

Синтез и свойства производных каликсаренов

А.А. Фатьянова, А.С. Гусак, Л.А. Хамидулина, П.Е. Прохорова, Ю.Ю. Моржерин

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина». Тел: 3433754888; E-mail: Aloyua_23@mail.ru

Впервые исследована стабильность против окисления пластичной смазки с использованием каликс[*n*]аренов как антиоксидантных присадок. Получены данные по стабильности пластичной смазки в присутствии ряда производных каликс[*n*]аренов.

Введение

Одной из актуальных проблем нефтехимической промышленности является поиск и создание новых, более действенных и дешевых антиоксидантов для задержки деградации машинных масел, увеличивая время функционирования смазочного материала. К наиболее эффективным антиоксидантам, действующим в качестве акцепторов радикалов относятся пространственно-затрудненные моно-, ди- и полициклические фенол-производные¹. Каликс[4,6,8]арены, имеющие в своей структуре чашеобразную гидрофобную полость, образованную четырьмя (шестью, восемью) фенольными фрагментами², являются удобными синтонами для синтеза новых полифункциональных соединений для нефтехимии.

Поэтому целью работы является синтез

последующим исследованием их антиоксидантных свойств в качестве присадок для определения стабильности против окисления (кислотное число) пластичных смазок.

Результаты и их обсуждение

Структурное сходство каликс[*n*]аренов с фенольными антиоксидантами, их физические и химические свойства позволяют предположить, что каликсарены могут также быть ингибиторами окисления. Мы предположили, что использование каликс[*n*]арены и их производные увеличит стабильность пластичных смазок.

При изучении кислотного числа пластичных смазок с применением каликс[*n*]аренов в качестве антиоксидантных присадок использовались ГОСТы 5734-76³ и 6707-76⁴.

ГОСТ 5734-76 распространяется на

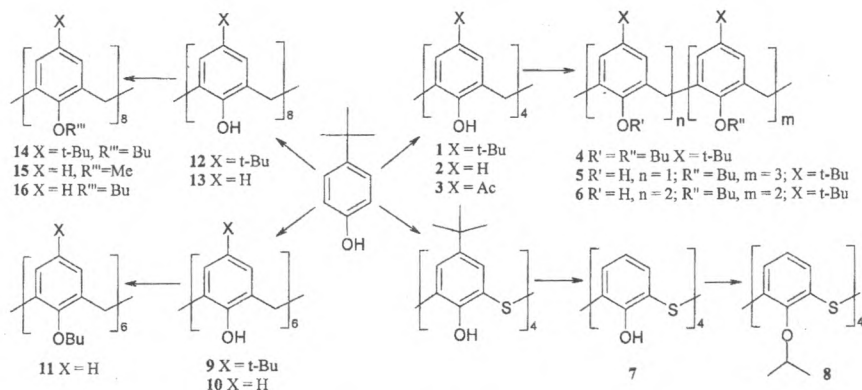


Схема 1. Синтез производных каликс[*n*]аренов

каликс[*n*]аренов и их производных с пластичные смазки и устанавливает метод

определения стабильности против окисления. Сущность метода заключается в окислении смазки, нанесенной тонким слоем на медную пластинку (катализатор), и определении свободных кислот или свободных щелочей, образующихся при окислении смазки, выраженных кислотным числом и характеризующих стабильность смазки.

После проведенных испытаний на пластичной смазке с каликс[*n*]ареном, получились значения массовых долей свободных органических кислот, с помощью них определяем по ГОСТ 5734-76 стабильность против окисления (кислотное число γ) пластичных смазок (табл.1).

Таблица 1. Кислотное число

№ каликсарена	γ	№ каликсарена	γ
1	0,8970	9	1,1945
2	2,9281	10	0,4985
3	0,9048	11	0,5905
4	0,2769	12	0,9236
5	0,3159	13	0,2162
6	0,5607	14	0,2230
7	3,8612	15	0,2608
8	0,5400	16	0,3131

В ходе данной работы для изучения стабильности к окислению (кислотное число) пластичной смазки был синтезирован ряд производных каликс[*n*]аренов, замещенных и незамещенных по верхнему и нижнему ободу (схема 1).

Стабильность против окисления пластичной смазки с использованием не замещенных каликс[*n*]аренов уменьшается от каликс[8]арен, у которого самая высокая активность среди всего ряда синтезированных производных каликсаренов, до тиакаликс[4]арена. Анализ *n*-трет-бутилкаликс[*n*]аренов показывает обратный результат.

