

*На правах рукописи*

Князева Мария Валерьевна

**СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ, ИХ КАРБОКСИЛЬНЫХ И  
ИМИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В КОНСТРУИРОВАНИИ МЕТАЛЛ-  
ОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР С МАГНИТНЫМИ И СОРБЦИОННЫМИ  
СВОЙСТВАМИ**

Специальность 1.4.3 Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань – 2022

Работа выполнена в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

**Научный руководитель:** кандидат химических наук  
**Овсянников Александр Сергеевич**

**Официальные  
оппоненты:** доктор химических наук  
**Мамардашвили Галина Михайловна**  
ведущий научный сотрудник лаборатории новых материалов на основе макроциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново

доктор химических наук  
**Мартынов Александр Германович**  
ведущий научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетного учреждения науки  
**Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского**  
Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится **16 ноября 2022 г. в 14 часов 30 минут** на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте <http://www.iopc.ru/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ученому секретарю совета, e-mail: [toropchina@iopc.ru](mailto:toropchina@iopc.ru)

Автореферат разослан «27» сентября 2022 г.

Учёный секретарь диссертационного  
совета, кандидат химических наук

Торопчина А.В.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Одними из главных направлений супрамолекулярной химии является инженерия кристаллов и дизайн новых кристаллических структур, которые используются для получения практически значимых наноматериалов, применяемых в вычислительной технике, энерго- и ресурсосберегающих устройствах, в области бионанотехнологий. Ключевую роль в процессах спонтанной молекулярной сборки кристаллических супрамолекулярных ансамблей играет структура и природа используемых органических молекулярных строительных блоков, поэтому важными задачами остаются синтез новых пространственно предорганизованных органических молекул и изучение закономерностей их взаимодействия с различными субстратами.

Молекулярная платформа (тиа)каликс[4]аренов является исключительно удобной для использования в качестве универсальных строительных блоков – потенциальных лигандов, благодаря возможности практически неограниченной функционализации, пространственной предорганизации в четырёх возможных стереоизомерных формах, отсутствию токсичности, термической стабильности. В конфигурации конус (тиа)каликс[4]арены являются привлекательными лигандами для получения новых дискретных кластеров при взаимодействии с *d*- и *f*-катионами, обладающих полезными физическими свойствами.

Важным направлением для разработки новых устройств хранения и обработки цифровой информации является дизайн молекулярных магнитов (Single Molecule Magnets), состоящих из парамагнитного центра (иона металла или металлокластера) и органической оболочки, способных на уровне одной молекулы сохранять свою намагниченность в течение длительного времени в отсутствие внешнего магнитного поля. Однако большинство известных молекулярных магнитов способны работать только при очень низких температурах (<10 К), поэтому поиск новых структур с улучшенными характеристиками (барьером магнитной анизотропии и блокирующей температурой) является актуальной задачей. Более того, возможность синтетической модификации макроциклической платформы, в свою очередь, позволяет более тонко настраивать структуру (а именно, размеры кластерного ядра, его геометрию и координационное окружение) и магнитные свойства получаемых кластеров, и выявлять общие закономерности взаимосвязи «структура-свойство», что само по себе является важной фундаментальной задачей.

С другой стороны, важным аспектом применения металлокластеров (тиа)каликс[4]аренов является возможность конструирования на их основе новых пористых супрамолекулярных ансамблей за счёт нековалентной сборки при помощи политопных солигандов. Результатом такого взаимодействия могут быть так называемые координационные клетки, представляющие собой пористые структуры, которые могут быть использованы в химии «гость-хозяин» для специфического связывания, адсорбции, хранения, разделения веществ, катализа и прочего, что является актуальной проблемой в области дизайна функциональных материалов. Варьируя природу используемого солиганда, гибкость/жесткость его заместителей, можно настраивать мотив, размер, кристаллическую упаковку комплексных соединений, а, следовательно, и адсорбционные характеристики полученных координационных клеток.

### **Цель работы.**

Синтез предорганизованных молекулярных строительных блоков на основе (тиа)каликс[4]аренов, их дизамещённых по нижнему ободу карбоксильных и иминных производных для конструирования кристаллических металл-органических структур и выявления взаимосвязи между структурой синтезируемых соединений и их свойствами.

### **Задачи:**

1. Синтез новых дизамененных по нижнему ободу иминных и карбоксильных производных (тиа)каликс[4]аренов в стереоизомерной форме *конус* с различной длиной/природой углеводородного спейсера и заместителем верхнего обода (*-n-H*, *-n-трет-бутил*, *n*-(4-метоксифенил)дiazенил).

2. Установление структуры полученных соединений комплексом физико-химических методов анализа как в растворе ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопия, MALDI TOF/ESI – масс-спектрометрия), так и в кристаллической фазе (ИК-спектроскопия, монокристалльный PCA).

3. Синтез и установление кристаллической структуры новых металл-органических ансамблей (кластеров и координационных клеток), полученных при взаимодействии (тиа)каликс[4]аренов и их производных с катионами *d*- и *f*-элементов. Выявление влияния природы и объёма заместителей верхнего обода (*-n-H*, *-n-трет-бутил*, *-n-адамантил*, *n*-(4-метоксифенил)дiazенил, *-n-NO<sub>2</sub>*), природы координирующего центра (карбоксилатный, иминный), гибкости/длины спейсера нижнего обода макроцикла, вспомогательных хелатных солигандов на супрамолекулярный мотив металл-органических структур.

4. Определение магнитных и адсорбционных свойств, а также выявление взаимосвязи «структура-свойство» полученных кристаллических супрамолекулярных ансамблей.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

- Осуществлен синтез новых макроциклических лигандов на основе (тиа)каликс[4]аренов в конфигурации *конус*, содержащих карбоксильные группы на нижнем и азо-фрагменты на верхнем ободу для получения новых супрамолекулярных клеток, а также серии дизамененных иминных производных (тиа)каликс[4]аренов.

- Предложен метод получения несимметрично замещенного дииминного производного тиакаликс[4]арена с различной длиной спейсера в структуре заместителей нижнего обода.

- Предложен и реализован подход, заключающийся в целенаправленном конструировании новых кристаллических металл-органических супрамолекулярных ансамблей, проявляющих магнитные и адсорбционные свойства, в результате взаимодействия (тиа)каликс[4]аренов, их иминных и карбоксильных производных, обладающих пространственно предорганизованным расположением координирующих центров, с катионами *d*- и *f*-элементов.

- Показано влияние *n*-(4-метоксифенил)дiazенильного заместителя на верхнем ободу дикарбоксильного производного каликс[4]арена на плотность упаковки супрамолекулярного комплекса, полученного в комбинации с тетрасульфонилкаликс[4]ареном и катионами кобальта (II).

- Впервые продемонстрирована возможность контроля количества атомов марганца (II/III) в кластерном ядре (4, 5, 6, 8 и 18), а также магнитных свойств кластерных комплексов марганца (II/III) и диспрозия (III) на основе каликс[4]арена путём варьирования объёма заместителей верхнего обода макроцикла (*-n-H*, *-n-трет-бутил*, *-n-адамантил*), природы и числа вспомогательных солигандов (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, 2-(гидроксиметил)пиридин, тиакаликс[4]арен).

- Впервые обнаружено явление метамагнитного перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние гетерометаллического тетраядерного кластера марганца (II) и тербия (III) на основе тиакаликс[4]арена при температуре 2-3 К.

- Впервые установлено влияние акцепторной *n*-нитрогруппы на способность тиакаликс[4]арена образовывать кластерные комплексы различного строения с катионами марганца (II).

- Впервые продемонстрировано влияние длины и природы углеводородного спейсера дизамещённых карбоксилатных и иминных производных (тия)каликс[4]аренов, условий получения на координационное окружение катионов металла (Zn(II), Fe(III)) и структурный мотив супрамолекулярных кристаллических металл-органических ансамблей.

- Установлено, что полученный дизамещённый тиакаликс[4]арен, содержащий иминофенольные координирующие фрагменты, при взаимодействии с катионами лантаноидов (Er(III), Dy(III), Lu(III), Eu(III)) образует изоструктурные моноядерные комплексы, среди которых эрбиевый проявляет свойства молекулярного магнетика ( $T_b=3.6$  К).

- Впервые продемонстрировано влияние гибкости спейсера дикарбоксильного линкера (янтарная и фумаровая кислоты), а также природы катиона металла и условий кристаллизации на структурный мотив и хиральность супрамолекулярных клеток на основе тетрасульфонилакаликс[4]арена и катионов переходных металлов (Co (II), Ni (II), Zn (II)).

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Разработаны методики и синтезирован ряд как известных в литературе, так и новых макроциклических соединений на основе (тия)каликс[4]аренов, содержащих карбоксильные, иминофенольные, иминокатехольные, иминопиридилные, иминоимидазолильные группы – потенциальных полидентатных лигандов для получения новых кластерных комплексов – молекулярных магнитов и координационных клеток. Для получения *d*- и *f*-кластеров в кристаллической фазе подобраны оптимальные условия кристаллизации и выполнен синтез серии новых кристаллических гомо- и гетерометаллических кластеров на основе макроциклических лигандов, в том числе с хелатными солигандами.

Учитывая установленные особенности комплексообразования синтезированных функциональных производных по нижнему ободу тиакаликс[4]аренов, в дальнейшем могут быть получены новые супрамолекулярные комплексы с заданным координационным окружением катионов металлов, их пространственным расположением относительно друг друга, что может стать основой для создания новых магнитных материалов, где важным фактором являются обменные взаимодействия между металлическими центрами. Таким образом, изучение особенностей комплексообразования полученных соединений с катионами металлов, продемонстрированных в данной работе, может положить начало более глубокому анализу влияния структурных и электронных эффектов органических лигандов на функциональные свойства кластеров и приблизить к созданию более эффективных молекулярных магнетиков и координационных клеток, способствовать развитию новых технологий их производства и широкого применения.

#### ***Положения, выносимые на защиту.***

1. Синтез и структура в растворе и кристаллической фазе новых дизамещённых карбоксильных и иминных производных на основе (тия)каликс[4]аренов, содержащих различные по природе и длине спейсеры в заместителях нижнего обода, а также *n*-*трет*-бутильные или *n*-(4-метоксифенил)дiazенильные группы на верхнем ободе.

2. Синтез и супрамолекулярный мотив в кристаллической фазе новых металл-органических ансамблей (металлокластерных комплексов и координационных клеток) на основе (тия)каликс[4]аренов, их дииминных и дикарбоксильных производных с катионами *d*- и *f*-элементов.

3. Закономерности образования кластеров марганца и диспрозия в зависимости от природы заместителя верхнего обода (тия)каликс[4]арена (*-n*-H, *-n-трет*-бутил, *-n*-адамантил, *-n*-NO<sub>2</sub>),

природы и количества используемого солиганда (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, 2-(гидроксиметил)пиридин, тиакаликс[4]арен).

4. Влияние длины и природы углеводородного спейсера дизаменщённых карбоксилатных и иминных производных (тия)каликс[4]аренов, условий получения на координационное окружение катионов металла (Zn(II), Fe(III)) и структурный мотив супрамолекулярных кристаллических металл-органических ансамблей.

5. Влияние гибкости спейсера дикарбоксильного линкера (янтарная и фумаровая кислоты), а также природы катиона металла и условий кристаллизации на структурный мотив и хиральность супрамолекулярных клеток на основе тетрасульфонилкаликс[4]арена и катионов переходных металлов (Co (II), Ni (II), Zn (II)).

6. Взаимосвязь «структура – магнитные/адсорбционные свойства» для полученных супрамолекулярных металл-органических ансамблей.

