

Введение Нория 1 - это недавно описанный новый трехмерный дициклический олигомер, получение которого основано на конденсации резорцинола с 1,5-пентадиалем в условиях кислотного катализа [1]. Его молекула имеет шесть полостей по бокам и одну большую гидрофобную полость в центре, напоминая по форме водяное мельничное колесо, за что и получила свое тривиальное название (с латинского «*norĭa*» означает водяное мельничное колесо) [1]. Соединение обладает ограниченной растворимостью и растворяется только в таких сильнополярных растворителях, как диметилсульфоксид, N-метилпирролидон, водно-щелочной раствор ($\text{pH} > 8$). Наличие в структуре нория 24 фенольных групп предоставляет возможность для ковалентной модификации олигомера, что позволяет использовать его в качестве платформы для синтеза новых супрамолекулярных макроциклов и полимерных материалов. Рецепторные свойства производного нория с этоксикарбонилметокси-группами были продемонстрированы в эксперименте по экстракции катионов металлов (Rb^+ и Cs^+) из водного раствора в раствор хлористого метилена [1]. Также сообщается об использовании производного нория с метакрильными группами в темплатном синтезе 24-мерного олигомера метакриловой кислоты путем полимеризации метакрильных групп нория и последующего гидролиза [2]. Нория и его производные с трет-бутоксикарбонильными и метакрильными группами были опробованы в качестве пористых материалов для сорбции газов [3]. При сорбции углекислого газа, водорода и азота наилучшие результаты достигались для CO_2 [3]. Производное нория с трет-бутильными сложноэфирными группами проявляет хорошую термическую стабильность, растворимость в органических растворителях и хорошую пленкообразующую способность [4]. Была изучена возможность его применения в качестве нового противолучевого защитного материала (electron-beam resist materials) [4, 5]. Исследовано поведение производных олигомера 1 в реакциях фото-кросс-сочетания, показавшее потенциальную возможность их использования в качестве фотофункциональных материалов, способных к отверждению под действием УФ-излучения [6]. Нам представляется перспективным расширение круга производных нория, в том числе функционализация молекулы группами, придающими им растворимость в воде. С этой целью были предприняты синтезы новых производных нория, содержащих (рис.1) аминоксидные 4, метилсульфонатные 5 и пентилсульфонатные 6 группы. При получении Рис. 1 - Нория и его производные промежуточного соединения с этоксикарбонилметокси-группами 3, которое было описано ранее [1], нами впервые были получены и исследованы методом РСТА его кристаллы. Также были синтезированы полимерные структуры 7 и 8 на основе нория в реакциях с эпихлоргидрином, и получен полимер 9 реакцией конденсации 1,5-пентадиала и резорцинол-бис-(2-гидроксиэтилового)эфира в условиях кислотного катализа. Проведен термогравиметрический анализ полученных олигомеров и полимеров. Исходные олигомерные соединения 1 и 2

синтезированы по методике, описанной в литературе [1, 3]. Незамещенные по ОН-группам соединения 1 и 2 обладают ограниченной растворимостью и растворяются только в таких сильнополярных растворителях как N-метилпирролидон и диметилсульфоксид, в водно-щелочном растворе ($\text{pH} > 8$). Для увеличения растворимости проведена функционализация молекулы 1 по ОН-группам, а также в бензольное кольцо в орто-положение по отношению к ОН-группам. Для введения в молекулу амидных групп как промежуточное соединение был синтезирован описанный ранее в литературе олигомер 3 со сложно-эфирными группами [1]. Медленным испарением раствора 3 в диметилсульфоксиде были выращены кристаллы, рентгеноструктурный анализ которых подтверждает строение олигомера, представленное на рис.1. Согласно данным рентгеноструктурного анализа соединение кристаллизуется с диметилсульфоксидом в стехиометрическом соотношении 1:4. Геометрия соединения включения показана на рис. 2. Первоначально соединение было расшифровано в центросимметричной пространственной группе P-1, молекула соединения 3 располагается в центре симметрии триклинной ячейки, так что независимой является только половина молекулы. Длины связей и валентные углы в молекуле соединения в пределах экспериментальных погрешностей близки к соответствующим стандартным значениям. Ввиду стерической загруженности и своеобразной геометрии молекулы в кристалле не реализуются благоприятные условия для π -электронных контактов ароматических фрагментов молекул. Супрамолекулярная структура в кристалле формируется главным образом за счет реализации слабых водородных связей C-H...O типа, приводя к образованию трехмерной супрамолекулярной структуры. Следует отметить, что имеющаяся у молекулы внутренняя полость обладает достаточно большими размерами и по оценкам составляет около 300 Å³, а линейные размеры – около 9 Å (что соизмеримо с размерами молекулы фуллерена); диаметр самой молекулы оказывается близок к 30 Å. При этом две сольватные молекулы ДМСО располагаются в кристалле таким образом, что одна из них занимает основную молекулярную полость (рис.2, б), а вторая молекула оказывается в одной из боковых псевдополостей, образованных тремя ароматическими фрагментами молекулы. Следует отметить, что наличие разупорядоченности сольватных молекул, а также достаточно большие значения температурных анизотропных параметров неводородных атомов сложно-эфирных фрагментов могут быть связаны не только и не столько с температурными колебаниями атомов концевых групп. Можно предположить, что симметрия молекулы может быть несколько завышена. Пробная расшифровка структуры в нецентросимметричной пространственной группе P1 (в которой независимой оказывается молекула целиком) также дает основания на подобные предположения. Мы надеемся, что низкотемпературные эксперименты позволят выяснить это и более подробно описать как молекулярную, так и супрамолекулярную структуру соединения в

