

Химия каликс[4]резорцинаренов

В.К.Джайн, П.Х.Канайя

Университет Гуджарата, Факультет естественных наук
380009 Ахмадабад, Гуджарат, Индия, факс +91(79)263–08545

Представленный в обзоре материал демонстрирует прогресс в химии каликс[4]резорцинаренов за последнее десятилетие. Особое внимание уделено их синтезу, конформационному поведению, методам функционализации, а также способности выступать в роли кавитандов, молекулярных контейнеров, формировать монослои и комплексы типа «гость–хозяин». Рассмотрено практическое применение каликс[4]резорцинаренов и их производных в различных областях.
Библиография — 296 ссылок.

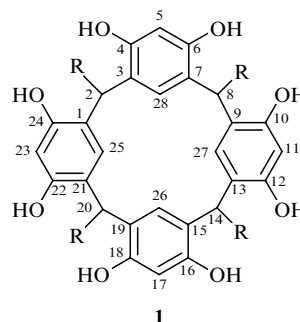
Оглавление

I. Введение	77
II. Синтез каликс[4]резорцинаренов	78
III. Механизм циклоконденсации и стереохимия резорцинаренов	80
IV. Функционализация каликс[4]резорцинаренов	82
V. Заключение	101

I. Введение

Изучение каликс[4]резорцинаренов (CRA) имеет уже достаточно длинную историю; за точку отсчета можно взять 1872 г., когда Байер^{1,2} опубликовал работы о реакции между фенолами и альдегидами. Несколькими годами позже Михаэль³ установил, что продукты таких реакций образуются сочетанием равного числа молекул бензальдегида и резорцина, при этом отщепляется такое же число молекул воды. Однако для установления структуры этих соединений понадобилось несколько десятилетий. В 1940 г. с помощью определения молекулярной массы было показано,⁴ что соотношение фрагментов альдегида и резорцина

составляет 4:4. Авторы работы⁴ предположили циклическую тетрамерную структуру **1**, которая в 1968 г. была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.^{5,6}



R = Alk, Ar.

По номенклатуре ИЮПАК соединение **1** называется 2,8,14,20-тетраалкил(арил)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-4,6,10,12,16,18,22,24-октол. Гютше⁷ и Виценс⁸ классифицировали эти молекулы как каликсарены и назвали каликс[4]-резорцинарены или каликсарены, производные резорцина. В литературе встречаются и другие названия, например соединения Хогберга⁹ или октолы.^{10,11} В 1994 г. в качестве тривиального было предложено¹² название резорцинарены.

Название каликсарены указывает на то, что форма этих молекул напоминает чашу (от латинского *calix* — чаша); примером могут служить *n*-трет-бутилкаликс[*n*]арены (**2**) — циклоолигомеры производного фенола.

В.К.Джайн. Доктор наук, профессор кафедры химии факультета естественных наук Университета Гуджарата.

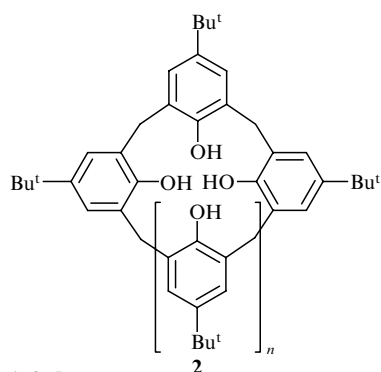
Телефон: +91(93)270–13263, e-mail: drvkjain@hotmail.com

П.Х.Канайя. Доктор наук, ведущий научный сотрудник той же кафедры. Телефон: +91(93)270–13263, e-mail: Kanaiya_parin@yahoo.co.in

Область научных интересов авторов: синтез и свойства функционализированных каликсаренов, каликспиролов и каликсрезорцинаренов; комплексы типа «гость–хозяин»; полимерные хелатирующие смолы, их применение для идентификации, разделения и концентрирования различных катионов и анионов в процессе анализа лабораторных, промышленных и природных образцов.

Дата поступления 10 июня 2010 г.

Перевод с английского Е.Э.Григорьевой



Резорцинарены — это каликсарены на основе резорцина (например, *S*-метилкаликс[4]резорцинарен (**1**), если $R = \text{Me}$). Цифра в квадратных скобках указывает на размер олигомера; чаще всего встречаются тетрамеры ([4]), о гексамерах ([6]) сообщений в литературе крайне мало. Заместитель у метиленового атома углерода, который вводится из исходного альдегида, указывают в префиксе, например *S*-метил. Нередко название каликс[4]резорцинарены сокращают до резорцин[4]арены.¹³

Литература, посвященная резорцинаренам, весьма обширна. Опубликовано несколько общих обзоров;^{14–20} известны обзоры, касающиеся применения, конструирования, строения, синтеза, хиральных свойств резорцинаренов;^{21–23} их свойств и функционализированных производных;^{24–26} комплексообразования, в том числе участия в системах типа «гость–хозяин»;^{27–36} применения резорцинаренов как кавитандов и инкапсулирующих структур.^{37–42} Кроме того, имеются обзоры, посвященные координационным соединениям резорцинаренов с переходными металлами;^{43, 44} наночастицам, инкапсулированным резорцинаренами;⁴⁵ многоядерным комплексам металлов⁴⁶ и самоассоциированным слоям⁴⁷ на основе каликс[4]резорцинаренов. В настоящем обзоре мы предприняли попытку обобщить наиболее важные и интересные работы последних лет, чтобы читатель мог составить представление о наиболее практически востребованных направлениях в химии каликс[4]резорцинаренов.

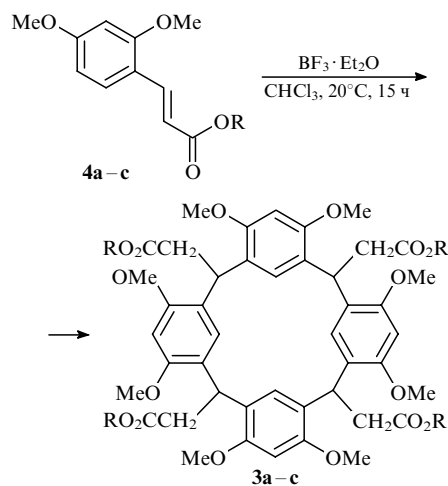
II. Синтез каликс[4]резорцинаренов

Каликс[4]резорцинарены легко получают в результате катализируемой кислотой конденсации резорцина с различными алифатическими и ароматическими альдегидами. Процесс протекает при кипячении реагентов в смеси этанола с концентрированной HCl в течение нескольких часов. Обычно реакцию проводят в одну стадию, циклический тетрамер кристаллизуется из реакционной смеси с выходом от умеренного до высокого, однако для разных альдегидов оптимальные условия проведения процесса различны.^{9, 11, 48} Тетрамерные продукты не образуются, если резорцин содержит электроноакцепторные заместители (например, NO₂ или Br) в положении 2.¹¹ При определенных условиях взаимодействие формальдегида с 2-метилрезорцином или пирогаллолом приводит к тетрамерному продукту с разумным выходом.⁴⁹ Вопрос о том, какие заместители в резорцине и альдегиде не мешают циклизации, подробно рассмотрен в работах^{11, 50}.

Для синтеза резорцинаренов различного типа предложено много разных методик; мы рассмотрим только те способы, которые отличаются от обычной катализируемой

минеральной кислотой циклоолигомеризации. Различные производные каликс[4]резорцинарена, полученные традиционной конденсацией, представлены ниже (см. табл. 1 в разделе IV).

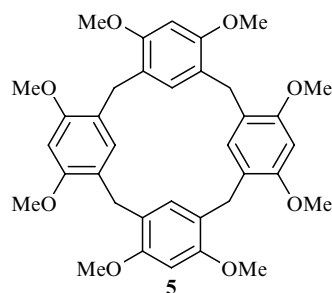
Универсальный подход к синтезу *S*-алкоксикарбонил-метилкаликс[4]резорцинаренов **3a–c** был разработан на основе 2,4-диметоксициннаматов **4a–c** в качестве исходных соединений; метод требует строгого соблюдения условий реакции, катализатором служит кислота Льюиса BF₃.^{51–53}



$R = \text{Me (a), Et (b), Pr}^i \text{ (c)}.$

Стереоселективность циклизации зависит от условий проведения процесса и природы заместителей у мостиковых метиленовых атомов углерода. Методом спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C установлено,^{51–53} что соединение **3a** существует в виде двух конформеров — уплощенного конуса (*цис–цис–цис*, или *rcsc*) и 1,2-альтерната (*цис–транс–цис*, или *rcct*).[†] В случае резорцинаренов **3b,c** появляется третий конформер — 1,3-альтернат (*цис–цис–цис*, боковые цепи псевдоэкваториальные) (подробнее о конформерах резорцинаренов см. в разделе III).

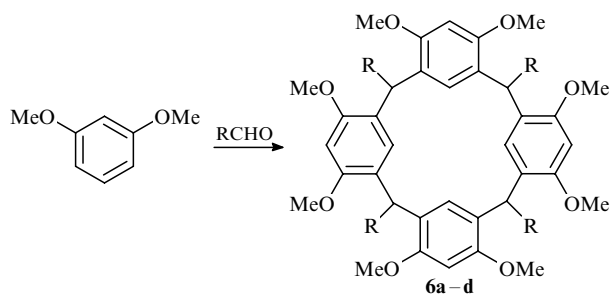
При действии на 2,4-диметоксибензиловый спирт трифторуксусной кислоты (5%-ный раствор в CHCl₃) образуется резорцинарен **5** с выходом 95%.⁵⁴



В работе⁵⁵ описаны условия строго селективного образования изомеров типа кресло (*rcct*) окта-*O*-алкилрезорцин[4]аренов **6a–d**: реакцию проводили в смеси AcOH – H₂SO₄ или AcOH – HCl. Авторы предполагают, что этот изомер является продуктом термодинамически контролируемого процесса в условиях катализа кислотой

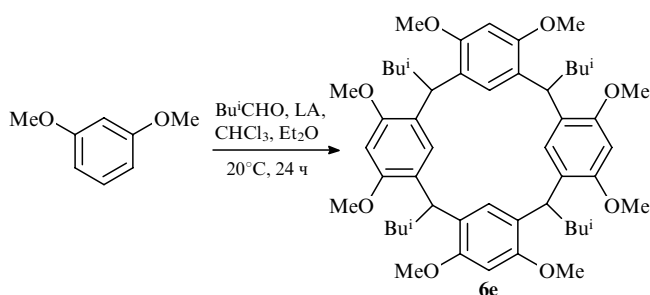
[†] В кратких обозначениях стереомеров каликс[4]резорцинаренов *r* означает реперную группу, относительно которой указаны конфигурации (*цис*, *c* или *транс*, *t*) остальных заместителей.

Брёнстеда — абсолютно новое наблюдение в химии резорцинаренов.



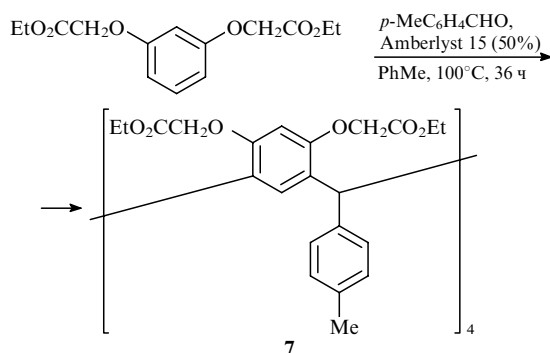
R = 4-HOC₆H₄ (a), 4-(n-C₈H₁₇O)C₆H₄ (b), Me (c), HOCH₂CH₂ (d).

Кислоты Льюиса (LA) SOCl₂, POCl₃, AlCl₃, Me₂SiCl₂ и SnCl₄ служат катализаторами циклоконденсации 1,3-диметоксибензола с изовалериановым альдегидом, приводящей с высоким выходом к резорцинару 6e.^{56, 57}

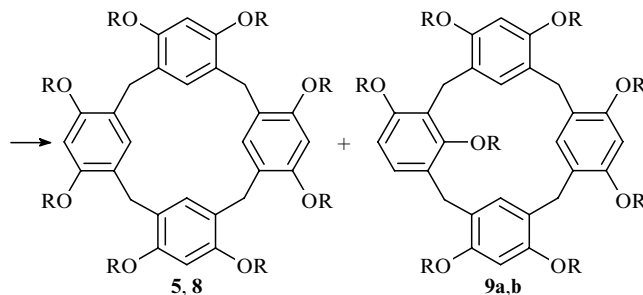
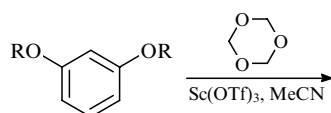


Из перечисленных кислот Льюиса только SnCl₄ катализирует реакцию селективно и обеспечивает образование конформера короны (*ccc*) с выходом 85%.

Описан⁵⁸ одностадийный синтез резорцинарена 7 с выходом 34% путем конденсации диэтил-*m*-фенилендиоксиацетата с *p*-толуиловым альдегидом в присутствии катионообменной смолы в качестве катализатора.

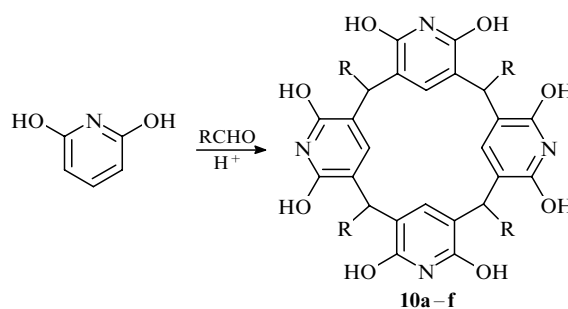


Еще один пример — циклоконденсация 1,3-диалкоксибензолов с 1,3,5-триоксаном в присутствии Sc(OTf)₃ в роли катализатора, приводящая к октаалкоксипроизводным резорцин[4]арена 5, 8 как главным продуктам.⁵⁹ В качестве минорных продуктов образуются необычные производные 9a,b, макроциклизация которых протекает с участием положения 2-*m*-диалкоксибензола.



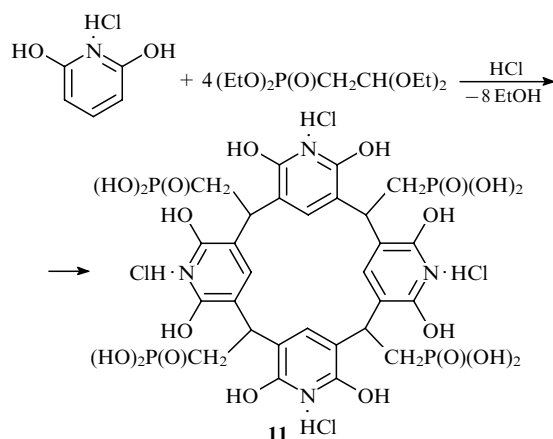
R = Me (5, 9a), Et (8, 9b).

Известны также аналоги резорцинаренов, которые включают пиридиновые циклы вместо бензольных. Так, конденсацией 2,6-дигидропиридина с рядом алифатических и ароматических альдегидов в кислой среде были получены новые октагидропиридин[4]арены 10a–f.⁶⁰ Реакционная способность 2,6-дигидропиридина ниже, чем резорцина или пирогаллола, поэтому требуются более жесткие условия реакции.



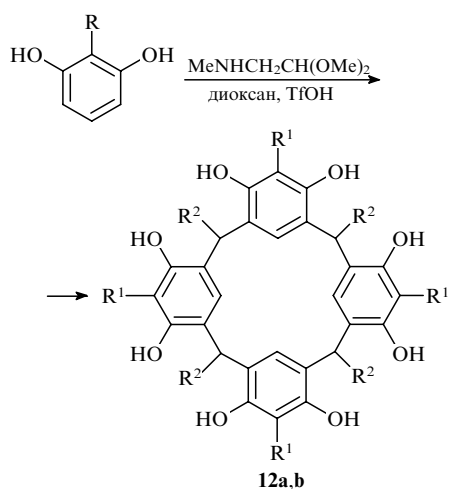
R = Me (a), Buⁿ (b), Buⁱ (c), n-C₁₁H₂₃ (d), Ph (e), 4-O₂NC₆H₄ (f).

Катализируемая кислотой конденсация гидрохлорида 2,6-дигидропиридина с диэтил-2,2-диэтоксиэтилфосфонатом приводит (после продолжительного нагревания) к водорастворимому калекс[4]пиридинарену 11 с четырьмя фрагментами фосфоновой кислоты — продукту полного гидролиза соответствующего сложного эфира.⁶¹

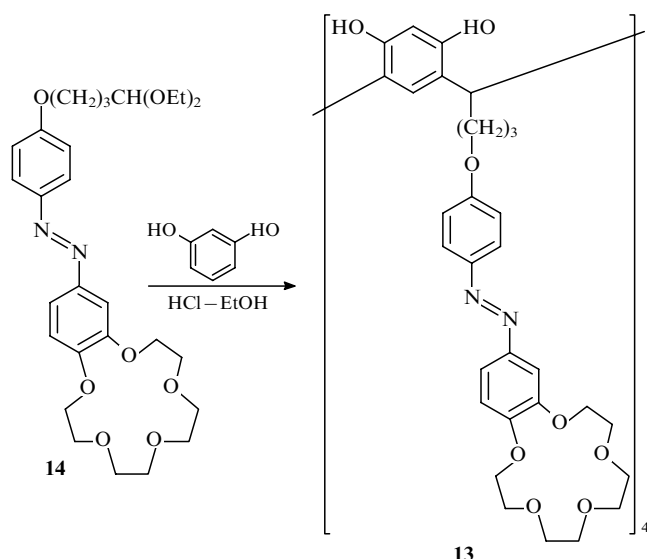


Новые калекс[4]резорцинарены 12a,b (см.⁶²) и 13 (см.⁶³) синтезированы конденсацией резорцина и его 2-метилпроизводного с диметилацеталем 2-(метиламино)ацетальдегида и диэтилацеталем 14, включающим азогруппу и ионофорный фрагмент бензо-15-краун-5, соответственно. Азогруппа — это хромофор, который может существовать в двух конфи-

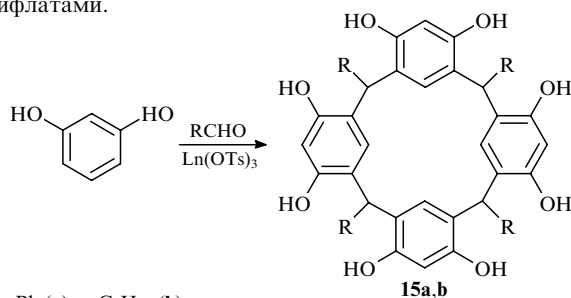
гурациях (*E* и *Z*) и поэтому может играть роль молекулярного фотопереклювателя.



$R^2 = \text{CH}_2\text{NH}_2\text{Me TfO}^-$; $R^1 = \text{H}$ (a), Me (b).



Найдено, что трифлаты иттербия(III) (см.⁶⁴) и висмута(III) (см.⁶⁵) являются эффективными катализаторами в синтезе каликс[4]резорцинаренов. Недавно обнаружено,^{66–70} что тозилаты и нитробензолсульфонаты лантанидов(III) также могут быть эффективными, недорогими, пригодными для повторного использования и экологически безопасными катализаторами процесса получения резорцинаренов **15a,b**. По каталитической активности указанные соли сравнимы с трифлатами.

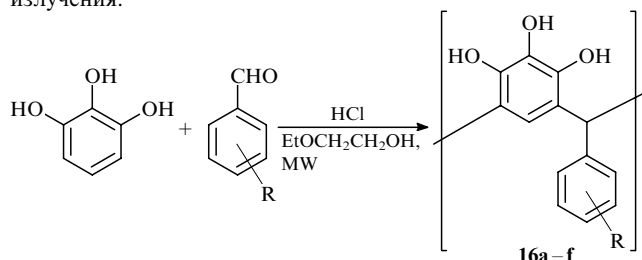


$R = \text{Ph}$ (a), $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ (b).

С использованием микроволнового излучения⁷¹ синтез резорцинаренов из резорцина и альдегидов в присутствии

фосфорновольфрамовой кислоты $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ (аниона Кеггина) или концентрированной HCl как катализатора протекает с высокими выходами продуктов ($>90\%$), осуществляется за короткое время (3–5 мин) и не требует жестких условий.

Пирогаллол[4]арены **16a–f** также были получены⁷² с высокими выходами циклоконденсацией пирогаллола с ароматическими альдегидами под действием микроволнового излучения.



$R = \text{H}$ (a), 4-Me (b), 4-OMe (c), 4-Cl (d), 2-Ac (e), 4-OAc (f).

Однореакторная конденсация резорцина и бутан-1,4-диаля в присутствии концентрированной HCl (этанол, 80°C , 48 ч) привела к «лестничным» растворимым полимерам с количественным выходом.⁷³

III. Механизм циклоконденсации и стереохимия резорцинаренов

Механизм катализируемой кислотой циклоконденсации, приводящей к каликс[4]резорцинаренам, изучен достаточно подробно (схема 1).⁵⁰ Сначала происходит протонирование альдегида, и протонированная форма выступает как первичный электрофил, присоединяющий резорцин. Спиртовая гидроксильная группа образующегося аддукта снова протонируется, а затем аддукт теряет молекулу воды и превращается в карбокатион, который вступает во вторую реакцию электрофильного присоединения и образует димер со второй молекулой резорцина. Последовательное сочетание димера с другими молекулами резорцина приводит к тримеру, тетрамеру или высшим олигомерам, содержащим более четырех звеньев. Поскольку в кислотных условиях такая конденсация обратима, большая часть высших олигомеров расходуется к концу реакции, хотя на промежуточных стадиях они присутствуют. Образующиеся линейные тетрамеры быстро циклизуются, превращаясь в каликс[4]резорцинарены. Циклизация протекает очень быстро, поэтому выделить линейные тетрамеры невозможно. Циклизации способствуют отсутствие стерических напряжений и образование водородных связей между соседними фенольными гидроксильными группами в «свернутой» структуре.²⁰

На основании изучения кинетики катализируемой кислотой реакции резорцина с ацетальдегидом и молекулярного моделирования были сделаны следующие выводы.

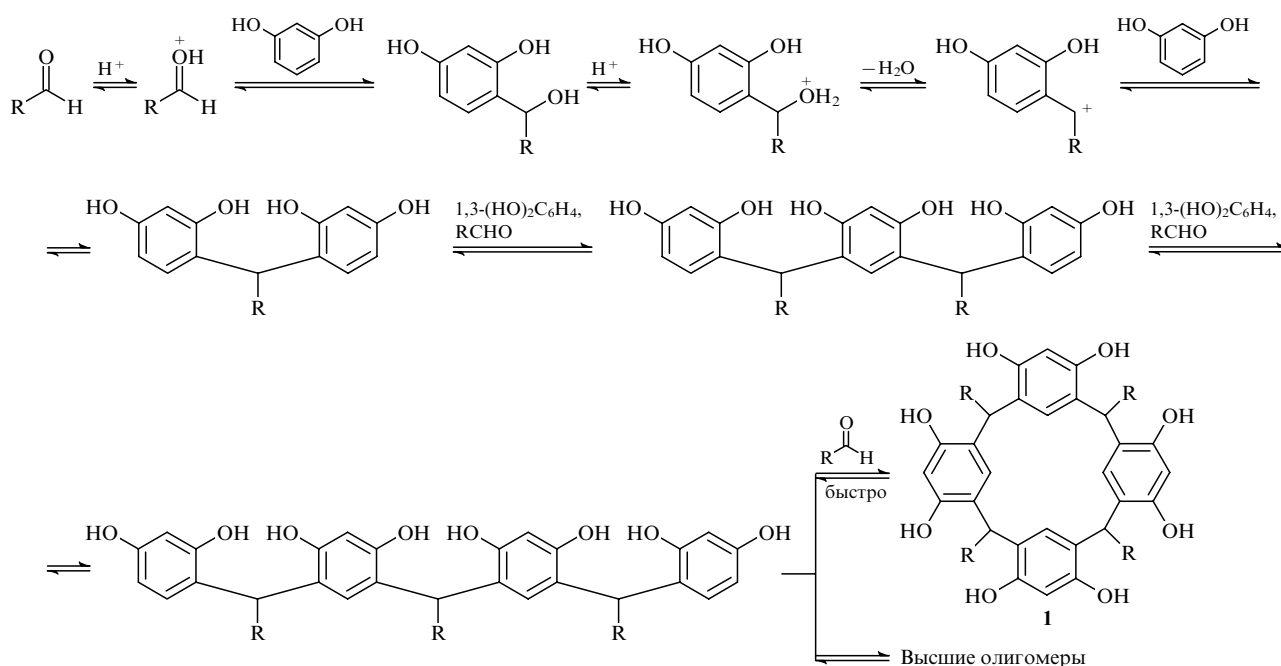
1. Замыкание цикла каликс[4]резорцинаренов происходит по крайней мере столь же быстро, как и рост цепи.

