

СИНТЕЗ И ЭКСТРАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ МЕТАЛЛОВ АМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНА И 1,1'-ДИНАФТИЛМЕТАНА

© 2023 г. В. В. Глушко¹, О. С. Серкова^{1,*}, А. В. Камкина¹, С. А. Исаева¹,
И. Ю. Торопыгин², В. И. Масленникова¹

¹ Институт биологии и химии, Московский педагогический государственный университет,
ул. Кибальчича 6, Москва, 129164 Россия

² Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В. Н. Ореховича, Москва, 119121 Россия
*e-mail: os.serkova@mpgu.su

Поступило в редакцию 22 декабря 2022 г.

После доработки 6 марта 2023 г.

Принято к печати 10 марта 2023 г.

Аминолизом сложноэфирных производных 1,1'-динафтилметана и *rcitt*-каликс[4]резорцинарена получена серия лигандов, различающихся структурой молекулярной платформы, количеством электронодонорных заместителей, природой терминального амидного компонента, природой и размером спейсеров, связывающих полициклический каркас с амидной группой. С использованием метода жидкостной экстракции изучено влияние структурных особенностей лиганда на его способность к распознаванию и связыванию катионов *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлов, рассчитана стехиометрия образующихся комплексов.

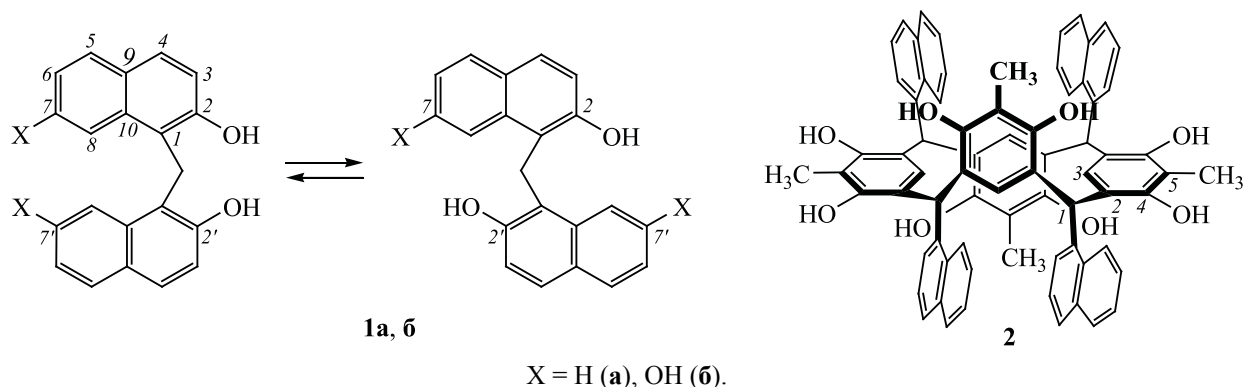
Ключевые слова: 1,1'-динафтилметаны, каликс[4]резорцинарены, амиды, рецепторные системы, жидкостная экстракция, катионы металлов

DOI: 10.31857/S0044460X23030125, **EDN:** PHTZAS

Активная техногенная деятельность человека неизменно приводит к увеличению содержания в окружающей среде соединений металлов, не подверженных биodeградации, способных к накоплению в различных организмах и нарушению жизненно-важных процессов, что является одной из важных экологических проблем [1, 2]. В связи с этим в последние десятилетия активно разрабатываются методы мониторинга, детектирования и извлечения катионов металлов из различных сред. Одним из подходов к созданию функциональных систем, способных к избирательному распознаванию, связыванию, межфазному транспорту и концентрированию катионов, является синтез по-

литопных рецепторных соединений, область применения и эффективность которых определяются сочетанием природы электронодонорных групп и структурных особенностей остова, на котором они закреплены. Большим потенциалом в этом аспекте обладают производные гидроксиароматических соединений, регуляция степени жесткости остова которых позволяет определенным образом ориентировать в пространстве вводимые электронодонорные сайты [3–7]. Например, введение ионоформных амидных групп в структуру пилларенов [8, 9], каликс- и тиакаликсаренов [10–13], *rcsc*-резорцинаренов [14–16], кавитандов [17], 1,1'-бинафтилов [18, 19] и 1,1'-диарилметанов

Схема 1.



[16, 20] приводит к рецепторным системам с высоким сродством к широкому ряду катионов металлов.

С целью выявления молекулярных рецепторов, способных к распознаванию и эффективно связыванию катионов *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлов, в данной работе были исследованы экстракционные способности ранее неописанных амидных производных 1,1'-динафтилметана и *rc*tt-резорцинкаликс[4]арена, различающихся структурой молекулярной платформы, количеством функциональных заместителей, природой амидных групп, а также природой и размером спейсеров, связывающих их с полициклическим каркасом.

Базовой платформой для синтеза амидсодержащих рецепторов служили 2,2'-дигидрокси- и 2,2',7,7'-тетрагидрокси-1,1'-динафтилметаны **1a**, **б** и *rc*tt-октагидрокси-*ор*то-метилтетра-С-нафтилрезорцинкаликс[4]арен **2** (схема 1). Ди- и тетрагидроксидинафтилметаны **1a** (DDM) и **1б** (TDM) относятся к конформационно-подвижным системам, в которых два нафталиновых ядра связаны метиленовым звеном и расположены по отношению к друг другу под углом, величина которого определяется конформационным состоянием молекулы в растворе [21, 22]. Функционализированные динафтилметаны могут содержать в молекуле одну или две хелатные пары заместителей. *rc*tt-Тетранафтилрезорцинкаликс[4]арен **2** (RC[4]A) является представителем конформационно-жесткого типа соединений, его молекула находится в конформации *кресло*, бензольные кольца

макроциклического остова попарно зафиксированы в пространстве: два ориентированы горизонтально, два других – вертикально [23, 24].

Для синтеза рецепторов с терминальными амидными группировками было разработано два подхода (схема 2). Первый включал в себя две стадии: алкилирование соединений **1б** и **2** этилбромацетатом и аминолиз полученных эфиров, приводящий к лигандам **11a–в** и **12a–в**, в которых электронодонорные фрагменты соединены с полициклической матрицей коротким метиленовым спейсером. Второй состоял из трех стадий: алкилирование соединений **1a**, **б** и **2** пропаргилбромидом, каталитическое циклоприсоединение к алкинам 2-азидоэтилацетата и аминолиз. В этом случае результатом последовательных превращений стали лиганды **13–15**, содержащие спейсеры с дополнительным ионофорным фрагментом – триазольным циклом.

Исчерпывающее О-алкилирование 2,2'-дигидрокси-, 2,2',7,7'-тетрагидроксидинафтилметанов **1a**, **б** и октагидроокситетранафтилрезорцинарена **2** этилбромацетатом (схема 2, *i*, *ii*) и пропаргилбромидом (схема 2, *i*, *iii*) проводили в ацетонитриле в присутствии карбоната калия, используя полуторный избыток реагента по отношению к субстрату. Для полной конверсии субстратов **1a**, **б** потребовалось нагревание реакционной смеси при 80–85°C в течение 5 ч, а для резорцинарена **2** – 8–10 ч в колбе или 5 ч в условиях микроволнового синтеза [25–28].

[illegible]

Условия реакций: *i*, MeCN, K₂CO₃, 80°C, 5 ч; *ii*, MeCN, K₂CO₃, 80°C, 8 ч или MW, 5 ч; *iii*, MeCN, K₂CO₃, 80°C, 10 ч или MW, 5 ч; *iv*, ТГФ–H₂O (2:1), CuSO₄–аскорбат натрия, 75–80°C, 1 ч (7) или 2 ч (6); *v*, DMAA, CuSO₄–аскорбат натрия, 70–75°C, 1 ч (5); *vi*, 20–25°C, 24 ч (3, 8, 9) или 6 сут (4); *vii*, MW, DCB, 130°C, 6–14 ч.

Таблица 1. Условия синтеза амидов **11–15**

Эфир	Амин	Эфир: амин	<i>T</i> , °C	Растворитель	Время	Продукт реакции
3	NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NMe ₂	—	20–25	—	24 ч	11a
	NH ₂ CH ₂ Ph	1:8	130, MW	DCB	14 ч	11б
	NH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph	1:8	130, MW	DCB	9 ч	11в
4	NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NMe ₂	—	20–25	—	6 сут	12a
	NH ₂ CH ₂ Ph	1:16	130, MW	DCB	10 ч	12б
	NH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph	1:16	130, MW	DCB	9 ч	12в
8	NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NMe ₂	—	20–25	—	24 ч	13a
	NH ₂ CH ₂ Ph	1:4	130, MW	DCB	7 ч	13б
	NH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph	1:4	130, MW	DCB	7 ч	13в
9	NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NMe ₂	—	20–25	—	24 ч	14a
	NH ₂ CH ₂ Ph	1:8	130, MW	DCB	5 ч	14б
	NH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph	1:8	130, MW	DCB	3 ч	14в
10	NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NMe ₂	—	20–25	—	24 ч	15a
	NH ₂ CH ₂ Ph	1:16	130, MW	DCB	8 ч	15б
	NH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph	1:16	130, MW	DCB	6 ч	15в

Для создания триазолсодержащего спейсера алкины **5–7** вводили в реакцию медь-катализируемого азид-алкильного циклоприсоединения с этилазидаоацетатом (схема 2, *iv*, *v*). Условия взаимодействия определялись физико-химическими свойствами субстрата. Циклоприсоединение азид-а к тетраалкилдинафтилметану **6** и октаалкилрезорцинарену **7** осуществляли в водном растворе ТГФ. Для завершения процесса требовалось кипячение реакционной смеси в течение 1 (**7**) или 2 ч (**6**). В случае диалкилдинафтилметана **5**, плохо растворяющегося в ТГФ, реакцию проводили в *N,N*-диметилацетамиде при 70–75 °C в течение 1 ч. Во всех случаях использовали каталитическую систему сульфат меди–аскорбат натрия [27].

Для введения терминальных амидных фрагментов и получения лигандов **11–15** осуществляли аминолиз синтезированных эфиров **3**, **4**, **8–10** *N,N*-диметилпропандиамином или бензил- и фенетиламинами (схема 2, *vi*, *vii*). Условия реакции определялись природой амина (табл. 1). Взаимодействие соединений **3–7** с *N,N*-диметилпропандиамином осуществляли при комнатной температуре, используя амин как реагент и как растворитель. Длительность процесса зависела от выбранного субстрата: для резорцинарена **4** пол-

ную конверсию наблюдали через 6 сут, а в случае тетрадинафтилметана **3** и всех триазолсодержащих производных **8–10** – уже через 24 ч. Модификацию бензил- и фенетиламинами проводили в более жестких условиях: трансформация эфиров **3**, **4**, **8–10** в амиды происходила в микроволновом реакторе в 1,2-дихлорбензоле (DCB) при 130 °C. Амиды **11–15** были выделены с высокими выходами.