следующей публикации. а б Рис. 2 - Две проекции молекулы 3 в кристалле. (а) Для наглядности сложно-эфирные группы, атомы водорода и сольватные молекулы ДМСО не показаны; (б) Молекула показана в шаро-стержневом представлении, разупорядоченная молекула ДМСО – в Ван-дер-Ваальсовых радиусах, атомы водорода не показаны. Аминоамидное производное 4 получено реакцией аминирования соединения 3 в избытке N,N-диметилендиамин. Благодаря концевым диметиламинным группам полученное соединение 4 хорошо растворяется и в воде, и в хлороформе, кроме того оно растворяется в ацетонитриле и диметилсульфоксиде. Реакцией соединения 1 с формальдегидом и сульфитом натрия получено производное 5, несущее метилсульфонатные группы в орто-положении к ОН-группам. Синтез производного 6 с сульфатопропиленовыми группами был осуществлен обработкой соединения 1 пропансульфоном в щелочном растворе. Соединения 5 и 6, благодаря заряженным группам, хорошо растворимы в воде. Олигомеры 4 и 6 были получены функционализацией ОН-групп соединения 1. Мы предположили, что взяв в реакцию резорцин, модифицированный по ОН-группам, можно сразу получить функционализированный нория. Для этого был предпринят синтез по методике, аналогичной приведенной в [1], из глутарового альдегида и резорцинол-бис-(2-гидроксиэтилового) эфира. Был выделен мелкокристаллический продукт 7, растворимый в метаноле и диметилсульфоксиде. Масс-спектр выделенного продукта показал широкий пик с максимумом при 4500 вместо ожидаемого узкого пика при 2763, что свидетельствует, во-первых, что продукт реакции не является молекулой, подобной нория, во-вторых, продукт, вероятно, содержит большое количество ассоциированных связей (межмолекулярных или внутримолекулярных). Для получения информации о структуре выделенный продукт был подвергнут О-ацилированию уксусным ангидридом. Масс-спектр полученного после этой процедуры мелкокристаллического продукта, который хорошо растворяется в хлороформе, содержит несколько молекулярных пиков: 1231,8; 1861; 2142,1; 2490,4; 2771,7; 3402; 4020; 4662. Ранее в литературе отмечалось, что в реакции конденсации резорцинола с 1,4-бутандиалем получается не продукт типа нория, а полимеры линейного типа, содержащие каликсареновые фрагменты [7]. Строение продуктов доказывалось методами масс- и ЯМР-спектроскопии. Мы предположили, что реакция эфира резорцинола с 1,5-пентандиалем также привела к получению не циклического олигомера, а протяженных полимеров. Обсчет данных масс-спектров продуктов реакции ацилирования с учетом ацетатных групп показал, что в реакции получена смесь линейных и полуциклических полимеров. Так, молекулярному пику 1231,8 соответствует проацилированный продукт конденсации одной молекулы диальдегида с четырьмя молекулами резорцинола (с ионом калия). Пик 1861 – продукт конденсации двух молекул диальдегида и шести молекул резорцинола (с ионом