2. Макроциклическое соединение является термодинамическим продуктом реакции.

3. Линейные олигомеры, содержащие более четырех арильных фрагментов, быстро (по сравнению с раскрытием цикла) деполимеризуются, тем самым обеспечивая формирование циклических тетра-, пента- и гексамеров.

Реакции с участием RCHO приводят только к каликс[4]резорцинаренам. В то же время циклоконденсация 2-алкилрезорцинов с 1,3,5-триоксаном в системе этанол – HCl (конц.)

Схема 1

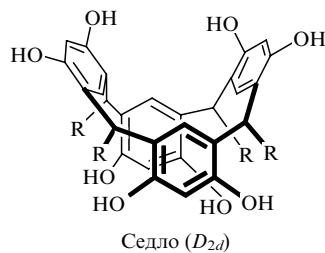
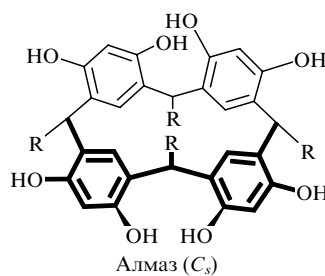
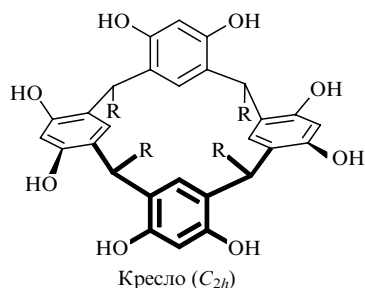
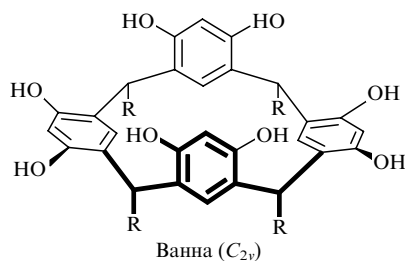
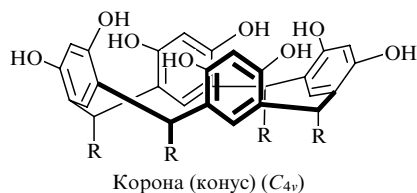


(4 : 1 по объему) дает смесь каликс[4]- и каликс[6]резорцин-аренов, но гексамеры изомеризуются в тетрамеры при длительном нагревании в реакционной среде.⁷⁴

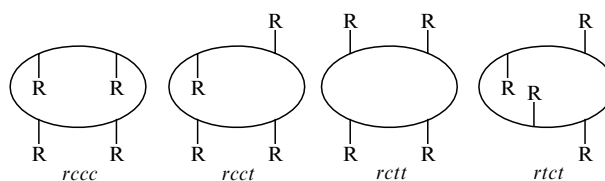
Каликс[4]резорцинарены — неплоские молекулы, существующие в виде различных пространственных изомеров.^{11, 75, 76} Stereoхимия обычно определяется сочетанием трех критериев (строго говоря, эти критерии не независимы).

Первый критерий — это конформация макроцикла, он может принимать пять различных высокосимметричных

конформаций: корона (C_{4v}), ванна (C_{2v}), кресло (C_{2h}), алмаз (C_s) и седло (D_{2d}).



Второй критерий состоит в относительном расположении заместителей у метиленовых мостиковых атомов углерода. Возможны следующие варианты: *цис-цис-цис* (*rrcc*), *цис-цис-транс* (*rcct*), *цис-транс-транс* (*rcct*) или *транс-цис-транс* (*rtct*).



Последний критерий связан с конфигурацией конкретных заместителей у метиленовых мостиков, которые могут быть аксиальными или экваториальными.

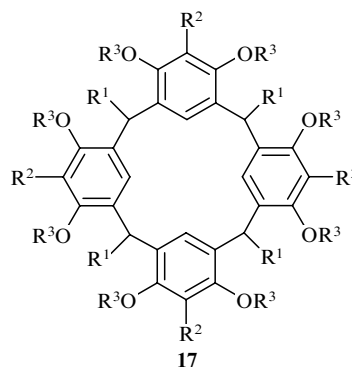
Сочетание трех перечисленных критериев обуславливает большое число возможных стереоизомеров, однако экспериментально обнаружены только некоторые из них. Конформацию «ванна» обычно описывают как конформацию «корона». Отчасти это происходит из-за присутствия двух изомеров типа «ванна», быстро превращающихся друг в друга, что дает усредненную конформацию «корона». Однако взаимопревращения между изомерами «ванна», «кресло» и «алмаз» не наблюдаются, так как они требуют разрыва по крайней мере двух ковалентных связей. Эти изомеры являются диастереомерами, все они могут быть получены в результате циклоконденсации. В обычной гомогенной катализируемой кислотой конденсации соотношение продуктов определяется их термодинамической стабильностью, поскольку в таких условиях реакция обратима.⁵⁰ Если проводить циклоконденсацию в гетерогенных условиях, то решающее значение приобретает относительная растворимость различных изомеров в используемом растворителе. Вообще на соотношение диастереомеров сильно влияют условия проведения процесса, хотя существует и много других факторов, от которых может зависеть наличие или отсутствие конкретного изомера.

Конформационные характеристики каликс[4]резорцинаренов со свободными гидроксильными группами зависят от природы растворителя, который обуславливает образование внутри- и межмолекулярных водородных связей.

IV. Функционализация каликс[4]резорцинаренов

Каликс[4]резорцинарены обладают разносторонней реакционной способностью и могут быть функционализированы по двум, четырем, шести, восьми, 12, 16 или большему числу

положений в зависимости от природы исходных реагентов и условий проведения процесса. Функциональные группы могут занимать все позиции (R^1 , R^2 , R^3) в структуре **17** или любую их комбинацию.



Число вводимых заместителей можно контролировать. Естественно ожидать, что свойства таких замещенных резорцинаренов будут отличаться от свойств соответствующих монофункционализированных молекул. В этом разделе обзора рассмотрены разнообразные производные резорцинаренов. Их можно разделить на две группы. В молекулах первой группы однотипные положения или все заняты, или все свободны. В молекулах второй группы однотипные положения заняты частично.

В литературе описано множество примеров полной функционализации однотипных положений в молекуле резорцинарена. Мы не будем рассматривать их подробно. Этот материал суммирован в табл. 1.

Таблица 1. Каликс[4]резорцинарены с полной функционализацией однотипных положений.

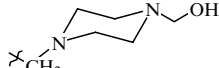
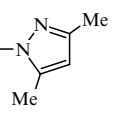
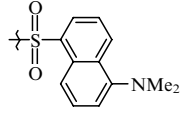
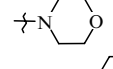
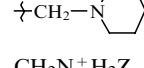
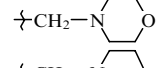
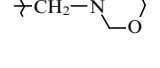
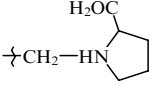
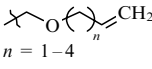
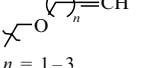
Заместители в общей формуле 17			Ссылки	Заместители в общей формуле 17			Ссылки
R^1	R^2	R^3		R^1	R^2	R^3	
C_6H_4Br-4	H	$C(O)Pr^n$	6	C_6H_4Me-4	H, Me	Ac	89
$CH_2CO_2Pr^i$	H	Me	51 – 53	$n-C_9H_{19}$		H	90
Bu ⁱ	H	Me	57				
Et	OAc	Ac	77				
$n-C_{11}H_{23}$	CO_2H	Me	78				
Me	H	Ts	79	Ph,	H	CH_2CO_2Et ,	91
C_6H_4Br-4	H	Ac	80	C_6H_4OH ,		$CH_2C(O)NHNH_2$,	
Pr^n	OAc	Ac	81	Fc (см. ^a)		$CH_2C(O)NHN=CH(Fc)$	
Pr^n	OTs	Ts	81				
Bu ⁱ	H	$CH_2C\equiv CH$	82	Ph, Fc	H		91
Me	$CH_2N^+HMe_2$	H	83				
Pr^n	H		84	Me		H	92
$n-C_{11}H_{23}$	H	CH_2CO_2H	85	Et		H	93
$n-C_5H_{11}$,	CH_2NZAc	H	86	Me, Et,	$CH_2N^+H_2Z$	H	94
$n-C_6H_{13}$	(Z = $n-C_6H_{11}$, Bu ⁿ)			$n-C_5H_{11}$	(Z = Bu ⁿ , $n-C_6H_{11}$)		
Me	$CH_2N^+H_2CHMePh$	H	87				
CH_2Bn	H	$CH_2C\equiv CH$,	88	Ph		H	95
		$CH_2C\equiv CMe$,					
		$CH_2C\equiv CH\{Co_2(CO)_6\}$,		$n-C_5H_{11}$		H	96
		$CH_2C\equiv CMe\{Co_2(CO)_6\}$					

Таблица 1 (окончание).

Заместители в общей формуле 17			Ссылки	Заместители в общей формуле 17			Ссылки
R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³	
Me	CH ₂ NMe ₂ , CH ₂ NEt ₂	H	97	Ph	H	CH ₂ C(O)NEt ₂ , CH ₂ C(O)NPr ₂ ⁿ , CH ₂ C(O)NMePh, CH ₂ C(O)NNH. .CH(Me)Ph	110
Ph	CH ₂ NPr ₂ ⁿ	H	98			CH ₂ C(O)NEt ₂ , CH ₂ C(O)NHMe, CH ₂ C(O)NHBu ⁿ	110
Me	CH ₂ NH(CH ₂) ₂ NMe ₂	H	99			C(O)CH ₂ CH ₂ Br, C(O)(CH ₂) ₂ . (NAcCH ₂ CH ₂) _n H (n = 3, 5)	111
Me, n-C ₉ H ₁₉ , C ₆ H ₄ OC ₁₂ H ₂₅ -n	CH ₂ SO ₃ Na	H	100			CH ₂ CO ₂ Et, CH ₂ CH ₂ OH, CH ₂ CH ₂ OC(O). .CHMeBr, CH ₂ CH ₂ OC(O). .CMe ₂ Br	112
Bu ⁱ	CH ₂ OMe, CH ₂ OEt, CH ₂ OPr ⁿ , CH ₂ OBu ⁿ , CH ₂ OC ₅ H ₁₁ -n, CH ₂ OC ₆ H ₁₃ -n	H	101	Fc	H	C(O)CH(Me)Br, C(O)CMe ₂ Br	112
Me	CH ₂ SR (R = 2-нафтил, Ph, 4-ClC ₆ H ₄ , 4-MeC ₆ H ₄ , Bu ⁱ)	H	102	Me	H	См. ^b	113
Me	NO ₂	H	103	Et	H	CH ₂ CH ₂ OC(O). .CHMeBr, CH ₂ CH ₂ OC(O). .CMe ₂ Br	112
Me	N ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ Na	H	104	Me	H	См. ^b	113
Me	H	CH ₂ CO ₂ Et, CH ₂ C(O)NHCHR ⁴ . .CHR ⁵ OH (R ⁴ = Et, Me; R ⁵ = H, Ph), CH ₂ C(O)NHCHRMe (R = Ph, cyclo-C ₆ H ₁₁)	105	n-C ₁₁ H ₂₃	N ₂ C ₆ H ₄ NO ₂	H	114
CH ₂ Bn	H	PPh ₂	106				
Me	N ₂ Ph, N ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ H-4, N ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ -4, N ₂ C ₆ H ₄ Cl-4, N ₂ C ₆ H ₄ Me-4, N ₂ C ₆ H ₄ OMe-4, N ₂ C ₆ H ₄ OH-2, N ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ H-4, N ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ H-2	H	107, 108	CH ₂ CH ₂ . .SO ₃ Na		H	115
				Bu ⁱ	 n = 1–4  n = 1–3	H	116
Me	N=CHZ (Z = Ph, C ₆ H ₄ OH-4, C ₆ H ₄ OH-2, C ₆ H ₄ NO ₂ -3, C ₆ H ₃ OH-2-OMe-3, C ₆ H ₃ OH-2-OMe-4, CH=CHPh, 1-нафтил, 2-гидрокси-1-нафтил)	H	109	CH ₂ CH ₂ Br, CH ₂ CH ₂ N ₃ , CH ₂ CH ₂ NH ₂ , CH ₂ CH ₂ . .NHBn, CH ₂ CH ₂ . .NHCH ₂ C ₅ H ₄ N-4 CH ₂ CH ₂ CH. (CH ₂ C ₁₀ F ₂₁ -n) ₂	H	Me	117
					H	H	118

^a Fc — ферроценил, ^b R³ — R³ — 4,5-дицианофенилен-1,2.

1. Дендримеры

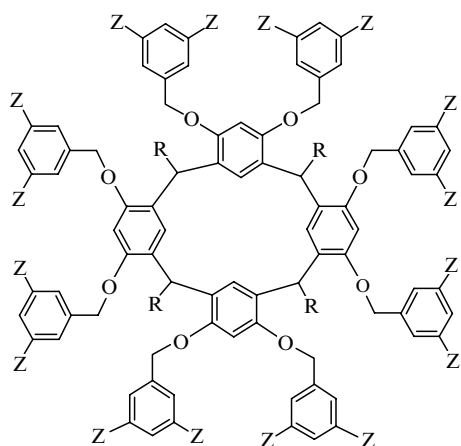
Дендримеры представляют собой высокоразветвленные трехмерные структуры с большим числом реакционно-способных концевых групп. В последнее время они привлекают внимание как новые синтетические функциональные материалы.¹¹⁹ Дендримеры также находят применение в нанотехнологиях, ориентированных на биохимические и медицинские приложения.^{120, 121}

Каликс[4]резорцинарены могут выступать в качестве молекулярной основы дендримера, поскольку их легко синтезировать и функциональные группы в них находятся на подходящих расстояниях. В литературе описан ряд методов получения дендримеров. Все они являются многостадий-

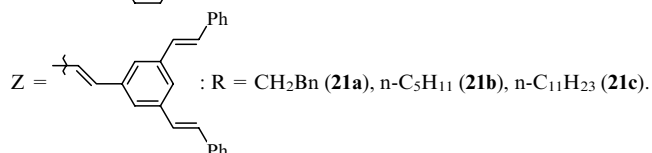
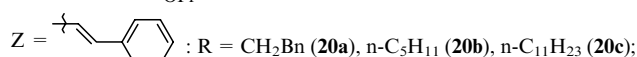
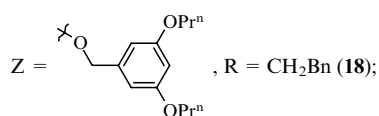
ными процессами и включают несколько стадий защиты (и удаления защиты) функциональных групп, а также множество стадий очистки.

Большой вклад в развитие указанной области внесла исследовательская группа под руководством Мартинеса-Гарсия.¹²² Описаны поли(арилэфирные) дендримеры с периферическими *n*-пропильными (18) и аллильными группами,¹²³ дендримеры с π-сопряженными олигофениленвиниленовыми системами (OPV-системами),¹²⁴ а также их супрамолекулярные комплексы с фуллереном C₆₀ (19a,b).

Синтезированы дендримеры, сочетающие резорцинареновое ядро со стильбеновыми или 4-стирилстильбеновыми фрагментами.¹²⁵ Так, дендримеры 20a–с и 21a–с содержат 16 и 32 π-сопряженных стильбеновых фрагмента соответ-

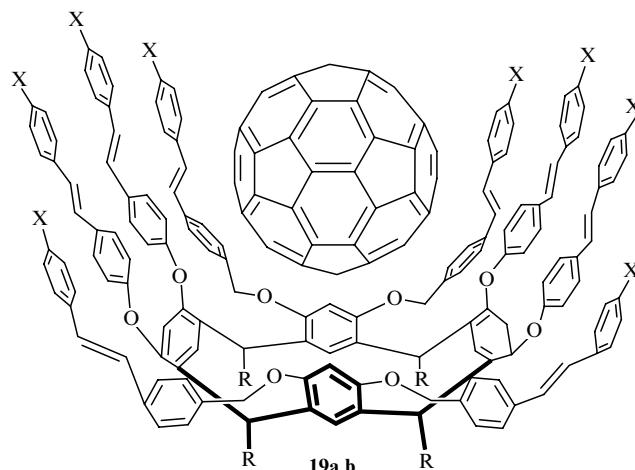


18, 20a–c, 21a–c



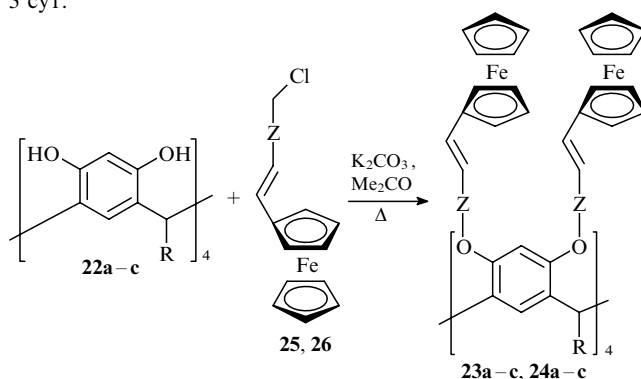
ственно.¹²⁶ Такие материалы могут использоваться, например, при создании электрохромных окон (smart windows).

Сообщалось¹²⁷ о серии ферроценилсодержащих дендронов с π -сопряженной системой, которые использовались для синтеза дендримеров на основе молекулы резорцинарена. Изучены нелинейные оптические свойства (генерирование третьей гармоники) таких дендримеров первого поколения.¹²⁸ Дендроны присоединяли к резорцинарену с восемью функциональными группами посредством реакции Вильямсона, в результате получали дендримеры с высокой молекулярной массой. Соединения **22a–c** были приготовлены по реакции резорцина с альдегидами. Дендримеры **23a–c** и **24a–c** получали кипячением дендронов **25** и **26** с резорцин-

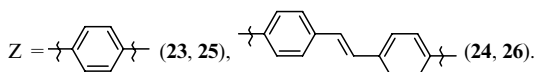


$R = \text{CH}_2\text{Bn}$: $X = \text{H}$ (a), $\text{CH}=\text{CHPh}$ (b).

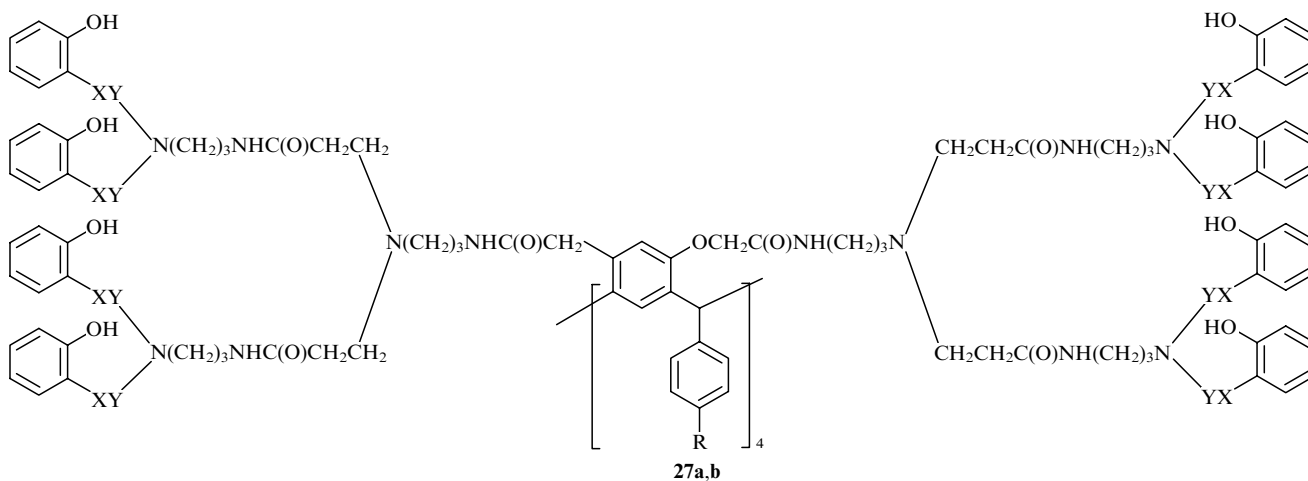
аренами **22a–c** в ацетоне в присутствии K_2CO_3 в течение 3 сут.



$R = \text{CH}_2\text{Bn}$ (a), $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ (b), $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$ (c);



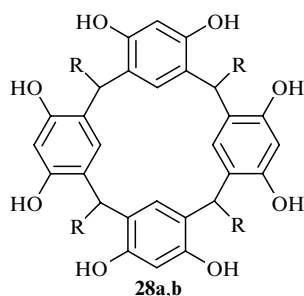
Описан¹²⁹ простой и эффективный синтез дендримеров полиамидаминного типа вплоть до третьего поколения. Такие дендримеры содержали калекс[4]резорцинареновое ядро и терминальные салицилиденовые группы. Соединения **27a,b** были получены дивергентным методом в семь стадий



$R = \text{H}$ (a), $\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}-2]_2\}_2$ (b);
 $\text{XY} = \text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$.

из соответствующих тетрафенил- и тетракис(гидроксифенил)каликс[4]резорциаренов.

Высокофункционализированные молекулы **28a,b** можно очень быстро (в три стадии) превратить в дендримеры второго поколения.¹³⁰

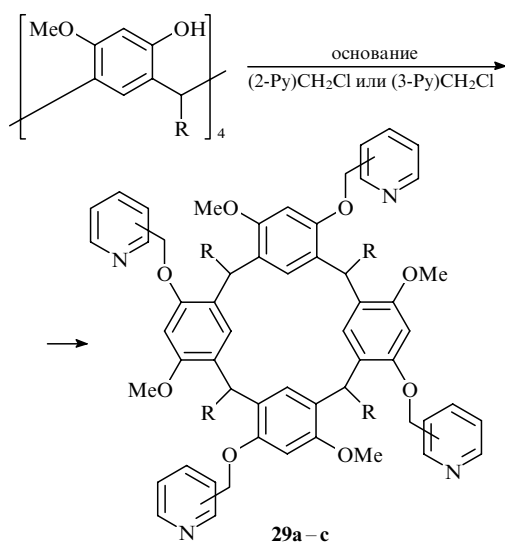


R = 4-HOC₆H₄ (**a**), 3,5-(HO)₂C₆H₃ (**b**).