#### ***Апробация работы.***

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на таких конференциях, как 1st Russian-Chinese Workshop on Organic and Supramolecular Chemistry (Kazan, Russia, 2018), VIII Молодежная конференция ИОХ РАН (Москва, 2019), Marcovnikov Congress on Organic Chemistry (Москва-Казань, 2019), XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Санкт-Петербург, 2019), Школа-конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы» (Казань, 2019), Итоговая научная конференция за 2019 г. ИОФХ им. А.Е.Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (Казань, 2020), II Школа-конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы» (Казань, 2020), II Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (Казань, 2020), Итоговая научная конференция за 2020 г. ИОФХ им. А.Е.Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (Казань, 2021), «Химия и химические технологии в XXI веке» (Томск, 2021), «Mendeleev 2021. XII International Conference on Chemistry for Young Scientists» (Санкт-Петербург, 2021), III Школа-конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы» (Казань, 2021).

#### ***Публикации.***

По материалам данной диссертации опубликованы 7 статей в российских и международных изданиях, входящих в перечень, рекомендуемых ВАК (по одной в Israel Journal of Chemistry, Crystals, две в Бутлеровских сообщениях и три в CrystEngComm), а также 18 тезисов докладов в материалах конференций и симпозиумов различного уровня.

#### ***Соответствие диссертации паспорту специальности.***

Диссертационная работа по содержанию и научной новизне соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия по ряду пунктов: 1. Выделение и очистка новых соединений; 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 9. Поиск новых молекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами.

#### ***Объем и структура работы.***

Диссертация изложена на 193 страницах, состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений и списка литературы. Работа содержит 8 таблиц, 16 схем и 127 рисунков, библиографический список насчитывает 168 ссылок.

#### **Личный вклад соискателя.**

Автор диссертации принимала участие в постановке задач для выполнения диссертационной работы, поиске и анализе литературных источников информации по тематике данной работы, в экспериментальной работе, включающей синтез органических лигандов и выращивание кристаллов комплексных соединений, в обсуждении и систематизации результатов работы, в написании статей и представлении результатов данной работы на конференциях.

**Работа выполнена** в лаборатории химии каликсаренов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального исследовательского центра Казанского научного центра РАН.

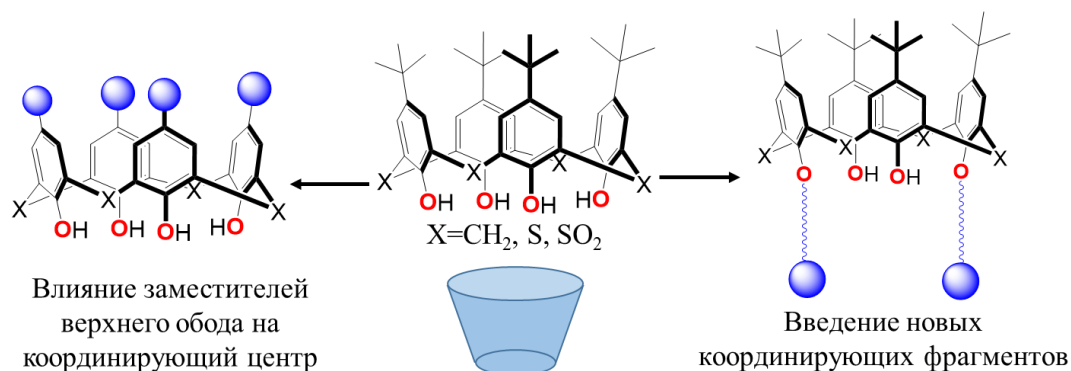
Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 19-03-00519 А «Макроциклические основания Шиффа саленового типа на основе каликс[4]аренов и их комплексы с рядом *d*- и *f*-катионов: синтез, структура, люминесцентные и магнитные свойства», а также грантами Российского научного фонда №17-73-20117 «Дизайн новых металл-органических кластеров и сеток на основе метациклофанов для фоторедокс катализа: получение водорода/углеводородов фотокаталитическим восстановлением  $H_2O/CO_2$ » и № 19-73-20035 «Новые подходы к конструированию кристаллических материалов: супрамолекулярные клетки на основе металлокластеров каликс[4]аренов», грантом в рамках программы «Остроградский» от Французского правительства (№ досье 946221К). Работа выполнена также за счет средств субсидий, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 0671-2020-0063 и ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Синтез производных (тия)каликс[4]аренов.**

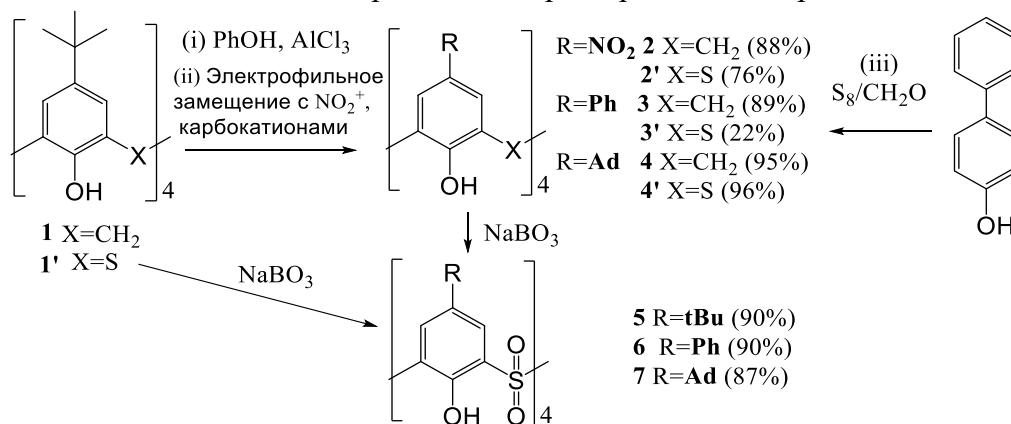
Макроциклические соединения на основе (тия)каликс[4]аренов могут быть использованы для создания функциональных комплексных соединений (молекулярных магнетиков и супрамолекулярных клеток), при этом их важным преимуществом является возможность введения большего числа координирующих центров и фиксации макроциклической платформы в желаемой стереоизомерной конфигурации *конус* с целью получения дискретных метал-органических ансамблей. Варьирование пространственной и электронной структуры макроцикла путём целенаправленной функционализации как по верхнему, так и нижнему ободам каликс[4]арена позволяет достичь настройки наблюдаемых физических свойств.

В связи с этим в данной работе для установления влияния стерических и электронных эффектов была осуществлена модификация (тия)каликс[4]ареновой платформы по верхнему ободу (R=H, -tBu, -NO<sub>2</sub>, -адамантил, -Ph), а также введены дополнительные координирующие группы (карбокисильные, иминогруппы) на нижний обод макроцикла с целью контролируемого воздействия на супрамолекулярный мотив комплексов (Схема 1).



### Схема 1.

Для получения ряда *para*-замещенных (тия)каликс[4]аренов были применены реакции электрофильного замещения (введение нитро и адамантильной группы, соединения **2**, **2'**, **4**, **4'**) или олигомеризации замещенных фенолов (фенильные производные **3**, **3'**), для увеличения комплексообразующей способности полученные серосодержащие макроциклы были дополнительно окислены до сульфоновых производных (соединения **5-7**) (Схема 2). Продукты **2-6**, **2'-4'** были получены с использованием модифицированных известных литературных методик, в то время как соединение **7** было синтезировано и охарактеризовано впервые.

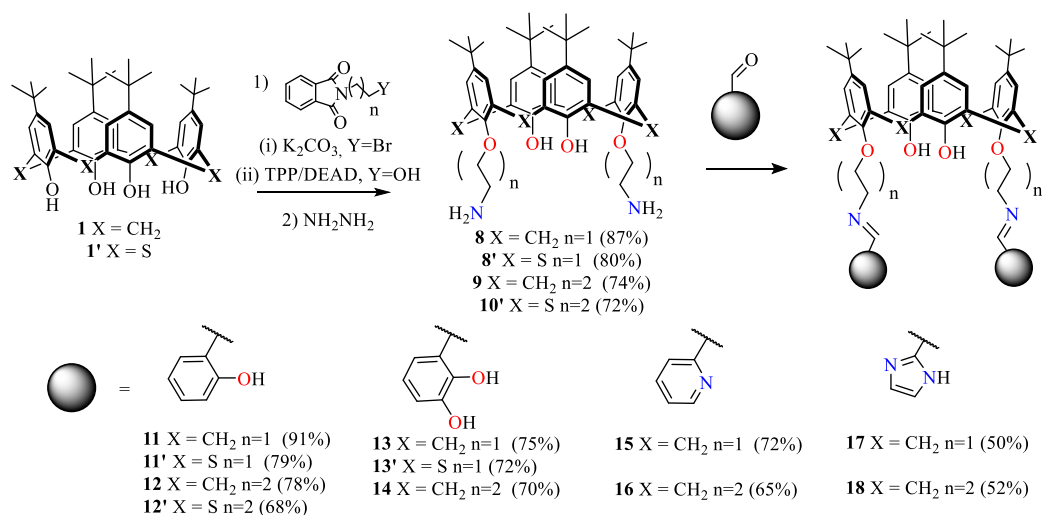


### Схема 2.

В качестве целевых соединений, содержащих координирующие центры (иминные и карбоксильные группы) в составе заместителей нижнего обода, были выбраны дизамещенные производные (тия)каликс[4]аренов (схемы 3-6).

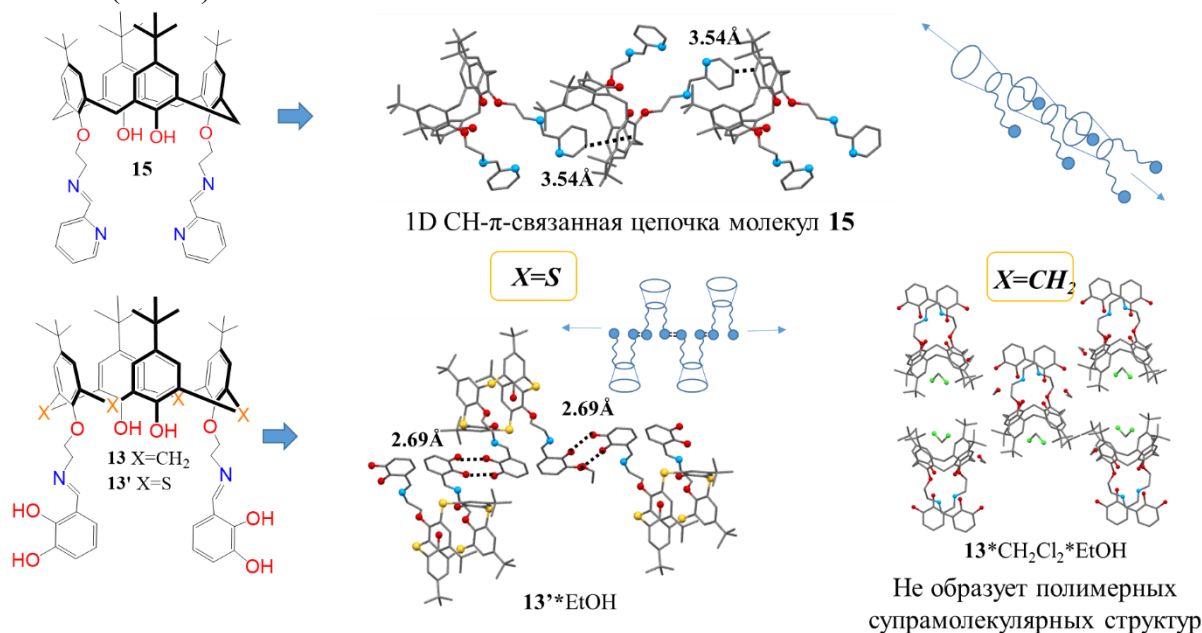
Получение макроциклических оснований Шиффа было осуществлено последовательными реакциями алкилирования (Т)С[4]А по Вильямсону или Мицунобу, гидрогенолизом полученных фталимидных производных по реакции Габриэля, и реакциями конденсации аминов на макроциклической платформе и ароматических альдегидов. Данный синтетический подход позволил получить серию дизамещенных производных (тия)каликс[4]аренов, содержащих иминофенольные, иминокатехольные, иминопиридинные и иминоимидазольные координирующие хелатные фрагменты (Схема 4), соединенных с платформой алкильными спейсерами разной длины (n=2, 3) с выходами 50-79%.