калия), 2142,1 – двух молекул диальдегида и семи молекул резорцинола, 2490,4 и 2771,7 – трех молекул диальдегида и восьми молекул резорцинола (с ионом калия, молекула полуциклическая и линейная, соответственно), 3402 – четырех молекул диальдегида и одиннадцати молекул резорцинола (с ионом калия), 4020 – пяти молекул диальдегида и тринадцати молекул резорцинола (с ионом калия, в молекуле присутствует каликсареновый мотив), 4662 – шести молекул диальдегида и пятнадцати молекул резорцинола (с ионом калия, в молекуле присутствует два каликсареновых мотива, полуциклическая молекула). Таким образом, реакция глутарового альдегида с резорцинол-бис-(2-гидроксиэтиловым)эфиром в условиях кислотного катализа приводит к образованию смеси продуктов конденсации линейного и полуциклического строения. Молекула нориа с 24 ОН-группами предоставляет возможность для синтеза разветвленных и гиперразветвленных полимеров. Известно, что нелинейные полимеры с гиперразветвленной, привитой, циклической молекулярной структурой, часто демонстрируют высокую термическую стабильность и хорошую растворимость. Для получения нелинейных полимеров нами была проведена реакция сшивания молекул нориа эпихлоргидрином в щелочных условиях. Ранее подобные реакции были проведены с b-циклодекстринами (b-ЦД) [8]. Реакция заключается в присоединении молекул эпихлоргидрина к гидроксо-группам b-ЦД с образованием эфира, несущего концевое эпоксидное кольцо; в следующих стадиях возможно взаимодействие со второй молекулой b-ЦД, либо гидролиз эпоксидного кольца. Мы провели реакции с применением 1 и 36 молей эпихлоргидрина по отношению к соединению 1. В обоих случаях после нейтрализации реакционной смеси были выделены мелкокристаллические продукты. В случае 1 моля эпихлоргидрина продукт реакции 8 растворим в щелочном растворе и в растворе ДМСО. Масс-спектр соединения содержит широкий пик с максимумом при 4700. Так же, как и в случае соединения 7, продукт реакции, вероятно, содержит большое число ассоциированных межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей, чему может способствовать введение глицерильных фрагментов. В случае 36 молей эпихлоргидрина продукт 9 практически нерастворим. Было проведено ацилирование продуктов 8 и 9. Масс-спектр выделенного продукта ацилирования 8 показал молекулярный пик 2754, который соответствует молекулярной массе производного соединения 1 с 24-мя ацетатными группами (с одним ионом калия). Таким образом, в случае соединения 8 ацилирование привело к разрушению мостиков между молекулами нориа. Ацилирование продукта 9 не улучшило его растворимость, и получить масс-спектр полученного соединения не удалось. Для определения качественных и количественных превращений синтезированных олигомеров и полимеров были проанализированы данные ТГ и ДТА их образцов в интервале температур от 25-550°C на воздухе. Полученные данные приведены в таблице 1. При нагреве

образцов, начиная с 50-70 °С, происходит постепенная потеря массы. Наблюдаются 2 стадии деструкции. Первая, в интервале 50-300 °С, является результатом удаления влаги и летучих примесей. При дальнейшем повышении температуры, от 300-350 °С, наступает вторая стадия деструкции, которая протекает с большей скоростью и является следствием интенсификации термической и возможной в атмосфере воздуха термоокислительной деструкции полимеров, что приводит к возрастанию потери массы у испытуемых соединений, и 100%-ая её утрата зафиксирована в интервале 550-650°С. Таблица 1 - Температурные характеристики полимеров

Образец	T5, °С	T10, °С	T50, °С
1	75	110	510
2	83	220	500
3	118	225	450
4	296	340	400
5	68	100	465
6	90	220	650
7	250	325	400
8	85	125	560
9	67	85	407
10	120	220	600

