

## Синтез, агрегационное поведение и каталитическая активность в реакции Ульмана амфифильного *p*–*tert*–бутилтиакаликс[4]арена с азидоалкилимидазолиевыми фрагментами

В. А. Бурилов,<sup>a@</sup> Р. И. Гарипова,<sup>a</sup> Э. Д. Султанова,<sup>a</sup> Д. А. Миронова,<sup>a</sup>  
В. Г. Евтюгин,<sup>a</sup> Ю. Н. Осин,<sup>a</sup> С. Е. Соловьёва,<sup>b</sup> И. С. Антипин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Российская Федерация

<sup>b</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, Российская Федерация

@E-mail: [ultrav@bk.ru](mailto:ultrav@bk.ru)

Впервые получено амфифильное бифункциональное производное *p*–*tert*–бутилтиакаликс[4]арена, содержащее азидоалкильные и имидазолиевые фрагменты, в стереоизомерной форме 1,3-альтернат. Согласно данным динамического и электрофоретического рассеяния света обнаружено, что полученный макроцикл в водных растворах образует агрегаты с размерами порядка 100–200 нм с дзета-потенциалом +40 мВ. Используя трансмиссионную электронную микроскопию в комбинации с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, исследована морфология агрегатов, образованных макроциклом, на поверхности углерод-напыленной медной сетчатой пластинки. На микроснимках обнаружены скопления сферических агрегатов с размерами около 30–90 нм, по составу идентичных синтезированному макроциклу. Используя метод солюбилизации пирена, установлена критическая концентрация агрегации макроцикла, составившая 0.97 мМ. Установлено, что полученный макроцикл в комбинации с CuI эффективно катализирует реакцию N-/O-арилрования имидазола/серии фенолов, превосходя по своей активности известные каталитические системы.

**Ключевые слова:** Тиакаликс[4]арен, NHC лиганды, азиды, реакция Ульмана, агрегация.

## Synthesis, Aggregation Behavior, and Catalytic Activity in the Ullmann Reaction of Amphiphilic *p*–*tert*–Butylthiacalix[4]arene with Azidoalkylimidazolium Moieties

V. A. Burilov,<sup>a@</sup> R. I. Garipova,<sup>a</sup> E. D. Sultanova,<sup>a</sup> D. A. Mironova,<sup>a</sup> V. G. Evtugyn,<sup>a</sup>  
Yu. N. Osin,<sup>a</sup> S. E. Solovieva,<sup>b</sup> I. S. Antipin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Kazan Federal University, 420008 Kazan, Russian Federation

<sup>b</sup>Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 420088 Kazan, Russian Federation

@Corresponding author E-mail: [ultrav@bk.ru](mailto:ultrav@bk.ru)

New effective methods for creating carbon-carbon or carbon-heteroatom bonds are a significant task both from a fundamental and practical points of view. Metal complexes with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands, being resistant to air oxygen and moisture, are one of the most effective catalysts for coupling reactions, gradually replacing traditional systems based on phosphine metal complexes. Decoration of appropriate carriers with NHC complexes allows to combine the homogeneous and heterogeneous catalysis, obtaining reusable highly active catalytic systems. For the synthesis of such catalytic systems, the necessary anchor groups are introduced into the metal complex or NHC ligand for immobilization on a support having inorganic/organic nature. We propose an absolutely different approach to the formation of supported NHC, which consists in sequential self-assembly of amphiphilic macrocycles containing azidoalkyl fragments in the polar head group into a colloidal nanoparticle in an aqueous solution, followed by covalent fixation