Кислотное число пластичной смазки с применением ряда замещенных по нижнему ободу каликс[4]аренов ослабевают от тетра-дибутилкаликс[4]арену. Увеличение числа

ароматических фрагментов положительно влияет на стабильность, как и количества и длины заместителей каликс[8]арена и каликс[6]аренов.

Экспериментальная часть

5,11,17,23-тетракистретбутил-каликс[4]арен (1)⁵

Выход 29,6 г (55%). $T_{пл} = 350^{\circ}\text{C}$; IR (KBr) 3000 см^{-1} (OH stretching), 1076 см^{-1} (aliphatic C-O stretching). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., КССВ (J), Гц): 9.60 (4H, с, ArOH); 7.08 (4H, с, ArH); 4.3 (4H, уш. с., CH_2); 3.55 (4H, уш. с., CH_2); 1.26 (36H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 146.6; 144.4; 127.7; 125.8; 34.8; 32.7; 31.4. Масс спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 678 [$\text{M}]^+(100)$. Вычисленно для $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{O}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, %; C, 82.13; H, 8.64. Найдено, %: C, 81.99; H 8.88.

Общая методика реакции дитретбутирования каликс[*n*]аренов⁶ 26,27,28,29-тетрагидроксокси-каликс[4]арен (2)

Выход 4, 77 г (73%), $T_{пл} = 115^{\circ}\text{C}$ (лит 114 $^{\circ}\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., J/Гц): 10.21 (4H, с, OH), 7.06 (8H, д, 8.0, ArH), 6.74 (4H, т, 8.0, ArH), 4.39-4.16 (4H, с, ArCH_2Ar), 3.68-3.44 (4H, с, ArCH_2Ar).

37,38,39,40,41,42-гексагидроксокси-каликс[6]арен (10)

Выход 6,13 г (89%). $T_{пл} = 417-418^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., J/Гц): 10.4 (6H, с, ArOH), 6.7 – 7.4 (18H, м, ArH), 4.0 (12H, с, ArCH_2Ar). Вычисленно для $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{O}_6$, %; C, 78,52; H, 5,78. Найдено, %: C, 78,57; H 5,78.

49,50,51,52,53,54,55,56-оксогидроксокси-каликс[8]арен (13)

Выход 6,1 г (93%), $T_{пл} = 450^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , м.д., J/Гц): 6.0-7.0 (24H, м, ArH), 3.5 (16H, уш. с., ArCH_2Ar).

25,26,27,28-ацетоксикаликс[4]арен (3)⁷

Выход 0,60 г (59%). $T_{пл} = 405-406^{\circ}\text{C}$. IR (KBr) 1750 см^{-1} . Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., КССВ (J), Гц): 6.9 (3H, с, ArH), 3.6 (2H, с, ArCH_2Ar), 1.4 (3H, с, COCH_3).

25,26,27,28-тетракисбутилокси-5,11,17,23-тетракистретбутил-каликс[4]арен (4)⁸

Выход 0,65 (75%). $T_{пл} = 164 \pm 166^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DCCl_3 , δ , м.д., КССВ (J), Гц): 6.78 (8H, с, ArH), 4.42 (4H, д, 12.4, ArCH_2Ar), 3.11 (4H, д, 12.4, ArCH_2Ar), 3.86 (8H, т, 7.6,

ОСН₂), 2.01 (8H, кв, 7.6, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.46 (8H, сек, 7.7, CH_2CH_3), 1.08 (36H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.02 (12H, т, 7.3, CH_3). ЯМР $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$, δ , м.д.): 153.77; 144.12; 133.85; 124.86; 75.14; 33.80; 32.39; 31.47; 31.06; 19.39; 14.16. Масс спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 895,6 $[\text{M}]^+(100)$. Вычисленно для $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{O}_4$, %; С, 81.67; Н, 10.17. Найдено, %: С, 81.88; Н 10.28.