2. Селективная функционализация

В работе¹³¹ предложен простой и эффективный метод введения одной функциональной группы (гидроксильной, карбоксильной, аминной и др.) в положение на нижнем ободе резорциаренов, что обеспечивает возможность введения других реакционноспособных заместителей в нижний обод макромолекулы.

Резорциарены **29a–c**, содержащие пиколильные фрагменты, служат полидентатными лигандами для переходных металлов, например палладия, никеля, цинка и меди.¹³²

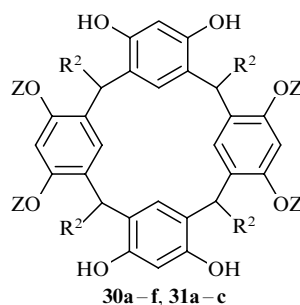


Изомеры: 2-пиколил: R = n-C₇H₁₅ (**a**), Prⁿ (**b**); 3-пиколил, R = n-C₇H₁₅ (**c**); Py — пиридил.

Авторы работ^{133, 134} синтезировали мостиковые резорциарены и использовали их в качестве темплат в асимметрическом катализе.

Резорциарены **30a–f** и **31a–c** с четырьмя сульфатными и фосфонатными группами соответственно, молекулы которых обладают симметрией C_{2v}, оказались полезны в качестве основы при конструировании катионных рецепто-

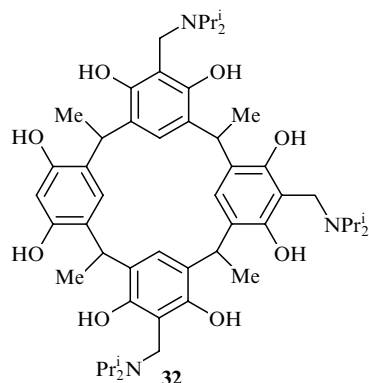
ров с различными связывающими группами в одной молекуле.¹³⁵



Соединение 30 ^a	R ¹	R ²	Соединение 31 ^b	R ¹	R ²
a	4-MeC ₆ H ₄	Me	a	Pr ⁱ	Me
b	4-ClC ₆ H ₄	Me	b	Bu ⁿ	Me
c	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	Me	c	Et	n-C ₅ H ₁₁
d	4-MeC ₆ H ₄	Pr ⁿ			
e	4-MeC ₆ H ₄	n-C ₅ H ₁₁			
f	Bz	Me			

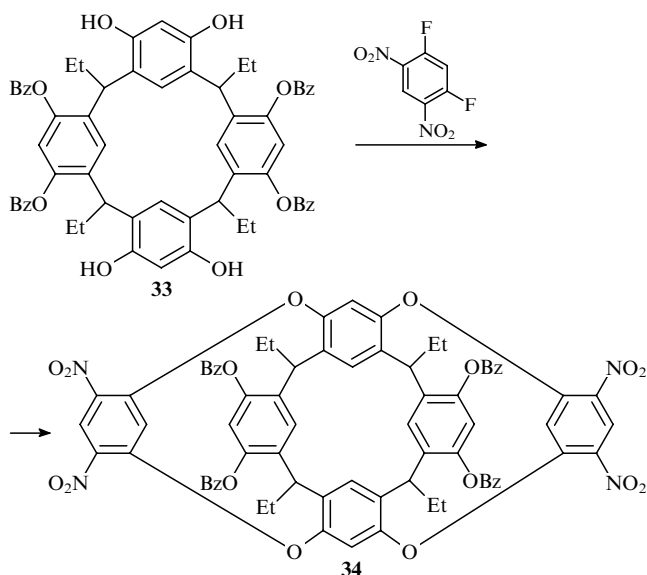
^a Z = SO₂R¹; ^b Z = P(O)(OR¹)₂.

Аминометилирование резорциаренов по верхнему ободе действием диизопропиламина и формалина приводит к тризамещенным производным (например, **32**), в то время как в результате аналогичной реакции с участием C_{2v}-симметричных резорциарентетратозилатов получают моноаминометилированные соединения. Можно провести последующее замещение по свободным положениям в верхнем ободе и получить новые производные резорциаренов.¹³⁶ Эта же группа исследователей сообщала о селективном ацилировании аминорезорциаренов.¹³⁷



Конформацию молекул резорциарентетрамезитилсульфоната **30c** в твердом состоянии и в хлороформе определяют внутримолекулярные водородные связи S=O...H—O; межмолекулярные связи O—H...O—H обуславливают образование димеров.¹³⁸

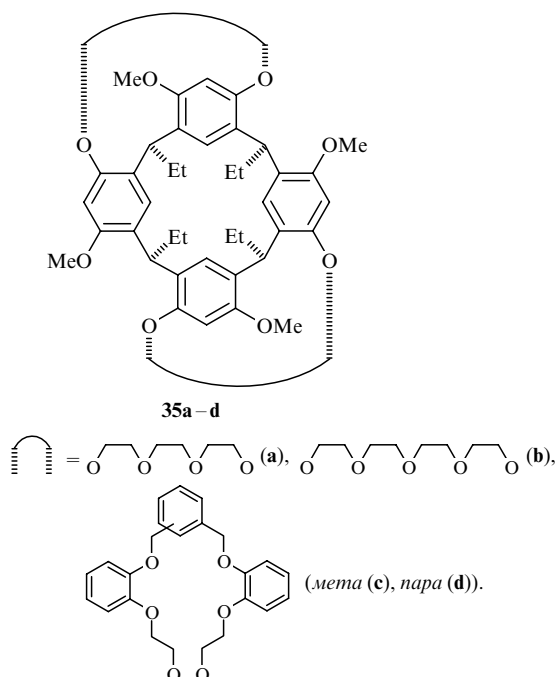
Резорциарен **33** с четырьмя сложноэфирными группами взаимодействует с 1,3-динитро-4,6-дифторбензолом с образованием конформационно жесткого тетранитрорезорциарена **34** — потенциальной основы для конструирования супрамолекулярных структур.¹³⁹



3. Производные резорцинаренов и краун-эфиров

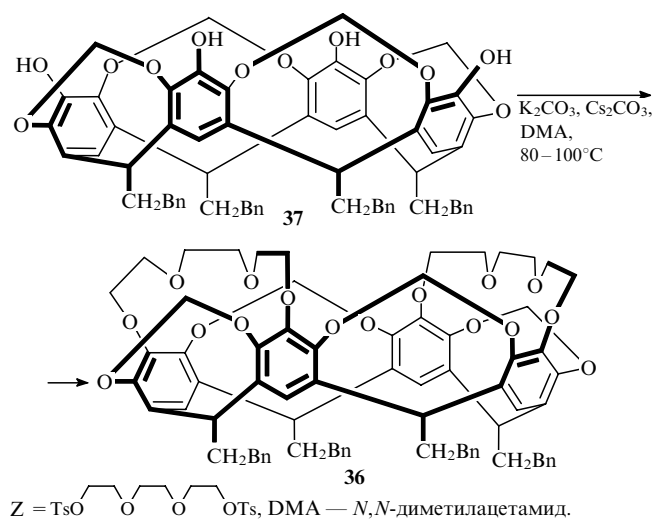
Число атомов кислорода, входящих в макроцикл краун-эфира, определяет селективность связывания определенного катиона (так, краун-4 селективно связывает катион натрия, краун-5 — калия, а краун-6 — цезия). Изучено катион-π-взаимодействие, возникающее при присоединении фрагмента краун-эфира к резорцинарену. Гидроксильные группы, расположенные на верхнем ободе резорцинарена, обеспечивают замыкание цикла краун-эфира и делают резорцинарен способным к связыванию катионов.

Тетраметоксирезорцинарен использовали¹⁴⁰ как основу для синтеза производных бис(краун-эфиров) **BC4 (35a)** и **BC5 (35b)** с двумя краун-эфирными фрагментами. Соединение **35b** связывает одновременно два катиона в полостях, образованных резорцинареновым скелетом и краун-эфирными фрагментами. Впоследствии с целью улучшения характеристик этого производного были синтезированы трибензо-



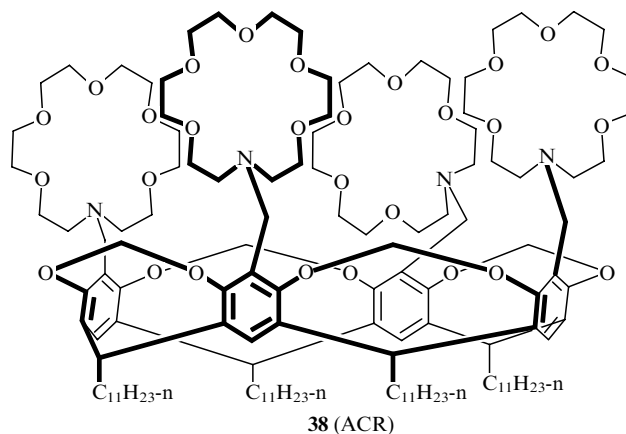
бис(краун-эфир) *m*-ТВВС6 (**35c**) и *p*-ТВВС6 (**35d**).¹⁴¹ Предполагалось, что ароматические циклы повысят способность к связыванию катионов. В работе¹⁴² изучена гибкость молекул бис(краун-эфир)резорцинаренов в конформации «ванна» и проведено сравнение с соответствующими характеристиками молекул исходного резорцинарена и тетраметоксирезорцинарена. Молекулы *m*-ТВВС6 и **BC5** могут связывать различные катионы (K^+ , Rb^+ , Cs^+), однако наибольшее сродство проявляют к цезию. В то же время соединение *p*-ТВВС6 вообще не связывало катионы, что подтверждает большую роль комплементарности и предварительной организации в процессе комплексообразования в супрамолекулярной химии.

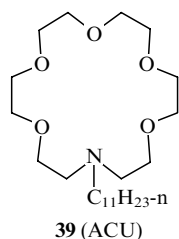
Сочетание 1,2-краун[6]кавитандов с резорцин[4]аренами приводит к молекулам с большой гидрофобной поверхностью, которые могут проявлять свойства рецепторов.¹⁴³ Новый кавитанд **36**, включающий два жестких краун-эфирных фрагмента, был синтезирован с выходом 25% из тетрагидроксикавитанда **37**.¹⁴⁴



Изучена способность соединения **36** к связыванию ионов щелочных металлов и аммония.¹⁴⁴

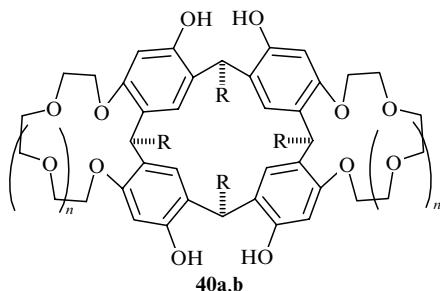
Новые макроциклические носители с фрагментами аза-краун-эфира, присоединенными к резорцинареновой основе (**38**, ACR), и аза-краун-эфир с длинной алкильной цепочкой (**39**, ACU) использовали в качестве объемных жидких мембран в дихлорметане при изучении влияния катионов на конкурирующий транспорт анионов (ReO_4^- , NO_3^- , ClO_4^-).



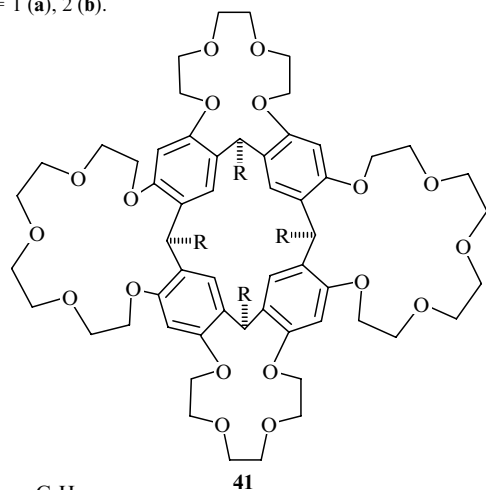


В большинстве случаев оказалось, что ACR переносил анионы лучше, чем ACU. Носители продемонстрировали селективность по отношению к анионам ReO_4^- и ClO_4^- по сравнению с NO_3^- , при этом ионы K^+ и Na^+ действовали как сопереносимые катионы. Авторы работы¹⁴⁵ выяснили, что если индивидуальные катионы способствуют транспорту, то это же характерно для их смеси. В то же время, если один из катионов в смеси не промотирует транспорт анионов, он может ингибировать транспорт даже в присутствии промотирующего катиона.

В дальнейшем были синтезированы¹⁴⁶ новые представители этого семейства производных краун-эфиров и калекс[4]резорцинаренов — соединения **40a,b** и **41**, молекулы которых имеют форму клеверного листка.



$n = 1$ (a), 2 (b).



$R = n\text{-C}_6\text{H}_{11}$.

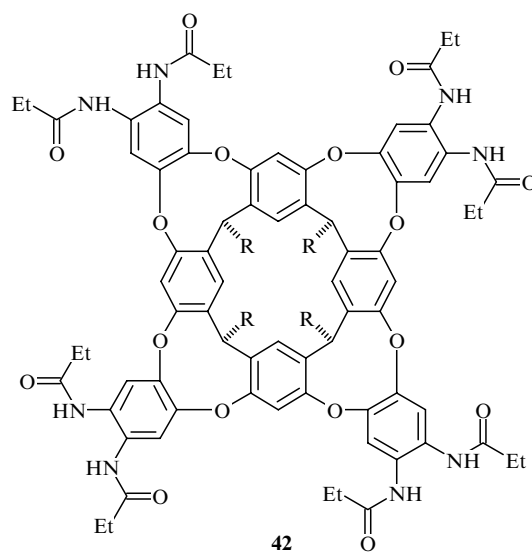
Они включают соответственно одну и две пары периферийных краун-эфирных фрагментов, аннелированных непосредственно с макроциклом через атомы кислорода резорциновых фрагментов.

4. Кавитанды и молекулярные контейнеры

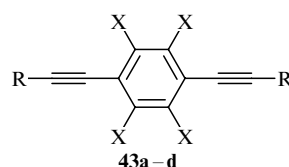
Основанные на резорцин[4]аренах кавитанды и молекулярные контейнеры (капсулы) представляют собой класс рецепторов, который широко используется в исследованиях механизма молекулярного распознавания. Самоорганизующиеся

капсулы можно определить¹⁴⁷ как рецепторы с закрытыми полостями, сформированными посредством обратимого нековалентного взаимодействия двух или более субъединиц (не обязательно одинаковых). Такие агрегаты в растворе должны иметь достаточно жесткую структуру и могут проявлять способность к связыванию, которой не обладали исходные индивидуальные компоненты. Эффективный синтез кавитандов и капсул, достаточно больших для включения различных молекул-«гостей», в настоящее время является актуальной задачей.

Слабые взаимодействия, например дисперсионные силы и $\text{CH} \cdots \pi$ -взаимодействия, стабилизируют новый многокомпонентный ансамбль, включающий молекулы кавитанда **42** («хозяина») и дитопные молекулы-«гости» **43a–d**.¹⁴⁸



$R = n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$.

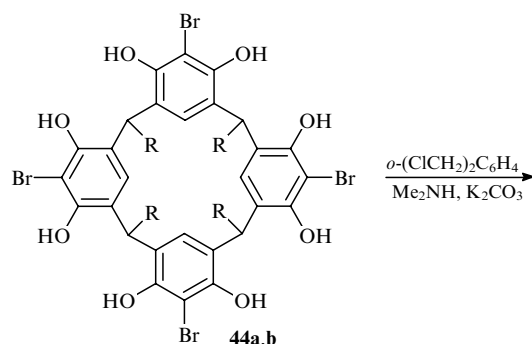


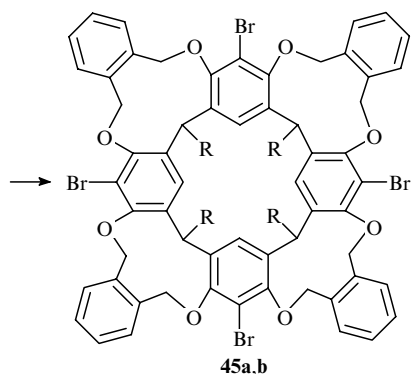
Соединение 43	R	X
a	1-Ad	H
b	1-Ad	F
c	cyclo- C_6H_{11}	F
d	n- C_6H_{13}	H

Ad — адамантил.

Синтезированы¹⁴⁹ глубокие кавитанды с тремя неподвижными стенками и одной подвижной; такие макромолекулы демонстрируют более прочное связывание и более медленный обмен по отношению к ряду молекул-«гостей».

Из резорцинаренов **44a,b** получены¹⁵⁰ бром-*o*-ксилилен-кавитанды **45a,b**.

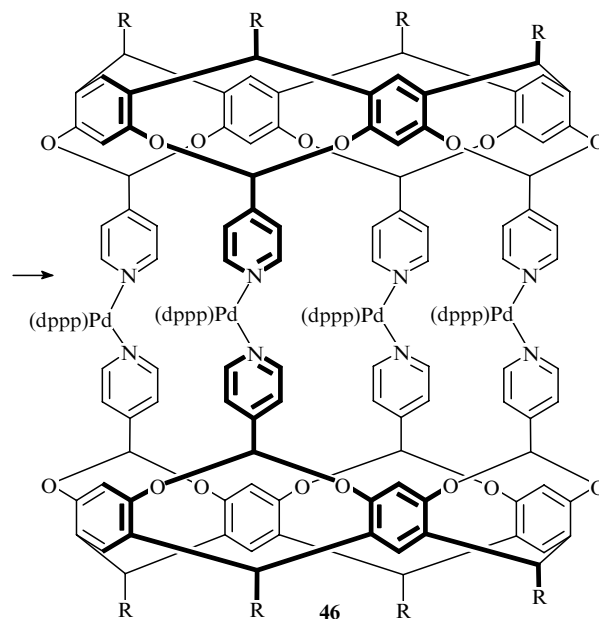
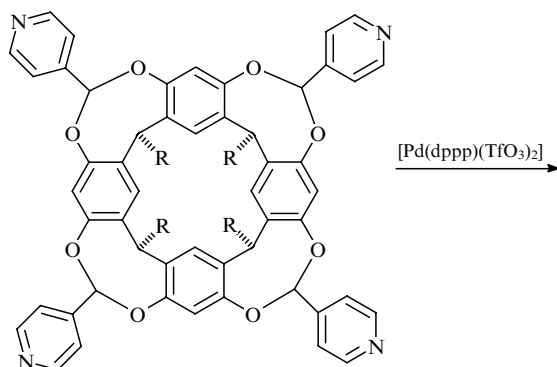




R = Me (a), CH₂Bn (b).

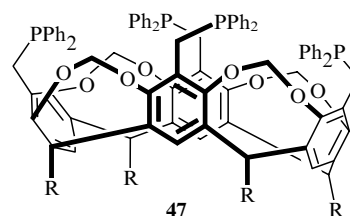
На основе резорцин[4]аренов с помощью тандемных реакций замыкания цикла и метатезиса синтезированы¹⁵¹ кавитанды, в которых соседние бензольные кольца по верхнему ободу связаны ковалентно этилендиокси-мостиками. Кавитанды такого типа представляют интерес в самых разных практических областях, поскольку их большие полости могут включать намного более крупные молекулы; кроме того, модифицированием алкениленовых мостиков можно вводить функциональные группы в верхний обод резорцинарена и углублять полость. В продолжение этих работ были получены¹⁵² высококристаллические пространственно ориентированные «четырёхрукие» кавитанды на основе резорцин[4]арена с боковыми цепями, образующимися в результате полимеризации ϵ -капролактона.

Авторы работы¹⁵³ изучали функционализацию кавитандов с глубокими полостями посредством электрофильного замещения (в отличие от подхода путем металлирования, который приводит к функциональным группам либо в *эндо*-, либо в *экзо*-положении). Были также синтезированы резорцинареновые кавитанды с аминопиридиновыми заместителями,¹⁵⁴ кавитанды на основе бипиридина¹⁵⁵ и самоорганизующиеся «клетки» на основе координационных взаимодействий.¹⁵⁶ Так, «клетка» **46** состоит из двух тетрапиридил-замещенных резорцинареновых кавитандов, объединенных посредством образования четырех плоско-квадратных комплексов палладия. Размер этой «клетки» позволяет включать крупные молекулы, например фуллерен, и образовывать комплексы состава 1:1 с производными метано[60]фуллере-на, содержащими фрагмент диметил- или диэтилмалоната.



R = CH₂Bn, dppp — 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан.

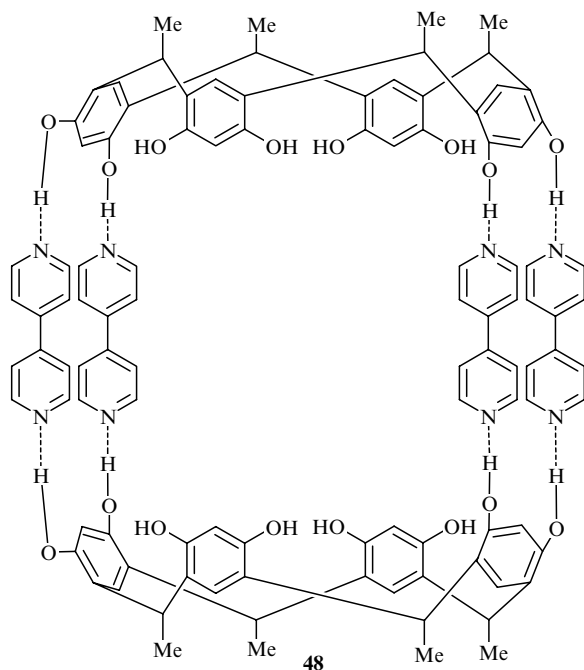
Два новых серосодержащих кавитанда — тетратиол и тетрабензилтиол с ω -ненасыщенными алкенильными цепями — использовали для инкапсулирования наночастиц золота с целью последующего превращения их в «сшитые» оболочки, из которых золото не десорбируется под действием тиолов.¹⁵⁷ Описаны¹⁵⁸ синтез и координационные свойства первого резорцинаренового кавитанда **47**, содержащего четыре фосфиновых группы. В присутствии Pd(OAc)₂ и основания лиганд **47** является эффективным катализатором реакции Хека.



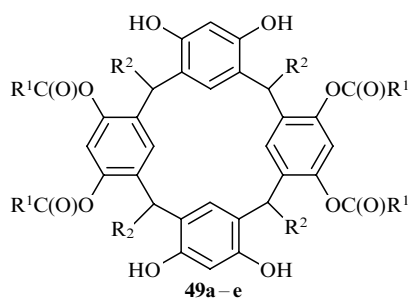
R = n-C₅H₁₁.