of macrocycles by a low molecular weight water-soluble acetylene-containing spacer using copper catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) reaction, which allows controlling the morphology of the obtained support and give opportunity to introduce various NHC fragments both in macrocycle and spacer. To implement the proposed approach, the key step is the synthesis of amphiphilic macrocycles containing azide fragments necessary for CuAAC and capable of forming stable colloids in water. In this regard, the presented work is devoted to the synthesis of the amphiphilic derivative of *p*-tert-butylthiacalix[4]arene containing charged imidazolium and azidoalkyl fragments, as well as the study of its aggregation in aqueous solutions and catalytic activity in model Ullmann N- and O-arylation. Reaction of *p*-tert-butylthiacalix[4]arene containing two butyl and two bromobutyl substituents with 3-azidopropylimidazole given amphiphilic bifunctional derivative of *p*-tert-butylthiacalix[4]arene containing azidoalkyl and imidazolium fragments in the 1,3-alternate stereoisomeric form. It was found that keeping the reaction in toluene is most convenient since the target product falls out of the reaction medium, which allows the use of a small excess of 3-azidopropylimidazole. The structure of the obtained macrocycle was established using a complex of modern physical methods, and the composition was determined by elemental analysis. Due to the presence of charged fragments on the upper rim and small lipophilic fragments on the lower rim, the resulting macrocycle dissolves in water. The critical aggregation concentration (CAC) of the macrocycle in water was studied by the fluorescent probe (pyrene), and was found to be 0.97 mM. The formation of calixarene aggregates in water was confirmed by dynamic and electrophoretic light scattering methods: the formation of stable nanoscale aggregates with an average hydrodynamic diameter of about 110–150 nm begins at concentrations close to CAC. The high positive zeta potential (+39) indicates the stability of the formed aggregates. The morphology of the aggregates transferred from an aqueous solution onto a carbon-sprayed copper mesh plate was also studied. Micrographs show spherical aggregated particles with sizes of about 30–90 nm. Using energy dispersive X-ray spectroscopy, a qualitative elemental composition of the observed aggregates was studied: signals of carbon, sulfur, oxygen, and bromine were detected in the sample, which is consistent with the composition of the studied compound. Given that the copper NHC complexes, including ones obtained *in situ* from appropriate imidazolium salt and CuI, exhibit high catalytic activity in the Ullmann reaction, we studied the catalytic activity of the CuI in the presence of calixarene in the coupling reaction of *p*-bromoacetophenone with imidazole and some phenols. According to the data obtained, the reaction of *p*-bromoacetophenone with imidazole using only CuI given only 58 % of conversion, while addition of macrocycle to CuI significantly increased the conversion to 82 %, which exceeds the activity of catalytic systems known in the literature. The combination of CuI with calixarene was also effective in the Ullmann O-arylation of several substituted phenols.

**Keywords:** Thiacalix[4]arenes, NHC ligands, azides, Ullmann reaction, aggregation.

## Введение

Разработка эффективных методов создания новых углерод-углеродных или углерод-гетероатомных связей является значимой задачей как с фундаментальной, так и с практической точек зрения.<sup>[1]</sup> Комплексы металлов платиновой группы с *N*-гетероциклическими карбеновыми (NHC) лигандами, будучи устойчивыми к кислороду воздуха и влаге, являются одними из самых эффективных катализаторов реакций сочетания, постепенно заменяя традиционные системы на основе фосфиновых металлокомплексов.<sup>[2,3]</sup> Закрепление NHC комплексов на носителе позволяет объединить сильные стороны гомогенного и гетерогенного катализа, получая высокоактивные каталитические системы с возможностью многократного повторного использования. Для синтеза подобных каталитических систем в металлокомплекс или NHC-лиганд вводят необходимые якорные группы для иммобилизации на носителе, имеющем как органическую, так и неорганическую природу.<sup>[4]</sup> Альтернативным подходом является включение NHC-фрагментов в основную полимерную цепь, которая приобретает и функцию носителя, и функцию лиганда.<sup>[5]</sup> Мы предлагаем качественно иной подход к формированию NHC-лигандов на носителе, заключающийся в последовательной самосборке амфифильных

макроциклов, содержащих в полярной головной группе азидоалкильные фрагменты, в коллоидную наночастицу в водном растворе с последующей ковалентной фиксацией макроциклов низкомолекулярным водорастворимым ацетилен-содержащим спейсером в условиях реакции медь-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC), что позволит контролировать морфологию полученного носителя и вводить различные NHC-фрагменты как в макроцикл, так и в спейсер (Схема 1).

