

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

На правах рукописи

Князева Мария Валерьевна

Синтез и применение (тия)каликс[4]аренов, их карбоксильных и иминных производных в конструировании металл-органических структур с магнитными и сорбционными свойствами

Специальность 1.4.3. Органическая химия

диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Кандидат химических наук,

Овсянников А.С.

Казань-2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Супрамолекулярная химия.....	12
1.2 (Тиа)каликс[4]арены. Основные определения.....	13
1.3 Способы модификации (тиа)каликс[4]ареновой платформы.....	15
1.3.1 Модификация верхнего обода.....	16
1.3.2 Модификация нижнего обода.....	18
1.3.3 Модификация мостиковых групп.....	20
1.4 Координационная химия (тиа)каликс[4]аренов: дискретные кластеры и протяженные координационные полимеры.....	22
1.4.1 Полиядерные кластеры марганца SMM (Single-Molecule Magnet - Молекулярные магнетики)	23
1.4.1.1 Мп-кластеры на основе каликс[4]арена, их модификация при помощи хелатных солигандов и магнитные свойства.....	24
1.4.1.2 Модификация марганцевых кластеров на основе каликс[4]аренов при помощи солигандов, обладающих зарядом.....	26
1.4.1.3 Модификация марганцевых кластеров путём замены кластерообразующего макроцикла.....	28
1.4.2 Ln-кластеры на основе (тиа)каликс[4]аренов.....	30
1.4.2.1 Влияние типа каликсареновой платформы на мотив и свойства кластеров.....	31
1.4.2.2. Моноядерные Ln-комплексы на основе (тиа)каликс[4]аренов.....	34
1.4.3 Гетерометаллические 3d/4f-кластеры на основе (тиа)каликс[4]аренов....	35
1.4.4 Супрамолекулярные координационные клетки.....	39
1.4.4.1 Супрамолекулярные клетки на основе тиакаликс[4]аренов.....	40
1.4.4.2 Влияние структуры макроциклического лиганда и условий синтеза на супрамолекулярный мотив клеток.....	41
1.4.4.3 Применение супрамолекулярных клеток на основе сульфонилкаликс[4]арена.....	43
1.4.5 Комплексы на основе модифицированных (тиа)каликс[4]аренов.....	48
Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	52
2.1 Синтез функционализированных (тиа)каликс[4]аренов в конформации конус.....	53
2.1.1 Синтез замещенных по верхнему ободу (тиа)каликс[4]аренов.....	53
2.1.2 Синтез карбоксильных производных каликс[4]аренов.....	56
2.1.3 Синтез карбоксильных производных каликс[4]аренов, содержащих азозаместители на верхнем ободе.....	60
2.1.4 Синтез иминных дизамещенных производных (тиа)каликс[4]аренов....	66
2.1.5 Синтез несимметричного дииминопроизводного (тиа)каликс[4]арена....	73

2.2 Кристаллическая структура соединений.....	80
2.3 Синтез кластеров на основе незамещённых по нижнему ободу (тия)каликс[4]аренов с парамагнитными катионами металлов.....	86
2.3.1. Влияние природы хелатных солигандов на структурный мотив марганцевых кластеров на основе классических каликс[4]аренов.....	86
2.3.2. Влияние объёма заместителя верхнего обода на структурный мотив марганцевых кластеров на основе <i>n</i> -адамантилкаликс[4]арена.....	94
2.3.3. Влияние акцепторного заместителя верхнего обода на структурный мотив марганцевых кластеров на основе <i>n</i> -нитротиакаликс[4]арена.....	105
2.3.4. Введение <i>f</i> -катионов в структуру марганцевых кластеров на основе <i>n</i> -трет-бутилтиакаликс[4]арена.....	110
2.4 Синтез супрамолекулярных клеток на основе сульфонилкаликс[4]арена.....	112
2.4.1. Влияние жёсткости/гибкости спейсера дикарбоксилатного линкера на мотив координационных клеток на основе кластеров <i>n</i> -трет-бутилсульфонилкаликс[4]арена.....	113
2.4.2. Влияние строения макроциклических дикарбоксильных линкеров на структурный мотив координационных клеток на основе кластеров <i>n</i> -трет-бутилсульфонилкаликс[4]арена.....	120
2.5. Супрамолекулярные комплексы на основе дикарбоксильных производных каликс[4]арена и катионов цинка.....	126
2.6. Новые <i>d/f</i> -комплексы на основе иминных производных (тия)каликс[4]аренов.....	129
2.6.1 Кристаллическая структура новых комплексов железа (III) на основе дизамещённых (тия)каликс[4]аренов с иминофенольными фрагментами.....	130
2.6.2 Кристаллическая структура новых лантаноидных комплексов на основе дизамещённых (тия)каликс[4]аренов с иминофенольными фрагментами....	134
2.6.3 Твёрдофазовый переход эрбиевого комплекса на основе дизамещённого (тия)каликс[4]арена с иминофенольными фрагментами.....	135
2.7 Магнитные свойства полученных <i>d/f</i> -супрамолекулярных комплексов на основе (тия)каликс[4]аренов.....	136
2.8 Изучение адсорбционных свойств супрамолекулярных клеток.....	144
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	148
3.1 Синтез органических лигандов.....	149
3.2 Выращивание монокристаллов синтезированных соединений.....	160
3.3 Синтез и кристаллическая структура <i>d</i> - и <i>f</i> -комплексов на основе (тия)каликс[4]аренов.....	162
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	175
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	177
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	178

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 (тия)каликс[4]аренов является исключительно удобной для использования в качестве универсальных строительных блоков – потенциальных лигандов, благодаря возможности неограниченной функционализации, пространственной предорганизации в четырёх возможных стереоизомерных формах, отсутствию токсичности, термической стабильности. В конфигурации *конус* каликс[4]арены являются привлекательными лигандами для получения новых дискретных кластеров при взаимодействии с *d*- и *f*-катионами, обладающих практически значимыми 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 K), поэтому поиск новых структур с улучшенными характеристиками (барьером магнитной анизотропии и блокирующей температуры) 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 (тия)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 прочее, 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 (тия)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 дизамещённых по нижнему ободу иминных и карбоксильных производных (тия)каликс[4]аренов в стереоизомерной форме *конус* с различной длиной/природой углеводородного спейсера (алкильный, бензильный) 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 (^1H и ^{13}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 (тия)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*-NO₂), 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 (тия)каликс[4]аренов в конфигурации *конус*, содержащих карбоксильные группы на нижнем и азо-фрагменты на верхнем ободе для получения новых супрамолекулярных клеток, а также серии дизамещенных иминных производных (тия)каликс[4]аренов.