### Схема 3.

Структура полученных соединений была охарактеризована комплексом физико-химических методов в растворе и в твёрдой фазе, в том числе монокристалльным РСА. В ходе изучения геометрии полученных соединений в кристалле, было установлено, что соединение **15** образует одномерную СН-π связанную цепочку за счёт образования комплексов включения пиридинильной группы в макроциклическую полость соседних молекул каликсарена (Рис. 1), чего не наблюдается в случае иминосалициловых производных **11-11'**. В случае производного тиакаликсарена **13'**, образуется межмолекулярная четырёхцентровая водородная связь между комплементарными катехольными фрагментами, что приводит к формированию протяженных зигзагообразных цепочек, в то время как классический аналог **13** не образует полимерных структур в кристалле (Рис. 1).



**Рисунок 1.** Межмолекулярные взаимодействия каликс[4]аренов **15** и **13** и тиакаликс[4]арена **13'** в кристалле.

Для создания комплексов с контролируемой степенью деформации координационной сферы иона металла, что является особенно важным для настройки магнитных свойств, был разработан синтез тиакаликс[4]арена **22**, содержащего разное количество метиленовых звеньев (два и три) в заместителях нижнего обода (Схема 4). При нагревании соединения **19** с азидом натрия была использована гидролитическая неустойчивость дизамещенных производных

тиакаликс[4]арена в присутствии нуклеофилов и выделен монозамещенный тиакаликс[4]арен **20** (Схема 4). Попытка осуществить следующую стадию синтеза с получением дифталимидного производного (соединения **21**), содержащего спейсеры разной длины, в условиях реакции Вильямсона привела к получению трудно разделяемой смеси продуктов различной степени замещения, поэтому синтез соединения **21** был выполнен в результате нуклеофильного замещения соединения **20** в условиях реакции Мицунобу. Последующие реакции гидрогенолиза соединения **21** и конденсации с салициловым альдегидом привели к получению целевого имина **22**.

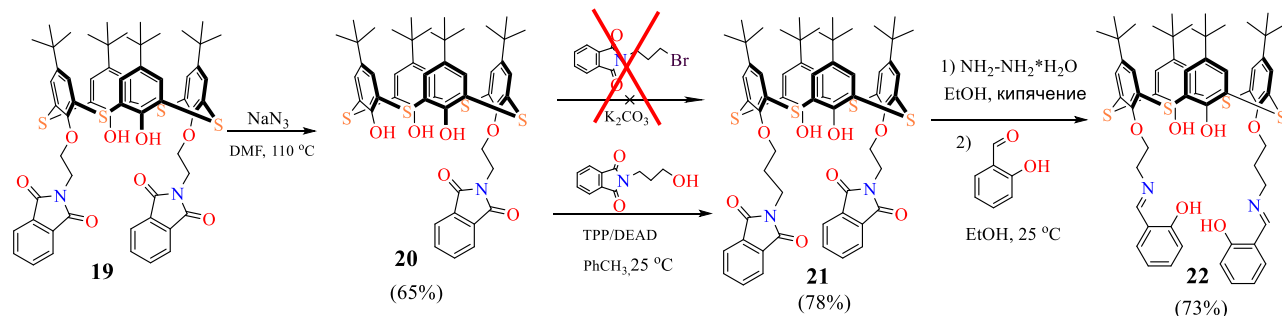


Схема 4.

В результате последовательных превращений, включающих помимо алкилирования нижнего обода в условиях реакции Вильямсона, реакции модификации верхнего обода макроцикла – деалкилирование и азосочетание (Схемы 5 и 6), был получен ряд дикарбоксильных производных каликс[4]арена **26, 27, 30, 34, 35**, в которых были проварьированы как длина и природа линкера в составе заместителя нижнего обода, так и заместители верхнего обода ( $R = -t\text{-Bu, -H, -N=N-Ar-OMe}$ ), способные оказать влияние на упаковку кластеров в кристалле.

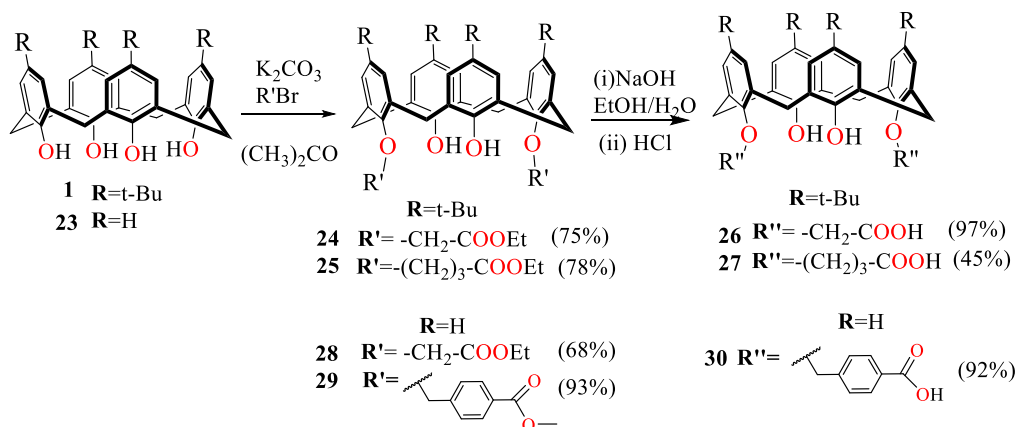
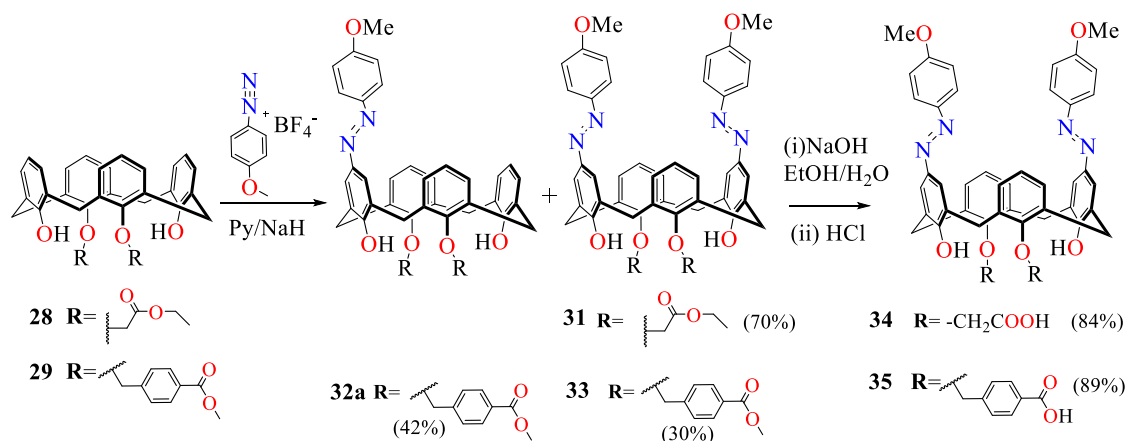


Схема 5.

При проведении модификации верхнего обода азогруппами сложноэфирных производных **28** и **29** было обнаружено влияние природы заместителя. В то время как для соединения **28**, содержащего одно метиленовое звено в алкильном спейсере, продукт азосочетания **31** был выделен с выходом в 70%, при взаимодействии соединения **29** с тетрафторборатом *n*-метоксифенилдиазония наблюдалось влияние объёмного заместителя нижнего обода на протекание реакции: вне зависимости от времени реакции, избытка электрофильного реагента и используемого основания (пиридин, гидрид натрия) были выделены продукты моно- и дизамещения по верхнему ободу **32a** и **32** в смеси (Схема 6) в конфигурации конус. Выделить соединения в виде индивидуальных веществ удалось при использовании колоночной хроматографии, что позволило получить целевые дикислоты **34** и **35** в результате щелочного гидролиза соответствующих сложных эфиров **31** и **33**.

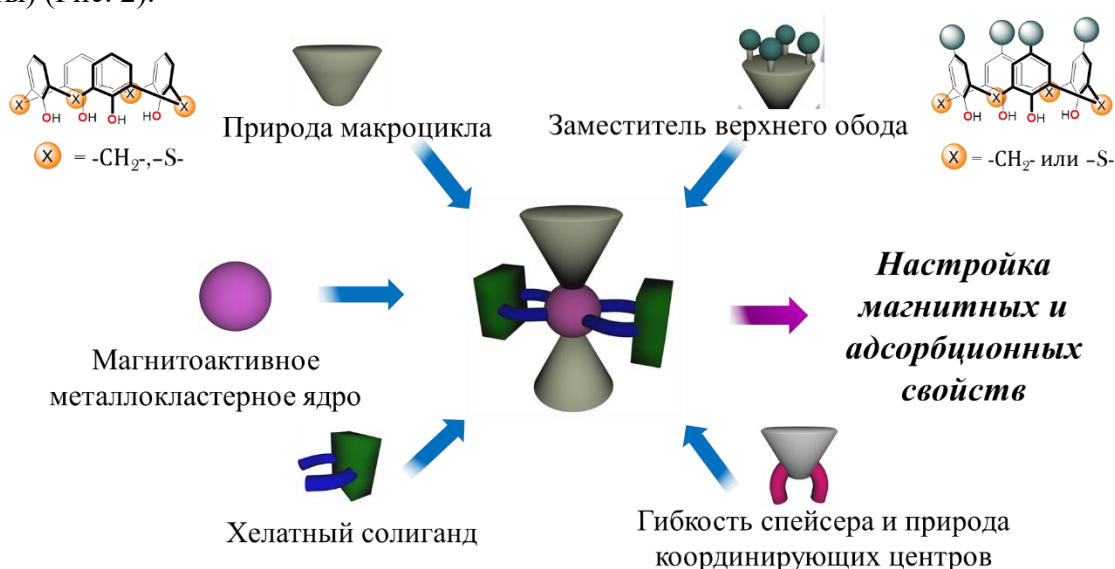


**Схема 6.**

Таким образом, были синтезированы строительные блоки для создания новых супрамолекулярных ансамблей на основе (тия)каликс[4]аренов и их производных в стереоизомерной форме *конус*. Структура полученных макроциклов была установлена как в растворе с помощью методов <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии, MALDI TOF/ESI-масс-спектрометрии, так и в кристалле, используя метод монокристалльного РСА и ИК-спектроскопией.

### Супрамолекулярный синтез металл-органических ансамблей (молекулярных магнетиков и координационных клеток) на основе (тия)каликс[4]аренов в кристалле.

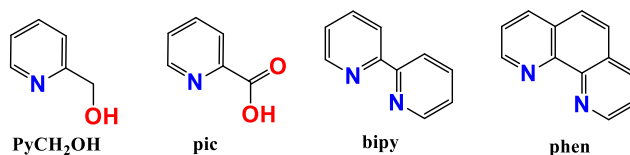
Следующим этапом работы стало создание кристаллических металл-органических кластеров на основе синтезированных производных (тия)каликс[4]аренов, способных проявлять свойства молекулярных магнетиков – соединений, сохраняющих намагниченность в отсутствие внешнего магнитного поля на уровне одной молекулы. Среди подходов к настройке магнитных свойств кластеров в данной работе было предложено использовать модификацию макроциклических лигандов (варьирование размера/длины и природы заместителей верхнего и нижнего обода), введение хелатных солигандов и варьирование природы катионов металлов (*d*-/*f*-элементы) (Рис. 2).