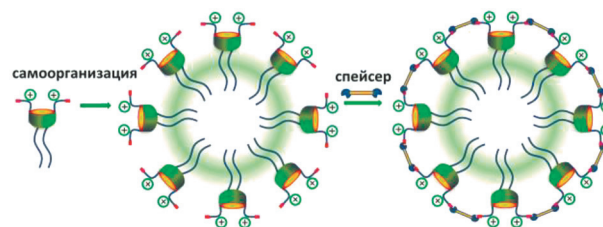


Схема 1.

Для реализации предложенного подхода ключевым этапом является синтез амфифильных макроциклов, содержащих необходимые для CuAAC

азидные или терминальные алкильные фрагменты и способных образовывать устойчивые коллоиды в воде. В связи с этим целью данной работы является синтез амфифильного производного *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащего заряженные имидазольные и азидоалкильные фрагменты, изучение его агрегации в водных растворах и каталитической активности в модельных реакциях *N*- и *O*-арилрования по Ульману.

## Экспериментальная часть

Растворители марок х.ч. и ч.д.а. перед применением очищали по известным методикам.<sup>[6]</sup> В работе использовались коммерчески доступные реагенты из каталогов фирм Sigma-Aldrich и Alfa-Aesar.

5,11,17,23-Тетра-трет-бутил-25,27-дибутил-26,28-бис(4-бромбутилокси)-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен **1**<sup>[7]</sup> и 3-азидопропилимидазол<sup>[8]</sup> были синтезированы по литературным методикам.

Чистоту веществ контролировали методом ТСХ на пластинках “Merck UV 254” с проявлением в УФ свете лампы VL-6.LC. ЯМР эксперименты выполнены на спектрометре Avance 400 Nanobay (Bruker). Масс-спектры MALDI получены на масс-спектрометре UltraFlex III TOF/TOF в линейном режиме с фиксированием положительно заряженных ионов, в качестве матрицы использовали *n*-нитроанилин. Лазер Nd:YAG,  $\lambda=355$  нм. Температура плавления веществ определялась с помощью прибора Stuart SMP10. ИК спектры образцов в таблетках KBr были записаны на спектрометре Bruker Vector-22. Эксперименты по динамическому и электрофоретическому рассеянию света проводились на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, США). Данные обрабатывались программным обеспечением DTS (Dispersion Technology Software 5.00). Растворы фильтровали через фильтр Millex HV 0,45 мкм перед измерением для удаления пыли и перед измерениями предварительно подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин при 25 °С. Спектры флуоресценции регистрировали в 10 мм кварцевых кюветках на спектрофлуориметре Fluorolog FL-221 (HORIBA Jobin Yvon) в диапазоне 350–430 нм при длине волны возбуждения 335 нм с щелью 2.5 нм. Все исследования проводили в буферном растворе (ТРИС, pH 7.3) при 298 К. Газовая хромато-масс-спектрометрия проводилась на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra фирмы «Shimadzu» на колонке HP-5MS (0.25 мкм, 30 м) с параметрами: газ-носитель – гелий “А”, температура инжектора 250 °С, скорость потока через колонку 2 мл/мин, режим с делением потока (40), температурная программа термостата – градиентное повышение температуры с 70 до 140 °С с шагом 10 °С/мин, затем выдерживание в течение 2 минут, затем повышение температуры от 140 до 250 °С с шагом 10 °С/мин, диапазон сканируемых масс: 35–400 *m/z*. Трансмиссионная электронная микроскопия была выполнена на приборе Hitachi HT7700 Exalens в Междисциплинарном центре «Аналитическая микроскопия» Казанского федерального университета. Изображения были получены при ускоряющем напряжении 100 кВ. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия была выполнена с использованием детектора Oxford Instruments X-Max<sup>N</sup> 80T. Образцы предварительно диспергировались в ультразвуковой ванне в течение 10 минут, затем распределялись на медной сетке с углеродной подложкой (200 меш) и сушились при 80 °С в течение 3 часов.