В ИК спектрах амидов **11–15** помимо интенсивной полосы поглощения карбонильной группы фиксировали появление пика в области 3300–3200 см^{–1}, характерной для связей N–H. В случае триазолсодержащих амидов **13–15** также наблюдали сохранение полосы средней интенсивности, соответствующей связям N=N гетероцикла. В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C соединений **11–15** присутствовали все необходимые сигналы протонов/углеродов введенных амидных фрагментов. Для тетрафункционализированных динафтилметанов **11a–в**, **14a–в** в спектрах фиксировали удвоение сигналов всех групп атомов водорода и углерода введенных заместителей, обусловленное неэквивалентностью фрагментов, закрепленных в положениях 2,2' и 7,7' [21, 22]. В спектрах амидов **12a–в**, **15a–в** помимо удвоения сигналов ароматических ядер и заместителей у атомов кислорода,

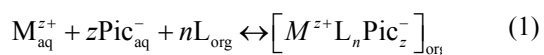
Таблица 2. Константы экстракции и стехиометрия образующихся комплексов ионов металлов с амидами **11б**, **12а**, **13а**, **14в**, **15а**

№	Катион (M ^{z+})	Стехиометрия L:M ^{z+}	lgK _{ex}	№	Катион (M ^{z+})	Стехиометрия L:M ^{z+}	lgK _{ex}
11б	Cu ²⁺	1:1	10.5±0.1	13а	Pb ²⁺	2:1	12.7±0.2
	Cd ²⁺	1:1	8.9±0.2			1:1	9.9±0.1
	Hg ²⁺	3:1	16.5±0.1		Ag ⁺	1:1	5.7±0.1
		1:2	7.5±0.1		Tb ³⁺	3:2	14.4±0.2
	Yb ³⁺	1:1	12.7±0.1		Yb ³⁺	1:1	13.0±0.1
	Pb ²⁺	2:1	14.8±0.3	14в	Cu ²⁺	1:1	10.8±0.1
12а	Cu ²⁺	3:1	17.6±0.4		Cd ²⁺	1:1	9.0±0.2
		1:2	7.8±0.1		Hg ²⁺	2:1	15.6±0.1
	Nd ³⁺	1:1	12.9±0.1		Yb ³⁺	3:2	15.4±0.1
	Tb ³⁺	1:1	13.6±0.1		Pb ²⁺	1:2	8.4±0.3
	Yb ³⁺	1:2	10.4±0.1	15а	Cu ²⁺	1:2	7.6±0.2
					Ag ⁺	1:2	5.9±0.1

расположенных в планарной и вертикальной плоскостях, что характерно для *rcitt*-резорцинаренов, имеющих C_{2h}-симметрию [23, 24], наблюдали дополнительное усложнение сигналов вертикально ориентированных амидных фрагментов, обусловленное возникающими в молекуле стерическими затруднениями. Данные элементного анализа и масс-спектрометрии полностью соответствовали перфункционализированному производным **11–15**.

Для оценки рецепторной активности эфиров **3**, **4**, **9**, **10** и амидов **11–15** использовали пикратный метод жидкостной экстракции катионов щелочных (Li⁺, K⁺), пост-переходных (Pb²⁺) и переходных металлов (Cu²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Nd³⁺, Tb³⁺, Yb³⁺) из водной фазы в органическую (хлороформ). Эксперименты проводили при pH 6.0 по методике, аналогичной описанной в статьях [11–14] для гидразидов и гидразонов каликс-, тиакаликсаренов и резорцинкаликсаренов.

В данном случае процесс экстракции может быть описан уравнением (1):



где M^{z+}_{aq} – концентрация катиона металла в водной фазе; Pic[–]_{aq} – концентрация пикриновой кислоты в водной фазе; L_{org} – концентрация лиганда в органической фазе; [M^{z+}L_nPic_z[–]]_{org} – комплекс в органической фазе; org и aq – обозначения, соответствующие нахождению образца в органической и водной фазе, соответственно.

Поглощение пикрата металла в водной фазе определяли методом УФ спектроскопии, измеряя значения оптической плотности водной фазы до и после экстракции. Константу экстракции (K_{ex}) рассчитывали по уравнению (2).

$$K_{ex} = [M^{z+}L_nPic_z^{-}]_{org} / [M^{z+}]_{aq} [Pic^{-}]_{aq}^z [L]_{org}^n \quad (2)$$

Результаты экстракции эфиров **3**, **4**, **9**, **10** и амидов **11–15** 1,1'-динафтилтанов и *rcitt*-резорцинаренов приведены на рис. 1 и в табл. 2. Проведенные эксперименты показали, что тетра- (**3**) и октаэфиры (**4**) с коротким метиленовым спейсером не проявляют акцепторных свойств по отношению к исследуемым металлам. Введение триазольного цикла в линкер, соединяющий полициклическую матрицу и ионофорную группу, изменило активность тетра- и октапроизводных (рис. 1а). Так, ди-

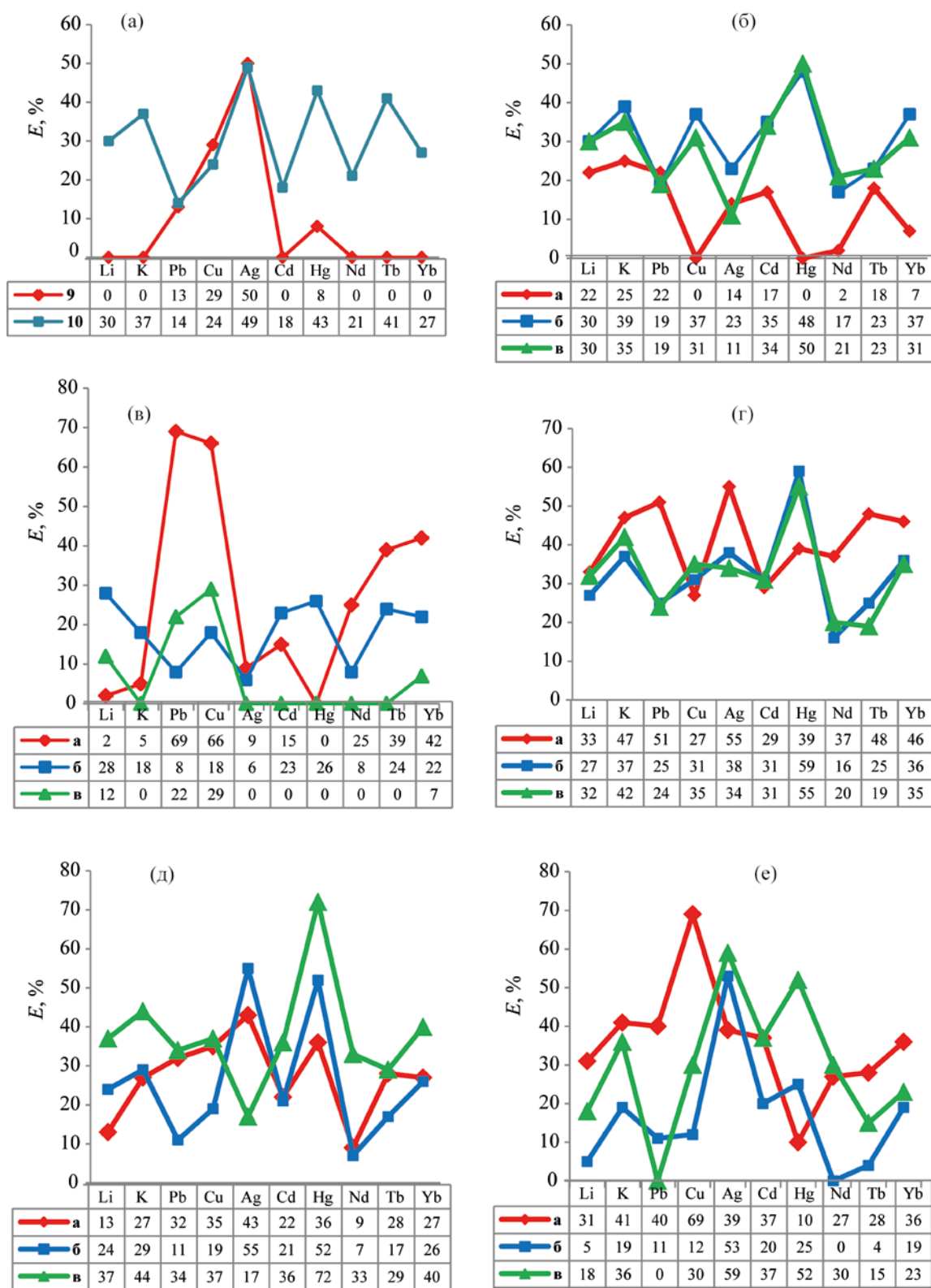


Рис. 1. Степень экстракции (E , %) пикратов металлов из воды в CHCl_3 при 25°C динафтилметаном **9** и резорцинареном **10** (а), амидами **11а–в** (б), **12а–в** (в), **13а–в** (г), **14а–в** (д), **15а–в** (е). $[\text{HPic}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{M}^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{L}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

нафтилметан **9** продемонстрировал селективность при связывании серебра (E_{Ag^+} 50%) и меди ($E_{Cu^{2+}}$ 28%), в то время как экстракция других катионов металлов не наблюдалась или была незначительна ($E \leq 13\%$). Другие результаты были получены для октатриазолилрезорцинарена **10**. Закрепление 8 ионофорных группировок на жестком каркасе привело к исчезновению селективности и появлению эффективности извлечения всех ионов металлов, максимум экстракции переходных металлов сохранялся для Ag^+ при значительном росте степени извлечения Hg^{2+} ($E_{Hg^{2+}}$ 8%→43%) и лантаноидов ($E_{Tb^{3+}}$ 0%→41%). Приведенные данные явно демонстрируют влияние предорганизации базовой платформы на экстракционную активность исследуемых лигандов.

Замещение в сложноэфирных производных **3**, **4** этоксильных групп на амидные привело к появлению экстракционных способностей по отношению к большинству исследуемых металлов, эффективность же их извлечения из водной фазы определялась природой введенного амина и пространственной организацией полициклического остова, что наглядно проиллюстрировано на рис. 1б, в. Динафтилметановый лиганд **11а**, содержащий алифатический заместитель, продемонстрировал невысокую степень извлечения катионов ($E \approx 2$ –25%), наибольший процент приходился на щелочные металлы (E_{K^+} 25%) (рис. 1б). Введение ароматических групп в аминный заместитель привело к увеличению эффективности экстракции и сместило ее максимум от K^+ к Hg^{2+} [$E_{11б}(Hg^{2+})$ 48%, $E_{11в}(Hg^{2+})$ 50%], связывания которого не наблюдалось для соединения **11а**. Резкое увеличение фиксировали также для Cu^{2+} (от 0% для амида **11а** до 37% для амида **11б**) и Yb^{3+} (от 7% для амида **11а** до 37% для амида **11б**). В то же время при переходе от эфирного (**4**) к амидным (**12а–в**) производным *rcitt*-резорцинарена мы наблюдаем обратный эффект (рис. 1в). В этом случае наиболее эффективным экстрагентом оказался лиганд **12а** с терминальными алифатическими амид-аминными фрагментами. Он продемонстрировал неплохую степень извлечения *f*-элементов ($E \approx 25$ –42%) и высокую степень извлечения катионов свинца ($E_{Pb^{2+}}$ 69%) и меди ($E_{Cu^{2+}}$ 66%), селективность их связывания по сравнению с другими переходными металлами составляла 4.6 ($S = E_{Pb^{2+}}/E_{Cd^{2+}}$) и 4.4 ($S =$

$E_{Cu^{2+}}/E_{Cd^{2+}}$) соответственно. Замена аминного фрагмента на терминальные ароматические группы привела к снижению степени извлечения всех катионов металлов. Для резорцинарена **12б**, содержащего остатки бензиламина, не наблюдалось ярко выраженного максимума экстракции, а эффективность не превышала 28%. Удаление ароматического кольца от амидной группы на CH_2 -звено при переходе к лиганду **12в** привело к резкому снижению его акцепторных способностей: большинство катионов металлов не экстрагировались, небольшую степень извлечения фиксировали для ионов Li^+ (12%), Pb^{2+} (22%), Cu^{2+} (29%), Yb^{3+} (7%).