Примечание: T5, T10, T50 – соответственно температуры 5, 10 и 50 %-ной потери массы образцами. Таким образом, нами синтезированы водорастворимые производные новых олигомеров нориа с аминоксидными, метилсульфонатными и пентилсульфонатными заместителями. Необычное циклическое строение молекулы подтверждено РСТА производного со сложно-эфирными группами. Показано, что при синтезе нориа из резорцинола с функционализированными ОН-группами образуется не циклический продукт, а смесь линейных и полуциклических продуктов конденсации. Продемонстрировано получение полимеров из нориа и эпихлоргидрина в качестве сшивающего агента. Термогравиметрический анализ полученных олигомеров и полимеров показал, что исследованные соединения являются устойчивыми к термической деструкции в интервале температур от 85 до 340° С (потери массы не превышают 10%), затем деструктивные процессы протекают с большими скоростями до 50 и 100 %-ной потери массы. В дальнейшем предполагается изучение рецепторных свойств полученных водорастворимых производных, а также использование синтезированных водонерастворимых полимеров в процессах твердо-жидкостной экстракции. Экспериментальная часть Спектры ЯМР 1H записаны на спектрометре Bruker AVANCE-400 с рабочей частотой 400 МГц. ИК-спектры снимали на спектрометре Vector-22 (Bruker) в диапазоне 4000-400 см-1 в вазелиновом масле. Масс-спектры были зарегистрированы на ULTRAFLEX III фирмы Bruker. Лазер Nd:YAG, $\lambda = 355$ нм, фиксировались положительно заряженные ионы, использовалась металлическая мишень, в качестве матрицы использовалась дигидробензойная кислота. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов производного 3 проведен в отделении рентгеноструктурных исследований Центра коллективного пользования ЦКП САЦ на базе лаборатории дифракционных методов исследований ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН. Эксперимент выполнен на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker Smart Apex II CCD (MoK α , графитовый монохроматор, $\lambda = 0.71073$ Å, 293 K). Кристаллы соединения 3, (C₁₉H₂₄O₇)*4(C₂H₆OS), триклинные, параметры ячейки при 296 K: a = 16,056(4)Å, b = 19,910(4)Å, c=20,785(5)Å, $\alpha = 113,419(4)^\circ$, $\beta = 96,289(4)^\circ$, $\gamma =$

112,866(4)°, V=5337(2) Å³, Z=1, пространственная группа P-1. Структура была расшифрована с использованием программы SHELXS [9] и уточнена методом наименьших квадратов с использованием программы SHELXL [10]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Координаты атомов водорода рассчитаны на основе стереохимических критериев и уточнены по соответствующим моделям «наездника». Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены с использованием пакета программ APEX2 [11]. Все расчеты произведены с использованием пакета программ WinGX [12]. Программа Mercury [13] использовалась для выполнения рисунков. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ соединений проведён на дериватографе PerkinElmer STA 6000 со скоростью подъёма температуры 5 град. мин⁻¹, масса навески 0,9 г. Олигомеры 1 и 2 были синтезированы согласно методике [1]. Синтез сложно-эфирного олигомера 3 сначала проводили согласно методике, описанной в [1], взяв олигомер 1 (1,71 г, 0,001 моль). Масс-спектр MALDI-TOF, m/z: найдено 2761,3; вычислено для производного с 12 эфирными группами 2761,9 [M + Na⁺]. Полученное вещество (1,45 г) растворили в безводном ацетонитриле (40 мл), добавили безводный карбонат калия (1,24 г, 0,009 моль) и этилбромацетат (1,5 г, 0,009 моль). Нагревали при перемешивании (t_{бани} = 90 °C) 25 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ (элюент гексан/ацетон 2/3), R_f (3) 0,42. Раствор отфильтровали от неорганического осадка, упарили при пониженном давлении. Получили 2,06 г (54,6 %) 3 в виде порошка светло-желтого цвета. Спектр ¹H ЯМР (DMSO-d₆) δ, м.д.: 7,94-6,05 м (ArH, 24 H), 4,83-4,03 м (CH, OCH₂CH₃, OCH₂C(O), 108 H), 1,88-0,88 м (-CH₂-CH₂-CH₂-, OCH₂CH₃, 108 H). Масс-спектр MALDI-TOF, m/z [M + Na⁺]: вычислено 3794,97, найдено 3797,99. ИК спектр (вазелиновое масло) ν, см⁻¹: 1680 (νC=C Ar), 1730 (νCO эфир). Синтез амидоаминного соединения 4. Олигомер 3 (1,97 г, 0,00115 моль) в избытке N,N-диметилендиамин (15 мл) перемешивали при нагревании (t_{бани} = 80°C) 29 ч. Полученный осадок отфильтровали, промыли диоксаном (50 мл), высушили при пониженном давлении. Получили 2,5 г (45 %) 4 в виде порошка светло-кремового цвета. Вещество не плавится до 300 °C. Найдено, %: C, 61,00, H 7,93, N 13,69. C₂₄₆H₃₈₄N₄₈O₄₈. Вычислено, %: C, 61,79, H 8,09, N 14,06. Масс-спектр MALDI-TOF, m/z [+]: вычислено 4781,97, найдено 4788,06. ИК спектр (M вазелиновое масло) ν, см⁻¹: 3390 (νN-H), 1693 (νАмид I). Синтез метилсульфонатного соединения 5 осуществляли аналогично [14]. Продукт очищали диализом. Получили 3,06 г (96 %) 5 в виде порошка красного цвета. Не плавится до 300 °C. Найдено, %: C, 42,03, H 2,95, Na 17,09, S 12,00. C₁₁₄H₉₆Na₂₄S₁₂O₄₈. Вычислено, %: C, 43,02, H 3,42, Na 17,34. Спектр ¹H ЯМР (D₂O) δ, м.д.: 7,46-7,21 м (ArH, 12 H), 4,51-3,99 м (CH, CH₂, 36 H), 2,97-1,14 м (-CH₂-CH₂-CH₂-, 36 H). ИК спектр (вазелиновое масло) ν, см⁻¹: 3422 (νO-H); 1609 (νC=C Ar); 1197, 1154, 1047 (νS=O). Синтез пропилсульфонатного олигомера 6. Олигомер 1 (1,71 г, 0,001