Синтез 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,27-дибутил-26,28-бис[4-(3-*N*-(3-азидопропил)имидазоль)бутилокси]-

2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арена дибромид (2). В стеклянном реакторе ‘GlassChem’ (СЕМ®) растворили 0.15 г (0.13 ммоль) каликсарена **1** в 4 мл толуола, добавили 0.2 г (1.35 ммоль) 3-азидопропилимидазола, после чего реакционную смесь перемешивали при 130 °С в течение 90 часов. Для выделения целевого продукта к реакционной смеси добавили 20 мл диэтилового эфира, выпавший осадок промыли 10 мл этилацетата. Выпавший осадок фильтровали и сушили в эксикаторе, получив продукт в виде порошка бежевого цвета. Масса = 0.12 г. Выход 63 %.  $T_{пл(разл)} = 227$  °С. Найдено (%): С 58.3, Н 6.9, N 9.8, S 9.0.  $C_{68}H_{96}Br_2N_{10}O_4S_4$  рассчитано (%): С 58.1, Н 6.8, N 9.9, S 9.1. MALDI-TOF (*m/z*): 1325 [M-Br]<sup>+</sup>, 1245 [M-2Br]<sup>+</sup>, 1163 [M-2Br-N<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. ИК (KBr)  $\nu_{max}$  см<sup>-1</sup>: 1267 ср. (C-N), 1444 с. (C=C<sub>ар.</sub>), 2100 с. (N<sub>3(ассим.)</sub>), 2870 с. (-CH<sub>2</sub>-), 2961 с. (CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °С)  $\delta_H$  ppm: 0.79 (6H, т, CH<sub>3</sub>, *J* = 6.5 Гц), 1.05–1.27 (48H, м, *t*-Bu+CH<sub>2</sub>), 1.71–1.85 (4H, м, CH<sub>2</sub>), 2.12–2.01 (4H, м, CH<sub>2</sub>), 3.43 (6H, т, CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, *J* = 6.4 Гц), 3.72–3.89 (8H, м, CH<sub>2</sub>O+CH<sub>2</sub>O), 4.07 (4H, т, CH<sub>2</sub>N, *J* = 6.8 Гц), 4.25 (4H, т, CH<sub>2</sub>N, *J* = 6.4 Гц), 7.31 (4H, с, HAr), 7.35 (4H, с, HAr), 7.84 (2H, уш.с, HIm), 7.88 (2H, уш.с, HIm), 9.30 с (2H, HIm). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (100.6 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °С)  $\delta_C$  ppm: 13.88, 18.52, 24.89, 25.80, 28.69, 30.65, 30.89, 31.10, 33.93, 46.59, 47.60, 48.25, 67.76, 68.70, 122.55, 122.69, 127.66, 127.69, 128.14, 136.33, 145.28, 145.40, 156.61, 156.93.

## Результаты и обсуждение

### Синтез *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена **2**

Для конструирования амфифильных макроциклов, содержащих имидазольные и алкилазидные фрагменты в полярной “головной” части молекулы, наиболее удобным методом является последовательная модификация *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена необходимыми липофильными и функциональными полярными фрагментами с получением конечной молекулы в конфигурации *1,3-альтернат*.<sup>[9,10]</sup> Ранее в нашей исследовательской группе было показано, что данный подход является универсальным и может быть использован как для синтеза традиционных амфифильных макроциклов,<sup>[11]</sup> так и для синтеза амфифильных фотополимеризуемых макроциклов с диацетиленовыми фрагментами.<sup>[12]</sup> По ранее разработанной методике путем последовательного введения в *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арен двух бутильных заместителей в условиях реакции Мицунобу и двух бромбутильных заместителей в условиях реакции Вильямсона был получен макроцикл **1** в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*. Полученный макроцикл **1** был введен в реакцию с 3-азидопропилимидазолом (Схема 2). При проведении реакции в ацетонитриле с 20-кратным избытком 3-азидопропилимидазола по аналогии с ранее разработанной методикой<sup>[8]</sup> возникли проблемы с очисткой продукта от избытка 3-азидопропилимидазола. Дальнейшие эксперименты показали, что при проведении реакции в толуоле продукт выпадает из реакционной среды, позволяя уменьшить избыток алкилимидазола до 10-кратного и выделить соль **2** в чистом виде путем простого осаждения диэтиловым эфиром.