5, 11, 17, 23 –тетраakis-трет-бутил-25,26,27-трибутил-28-окси каликс[4]арен (5)⁹

Выход 3,08 г (84%). $T_{\text{пл}} = 158\text{--}159^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DCCl_3 , δ , м.д., КССВ (J), Гц): 7.11 (8H, с, ArH), 7.03 (2H, с, ArH), 6.50 (2H, с, ArH), 6.49 (2H, с, ArH), 5.69 (1H, с, OH), 4.36 (2H, д, 12.6, ArCH_2Ar), 4.32 (2H, д, 12.9, ArCH_2Ar), 3.89 (2H, уш. с, 8.2, ОСН₂), 3.77 (4H, т, 7.0, ОСН₂), 3.21 (2H, д, 12.9, ArCH_2Ar), 3.15 (2H, д, 12.6, ArCH_2Ar), 2.29 (2H, м, CH_2), 1.90 (4H, м, CH_2), 1.41 (12H, м, CH_2), 1.32 (9H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.31 (9H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.95 (9H, м, CH_3), 0.81 (18H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Масс спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 858,65 $[\text{M}]^+(100)$.

25,27-дибутилокси-26,28-дигидрокси-

5,11,17,23–тетраakis-третбутил-каликс[4]арен (6)¹⁰

Выход 0,74 (45%). $T_{\text{пл}} = 262\text{--}265^\circ\text{C}$. IR (KBr) 3395 (OH) cm^{-1} . Спектр ЯМР ^1H (DCCl_3 , δ , м.д., КССВ (J), Гц): 8.00 (2H, с, OH), 7.03 (4H, с, ArH), 6.84 (4H, с, ArH), 4.31 (4H, д, 12.8, ArCH_2Ar), 3.97 (4H, т, 6.5, ОСН₂CH₂), 3.28 (4H, д, 12.8, ArCH_2Ar), 2.02 (4H, м, CH_2), 1.70 (4H, м, CH_2), 1.26 (18H, с, *t*-Bu), 1.08 (6H, т, 7.4 CH_2CH_3), 1.00 (18H, с, *t*-Bu).

26,27,28,29-

тетрагидрокси-тетраakis-каликс[4]арен (7)¹¹

Выход 11,8 г (71%), $T_{\text{пл}} = 300\text{--}305^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DCCl_3 , δ , м.д., КССВ (J), Гц): 9.45 (4H, с, ArH), 7.60 (8H, д, 7.7, ArH), 6.76 (4H, т, 7.7, ArH). Вычисленно для $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_4$, %; С, 58.1; Н, 3.20; S, 25.80. Найдено, %: С, 58.00; Н 3.40; S, 25.50.

25,26,27,28-тетраakis-бутилокси-5,11,17,23-тетраakis-третбутил-тиакаликс [4]арен (8)¹²

Выход 0,51 г (57%). $T_{\text{пл}} = 170^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DCCl_3 , δ , м.д., КССВ (J), Гц): 6.92 (4H, т, ArH), 6.72 (8H, д, ArH), 4.8 (4H, м, CH), 1.2 (24H, д, CH_2).

37,38,39,40,41,42 –гексаakis-третбутил-каликс[6]арен (9)¹³

Выход 7.85 г (73%). $T_{\text{пл}} = 380\text{--}381^\circ\text{C}$. IR (KBr) 3400, 3150 cm^{-1} . Спектр ЯМР ^1H (DCCl_3 , δ , м.д., КССВ (J), Гц): 10.2 (6H, с, ArOH), 7.10 (12H, с, ArH), 3.88 (12H, с, CH_2), 1.25 (72H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ЯМР $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$, δ , м.д.): 147.2; 144.2; 126.9; 126.1; 34.0; 33.1; 31.4. Масс спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 972 $[\text{M}]^+(100)$. Вычисленно для $\text{C}_{66}\text{H}_{84}\text{O}_6\text{CHCl}_3$, %; С, 73.76; Н, 7.79. Найдено, %: С, 73.80; Н, 7.98.

37,38,39,40,41,42 – кисбутилокси-

5,11,23,29,35,41 – каликс[6]арен (11)¹⁴

Выход 2.44 г (80%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 6.86 (12H, с, ArH), 3.77 (12H, уш. с., ArCH_2Ar), 3.37 (12H, уш. м., ОСН₂), 1.48 (12H, уш. м., CH_2), 1.21 (36H, уш. м., CH_2), 1.00 (54H, с, *t*-Bu), 0.77 (18H, уш. м., CH_3). ЯМР $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$, δ , м.д.): 12.1; 20.8; 24.2; 28.3; 29.0; 29.7; 30.1; 32.1; 71.6; 124.1; 131.1; 143.0; 151.7. ESI(+) MS: $m/z = 1477$ (MH⁺). Вычислено, %: $\text{C}_{102}\text{H}_{156}\text{O}_6$: С, 82.87; Н, 10.64. Найдено, %: С, 82.95; Н, 10.56.