- Предложен метод получения несимметрично замещенного дииминного производного тиакаликс[4]арена с различной длиной алкильного 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 (тия)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 ободе 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 мооядерные комплексы, эрбиевый среди которых проявляет свойства молекулярного магнетика ($T_b=3.8$ 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 тетрасульфонилкаликс[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, иминопиридильные, 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, что позволило получить 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 обode.
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*-NO₂), природы и количества используемого солиганда (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, 2-(гидроксиметил)пиридин, тиакаликс[4]арен).
4. 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.

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 тетрасульфониликакс[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 выращиванию кристаллов комплексных соединений, в обсуждении и систематизации результатов работы, в написании статей и представлении результатов данной работы на конференциях.

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность научному руководителю Александру Сергеевичу Овсянникову за руководство и помощь в постановке задач и обсуждении результатов исследования, С.Е. Соловьевой и И.С. Антипину за помощь в обсуждении результатов исследования, А.Т. Губайдуллину, Д.Р. Исламову, А.И. Самигуллиной за помощь при проведении и расшифровке данных рентгеноструктурного анализа, Батулину Р.Г. за помощь при исследовании магнитных свойств комплексных соединений, Е.В. Поповой и С.Р. Клешниной за помощь в синтетической работе. Также автор выражает признательность всему

научному коллективу лаборатории химии каликсаренов за консультации и всестороннюю поддержку.

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 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ » 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 946221K), а 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.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Супрамолекулярная (координационная) химия

Область исследований и сам термин «супрамолекулярная химия» появились в 80-90-х годах прошлого столетия и неотрывно связаны с работами таких выдающихся учёных, как Жан-Мари Лен, Чарлз Джон Педерсен и Дональд Джеймс Крам. Эта стремительно развивающаяся область науки объединяет химию множества взаимодействий за пределами ковалентно связанных молекул, к которым относятся координационные, электростатические взаимодействия, водородное связывание, $\pi - \pi$ – и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, и включает в себя химию как олигомерных частиц (супермолекул), так и химию полимолекулярных ансамблей – как правило, более сложных систем, образующихся в результате спонтанной ассоциации неопределенного числа частиц в фазу с обозначенной ассоциацией (мембраны, везикулы и клатраты) [1-3].

В настоящее время для изученных супрамолекулярных ансамблей установлен ряд закономерностей в надмолекулярных взаимодействиях, в основах которых лежат принципы самоорганизации и молекулярного распознавания. Однако ученые по всему миру изучают взаимодействия в новых системах, внося при этом вклад не только в фундаментальные знания, но и в практические разработки новых материалов. Накопленные знания человечество успешно применяет для решения практических задач в различных сферах науки – супрамолекулярные системы находят широкое применение в сорбции и селективном катализе, для разработки лекарственных препаратов нового поколения (адресная доставка лекарств). Таким образом, всё чаще супрамолекулярные системы конструируются и изучаются с целью выполнения ею контролируемой работы [4-6].

Так как из всех видов невалентных взаимодействий координационное является самым сильным (100-200 кДж/моль), логично, что для разработки новых материалов на основе супрамолекулярных систем используется именно этот вид взаимодействий, реализующийся между вакантными орбиталями катионов металлов и донорными электронами органического лиганда. Получаемые координационные соединения могут обладать различной топологией и строением – от дискретных соединений до протяженных координационных полимеров и сеток, и иметь широкий

спектр применений благодаря специфическим каталитическим, электропроводящим, люминесцентным, магнитным, адсорбционным и прочим свойствам [7-11].

В частности, актуальным является поиск новых магнитных материалов с улучшенными характеристиками, в том числе молекулярных магнетиков, большинство из которых образовано в результате координационного взаимодействия органических лигандов с парамагнитными катионами d и f -элементов [12]. В связи с применением сорбционных материалов для защиты окружающей среды не теряет актуальности и получение новых пористых адсорбентов, которые благодаря способности к настраиванию диаметра и геометрии внутренней полости для связывания с определённым субстратом, являются перспективными для изучения в областях разделения и хранения веществ, а также катализа [13].

Так как соединения, используемые в приведённых сферах науки и технологий зачастую образованы при помощи нековалентных взаимодействий и относятся к супрамолекулярным системам, одной из фундаментальных проблем современной химии является создание супрамолекулярных ансамблей с заданной пространственной архитектурой, а также установление взаимосвязи «структура-свойство». Задачей органической химии при этом является дизайн органических лигандов, способных к комплексообразованию с катионами металлов, приводящих к получению супрамолекулярных координационных структур с определёнными полезными свойствами. В качестве предорганизованных лигандов могут быть использованы макроциклические соединения, например, каликс[4]арены, позволяющие, варьируя различные структурные характеристики, проследить влияние электронных и стерических эффектов на мотив супрамолекулярных структур, а также присущих им физических свойств.

1.2 (Тиа)каликс[4]арены. Основные определения

Каликс[n]арены (с греческого «каликс» - чаша) являются макроциклическими соединениями, представляющие собой продукты олигомеризации трет-бутил-фенола с формальдегидом (или серой в случае тиакаликсаренов), где число n

обозначает число ароматических колец, входящих в состав молекулы (рис. 1). Так как называть с использованием номенклатуры ИЮПАК данные соединения зачастую неудобно, общепринятой является номенклатура Гютше, согласно которой атомы углерода нумеруются по «кругу».

