17,19,24,26-октакис(β -гидроксипропил)-1,8,15,22-тетраарил[1₄]метациклофаны // ЖОХ.-1994.- Т.64
- 16 Кальченко В.И., Шиванюк А.Н., Пироженко В.В., Марковский Л.Н. Водорастворимые тетрааксидигидроксифосфорилосикаликс[4]резорциноларены // ЖОХ.-1994.-Т. 64
- 17 Шиванюк А.Н., Кальченко В.И., Пироженко В.В., Марковский Л.Н. Тетрааксидиэтоксифосфорил)тетрааксид(бензо-15-краун-5-сульфонил)-каликс[4]резорциноларен // ЖОХ. -1994.-Т. 64.

Шиванюк

Полішено к печати 14.01.94 Зак. 1423 тираж 100
размножено ГЦ Минстата України ООП

ЛНБ ім. В. Стефанива
АН України



M58630

AB 30.619