Степень изменения эффективности экстракции при переходе от амидов **11**, **12** с коротким метиленовым спейсером к лигандам **13–15**, в которых терминальные амидные группы связаны с полициклической матрицей через ионофорный триазольный цикл, зависела от сочетания структурных элементов в молекуле лиганда (рис. 1г–е). Для замещенных производных 1,1'-динафтилметана **13б**, **в**, **14б**, **в** с фенильными терминальными группами профили экстракции подобны (рис. 1г, д). Максимум экстракции, как и в случае соединений **11б**, **в**, фиксировали для ионов Hg^{2+} ($E_{13б}$ 59%, $E_{13в}$ 55%, $E_{14б}$ 52%, $E_{14в}$ 72%). Интересно отметить, что степень извлечения Ag^+ возрастала в 1.7 раз для амида **13б** (23%→38%) и 2.4 раза для амида **14б** (23%→55%), в 3.1 раза для амида **13в** (11%→34%) и в 1.5 раза для амида **14в** (11%→17%), что, по-видимому, связано с наличием относительно мягких атомов азота триазольных циклов. В то же время, динафтилметаны **13а**, **14а** с алифатическими диаминными фрагментами проявили более сильные экстракционные свойства, чем их аналог **11а**, максимум экстракции смешался от K^+ к Ag^+ (рис. 1б, г, д). Следует отметить интересный факт, выявленный при сравнении ди- (**13а–в**) и тетрафункционализированных (**14а–в**) амидов (рис. 1г, д). Увеличение количества донорных центров и возможность образования двух хелатных пар в молекулах динафтилметанов **14а**, **б** не привели к росту степени извлечения, в большинстве случаев диамида **13а**, **б** были более эффективны. Этот эффект можно объяснить большей стерической нагруженностью тетразамещенных производных **14а**, **б** и невозможностью кооперативного участия электродонорных групп, что особенно

заметно для соединений **13a** и **14a**, содержащих алифатические амид-аминные фрагменты. Удвоение числа связывающих групп при переходе от динафтилметана **13в** к амиду **14в**, на периферии молекул которых закреплены остатки фенетиламина, наоборот, привело к увеличению степени экстракции, видимо для соединения **14в** комбинация донорных групп дает возможность их совместного участия в связывании катионов металлов.

Профили экстракции резорцинаренами **12a** и **15a** с терминальными аминными группами подобны (рис. 1в, е), однако эффективность экстракции ионов щелочных металлов триазолсодержащим лигандом **15a** по сравнению с лигандом **12a** с метиленовым спейсером возрастала в ~15 раз для Li^+ (E_{15a}/E_{12a}) и в ~8 раз для K^+ (E_{15a}/E_{12a}). Степень извлечения ионов лантаноидов не изменилась, а для Ag^+ , Cd^{2+} и Hg^{2+} увеличилась, максимум экстракции сместился от Pb^{2+} к Cu^{2+} . Похожие экстракционные картины наблюдали для амидов **12б** и **15б** с бензиламидными группами (рис. 1в, е), но для триазолсодержащего лиганда **15б** фиксировали резкое изменение в случае с Ag^+ – степень его извлечения выросла в ~8.8 раза ($E_{15б}/E_{12б}$) и составила 53%.

Совсем другие результаты продемонстрировал резорцинарен **15в**, содержащий остатки фенетиламина (рис. 1е). Введение триазольного цикла в структуру электронодонорных заместителей привело к значительному росту степени экстракции как *s*-металлов (0%→36% для K^+), так и переходных металлов (0%→59% для Ag^+ ; 0%→52% для Hg^{2+}) и лантаноидов (0%→30% для Nd^{3+}). Максимум экстракции, как и в случае соединения **15б**, приходился на Ag^+ . Таким образом, введение мягкого центра (триазольный цикл) в функциональную ветвь наряду с уже имеющимися в амиде **15в** жестким карбонильным кислородом и фенильным радикалом сделало его эффективным экстрагентом для широкой линейки металлов.

Сравнивая между собой лиганды на двух полициклических матрицах можно сделать вывод, что вне зависимости от природы спейсера производные 1,1'-динафтилметана с аминным терминальными фрагментами (**11a**, **13a**, **14a**) проявляют наибольшее сродство к ионам серебра, а с фенильными группами (**11б**, **в**, **13б**, **в**, **14б**, **в**) – к катионам ртути, тогда как у резорцинаренов макси-

мум экстракции сильно зависит от используемого спейсера.

Стехиометрию комплексов катионов металлов с некоторыми из исследуемых амидов и константы их экстракции (K_{ex}) определяли графически из данных зависимости $\lg Q$ от $\lg [L]_{\text{орг}}$ (рис. 2). На графиках зависимости $\lg Q$ от $\lg [L]_{\text{орг}}$ для некоторых ионов металлов различали две области, которые характеризуются разной стехиометрией образующихся комплексов. Результаты расчетов для соединений **11б**, **12a**, **13a**, **14в**, **15a** приведены в табл. 2.

Анализ результатов показал, что тетразамещенный динафтилметан **11б** с коротким метиленовым спейсером и фенильными терминальными группами с катионами Cu^{2+} , Cd^{2+} и Yb^{3+} образует комплексы состава $L:M = 1:1$ (рис. 2а). При достаточно близких значениях степеней экстракции константа экстракции Cu^{2+} ($10^{10.5}$) была на 1.5 порядка выше, чем для Cd^{2+} ($10^{8.9}$). С ионом Hg^{2+} в изученном диапазоне концентраций стехиометрия образующихся комплексов различалась: при избытке лиганда она составляла $L:M = 3:1$ и характеризовалась высокой константой экстракции ($K_{\text{ex}} 10^{16.5}$), а в области недостатка переходила в $1:2$ с более низкой K_{ex} ($10^{7.5}$).

Введение триазольного цикла в линкер, связывающий в динафтилметане **14в** полициклический каркас с амидной группой, привело к образованию с Hg^{2+} и Yb^{3+} полилигандных комплексов составом $L:M = 2:1$ и $3:2$ соответственно, тогда как для Cu^{2+} и Cd^{2+} стехиометрия комплексов не изменялась и составляла $1:1$ (табл. 2, рис. 2г). Незменной для Cu^{2+} и Cd^{2+} осталась и эффективность их связывания с более высоким значением $K_{\text{ex}}(\text{Cu}^{2+})$ по сравнению с $K_{\text{ex}}(\text{Cd}^{2+})$.

Уменьшение количества функциональных ветвей при переходе к амиду **13a** привело к изменению состава комплекса с Yb^{3+} ($L:M = 1:1$), тогда как с другим представителем *f*-элементов Tb^{3+} фиксировали образование аналогичной с амидом **14в** полилигандной структуры состава $3:2$ (табл. 2, рис. 2в). С катионом Pb^{2+} динафтилметан **13a** образовывал комплексы состава $L:M = 2:1$ и $1:1$, а с Ag^+ – только $1:1$.

Резорцинарен **12a** связывал ионы металлов в комплексы различного состава (табл. 2, рис. 2б).

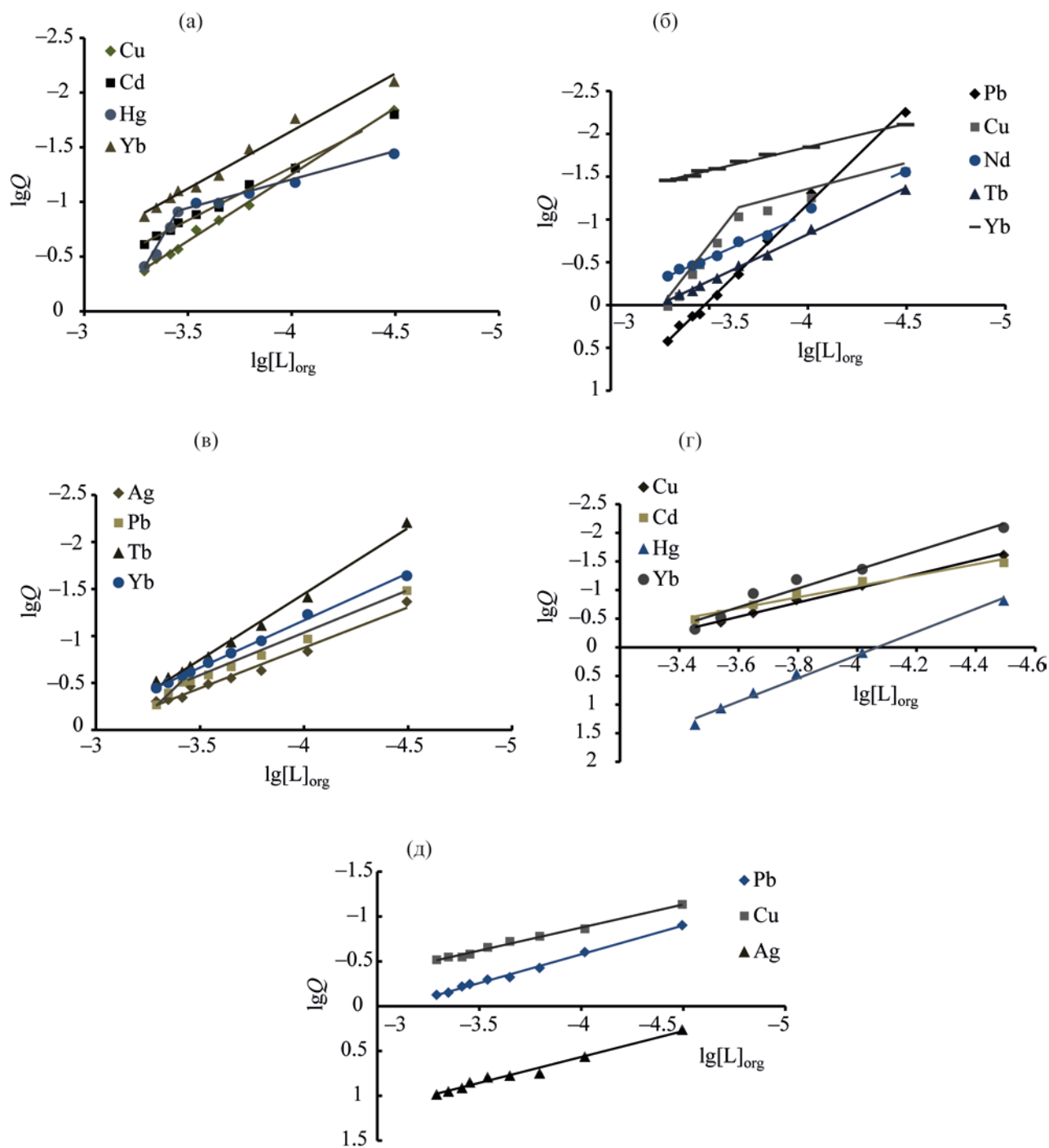


Рис. 2. Зависимость $\lg Q - \lg [L]_{\text{org}}$ для амидов **11б** (а), **12а** (б), **13а** (в), **14в** (г), **15а** (д). $[H\text{Pic}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[M^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Катионы Pb^{2+} образовывали комплексы со стехиометрией $L:M = 2:1$, а катионы $Cu^{2+} - 3:1$ и $1:2$; для f -элементов были характерны комплексы состава $1:1$ (Nd^{3+} , Tb^{3+}) и $1:2$ (Yb^{3+}). Образование координационно-насыщенных систем с Cu^{2+} и Pb^{2+} , возможно, является одной из причин их высокой экстракции октаамидом **12a**.