49,50,51,52,53,54,55,56-октаakis-третбутил-каликс[8]арен (12)¹⁵

Выход 22.0 г (69%). $T_{\text{пл}} = 411\text{--}412^\circ\text{C}$. IR (KBr) 3230 cm^{-1} . Спектр ЯМР ^1H (DCCl_3 , δ , м.д., КССВ (J), Гц): 9.6 (8H, с, ArOH), 7.14 (16H, с, ArH), 4.3 (8H, уш. с., CH_2), 3.4 (8H, уш. с., CH_2), 1.24 (72H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ЯМР $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$, δ , м.д.): 162.0; 156.0; 141.0; 131.5; 26.5; 24.0; 21.0. Масс спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}(\%)$): 1872 $[\text{M}]^+(100)$. Вычисленно для $\text{C}_{88}\text{H}_{112}\text{O}_8$, %; С, 81.44; Н, 8.70. Найдено, %: С, 81.46; Н 8.70.

Общая методика алкилирования

5,11,17,23,29,35,41,47-октаakis-третбутил-каликс[8]арена¹⁶

49,50,51,52,53,54,55,56-кисбутилокси-

5,11,17,23,29,35,41,47-октаakis-третбутил-каликс[8]арен (14)

Выход 0,36 г (55%). $T_{\text{пл}} = 277\text{--}279^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DCCl_3 , δ , м.д., КССВ (J), Гц): 6.96 (16H, с, ArH), 4.04 (16H, с, ArCH_2Ar), 3.48–3.53 (16H, т, 12.6, ОСН₂), 1.49–1.54 (16H, м, ОСН₂CH₂), 1.22–1.29 (16H, м, ОСН₂CH₂CH₂), 1.08 (72H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.65–0.69 (24H, т, CH_3).

49,50,51,52,53,54,55,56 –

октаметилокси-каликс[8]арен (15)

89%. Мр: 4250 ^1C . Спектр ЯМР ^1H (DCCl_3 , δ , м.д., КССВ (J), Гц): 3.53 (24H, с, ОСН₃), 4.06 (16H, с, ArCH_2Ar), 6.90 (24H, уш. с., ArH);

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 30.4, 61.2; 124.1; 130.1; 134.6; 157.0.

49,50,51,52,53,54,55,56 -

октабутилоксикаликс[8]арен (16)

Выход 1,15 г (75%). $T_{\text{пл}} = 185^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DCCl_3 , δ , м.д., КССВ (J), Гц): 6.88 (16H, с, ArH), 6.84 (8H, с, ArH), 4.07 (16H, с, ArCH_2Ar), 3.68 (16H, т, OCH_2), 1.67 (16H, м, OCH_2CH_2), 1.41 (16H, м, CH_2CH_3), 0.86 (24H, т, CH_3); ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 155.9; 134.7; 129.3; 124.1; 73.6; 32.8; 30.1; 19.7; 14.4.

Библиографический список

1. Манг Т., Дрезель У. Справочник смазочные материалы. Производство, применение, свойство. Справочник: пер. с англ. 2-го изд./под ред. В.М. Школьниковой – СПб.: ЦОП «Профессия», **2012**. – 944 с.
2. Gutsche, David C. *Calixarenes*. Cambridge Ed.; The Royal Society of Chemistry. **1989**.
3. ГОСТ 5734-76. Смазки пластичные. Метод определения стабильности против окисления.
4. ГОСТ 6707-76. Смазки пластичные. Метод определения свободных щелочей и свободных органических кислот.
5. D.Gutsche, M.Iqbal, D.Stewart, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 742.
6. D.Gutsche, L.Lin, *Tetrahedron*, **1986**, *42*(6), 1633-1640.
7. Y. Morita, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57* (13), p. 3658–366.
8. D. N.Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1998**, vol. *4*, p. 1225 – 1234.
9. D. N.Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1998**, vol. *4*, p. 1225 – 1234.
10. B. S. Creaven, T. L.Gernon, *Tetrahedron*, **2006**, vol. *62*, p. 9066–9071.
11. H.Akdas, L.Bringel, E.Graf, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, vol. *39*, p. 2311–2314.
12. Y. Weiping, W. Wei, E. J. *Org. Chem.*, **2012**, p. 3326 – 3330.
13. D.Gutsche, B.Dhawan, R.Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 3782.
14. A.Markowitz, Michael, *J.Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8192.
15. D. Gutsche, B. Dhawan, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 3782.
16. Yi, Jianmin, *Indian Journal of Chemistry* **2008**, *47*, 1435.