Структура полученного макроцикла **2** была установлена с использованием комплекса физических методов исследования, а состав – элементным анализом. В ЯМР <sup>1</sup>H спектре **2** в слабopольной области появляются



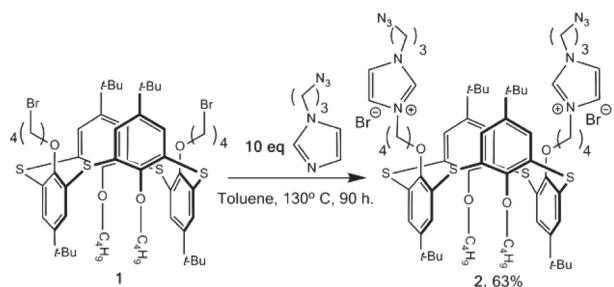


Схема 2.

новые сигналы протонов имидазольного фрагмента в виде двух уширенных синглетов при 7.84 и 7.88 м.д. и сигнал протона N-CH-N в виде синглета при 9.30 м.д., сигнал протонов метиленазидных фрагментов проявляется в виде триплета при 3.43 с константой спин-спинового взаимодействия (ССВ) 6.4 Гц, а сигналы метиленовых протонов при имидазольном фрагменте в виде двух триплетов при 4.07 и 4.25 с константой ССВ 6.4 и 6.8 Гц, соответственно. В МАЛДИ спектре каликсарена **2** были зафиксированы пики молекулярных ионов с отщеплением одного ( $m/z = 1325$ ) или двух ( $m/z = 1245$ ) атомов брома, а также пик с  $m/z = 1163$ , соответствующий отщеплению от молекулы двух атомов брома и азидопропиленового фрагмента. Присутствие в молекуле **2** азидной группы подтверждали методом ИК спектроскопии. В ИК спектре соединения **2** проявляется характеристичная полоса при  $2110\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным асимметричным колебаниям азидной группы.

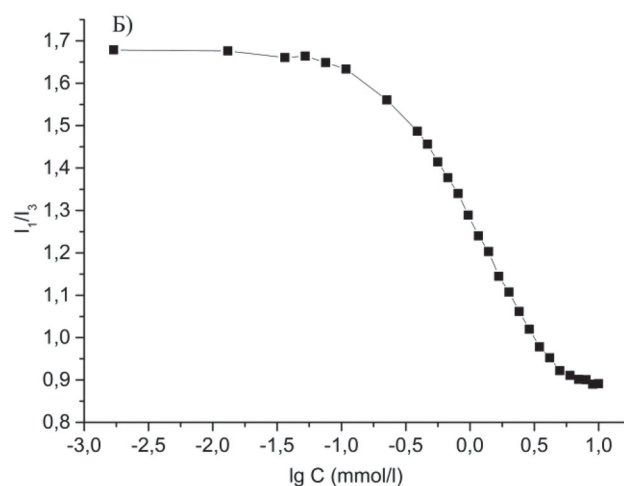
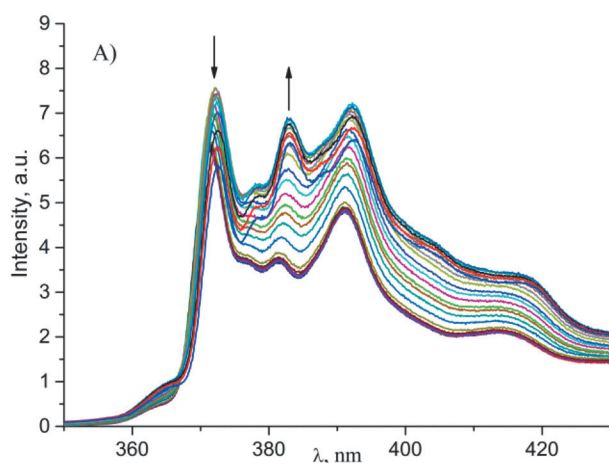
#### Изучение агрегации каликсарена **2** в воде и использование в катализе *in situ*

За счет наличия заряженных фрагментов на верхнем ободе и небольших липофильных фрагментов на нижнем ободе полученный макроцикл растворяется в воде. Для оценки агрегации макроцикла **2** в воде методом флуорес-