моль) растворили в 10 % NaOH (10 мл), прилили раствор пропансультона (3,66 г, 0,03 моль) в диоксане (50 мл), добавили 39 мл дистиллированной воды, перемешивали при нагревании ($t_{\text{бани}} = 80^{\circ}\text{C}$) 57 ч. Растворители отогнали при пониженном давлении, вещество подвергли диализу, высушили при пониженном давлении. Получили 3,73 г (67 %) 6 в виде порошка коричневого цвета. Вещество не плавится до 300°C . ИК спектр (вазелиновое масло) ν , см⁻¹: 1614 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ Ar); 1180, 1151, 1043 ($\nu_{\text{S}=\text{O}}$). Синтез полимера 7 осуществляли согласно [1]. 1,3-Бис(гидроксиэтокси)бензол (1,98 г, 0,01 моль) и 25 %-ный глутаровый альдегид (0,94 мл, 0,0025 моль) растворяли в этаноле (4,5 мл), затем добавили концентрированную ($t_{\text{ани}} = 80^{\circ}\text{C}$) 44 HCl (1,5 мл) и перемешивали при нагревании 6 ч. Высадили осадок выливанием в дистиллированную воду, отфильтровали и промыли водой, высушили при пониженном давлении. Получили 1,06 г соединения 7 в виде порошка светло-серого цвета. Масс-спектр (MALDI-TOF) m/z : широкий пик с максимумом при 4500. Синтез полимера 8 (реакция с одним эквивалентом эпихлоргидрина) осуществляли аналогично [8]. Олигомер 1 (0,855 г, 0,0005 моль) растворили в 20 % NaOH (4,5 мл), прикапали эпихлоргидрин (0,039 мл, 0,0005 моль), перемешивали при нагревании ($t_{\text{бани}} = 50^{\circ}\text{C}$) 3 ч. Нейтрализовали реакционную смесь 10 Н HCl, отфильтровали выпавший осадок, промыли дистиллированной водой, высушили при пониженном давлении. Получили 0,773 г полимера 8 в виде порошка светло-желтого цвета. Вещество не плавится до 300°C . Масс-спектр (MALDI-TOF) m/z : широкий пик с максимумом при 4700. ИК спектр (вазелиновое масло) ν , см⁻¹: 3351(ν_{OH}), 1614 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ Ar). Синтез полимера 9 (реакция с избытком эпихлоргидрина) осуществляли аналогично синтезу 7, но брали в реакцию 36 эквивалентов эпихлоргидрина (1,4 мл, 0,018 моль) по отношению к олигомеру 1. Получили 1,72 г полимера 9 в виде порошка светло-желтого цвета. Вещество не плавится до 300°C . ИК спектр (вазелиновое масло) ν , см⁻¹: 3404(ν_{OH}), 1608 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ Ar). Реакции ацилирования соединений 7-9 проводили согласно методике [15].