Переход от амида **12a** к его триазолсодержащему аналогу **15a** привел не только к изменению эффективности экстракции, но и к изменению стехиометрии образующихся комплексов: для всех исследованных ионов наблюдали формирование структур, в которых на одну молекулу резорцинарена приходилось два катиона металла (табл. 2, рис. 2д).

По совокупности полученных данных, можно сделать вывод о том, что исследованные амиды **11b**, **12a**, **13a**, **14b**, **15a** способны к образованию с ионами металлов комплексов различного состава. Наибольшая эффективность экстракции соответствует формированию полилигандных структур с высокими значениями констант экстракции, характерных как для динафтилметанов, так и для резорцинаренов.

Таким образом, получена серия полифункционализированных производных 1,1'-динафтилметана и *rcctt*-каликс[4]резорцинарена, содержащих терминальные амидные группы и способных к акцептированию и связыванию катионов щелочных и переходных металлов. Рассмотрено влияние на эффективность экстракции структуры молекулярной платформы, ее конформационной лабильности, количества функциональных заместителей, природы терминального амидного компонента, а также природы и размера спейсеров, связывающих полициклический каркас с амидной группой. Выявлено, что увеличение числа связывающих групп не всегда приводит к росту акцепторных способностей лиганда, а введение триазольного цикла в состав электронодонорного заместителя увеличивает степень связывания переходных металлов. Продemonстрировано, что наиболее эффективными экстрагентами для Pb^{2+} и Cu^{2+} являются каликс[4]резорцинарены с N-[3-(диметиламино)пропил]ацетамидными фрагментами, для Hg^{2+} и Ag^{+} – динафтилметановые лиганды и триазолилрезорцинарены с алкилфенильными терминальными заместителями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты с использованием микроволнового облучения проводили в реакторе CEM Discover (Focused Microwave TM Synthesis System Discover, 50–150 Вт, 2455 МГц). Спектры ЯМР 1H , ^{13}C записывали на спектрометрах Jeol ECX-400 (с рабочей частотой для ядер 1H 400.1 МГц, ^{13}C 100.5 МГц) и Bruker Avance III-500 (с рабочей частотой для ядер 1H 500.1 МГц, ^{13}C 125.8 МГц) относительно сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей или ядер углерода дейтерорастворителя ($CDCl_3$, $DMCO-d_6$). Для точного отнесения сигналов синтезированных соединений **11–15** проводили эксперименты двумерной ЯМР спектроскопии COSY, 1H – ^{13}C HSQC, 1H – ^{13}C HMBC с использованием стандартных импульсных последовательностей из библиотеки спектрометра. Масс-спектры (MALDI) регистрировали на приборе Bruker Ultraflex TOF/TOF (Bruker Daltonics GmbH), матрица – 1,8,9-тригидроксиантрацен. ИК спектры регистрировали на спектрометре NICOLETTE 380 Thermo в режиме отражения в диапазоне 4000–500 cm^{-1} на ZnSe стекле. Элементный анализ проводили на CHN анализаторе Thermo Flash EA112. Спектры УФ поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра SHIMADZU PharmaSpec UV 1700 в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм.

Соединения **1a** [29], **16** [30], **2** [23], **3** [28], **4** [25], **5**, **6**, **8**, **9** [27], **7**, **10** [26] синтезированы по ранее опубликованным методикам.

Общая методика синтеза амидов 11–15. а. 0.03 ммоль динафилметана **3**, **8**, **9** или 0.06 ммоль резорцинарена **4**, **10** растворяли в 1–2 мл N,N-диметил-1,3-диаминопропана (для полного растворения соединения **8** получившуюся суспензию нагревали при 50°C в течение 15 мин), затем реакционную смесь выдерживали в условиях, указанных в табл. 1. Для выделения амидов **11a**, **12a**, **14a**, **15a** смесь прибавляли по каплям в 50 мл охлажденного до 0°C гексана. Осадок (**11a**, **12a** и **15a**) отфильтровывали, промывали 15 мл гексана и сушили в вакууме 6 ч при 30–35°C (1 мм рт. ст.). Продукт **14a** концентрировался в виде маслообразного слоя. Растворитель декантировали, остаток промывали гексаном (3×5 мл) и сушили в вакууме 6 ч при 30–35°C (1 мм рт. ст.).

Амид **13a** самопроизвольно выпадал в осадок из реакционной смеси; после ее разбавления 5 мл гексана, осадок отфильтровывали, промывали 15 мл гексана и сушили в вакууме 6 ч при 30–35°C (1 мм рт. ст.).

б. В ампулу микроволнового реактора к раствору 0.03 ммоль динафтилметана **3**, **8**, **9** или 0.06 ммоль резорцинарена **4**, **10** в 1 мл 1,2-дихлорбензола добавляли бензиламин или фенетиламин. Ампулу помещали в микроволновый реактор и выдерживали в условиях, указанных в табл. 1, затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли 10 мл гексана. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 15 мл гексана и сушили в вакууме в течение 6 ч при 30–35°C (1 мм рт. ст.).

2,2',7,7'-Тетра-{N-[3-(диметиламино)пропил]ацетиамидо}динафт-1-илметан (11a). Выход 91%, белый порошок, т. пл. 136–137°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1658 с (C=O), 3205 сл (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 1.51 м (4H, CH₂CH₂CH₂, ³J_{HH} 5.9 Гц), 1.65 м (4H, CH₂CH₂CH₂, ³J_{HH} 6.5 Гц), 1.91 с (12H, NMe), 2.06 с (12H, NMe), 2.22 т (4H, CH₂N, ³J_{HH} 6.4 Гц), 2.28 т (4H, CH₂N, ³J_{HH} 6.5 Гц), 3.3 м (8H, NHCH₂, ³J_{HH} 5.9 Гц), 4.28 с (4H, OCH₂), 4.64 с (4H, OCH₂), 4.88 с (2H, CH₂), 6.94 д. д (2H, H⁶, ³J_{HH} 9.2, ³J_{HH} 2.8 Гц), 7.17 д (2H, H³, ³J_{HH} 8.7 Гц), 7.33 д (2H, H⁸, ³J_{HH} 2.2 Гц), 7.64 д (2H, H^{4/5}, ³J_{HH} 8.7 Гц), 7.65 д (2H, H^{4/5}, ³J_{HH} 7.3 Гц), 7.76 уш. т (2H, NH, ³J_{HH} 5.5 Гц), 8.12 уш. т (2H, NH, ³J_{HH} 4.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ , м. д.: 22.4 (CH₂), 25.5 (CH₂CH₂CH₂), 26.7 (CH₂CH₂CH₂), 38.4 (NHCH₂), 39.2 (NHCH₂), 45.1 (NMe), 45.3 (NMe), 58.0 (NCH₂), 58.6 (NCH₂), 67.1 (OCH₂), 70.4 (OCH₂), 103.9 (C⁸), 113.8 (C³), 116.7 (C⁶), 123.2 (C¹), 126.1 (C⁹), 128.6 (C^{4/5}), 130.4 (C^{4/5}), 134.5 (C¹⁰), 154.0 (C²), 156.1 (C⁷), 168.0 (C=O), 168.4 (C=O). Масс-спектр (MALDI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 901.60 (95) [$M + H$]⁺. Найдено, %: C 65.79; H 8.14; N 12.65. C₄₉H₇₂N₈O₈. Вычислено, %: C 65.31; H 8.05; N 12.43.

2,2',7,7'-Тетра-(N-бензилацетиамидо)динафт-1-илметан (11б). Выход 82%, светло-коричневый порошок, т. пл. 86–89°C (разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1652 с (C=O), 3307 сл (NH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 4.21 с (4H, OCH₂), 4.29 д (4H, CH₂Ph, ³J_{HH} 6.0 Гц), 4.33 д (4H, CH₂Ph, ³J_{HH} 6.0 Гц), 4.51 с (4H, OCH₂), 4.75 с (2H, CH₂), 6.97 уш. т (4H, NH, ³J_{HH} 5.9 Гц), 7.10 уш. с (2H, H⁶),

7.18–7.28 м (22H, H³, H-Ph), 7.37 уш. с (2H, H⁸), 7.61 д (2H, H^{4/5}, ³J_{HH} 8.7 Гц), 7.64 д (2H, H^{4/5}, ³J_{HH} 8.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 22.2 (CH₂), 42.3 (CH₂Ph), 42.4 (CH₂Ph), 66.5 (OCH₂), 69.3 (OCH₂), 103.8 (C⁸), 113.1 (C³), 115.9 (C⁶), 122.3 (C¹), 125.6 (C⁹), 126.8 (C-Ph), 126.9 (C-Ph), 127.0 (C-Ph), 127.1 (C-Ph), 127.9 (C-Ph), 128.1 (C-Ph), 128.2 (C^{4/5}), 130.3 (C^{4/5}), 133.7 (C¹⁰), 137.2 (C-Ph), 137.4 (C-Ph), 153.2 (C²), 155.4 (C⁷), 167.5 (C=O), 167.6 (C=O). Масс-спектр (MALDI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 943.45 (98) [$M + Na$]⁺, 959.47 (56) [$M + K$]⁺. Найдено, %: C 74.69; H 5.24; N 6.45. C₅₇H₅₂N₄O₈. Вычислено, %: C 74.33; H 5.69; N 6.08.

2,2',7,7'-Тетра-(N-фенетилацетиамидо)динафт-1-илметан (11в). Выход 98%, розово-коричневый порошок, т. пл. 188–190°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640 с (C=O), 3314 сл (NH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.71 м (8H, NHCH₂CH₂Ph, ³J_{HH} 8.0 Гц), 3.54 м (8H, NHCH₂CH₂Ph, ³J_{HH} 8.0 Гц), 4.19 с (4H, OCH₂), 4.62 с (6H, OCH₂, CH₂), 6.62 т (2H, NH, ³J_{HH} 5.0 Гц), 6.89 т (2H, NH, ³J_{HH} 5.0 Гц), 6.93 д. д (2H, H⁶, ³J_{HH} 8.9, ³J_{HH} 2.0 Гц), 7.04–7.07 м (12H, H-Ph), 7.12 д (2H, H³, ³J_{HH} 9.0 Гц), 7.17 м (8H, H-Ph), 7.30 д (2H, H⁸, ³J_{HH} 2.2 Гц), 7.68 д (4H, H^{4/5}, ³J_{HH} 8.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 21.9 (CH₂), 34.8 (NHCH₂CH₂Ph), 35.0 (NHCH₂CH₂Ph), 39.56 (NHCH₂CH₂Ph), 39.60 (NHCH₂CH₂Ph), 66.4 (OCH₂), 69.5 (OCH₂), 103.6 (C⁸), 113.2 (C³), 116.0 (C⁶), 122.4 (C¹), 125.6 (C⁹), 125.8 (C-Ph), 126.0 (C-Ph), 127.9 (C^{4/5}), 128.0 (C-Ph), 128.1 (C-Ph), 130.1 (C^{4/5}), 133.8 (C¹⁰), 137.9 (C-Ph), 138.0 (C-Ph), 153.1 (C²), 155.3 (C⁷), 167.3 (C=O), 167.8 (C=O). Масс-спектр (MALDI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 999.54 (50) [$M + Na$]⁺, 1015.56 (91) [$M + K$]⁺. Найдено, %: C 74.79; H 6.14; N 5.65. C₆₁H₆₀N₄O₈. Вычислено, %: C 74.98; H 6.19; N 5.73.