центного зонда была определена критическая концентрация агрегации (ККА). В качестве флуоресцентного зонда был выбран гидрофобный краситель пирен, который широко применяется для мониторинга мицеллярных систем.<sup>[13]</sup> Метод основан на изучении соотношения интенсивности флуоресценции полос первого и третьего пика в спектре пирена при 373 и 383 нм, соответственно. Изменение в значении соотношения  $I_1/I_3$  является эффективной мерой оценки полярности микроокружения, в котором расположен зонд. Как видно на Рисунке 1А, увеличение концентрации каликсарена в растворе сопровождается относительным снижением интенсивности первого пика пирена и возрастанием интенсивности третьего пика. Из концентрационной зависимости отношения  $I_1/I_3$  (Рисунок 1Б) было определено значение ККА, которое составило 0.97 мМ.

Образование каликсареном агрегатов в воде также было подтверждено методами динамического (ДРС) и электрофоретического (ЭФРС) рассеяния света. Согласно полученным данным (Таблица 1), до значений концентраций близких к ККА (0.1–0.25 мМ) образования устойчивых монодисперсных систем не наблюдается, о чем свидетельствует близкое к 1 значение индекса полидисперсности (ИПД) и высокое значение величины среднеквадратического отклонения среднего гидродинамического диаметра ( $d$ ). Образование наноразмерных агрегатов начинается при концентрациях близких к ККА. Так, в исследованном диапазоне концентраций (0.5–2 мМ) средний гидродинамический диаметр агрегатов составляет около 110–150 нм, низкое значение индекса полидисперсности свидетельствует о мономодальном распределении частиц. Высокое положительное значение дзета-потенциала свидетельствует о стабильности образованных агрегатов.

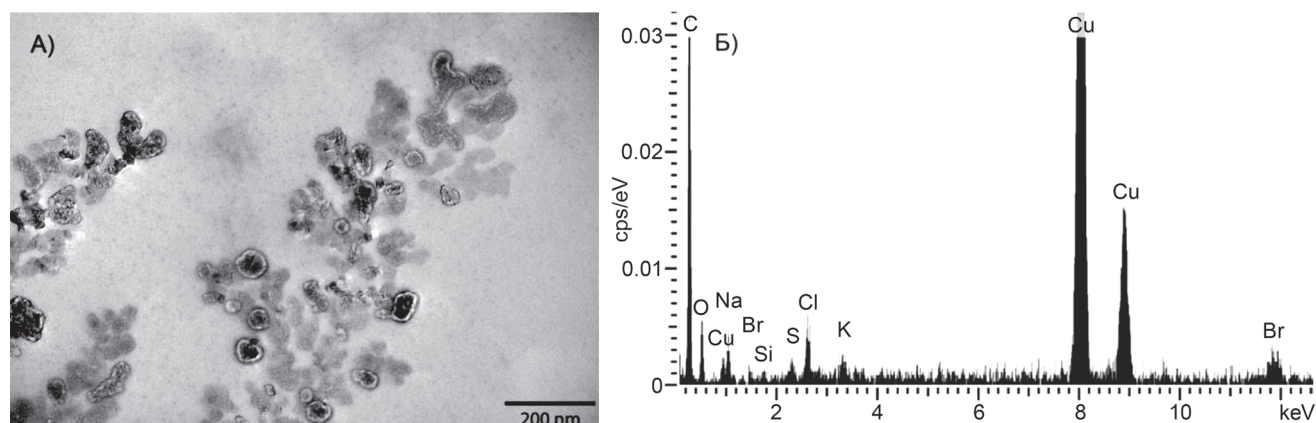
Также была изучена морфология агрегатов полученного каликсарена, перенесенных из водного раствора на углерод-напыленную медную сетчатую пластинку с последующим высушиванием при комнатной температуре. На микроснимках наблюдаются скопления сферических агрегатов с размерами около 30–90 нм (Рисунок 2А).



**Рисунок 1.** (А) Спектры флуоресценции пирена в зависимости от концентрации каликсарена в воде (ммоль/л). (Б) Отношение интенсивности первого и третьего пика ( $I_1/I_3$ ) в спектрах флуоресценции пирена от логарифма концентрации каликсарена (мМ).