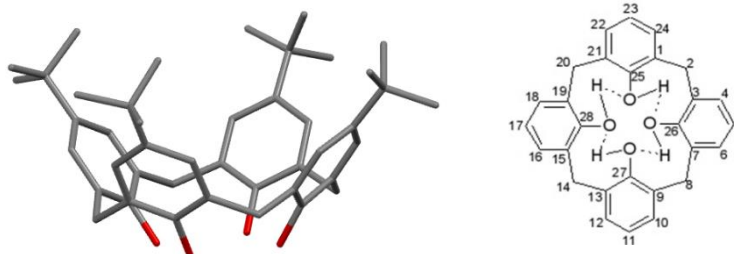


Рисунок 1. Структура пара-*трет*-бутил-каликс[4]арена и нумерация атомов, используемая для тривиальной номенклатуры.

Одними из первых, с кем связывают синтез данного класса макроциклических соединений – Цинке и Цинглер, которые исследовали катализируемую щелочью конденсацию формальдегида с фенолом, замещенным *трет*-бутильной группой, во избежание образования разветвленных полимеров. В дальнейшем синтез усовершенствовали и получили олигомеры с высокими выходами в исследовательской группе Гютше, благодаря работам которой сейчас известно, что факторами, влияющими на размер макроцикла, являются как кинетический, так и термодинамический контроль и темплатный эффект, оказываемым катионом металла используемого основания (Табл. 1) [14]. Позднее было обнаружено, что аналогичные по структуре соединения можно также получать при помощи реакции *трет*-бутилфенола с элементарной серой, получаемый при этом макроцикл получил название с приставкой «тия» [15].

Таблица 1. Условия синтеза (тия)каликс[n]аренов.

Реагенты	Основание	Растворитель	Температура	Продукт
CH ₂ O	NaOH	Дифениловый эфир	259 °C	n=4
	KOH RbOH	Ксилол	139 °C	n=6
	NaOH	Ксилол	139 °C	n=8
S ₈	NaOH	MeOH(CH ₂ CH ₂ O) ₄ Me	230 °C	n=4

В связи с такими особенностями, как образование комплексов включения, способностью существования в различных конформационных формах (*конус*, *1,2-альтернат*, *1,3-альтернат*, *частичный конус*) (рис. 2), а также способностью к

комплексообразованию с катионами металлов, данный класс соединений находит применение для решения практических задач. Способность использования данного типа макроциклов в качестве сенсоров, основы для функциональных супрамолекулярных систем (мицелл, пленок), в сочетании с низкой токсичностью и высокой температурой плавления и разложения привлекло внимание исследователей, и вероятно, поэтому в настоящее время каликс[*n*]арены являются одними из активно изучаемых классов макроциклических соединений [16].

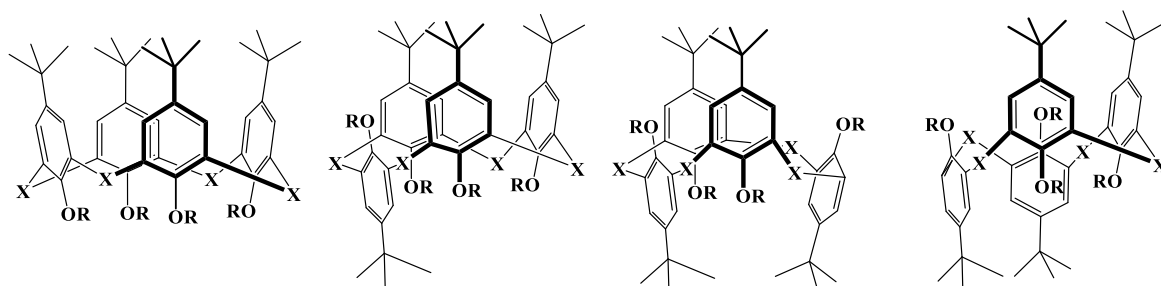
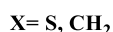


Рисунок 2. Четыре возможные стереоизомерные формы (тия)каликс[4]ареновой платформы.

Хотя супрамолекулярная координационная химия известна для широкого класса каликс[*n*]аренов с различным размером макроциклического кольца (*n*=3-8), в качестве объектов исследования в рамках данной работы были выбраны (тия)каликс[4]арены, а именно, *трет*-бутил-каликс[4]арен (C[4]A), *трет*-бутил-тиакаликс[4]арен (ТС[4]A), также *трет*-бутил-тетрасульфонилкаликс[4]арен (SO₂C[4]A) и их производные, так как было показано, что благодаря пространственным и электронным факторам именно они являются наиболее подходящими лигандами для молекулярной самосборки функциональных кластерных комплексов, поэтому в дальнейшем обзор будет посвящен рассмотрению их особенностей комплексообразования с катионами металлов.

1.3 Способы модификации (тия)каликс[4]ареновой платформы

Для использования C[4]A и ТС[4]A в качестве строительных блоков металлокластеров, а также для нахождения закономерностей «структура-свойство» необходимо владеть основными способами функционализации, широко представленными в литературе [17]. Для описания основных методов

функционализации в составе данного типа макроциклов выделяют верхний обод, средний кольцевой обод, мостиковые группы и нижний обод (рис. 3).

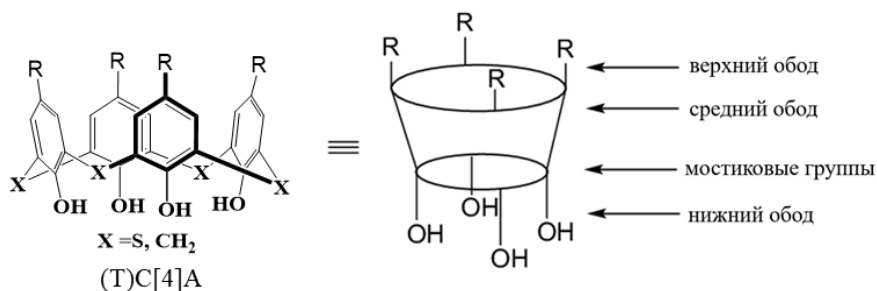


Рисунок 3. Схематическое изображение основных реакционных центров макроциклической платформы.