Ковалентные соединения R₄SbBr (R = Buⁿ, Ph), как оказалось, также индуцируют образование капсулы (подобно солям алкиламмония), размер полости которой достаточен для обратимого включения дополнительно различных ароматических молекул. Гексамерные капсулы резорцинарена **22с**, инкапсулирующие бромид тетрафенилсурьмы, могут вместе с ним включать молекулы бензола, толуола и *m*-ксилола.¹⁵⁹

Сокристаллизация каликс[4]резорцинаренов с 4,4'-бипиридином в присутствии нитробензола приводит к кристаллическому ансамблю, который состоит из крупных капсул **48**, объединенных водородными связями и способных захватывать две молекулы нитробензола.¹⁶⁰



Резорциарены **49** с четырьмя сложноэфирными группами (симметрии C_{2v}) образуют посредством водородных связей димерные капсулы, включающие один катион Me_4N^+ в присутствии катиона тропилия. Гомодимерные капсулы соединений **49d** и **49b** (или **49c**) количественно диспропорционируют в растворе, давая гетеродимеры.¹⁶¹



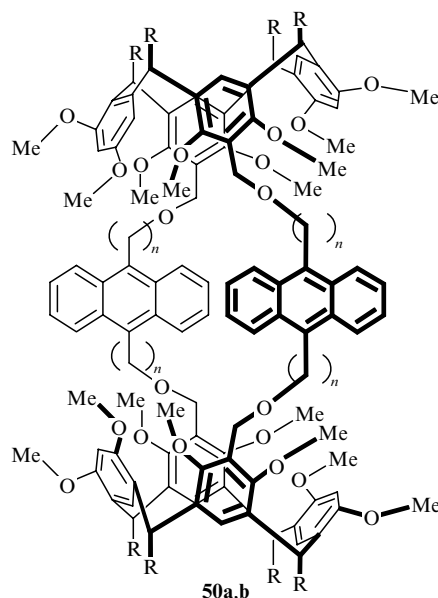
Соединение 49	R^1	R^2
a	2-Тиенил	$n-C_5H_{11}$
b	Ph	Pr^n
c	2-Фурил	$BnCH_2$
d	3,4,5-(MeO) $_3C_6H_2$	$BnCH_2$
e	BnO	Me

Описан¹⁶² синтез многокомпонентных ансамблей со структурой типа матрешки: гексамерная резорциареновая нанокapsула образует комплекс внедрения с каликс[4]аренами, содержащими катионы тетраметиламмония и триметилсульфония. Изучение структуры каликс[4]резорциарена, содержащего N' -(2-гидроксиэтил)пиперазинотметильные заместители в положениях 2 резорциновых колец (в виде сольвата с тремя молекулами спирта и одной молекулой воды), выявило⁹⁰ димерные самоорганизованные капсулы, сформированные посредством межмолекулярных водородных связей. Резорциарены с перфторалкильными группами в заместителях нижнего обода ($R = CH_2CH_2CH(CH_2C_{10}F_{21-n})_2$) были получены циклоолигомеризацией резорцина с высокофторированными аль-

дегидами. Такие молекулы во фторированных растворителях объединяются в гексамерные капсулы, причем молекулы воды играют в этом процессе критическую роль.¹¹⁸ Капсулы, построенные за счет водородных связей и линейных «сшивок», получили самоассоциацией ряда бипиридинонов (5,5'-бипиридина, 1,2-бис(5-пиридил)этина и -этена) с S -метилкаликс[4]резорциаренами.^{163–165} В работе¹⁶⁶ описан синтез супрамолекулярных капсул на основе пары комплементарных оснований (пуринового и пиримидинового рядов), подобных входящим в состав ДНК. Сообщалось¹⁶⁷ о получении резорциареновых димеров с 2,5-диазагексаметиленовым мостиком; в метаноле димеры существуют в закрытой конформации типа капсула, включающей мостиковую цепочку.

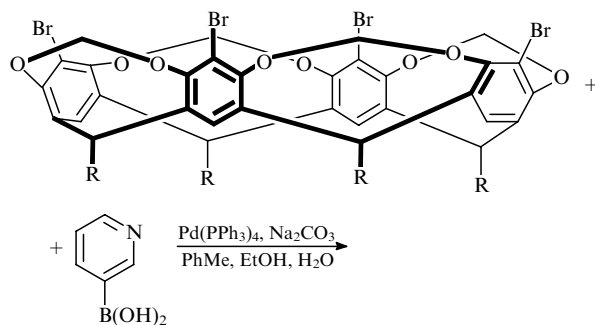
Обнаружено,¹⁶⁸ что в полярных растворителях, содержащих спирты, резорцин[4]арены существуют в трех видах — как мономеры, тримеры и гексамеры.

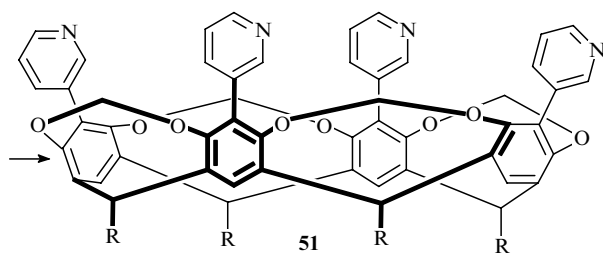
Описаны¹⁶⁹ фотоциклизуемые системы **50a,b** в виде ковалентно связанных димеров: два резорциареновых фрагмента объединены двумя фрагментами 9,10-замещенных антраценов.



$n = 2$ (a), 1 (b).

Авторы работы¹⁷⁰ сообщили о разнообразных молекулярных капсулах, сконструированных из резорциаренов с бензоилгидразидными заместителями в верхнем обode. В работе¹⁷¹ описан синтез (по реакции Сузуки) пиридилфункционализированного кавитанда **51**, который способен формировать посредством водородных связей асимметричные капсулы.

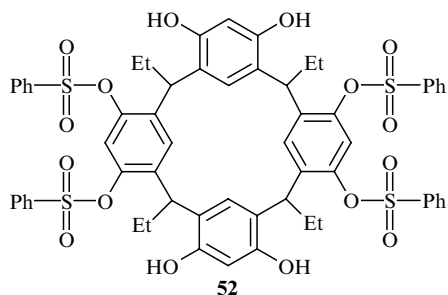




R = n-C₅H₁₁.

Поверхностно-активные вещества, полученные на основе *C*-ундецилкаликс[4]резорцинарена, а именно резорцин-арентетрабензилтиол и поли(дитиокарбамат) тетра-*N*-метил(аминометил)резорцинарена, были использованы¹⁷² для инкапсулирования наностержней золота (GNR) с целью их экстракции в органические растворители. Такие инкапсулированные GNR могут служить интермедиатами для формирования магнитных наноболочек и для создания наноструктур ядро–оболочка. *C*-Метилпирогаллоларен образует димерные капсулы, вмещающие небольшие четвертичные и третичные алкиламмониевые катионы.¹⁷³ *C*-Алкилрезорцин[4]арены формируют гексамерные капсулы с двумя ионами тетраэтиламмония в роли «гостей», независимо от природы противоиона.¹⁷⁴

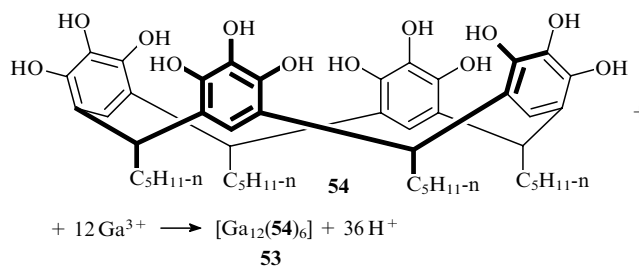
Описана¹⁷⁵ необычная димерная капсула на основе тетраметилированного *C*-гексилрезорцинарена. Это соединение не способно к образованию водородных связей внутри капсулы, поэтому последняя формируется благодаря катион–π-взаимодействиям и комплементарной геометрии сферического катиона-«гостя» и вогнутой молекулы резорцинарена («хозяина»). Для образования капсул в твердом состоянии наибольшее значение имеют размер и природа катиона, а также влияние этих параметров на катион–π-взаимодействия. Конструирование систем «гость–хозяин» на основе резорцинаренов с такой степенью точности, чтобы можно было предсказывать кристаллическую упаковку или индуцировать конкретную упаковку либо взаимное расположение «гостя» и «хозяина», — задача очень трудная, поскольку резорцинарены способны участвовать в слабых взаимодействиях и, следовательно, их поведение сильно зависит от природы окружения (можно сказать, что резорцинарены подобны хамелеонам).¹⁷⁵ Производное каликс[4]резорцинарена **52** в конформации «ванна» в твердом состоянии образует посредством водородных связей капсулы, включающие два катиона триэтиламмония.¹⁷⁶



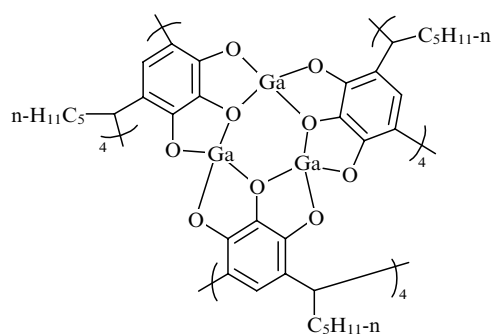
Две молекулы резорцинарена в конформации «ванна» образуют четыре водородные связи с участием хлорид-ионов из соли Et₃NH⁺Cl⁻ и формируют димер. В результате получается большая отрицательно заряженная полость, которая может инкапсулировать два катиона триэтиламмония

посредством электростатических взаимодействий и водородных связей.

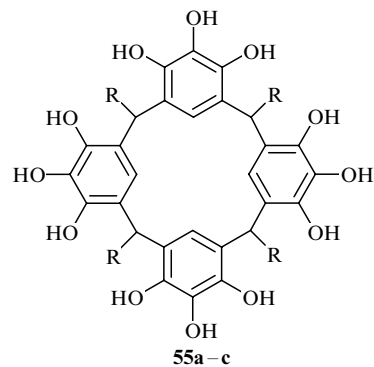
Большой вклад в изучение самоассоциирующихся образующих капсулы *C*-алкилпирогаллол[4]аренов внесла группа Этвуда. Показано,¹⁷⁷ что шесть молекул *C*-метилрезорцин[4]арена вместе с восемью молекулами воды формируют посредством водородных связей гексамерную нанокapsулу. Родственные *C*-алкилпирогаллол[4]арены образуют подобную капсулу без участия молекул воды.¹⁷⁸ Крупный наносфероидный ансамбль **53** состоит из шести молекул *C*-пентилпирогаллол[4]арена (**54**) и 12 ионов Ga³⁺, объединенных координационными взаимодействиями ионов металла и водородными связями.¹⁷⁹



Ниже показан один из четырех фрагментов [Ga₃(μ₃-O)₃(O)₆] ансамбля **53** (молекулы H₂O опущены для простоты).



Этой же исследовательской группой были получены *C*-хлорбутил- (**55a**) и *C*-бромоктилпирогаллол[4]арены (**55b**) катализируемой кислотой конденсацией соответствующего альдегида с пирогаллолом в этаноле.¹⁸⁰ Обнаружено, что соединение **55a** склонно к образованию бислоев, а соединение **55b** предпочтительно формирует нанокapsулы.



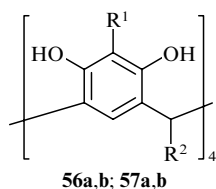
R = (CH₂)₄Cl (**a**), (CH₂)₈Br (**b**), n-C₆H₁₃ (**c**).

Синтезирована первая димерная капсула на основе пирогаллол[4]арена, которая координирует ионы металла. Пока-

зано, что капсула способна связывать большое число ионов Zn^{2+} , которые располагаются в полярном координационном поясе. Создание такой капсулы является успешной реализацией модельной концепции. Эта структура открывает новые необычные возможности и дает новые направления исследований в области металлсодержащих хелатов на основе молекулярного инкапсулирования.¹⁸¹ Были проведены структурные исследования двух комплексов, получаемых в смеси воды с ацетонитрилом и состоящих из хлорида цезия и пирогаллол[4]аренов с сильно различающимися по характеристикам нижними ободами (соединения **55a** и **55c**). Установлено, что комплексы имеют строение димерных капсул, при этом (**55a**)·CsCl построен по типу «голова к голове», а в (**55c**)·CsCl молекулы, входящие в димер, сдвинуты относительно друг друга. Капсулы стабилизированы координационными взаимодействиями иона цезия с атомами кислорода верхнего обода, а также в случае (**55a**)·CsCl и с ароматическим кольцом «хозяина».¹⁸²

В работах^{183–185} наблюдали флуоресцентный резонансный перенос энергии от флуоресцентной молекулы «гостя» к играющей роль «хозяина» капсуле на основе резорцинарена или пирогаллоларена, к которой был присоединен акцепторный фрагмент (перилен). В этом исследовании также подробно изучен процесс ассоциации (степень ассоциации, стабильность гексамеров) резорцинарена в различных условиях.

Открытие обратимого инкапсулирования изменило взгляд исследователей на межмолекулярные взаимодействия. В настоящее время очевидно, что поведение молекул в разбавленном растворе совершенно иное, чем внутри капсул. Капсулы формируются посредством различных взаимодействий, в том числе водородных связей, взаимодействий металл–лиганд и гидрофобных взаимодействий. Время жизни капсул варьируется от миллисекунд до часов; как правило, оно вполне достаточно, чтобы изучать происходящее в них методом ЯМР. В обзоре¹⁸⁶ кратко рассмотрены физические свойства таких систем, а также влияние механической границы капсул на поведение молекул внутри них. Кроме того, в указанных работах исследовали разные участки внутренней полости капсул с помощью молекул «гостей» различной формы. Самопроизвольная ассоциация молекул **10d**, **22c**, **56a,b**, **57a,b** в гексамерные капсулы в органических растворителях была подтверждена при изучении процесса диффузии методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.¹⁸⁷



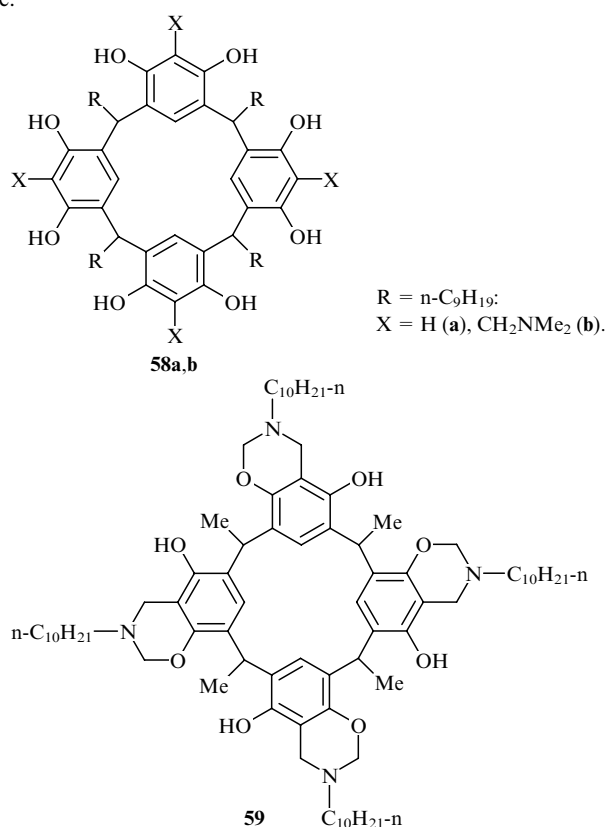
$R^1 = H$; $R^2 = Bu^i$ (**56a**), Me (**56b**);
 $R^1 = OH$; $R^2 = Bu^i$ (**57a**), $n-C_{11}H_{23}$ (**57b**).

5. Самоорганизующиеся слои

Внедрение каликс[4]резорцинаренов в молекулярные ансамбли типа пленок Ленгмюра–Блоджетт, монослоев и липидных двойных слоев приводит к селективной молекулярной ассоциации. Органические молекулы, используемые для формирования монослоев, являются амфифильными и самопроизвольно собираются на границе раздела вода–воздух. Водная фаза представляет собой идеальную мягкую поверхность и одновременно служит резервуаром для водорастворимых веществ. Самоорганизующиеся монослои

образуются в результате ван-дер-ваальсовых взаимодействий между длинноцепочечными алкильными группами, между которыми возникают полости для размещения молекул-«гостей». Чтобы передать материалу свойства, присущие молекулам, необходимо контролировать межмолекулярные взаимодействия и ориентацию молекул в материале. Исследователи, работающие в указанной области и имеющие различные конкретные задачи, пытаются манипулировать молекулярной организацией, структурой и силами взаимодействия, чтобы тем самым селективно контролировать связывание. Работы, указанные в этом разделе обзора, в основном опубликованы недавно; из более ранних работ, упоминавшихся в обзоре⁴⁷, процитированы только наиболее важные.

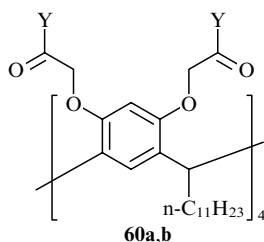
Каликс[4]резорцинарены **58a,b**, **59** образуют устойчивые монослои на границе раздела вода–воздух. Взаимодействие ионов Cu^{2+} (использовали водный раствор $CuCl_2$) с резорцинареном **58a** слабое, а с соединениями **58b** и **59** — сильное.¹⁸⁸



Самоорганизующиеся монослои, сформированные молекулами-«хозяевами» типа каликс[4]резорцинарена с длинными алкильными цепочками (например, $n-C_{12}H_{25}$) на нижнем ободке, предоставляют уникальную возможность для изучения взаимосвязи между молекулярной структурой и организацией, с одной стороны, и силами, управляющими межмолекулярной ассоциацией на поверхности раздела твердое тело–жидкость, — с другой. С использованием структурных изомеров молекул-«гостей» (бипиридина и нитрофенола), которые могут участвовать в формировании сразу нескольких водородных связей,¹⁸⁹ было установлено, что стерическое соответствие между молекулами «гостя» и «хозяина» представляет собой неотъемлемый и важнейший фактор явления распознавания.

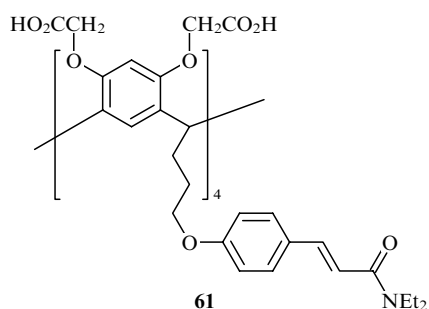
Каликс[4]резорцинарены **60a,b** с восемью остатками метилацетата или *N,N*-диэтилацетата исполь-

зовали для формирования жидких монослоев на субфазах, содержащих растворы солей тербия в воде (растворы готовили в воде, очищенной с помощью системы Milli-Q).¹⁹⁰

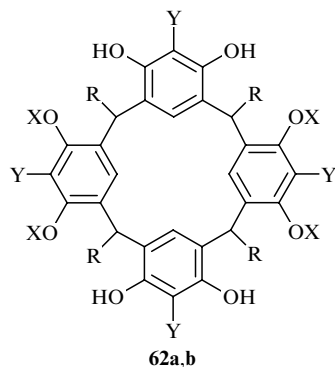


Y = CH₂CO₂Me (a), CH₂C(O)NEt₂ (b).

Каликс[4]резорцинарен **61** с восемью карбоксиметильными заместителями на верхнем ободе и четырьмя циннамидными фрагментами на нижнем в конформации «корона» был синтезирован для приготовления фотофункциональных монослоев. Монослой из резорцинарена с циннамоильными фрагментами, адсорбированные на поверхности пластинок кремнезема, обеспечивают фотоконтроль ориентации жидких кристаллов, т.е. демонстрируют свойства фотофункционального материала.¹⁹¹



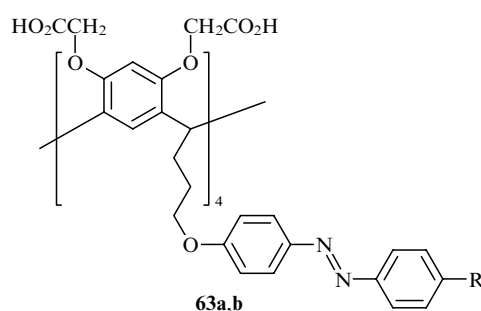
Пленки Ленгмюра – Блоджетт из двух новых амфифильных производных каликс[4]резорцинарена с фосфорильными (**62a**) и азобензольными (**62b**) фрагментами в заместителях продемонстрировали хорошую адсорбцию паров нескольких органических соединений, в том числе бензола, толуола, *n*-ксилола, анилина, гексана и хлороформа. Эти пленки состоят из нанопористой матрицы, сформированной собственными полостями резорцинареновых молекул, и пустот между молекулами и алкильными цепями, которые позволяют органическим молекулам проникать сквозь поры в матрицу пленки и конденсироваться в ней.¹⁹²



R = n-C₅H₁₁, X = P(OPrⁱ)₂, Y = H (a);
R = n-C₁₁H₂₃, X = H, Y = N≡NPh (b).

Амфифильный нерастворимый в воде тетракис(сульфонатометил)каликс[4]резорцинарен был синтезирован и изучен методом тензиметрии. Благодаря присутствию на верхнем ободе четырех сульфатометильных групп он способен формировать устойчивые неколлапсирующие пленки на границе раздела вода – воздух. Для изучения взаимодействий внутри пленки из макроциклов в случае присутствия в водной фазе двух полимеров (синтетического — полиэтилена (PEI) и природного — фермента церулоплазмينا, относящегося к классу оксидаз) использовали изотермы сжатия.¹⁹³

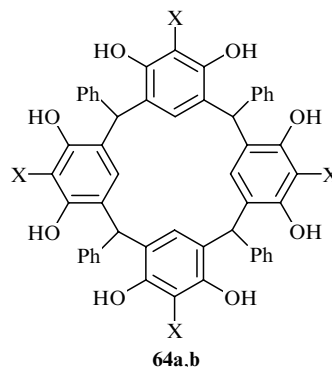
Соадсорбция *O*-октакарбоксиметилированных каликс[4]резорцинаренов с перфтороктил- (**63a**) или октилазобензольными фрагментами (**63b**) представляет метод создания фоточувствительных поверхностей, различных по составу и степени фотоизомеризации, которая, в свою очередь, оказывает влияние как на фотоиндуцированное расположение жидких кристаллов, так и на смачиваемость монослоев.¹⁹⁴



R = n-C₈F₁₇ (a), n-C₈H₁₇ (b).

Взаимодействие дофамина с каликс[4]резорцинареном **57b**, которое зависит от ориентации молекул каликсарена в монослой на границе раздела вода – воздух, оценивали по механическим, термодинамическим и электрическим характеристикам, измеряя изотермы в координатах поверхностное давление – площадь на одну молекулу и максвелловские токи смещения.¹⁹⁵

Для оценки поведения двух каликс[4]резорцинаренов (**64a,b**) как сенсоров изучали изменения их изотерм в координатах поверхностное давление – площадь на одну молекулу и электронных спектров растворов и пленок Ленгмюра – Блоджетт в присутствии широкого ряда аналитов, в том числе трех аминокислот (лизина, аланина и глутаминовой кислоты). Показано, что пленки Ленгмюра – Блоджетт резорцинарена **64a** селективно связывают лизин — одну из важнейших аминокислот.¹⁹⁶

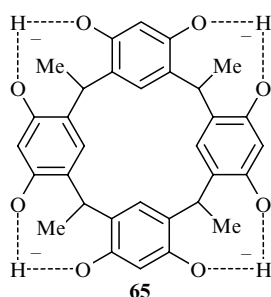


X = CH₂⁺NEt₂CH₂CH₂OH Br[−] (a), CH₂NEt₂ (b).