2,8,14,20-Тетрадинафт-1-ил-5,11,17,23-тетраметил-4,6,10,12,16,18,22,24-октаксис-(2-{[3-(диметиламино)пропил]амино}-2-оксоэтокси)-пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25), 3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен (12a). Выход 85%, красно-оранжевый порошок, т. пл. 113–115°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1658 с (C=O), 3301 сл (NH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1.02 м (8H, CH₂CH₂CH₂, ³J_{HH} 6.9 Гц), 1.72 м (8H, CH₂CH₂CH₂, ³J_{HH} 6.9 Гц), 1.79 м (4H, CH₂N, ³J_{HH} 6.9 Гц), 1.85 с (24H, NMe), 1.88 м (4H, CH₂N, ³J_{HH} 5.9 Гц), 2.05 с (6H, C⁵Me), 2.20 с (24H, NMe), 2.35

с (6H, C⁵Me), 2.43 м (8H, CH₂N, ³J_{HH} 5.9 Гц), 2.95 м (8H, NHCH₂, ³J_{HH} 6.4 Гц), 3.42 м (8H, NHCH₂, ³J_{HH} 5.9 Гц), 3.80 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 14.2 Гц), 3.92 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 14.2 Гц), 4.12 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 14.2 Гц), 4.14 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 14.2 Гц), 5.23 с (2H, H^{3h}), 6.18 д (4H, H²-Naph, ³J_{HH} 7.4 Гц), 6.27 с (4H, H¹), 6.29 с (2H, H^{3v}), 6.56 т (4H, NH, ³J_{HH} 5.3 Гц), 6.77 д. д (4H, H⁶-Naph, ³J_{HH} 7.8, ³J_{HH} 7.3 Гц), 6.91 д. д (4H, H³-Naph, ³J_{HH} 7.3, ³J_{HH} 7.8 Гц), 7.00 д (4H, H⁵-Naph, ³J_{HH} 8.7 Гц), 7.09 д. д (4H, H⁷-Naph, ³J_{HH} 7.8, ³J_{HH} 7.3 Гц), 7.29 д (4H, H⁴-Naph, ³J_{HH} 8.2 Гц), 7.43 д (4H, H⁸-Naph, ³J_{HH} 7.8 Гц), 8.18 т (4H, NH, ³J_{HH} 5.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 10.31 (C⁵Me), 10.58 (C⁵Me), 26.25 (CH₂CH₂CH₂), 26.63 (CH₂CH₂CH₂), 37.59 (NHCH₂), 38.99 (NHCH₂), 40.26 (C¹), 45.09 (NMe), 45.40 (NMe), 57.34 (CH₂N), 58.34 (CH₂N), 70.99 (OCH₂), 71.98 (OCH₂), 122.43 (C⁵-Naph), 123.50 (C⁵), 124.17 (C³-Naph), 125.22 (C⁷-Naph), 125.58 (C⁸-Naph), 125.66 (C⁶-Naph), 125.97 (C⁵), 127.65 (C⁴-Naph), 128.74 (C⁸-Naph), 129.77 (C³), 130.19 (C²), 130.27 (C³), 132.43 (C²), 133.04 (C⁹-Naph), 133.29 (C¹⁰-Naph), 136.77 (C¹-Naph), 153.51 (C⁴), 153.64 (C⁴), 167.40 (C=O), 167.57 (C=O). Масс-спектр (MALDI), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 2186.89 (96) [*M* + *H*]⁺. Найдено, %: C 70.12; H 7.76; N 10.19. C₁₂₈H₁₆₈N₁₆O₁₆. Вычислено, %: C 70.30; H 7.74; N 10.25.

2,8,14,20-Тетрафлафт-1-ил-5,11,17,23-тетраметил-4,6,10,12,16,18,22,24-октакис-(2-бензилами-но-2-оксоэтокси)пентацикло[19.3.1.1^{3,7}1^{9,13}1^{15,19}]-октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен (126). Выход 87%, розовый порошок, т. пл. 117–119°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1653 с (C=O), 3300 ср (NH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.72 с (6H, C⁵Me), 2.27 с (6H, C⁵Me), 3.57 д (4H, CH₂Ph, ³J_{HH} 14.6 Гц), 3.58 уш. д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 14.7 Гц), 3.87 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 14.2 Гц), 3.96 д. д (4H, CH₂Ph, ²J_{HH} 14.7, ³J_{HH} 6.4 Гц), 4.11 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 14.7 Гц), 4.29 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 14.6 Гц), 4.37 д. д (8H, CH₂Ph, ²J_{HH} 15.1, ³J_{HH} 6.0 Гц), 5.13 с (2H, H^{3h}), 6.07 с (2H, H^{3v}), 6.13 т (4H, NH, ³J_{HH} 6.0 Гц), 6.18 д (H, H²-Naph, ³J_{HH} 8.3 Гц), 6.20 с (4H, H¹), 6.79 м (8H, NH, H-Ph), 6.85 д. д (4H, H⁶-Naph, ³J_{HH} 7.8, ³J_{HH} 7.3 Гц), 6.96–7.21 м (48H, H^{3,4,7}-Naph, H-Ph), 7.34 д (4H, H⁵-Naph, ³J_{HH} 8.2 Гц), 7.49 д (4H, H⁸-Naph, ³J_{HH} 7.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 10.37 (C⁵Me), 10.58 (C⁵Me), 40.64 (C¹), 42.48 (CH₂Ph), 42.61 (CH₂Ph),

42.91 (CH₂Ph), 70.90 (OCH₂), 71.56 (OCH₂), 122.33 (C³-Naph), 124.10 (C⁶-Naph), 125.38 (C⁵), 125.65 (C^{7,5}-Naph), 125.73 (C²-Naph), 126.01 (C⁴-Naph), 126.16 (C⁵), 127.40 (C-Ph), 127.59 (C-Ph), 127.82 (C-Ph), 128.59 (C⁸-Naph, C-Ph), 129.41 (C³), 130.14 (C²), 130.19 (C³), 130.62 (C-Ph), 132.39 (C²), 133.15 (C⁹-Naph), 133.27 (C¹⁰-Naph), 136.21 (C¹-Naph), 137.39 (C-Ph), 137.59 (C-Ph), 153.00 (C⁴), 153.27 (C⁴), 167.17 (C=O), 167.62 (C=O). Масс-спектр (MALDI), *m/z* (*I*_{отн.}, %): 2226.51 (20) [*M* + *H*]⁺, 2249.89 (85) [*M* + *Na*]⁺. Найдено, %: C 77.68; H 5.79; N 5.03. C₁₄₄H₁₂₈N₈O₁₆. Вычислено, %: C 77.75; H 5.83; N 4.96.

2,8,14,20-Тетрафлафт-1-ил-5,11,17,23-тетраметил-4,6,10,12,16,18,22,24-октакис-(2-фенетиламино-2-оксоэтокси)пентацикло[19.3.1.1^{3,7}1^{9,13}1^{15,19}]-октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен (12в). Выход 93%, розовый порошок, т. пл. 110–112°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1657 с (C=O), 3279 сл (NH). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.91 с (6H, C⁵Me), 2.16 м (4H, NHCH₂CH₂Ph), 2.19 с (6H, C⁵Me), 2.71 м (4H, NHCH₂CH₂Ph), 2.83 м (8H, NHCH₂CH₂Ph), 3.06 м (4H, NHCH₂CH₂Ph), 3.39 м (4H, NHCH₂CH₂Ph), 3.53 м (8H, NHCH₂CH₂Ph), 3.76 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 14.2 Гц), 3.90 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 14.2 Гц), 4.00 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 14.2 Гц), 4.16 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 14.2 Гц), 5.18 с (2H, H^{3h}), 5.95 т (4H, NH, ³J_{HH} 5.7 Гц), 6.16 д (4H, H²-Naph, ³J_{HH} 8.2 Гц), 6.20 с (6H, H¹, H^{3v}), 6.74 т (4H, NH, ³J_{HH} 5.7 Гц), 6.84 м (12H, H³-Naph, H-Ph), 6.91 д. д (4H, H⁶-Naph, ³J_{HH} 7.8, ³J_{HH} 7.8 Гц), 7.01 д (4H, H⁴-Naph, ³J_{HH} 8.2 Гц), 7.12–7.27 м (36H, H⁷-Naph, H-Ph), 7.37 д (4H, H⁵-Naph, ³J_{HH} 7.8 Гц), 7.49 д (4H, H⁸-Naph, ³J_{HH} 8.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 10.36 (C⁵Me), 10.58 (C⁵Me), 34.35 (NHCH₂CH₂Ph), 35.54 (NHCH₂CH₂Ph), 35.69 (NHCH₂CH₂Ph), 39.89 (NHCH₂CH₂Ph), 40.13 (C¹), 40.36 (NHCH₂CH₂Ph), 40.49 (NHCH₂CH₂Ph), 70.99 (OCH₂), 71.67 (OCH₂), 122.39 (C⁴-Naph), 124.13 (C⁶-Naph), 125.58 (C²-Naph), 126.01 (C³-Naph), 126.42 (C⁵), 126.58 (C⁵), 126.72 (C⁷-Naph), 127.92 (C⁵-Naph), 128.49 (C-Ph), 128.55 (C-Ph), 128.69 (C-Ph), 128.75 (C-Ph), 128.83 (C-Ph), 129.04 (C⁸-Naph), 130.17 (C³), 130.22 (C³), 132.42 (C²), 133.08 (C²), 133.31 (C⁹-Naph), 136.43 (C¹⁰-Naph), 138.47 (C-Ph), 138.61 (C-Ph), 138.69 (C¹-Naph), 153.24 (C⁴), 153.31 (C⁴), 167.41 (C=O), 167.67 (C=O). Масс-спектр (MALDI), *m/z* (*I*_{отн.}, %):

2338.84 (20) $[M + H]^+$, 2359.85 (90) $[M + Na]^+$. Найдено, %: С 78.13; Н 6.23; N 4.74. $C_{152}H_{144}N_8O_{16}$. Вычислено, %: С 78.06; Н 6.21; N 4.79.

2,2'-Ди-[(1-{N-[3-(диметиламино)пропил]-ацетиламино}-1H-1,2,3-триазол-4-ил)метокси]динафт-1-илметан (13a). Выход 79%, зеленый порошок, т. пл. 138–140°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1459 ν (N=N), 1698 ν (C=O), 3228 ν (NH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.54 уш. с (4H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.97 с (12H, NMe), 2.26 уш. с (4H, $NHCH_2$), 3.32 уш. с (4H, CH_2N), 4.79 с (2H, CH_2), 4.82 с (4H, OCH_2), 5.02 с [4H, $NCH_2C(O)$], 6.51 с (2H, H⁵-триазол), 7.32 уш. м (6H, H^{3,6,7}, $^3J_{HH}$ 8.7 Гц), 7.69 д (2H, H^{4/5}, $^3J_{HH}$ 8.7 Гц), 7.75 д (2H, H^{4/5}, $^3J_{HH}$ 8.7 Гц), 7.99 уш. с (2H, NH), 8.19 д (2H, H⁸, $^3J_{HH}$ 7.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 23.0 (CH_2), 24.7 ($CH_2CH_2CH_2$), 40.6 (CH_2N), 45.2 (NMe), 53.1 [$NCH_2C(O)$], 59.2 ($NHCH_2$), 62.8 (OCH_2), 115.0 (C^3), 123.6 (C^8), 124.1 (C^5 -триазол), 124.4 ($C^{6,1}$), 126.2 (C^7), 127.9 ($C^{4/5}$), 128.5 ($C^{4/5}$), 129.7 (C^9), 133.8 (C^{10}), 144.4 (C^4 -триазол), 153.3 (C^2), 165.2 (C=O). Масс-спектр (MALDI), m/z ($I_{отн}$, %): 747.44 (88) $[M + H]^+$, 809.39 (57) $[M - H + Cu]^+$. Найдено, %: С 65.93; Н 6.43; N 18.67. $C_{41}H_{50}N_{10}O_4$. Вычислено, %: С 65.95; Н 6.75; N 18.75.