1.3.1 Модификация верхнего обода

Модификация верхнего обода (тия)каликс[4]аренов в основном осуществляется путем реакций электрофильного замещения, которые могут быть проведены путём *ипсо*-замещения *п-трет*-бутил(тия)каликс[4]арена, а также используя деалкилированный аналог *п-Н*-тия(каликс[4]арен. Удаление *трет*-бутильной группы с верхнего обода легко осуществляется с использованием реакции деалкилирования под действием хлорида алюминия в присутствии избытка фенола [18]. Легко осуществимое удаление *трет*-бутильной группы делает тетрагидрокси(тия)каликс[4]арены привлекательными предшественниками для введения разных заместителей в *пара*-положение относительно гидроксильной группы: классическими способами модификации верхнего обода являются реакции нитрования [19, 20], сульфирования [21, 22], формилирования [23, 24], галогенирования [25, 26], азосочетания [27, 28], алкилирования по Фриделю-Крафтсу [25] (Схема 1).

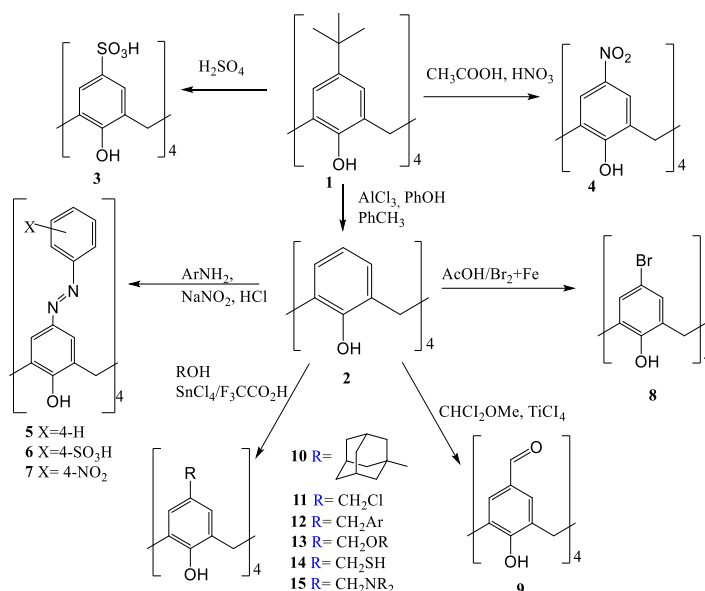


Схема 1.

В целом как для классического каликс[4]арена, так и для тиакаликс[4]арена характерны схожие реакции модификации верхнего обода (Схема 2), однако при проведении синтеза необходимо учитывать некоторые различия в их реакционной способности в реакциях электрофильного замещения, а также в возможности окисления атомов серы (для тиакаликс[4]аренов). Поэтому, например, в случае тиакаликс[4]арена не проводят реакцию *ипсо*-нитрования [19, 29] в виду возможного окисления тиоэфирных фрагментов, а для получения макроциклов с различными заместителями верхнего обода за небольшим исключением используют не реакции Фриделя-Крафтса, а конденсацию *пара*-замещенных фенолов с серой [15].

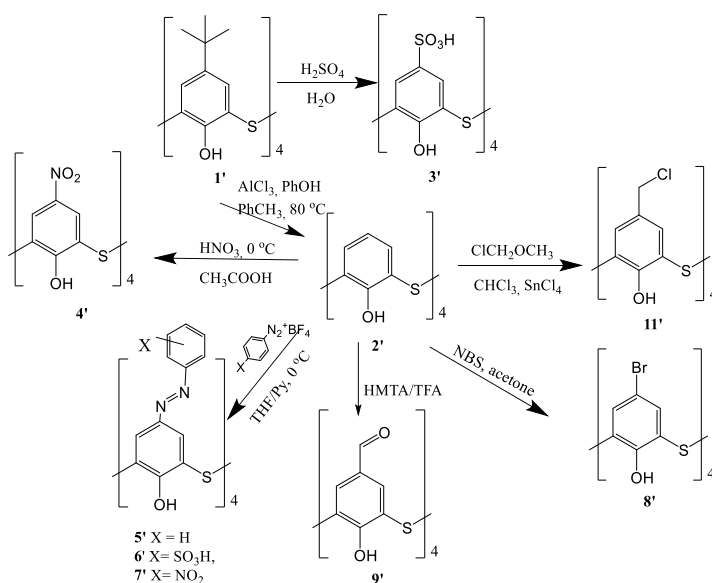


Схема 2.

1.3.2 Модификация нижнего обода

Модификация нижнего обода позволяет ввести большое число самых разнообразных координирующих атомов и групп, а в случаях полного замещения зафиксировать и выделить макроциклический продукт в определенной стереоизомерной форме.

В большинстве случаев модификация нижнего обода C[4]A и TC[4]A проводится в условиях реакции нуклеофильного замещения. Основными направлениями модификации нижнего обода являются алкилирование с галогеналканами по реакции Вильямсона и реакциями Мицунобу с алифатическими спиртами по [30, 31], а также реакции ацилирования [32] (Схема 3).

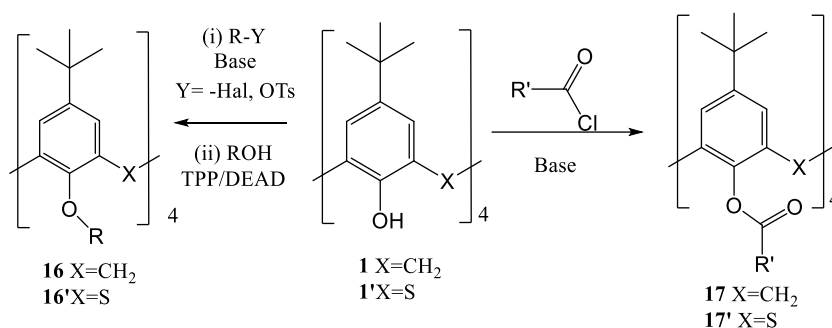


Схема 3.