**Таблица 1.** Величины *d*, ИПД и  $\xi$  в водных растворах соединения **2** при разных концентрациях ( $C_{\text{каликс}}$ ) по данным ДРС и ЭФРС.

$C_{\text{каликс}}, \text{мМ}$	<i>d</i> , нм	ИПД	$\xi$ , мВ
0.1	6401 ± 2640	1.0	
0.15	2037 ± 532	0.950 ± 0.086	
0.25	1241 ± 261	0.824 ± 0.305	+27 ± 3
0.5	181 ± 5	0.260 ± 0.030	
0.75	146 ± 2	0.207 ± 0.029	
1	110 ± 2	0.169 ± 0.005	+39 ± 1
2	177 ± 6	0.285 ± 0.031	

**Рисунок 2.** ТЭМ-микрофотографии агрегатов, образованных соединением **2** (А) и их ЭДР спектр (Б).**Таблица 2.** Конверсия *n*-бромацетофенона и селективность образования 1-(4-(1*H*-имидазол-1-ил)фенил)этан-1-она (биарилловых эфиров) в реакции *N*-/*O*-ариллирования имидазола/замещенных фенолов.\*

№	Катализатор	Конверсия %	Селективность %	
1	CuI	58	99	
2	CuI+2	82	99	
№	Катализатор	R	Конверсия %	Селективность %
3	CuI	H	52	99
4	CuI+2	H	71	99
5	CuI+2	<i>t</i> -Bu	86	99
6	CuI+2	OCH <sub>3</sub>	99	99
7	CuI+2	NO <sub>2</sub>	15	99

\* $C(n\text{-бромацетофенона}) = 64 \text{ мМ}$ ,  $C(\text{имидазола/фенола}) = 64 \text{ мМ}$ ,  $C(\text{Cs}_2\text{CO}_3) = 128 \text{ мМ}$ ,  $C(\mathbf{2}) = 1 \text{ мМ}$ ,  $C(\text{CuI}) = 0.064 \text{ мМ}$ , ДМФА.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДР) был установлен качественный элементный состав наблюдаемых агрегатов. Как видно из ЭДР спектра (Рисунок 2Б), в образце присутствуют

сигналы углерода, серы, кислорода и брома, что согласуется с составом изучаемого соединения. Наличие сигналов меди, а также натрия, калия, кремния и хлора объясняется отражением рентгеновских лучей

от медной подложки и присутствием данных элементов в стеклянной посуде.

Медь-катализируемая реакция Ульмана, несомненно, является мощным инструментом для образования связи C-N и C-O.<sup>[14]</sup> Учитывая, что комплексные соединения меди с ННС лигандами,<sup>[15]</sup> в т.ч. полученные *in situ* из соли имидазолия и CuI,<sup>[16]</sup> проявляют высокую каталитическую активность в реакции Ульмана, нами была исследована каталитическая активность системы CuI+2 в реакции сочетания *n*-бромацетофенона с имидазолом а также некоторыми фенолами (Таблица 2).

Конверсию исходного *n*-бромацетофенона определяли по данным газовой хромато-масс-спектрометрии, используя метод внутреннего стандарта (додекан). Во всех исследованных системах продуктов гомосочетания арилгалогенидов по Ульману (биариллов) обнаружено не было, таким образом, селективность составила 99 %. Согласно полученным данным, при проведении реакции *n*-бромацетофенона с имидазолом с использованием только CuI конверсия составила всего 58 %, при добавлении же макроцикла 2 к CuI конверсия существенно увеличилась до 82 %, что превосходит активность известных в литературе каталитических систем, испытанных в схожих условиях.<sup>[15]</sup> Не менее эффективной оказалась комбинация CuI+2 в реакции *O*-арилирования, которую проводили при более низкой температуре, принимая во внимание большую нуклеофильность (и, как следствие, реакционную способность) фенолятов по сравнению с азот-содержащими нуклеофилами. Так же, как и в случае *N*-арилирования, система CuI+2 оказалась эффективнее индивидуальной CuI. В серии испытанных фенолов оказалось, что наличие акцепторной группы приводит к низкой конверсии *n*-бромацетофенона (Таблица 2, № 7), использование же фенолов с донорными группами (*n*-трет-бутилфенола и *n*-метоксифенола, Таблица 2, № 5,6), позволило существенно увеличить конверсию *n*-бромацетофенона, что, очевидно, связано с увеличением нуклеофильности атома кислорода в данных соединениях.