**Рисунок 2.**

Используя полученные в ходе работы макроциклические лиганды, был синтезирован ряд новых супрамолекулярных кластеров марганца (II/III) с различным количеством атомов марганца

в кластерном ядре и геометрией комплекса в кристалле, как в присутствии N,N- и N,O-хелатных солигандов (Рис. 3), так и без них.

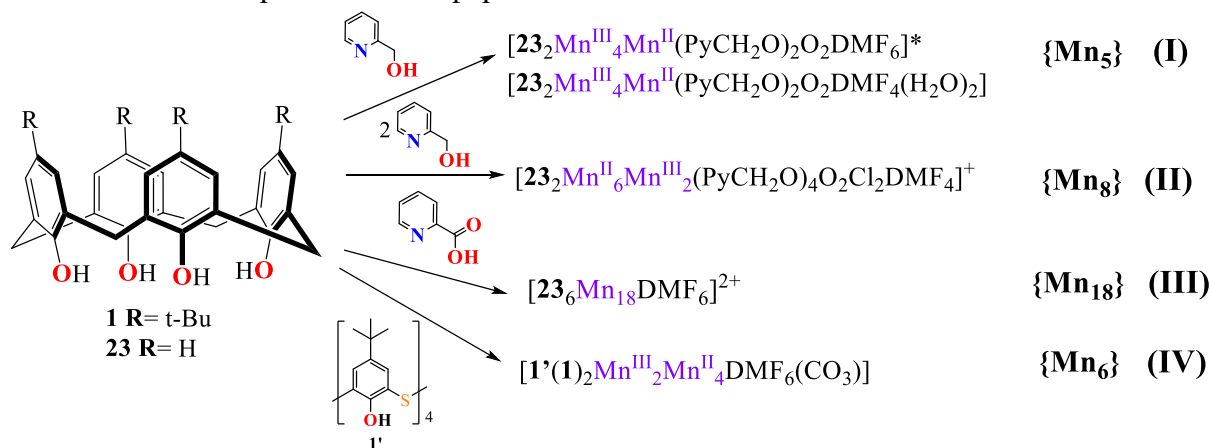


**Рисунок 3.** Используемые низкомолекулярные лиганды для синтеза новых кластеров марганца на основе (тиа)каликс[4]аренов.

Показано, что в случае (2-гидроксиметил)пиридина, варьируя стехиометрию соотношения каликсарен/солиганд, можно оказывать влияние на геометрию кластеров марганца. При использовании стехиометрического соотношения **23**/PyCH<sub>2</sub>OH был получен пентаядерный кластер **I**, в элементарной ячейке которого расположено два комплекса [23<sub>2</sub>Mn<sup>III</sup><sub>4</sub>Mn<sup>II</sup>(PyCH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>DMF<sub>6</sub>]·[23<sub>2</sub>Mn<sup>III</sup><sub>4</sub>Mn<sup>II</sup>(PyCH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>DMF<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], отличающихся типом сольвата. В то время как при соотношении **23**/PyCH<sub>2</sub>OH= 2/1 и вовлечении большего числа анионных молекул солиганда происходит формирование кластера [23<sub>2</sub>Mn<sup>II</sup><sub>6</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>(PyCH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>DMF<sub>4</sub>]**23** (**II**), содержащего 8 атомов марганца (II/III) (Схема 7).

При переходе от (2-гидроксиметил)пиридина к пиколиновой кислоте в кристаллической фазе наблюдалось образование катионного октаэдрического кластера [23<sub>6</sub>Mn<sub>18</sub>DMF<sub>6</sub>]**23** (**III**). При этом сама пиколиновая кислота не участвует в образовании комплекса, однако, предположительно, играет важную роль для его образования в растворе (Схема 7).

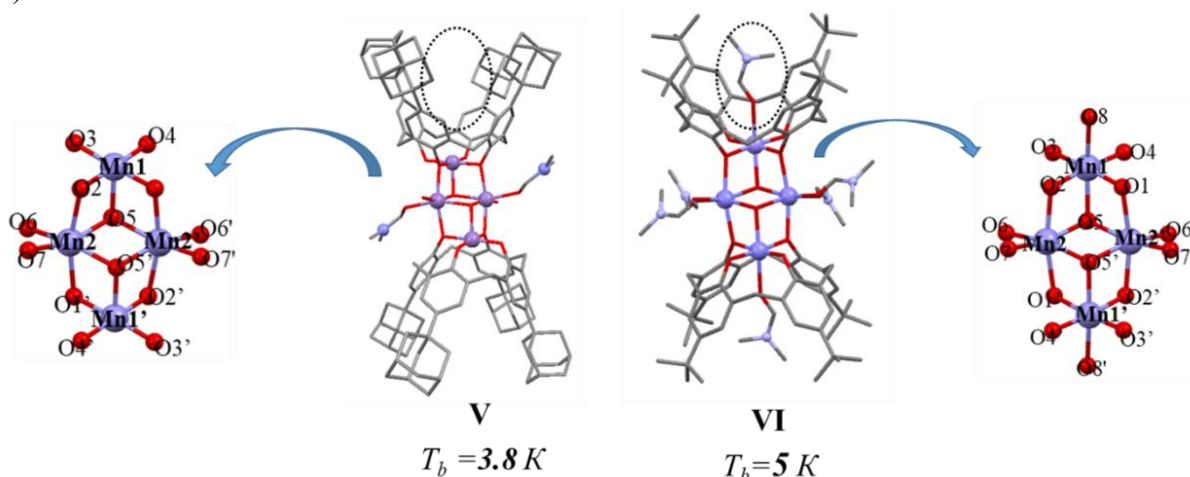
В качестве полианионного солиганда также может выступать молекула и самого макроцикла, например, тиакаликс[4]арена. Продемонстрировано, что совместное использование каликс[4]арена **1** и тиакаликс[4]арена **1'** приводит к формированию гексаядерного кластера марганца [1'(1)<sub>2</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>DMF<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)] (**IV**), включающего оба типа макроциклов (Схема 7), что открывает в дальнейшем пути для настройки данной системы поочередной модификацией верхнего обода каликсареновых платформ.



**Схема 7.**

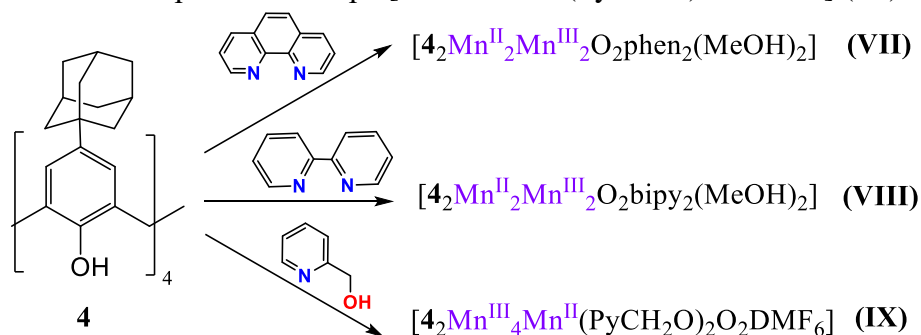
Одним из следующих направлений работы стало изучение влияния заместителя верхнего обода макроцикла на магнитные свойства марганцевых кластеров, а именно его пространственных и электронных эффектов. Было обнаружено, что при введении объемного адамантового заместителя в верхний обод каликс[4]арена (соединение **4**) образуются тетраядерные кластеры [Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>4<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>DMF<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**V**), с иной геометрией по сравнению с аналогом **VI** на основе *трет*-бутилкаликс[4]арена **1**. В результате монокристалльного РСА показано, что, несмотря на то, что атомы Mn1 принимают тетрагонально-пирамидальную координационную сферу O<sub>5</sub>, кластер **V** сохраняет свойства молекулярного магнетика, обладая меньшим значением блокирующей

температуры ( $T_b = 3.8$  K) по сравнению с литературным аналогом  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{DMF}_6]$  (**VI**) ( $T_b = 5$  K), в котором атомы Mn1 находятся в октаэдрическом координационном окружении  $O_6$  (Рис.4).



**Рисунок 4.** Геометрия кластеров **V** и **VI** в кристалле.

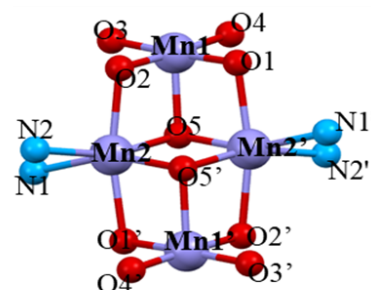
С целью изучения совместного влияния заместителя верхнего обода макроцикла и хелатного солиганда на структуру и магнитные свойства кластеров марганца были получены новые комплексы на основе адамантилкаликс[4]арена **4** в присутствии хелатных солигандов (Схема 8). Изучение структуры комплексов показало, что введение нейтральных молекул 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина, не оказывает влияния на мотив получаемых тетраядерных кластеров  $[\text{42Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{phen})_2(\text{MeOH})_2]$  (**VII**) и  $[\text{42Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{bipy})_2(\text{MeOH})_2]$  (**VIII**), но при этом вносит изменения в значения углов и длин координационных связей (Таблица 1). В отличие от деалкилированного аналога **23**, взаимодействие каликсарена **42** с  $\text{MnCl}_2$  в присутствии 2-(гидроксиметил)пиридина независимо от используемого соотношения реагентов приводит к получению только пентаядерного кластера  $[\text{42Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PyCH}_2\text{O})_2\text{O}_2\text{DMF}_6]$  (**IX**).



**Схема 8.**

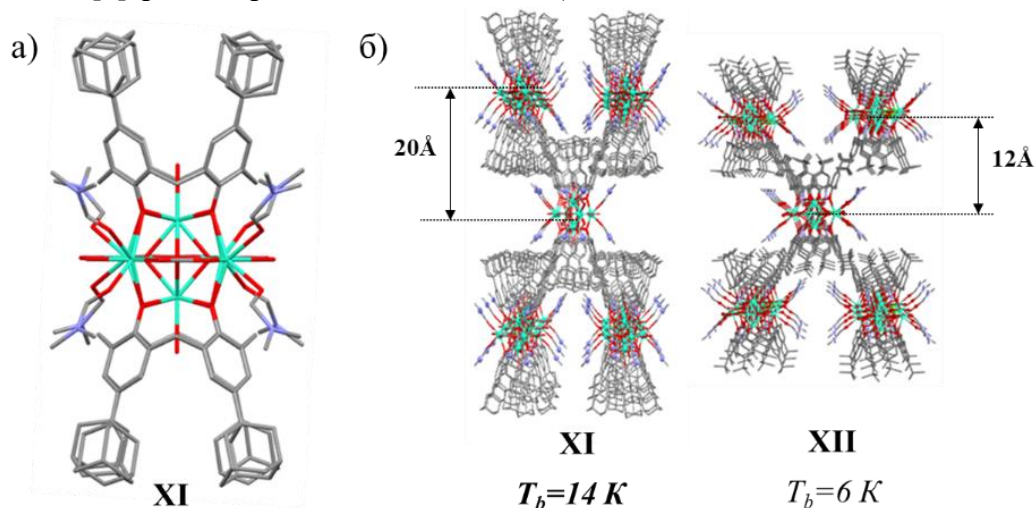
**Таблица 1.** Длины координационных связей и углы в тетраядерных кластерах марганца.