При этом в случае классического C[4]A ввести селективно один, два или три алкильных фрагмента – вполне выполнимая задача, подобрав нужное по силе основание и стехиометрическое соотношение реагентов, в то же время для синтеза монозамещенных каликс[4]аренов целесообразно использовать реакцию алкилированных производных с триметилсилил йодидом (Схема 4) [33, 34]. Для TC[4]A получение частично замещенных производных не является тривиальной задачей и использование реакции Вильямсона приводит к смеси продуктов различной степени замещения в связи с близкими величинами pK_a константами гидроксильных групп [35]. Для получения дистально дизамещенных по нижнему ободу TC[4]A хорошо зарекомендовала себя реакция Мицунобу, представляющая по сути, то же нуклеофильное замещение, но с использованием трифенилфосфина (TPP) и диазодикарбоксилата (DEAD), в ходе реакции между которыми образуются более стерически затрудненные интермедиаты [36]. Благодаря легкости получения 1,3-диэфиров тиакаликс[4]аренов монофункционализированные соединения могут

быть синтезированы частичным гидролизом эфирных групп дизамещенных тиакаликсаренов нагреванием в ДМФА в присутствии тетрабутиламмоний бромиды (ТБАБ) (Схема 4) [23]. Данный метод является достаточно эффективным благодаря большей гидролитической устойчивости монозамещенных производных, которая позволяет завершить реакцию до гидролиза остальных эфирных групп.

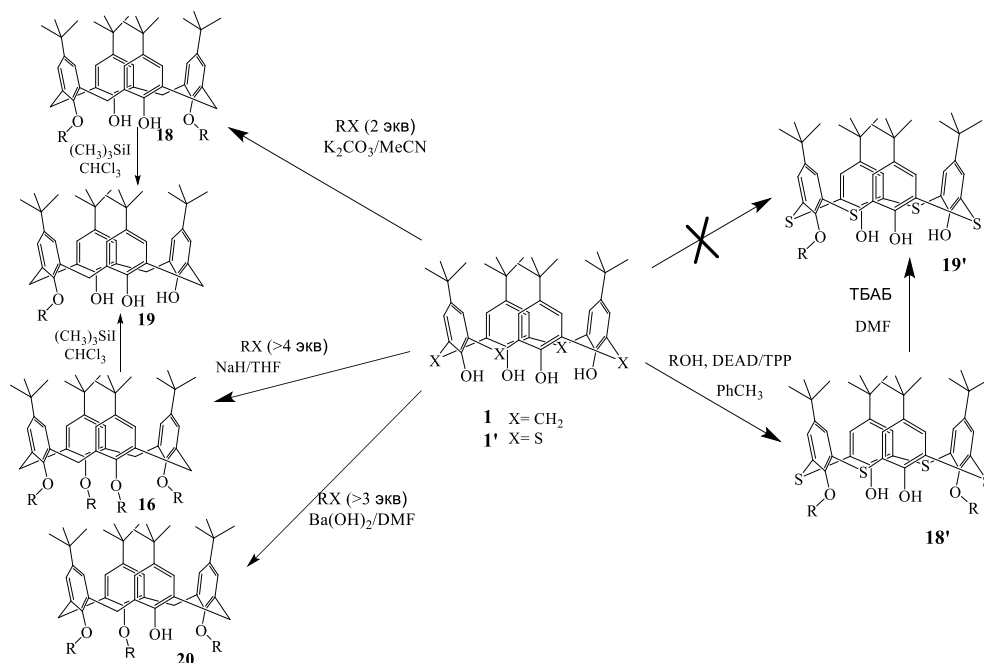


Схема 4.

Несмотря на сравнительную простоту получения тетрапроизводных (тия)каликс[4]аренов, зачастую возникает проблема разделения продуктов, находящихся в различных стереоизомерных формах. Для сдвига равновесия в сторону получения одного типа стереоизомера в реакции Вильямсона используют темплатный эффект катионов металлов, который наиболее ярко выражен при введении алкилирующих реагентов, содержащих сложноэфирные фрагменты, способные к комплексообразованию с ионами группы щелочных металлов. Так, использование солей Na^+ , K^+ и Cs^+ вследствие стерической комплементарности катиона металла и рецепторного участка в аналогичных условиях реакции приводит к преимущественному образованию продуктов в конформациях *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат* соответственно [33, 37, 38] (Схема 5) [39].

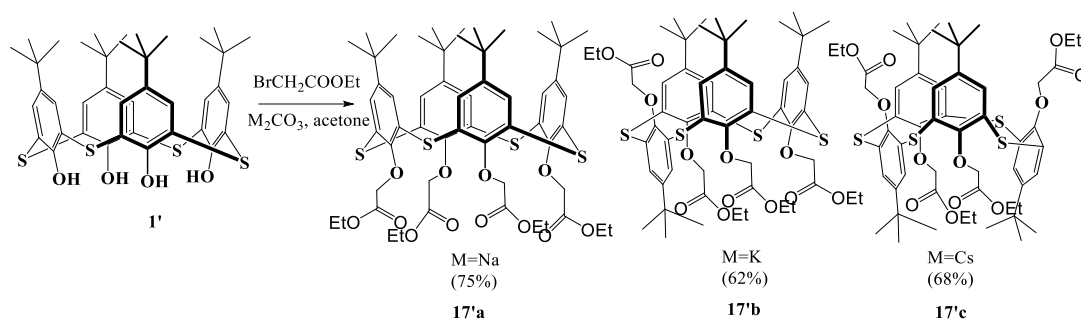


Схема 5.

Возможность выделения макроциклов, частично замещенных по нижнему ободу, может быть использована для селективной модификации верхнего обода. В связи с тем, что заместитель нижнего обода уменьшает электронную плотность в *пара*-положении бензольного кольца по сравнению с фенолятным атомом кислорода, в реакциях электрофильного замещения можно получать частично замещенные продукты, например, ди-бромозамещенный каликс[4]арен **22** (на схеме 6) [40].