2,2'-Ди-{[1-(N-бензилацетиламино)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]метокси}динафт-1-илметан (13b). Выход 94%, светло-коричневый порошок, т. пл. 124–126°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1446 ν (N=N), 1659 ν (C=O), 3251 ν (NH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 4.37 д (4H, CH_2Ph , $^3J_{HH}$ 4.7 Гц), 4.80 с (2H, CH_2), 4.82 с (4H, OCH_2), 4.95 с [4H, $NCH_2C(O)$], 6.57 с (2H, H⁵-триазол), 6.57 с (2H, NH), 7.19–7.38 уш. м (16H, H^{3,6,7}, H-Ph), 7.67 д (2H, H^{4/5}, $^3J_{HH}$ 8.6 Гц), 7.76 д (2H, H^{4/5}, $^3J_{HH}$ 7.6 Гц), 8.19 д (2H, H⁸, $^3J_{HH}$ 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 22.4 (CH_2), 43.1 (CH_2Ph), 52.4 [$NCH_2C(O)$], 61.8 (OCH_2), 114.7 (C^3), 123.1 ($C^{6/7}$), 123.8 (C^8), 124.0 (C^5 -триазол), 125.6 ($C^{6/7}$), 126.8 (C^1), 127.1 (C-Ph), 127.2 (C-Ph), 127.8 ($C^{4/5}$), 128.4 ($C^{4/5}$, C-Ph), 130.0 (C^9), 133.1 (C^{10}), 136.8 (C-Ph), 144.5 (C^4 -триазол), 152.7 (C^2), 164.4 (C=O). Масс-спектр (MALDI), m/z ($I_{отн}$, %): 758.24 (35) $[M + H]^+$, 795.27 (75) $[M + K]^+$. Найдено, %: С 71.73; Н 5.43; N 14.67. $C_{45}H_{40}N_8O_4$. Вычислено, %: С 71.41; Н 5.33; N 14.81.

2,2'-Ди-{[1-(N-фенетилацетиламино)-1H-1,2,3-триазол-4-ил]метокси}динафт-1-илметан (13v). Выход 98%, порошок светло-коричневого цвета, т. пл. 138–140°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1451 ν (N=N), 1663 ν (C=O), 3262 ν (NH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 2.75 т (4H, $NHCH_2CH_2Ph$, $^3J_{HH}$ 6.8 Гц), 3.46 м (4H, $NHCH_2CH_2Ph$, $^3J_{HH}$ 6.0 Гц), 4.77 с [4H, $NCH_2C(O)$], 4.83 с (2H, CH_2), 5.02 с (4H, OCH_2), 6.29 с (2H, NH), 6.53 с (2H, H⁵-триазол), 7.08 д (4H, H-Ph), 7.21–7.37 м (12H, H^{3,6,7}, H-Ph), 7.70 д (2H, H^{4/5}, $^3J_{HH}$ 8.7 Гц), 7.77 д (2H, H^{4/5}, $^3J_{HH}$ 8.7 Гц), 8.20 д (2H, H⁸, $^3J_{HH}$ 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 22.4 (CH_2), 34.8 ($NHCH_2CH_2Ph$), 40.4 ($NHCH_2CH_2Ph$), 52.4 [$NCH_2C(O)$], 62.1 (OCH_2), 114.6 (C^3), 123.1 (C^6), 123.8 (C^8), 124.0 (C^5 -триазол), 125.6 (C^7), 126.1 (C-Ph), 127.2 (C^1), 127.8 ($C^{4/5}$), 128.1 (C-Ph), 128.12 ($C^{4/5}$, C-Ph), 129.1 (C^9), 133.1 (C^{10}), 137.7 (C-Ph), 144.1 (C^4 -триазол), 152.7 (C^2), 164.4 (C=O). Масс-спектр (MALDI), m/z ($I_{отн}$, %): 785.38 (87) $[M + H]^+$, 846.97 (45) $[M - H + Cu]^+$. Найдено, %: С 71.93; Н 5.43; N 14.57. $C_{47}H_{44}N_8O_4$. Вычислено, %: С 71.92; Н 5.65; N 14.28.

2,2',7,7'-Тетра-(1-{N-[3-(диметиламино)пропилацетиламино]-1H-1,2,3-триазол-4-ил]метокси}динафт-1-илметан (14a). Выход 85%, зеленый порошок, т. пл. 114–115°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1448 ν (N=N), 1666 ν (C=O), 3209 ν (NH). Спектр ЯМР 1H (DMCO- d_6), δ , м. д.: 1.51 м (8H, $CH_2CH_2CH_2$, $^3J_{HH}$ 5.5 Гц), 2.03 с (12H, NMe), 2.06 с (12H, NMe), 2.17 м (8H, CH_2N , $^3J_{HH}$ 5.5 Гц), 3.07 м (8H, $NHCH_2$, $^3J_{HH}$ 5.5 Гц), 4.77 с (2H, CH_2), 4.86 с (4H, OCH_2), 5.03 с [4H, $NCH_2C(O)$], 5.05 с [4H, $NCH_2C(O)$], 5.34 с (4H, OCH_2), 6.84 д (2H, H⁶, $^3J_{HH}$ 8.2 Гц), 7.48 д (2H, H³, $^3J_{HH}$ 9.2 Гц), 7.49 с (2H, H⁸), 7.66 д (2H, H^{4/5}, $^3J_{HH}$ 9.2 Гц), 7.73 д (2H, H^{4/5}, $^3J_{HH}$ 8.7 Гц), 8.07 с (2H, H⁵-триазол), 8.18 с (2H, H⁵-триазол), 8.30 уш. т (2H, NH, $^3J_{HH}$ 5.6 Гц), 8.35 уш. т (2H, NH, $^3J_{HH}$ 5.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO- d_6), δ_C , м. д.: 21.7 (CH_2), 27.3 ($CH_2CH_2CH_2$), 37.8 (CH_2N), 45.7 (NMe), 52.2 [$NCH_2C(O)$], 57.1 ($NHCH_2$), 57.2 ($NHCH_2$), 61.3 (OCH_2), 63.6 (OCH_2), 103.9 (C^8), 113.1 (C^3), 116.6 (C^6), 122.4 (C^1), 125.4 (C^9), 126.5 (C^5 -триазол), 128.5 ($C^{4/5}$), 130.5 ($C^{4/5}$ -Naph), 134.7 (C^{10} -Naph), 142.6 (C^4 -триазол), 143.1 (C^4 -триазол), 154.1 (C^2), 156.7 (C^7), 165.7 (C=O). Масс-спектр (MALDI), m/z ($I_{отн}$, %): 1226.59 (90) $[M + H]^+$. Най-

дено, %: С 59.89; Н 7.14; N 22.65. $C_{61}H_{84}N_{20}O_8$. Вычислено, %: С 59.79; Н 6.91; N 22.86.

2,2',7,7'-Тетра-[1-(N-бензилацетиамидо-1H-1,2,3-триазол-4-ил)метокси]динафт-1-илметан (14б). Выход 61%, темно-коричневый порошок, т. пл. 132–134°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1484 ср (N=N), 1673 с (C=O), 3261 сл (NH). Спектр ЯМР 1H (ДМСO- d_6), δ , м. д.: 4.32 д (4H, $\underline{CH_2}Ph$, $^3J_{HH}$ 5.4 Гц), 4.34 д (4H, $\underline{CH_2}Ph$, $^3J_{HH}$ 5.4 Гц), 4.83 с (2H, CH_2), 4.92 с [4H, $NCH_2C(O)$], 5.18 с [4H, $NCH_2C(O)$], 5.19 с (4H, OCH_2), 5.39 с (4H, OCH_2), 6.86 д (2H, H^6 , $^3J_{HH}$ 8.5 Гц), 7.24–7.36 м (20H, H-Ph), 7.53 д (2H, H^3 , $^3J_{HH}$ 8.8 Гц), 7.56 с (2H, H^8), 7.70 д (2H, $H^{4/5}$, $^3J_{HH}$ 9.0 Гц), 7.77 д (2H, $H^{4/5}$, $^3J_{HH}$ 9.1 Гц), 8.13 с (2H, H^5 -триазол), 8.24 с (2H, H^5 -триазол), 8.84 уш. т (2H, NH, $^3J_{HH}$ 5.1 Гц), 8.89 уш. т (2H, NH, $^3J_{HH}$ 5.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСO- d_6), δ_C , м. д.: 21.2 (CH_2), 42.3 ($\underline{CH_2}Ph$), 42.4 ($\underline{CH_2}Ph$), 51.6 [$NCH_2C(O)$], 60.8 (OCH_2), 63.0 (OCH_2), 103.4 (C^8), 112.6 (C^3), 116.0 (C^6), 121.9 (C^1), 124.8 (C^9), 125.8 (C^5 -триазол), 125.9 (C^5 -триазол), 126.9 (C-Ph), 127.0 (C-Ph), 127.31 (C-Ph), 127.34 (C-Ph), 128.2 (C-Ph), 128.3 (C-Ph), 128.7 ($C^{4/5}$), 130.6 ($C^{4/5}$), 134.2 (C^{10}), 138.6 (C-Ph), 138.7 (C-Ph), 142.1 (C^4 -триазол), 142.6 (C^4 -триазол), 154.1 (C^2), 156.1 (C^7), 165.4 (C=O). Масс-спектр (MALDI), m/z ($I_{отн}$, %): 1241.58 (83) [$M + H$] $^+$, 1280.55 (45) [$M + K$] $^+$. Найдено, %: С 59.89; Н 7.14; N 22.65. $C_{61}H_{84}N_{20}O_8$. Вычислено, %: С 59.79; Н 6.91; N 22.86.

2,2',7,7'-Тетра-[1-(N-фенетилацетиамидо-1H-1,2,3-триазол-4-ил)метокси]динафт-1-илметан (14в). Выход 78%, коричневый порошок, т. пл. 139–142°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1457 ср (N=N), 1665 с (C=O), 3259 сл (NH). Спектр ЯМР 1H (ДМСO- d_6), δ , м. д.: 2.73 м (8H, $NHCH_2\underline{CH_2}Ph$, $^3J_{HH}$ 7.7 Гц), 3.34 м (8H, $NH\underline{CH_2}CH_2Ph$, $^3J_{HH}$ 7.6 Гц), 4.82 с (2H, CH_2), 4.91 с [4H, $NCH_2C(O)$], 5.07 с [4H, $NCH_2C(O)$], 5.08 с (4H, OCH_2), 5.39 с (4H, OCH_2), 6.90 д (2H, H^6 , $^3J_{HH}$ 8.9 Гц), 7.16–7.31 м (20H, H-Ph) 7.53 д (2H, H^3 -Naph, $^3J_{HH}$ 9.1 Гц), 7.55 с (2H, H^8 -Naph), 7.70 д (2H, $H^{4/5}$, $^3J_{HH}$ 9.0 Гц), 7.70 д (2H, $H^{4/5}$, $^3J_{HH}$ 9.0 Гц), 8.07 с (2H, H^5 -триазол), 8.17 с (2H, H^5 -триазол), 8.43 т (2H, NH, $^3J_{HH}$ 5.4 Гц), 8.48 т (2H, NH, $^3J_{HH}$ 5.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСO- d_6), δ_C , м. д.: 21.2 (CH_2), 34.81 ($NHCH_2\underline{CH_2}Ph$), 34.83 ($NHCH_2\underline{CH_2}Ph$), 40.3 ($NH\underline{CH_2}CH_2Ph$), 40.4 ($NH\underline{CH_2}CH_2Ph$), 51.6 [$NCH_2C(O)$], 60.8 (OCH_2), 63.0 (OCH_2), 103.4 (C^8), 112.6 (C^3), 116.0 (C^6), 121.8

(C^1), 124.1 (C^9), 125.7 (C^5 -триазол), 125.8 (C^5 -триазол), 126.0 (C-Ph), 126.1 (C-Ph), 128.0 ($C^{4/5}$), 128.2 (C-Ph), 128.3 (C-Ph), 128.5 (C-Ph), 128.6 (C-Ph), 129.9 ($C^{4/5}$), 134.2 (C^{10}), 139.0 (C-Ph), 139.1 (C-Ph), 142.0 (C^4 -триазол), 142.6 (C^4 -триазол), 153.5 (C^2), 156.1 (C^7), 165.20 (C=O), 165.22 (C=O). Масс-спектр (MALDI), m/z ($I_{отн}$, %): 1226.61 (73) [$M + H$] $^+$. Найдено, %: С 59.89; Н 7.14; N 22.65. $C_{61}H_{84}N_{20}O_8$. Вычислено, %: С 59.79; Н 6.91; N 22.86.