Длины связей, Å	<b>VII</b>	<b>VIII</b>	<b>X</b>
Mn2-N1	2.449(7)	2.272(3)	2.220(7)
Mn2-N2	2.118(7)	2.175(3)	2.243(9)
Mn2-O5	2.193(2)	2.148(2)	2.139(6)
Углы, °	<b>VII</b>	<b>VIII</b>	<b>X</b>
O5-Mn2-N1	81.58	104.43	107.19
O5'-Mn2-N2	120.75	103.22	102.62
N2-Mn2-O1'	94.96	83.95	109.49



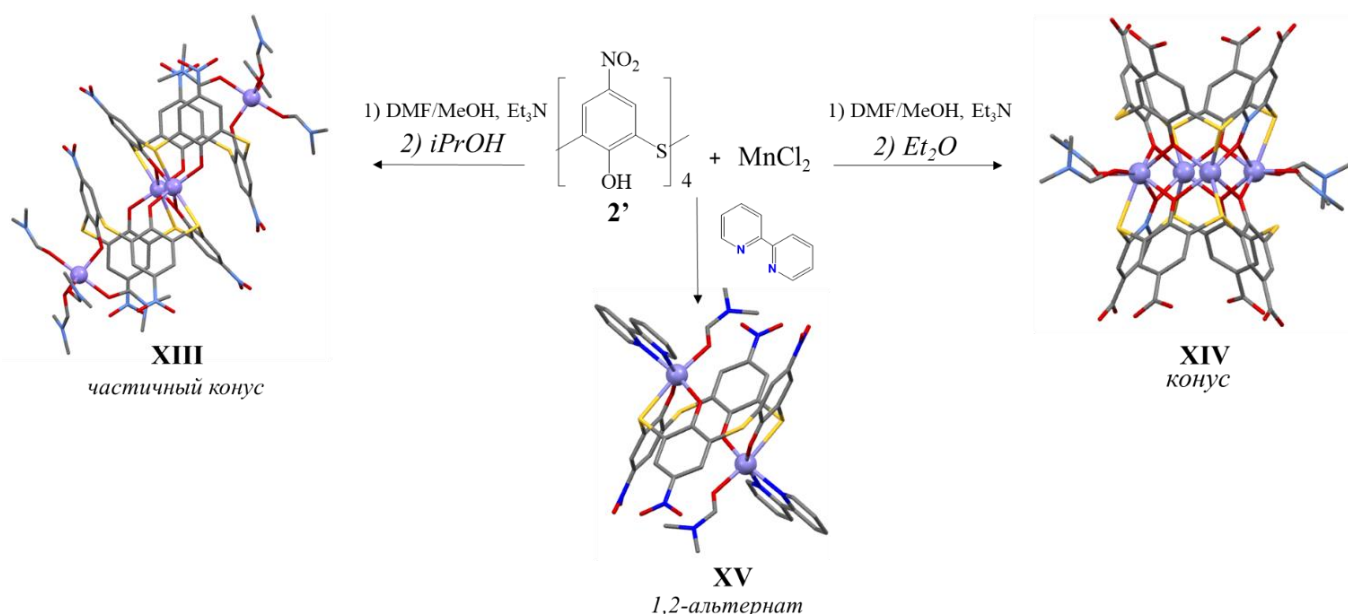
Изучение магнитных свойств кластера **VIII** методом магнитометрии показало, что данное соединение проявляет свойства молекулярного магнетика при температурах ниже 5.8 K в отличие от известного в литературе аналога **X** на основе каликс[4]арена **23**, обладающего антиферромагнитными свойствами. Возможными причинами проявления свойств молекулярного магнетизма может являться как увеличение межкластерного расстояния, усиливающее магнитную изолированность комплексов, так и нахождение атомов MnI в тетрагонально-пирамидальном координационном окружении O<sub>5</sub> (Таблица 1).

Замена катионов марганца (II/III) на катионы диспрозия (III), обладающих более высоким барьером магнитной анизотропии, в реакции комплексообразования с адамантилкаликс[4]ареном **4** привела к получению гексаядерного кластера [Dy<sub>6</sub>4<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>(HCOO)<sub>4</sub>DMF<sub>8</sub>] (**XI**), изоструктурного по отношению к аналогу на основе *трет*-бутилкаликс[4]арена **1** (**XII**). Однако исследование магнитных свойств показало, что значение блокирующей температуры полученного молекулярного магнетика (T<sub>b</sub> = 14 K) превышает значение таковой для **XII** (T<sub>b</sub> = 6 K), что, предположительно, связано с увеличением расстояний между кластерами на основе адамантилкаликс[4]арена в кристалле с 12 до 20 Å (Рис. 5).



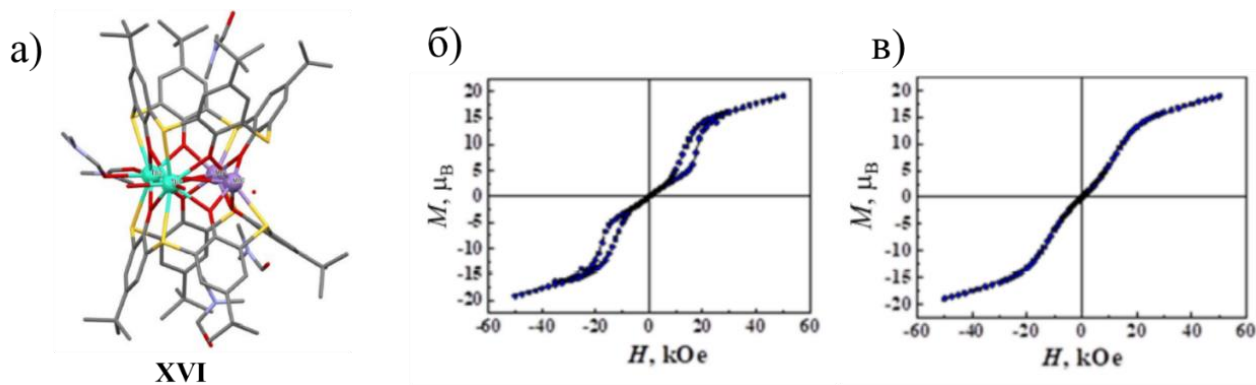
**Рисунок 5.** а) Геометрия [Dy<sub>6</sub>4<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>(HCOO)<sub>4</sub>DMF<sub>8</sub>] (**XI**) в кристалле, б) сравнение межкластерных расстояний в кристалле **XI** в сравнении с литературным аналогом **XII**.

Помимо пространственного влияния заместителя верхнего обода, было также изучено, каким образом на структуру кластеров марганца оказывает влияние введение электроноакцепторной нитрогруппы. В зависимости от условий реакции, а именно соотношения реагентов 2':Mn:NEt<sub>3</sub>, осадителя и присутствия хелатного 2,2'-бипиридина было получено три комплекса марганца [Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>(2')<sub>2</sub>DMF<sub>8</sub>] (**XIII**), [Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>(2')<sub>2</sub>DMF<sub>4</sub>] (**XIV**) и [Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>(2')DMF<sub>2</sub>] (**XV**) (Схема. 9). Отличительной особенностью поведения триакаликс[4]арена **2'** при координации с катионами марганца (II) является появление различных стереоизомерных форм лиганда в комплексах: конус (**XIV**), частичный конус (**XIII**) и 1,2-альтернат (**XV**), что обусловлено ослаблением водородных связей между гидроксильными группами нижнего обода за счёт электроноакцепторного влияния нитрогруппы в *пара*-положении, и, как следствие, возможностью аннулярного вращения фенольных фрагментов макроцикла (Схема. 9).



### Схема 9.

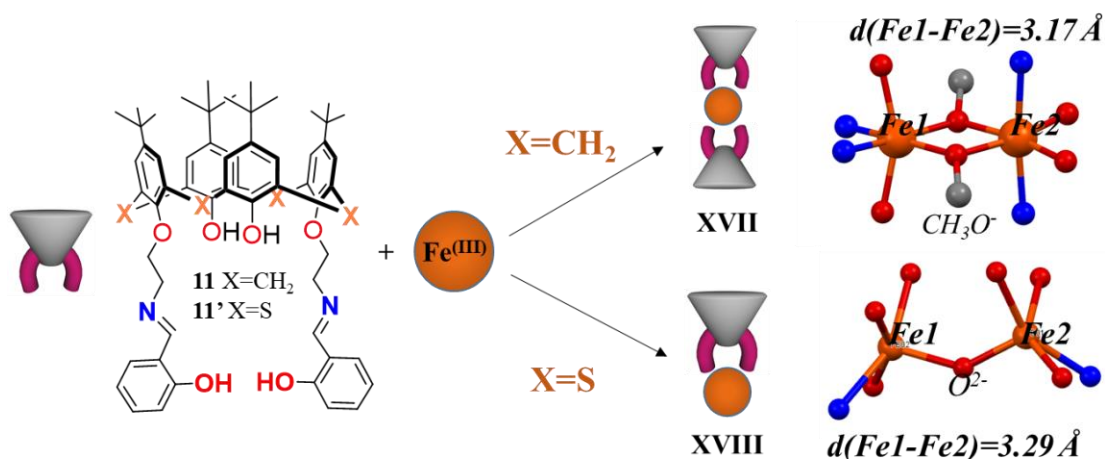
Варьирование природы кластерного ядра путём частичной замены атомов марганца на атомы лантаноидов с созданием гетерометаллических систем также способно приводить к созданию новых молекулярных магнетиков. Взаимодействием *трет*-бутилтиакаликс[4]арена **1'** с катионами марганца (II) и тербия (III), был получен тетраядерный гетерометаллический кластер  $[\mathbf{1}'_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Tb}^{\text{III}}_2\text{DMF}_2]$  (**XVI**), включающий в структуру по два катиона *d*- и *f*-металлов (Рис. 6а). Изучение магнитных свойств полученного комплекса показало, что он обладает антиферромагнитными свойствами, однако в области низких температур (2-3 К) способен претерпевать метамагнитный переход в ферромагнитное состояние в отличие от известного в литературе тетраядерного марганцевого аналога (Рис. 6б-в).



**Рисунок 6.** а) Структура комплекса **XVI** в кристалле и зависимости магнитного момента **XVI** от напряженности внешнего поля при 3 К (б) и 5 К (в).

Принципиально другим подходом к получению новых функциональных кластеров является построение супрамолекулярных комплексов на основе (тиа)каликс[4]аренов в конформации *конус*, содержащих координационные центры, расположенные в терминальных положениях заместителей нижнего обода. Его преимуществами являются возможность создания пространственно предорганизованного полидентантного координирующего центра за счёт введения различных по природе донорных атомов в структуру молекулы со спейсерами различной длины и/или гибкости. Поэтому следующим этапом работы стало исследование комплексообразования полученных дизамещенных иминных и карбоксильных производных (тиа)каликс[4]аренов с целью получения новых супрамолекулярных ансамблей в кристаллической фазе.

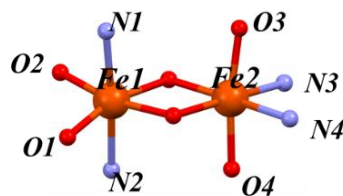
Так как иминные полидентантные системы находят применение в дизайне магнитоактивных комплексов, в работе было исследовано взаимодействие синтезированных иминных производных (тиа)каликс[4]аренов **11-18**, **11'-13'**, **22** с катионами железа (III) и подобраны условия для выращивания кристаллов иминофенольных производных. В результате была получена серия биядерных комплексов железа (III), в которых в зависимости от природы макроцикла, наблюдалось образование различных супрамолекулярных мотивов (Рис. 7). В случае каликс[4]арена **11** биядерное ядро комплекса  $[\text{Fe}_2\mathbf{11}_2(\text{MeO})_2]$  (**XVII**) (соотношение М/Л=1/1) расположено между двумя молекулами макроцикла, выступающими в качестве тетрадентантного лиганда с двумя иминофенольными группами, участвующими в координации с катионами железа (III); в то время как при замене каликс[4]арена **11** на тиакаликс[4]арен **11'** образуется внутримолекулярный комплекс  $[\text{Fe}_2\mathbf{11}'\text{O}]$  (**XVIII**) со стехиометрическим соотношением М/Л=2/1, в котором помимо иминофенольных фрагментов участие во взаимодействии с ионами металла принимают также атомы кислорода фенольных групп макроциклической платформы. Увеличение длины спейсера до трёх метиленовых групп привело к сохранению мотива комплекса с соотношением М/Л=1/1 и уменьшению искажения октаэдрической координационной сферы ионов железа (Таблица 2), входящих в состав биядерного кластера  $[\text{Fe}_2\mathbf{12}_2(\text{MeO})_2]$  (**XIX**). Таким образом, продемонстрировано, что, изменяя длину углеводородного спейсера, можно воздействовать на степень искажения координационной сферы атомов железа (III), а следовательно, потенциально влиять на их магнитные свойства.