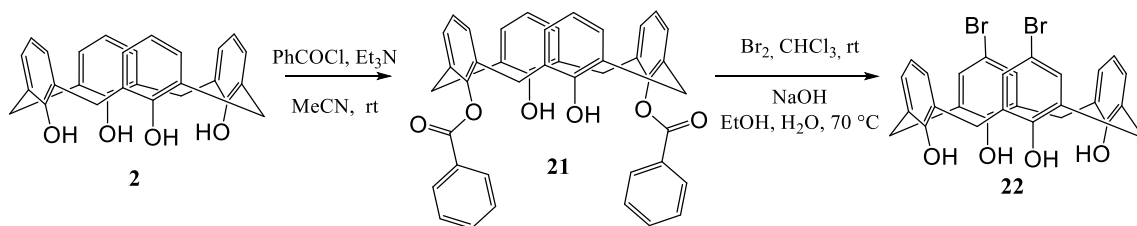


Схема 6.

Таким образом, можно сделать вывод, что, согласно литературным данным, существует множество способов модификации макроциклической платформы (тия)каликс[4]аренов, что позволяет синтезировать практически любой целевой лиганд с заданным числом и пространственным расположением координирующих центров.

1.3.3 Модификация мостиковых групп

Еще одним реакционным центром, который может быть использован для введения новых рецепторных фрагментов и функциональных групп, являются метиленовые звенья мостиковых фрагментов каликс[4]аренов. Для «классических» каликс[4]аренов в литературе описаны реакции модификации мостиковых групп, которые могут быть использованы для введения алкокси, amino, арильных

фрагментов или, например, получения бис-каликсаренов. Метод основан на получении монолитийпроизводных реакцией с *трет*-бутиллитием производного СА с защищенными метильными заместителями нижним ободом (Схема 7). Далее путём проведения реакций нуклеофильного замещения, частным случаем которого является проведение реакции бромпроизводного C[4]А **29** с литийзамещенным продуктом *in situ* **24** (Схема 8), можно получить бис-каликсарен **30** [41].

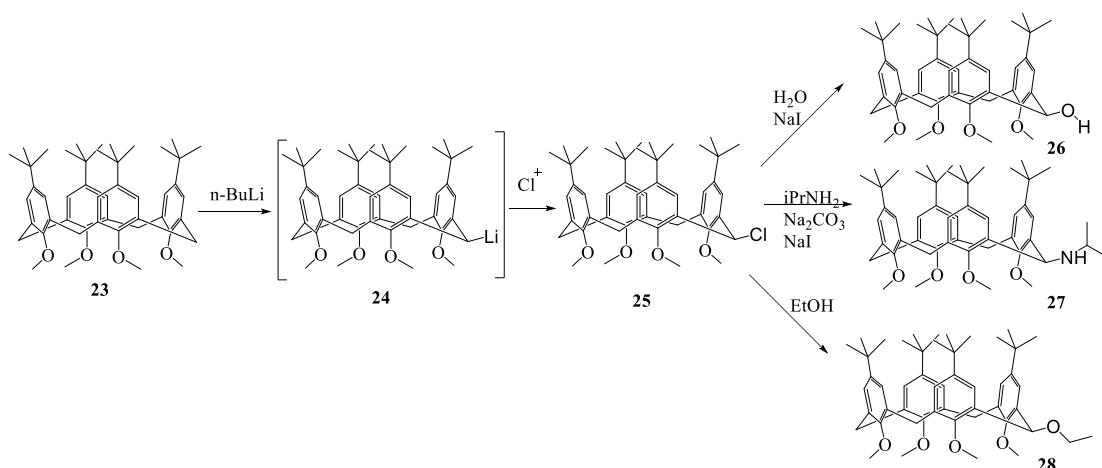


Схема 7.

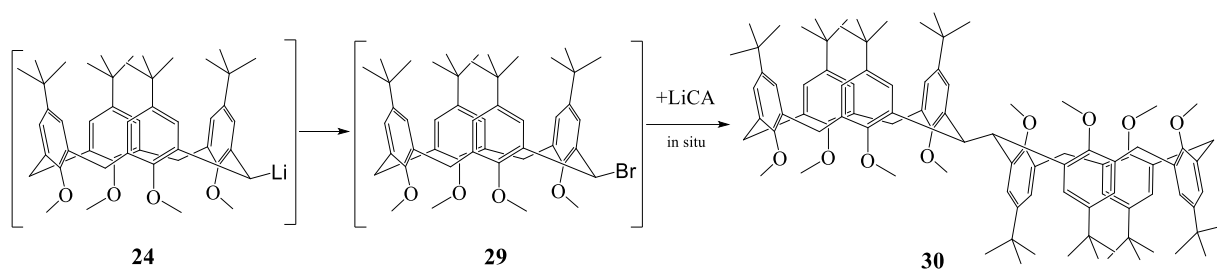


Схема 8.

Для тиакаликсаренов реакции S-алкилирования известны, но не находят широкого распространения [42]. Зато наличие тиоэфирных мостиков позволяет провести реакцию окисления атомов серы с целью получения тетра-сульфоксидов и/или сульфонов ($\text{SOC}[4]\text{A}$ и $\text{SO}_2\text{C}[4]\text{A}$).

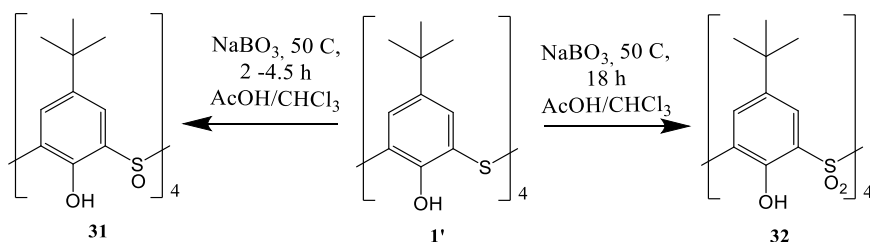


Схема 9.