2,8,14,20-Тетранафт-1-ил-5,11,17,23-тетраметил-4,6,10,12,16,18,22,24-октакис-[1-(2-{[3-(диметиламино)пропил]амино}-2-оксиэтил)-1H-1,2,3-триазол-4-илметокси]пентацкло[19.3.1.1 $^{3,7}1^{9,13}1^{15,19}$]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен (15а). Выход 96%, зеленовато-серый порошок, т. пл. 142–143°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1463 ср (N=N), 1668 с (C=O), 3219 ср (NH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.45 м (8H, $CH_2\underline{CH_2}CH_2$, $^3J_{HH}$ 5.5, $^3J_{HH}$ 6.4 Гц), 1.54 м (8H, $CH_2\underline{CH_2}CH_2$, $^3J_{HH}$ 5.5 Гц), 1.79 с (24H, NMe), 2.02 с (24H, NMe), 2.11 с (6H, C^5Me), 2.15 м (8H, CH_2N , $^3J_{HH}$ 5.7 Гц), 2.24 м (8H, CH_2N , $^3J_{HH}$ 5.7 Гц), 2.52 с (6H, C^5Me), 3.21 м (8H, $NH\underline{CH_2}$, $^3J_{HH}$ 4.5 Гц), 3.27 м (8H, $NH\underline{CH_2}$, $^3J_{HH}$ 4.5 Гц), 3.88 д (4H, OCH_2 , $^2J_{HH}$ 11.0 Гц), 4.43 д [4H, $NCH_2C(O)$, $^2J_{HH}$ 16.1 Гц], 4.56 м [8H, $NCH_2C(O)$, OCH_2 , $^2J_{HH}$ 10.1, $^2J_{HH}$ 18.3 Гц], 4.78 д (4H, OCH_2 , $^2J_{HH}$ 11.4 Гц), 4.91 уш. с [8H, $NCH_2C(O)$], 5.02 д (4H, OCH_2 , $^2J_{HH}$ 11.5 Гц), 5.28 с (2H, H^{3h}), 5.94 с (4H, H^5 -триазол), 6.34 с (4H, H^1), 6.36 д (4H, H^2 -Naph, $^3J_{HH}$ 7.3 Гц), 6.39 с (2H, H^{3v}), 6.77 д. д (4H, H^6 -Naph, $^3J_{HH}$ 7.7, $^3J_{HH}$ 7.4 Гц), 6.84 д. д (4H, H^3 -Naph, $^3J_{HH}$ 7.7, $^3J_{HH}$ 7.4 Гц), 6.92 д (4H, H^4 -Naph, $^3J_{HH}$ 8.7 Гц), 7.08 д. д (4H, H^7 -Naph, $^3J_{HH}$ 7.3, $^3J_{HH}$ 7.3 Гц), 7.27 д (4H, H^5 -Naph, $^3J_{HH}$ 8.2 Гц), 7.41 д (4H, H^8 -Naph, $^3J_{HH}$ 8.3 Гц), 7.78 уш. с (4H, NH), 7.98 с (4H, H^5 -триазол), 8.09 уш. с (4H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 10.92 (C^5Me), 11.41 (C^5Me), 24.96 ($CH_2CH_2CH_2$), 25.23 ($CH_2\underline{CH_2}CH_2$), 40.23 ($NHCH_2$), 40.65 (C^1), 45.09 (NMe), 45.29 (NMe), 52.63 [$NCH_2C(O)$], 53.00 [$NCH_2C(O)$], 58.83 (CH_2N), 65.19 (OCH_2), 66.28 (OCH_2), 123.44 (C^4 -Naph), 124.42 (C^3 -Naph, C^5 -триазол), 124.58 (C^5), 125.26 (C^7 -Naph), 125.39 (C^6 -Naph, C^5), 125.47 (C^5 -триазол), 126.24 (C^2 -Naph), 126.98 (C^5 -Naph), 128.44 (C^8 -Naph), 129.97 (C^3), 130.26 (C^3), 130.59 (C^2), 132.03 (C^2), 133.04 (C^9 -Naph), 133.19 (C^{10} -Naph), 138.90 (C^1 -Naph), 143.73 (C^4 -триазол), 144.44 (C^4 -триазол), 153.60

(C⁴), 154.59 (C⁴), 165.14 (C=O), 165.23 (C=O). Масс-спектр (MALDI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 2835.04 (62) $[M + H]^+$. Найдено, %: С 64.31; Н 6.86; N 19.75. C₁₅₂H₁₉₂N₄₀O₁₆. Вычислено, %: С 64.39; Н 6.83; N 19.76.

2,8,14,20-Тетраффт-1-ил-5,11,17,23-тетраметил-4,6,10,12,16,18,22,24-октакис-[1-(2-бензил-амино-2-оксиэтил)-1H-1,2,3-триазол-4-илметокси]пентацикло[19.3.1.1^{3.7}1^{9.13}1^{15.19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен (156). Выход 76%, бордовый порошок, т. пл. 129–130°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1460 ср (N=N), 1664 с (C=O), 3279 сл (NH). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 2.15 с (6H, C⁵Me), 2.52 с (6H, C⁵Me), 4.23 м (20H, OCH₂, CH₂Ph), 4.53 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 10.1 Гц), 4.75 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 9.2 Гц), 4.80 д (4H, NCH₂C(O), ²J_{HH} 16.0 Гц), 4.89 д (4H, NCH₂C(O), ²J_{HH} 16.0 Гц), 4.93 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 9.2 Гц), 5.10 уш. с [8H, NCH₂C(O)], 5.34 с (2H, H^{3h}), 6.38 д (4H, H²-Naph, ³J_{HH} 6.4 Гц), 6.56 с (2H, H^{3v}), 6.61 с (4H, H¹), 6.83 м (8H, H^{3,6}-Naph, ³J_{HH} 7.8, ³J_{HH} 8.2 Гц), 7.03 д. д (4H, H⁷-Naph, ³J_{HH} 6.9, ³J_{HH} 6.8 Гц), 7.13–7.30 м (52H, H-Ph, H^{4,5}-Naph, H⁵-триазол), 7.42 д (4H, H⁸-Naph, ³J_{HH} 7.8 Гц), 8.08 с (4H, H⁵-триазол), 8.68 т (4H, NH, ³J_{HH} 5.5 Гц), 8.77 т (4H, NH, ³J_{HH} 5.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ _C, м. д.: 11.14 (C⁵Me), 11.72 (C⁵Me), 40.24 (C¹), 42.84 (NHCH₂Ph), 42.92 (NHCH₂Ph), 51.87 [NCH₂C(O)], 52.17 [NCH₂C(O)], 65.97 (OCH₂), 66.50 (OCH₂), 123.11 (C⁴-Naph), 124.15 (C⁶-Naph), 124.88 (C⁵), 125.33 (C⁷-Naph), 125.65 (C³-Naph, C⁵), 125.73 (C⁵-триазол), 126.06 (C²-Naph), 126.32 (C⁵-триазол), 127.33 (C⁵-Naph), 127.52 (C-Ph), 127.93 (C-Ph), 128.51 (C⁸-Naph), 128.87 (C-Ph), 129.40 (C-Ph), 129.78 (C³), 130.21 (C³), 130.59 (C²), 131.26 (C-Ph), 132.15 (C²), 133.22 (C⁹-Naph), 133.59 (C¹⁰-Naph), 138.86 (C¹-Naph), 139.18 (C-Ph), 143.03 (C⁴-триазол), 143.37 (C⁴-триазол), 154.36 (C⁴), 154.92 (C⁴), 165.69 (C=O), 165.86 (C=O). Масс-спектр (MALDI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 2876.66 (30) $[M + H]^+$, 2937.79 (91) $[M - H + Cu]^+$. Найдено, %: С 70.25; Н 5.28; N 15.47. C₁₆₈H₁₅₂N₃₂O₁₆. Вычислено, %: С 70.18; Н 5.33; N 15.59.

2,8,14,20-Тетраффт-1-ил-5,11,17,23-тетраметил-4,6,10,12,16,18,22,24-октакис-[1-(2-фенетил-амино-2-оксиэтил)-1H-1,2,3-триазол-4-илметокси]пентацикло[19.3.1.1^{3.7}1^{9.13}1^{15.19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-до-

декаен (15в). Выход 87%, бордовый порошок, т. пл. 101–102°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1453 ср (N=N), 1661 с (C=O), 3287 сл (NH). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ , м. д.: 2.15 с (6H, C⁵Me), 2.52 с (6H, C⁵Me), 2.64 т (8H, NHCH₂CH₂Ph, ³J_{HH} 7.3 Гц), 2.67 т (8H, NHCH₂CH₂Ph, ³J_{HH} 7.4 Гц), 3.21 м (8H, NHCH₂CH₂Ph, ³J_{HH} 7.3, ³J_{HH} 6.4 Гц), 3.25 м (8H, NHCH₂CH₂Ph, ³J_{HH} 7.7, ³J_{HH} 6.4 Гц), 4.25 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 11.0 Гц), 4.52 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 11.0 Гц), 4.70 д [4H, NCH₂C(O), ²J_{HH} 16.0 Гц], 4.73 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 11.0 Гц), 4.78 д [4H, NCH₂C(O), ²J_{HH} 16.0 Гц], 4.92 д (4H, OCH₂, ²J_{HH} 10.5 Гц), 5.00 уш. с [8H, NCH₂C(O)], 5.33 с (2H, H^{3h}), 6.38 д (4H, H²-Naph, ³J_{HH} 6.9 Гц), 6.55 с (2H, H^{3v}), 6.61 с (4H, H¹), 6.82 м (8H, H^{3,6}-Naph, ³J_{HH} 7.7 Гц), 7.03 д. д (4H, H⁷-Naph, ³J_{HH} 7.3, ³J_{HH} 7.3 Гц), 7.12–7.22 м (48H, H⁴-Naph, H-Ph, H⁵-триазол), 7.31 д (4H, H⁵-Naph, ³J_{HH} 8.2 Гц), 7.44 д (4H, H⁸-Naph, ³J_{HH} 8.2 Гц), 8.04 с (4H, H⁵-триазол), 8.28 т (4H, NH, ³J_{HH} 5.5 Гц), 8.38 т (4H, NH, ³J_{HH} 5.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ _C, м. д.: 11.14 (C⁵Me), 11.74 (C⁵Me), 35.37 (NHCH₂CH₂Ph), 40.13 (C¹), 40.87 (NHCH₂CH₂Ph), 40.94 (NHCH₂CH₂Ph), 51.89 [NCH₂C(O)], 52.19 [NCH₂C(O)], 65.96 (OCH₂), 66.53 (OCH₂), 123.09 (C⁴-Naph), 124.17 (C⁶-Naph), 124.87 (C⁵), 125.34 (C⁷-Naph), 125.57 (C⁵-триазол), 125.72 (C³-Naph, C⁵), 126.05 (C²-Naph), 126.23 (C⁵-триазол), 126.66 (C-Ph), 126.69 (C-Ph), 127.28 (C⁵-Naph), 128.74 (C⁸-Naph), 128.86 (C-Ph), 129.14 (C-Ph), 129.75 (C³), 130.11 (C³), 130.59 (C²), 132.15 (C²), 133.23 (C⁹-Naph), 133.58 (C¹⁰-Naph), 138.87 (C¹-Naph), 139.65 (C-Ph), 143.01 (C⁴-триазол), 143.36 (C⁴-триазол), 154.35 (C⁴), 154.92 (C⁴), 165.53 (C=O), 165.71 (C=O). Масс-спектр (MALDI), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 3049.33 (89) $[M - H + Cu]^+$. Найдено, %: С 70.80; Н 5.65; N 14.97. C₁₇₆H₁₆₈N₃₂O₁₆. Вычислено, %: С 70.76; Н 5.67; N 15.00.