**Рисунок 7.** Влияние природы макроцикла на мотив кластеров железа (III).

**Таблица 2.** Изменение геометрии железа (III) в комплексах **XVII** и **XIX**.

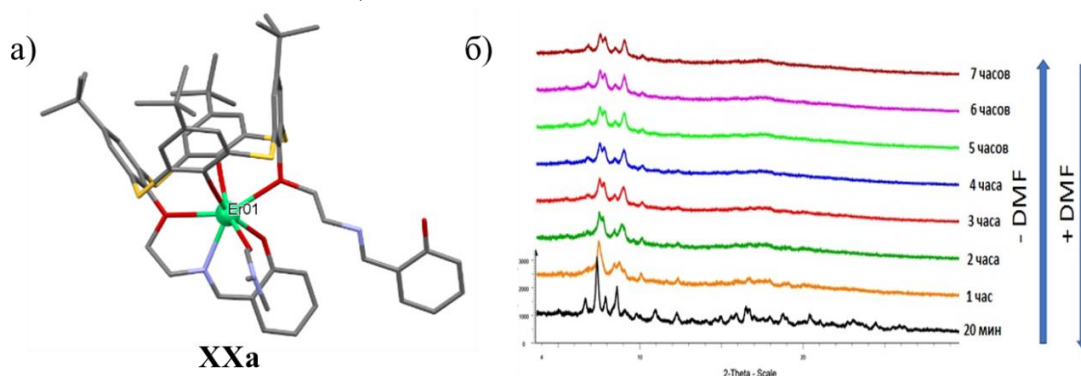
Угол	$[\text{Fe}_2\mathbf{11}_2(\text{OMe})_2]$ ( <b>XVII</b> )	$[\text{Fe}_2\mathbf{12}_2(\text{OMe})_2]$ ( <b>XIX</b> )
N1Fe1N2	173.3	176.03
O3Fe2O4	161	171.83
N3Fe2N4	99.7	92.11



При использовании катионов лантаноидов была получена серия изоструктурных моноядерных комплексов тиакаликс[4]арена **11'**:  $[\mathbf{11}'\text{Ln}(\text{DMF})]$  (**XXa**: Ln= Er, **XXb**: Ln= Dy, **XXc**: Ln= Eu, **XXd**: Ln= Lu), в которых координационная сфера катиона лантанида обладает геометрией одношапочной тригональной призмы с редко встречающимся окружением O<sub>6</sub>N (Рис. 8а). Анализ магнитных свойств показал, что эрбиевый комплекс **XXa** является молекулярным магнетиком при температурах ниже 3.6 К. Кроме этого, на примере комплекса  $[\mathbf{11}'\text{Dy}(\text{DMF})]$  (**XXb**) с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции было продемонстрировано, что полученные

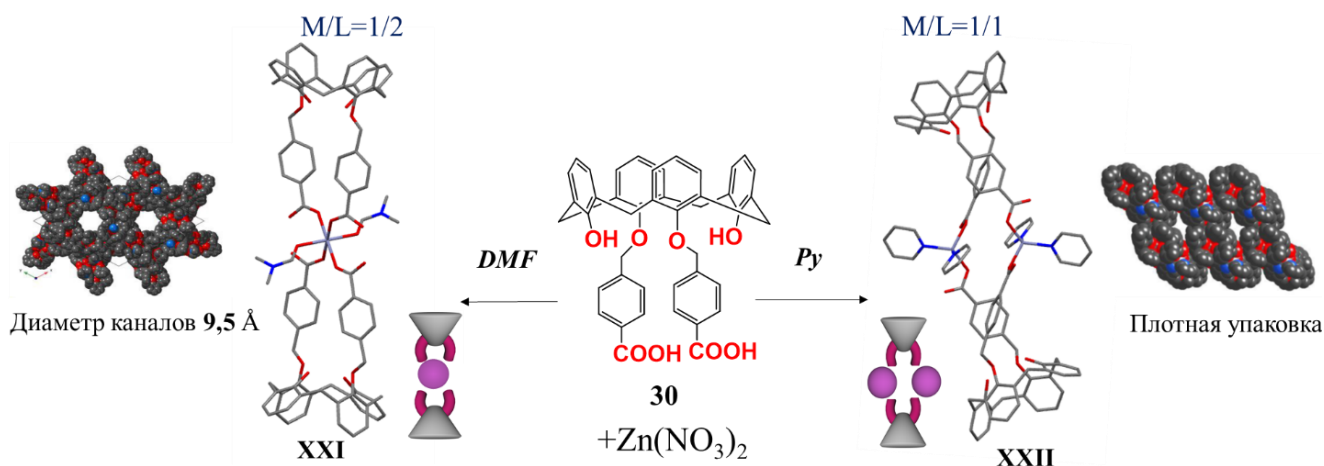


комплексы способны претерпевать обратимый твердофазный переход, связанный с сорбцией/десорбцией сольватных молекул ДМФА, что открывает возможности для получения сенсоров на основе данных систем (Рис. 8б).



**Рисунок 8.** а) Геометрия комплексов **XXa,b** (Ln= Er, Dy) в кристалле, б) порошковые дифрактограммы комплекса **XXb** во времени, полученные при сушке на воздухе и повторном насыщении молекулами ДМФА.

На мотив супрамолекулярных комплексов может также оказывать влияние природа растворителей, выполняющих роль N- или O-донорных солигандов. Так при проведении реакции дикарбоксильного производного **30** с катионами цинка в зависимости от используемого растворителя – ДМФА или пиридина - было выделено два типа комплексов  $[30_2Zn(DMF)_2]$  (**XXI**) и  $[30_2Zn_2(Py)_4]$  (**XXII**), отличающихся стехиометрическим соотношением металл/лиганд = 1/2 и 1/1, соответственно, и координационной геометрией катионов цинка (октаэдрическая и тетраэдрическая) (Рис. 9). Как следствие, это приводит к изменению геометрии СН-π взаимодействий комплексов в кристалле: в случае моноядерного комплекса **XXI** наблюдается трехмерная пористая структура, содержащая каналы диаметром в  $\sim 9.5 \text{ \AA}$ , в то время как биядерный комплекс **XXII** плотно упакован за счёт образования одномерных супрамолекулярных структур.

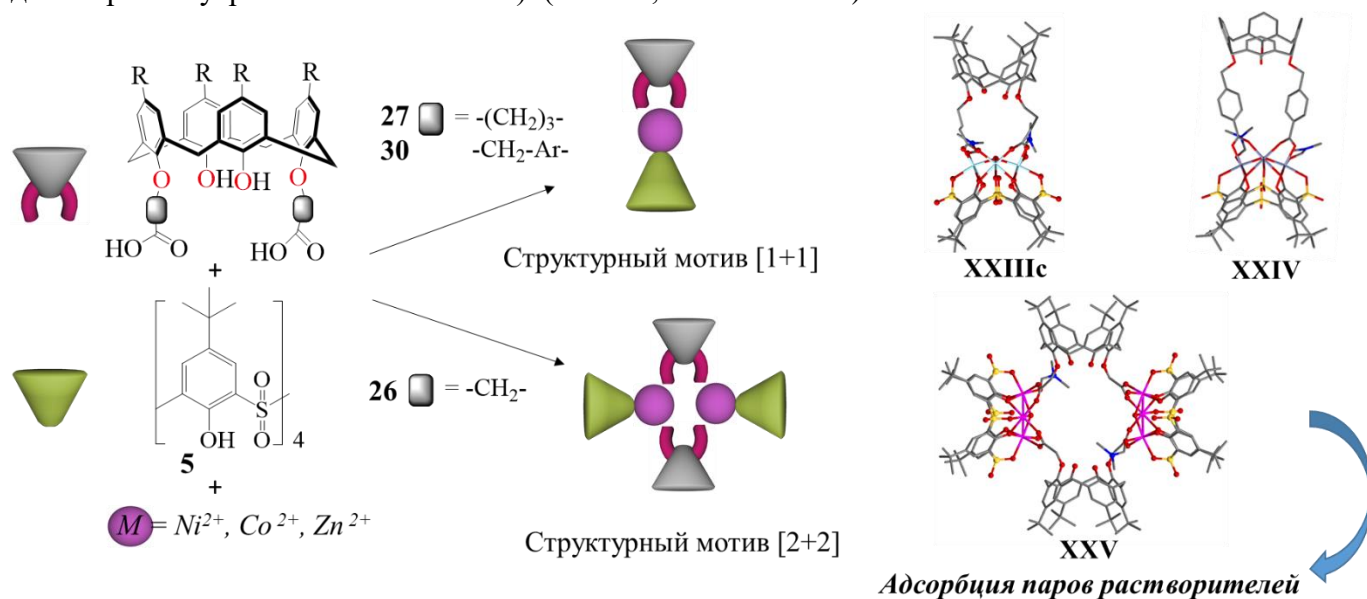


**Рисунок 9.** Геометрия комплексов **XXI** и **XXII** и фрагменты образуемых ими упаковок в кристалле.

Одним из используемых в настоящей работе подходов к созданию пористых контейнеров, также называемых супрамолекулярными координационными клетками, является сочетание полученных *in situ* d-кластеров на основе сульфонилкаликс[4]арена **5**, обладающего высокой кластерообразующей способностью благодаря близкорасположенным O-донорным атомам, со вспомогательными карбоксилатными линкерами.