Обнаружено, что самоорганизация октаминоамидных производных каликс[4]резорцинарена в водных растворах приводит к формированию однослойных, двуслойных и многослойных структур. Методами динамического светорассеяния и сканирующей электронной микроскопии установлено образование наноразмерных агрегатов и микро-размерных агрегатов типа «клетка» соответственно.¹⁹⁷

6. Комплексообразование

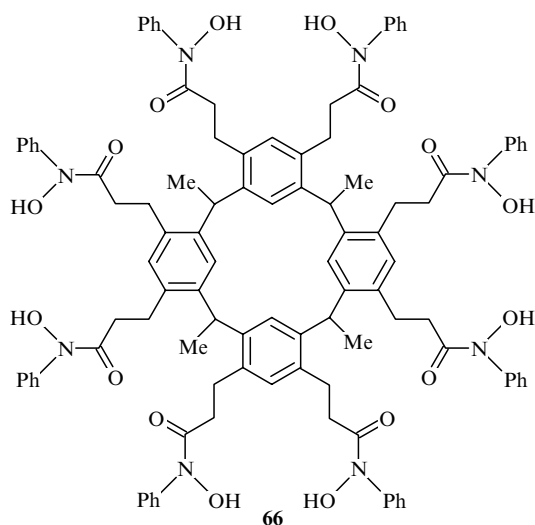
Каликс[4]резорцинарены хорошо растворимы в щелочной среде, поскольку гидроксильные группы фенольных фрагментов могут депротонироваться. Методом потенциометрического титрования установлено, что первые четыре протона характеризуются величиной pK_a всего на две единицы меньше, чем соответствующая величина для резорцина; в то же время остальные четыре протона нельзя удалить даже действием сильных оснований. Стабильность тетрафенолята **65** объясняется делокализацией отрицательного заряда и правильной геометрией фрагментов O—H—O.¹⁹⁸



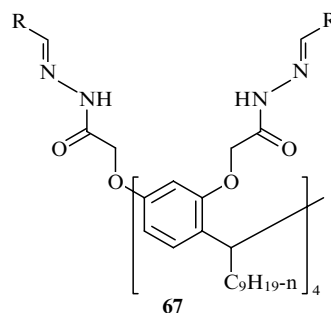
Прочность связывания различных алкиламмониевых ионов с тетрафенолятом **65** умеренно зависит от ионной силы среды¹⁹⁹ и полярности растворителя,²⁰⁰ но сильно уменьшается с увеличением длины алкильной группы в аммониевом катионе.

а. Комплексообразование с ионами металлов

Каликс[4]резорцинарен **66** с восемью фрагментами гидроксамовой кислоты использовали для жидкостной экстракции, разделения и предварительного концентрирования ванадия, урана, тория, лантана и церия.^{201–205}

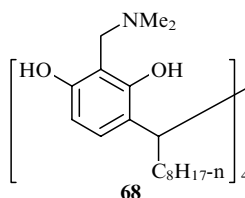


Тетранонилкаликс[4]резорцинарены **67** с ацетилгидразонными группами оказались эффективными реагентами для жидкостной экстракции различных ионов металлов (например, Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , La^{3+} , Gd^{3+} и Lu^{3+}).^{206,207}

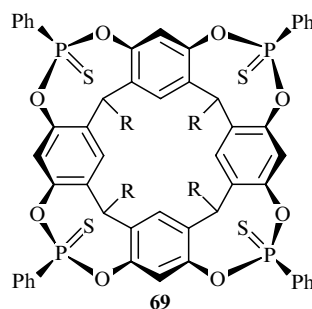


R = Ph, 4-BrC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄, 2-Py, 4-Py.

Растворенный в дихлорэтаноле или гептан-1-оле диметиламинометилированный резорцинарен **68** экстрагирует ионы Am^{III} и Eu^{III} из нейтральных водных растворов. Коэффициент разделения увеличивается с повышением концентраций резорцинарена и фонового электролита.²⁰⁸



Тетракис(*O*-тиофосфоноил)каликс[4]резорцинарен **69** в качестве «хозяина» демонстрирует высокие экстракционные свойства по отношению к «мягким» ионам металлов. Так, он проявляет большее сродство к ионам Ag⁺ (91%) по сравнению с ионами Tl⁺ (38%) и Hg²⁺ (16%) (указана степень экстракции пикратов).²⁰⁹

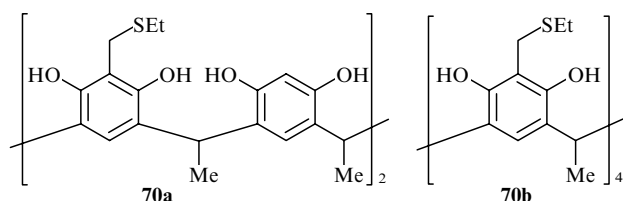


R = n-C₁₁H₂₃.

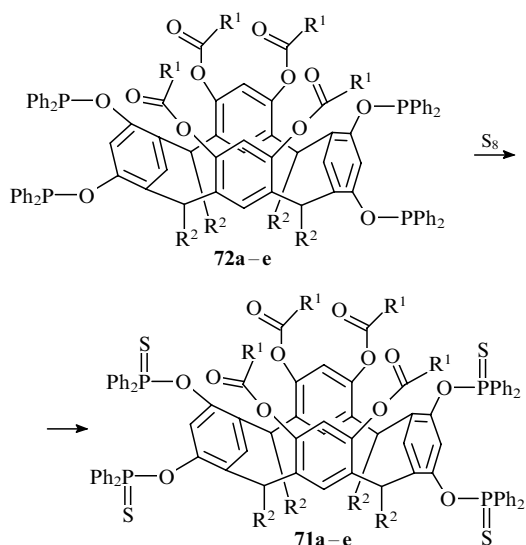
Синтезированы новые фосфорилированные каликс[4]резорцинарены и кавитанды. Изучена их способность экстрагировать ионы La^{III}, Gd^{III} и Yb^{III}. Установлено, что кавитанды являются более эффективными экстрагирующими агентами, чем октазамещенные каликс[4]резорцинарены. На основании данных спектроскопии ЯМР на ядрах ³¹P сделано предположение, что лиганд в экстрагируемом комплексе находится в конформации «воздушный змей» (kite).²¹⁰ Обнаружено, что октаметилловые эфиры резорцинаренов с алкоксикарбонильными группами в боковых цепях взаимодействуют с ионами Fe^{III} в органической среде,²¹¹ в то время как циано- и аминорезорцинарены взаимодействуют с двухвалентной медью.²¹² Октакарбокситетраметилкаликс[4]-

резорциарен образует комплексы как с Fe^{II} , так и с Fe^{III} , однако ионы Fe^{II} связываются в основном благодаря катион- π -взаимодействиям, а ионы Fe^{III} формируют хелаты с карбоксилатными группами резорциареновой молекулы.²¹³ Описаны также тетраядерные резорциареновые комплексы меди(II) с четырьмя структурно различными металлоцентрами.²¹⁴

Каликс[4]пирогаллоларены могут служить рецепторами по отношению к щелочным металлам; в формирующихся посредством водородных связей молекулярных «клетках» катионы щелочных металлов η^6 -координированы ароматическими циклами за счет сильного катион- π -взаимодействия.²¹⁵ Резорциарены с пиколильными фрагментами являются полидентатными лигандами для координирования ионов таких переходных металлов, как палладий, цинк, никель и медь.¹³² Частично функционализированный 5,17-этилтиометилированный каликс[4]резорциарен **70a** взаимодействует с ионами Ag^+ только в метаноле, но с Hg^{2+} реагирует в пропиленкарбонате, ацетонитриле, метаноле и диметилформамиде. Эти результаты можно сравнить с аналогичными характеристиками для полностью функционализированного резорциарена **70b**, который формирует комплексы с Ag^+ и Pb^{2+} в ацетонитриле, а с Cu^{2+} и Ag^+ в метаноле.^{216, 217}



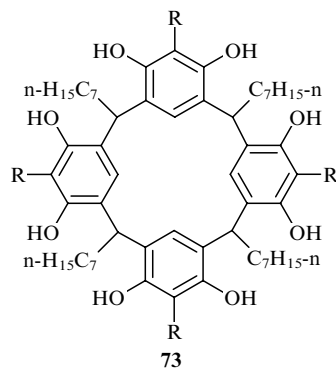
Изучены селективность и термодинамические характеристики обмена протонов на катионы Na^+ , Cu^{2+} и In^{3+} группами SO_3H сульфированной полимерной сетки на основе *cis*-тетрафенилкаликс[4]резорциарена в водных растворах.²¹⁸ В работе²¹⁹ описана координационная химия разносторонних тетракис(*O*-тиофосфинил)каликс[4]резорциареновых лигандов **71a–e**, которые существенно отличаются от исходных тетракис(*O*-фосфино)-лигандов **72a–e** (последние превращаются в первые в результате окисления серой).



$\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Bn}$; $\text{R}^1 = \text{OBn}$ (a), 4-MeC₆H₄ (b), 2-тиенил (c), $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (d), n-C₆H₁₁ (e).

Были исследованы координационные свойства перечисленных S-донорных лигандов (L) по отношению к ионам Ag^+ , Au^+ и Pd^{2+} . Серебро(I) и золото(I) формируют катионные комплексы типа $[\text{LM}_2]^{2+}$, в которых L действует как бисхелатирующий лиганд. Катионы золота образуют также необычный комплекс $[\text{L}(\text{AuCl})_2][\text{LAu}_2]^{2+}$; последний посредством ауофильных взаимодействий самоорганизуется в супрамолекулярный полимер. Палладий(II) формирует комплекс $[\text{LPd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2]$. В этом комплексе дипалладиевая частица занимает естественную «чашу» резорциарена. Таким образом, в работе²¹⁹ продемонстрирована значимость резорциаренового скелета для формирования полидентатных лигандов с очень необычной и интересной координационной химией.

Изучены кислотно-основные характеристики каликс[4]-резорциарена **73** с аминокетальными фрагментами и его комплексообразование с ионами Cu^{2+} и La^{3+} в 80%-ном изопропиловом спирте. Рассмотрено также влияние ПАВ на указанные процессы.²²⁰

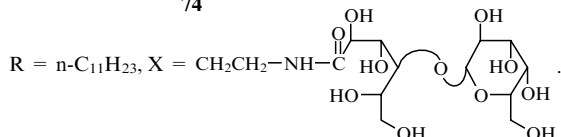
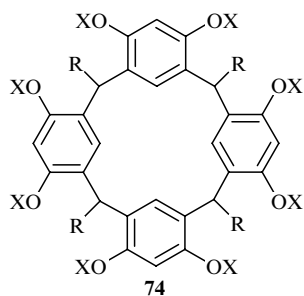


$\text{R} = \text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OMe})_2$.

б. Формирование комплексов типа «гость – хозяин»

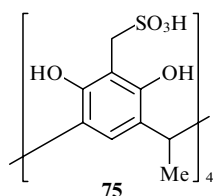
Циклический тетрамер резорцина и додеканала **22c** селективно экстрагирует моносахариды из водных растворов в CCl_4 в виде комплексов состава 1:1.^{221, 222} Каликс[4]резорциарен связывает гидроксилсодержащие молекулы-«гости» (в том числе сахара) в аполлярных органических растворителях. Движущей силой этого процесса комплексообразования является одновременное формирование водородных связей и $\text{CH} \cdots \pi$ -взаимодействия. Последние обуславливают не только стехиометрию 1:1 комплекса «гость – хозяин», но и селективность по размеру, связанную с аполлярными алкильными фрагментами молекул-«гостей». Сахара и родственные соединения в водной среде могут также связываться с тетрасульфонатными производными резорциаренов. $\text{CH} \cdots \pi$ -Взаимодействия и в этом случае являются главной движущей силой. Они чувствительны к π -электронной плотности в ароматической полости «хозяина». Так, способность резорциарена к связыванию сахаров усиливается как при введении дополнительных электронодонорных OH-групп в бензольные кольца, так и при депротонировании OH-групп (т.е. при превращении молекулы-«хозяина» в анион). $\text{CH} \cdots \pi$ -Взаимодействия можно рассматривать как разновидность водородного связывания между π -основанием и σ -кислотой.^{223–225} Октагалактозопроизводное каликс[4]-резорциарена **74** в водной среде может служить молекулой-«хозяином» с разнообразными свойствами,²²⁶ вместе с включенными молекулами «гостей» он может адсорбироваться на

поверхности кремнезема посредством множественных водородных связей.²²⁷

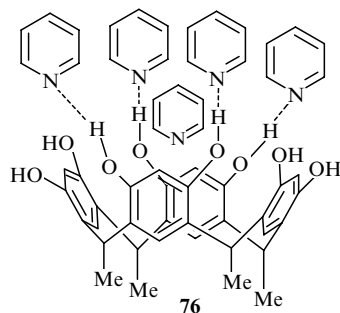


Кроме того, он участвует в формировании тройных комплексов нового типа с конканавалином А, обеспечивая доставку молекулы-«гостя» к лектину.²²⁸ Анионы, особенно фосфат-анион, легко внедряются в кластеры олигосахаридов посредством образования водородных связей, тем самым вызывая агглютинацию кластеров, зависящую от длины цепи.²²⁹

Водорастворимый тетраakis(сульфонатометил)каликс[4]-резорцинарен **75** образует комплексы типа «гость – хозяин» с рядом α -аминокислот (L-Lys, L-Arg, D- и L-Phe, L-Pro, L-Trp).¹⁰⁰

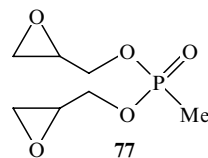


Кристаллизация каликс[4]резорцинарена **56b** из пиридина приводит к формированию комплекса **76**.²³⁰

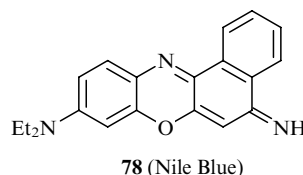


Он включает пять молекул пиридина, четыре из которых располагаются над молекулой резорцинарена и связаны водородными связями с гидроксильными группами двух расположенных напротив друг друга резорциновых фрагментов, а пятая молекула пиридина занимает полость резорцинарена.

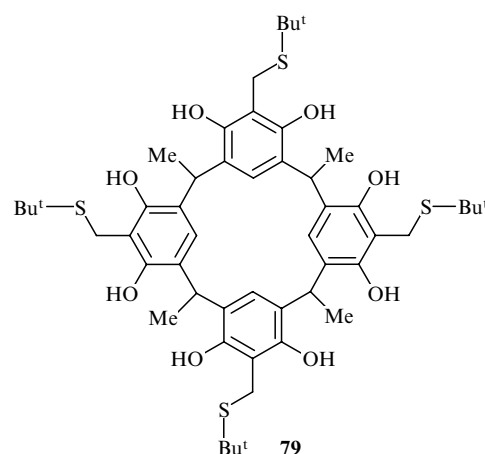
Каликс[4]резорцинарен **56b** образует также комплексы с аминами (Me_2NH , Et_2NH , Pr_2NH , морфолином, пиперидином, $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})\text{NH}_2$, PhMeCHNH_2 , $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})\text{MeCHNH}_2$), аминокспиртами ($\text{EtCH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{NH}_2$, $\text{BnCH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{NH}_2$, $(R)\text{-PhCH}(\text{OH})\text{CHMeNH}_2$) (см.²³¹) и диглицидилметилфосфонатом (**77**) (см.²³²).



Тетраakis(C-ундецил)каликс[4]резорцинарен **22c** формирует комплексы типа «гость – хозяин» состава 4:1 с диоксаном²³³ и красителем Nile Blue (**78**),²³⁴ а с вторичными и третичными аминами (морфолином, пиперидином, 2,6-диметилморфолином, Pr_2NH , Et_3N , $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}$) образует твердые комплексы при кристаллизации из растворов в диоксане.²³⁵



В работе²³⁶ изучены взаимодействия «гость – хозяин» для каликс[4]резорцинарена **56b** и его производного **79** с четырьмя *tert*-бутилсульфанилметильными группами. Установлено, что введение объемных заместителей приводит к возникновению глубокой полости с узким входом, что увеличивает селективность связывания с точки зрения размера и формы молекулы-«гостя».

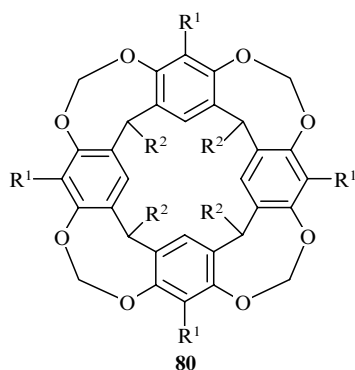


Комплексы типа «гость – хозяин», получающиеся при сокристаллизации C-метилрезорцин[4]арена с 1,10-фенантролином, кумарином или тиокумарином из полярных растворителей, изучены с помощью рентгеноструктурного анализа.^{237, 238}

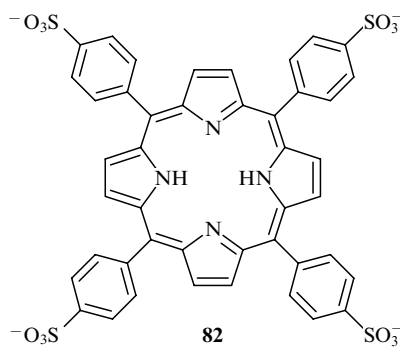
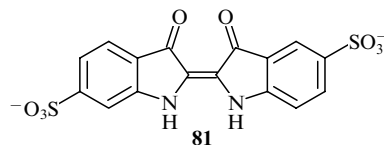
Описан синтез водорастворимых тетраakis(метилвиологен)каликс[4]резорцинаренов;²³⁹ обнаружено, что в водной среде они образуют с богатыми электронами ароматическими соединениями устойчивые комплексы с переносом заряда. Подробно исследованы восемь нерастворимых в воде комплексов тетраakis(сульфонатометил)каликс[4]резорцинарена с производными фенотиазина.²⁴⁰ Комплексы получали в субстехиометрических условиях, смешивая водные растворы исходных реагентов. В работе²⁴¹ с помощью метода электронной спектроскопии изучены комплексобразующие свойства пленок Ленгмюра – Блоджетт, содержащих амфифильные молекулы каликс[4]резорцинарена с четырьмя внешними арилазогруппами, по отношению к ионам некоторых тяжелых металлов. Изучен также механизм взаимодействия тонких пленок тетраakis(ундецил)тет-

ракис(*n*-нитрофенилазо)каликс[4]резорцинарена с парами бензола, толуола, *n*-гексана, *m*-ксилола и бутан-1-ола различной концентрации. Взаимодействие пленок с парами перечисленных веществ контролировали с помощью метода поверхностного плазмонного резонанса.^{114, 242} В работе²⁴³ сообщается о захвате молекул изомерных пиколинов резорцинаренами. Синтезирован широкий ряд полиметаллических дитиокарбаматных наноразмерных ансамблей, пригодных для использования в роли «хозяина»; установлено, что они прочно связывают наноразмерные молекулы фуллеренов.²⁴⁴

С целью исследования связывания между макроциклами «хозяевами» **22b**, **80** и анионами SO_4^{2-} , PF_6^- , BPh_4^- , $\text{B}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4^-$, **81**, **82** были выполнены масс-спектрометрические исследования (методом ион-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье, ионизация электро-спреем).²⁴⁵

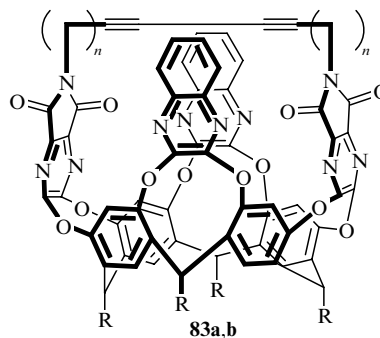


$\text{R}^2 = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$; $\text{R}^1 = \text{H}, \text{OMe}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, 4\text{-NCC}_6\text{H}_4$;
 $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Bn}$; $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CN}$.



Эти эксперименты подтвердили, что взаимодействие кавитандов с анионами обусловлено водородными связями $\text{C}=\text{N} \cdots \text{анион}$ с участием ацетальных протонов, которые направлены внутрь полости кавитанда.

Из каликс[4]резорцинарена с двумя хиноксалиновыми боковыми «стенками» в *анти*-ориентации были сконструированы переключаемые «корзинки». Две диазафталимидные «стенки» соединены друг с другом жесткими мостиками: гекса-2,4-диин-1,6-диильным (соединение **83a**) или окта-3,5-диин-1,8-диильным (**83b**).²⁴⁶



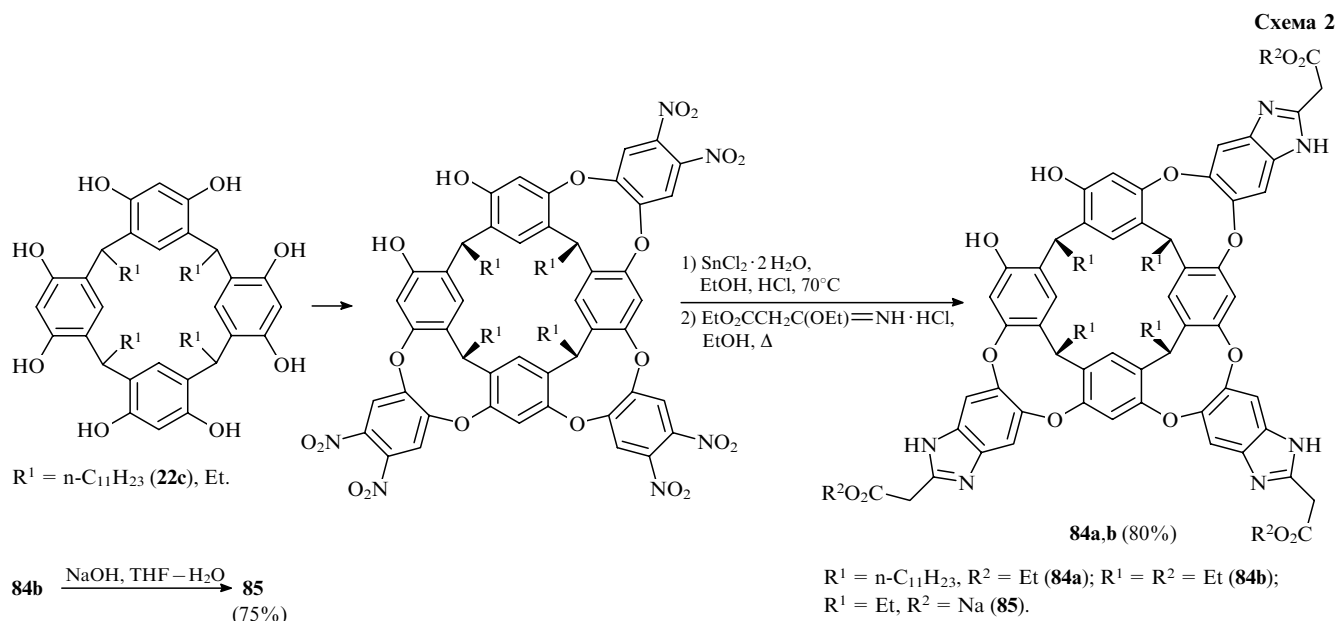
$n = 1$ (a), 2 (b).

Эти молекулы полностью охватывают подходящие по размеру молекулы «гостей» (например, цикло- или оксациклоалканы) и очень прочно связывают их. Однако связывающая способность обеих молекул подвержена влиянию внешних факторов. Так, при добавлении кислоты «стенки» полости раскрываются, и молекула-«гость» освобождается. Этот процесс полностью обратим: при добавлении основания связывающая способность молекулярных «корзинок» полностью восстанавливается.

Синтезированы новые устойчивые в водной среде кавитанды **84a,b** и **85** с глубокими полостями, имеющие по три стенки и одну открытую сторону.²⁴⁷ Показано, что такие молекулы могут служить рецепторами для аминов и аммониевых катионов с объемистыми алифатическими группами (схема 2).