Условия проведения реакций идентичны и проходят под действием стехиометричного количества борной кислоты, получаемой из бората натрия под действием уксусной кислоты (Схема 9) [43]. Данная модификация позволяет улучшить комплексообразование с некоторыми более «жесткими» металлами по сравнению с аналогичными тиа- и каликс[4]ареном, что было продемонстрировано путём сравнения экстракции из водных растворов и увеличения %Е до 60-100 таких щелочноземельных металлов, как Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} [44].

1.4 Координационная химия (тия)каликс[4]аренов: дискретные кластеры и протяженные координационные полимеры

Как уже упоминалось ранее, одними из преимуществ данного класса соединений является возможность вводить дополнительные рецепторные фрагменты и закреплять пространственную конфигурацию макроцикла, управляя при этом взаимным расположением координирующих центров, что, несомненно, делает эти молекулы привлекательными для построения супрамолекулярных архитектур определенного строения. Так, для построения дискретных структур, как правило, используются незамещенные по нижнему ободу C[4]А и ТС[4]А, в то время как для создания протяженных структур более подходящими объектами оказываются тетразамещенные C[4]А и ТС[4]А в конфигурации *1,3-альтернат*.

Более того, дополнительным способом управления мотивом получаемых кластеров является применение различных каликсареновых платформ: в то время как классический C[4]А координирует лишь один катион металла, ТС[4]А или его окисленная форма, являясь молекулой с большим числом донорных атомов, способна связывать до четырех катионов металла (Рис. 4).

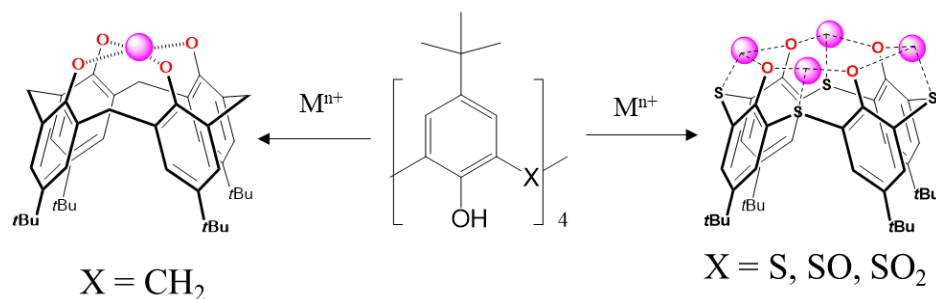


Рисунок 4. Типичный мотив связывания катионов металлов C[4]А и ТС[4]А.

В настоящее время описано множество как дискретных комплексов, так и протяженных структур на основе (тия)каликс[*n*]аренов (*n*=4,5,6,8) и их производных

в кристаллической фазе. В данной работе приведён обзор литературных данных, свидетельствующих об основных закономерностях образования комплексных соединений на основе (тия)каликс[4]аренов и областях их применения.

В связи с тем, что классический каликс[4]арен имеет тетрадентатный координирующий центр, образованный атомами кислорода, согласно принципу ЖМКО можно предположить, что ему более свойственно образование комплексов с более «жесткими» катионами металлов, например, лантаноидами [77, 81]. В литературе также известны комплексы, включающие катионы марганца (II/III), меди(II), железа (III) [45] [46] [47]. В случае тиакаликс[4]арена в виду наличия более «мягких» мостиковых атомов серы, перечень металлов и возможных структурных мотивов комплексов, получаемых на основе ТС[4]А и его производных, представляется значительно более разнообразным. В литературе встречаются кластеры с катионами Ca^{II} [48], Hg^{II} [49], Fe^{II} [50], Mn^{II} [51], Zn^{II} [52], Co^{II} [52, 53], Ni^{II} [53, 54], Cu^{II} [55], Cd^{II} [56], а также лантаноидными катионами металлов, такими как Pr^{III} [57], Gd^{III} [57], Nd^{III} [57], Tb^{III} [58, 59], Eu^{III} [58], Sm^{III} [57], Ho^{III} [60].

1.4.1 Молекулярные магнетики основе полиядерных кластеров марганца – SMM (Single-Molecule Magnet)

Взаимосвязь между магнитными свойствами и структурой координационных комплексов *d*- и *f*-элементов с органическими лигандами вызывают интерес на протяжении многих лет. Интерес и изучение молекулярных магнетиков (англ. Single-Molecule Magnet, SMM) связано в основном с их потенциалом в применении для хранения данных и использования в квантовых компьютерах [61]. Некоторые молекулы способны обладать несколькими квантовыми состояниями, способными к переключению при помощи внешнего поля, что делает их меньшим по размеру носителем информации по сравнению с доменными магнитами, существующими в современных материалах, и позволяет рассчитывать на увеличение ёмкости хранения данных [62].

Чтобы использовать молекулу для такого носителя информации, необходимым условием является способность молекул сохранять намагниченность при отсутствии магнитного поля и проявлять магнитный гистерезис ниже определенной температуры, называемой блокирующей (T_b). В целом для оценки

магнитных свойств систем приняты блокирующая температура (T_b) – значение температуры, ниже которого релаксация намагниченности становится на порядки медленней и магнетик способен «работать» и анизотропный энергетический барьер (U_{eff}) – энергетический барьер, разделяющий различные уровни спиновых состояний SMM и определяющий энергию, необходимую для исчезновения намагниченности путём термической активации. Чем больше энергетический барьер переориентации, тем больше время магнитной релаксации, и чем выше блокирующая температура, тем перспективнее SMM для практического использования [61].

Марганцевые кластеры смешанной валентности являются, пожалуй, одними из хорошо известных соединений, обладающими свойствами молекулярного магнетика (SMM). Первый кластер, проявляющий свойства молекулярного магнетизма, был описан в конце прошлого столетия. Додекаядерный комплекс марганца $[Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4]$ на основе ацетат- и оксид анионов имел необычно большое основное спиновое состояние ($S = 10$), но скромные блокирующую температуру ($T_b=3$ K) и барьер размагничивания ($U_{eff}=60$ K) [63].