Супрамолекулярный синтез с использованием сульфонилкаликс[4]арена **5**, карбоксильных производных каликс[4]арена **27** или **30** и катионов d-элементов в сольвотермальных условиях

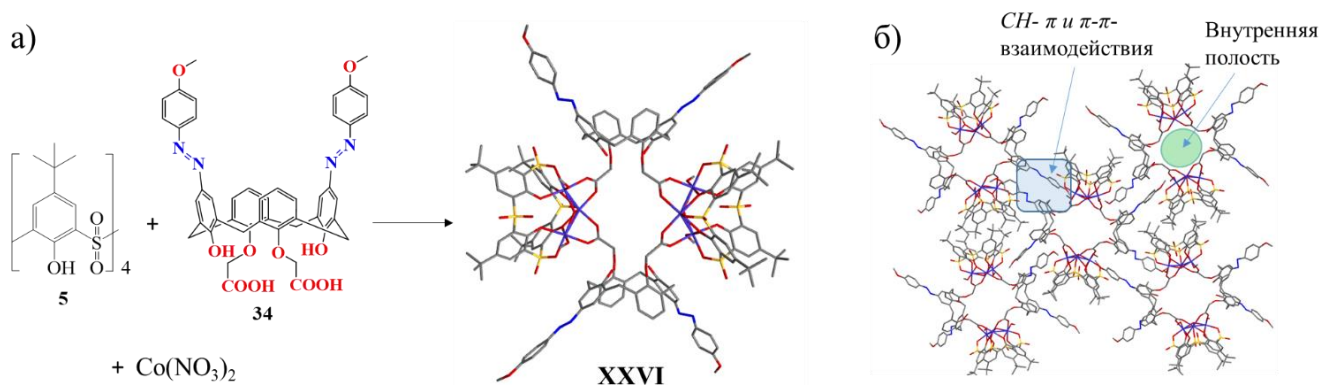
привел к серии трёхъядерных кластеров  $[5M_327(DMF)_2H_2O]$  (**XXIIIa**:  $M=Co^{2+}$ , **XXIIIb**:  $M=Ni^{2+}$ , **XXIIIc**:  $M=Zn^{2+}$ ) и  $[5Zn_330(DMF)_2H_2O]$  (**XXIV**), в которых кластерные атомы металла связаны, с одной стороны, молекулой сульфонилкаликс[4]арена, а с другой - дикарбоксильным производным **27** или **30**. При этом независимо от жёсткости спейсера (три метиленовых звена в спейсере или -CH<sub>2</sub>-Ar-спейсер), во всех случаях наблюдалось образование одного и того же супрамолекулярного мотива [1+1] (Рис. 10, верхняя часть). В то же время уменьшение длины спейсера до одной метиленовой группы привело к образованию супрамолекулярных комплексов  $[5_2M_626_2DMF_2(MeOH)_2]$  (**XXV**). В отличие от предыдущего случая структура данных комплексов включает два трёхъядерных кластера сульфонилкаликс[4]арена, соединенных двумя дианионами макроциклической кислоты (структурный мотив [2+2]), и, как следствие, обладает большим диаметром внутренней полости ~9 Å). (Рис. 10, нижняя часть).



**Рисунок 10.** Влияние длины углеводородного спейсера дикарбоксильных производных на структурный мотив кластеров.

Вычисленный свободный объём полученных кристаллических клеток **XXV** согласно программе *PLATON* составил 25.5%, в связи с чем для данного типа кластеров гравиметрическим методом были изучены адсорбционные свойства по отношению к парам растворителей (вода, метанол, этанол, ацетон). Было обнаружено особое сродство данных клеток к молекулам этанола (17 молекул на элементарную ячейку), что вероятно, связано с наличием сравнительно большего углеводородного радикала и, как следствие, большей поляризуемостью молекулы. В аналогичных условиях вода, ацетон и метанол лишь частично адсорбируются в порах кристалла.

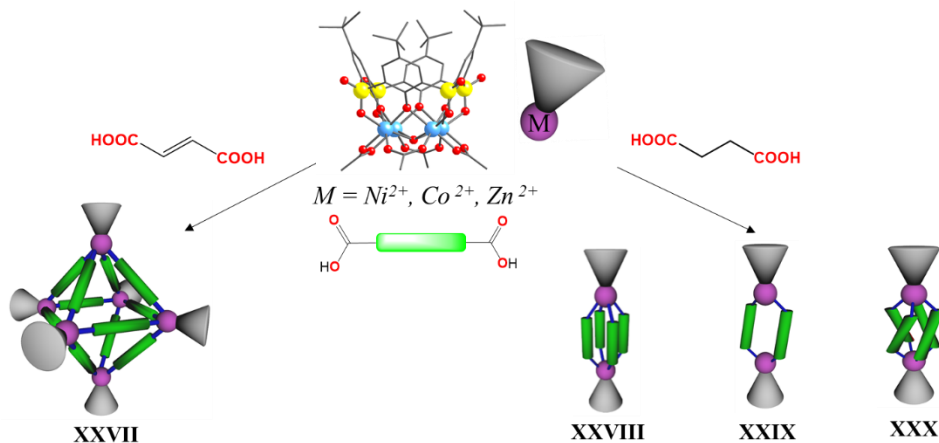
С целью оценки влияния природы и размера заместителя верхнего обода макроцикла на способность образовывать пористый материал были проведены эксперименты по получению супрамолекулярных комплексов, используя в качестве строительного блока каликс[4]арен **34**, содержащий *n*-(4-метоксифенил)дiazенильные группы на верхнем обода и синтезирован комплекс  $[5_2Co_634_2DMF_2(MeOH)_2]$  (**XXVI**) (Рис. 11) с образованием супрамолекулярного мотива [2+2] и схожим с **XXV** (Рис. 10) размером внутренней полости в ~9 Å, однако, вследствие возникновения  $\pi$ - $\pi$ - и CН- $\pi$ -взаимодействий между азоарильными фрагментами верхнего обода каликсарена **34** наблюдается образование более плотной кристаллической упаковки комплексов.



**Рисунок 11.** а) Получение комплекса **XXVI** и б) взаимодействие кластеров в кристалле.

Сочетание полученных *in situ* *d*-кластеров на основе сульфонилкаликс[4]арена **5** с вспомогательными карбоксилатными линкерами фумаровой и янтарной кислот привело к получению серии новых кристаллических супрамолекулярных клеток.

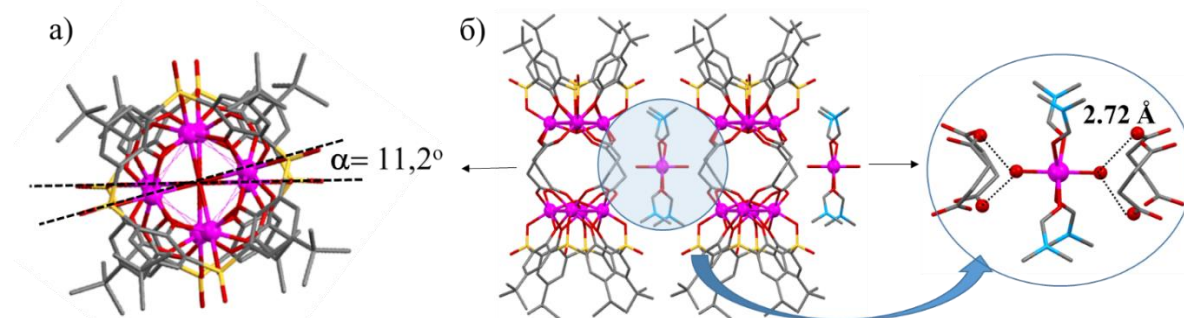
Использование фумаровой (**fum**) кислоты, обладающей жестким плоским строением, приводит к получению изоструктурных октаэдрических координационных клеток  $[5_6M_{24}(\text{fum})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]$  (**XXVII**) (с диаметром внутренней полости  $\sim 13$  Å), в то время как в реакции с янтарной (**suc**) кислотой, отличающейся высокой конформационной подвижностью, были получены димерные координационные структуры (Рис. 12). Установлено, что в случае использования сольвотермальных условий синтеза и катионов кобальта (II) образуется симметричная структура  $[5_2\text{Co}_8(\text{suc})_4]$  (**XXVIII**), в которой два тетраядерных кластера сульфонилкаликс[4]арена **5** связаны между собой восемью карбоксилатными группами четырех фрагментов янтарной кислоты. При замене ионов кобальта (II) на ионы цинка (II) комплексообразование привело к получению димерного супрамолекулярного комплекса  $[5_2\text{Zn}_6(\text{suc})_2(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**XXIX**), состоящего из двух трехъядерных кластеров цинка (II) сульфонилкаликс[4]арена и двух фрагментов янтарной кислоты.



**Рисунок 12.** Схематичное изображение образования октаэдрических и димерных супрамолекулярных комплексов (клеток) на основе сульфонилкаликс[4]арена **5** в зависимости от используемого дикарбоксилатного линкера.

Более того, благодаря высокой конформационной подвижности янтарной кислоты в случае димерных супрамолекулярных комплексов возможно возникновение спиральной хиральности за счёт поворота каликсареновых кластеров относительно друг друга вокруг центральной оси (Рис. 12 и 13а). В данной работе было продемонстрировано образование хиральных димерных комплексов  $[5_2M_6(\text{suc})_4][M(\text{DMF})_4(\text{OH})_2]$  (**XXXa,b**) ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) в кристалле (пространственная группа  $P4_22_12$ ) за счёт водородного связывания между димерными комплексами и

генерированными *in situ* сокристаллизованными частицами сольватированного гидроксида металла, ведущего к образованию 1D цепочек (Рис. 13б).



**Рисунок 13.** а) Угол, наблюдаемый между тетрадерными кластерами в структуре хирального комплекса  $[5_2Co_6(\text{suc})_4][Co(\text{DMF})_4(\text{OH})_2]$  (**XXXa**) в кристалле, б) формирование водородно-связанного супрамолекулярного полимера.

Таким образом, структура полученного супрамолекулярного одномерного хирального полимера представляет собой пример получения хирального кристалла из ахиральных компонентов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики синтеза и получено 18 новых соединений, в том числе целевые дизамещённые по нижнему ободу карбоксильные и дииминные производные (тия)каликс[4]аренов в конфигурации *конус*. Структура соединений подтверждена комплексом физико-химических методов, включая монокристалльный РСА. Установлено, что кристаллическая упаковка ряда иминов обусловлена наличием водородного связывания или СН-π взаимодействий, приводящих к образованию линейных цепочек.

2. Впервые разработан метод и осуществлен синтез нового несимметрично замещённого по нижнему ободу тиакаликс[4]арена в конфигурации *конус*, содержащего иминофенольные координирующие центры, соединённые с макроциклической платформой различными алкиленовыми спейсерами.

3. Разработаны методики синтеза и получено 32 новых гомо- и гетероядерных комплекса *d*-металлов (Co(II), Mn(II/III), Fe(III), Ni(II) Zn(II)) и *f*-металлов (Dy(III), Tb(III), Er(III)) на основе *n*-H/*n*-*трет*-бутил/*n*-адамантил/*n*-нитро/*n*-(4-метоксифенил)дiazенил-(тия)каликс[4]аренов с гидроксильными, карбоксильными и иминными координирующими центрами на нижнем ободе как в присутствии хелатных солигандов, так и без них. Методом РСА установлены их супрамолекулярные мотивы. Для ряда комплексов продемонстрированы их практически полезные свойства: молекулярный магнетизм, адсорбция.

4. Установлено влияние различных структурных параметров (тия)каликс[4]аренов на супрамолекулярный мотив и свойства металл-органических ансамблей в кристаллической фазе, а именно:

- замена *трет*-бутильных групп верхнего обода макроцикла на более объёмные *n*-адамантильные сохраняет структурный мотив Mn- и Dy-кластеров, вызывая деформацию/изменения в координационной сфере атомов металла, а также увеличение межкластерных расстояний, что приводит к увеличению блокирующей температуры молекулярных магнетиков;

- введение акцепторных нитрогрупп в верхний обод тиакаликс[4]арена, приводящее к большей конформационной подвижности макроцикла, впервые позволило получить три различных по структурному мотиву кластера марганца (II), в которых макроцикл находится в конфигурации *конус*, *частичный конус* или *1,2-альтернат*.

- наличие ароматических *n*-(4-метоксифенил)дiazенильных заместителей на верхнем ободе дикарбоксильных каликс[4]аренов приводит к уменьшению расстояния между

супрамолекулярными координационными клетками за счёт межмолекулярных СН-π взаимодействий заместителей.

- гибкость (длина спейсера) и наличие мостиковых атомов серы дикарбоксильных и дииминных производных (тиа)каликс[4]аренов позволяет переключать супрамолекулярный мотив комплексов Fe(III) и Zn(II) с мономерного на димерный, а также влиять на искажение координационной сферы катионов металлов и расстояния между ними.

5. Получены полиядерные каликсареновые комплексы с различным содержанием ионов марганца (II/III) в кластерном ядре за счет изменения природы и соотношения используемых хелатных солигандов: 2-(гидроксиметил)пиридина и тиакаликс[4]арена.

6. Замена двух атомов марганца (II) на ионы тербия (III) в антиферромагнитном тетраядерном комплексе марганца (II) на основе тиакаликс[4]арена приводит к гетероядерному аналогу, обладающему ферромагнитными свойствами при температуре 2-3 К.