Влияние противоионов изучали на примере мицеллярных растворов каликс[4]резорцинарена с фрагментами додецилсульфата натрия в заместителях в присутствии бромидов тетрабутил-, тетраэтил- и тетраметиламмония, а также холинхлорида.²⁴⁸ Самоассоциация двух амфифильных сульфатометилированных производных резорцинарена в водных растворах изучена разными методами спектроскопии ЯМР. Показано, что процесс зависит от размера, строения и концентрации резорцинарена, а также от природы и концентрации катионов-«гостей» (тетраметиламмония и *N*-метилпиридиния).²⁴⁹ Описаны связывающие свойства функционализированных резорцин[4]аренов по отношению к широкому ряду алифатических спиртов (от метанола до пентанола). Предел обнаружения составил около 1000 млн^{-1} для метанола и менее 50 млн^{-1} для пентанола.²⁵⁰ Жидкие мембраны на носителе, содержащие резорцинарен в качестве переносчика, использовали для селективного транспорта метилглюкопиранозиды.²⁵¹

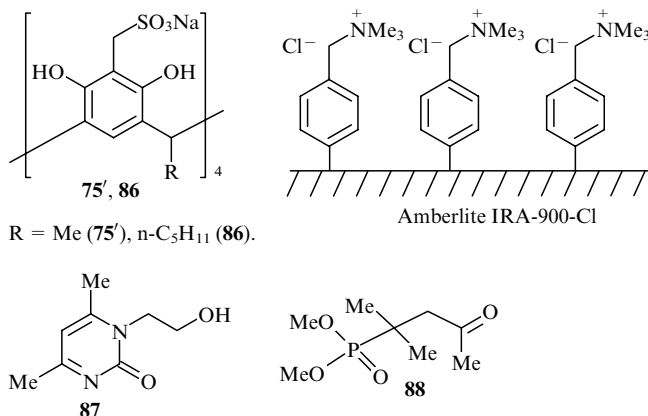
В работе¹⁴¹ оценено влияние краун-эфирных фрагментов на комплексообразование трибензобис(краун)тетраметоксирезорцинаренов (*m*- (**35c**) и *p*-TBBC6 (**35d**)) со щелочными металлами (K^+ , Rb^+ , Cs^+). Работа²⁵² посвящена всеобъемлющему исследованию процесса молекулярного распознавания катионов метилпиридиния и метиламмония на поверхности кремния, покрытой фосфонатными кавитандами. Процесс в целом состоял из следующих стадий: комплексообразование с метилпиридинием, обмен катиона последнего на метиламмоний, разрушение комплекса с метиламмонием под действием основания и восстановление исходного комплекса. Весь процесс полностью обратим. Каждая стадия изучалась независимо методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и флуоресцентной спектроскопии.



в. Твердофазная экстракция

Полученный при импрегнировании октакис(карбоксиметил)-С-метилкаликс[4]резорцинарена в полимерную матрицу (Amberlite XAD-4) материал демонстрировал высокую химическую устойчивость и пригодность к повторному использованию. Такой материал применяли для отделения Th^{IV} и U^{VI} от катионов других металлов в синтетических растворах.²⁵³ Смола Amberlite XAD-16, импрегнированная октакис(карбоксиметил)-С-метилкаликс[4]резорцинареном (OCMR), применялась для разделения ионов La^{3+} , Ce^{3+} и Y^{3+} , а также отделения их от UO_2^{2+} и Th^{4+} с помощью последовательного элюирования. Найдено, что сорбционная способность смолы XAD-16 — OCMR выше, чем смолы XAD-4 с тем же резорцинареном, поскольку больший диаметр пор у первой обуславливает большую адсорбцию.²⁵⁴ Каликс[4]резорцинарены использовали для разработки молекулярного импринтинга: они действовали как сайты-«хозяева» для α -токоферола — природного антиоксиданта.²⁵⁵

Разработаны полимерные мембраны включения с триацетатом целлюлозы в качестве подложки, каликс[4]резорцинаренами как переносчиками и новым синтетическим пластификатором 2-нитрофенилоктаноатом (2-NPOT); они использовались для облегчения транспорта ионов Zn^{II} , Cd^{II} и Pb^{II} из водных растворов их нитратов.²⁵⁶ Ионообменная смола Amberlite IRA-900-Cl была превращена в сорбент органических молекул из водных растворов путем иммобилизации тетраметилсульфонатных производных каликс[4]резорцинаренов **75'** и **86** с метильными и пентильными заместителями на нижнем ободе соответственно (**75'** — натриевая соль кислоты **75**).²⁵⁷ Связывающая способность макроциклов **75'** и **86**, обуславливающая формирование комплексов с нейтральными органическими молекулами, объясняется множественными водородными связями с группами верхнего обода макроцикла (в роли «гостей» выступали активные вещества лекарств ксимедон — 1-(2-гидроксиэтил)-4,6-диметил-2-оксо-1,2-дигидропиримидин (**87**) — и димефосфон — диметил-1,1-диметил-3-оксобутилфосфонат (**88**)).



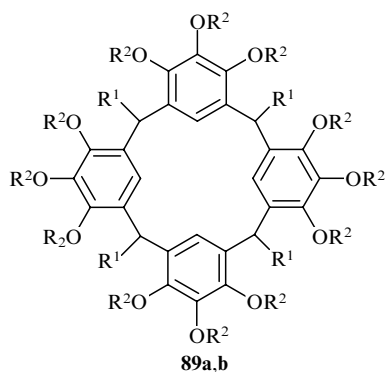
7. Применение каликс[4]резорцинаренов и их производных

а. Жидкокристаллические свойства

Жидкие кристаллы находят применение в качестве активной среды в оптических устройствах. Их использование в дисплеях основано на быстром отклике на изменение электрического поля. Резорцинарены в конформации «ванна» способны самоорганизовываться в колонки со свойствами ферроэлектрика (ассоциация по типу «голова к хвосту») или антиферроэлектрика («голова к голове»).²⁵⁸ Жидкокристаллические свойства резорцинаренов изучены достаточно подробно.^{259, 260} Интерес к мезофазам из подобных колонок обусловлен их потенциальными свойствами ферроэлектриков, если все колонки ориентированы одинаково.

Резорцинарены приобретают свойства жидких кристаллов при выполнении следующих условий.²⁶¹

— Заместители R^1 достаточно малы (например, в соединениях **89a,b** R^1 не более чем Me), что обеспечивает оптимальную упаковку в колонки.



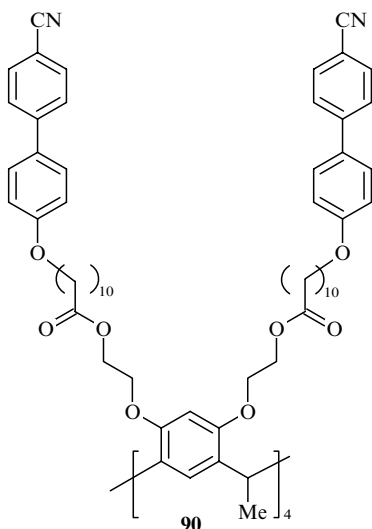
$R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{C(O)Pr}^n$ (a); $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{C(O)C}_n\text{H}_{2n+1-n}$.

— Не менее 12 линейных групп R^2 в боковых цепях, содержащих от 12 до 17 атомов углерода, чтобы равномерно покрывали периферию резорцинаренового ядра.

— Сложноэфирные группы, используемые для связи боковых цепей с ядром, не должны иметь объемных заместителей поблизости от макроциклического ядра.

Рентгеноструктурное исследование додекабутирата **89a** выявило, что молекулы ориентированы по типу антиферро-электрика. Скорее всего, это результат большого дипольного момента мономера (10.3 Д по расчету на основании данных PCA); дипольный момент димера, объединенного по типу «голова к голове», близок к нулю.²⁵⁸ Додекаэфиры типа **89b** с конформационно подвижным макроциклическим ядром обладают жидкокристаллическими свойствами только в том случае, если заместители R^2 содержат от 9 до 12 атомов углерода.²⁶² Быстрый процесс инверсии макроцикла разрушает объединение молекул в димеры по типу антиферро-электрика в колонках. Таким образом, мезогены должны быть способны выстраивать диполи свободно под действием электрического поля.

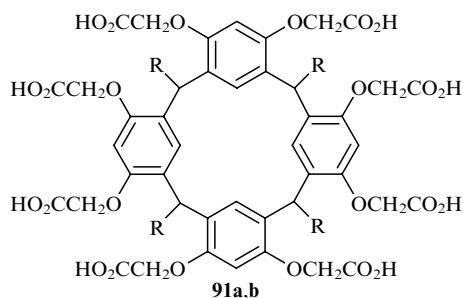
Описан^{263, 264} C-метилоктакис(2-гидроксиэтил)каликс[4]-резорцинарен **90** со специфической молекулярной структурой (макроцикл в конформации конус с мезогенными фрагментами, расположенными параллельно), существующий в виде смектической фазы А, которая может переходить в нематическую фазу.



Переохлаждение, необходимое для этого фазового перехода соединения **90**, очень мало благодаря особенностям молекулярного строения, поэтому нематическая фаза быстро

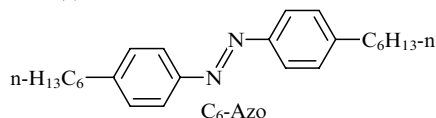
появляется при охлаждении. Предполагают, что подобные молекулы в нематической фазе действуют как высокочувствительные жидкие кристаллы.

O-Октакарбоксиметилированные каликс[4]резорцинарены (CRA-CM, **91a,b**) в конформации корона имеют цилиндрический остов с восемью полярными заместителями на верхнем ободе и гидрофобными алкильными группами на нижнем.



$R = n\text{-C}_{11}\text{H}_{21}$ (a, $\text{C}_{11}\text{-CRA-CM}$), $n\text{-C}_{20}\text{H}_{41}$ (b, $\text{C}_{20}\text{-CRA-CM}$).

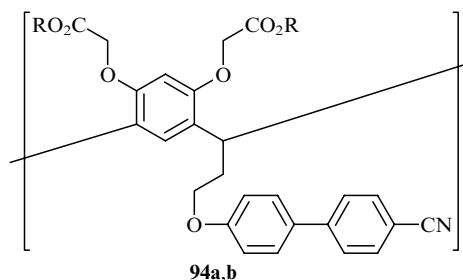
В результате макромолекула обладает амфифильными свойствами и образует стабильные монослои нематических жидких кристаллов. Эта система представляет собой новую модель для изучения поверхности раздела между жидкокристаллическим слоем и подложкой. Поскольку соединение $\text{C}_{11}\text{-CRA-CM}$ имеет свободную гидрофобную полость, оно действует как «хозяин» по отношению к молекулам 4,4'-ди-*n*-гексилазобензола ($\text{C}_6\text{-Azo}$); образующиеся комплексы типа «гость-хозяин» формируют монослой на границе раздела вода-воздух, причем молекулы $\text{C}_6\text{-Azo}$ оказываются ориентированы перпендикулярно к поверхности воды.²⁶⁵



6. Флуоресценция

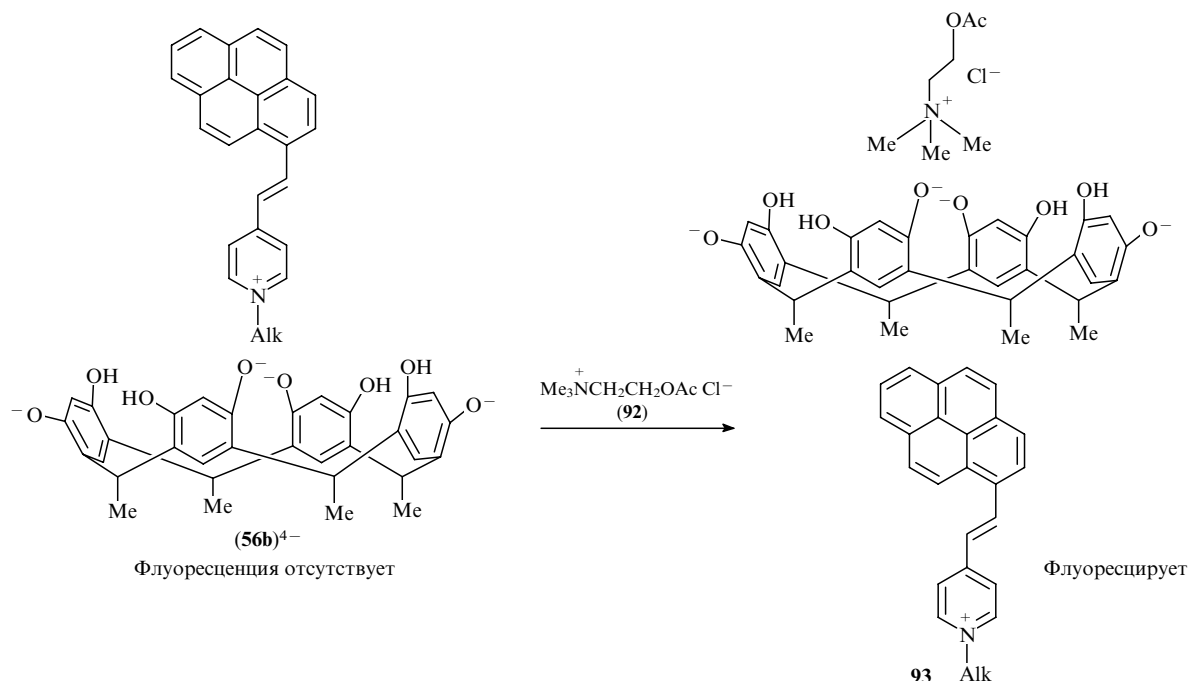
Метод замещения флуорофора был использован²⁶⁶ для определения хлорида ацетилхолина (**92**). Когда модифицированный пиреном катион *N*-алкилпиридиния (**93**), который служит флуорофором, связывается полостью тетрааниона резорцинарена **56b**, его флуоресценция тушится. Однако добавление соединения **92** приводит к высвобождению флуорофора **93** из полости кавитанда, при этом его флуоресценция наблюдается снова (схема 3).

Синтезированы каликс[4]резорцинарены **94a,b** (CRA) с четырьмя цианобифенильными (CB) фрагментами на нижнем ободе.²⁶⁷ Изучена их адсорбция на пластинках кремнезема размером 9 мм × 30 мм × 1 мм.

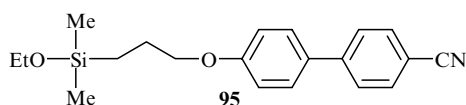


$R = \text{H}$ (a), Et (b).

Схема 3

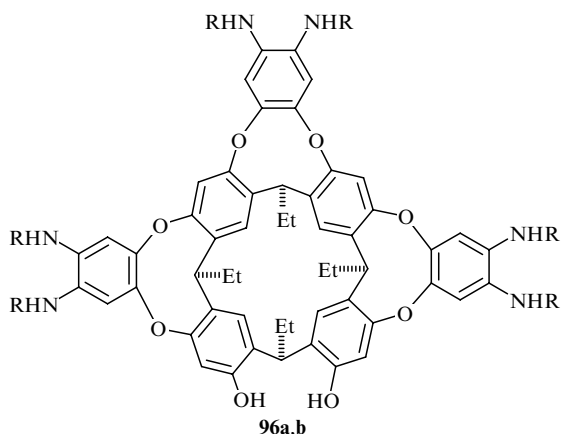


Для сравнения и выявления эффекта связывания с поверхностью синтезировано соединение **95** и также адсорбировано на кремнеземе путем силилирования.



Установлено, что связывание с резорцинареном влияет на флуоресцентное поведение цианобифенильных фрагментов. Пластинки, модифицированные CB-CRA, демонстрируют заметно более слабую флуоресценцию и сдвиг в голубую область на воздухе по сравнению с пластинками, модифицированными соединением **95** методом силилирования. Очевидно, что ограничения на ориентацию флуоресцентной молекулы, связанной с резорцинареном (бифенильные фрагменты ориентированы перпендикулярно поверхности), влияют на межмолекулярные взаимодействия между CB на поверхности и жидкостью.²⁶⁷

Показано, что резорцинареновые кавитанды **96a,b** эффективно и селективно включают положительно заряженные



R = H (a), C(O)Et (b).

металлоорганические сэндвичевые комплексы подходящего размера. С помощью различных методов титрования рассчитаны константы связывания для ряда нейтральных и положительно заряженных металлоценов.²⁶⁸ Кроме того, соединение **96a** может служить супрамолекулярной флуоресцентной сенсорной системой для холина; этот резорцинарен демонстрирует pH-зависимое сродство к триметилалкиламмониевым ионам.²⁶⁹

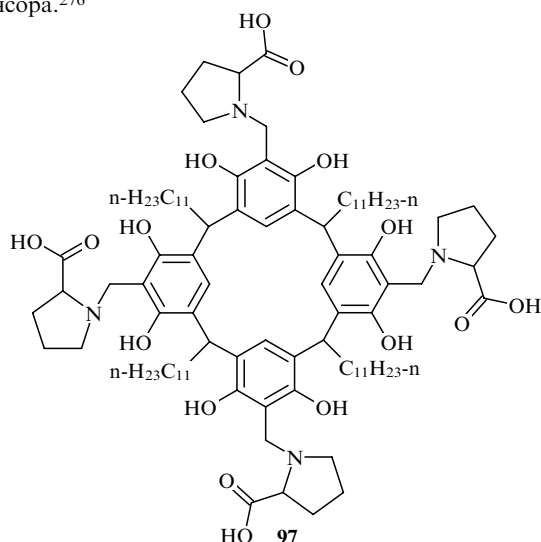
Новые резорцинареновые тетрамеры и додекамеры на основе тетрааза[6.1.6.1]парациклофанового макроцикла, а также аналогичные тримеры резорцинарена с дансильными фрагментами в качестве флуорофора и ротаксаноподобные тетрамеры резорцинарена с флуорофорами (флуоресцеином или родамином) на «оси» проявляют уникальные свойства в роли поливалентных «хозяев» для гистона, а также ряда гидрофобных молекул-«гостей».^{270–272} Эти свойства были изучены с помощью методов поверхностного плазмонного резонанса и флуоресцентной спектроскопии. Авторы исследований отмечают высокую избирательность указанных систем к гистону по сравнению с ацетилированным гистонном и другими белками, например альбумином, цитохромом *c*, лизоцимом, миоглобином, конканавалином А.

В работе²⁷³ исследована флуоресценция пирена в присутствии различных производных каликс[4]резорцинарена в основной среде.

в. Наночастицы

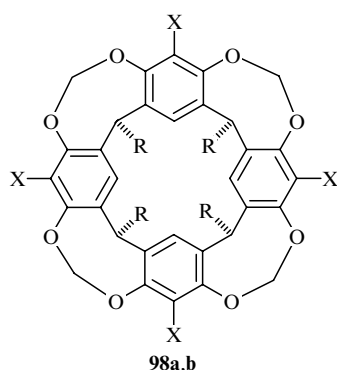
Этвуд и соавт.²⁷⁴ описали формирование органических нанотрубок на основе *C*-*n*-гексилпирогаллол[4]арена в твердом состоянии; возможно, их структура сохраняется и в растворе. Синтезированы наночастицы анатаза (TiO₂), «накрытые» молекулами *C*-ундодецилкаликс[4]резорцинарена.²⁷⁵ Частицы могут быть выделены и редиспергированы в различных неполярных растворителях. Резорцинарен **97** с пролильными фрагментами на верхнем ободе самопроизвольно ассоциируется в твердые устойчивые липидные наночастицы, эти частицы в дальнейшем химически модифициро-

вали бычьим сывороточным альбумином и изучали их взаимодействие со специфическими антителами на поверхности сенсора.²⁷⁶



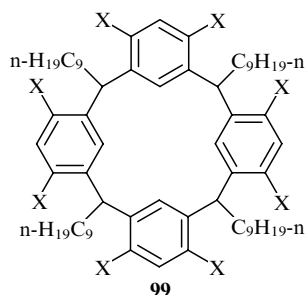
Такой подход к модифицированию подобных наночастиц на основе резорцинаренов открывает новые направления исследований, в частности для создания систем целенаправленной доставки лекарств.

Два производных резорцинарена (**98a,b**) с четырьмя тиольными группами и четырьмя алкенильными заместителями могут экстрагировать наночастицы золота из водных растворов и стабилизировать дисперсии наночастицы золота в органических растворителях.¹⁵⁷



R = (CH₂)₈CH=CH₂; X = SH (**a**), CH₂SH (**b**).

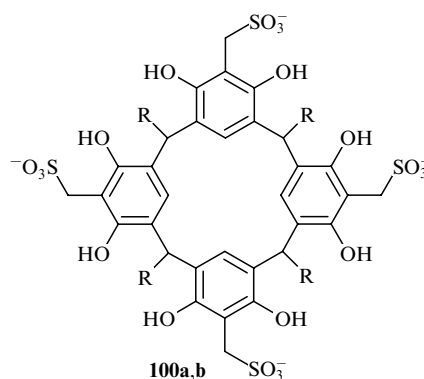
Изучено влияние наночастиц золота на самоассоциацию калликс[4]резорцинарена с тиоэфирными группами на нижнем ободе.²⁷⁷ Синтезировано²⁷⁸ новое поверхностно-активное вещество — амфифильный полиаминорезорцинарен **99**,



X = OCH₂C(O)NH(CH₂)₂NH₂.

имеющий большую полярную «головку» из восьми аминогрупп и четыре гидрофобные цепи. Показано, что это соединение не только может быть использовано как хороший лиганд для наночастиц золота, но оно также обладает сильным дезагрегирующим эффектом по отношению к наноагрегатам золота при микроволновом облучении.

Высокоорганизованные наноструктурированные материалы были получены на основе калликс[4]резорцинаренов путем ионной самоассоциации. Синтезирован ряд комплексов анионных резорцинаренов **100a,b** с катионными ПАВ ((n-C₁₂H₂₅)₂N⁺Me₂ и (n-C₁₆H₃₃)₂N⁺Me₂), изучена их структура и связывающая способность по отношению к некоторым молекулам-«гостям». Показано, что комплексы включают четыре молекулы ПАВ на каждый тетраанион резорцинарена. Изучена адсорбция различных соединений на пленках из этих материалов.²⁷⁹



R = Ph (**a**), n-C₁₁H₂₃ (**b**).

Макроциклические гликокластерные соединения с четырьмя алкильными (ундецильными) группами и восемью олигосахаридными фрагментами на противоположных сторонах калликс[4]резорцинаренового макроцикла (на нижнем и верхнем ободе соответственно) синтезированы по реакции октааминного производного резорцинарена с лактонами олигомеров мальтозы, содержащими от 2 до 7 моносахаридных остатков. Полученные соединения образуют в воде маленькие мицеллоподобные наночастицы (диаметром 3 нм); в присутствии фосфат-ионов как агрегирующих агентов они демонстрируют высокую склонность к агглютинации и вырастают до размеров 60–100 нм.²⁸⁰ Эти наночастицы располагаются на плазмидной ДНК, причем число частиц, а также размер и форму их агрегатов можно контролировать. В результате получаются искусственные гликовирные частицы, способные к трансфекции.²⁸¹ Авторы исследования описали иерархический рост амфифильных гликокластеров от наночастиц до гликовированных и отметили, что адгезией полисахарида можно легко управлять.