Методики проведения экстракции, определения стехиометрии образующихся комплексов и констант экстракции. Для проведения пикратного метода жидкостной экстракции катионов металлов из водной фазы в органическую использовали хлороформ марки ХЧ. В экстракции использовали соли металлов: LiNO₃, KNO₃, Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂·3H₂O, AgNO₃, Cd(NO₃)₂·4H₂O, Hg(NO₃)₂·H₂O, Nd(NO₃)₃·6H₂O, Tb(NO₃)₃·5H₂O, Yb(NO₃)₃·5H₂O марки ХЧ, пикриновую кислоту (HPic) марки ХЧ. Пикраты металлов получали

сливанием водных растворов пикриновой кислоты и растворов предварительно оттитрованных нитратов металлов.

Методика проведения экстракции. Водные растворы пикратов (5 мл, до pH 6 доведены буфером ТРИС), содержащие избыток металла, и растворы исследуемых соединений **3, 4, 9, 10, 11–15** в CHCl_3 (5 мл) перемешивали 60 мин при комнатной температуре и выдерживали 15 мин для разделения фаз. Начальные концентрации лиганда в органической фазе, солей металлов и пикрата в водной фазе составляли $[L]_0 = 2.5 \times 10^{-4}$ М., $[M^{z+}]_0 = 1 \times 10^{-2}$ М., $[\text{HPic}]_0 = 2.5 \times 10^{-4}$ М. соответственно. После экстракции концентрацию металла в водной фазе определяли спектрофотометрически по интенсивности пика поглощения пикрат-аниона при 355 нм. Степень экстракции (%) вычисляли по формуле (3).

$$E = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100, \quad (3)$$

где A_0 и A_1 – значения оптической плотности водной фазы до и после экстракции соответственно.

Методика определения стехиометрии. Константы экстракции (K_{ex}) [формула (2)] и стехиометрии экстрагируемых комплексов определяли графически из данных зависимости $\lg Q$ от $\lg [L]_{\text{орг}}$, где $[\alpha/(z(1 - \alpha^z))] = Q$, по описанной ранее методике [11–14], используя фиксированные концентрации пикриновой кислоты $[\text{HPic}] = 2.5 \times 10^{-4}$ М., ионов металла $[M^{z+}] = 1 \times 10^{-2}$ М. и варьировании концентрации лиганда $[L] = 5 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-3}$ М.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Глушко Валентина Витальевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2452-9414>

Серкова Ольга Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4018-9341>

Масленникова Вера Ивановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6812-8885>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Briffa J., Sinagra E., Blundell R. // *Heliyon*. 2020. Vol. 6. P. e04691. doi 10.1016/j.heliyon.2020.e04691
2. Mukherjee A.G., Wanjaru U.R., Renu K., Vellingiri B., Gopalakrishnan A.V. // *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2022. Vol. 92. P. 103859. doi 10.1016/j.etap.2022.103859
3. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 7229. doi 10.1039/C7CS00574A
4. Konczyk J., Nowik-Zajac A., Kozłowski C.A. // *Separ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 51. P. 2394. doi 10.1080/01496395.2016.1209219
5. Pinalli R., Pedrini A., Dalcanele E. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47. P. 7006. doi 10.1039/C8CS00271A
6. Werner E.J., Biros S.M. // *Org. Chem. Front.* 2019. Vol. 6. P. 2067. doi 10.1039/c9qo00242a
7. Ansari S.A., Mohapatra P.K. // *J. Chrom. (A)*. 2017. Vol. 1499. P. 1. doi 10.1016/j.chroma.2017.03.035
8. Chen L., Wang Y., Wan Y., Cai Y., Xiong Y., Fan Z., Conradson S.D., Fud H., Yuan L., Feng W. // *Chem. Engin. J.* 2020. Vol. 387. P. 124087. doi 10.1016/j.cej.2020.124087
9. Fang Y., Deng Y., Dehaen W. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 415. 213313. doi 10.1016/j.ccr.2020.213313
10. Baldini L., Sansone F., Casnati A. Cation Complexation by Calixarenes. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier, 2013. doi 10.1016/B978-0-12-409547-2.05616-X
11. Podyachev S.N., Sudakova S.N., Syakaev V.V., Galiev A.K., Shagidullin R.R., Kononov A.I. // *Supramol. Chem.* 2008. Vol. 20. N 5. P. 479. doi 10.1080/10610270701377087
12. Podyachev S.N., Burmakina N.E., Syakaev V.V., Sudakova S.N., Habicher W.D., Kononov A.I. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2011. Vol. 71. P. 161. doi 10.1007/s10847-010-9920-3
13. Podyachev S.N., Kashapova N.E., Syakaev V.V., Sudakova S.N., Zainullina R.R., Gruner M., Habicher W.D., Barsukova T.A., Yang F., Kononov A.I. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2014. Vol. 78. P. 371. doi 10.1007/s10847-013-0307-0
14. Podyachev S.N., Burmakina N.E., Syakaev V.V., Sudakova S.N., Shagidullin R.R., Kononov A.I. // *Tetrahedron*. 2009. Vol. 65. N 1. P. 408. doi 10.1016/j.tet.2008.10.008.
15. Jain V.K., Pillai S.G., Pandya R.A., Agrawal Y.K., Shrivastav P.S. // *Talanta*. 2005. Vol. 65. N 2. P. 466. doi 10.1016/j.talanta.2004.06.033
16. Серкова О.С., Камкина А.В., Торопыгин И.Ю., Масленникова В.И. // *ЖОХ*. 2020. Т. 90. Вып. 8. С. 1262. doi 10.31857/S0044460X20080144;

- Serkova O.S., Kamkina A.V., Toropygin I.Yu., Maslennikova V.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 8. P. 1466. doi 10.1134/S1070363220080137
17. *Wehbie M., Arrachart G., Arrambide Cruz C., Karamé I., Ghannam L., Pellet-Rostaing S.* // Sep. Pur. Tech. 2017. Vol. 187. P. 311. doi 10.1016/j.seppur.2017.06.062
 18. *Wang Y.-W., Shi Y.-T., Peng Y., Zhang A.-J., Ma T.-H., Dou W., Zheng J.-R.* // Spectr. Acta (A). 2009. Vol. 72. P. 322. doi 10.1016/j.saa.2008.09.013
 19. *Leydier A., Lecercle D., Pellet-Rostaing S., Favre-Reguillon A., Taran F., Lemaire M.* // Tetrahedron Lett. 2011. Vol. 52. P. 3973. doi 10.1016/j.tetlet.2011.05.075
 20. *Baghel G.S., Chinta J.P., Rao C.P.* // New J. Chem. 2012. Vol. 36. P. 2397. doi 10.1039/C2NJ40409E
 21. *Баталова Т.А., Расадкина Е.Н., Васянина Л.К., Бельский В.К., Нифантьев Э.Е.* // ЖОХ. 1997. Т. 67. С. 1497; *Batalova T.A., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Belsky V.K., Nifantsev E.E.* // Russ. J. Gen. Chem. 1997. Vol. 67. P. 1406.
 22. *Maslennikova V.I., Sotova T.Yu., Vasyanina L.K., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Adamson S.O., Dementyev A.I., Habicher W.D., Nifantsev E.E.* // Tetrahedron. 2007. Vol. 63. P. 4162. doi 10.1016/j.tet.2007.02.095
 23. *Sakhii P., Neda I., Freytag M., Thönnessen H., Jones P.G., Schmutzler R.* // Z. anorg. allg. Chem. 2000. Vol. 626. P. 1246. doi 10.1002/(SICI)1521-3749(200005)626:5<1246::AIDZAAC1246>3.0.CO;2-F
 24. *Maslennikova V.I., Serkova O.S., Guzeeva T.V., Lysenko K.A., Levina I.I., Glushko V.V., Nifantsev E.E.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2011. Vol. 186. P. 1755. doi 10.1080/10426507.2010.531489
 25. *Serkova O.S., Glushko V.V., Egorova M.A., Maslennikova V.I.* // Tetrahedron Lett. 2018. Vol. 59. P. 2586. doi 10.1016/j.tetlet.2018.05.062
 26. *Glushko V.V., Serkova O.S., Maslennikova V.I.* // Tetrahedron Lett. 2020. Vol. 61. 151418. doi 10.1016/j.tetlet.2019.151418
 27. *Serkova O.S., Glushko V.V., Toropygin I.Y., Maslennikova V.I.* // Chem. Select. 2020. Vol. 5. P. 12168. doi 10.1002/slct.202003503
 28. *Serkova O.S., Glushko V.V., Toropygin I.Yu., Maslennikova V.I.* // Tetrahedron. 2022. Vol. 117–118. 132834. doi 10.1016/j.tet.2022.132834
 29. *Wolff W.* // Chem. Ber. 1893. Vol. 26. P. 85. doi 10.1002/cber.18930260118
 30. *Kallmayer H.-J., Schroeder-Mann St.* // Sci. Pharm. 1998. Vol. 66. P. 1.

Synthesis and Extraction Ability of Amide Derivatives of Calix[4]resorcinarene and 1,1'-Dinaphthylmethane toward Metal Cations

V. V. Glushko^a, O. S. Serkova^{* a}, A. V. Kamkina^a, S. A. Isaeva^a,
I. Yu. Toropygin^b, and V. I. Maslennikova^a

^a Institute of Biology and Chemistry, Moscow Pedagogical State University, Moscow, 129164 Russia

^b Institute of Biomedical Chemistry, Moscow, 119121 Russia

e-mail: os.serkova@mpgu.su

Received December 22, 2022; revised March 6, 2023; accepted March 10, 2023

Aminolysis of ester derivatives of 1,1'-dinaphthylmethane and *rac*-calix[4]resorcinarene afforded a series of ligands, which differ in molecular platform structure, the number of electron-donating sites, the nature of terminal amide component, the nature and size of the spacers connecting the polycyclic core with amide group. Using liquid extraction method, the effect of ligand structural features on its ability to recognize and bind *s*-, *p*-, *d*-, *f*-metal cations was investigated, and the stoichiometry of formed complexes was calculated.

Keywords: 1,1'-dinaphthylmethanes, calix[4]resorcinarenes, amides, receptor systems, liquid extraction, metal cations