7. Установлено, что структурный мотив супрамолекулярных клеток на основе *d*-кластеров (Co(II), Ni(II) Zn(II)) сульфонилкаликс[4]арена можно регулировать:

- использованием дикарбоксикаликс[4]аренов с различным числом метиленовых групп в спейсерах с образованием полиядерных клеток различной пористости, способных выступать в качестве адсорбентов молекул растворителей (вода, ацетон, этанол, метанол).

- введением солигандов различной конформационной жёсткости/гибкости - янтарной или фумаровой кислот - с образованием димерных или октаэдрических клеток. Кроме того, конформационная подвижность янтарной кислоты позволяет получать хиральные кристаллические структуры за счёт доноров водородной связи, которыми являются образованные *in situ* сольватированные гидроксиды кобальта (II) или никеля (II).

#### Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. Aldoshin, S.M. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Mn<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub> Tetranuclear Complex with *p*-tert-Butylthiacalix[4]arene / S.M. Aldoshin, I.S. Antipin, **M.V. Kniazeva**, D.V. Korchagin, R.B. Morgunov, A.S. Ovsyannikov, A.V. Pali, N.A. Sanina, G.V. Shilov, S.E. Solovieva // *Israel Journal of Chemistry*. -2020. –V. 60. – P. 600-606.

2. **Kniazeva, M.V** Formation of unsymmetrical trinuclear metallamacrocycles based on two different cone calix[4]arene macrocyclic rings / **M.V. Kniazeva**, A.S. Ovsyannikov, D.R. Islamov, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, S. Ferlay // *Crystals*. -2020. –V. 10. – 364.

3. **Kniazeva, M.V.** Nuclearity control in calix[4]arene based zinc (II) coordination complexes / **M.V. Kniazeva**, A.S. Ovsyannikov, D.R. Islamov, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, P.V. Dorovatovskii, S.E. Solovieva, I. S. Antipin, S. Ferlay// *CrystEngComm*. - 2020. – 22. - 7693–7703.

4. **Kniazeva, M.V.** Impact of flexible succinate connectors on the formation of tetrasulfonylcalix[4]arene based Nano-sized polynuclear cages: structural diversity and induced chirality study / M.V. Kniazeva, A.S. Ovsyannikov, A.I. Samigullina, D.R. Islamov, A.T. Gubaidullin, P.V. Dorovatovskii, V.A. Lazarenko, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, S. Ferlay // *CrystEngComm*. – 2022. – V. 24. - P. 628–638.

5. **Kniazeva, M.V.** Porous nickel and cobalt hexanuclear ring-like clusters built from two different kind of calixarene ligands - new molecular traps for small volatile molecules / **M.V. Kniazeva**, A.S. Ovsyannikov, B. Nowicka, N. Kyritsakas, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, D.R. Islamov, P.V. Dorovatovskii, E.V. Popova, S.R. Kleshnina, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, S. Ferlay // *CrystEngComm*. – 2022. – V. 24. – P. 330-340.

6. **Князева, М.В.** Синтез и структура новых дизамещённых карбоксильных производных каликс[4]аренов с метиленовым и бензильным спейсером, содержащих (4-метоксифенил)дiazенильные группы на верхнем ободе. / **М.В. Князева**, А.С. Овсянников, Д.Р. Исламов, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин // *Бутлеровские сообщения*. -2022. - -Т.70. - №5.- С.22-29.

7. **Князева М.В.**, Синтез и структура новых оснований Шиффа саленового типа на основе дизамещенных иминных производных тиакаликс[4]аренов./ **М.В. Князева**, А.С. Овсянников, Ю.В. Стрельникова, А.Т. Губайдуллин, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин // *Бутлеровские сообщения*. - **2022**. - Т.70. - №5. - С.14-21.
8. **Knyazeva, M.V.** Synthesis of new calix[4]arene supported manganese clusters for single molecule magnets design / **M.V. Knyazeva**, A.S. Ovsyannikov, I.A. Mikhaylova, S.E. Solovieva, P.V. Dorovatovskii, Y.V. Zubavichus, V.N. Khrustalev, I.S. Antipin // 1st Russian-Chinese Workshop on Organic and Supramolecular Chemistry (Kazan, Russia, August 27-29). – 2018. – P. 90.
9. **Knyazeva, M.V.** Design of new thiacalix[4]arene based supramolecular coordination cages / **M.V. Knyazeva**, A.S. Ovsyannikov, I.A. Mikhaylova, S.E. Solovieva, P.V. Dorovatovskii, Y.V. Zubavichus, V.N. Khrustalev, I.S. Antipin // 1st Russian-Chinese Workshop on Organic and Supramolecular Chemistry (Kazan, Russia, August 27-29). – 2018. – P. 89.
10. **Князева, М.В.** Синтез и кристаллическая структура новой координационной клетки и 1D координационного полимера на основе взаимодействия тиакаликс[4]арена с катионами цинка (II) и кобальта (II) / **М.В. Князева**, А.С. Овсянников, И.А. Михайлова, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин // VIII Молодежная конференция ИОХ РАН: сборник тезисов докладов: 22-23 мая 2019 г., Москва. – 2019. – с. 117.
11. **Knyazeva, M.V.** Design of new calix[4]arene supported manganese cluster complexes / **M.V. Knyazeva**, A.S. Ovsyannikov, I.A. Mikhaylova, S.E. Solovieva, P.V. Dorovatovskii, Y.V. Zubavichus, V. Lazarenko, I.S. Antipin // Book of abstracts: Marcovnikov Congress on Organic Chemistry (21-28 June 2019, Moscow-Kazan, Russia). – 2019. – P. 111.
12. **Knyazeva, M.V.** Synthesis, structure and coordination ability of salen-type schiff bases based on calix[4]arene molecular platform / **M.V. Knyazeva**, A.S. Ovsyannikov, I.A. Mikhaylova, S.E. Solovieva, P.V. Dorovatovskii, V. Lazarenko, I.S. Antipin // Book of abstracts: Marcovnikov Congress on Organic Chemistry (21-28 June 2019, Moscow-Kazan, Russia). – 2019. – P. 112.
13. **Knyazeva, M.V.** Design of new coordination cages supported on thiacalix[4]arene / **M.V. Knyazeva**, A.S. Ovsyannikov, I.A. Mikhaylova, S.E. Solovieva, P.V. Dorovatovskii, Y.V. Zubavichus, V. Lazarenko, I.S. Antipin // Book of abstracts: Marcovnikov Congress on Organic Chemistry (21-28 June 2019, Moscow-Kazan, Russia). – 2019. – P. 183.
14. **Knyazeva, M.V.** Synthesis and structure of new hexa and octa nuclear manganese clusters based on calix[4]arene / **M.V. Knyazeva**, A.S. Ovsyannikov, I.A. Mikhaylova, S.E. Solovieva, P.V. Dorovatovskii, Y.V. Zubavichus, V. Lazarenko, I.S. Antipin // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 6: Abstracts. – 9-13 September 2019 Saint Petersburg, Russia – 2019. – P. 292.
15. **Knyazeva, M.V.** Synthesis, structure and coordination ability of salen-type Schiff bases based on calix[4]arene molecular platform / **M.V. Knyazeva**, A.S. Ovsyannikov, I.A. Mikhaylova, S.E. Solovieva, P.V. Dorovatovskii, V. Lazarenko, I.S. Antipin // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 6: Abstracts. – 9-13 September 2019 Saint Petersburg, Russia – 2019. – P. 293.
16. **Knyazeva, M.V.** New coordination compounds based on (thia)calix[4]arenes bearing the salen-type coordinating sites / **M.V. Knyazeva**, A.S. Ovsyannikov, A.I. Samigullina, A.T. Gubaydullin, S.E. Solovieva, I.S. Antipin // Школа-конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы». – 7-10 октября 2019 г., Казань. – 2019. – с. 51.
17. **Knyazeva, M.V.** Design of new manganese based clusters supported on calix[4]arene / **M.V. Knyazeva**, A.S. Ovsyannikov, P.V. Dorovatovskii, S.J. Dalgarno, S.E. Solovieva, I.S. Antipin // Школа-

конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы». – 7-10 октября 2019 г., Казань. – 2019. – с. 95.

18. **Kniazeva, M.V.** Design of new crystal supramolecular cages supported on mixed thiacalix[4]arene-calix[4]arene building blocks/ **M.V. Kniazeva**, A.S. Ovsyannikov, D.R. Islamov, A.I. Samigullina, A.T. Gubaydullin, S.E. Solovieva, I.S. Antipin // Школа-конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы». – 7-10 октября 2019 г., Казань. – 2019. – с. 96.

19. **Князева, М.В.** Синтез и свойства кластеров d- и f-элементов на основе каликс[4]аренов с адамантильным заместителем в кристаллической фазе/ **М.В. Князева**, А.С. Овсянников, Д.Р. Исламов, А.И. Самигуллина, А.Т. Губайдуллин, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин // II Школа-конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы». – 19-21 октября 2020 г., Казань. – 2020. – с. 82.

20. **Князева, М.В.** Изучение структуры и свойств новых лантанидных моноядерных комплексов на основе основания Шиффа на платформе тиакаликс[4]арена/ **М.В. Князева**, А.С. Овсянников, А.И. Самигуллина, А.Т. Губайдуллин, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин // II Школа-конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы». – 19-21 октября 2020 г., Казань. – 2020. – с. 81.

21. **Князева, М.В.** Синтез и структура в кристаллической фазе новых лантанидных моноядерных комплексов на основе тиакаликс[4]арена с саленовым заместителем/ **М.В. Князева**, А.С. Овсянников, А.И. Самигуллина, А.Т. Губайдуллин, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин // II Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (Казань, 2020): тезисы докладов. – 11-13 ноября 2020 г., Казань. – 2020. – с. 120.

22. **Князева, М.В.** Дизайн марганцевых кластеров на основе каликс[4]аренов с контролируемыми магнитными свойствами в кристаллической фазе/ **М.В. Князева**, А.С. Овсянников, Д.Р. Исламов, А.И. Самигуллина, А.Т. Губайдуллин, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин // II Научная конференция «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (Казань, 2020): тезисы докладов. – 11-13 ноября 2020 г., Казань. – 2020. – с. 29.

23. **Knyazeva, M.V.** Design of new supramolecular coordination cages based on tetrasulfonylcalix[4]arenes in the crystalline phase/ **M.V. Knyazeva**, A.S. Ovsyannikov, E.V. Popova, S.R. Kleshnina, D.R. Islamov, P.V. Dorovatovskii, A.T. Gubaydullin, S.E. Solovieva, I.S. Antipin // // Сборник материалов конференции Химия и химические технологии в XXI веке. Том 2 – стр. 412.

24. **Kniazeva M.V.** . Design of manganese clusters based on (thia)calix[4]arenes with controlled magnetic properties in the crystalline phase/ **M.V. Knyazeva**, A.S. Ovsyannikov, L.M. Khanova, D.R. Islamov, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, R.G. Batulin, M.A. Cherosov, S.E. Solovieva, I.S. Antipin / Design of manganese clusters based on (thia)calix[4]arenes with controlled magnetic properties in the crystalline phase // Mendeleev 2021. XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. Book of Abstracts. – P. 246

25. **Kniazeva, M.V.** Design, structure and magnetic properties of manganese clusters based on (thia)calix[4]arenes in the crystalline phase / **M.V. Knyazeva**, A.S. Ovsyannikov, L.M. Khanova, D.R. Islamov, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, R.G. Batulin, S.M. Aldoshin, S.E. Solovieva, I.S. Antipin // III Школа-конференция для молодых ученых «Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы». – P. 51.