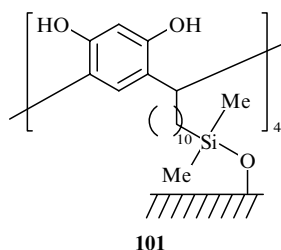
г. Катализ

Самоассоциированные супрамолекулярные структуры на основе амфифильных сульфатометилированных калликс[4]резорцинаренов,^{282, 283} аминотетраметилированных калликс[4]резорцинаренов^{284, 285} и полиэтилениминов демонстрируют высокую каталитическую активность в процессе гидролиза сложных эфиров фосфорной кислоты. Кроме того, мостиковые резорцинарены использовали как темплаты в асимметрическом катализе,^{133, 134} а водорастворимые калликс[4]резорцинарены с сульфогруппами в заместителях действуют как

катализаторы аминирования (с дегидратацией) спиртов в воде.²⁸⁶

д. Прочие применения

Помимо рассмотренных выше областей применения каликс[4]резорцинаренов и их производных в качестве кавитандов, молекулярных контейнеров (капсул), дендримеров, монослоев, экстрагентов металлов, неметаллов и нейтральных молекул, комплексообразователей в системах «гость—хозяин», темплат, жидких кристаллов, флуорофоров и наночастиц, они могут быть использованы как стационарные фазы в ВЭЖХ. Так, найдено,²⁸⁷ что силикагель, ковалентно модифицированный каликс[4]резорцинареном (**101**), проявляет селективное сродство к *цис*- и *транс*-изомерам тиоксантина и дибензо[*b,e*]оксепина.



Резорцинареновая фаза оказалась более пригодной для разделения изомеров флупентиксола и клопентиксола, чем обычная обращенная фаза RP-C₁₈.²⁸⁷ Фаза на основе резорцинарена способна специфично взаимодействовать с указанными изомерами, обладающими гидроксильной группой в полярных боковых цепях. Подвижные фазы, содержащие MeOH, хорошо подходят для разделений на колонках с резорцинареновой неподвижной фазой.

Созданы светочувствительные искусственные ионные каналы на основе каликс[4]резорцинарена.²⁸⁸ Они являются необходимым компонентом биосенсоров на основе природных ионных каналов. Открывание и закрывание искусственных ионных каналов достигается благодаря азогруппам, которые служат «крышками». Азогруппы изменяют конформацию при облучении светом, но химически весьма устойчивы. Добавление такой функции прерывания расширяет потенциал искусственных ионных каналов, которые могут использоваться в сенсорах или молекулярных переключателях. Описан²⁸⁹ синтез нового хирального борсодержащего производного резорцинарена по реакции Манниха борного хелата, получаемого из хиральных аминокислот и триэтилборана.

Кроме того, соединения и материалы на основе каликс[4]резорцинаренов нашли применение как молекулярные стекла для покрытий,^{290–292} материалы для создания изображений в органических электронных устройствах,²⁹³ хиральные сольватирующие агенты в спектроскопии ЯМР,¹¹⁵ жидкие мембранные электроды на подложке из ПВХ,²⁹⁴ многофункциональные антиоксиданты и агенты против свободных радикалов,²⁹⁵ а также материалы для фоторезистов (см.²⁹⁶).

V. Заключение

За последние два десятилетия химия каликс[4]резорцинаренов достигла такого развития, что в настоящее время эта область открыта для всех исследователей, кто уже работал с какой-то одной функциональной группой, хелатирующим фрагментом или изучал неклассические виды межмолекуляр-

ного взаимодействия и хотел бы работать с объектами, где все эти три темы объединяются вместе. В каликс[4]резорцинаренах можно функционализировать от 2 до 16 положений, причем природу заместителей можно варьировать в широких пределах, изменяя реагенты и условия реакции. Представляют интерес производные резорцинаренов с большим числом одинаковых или различных заместителей в макроцикле. Безусловно, они должны демонстрировать необычную связывающую способность, которую еще предстоит открыть и изучить, по сравнению с монофункционализированными молекулами. Тому есть несколько причин: 1) функциональные группы могут быть расположены по кругу, т.е. предорганизованы; 2) молекула может принимать различные конформации (например, конус или частичный конус); 3) связывание может усиливаться или ослабляться в результате кооперативного образования водородных связей; 4) на связывание может влиять гидрофобная природа макроцикла; 5) наличие внутренней полости и способность к формированию водородных связей позволяют резорцинаренам выступать в роли дитопных или тритопных рецепторов; 6) функционализированные каликс[4]резорцинарены могут образовывать супрамолекулярные ансамбли в результате самоассоциации. Другими словами, резорцинареновый молекулярный каркас предоставляет для исследователей широкое поле деятельности, в том числе в области практического применения соответствующих производных и материалов на их основе.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Совета по научным и техническим исследованиям (CSIR) Индии. Авторы выражают благодарность межуниверситетскому информационно-библиотечному центру Ахмадабада (INFLIBNET) за доступ к электронным версиям научных журналов.

Литература

1. A.Bayer. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **5**, 25 (1872)
2. A.Bayer. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **5**, 280 (1872)
3. A.Michael. *Am. Chem. J.*, **5**, 338 (1883)
4. J.B.Niederl, H.J.Vogel. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2512 (1940)
5. H.Erdtman, S.Högberg, S.Abrahamsson, B.Nilsson. *Tetrahedron Lett.*, **9**, 1679 (1968)
6. B.Nilsson. *Acta Chem. Scand.*, **22**, 732 (1968)
7. C.D.Gutsche. *Calixarenes; Monographs in Supramolecular Chemistry. Vol. 1.* (Ed. J.F.Stoddart). Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989
8. J.Vicens. *Calixarenes: a Versatile Class of Macrocyclic Compounds.* (Ed. V.Böhmer). Kluwer Academic, Dordrecht, 1991
9. R.J.M.Egberink, P.L.H.M.Cobben, W.Verboom, S.Harkema, D.N.Reinhoudt. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **12**, 151 (1992)
10. D.J.Cram, S.Karbach, H.-E.Kim, C.B.Kobler, E.F.Maverck, J.L.Ericson, R.C.Helgeson. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2229 (1988)
11. L.M.Tunstad, J.A.Tucker, E.Dalcanale, J.Weiser, J.A.Bryant, J.C.Sherman, R.C.Helgeson, C.B.Knobler, D.J.Cram. *J. Org. Chem.*, **54**, 1305 (1989)
12. U.Scinder, H.J.Scinder. *Chem. Ber.*, **127**, 2455 (1994)
13. E.U.Thoden van Velzen, J.F.J.Engbersen, P.J.Delange, J.W.G.Mahy, D.N.Reinhoudt. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6853 (1995)
14. О.М.Иванюк. *Журн. орг. фарм. химии*, **4** (4), 3 (2006)
15. Y.K.Agrawal, R.N.Patadia. *Rev. Anal. Chem.*, **25**, 155 (2006)
16. B.Botta, M.Cassani, I.D'Acquarica, D.Subissati, G.Zappia, G.Delle Monache. *Curr. Org. Chem.*, **9**, 337 (2005)
17. M.Guowei, X.Yuesheng. *Huaxue Tongbao*, **66**, w116/1-w116/7 (2003)

18. W.Sliwa, T.Zujewska, B.Bachowska. *Pol. J. Chem.*, **77**, 1079 (2003)
19. Y.Shizhu, D.Xuzhong, L.Zhong. *Huaxue Shiji*, **21**, 214 (1999)
20. P.Timmerman, W.Verboom, D.N.Reinhoudt. *Tetrahedron*, **52**, 2663 (1996)
21. A.Xiaohong, C.Yixin, Y.Shizhu. *Guangzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **4**, 122 (2005)
22. H.Konishi. In *New Trends in Structural Organic Chemistry*. Research Signpost, Kerala, India, 2005. P. 145
23. W.Iwanek, A.Wzorek. *Mini-Rev. Org. Chem.*, **6**, 398 (2009)
24. P.Wu, J.Han, Y.Ge, C.Yan. *Youji Huaxue*, **26**, 431 (2006)
25. I.Neda, T.Kaukorat, R.Schmutzler. *Main Group Chem. News*, **6** (2–3), 4 (1998)
26. D.Moore, S.E.Matthews. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **65**, 137 (2009)
27. L.C.Palmer, J.Rebek Jr. *Org. Biomol. Chem.*, **2**, 3051 (2004)
28. M.Vincenti, A.Irico. *Int. J. Mass Spectrom.*, **214**, 23 (2002)
29. K.Shibata, Y.Ono, K.Kikukawa. *Kurume Kogyo Daigaku Kenkyu Hokoku*, **24**, 59 (2000); *Chem. Abstr.*, **134**, 131082m (2001)
30. L.R.MacGillivray, J.L.Atwood. *J. Solid State Chem.*, **152**, 199 (2000)
31. L.R.MacGillivray, J.L.Atwood. In *Crystal Engineering: from Molecules and Crystals to Materials*. (NATO Sci. Ser. C. Vol. 538). Kluwer Academic, Dordrecht, 1999. P. 407
32. B.Botta, M.Cassani, I.D'Acquarica, D.Subissati, G.Zappia, G.D.Monache. *Curr. Org. Chem.*, **9**, 1167 (2005)
33. A.Arduini, A.Casnati, E.Dalcanale, A.Pochini, F.Ugozzoli, R.Ungaro. In *Calixarenes and Resorcinarenes in Molecular Recognition and Supramolecular Devices*. (NATO ASI Ser. C. Vol. 527). Kluwer Academic, Dordrecht, 1999. P. 67
34. I.Higler, P.Timmerman, W.Verboom, D.N.Reinhoudt. *Eur. J. Org. Chem.*, **12**, 2689 (1998)
35. H.-J.Schneider, U.Schneider. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **19**, 67 (1994)
36. Y.Aoyama, R.Yanagihara, T.Fujimoto. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi*, **52**, 572 (1994)
37. W.Sliwa, B.Dondela. *ARKIVOC*, (ii), 201 (2007)
38. S.M.Biros, J.Rebek Jr. *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 93 (2007)
39. B.W.Purse, S.M.Butterfield, P.Ballester, A.Shivanyuk, J.Rebek Jr. *J. Org. Chem.*, **73**, 6480 (2008)
40. B.W.Purse, J.Rebek Jr. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 10777 (2005)
41. D.M.Rudkevich, J.Rebek Jr. *Eur. J. Org. Chem.*, **9**, 1991 (1999)
42. E.E.Nifant'ev, V.I.Maslennikova, R.V.Merkulov. *Acc. Chem. Res.*, **38**, 108 (2005)
43. C.Wieser, C.B.Dieleman, D.Matt. *Coord. Chem. Rev.*, **165**, 93 (1997)
44. R.J.Puddephatt. *Can. J. Chem.*, **84**, 1505 (2006)
45. W.Alexander, K.Beomseok, S.V.Pusztay, S.L.Tripp, R.Balasubramanian. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **41**, 83 (2001)
46. R.G.Harrison. *Commun. Inorg. Chem.*, **22**, 187 (2000)
47. K.Ichimura, M.Fujimaki, Y.Matsuzawa, Y.Hayashi, M.Nakagawa. *Mater. Sci. Eng., C*, **8–9**, 353 (1999)
48. B.A.Roberts, G.W.V.Cave, C.L.Raston, J.L.Scott. *Green Chem.*, **3**, 280 (2001)
49. H.Konishi, Y.Iwasaki, O.Morikawa, T.Okano, J.Kiji. *Chem. Express*, **5**, 869 (1990)
50. F.Weinelt, H.J.Schneider. *J. Org. Chem.*, **56**, 5527 (1991)
51. B.Botta, M.C.Di Giovanni, G.Delle Monache, M.C.De Rosa, E.Gacs-Baitz, M.Botta, F.Corelli, A.Tafi, A.Santini, E.Benedetti, C.Pedone, D.Misiti. *J. Org. Chem.*, **59**, 1532 (1994)
52. E.Benedetti, C.Pedone, R.Iacovino, B.Botta, G.Delle Monache, M.C.De Rosa, M.Botta, F.Corelli, A.Tafi, A.Santini. *J. Chem. Res. (S)*, 476 (1994)
53. B.Botta, P.Iacomacci, M.C.Di Giovanni, G.Delle Monache, E.Gacs-Baitz, M.Botta, A.Tafi, F.Corelli, D.Misiti. *J. Org. Chem.*, **57**, 3259 (1992)
54. O.M.Falana, E.Al-Farhan, P.M.Keehn, R.Stevenson. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 65 (1994)
55. D.Moore, G.W.Watson, T.Gunnlaugsson, S.E.Matthews. *New J. Chem.*, **32**, 994 (2008)
56. W.Iwanek, B.Syzdol. *Synth. Commun.*, **29**, 1209 (1999)
57. W.Iwanek. *Tetrahedron*, **54**, 14089 (1998)
58. B.Vuano, O.I.Pieroni. *Synthesis*, 72 (1999)
59. O.Morikawa, Y.Nagamatsu, A.Nishimura, K.Kobayashi, H.Konishi. *Tetrahedron Lett.*, **47**, 3991 (2006)
60. T.Gerkensmeier, J.Mattay, C.Näther. *Chem. – Eur. J.*, **7**, 465 (2001)
61. А.Р.Бурилов, И.Р.Князева, М.А.Пудовик, В.В.Сякаев, Ш.К.Латыпов, И.Байер, В.Д.Хабишер, А.И.Коновалов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 352 (2007)
62. А.Р.Бурилов, Н.С.Газизов, Н.И.Харитонов, М.А.Пудовик, В.Д.Хабишер, И.Байер, А.Н.Коновалов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 319 (2007)
63. Z.Muchlado-Poleska, E.Luboch, J.F.Biernat. *Synth. Commun.*, **38**, 3062 (2008)
64. A.G.M.Barrett, D.C.Braddock, J.P.Henschke, E.R.Walker. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 873 (1999)
65. K.E.Peterson, R.C.Smith, R.S.Mohan. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 7723 (2003)
66. K.Deleersnyder, H.Mehdi, I.T.Horvath, K.Binnemans, T.N.Parac-Vogt. *Tetrahedron*, **63**, 9063 (2007)
67. T.N.Parac-Vogt, K.Binnemans. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 3137 (2004)
68. T.N.Parac-Vogt, K.Deleersnyder, K.Binnemans. *J. Alloys Compd.*, **374**, 46 (2004)
69. T.N.Parac-Vogt, S.Pachini, P.Nockemann, K.Van Hecke, L.Van Meervelt, K.Binnemans. *Eur. J. Org. Chem.*, 4560 (2004)
70. T.N.Parac-Vogt, K.Deleersnyder, K.Binnemans. *Eur. J. Org. Chem.*, 1810 (2005)
71. M.Hedidi, S.M.Hamidi, T.Mazari, B.Boutemour, C.Rabia, F.Chemat, M.Hamidi. *Tetrahedron*, **62**, 5652 (2006)
72. C.Yan, W.Chen, J.Chen, T.Jiang, Y.Yao. *Tetrahedron*, **63**, 9614 (2007)
73. H.Kudo, K.Shigematsu, K.Mitani, T.Nishikubo, N.C.Kasuga, H.Uekusa, Y.Ohashi. *Macromolecules*, **41**, 2030 (2008)
74. H.Konishi, K.Ohata, O.Morikawa, K.Kobayashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 309 (1995)
75. A.G.S.Högborg. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6046 (1980)
76. A.G.S.Högborg. *J. Org. Chem.*, **45**, 4498 (1980)
77. S.Nummelin, D.Falabu, A.Shivanyuk, K.Rissanen. *Org. Lett.*, **6**, 2869 (2004)
78. D.Volkmer, M.Fricke, C.Agena, J.Mattay. *CrystEngComm*, **4**, 288 (2002)
79. V.I.Kalchenko, A.V.Solov'ov, N.R.Gladun, A.N.Shivanyuk, L.I.Atamas, V.V.Pirozhenko, L.N.Markovsky, J.Lipkowski, Y.A.Simonov. *Supramol. Chem.*, **8**, 269 (1997)
80. K.J.Palmer, R.Y.Wong, L.Jurd, K.Stevens. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **32**, 847 (1976)
81. A.Ahman, M.Luostarinen, C.A.Schalley, M.Nissinen, K.Rissanen. *Eur. J. Org. Chem.*, 2793 (2005)
82. X.Liu, Y.-J.Liu, Q.-F.Zhang. *Chin. J. Struct. Chem.*, **24**, 952 (2005)
83. T.Gubaidullin, Y.E.Morozova, A.R.Mustafina, E.Kh.Kazakova, I.A.Litvinov, A.I.Kononov. *Mendeleev Commun.*, **9**, 9 (1999)
84. N.K.Beyeh, J.Aumanen, A.Ahman, M.Luostarinen, H.Mansikkamaki, M.Nissinen, J.Korppi-Tommola, K.Rissanen. *New J. Chem.*, **31**, 370 (2007)
85. D.Volkmer, M.Fricke, C.Agena, J.Mattay. *J. Mater. Chem.*, **14**, 2249 (2004)
86. C.Schmidt, E.F.Paulus, V.Bohmer, W.Vogt. *New J. Chem.*, **24**, 123 (2000)
87. W.Iwanek. *Pol. J. Chem.*, **73**, 1777 (1999)
88. D.Eisler, W.Hong, M.C.Jennings, R.J.Puddephatt. *Organometallics*, **21**, 3955 (2002)

89. S.Miao, R.D.Adams, D.-S.Guo, Q.-F.Zhang. *J. Mol. Struct.*, **659**, 119 (2003)
90. R.Becker, G.Reck, R.Radeglia, A.Springer, B.Schulz. *J. Mol. Struct.*, **784**, 157 (2006)
91. J.Han, Y.H.Cai, L.Liu, C.G.Yan, Q.Li. *Tetrahedron*, **63**, 2275 (2007)
92. Ю.Э.Морозова, А.Т.Губайдуллин, Э.Х.Казакова, А.Р.Мустафина, В.В.Зоткина, И.А.Литвинов, А.И.Коновалов. *Журн. общ. химии*, **71**, 130 (2001)
93. D.Falabu, A.Shivanyuk, M.Nissinen, K.Rissanen. *Org. Lett.*, **4**, 3019 (2002)
94. A.Shivanyuk, T.P.Spaniol, K.Rissanen, E.Kolehmainen, V.Bohmer. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3497 (2000)
95. O.D.Fox, K.Dalley, R.G.Harrison. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **34**, 403 (1999)
96. C.Schmidt, T.Straub, D.Falabu, E.F.Paulus, E.Wegelius, E.Kolehmainen, V.Bohmer, K.Rissanen, W.Vogt. *Eur. J. Org. Chem.*, 3937 (2000)
97. А.Т.Губайдуллин, И.Л.Николаева, Д.Н.Харитонов, И.А.Литвинов, Н.И.Башмакова, А.Р.Бурилов, М.А.Пудовик, А.И.Коновалов. *Журн. общ. химии*, **72**, 280 (2002)
98. D.A.Leigh, P.Linnane, R.G.Pritchard, G.Jackson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 389 (1994)
99. А.Р.Бурилов, Н.И.Башмакова, И.Л.Николаева, М.А.Пудовик, В.А.Альфонсов, А.И.Коновалов. *Журн. общ. химии*, **71**, 517 (2001)
100. E.K.Kazakova, N.A.Makarova, A.U.Ziganshina, L.A.Muslinkina, A.A.Muslinkina, W.D.Habicher. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 10111 (2000)
101. M.Urbaniak, W.Iwanek. *Tetrahedron*, **62**, 1508 (2006)
102. H.Konishi, H.Yamaguchi, M.Miyashiro, K.Kobayashi, O.Morikawa. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 8547 (1996)
103. Y.K.Agrawal, R.N.Patadia. *Synth. Commun.*, **36**, 1083 (2006)
104. O.Manabe, K.Asakura, T.Nishi, S.Shinkai. *Chem. Lett.*, **19**, 1219 (1990)
105. W.Iwanek. *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 3171 (1998)
106. W.Xu, J.P.Rourke, J.J.Vittal, R.J.Puddephatt. *Inorg. Chem.*, **34**, 323 (1995)
107. V.K.Jain, P.H.Kanaiya, N.Bhojak. *Fib. Polym.*, **9**, 720 (2008)
108. V.K.Jain, S.G.Pallia, P.H.Kanaiya. *E.-J. Chem.*, **5**, 1037 (2008)
109. V.K.Jain, P.H.Kanaiya. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **62**, 111 (2008)
110. J.Han, C.Yan. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **61**, 119 (2008)
111. J.Jeerupan, T.Ogoshi, S.Hiramitsu, K.Umeda, T.Nemoto, G.-i.Konishi, T.-a.Yamagishi, Y.Nakamoto. *Polym. Bull.*, **59**, 731 (2008)
112. S.Strandman, H.Tenhu. *Polymer*, **48**, 3938 (2007)
113. C.Kantar, E.Agar, S.Sasmaz. *Dyes Pigm.*, **77**, 487 (2008)
114. A.K.Hassan, C.Goy, A.V.Nabok. *Thin Solid Films*, **516**, 9006 (2008)
115. M.Courtney, J.O'Farrell, C.Matthew, J.M.Collins, C.F.Dignam, T.J.Wenzel. *J. Org. Chem.*, **73**, 2843 (2008)
116. M.Urbaniak, J.Mattay, W.Iwanek. *Synth. Commun.*, **38**, 4345 (2008)
117. B.Botta, M.Pierini, G.Delle Monache, D.Subissati, F.Subrizi, G.Zappia. *Synthesis*, **13**, 2110 (2008)
118. S.Shimizu, T.Kiuchi, N.A.Pan. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 6442 (2007)
119. S.M.Grayson, J.M.J.Fréchet. *Chem. Rev.*, **101**, 3819 (2001)
120. A.M.Caminade, J.-P.Majoral. *Acc. Chem. Res.*, **37**, 341 (2004)
121. E.R.Gillies, J.M.J.Fréchet. *Drug Discov. Today*, **10**, 35 (2005)
122. A.Gareia Márquez, M.Gutiérrez Nava, J.G.Domínguez Chavez, E.Klimova, T.Klimova, M.Martínez-García. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **14**, 357 (2006)
123. J.G.Domínguez Chavez, M.Gutiérrez Nava, J.Flores Maturano, T.Klimova, E.Klimova, M.Martínez-García. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 1377 (2007)
124. I.V.Lijanová, T.K.Berestneva, M.M.García. *Supramol. Chem.*, **19**, 655 (2007)
125. I.V.Lijanová, I.Moggio, E.Arias, R.Vázquez-García, M.Martínez-García. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 3607 (2007)
126. I.V.Lijanová, I.Moggio, E.Arias, T.Klimova, M.Martínez-García. *Tetrahedron*, **64**, 10258 (2008)
127. M.I.Reyes-Valderrama, R.A.Vázquez García, T.Klimova, E.Klimova, L.Ortiz-Frade, M.Martínez-García. *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 1597 (2008)
128. I.V.Lijanová, M.I.Reyes-Valderrama, J.-L.Maldonado, G.Ramos-Ortiz, K.Tatiana, T.Klimova, M.Martínez-García. *Tetrahedron*, **64**, 4460 (2008)
129. H.Jun, G.Yun, C.Yan. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **22**, 537 (2006)
130. Y.Yamakawa, M.Ueda, R.Nagahata, K.Takeuchi, M.Asai. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 4135 (1998)
131. K.Fairfull-Simth, P.M.J.Redon, J.W.Haycock, N.H.Williams. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 1317 (2007)
132. M.J.McIldowie, M.Mocerino, M.I.Ogden, B.W.Skelton. *Tetrahedron*, **63**, 10817 (2007)
133. G.Arnott, R.Hunter, H.Su. *Tetrahedron*, **62**, 977 (2006)
134. G.Arnott, R.Hunter. *Tetrahedron*, **62**, 992 (2006)
135. O.Lukin, A.Shivanyuk, V.V.Pirozhenko, I.F.Tsymbal, V.I.Kalchenko. *J. Org. Chem.*, **63**, 9510 (1998)
136. M.Luostarinen, A.Shivanyuk, K.Rissanen. *Org. Lett.*, **3**, 4141 (2001)
137. M.Loustarinen, M.Nissinen, M.Nieger, A.Shivanyuk, K.Rissanen. *Tetrahedron*, **63**, 1254 (2007)
138. A.Shivanyuk. *Chem. Commun.*, 1472 (2001)
139. A.Shivanyuk, A.R.Far, J.Rebek Jr. *Org. Lett.*, **4**, 1555 (2002)
140. K.Salorinne, M.Nissinen. *Org. Lett.*, **8**, 5473 (2006)
141. K.Salorinne, M.Nissinen. *Tetrahedron*, **64**, 1798 (2008)
142. K.Salorinne, M.Nissinen. *CrystEngComm*, **11**, 1572 (2009)
143. I.Higler, H.Boerrigter, W.Verboom, H.Kooijman, A.L.Spek, D.N.Reinhoudt. *Eur. J. Org. Chem.*, 1597 (1998)
144. A.Kang, S.K.Kim, K.Nakamura, J.H.Park, Y.J.Yoon, K.D.Lee, J.Yoon. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 245 (2005)
145. J.D.Lamb, C.A.Morris, J.N.West, K.T.Morris, R.G.Harrison. *J. Membr. Sci.*, **321**, 15 (2008)
146. Y.Cai, P.P.Castro, L.M.G.Tunstad. *Tetrahedron Lett.*, **49**, 2146 (2008)
147. M.M.Conn, J.Rebek Jr. *Chem. Rev.*, **97**, 1647 (1997)
148. A.Lledo, P.Restorp, J.Rebek Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2440 (2009)
149. S.Xiao, D.Ajami, J.Rebek Jr. *Org. Lett.*, **11**, 3163 (2009)
150. C.Naumann, B.O.Patrick, J.C.Sherman. *Tetrahedron*, **58**, 787 (2002)
151. S.N.Parulekar, K.Muppalla, F.R.Fronczek, K.S.Bisht. *Chem. Commun.*, 4901 (2007)
152. R.Wu, T.F.Al-Azemiz, K.S.Bisht. *Chem. Commun.*, 1822 (2009)
153. K.Srinivasan, B.C.Gibb. *Org. Lett.*, **9**, 745 (2007)
154. C.Aakeröy, N.Schultheiss, J.Desper. *CrystEngComm*, **9**, 211 (2007)
155. E.Menozzi, M.Busi, C.Massera, F.Ugozzoli, D.Zuccaccia, A.Macchioni, E.Dalcanale. *J. Org. Chem.*, **71**, 2617 (2006)
156. L.Pirondini, D.Bonifazi, B.Cantadori, P.Braiuca, M.Campagnolo, R.D.Zorzi, S.Geremia, F.Diederich, E.Dalcanale. *Tetrahedron*, **62**, 2008 (2006)
157. R.Balasubramanian, Y.G.Kwon, A.Wei. *J. Mater. Chem.*, **17**, 105 (2007)
158. H.E.Moll, D.Sémeril, D.Matt, M.T.Youinou, L.Toupet. *Org. Biomol. Chem.*, **7**, 495 (2009)
159. A.Shivanyuk, J.Rebek Jr. *Chem. Commun.*, 2424 (2001)
160. L.R.MacGillivray, P.R.Diamante, J.L.Reid, J.A.Ripmeester. *Chem. Commun.*, 359 (2000)
161. A.Shivanyuk. *Tetrahedron*, **61**, 349 (2005)
162. A.Shivanyuk. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14196 (2007)