## Выводы

Впервые получено амфифильное бифункциональное производное *n*-трет-бутилтиакаликс[4] арена, содержащее азидоалкильные и имидазолиевые фрагменты. Согласно данным динамического светорассеяния и трансмиссионной электронной микроскопии установлено, что полученное соединение образует агрегаты преимущественно сферической формы в водных растворах. Используя метод солюбилизации пирена, установлена критическая концентрация агрегации макроцикла, составившая 0.97 мМ. Установлено, что полученный макроцикл в комбинации с CuI может

быть эффективно использован в катализе реакции *N*-/*O*-арилирования имидазола/серии фенолов, превосходя по активности известные каталитические системы. Учитывая способность к агрегации и высокую каталитическую активность *in situ*, полученный макроцикл обладает всеми предпосылками для дальнейшего его использования в создании поли-ННС лигандов, получаемых за счет самосборки и последующей фиксации азид-содержащего макроцикла водорастворимыми алкинами в условиях реакции азид-алкинового циклоприсоединения.

**Благодарности.** Благодарим за финансовую поддержку Российский Научный Фонд (грант № 19-13-00095).

## Список литературы

## References

1. Beletskaya I.P., Alonso F., Tyurin V. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 385, 137–173.
2. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* (Nolan S.P., Ed.), Weinheim: Wiley-VCH, **2006**. 304 p.
3. Levin E., Ivry E., Diesendruck Ch.E., Lemcoff N.G. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 4607–4692.
4. Budagumpi S., Haque R.A., Salman A.W. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 1787–1830.
5. Lin M., Wang S., Zhang J., Luo W., Liu H., Wang W., Su C.-Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, 394, 33–39.
6. Armarego W.L.F., Chai C.L. *Purification of Laboratory Chemicals*. New York: Elsevier, **2009**. 743 p.
7. Burilov V.A., Ibragimova R.R., Gafiatullin B.H., Nugmanov R.I., Solovieva S.E., Antipin I.S. *Macroheterocycles* **2017**, 10, 215–220.
8. Wijtman M., de Graaf Ch., de KloeEnade G., Istyastono P., Smit J., Lim H., Boonnak R., Nijmeijer S., Smits R.A., Jongejan A., Zuiderve O de Esch I.J.P., Leurs R. *J. Med. Chem.* **2011**, 54, 1693–1703.
9. Solovieva S.E., Burilov V.A., Antipin I.S. *Macroheterocycles* **2017**, 10, 134–146.
10. Mostovaya O.A., Padnya P.L., Shurpik D.N., Vavilova A.A., Evtugyn V.G., Osin Y.N., Stoikov I.I. *Macroheterocycles* **2017**, 10, 154–163.
11. Burilov V.A., Mironova D.A., Ibragimova R.R., Nugmanov R.I., Solovieva S.E., Antipin I.S. *Colloids Surf., A* **2017**, 515, 41–49.
12. Burilov V., Valiyakhmetova A., Mironova D., Sultanova E., Evtugyn V., Osin Y., Katsyuba S., Burganov T., Solovieva S., Antipin I. *New J. Chem.* **2018**, 42, 2942–2951.
13. Ranganathan R., Vautier-Giongo C., Bales B.L. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 10312–10318.
14. Sambaglio C., Marsden S.P., Blacker A.J., McGowan P.C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 3525–3550.
15. Minnick J.L., Domyati D., Ammons R., Tahsini L. *Front. Chem.* **2019**, 7, 12.
16. Wu J.P., Saha A.K., Haddad N., Busacca C.A., Lorenz J.C., Lee H., Senanayake C.H. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 1924–1928.

Received 09.11.2019

Accepted 17.12.2019