163. E.Bosch. *CrystEngComm.*, **9**, 191 (2007)
164. C.L.Barnes, E.Bosch. *J. Chem. Crystallogr.*, **37**, 783 (2007)
165. J.M.Matheny, E.Bosch, C.L.Barnes. *Cryst. Growth Des.*, **7**, 984 (2007)
166. S.J.Park, K.Yamaguchi, J.I.Hong. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **29**, 205 (2008)
167. O.Morikawa, S.Matsubara, S.Fukuda, K.Kawakami, K.Kobayashi, H.Konishi. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 7489 (2007)
168. B.Schnatwinkel, I.Stoll, A.Mix, M.V.Rekharsky, V.V.Borovkov, Y.Inoue, J.Mattay. *Chem. Commun.*, 3873 (2008)
169. C.Schafer, F.Strube, S.Bringmann, J.Mattay. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **7**, 1457 (2008)
170. Y.S.Park, K.Paek. *Org. Lett.*, **10**, 4867 (2008)
171. C.B.Aakeroly, N.Schultheiss, J.Desper. *Org. Lett.*, **8**, 2607 (2006)
172. M.N.Hansen, L.-S.Chang, A.Wei. *Supramol. Chem.*, **20**, 35 (2008)
173. A.Ahman, M.Luostarinen, K.Rissanen, M.Nissinen. *New J. Chem.*, **31**, 169 (2007)
174. L.Avrar, Y.Cohen. *Org. Lett.*, **10**, 1505 (2008)
175. S.Busi, H.Saxell, R.Fröhlich, K.Rissanen. *CrystEngComm.*, **10**, 1803 (2008)
176. A.Shivanyuk, E.F.Paulus, K.Rissanen, E.Kolehmainen, V.Bohmer. *Chem. – Eur. J.*, **7**, 1944 (2001)
177. L.R.MacGillivrayand, J.L.Atwood. *Nature (London)*, **389**, 469 (1997)
178. G.W.V.Cave, J.Antesberger, L.J.Barbour, R.M.McKinly, J.L.Atwood. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 5263 (2004)
179. R.M.McKinlay, P.K.Thallapally, J.L.Atwood. *Chem. Commun.*, 2956 (2006)
180. S.J.Dalgarno, N.P.Power, J.Antesberger, R.M.McKinlay, J.L.Atwood. *Chem. Commun.*, 3803 (2006)
181. N.P.Power, S.J.Dalgarno, J.L.Atwood. *New J. Chem.*, **31**, 17 (2007)
182. S.J.Dalgarno, N.P.Power, J.L.Atwood. *Chem. Commun.*, 3447 (2007)
183. E.S.Barrett, T.J.Dale, J.Rebek Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3818 (2007)
184. E.S.Barrett, T.J.Dale, J.Rebek Jr. *Chem. Commun.*, 4224 (2007)
185. E.S.Barrett, T.J.Dale, J.Rebek Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2344 (2008)
186. J.Rebek Jr. *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1660 (2009)
187. Y.Cohen, T.Evan-Salem, L.Avrar. *Supramol. Chem.*, **20**, 71 (2008)
188. A.A.Turshatov, N.B.Melnikova, Yu.D.Semchikov, I.S.Ryzhkina, T.N.Pashirova, D.Mobius, S.Yu.Zaitsev. *Colloids Surf., A*, **240**, 101 (2004)
189. J.D.Faull, V.K.Gupta. *Thin Solid Films*, **440**, 129 (2003)
190. J.P.Santos, M.E.D.Zaniquelli, P.J.Dutton. *Colloids Surf., A*, **198**, 605 (2002)
191. Y.Hayashi, S.Suzuki, K.Ichimura. *J. Mater. Chem.*, **11**, 1805 (2001)
192. A.V.Nabok, A.K.Hassan, A.K.Ray. *J. Mater. Chem.*, **10**, 189 (2000)
193. N.B.Mel'nikova, E.Kh.Kazakova, I.V.Guljaev, A.A.Volkov, M.S.Gusikhina, L.Ya.Zakharova, M.A.Voronin, N.A.Makarova, L.A.Muslinkina, A.I.Konovalev. *Supramol. Chem.*, **21**, 532 (2009)
194. S.-K.Oh, M.Nakagawa, K.Ichimura. *J. Mater. Chem.*, **11**, 1563 (2001)
195. M.Weis, R.Janicek, J.Cirak, T.Kianik. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 10626 (2007)
196. M.W.Sugden, T.H.Richardson, F.Davis, S.P.J.Higson, C.F.J.Faul. *Colloids Surf., A*, **321**, 43 (2008)
197. E.K.Kazakova, J.E.Morozova, A.V.Prosvirkin, A.Z.Pich, E.P.Gubanov, A.A.Muslinkin, W.D.Habicher, A.I.Konovalev. *Eur. J. Org. Chem.*, **15**, 3323 (2004)
198. W.Saenger, C.Betzel, B.Hingerty, G.M.Brown. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 883 (1983)
199. H.-J.Schneider, D.Güttes, U.Schneider. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 647 (1986)
200. H.-J.Schneider, R.Kramer, S.Simova, U.Schneider. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6442 (1988)
201. V.K.Jain, S.G.Pillai, H.S.Gupte. *J. Iran. Chem. Soc.*, **5**, 646 (2008)
202. V.K.Jain, S.G.Pillai, R.A.Pandya, Y.K.Agrawal, P.S.Shrivastav. *Anal. Sci.*, **21**, 129 (2005)
203. V.K.Jain, S.G.Pillai, R.A.Pandya, Y.K.Agrawal, P.S.Shrivastav. *Talanta*, **2**, 466 (2005)
204. V.K.Jain, S.G.Pillai, H.C.Mandalia. *J. Chil. Chem. Soc.*, **52**, 1177 (2007)
205. V.K.Jain, S.G.Pillai, P.H.Kanaiya. *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**, 1316 (2006)
206. S.N.Podyachev, N.E.Burmakina, V.V.Syakaev, S.N.Sudakova, R.R.Shagidullin, A.I.Konovalev. *Tetrahedron*, **65**, 408 (2009)
207. S.N.Podyachev, V.V.Syakaev, S.N.Sudakova, R.R.Shagidullin, D.V.Osyanina, L.V.Awakumova, B.I.Buzykin, S.K.Latypov, I.Bauer, W.D.Habicher, A.I.Konovalev. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **58**, 55 (2007)
208. Л.С.Кузнецова, Г.А.Прибылова, А.Р.Мустафина, И.Г.Танснаев, Б.Ф.Мясоедов, А.И.Коновалов. *Радиохимия*, **46**, 256 (2004)
209. B.Bibal, J.P.Declercq, J.P.Dutasta, B.Tinantb, A.G.Valadea. *Tetrahedron*, **59**, 5849 (2003)
210. А.Р.Мустафина, И.Я.Загидулина, В.И.Масленникова, О.С.Серкова, Т.В.Гузеева, А.И.Коновалов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 303 (2007)
211. B.Botta, G.Delle Monache, P.Ricciardi, G.Zappia, C.Seri, E.Gacs-Baitz, P.Csokasi, D.Misiti. *Eur. J. Org. Chem.*, 841 (2000)
212. B.Botta, G.Delle Monache, G.Zappia, D.Misiti, M.C.Baratto, R.Pogni, E.Gacs-Baitz, M.Botta, F.Corelli, F.Manetti, A.Tafi. *J. Org. Chem.*, **67**, 1178 (2002)
213. S.Kunsagi, L.Nagy, G.Nagy, I.Bitter, L.Kollar. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4727 (2003)
214. O.D.Fox, N.K.Dalley, R.G.Harrison. *Inorg. Chem.*, **39**, 620 (2000)
215. A.Ahman, M.Nissinen. *Chem. Commun.*, 1209 (2006)
216. A.F.Danil de Namor, J.K.Chaaban, O.E.Piro, E.E.Castellano. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2442 (2006)
217. A.F.Danil de Namor, J.K.Chaaban. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 2070 (2008)
218. Г.Н.Альтшулер, Л.А.Сапожникова, Е.В.Остапова, О.Г.Альтшулер. *Журн. физ. химии*, **81**, 1159 (2007)
219. D.J.Eisler, R.J.Puddephatt. *Inorg. Chem.*, **45**, 7295 (2006)
220. Ю.И.Сальников, Г.А.Боос, И.С.Рыжжина, Л.И.Ваганов, М.И.Вишнев. *Журн. общ. химии*, **78**, 1318 (2008)
221. Y.Aoyama, Y.Tanaka, H.Toi, H.Ogoshi. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 634 (1988)
222. Y.Aoyama, Y.Tanaka, S.Sugahara. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5397 (1989)
223. K.Kobayashi, Y.Asakawa, Y.Kikuchi, H.Toi, Y.Aoyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2648 (1993)
224. Y.Aoyama, R.Yanagihara, T.Fujimoto. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi (J. Synt. Org. Chem.)*, **52**, 572 (1994)
225. R.Yanagihara, Y.Aoyama. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 9725 (1994)
226. T.Fujimoto, C.Shimizu, O.Hayashida, Y.Aoyama. *Gazz. Chim. Ital.*, **127**, 749 (1997)
227. T.Fujimoto, C.Shimizu, O.Hayashida, Y.Aoyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6676 (1997)
228. T.Fujimoto, C.Shimizu, O.Hayashida, Y.Aoyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 601 (1998)
229. O.Hayashida, M.Kato, K.Akagi, Y.Aoyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11597 (1999)
230. W.Iwanek, R.Frohlich. *Pol. J. Chem.*, **72**, 2342 (1998)

231. W.Iwanek, R.Frohlich, M.Urbaniak, C.Näther, J.Mattay. *Tetrahedron*, **54**, 14031 (1998)
232. E.K.Kazakova, N.A.Makarova, A.I.Rakhmatullin, L.A.Muslinkina, A.A.Muslinkina. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **36**, 153 (2000)
233. T.Borowiak, M.Maczynski, M.Pietraszkiewicz, O.Pietraszkiewicz. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **35**, 131 (1999)
234. M.Kubinyi, J.Brátán, A.Grofsik, L.Biczók, B.Poór, I.Bitter, A.Grün, B.Bogáti, K.Tóth. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1784 (2002)
235. E.Utzig, O.Pietraszkiewicz, M.Pietraszkiewicz. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **78**, 973 (2004)
236. O.Morikawa, H.Yamaguchi, Y.Katsube, K.Abe, K.Kobayashi, H.Konishi. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **181**, 2877 (2006)
237. M.Lepakshaiah, T.N.G.Row. *J. Mol. Struct.*, **918**, 10 (2009)
238. M.Lepakshaiah, P.P.Das, T.N.G.Row. *J. Chem. Sci.*, **120**, 39 (2008)
239. A.Y.Ziganshina, S.V.Kharlamov, E.Kh.Kazakova, S.K.Latypov, A.I.Konovallor. *Mendeleev Commun.*, **17**, 145 (2007)
240. E.Kh.Kazakova, V.V.Syakaev, J.E.Morozova, N.A.Makarova, L.A.Muslinkina, G.A.Evtugyn, A.I.Konovallor. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **59**, 143 (2007)
241. A.K.Hassan, A.V.Nabok, A.K.Ray, F.Davis, C.J.M.Stirling. *Thin Solid Films*, **327–329**, 686(1998)
242. A.K.Hassan, A.K.Ray, A.V.Nabok, F.Davis. *Sens. Actuators, B*, **77** (3), 638 (2001)
243. M.R.Caira, T.Le Roex, L.R.Nassimbeni. *CrystEngComm.*, **8**, 275 (2006)
244. O.D.Fox, J.Cookson, E.J.S.Wilkinson, M.G.B.Drew, E.J.MacLean, S.J.Teate, P.D.Beer. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6990 (2006)
245. S.S.Zhu, H.Staats, K.Brandhorst, J.Grunenberg, F.Gruppi, E.Dalcanale, A.Luetzen, K.Rissanen, C.A.Schalley. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 788 (2008)
246. T.Gottschalk, P.D.Jarowski, F.Diederich. *Tetrahedron*, **64**, 8307 (2008)
247. A.Lledo, R.J.Hooley, J.Rebek Jr. *Org. Lett.*, **10**, 3669 (2008)
248. A.R.Mustafina, L.Ya.Zakharova, J.G.Elistratova, M.A.Voronin, V.V.Syakaev, A.I.Konovallor. *J. Colloid Interface Sci.*, **333**, 613 (2009)
249. V.V.Syakaev, A.R.Mustafina, J.G.Elistratova, S.K.Latypov, A.I.Konovallor. *Supramol. Chem.*, **20**, 453 (2008)
250. I.A.Koshets, Z.I.Kazantseva, A.E.Belyaev, V.I.Kalchenko. *Sens. Actuators, B*, **131**, 104 (2009)
251. K.Touaj, N.Tbeur, M.Hor, J.-F.Verchère, M.Hlaïbi. *J. Membr. Sci.*, **337**, 28 (2009)
252. E.Biavardi, M.Favazza, A.Motta, I.L.Fragalà, C.Massera, L.Prodi, M.Montalti, M.Melegari, G.G.Condorelli, E.Dalcanale. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7447 (2009)
253. N.Demirel, M.Merdivan, N.Pirinciglu, C.Hamamci. *Anal. Chim. Acta*, **485**, 213 (2003)
254. C.Gok, S.Seyhan, M.Merdivan, M.Yurdakoc. *Microchim. Acta*, **157**, 13 (2007)
255. K.M.C.Faizal, Y.Kikuchic, T.Kobayashi. *J. Membr. Sci.*, **334**, 110 (2009)
256. N.Benosmane, S.M.Hamdi, M.Hamdi, B.Boutemeura. *Sep. Purif. Technol.*, **65**, 211(2009)
257. Ю.Э.Морозова, Я.В.Шалаева, Н.А.Макарова, В.В.Сякаев, Э.Х.Казакова, А.И.Коновалов. *Коллоид. журн.*, **71**, 378 (2009)
258. E.Dalcanale, A.Du Vosel, A.-M.Levelut, J.Malthere. *Liq. Cryst.*, **10**, 185 (1991)
259. G.Cometti, E.Dalcanale, A.Du Vosel, A.-M.Levelut. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 163 (1990)
260. L.Abis, V.Arrighi, G.Cometti, E.Dalcanale, A.Du Vosel. *Liq. Cryst.*, **9**, 277 (1991)
261. S.Bonsignore, G.Cometti, E.Dalcanale, A.Du Vosel. *Liq. Cryst.*, **8**, 639 (1990)
262. G.Cometti, E.Dalcanale, A.Du Vosel, A.-M.Levelut. *Liq. Cryst.*, **11**, 93 (1992)
263. K.Yonetake, T.Takahashi. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **7**, 332 (2006)
264. K.Yonetake, T.Nakayama, M.Ueda. *J. Mater. Chem.*, **11**, 761 (2001)
265. Y.Matsuzawa, T.Seki, K.Ichimura. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **35**, 199 (1999)
266. M.Inouye, K.Hashimoto, K.Isagawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5517 (1994)
267. Y.Hayashi, K.Ichimura. *J. Photochem. Photobiol. A*, **149**, 199 (2002)
268. M.A.Sarmentero, P.Ballester. *Org. Biomol. Chem.*, **5**, 3046 (2007)
269. M.A.Sarmentero, P.Ballester. *Org. Lett.*, **8**, 3477 (2006)
270. O.Hayashida, M.Uchiyama. *J. Org. Chem.*, **72**, 610 (2007)
271. O.Hayashida, N.Ogawa, M.Uchiyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13698 (2007)
272. O.Hayashida, M.Uchiyama. *Org. Biomol. Chem.*, **6**, 3166 (2008)
273. Sh.Pandey, M.Ali, A.Bishnoi, A.Azam, S.Pandey, H.M.Chawla. *J. Fluorescence*, **18**, 533 (2008)
274. S.J.Dalgarno, G.W.V.Cave, J.L.Atwood. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 570 (2006)
275. T.K.Misra, C.-Y.Liu. *J. Colloid Interface Sci.*, **310**, 178 (2007)
276. S.Ehrler, U.Pieles, A.Wirth-Heler, P.Shahgaldian. *Chem. Commun.*, 2605 (2007)
277. E.Wirthheim, L.Avrar, Y.Cohen. *Tetrahedron*, **65**, 7268 (2009)
278. M.Shen, Y.Sun, Y.Han, R.Yao, C.Yan. *Langmuir*, **24**, 13164 (2008)
279. F.Davis, C.F.J.Faulb, S.P.J.Higsona. *Soft Matter*, **5**, 2746 (2009)
280. O.Hayashida, K.Mizuki, K.Akagi, A.Matsuo, T.Kanamori, T.Nakai, S.Sando, Y.Aoyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 594 (2003)
281. Y.Aoyama. *Chem. – Eur. J.*, **10**, 588 (2004)
282. Л.Я.Захарова, Ф.Г.Валеева, А.Р.Ибрагимова, М.А.Воронин, Л.А.Кудрявцева, В.В.Сякаев, Э.Х.Казакова, Ю.Э.Морозова, Н.А.Макарова, Н.Б.Мельникова, О.Б.Землякова, А.И.Коновалов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 366 (2008)
283. L.Ya.Zakharova, V.V.Syakaev, M.A.Voronin, F.G.Valeeva, A.R.Ibragimova, Y.R.Ablakova, E.Kh.Kazakova, S.K.Latypov, A.I.Konovallor. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 6182 (2009)
284. Т.Н.Пашарова, С.С.Лукашенко, Э.М.Косачева, Л.З.Ризванова, Г.А.Гайнанова, И.Р.Князева, А.Р.Бурилов, Л.А.Кудрявцева, А.И.Коновалов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 924 (2007)
285. Т.Н.Паширова, С.С.Лукашенко, Э.М.Косачева, М.В.Леонова, Л.И.Ваганова, А.Р.Бурилов, М.А.Пудовик, Л.А.Кудрявцева, А.И.Коновалов. *Журн. общ. химии*, **78**, 417 (2008)
286. S.Shirakawa, S.Shimizu. *Synlett*, **10**, 1539 (2008)
287. T.Sokoliev, U.Menyas, U.Roth, T.Jira. *J. Chromatogr.*, **9**, **948**, 309 (2002)
288. L.Husaru, R.Schulze, G.Steiner, T.Wolff, W.D.Habicher, R.Salzer. *Anal. Bioanal. Chem.*, **382**, 1882 (2005)
289. A.Wzorek, J.Mattay, W.Iwanek. *Tetrahedron: Asymmetry*, **18**, 815 (2007)
290. D.Bratton, R.Ayothi, H.Deng, H.B.Cao, C.K.Ober. *Chem. Mater.*, **19**, 3780 (2007)
291. H.Ito, T.Nakayama, M.Sherwood, D.Miller, M.Ueda. *Chem. Mater.*, **20**, 341 (2008)
292. A.De Silva, L.K.Sundberg, H.Ito, R.Sooriyakumaran, R.D.Allen, C.K.Ober. *Chem. Mater.*, **20**, 7292 (2008)
293. J.K.Lee, M.Chatzychristidi, A.A.Zakhidov, P.G.Taylor, J.A.DeFranco, H.S.Hwang, H.H.Fong, A.B.Holmes, G.G.Malliaras, C.K.Ober. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 11564 (2008)

294. K.Kurzatowska, H.Radecka, W.Dehaen, M.Wasowicz, I.Grzybowska, J.Radecki. *Combin. Chem. High Throughput Screen.*, **10**, 604 (2007)
295. A.I.Vovk, A.M.Shivanyuk, R.V.Bugas, O.V.Muzychka, A.K.Melnyk. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **19**, 1314 (2009)
296. O.Haba, K.Haga, M.Ueda, O.Morikawa, H.Konishi. *Chem. Mater.*, **11**, 427 (1999)

CHEMISTRY OF CALYX[4]RESORCINARENES

V.K.Jain, P.H.Kanaiya

School of Sciences, Gujarat University

380009 Ahmedabad, Gujarat, India, Fax +91(79)263-08545

The review demonstrates the progress in the chemistry of calix[4]resorcinarenes over the last decade. Special attention is paid to their synthesis, conformational behaviour, functionalization, and ability to serve as cavitands and capsules, to form monolayers and host-guest complexes. Practical applications of calix[4]resorcinarenes in various fields are surveyed.

Bibliography — 296 references.

Received 10th June 2010