Для увеличения температуры, при которой работают молекулярные магнетики, необходимо исследовать, каким образом влияют обменные взаимодействия в металлокластере, геометрия и поле лиганда. Поэтому комплексы парамагнитных катионов металлов с тех пор начали тщательно изучаться. Исключением не стали и комплексы на основе каликс[*n*]аренов ($C[n]A$), являющихся прекрасными предорганизованными лигандами для синтеза разнообразных кластеров с возможностью тонкой настройки структуры.

1.4.1.1 Мп-кластеры на основе каликс[4]арена, их модификация при помощи хелатных солигандов и магнитные свойства

Первым полученным SMM на основе $C[4]A$ стал тетраядерный марганцевый кластер со смешанными валентностями на основе *трет*-бутилкаликс[4]арена **1** $[Mn^{III}_2Mn^{II}_2(OH)_2(1)_2(dmf)_6]$ [45]. Как и большинство описанных в литературе комплексных соединений на основе (тия)каликс[4]аренов [64], кластер относится к соединениям сэндвичевого типа и представляет собой структуру, состоящую из двух депротонированных молекул $C[4]A$ и находящегося между ними кластера из катионов *d*-элементов, связанного фенолятными анионами (рис. 5). Ядро кластера

при этом состоит из двух типов катионов гексакоординированного марганца – в степени окисления (III) и (II) соответственно. Завершают мотив кластера два гидроксид-аниона, находящиеся в центре кластера, и четыре координированные молекулы ДМФА – по бокам относительно него.

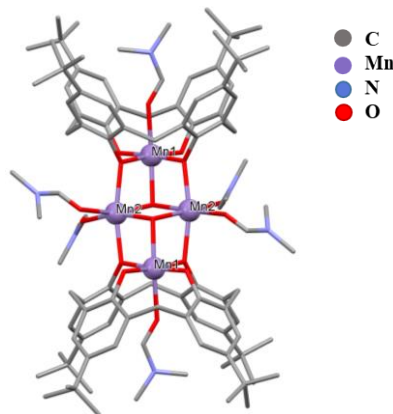


Рисунок 5. Геометрия марганцевого комплекса $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2(\mathbf{1})_2\text{DMF}_6]$ в кристалле [45].

Было обнаружено, что тетрамарганцевый кластер на основе *трет*-бутилкаликс[4]арена проявляет свойства молекулярного магнита при температуре ниже 5 К ($U_{\text{eff}} = 16.5$ К). Поэтому довольно большое число работ в дальнейшем было посвящено синтезу новых кластеров на основе макроциклов и поиску факторов, влияющих на их магнитные свойства.

Были синтезированы и другие «сэндвичевые» марганцевые кластеры на основе C[4]A. В нашей рабочей группе было исследовано комплексообразование деалкилированного каликс[4]арена **2** и получен высокоспиновый комплекс состава $[\text{Mn}_4(\mathbf{2})_2(\text{MeOH})_4(\text{Py})_2(\text{O})_2]$ ($S=9$) [65]. Мотив ядра полученного кластера схож с предыдущим, и отличается включением в качестве сольватных молекул пиридина и метанола (рис. 6а). Необходимо отметить, что, казалось бы, незначительное изменение в структуре вызвало изменения в зависимости χ от T и увеличения энергетического барьера до $U_{\text{eff}} = 29$ К по сравнению с $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2(\mathbf{1})_2\text{DMF}_6]$ (рис. 6б).

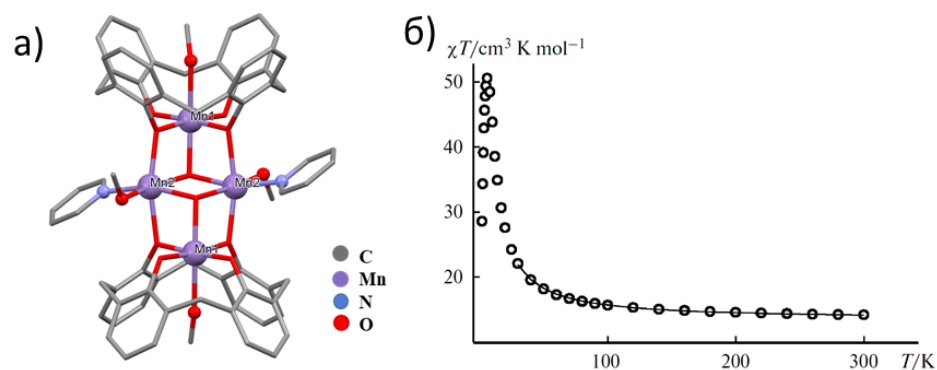


Рисунок 6. а) Геометрия марганцевого комплекса $[\text{Mn}_4\text{2}(\text{MeOH})_4(\text{Py})_2(\text{O})_2]$ в кристалле б) температурная зависимость изменения χT [65].

Замена сольватных молекул натолкнула на мысль о возможном воздействии на магнитные свойства кластеров путём введения дополнительных полидентатных лигандов в структуру кластера. Было исследовано комплексообразование деалкилированного каликсарена в присутствии хелатного 2,2'-бипиридина, что позволило получить новый кластер состава $[\text{Mn}_4-(\text{2})_2(\text{MeOH})_4(\text{bipy})_2(\text{O})_2]$ (рис. 7а). Было обнаружено, что введение в его экваториальную часть бипиридина вызывает изменение в структуре металлического ядра, в частности, меняются расстояния между ионами металла [66]. В свою очередь, это отражается на обменных взаимодействиях между ионами и приводит к тому, что полученный комплекс $[\text{Mn}_4-(\text{2})_2(\text{MeOH})_4(\text{bipy})_2(\text{O})_2]$ обладает отличным от ранее полученного кластера $[\text{Mn}_4(\text{2})_2(\text{MeOH})_4(\text{Py})_2(\text{O})_2]$ основным спиновым состоянием ($S=1$) и не проявляет свойства молекулярного магнетика, что было подтверждено экспериментальным измерением намагничённости в диапазоне температур (рис. 7б), а также рассчитано при помощи теоретических методов.

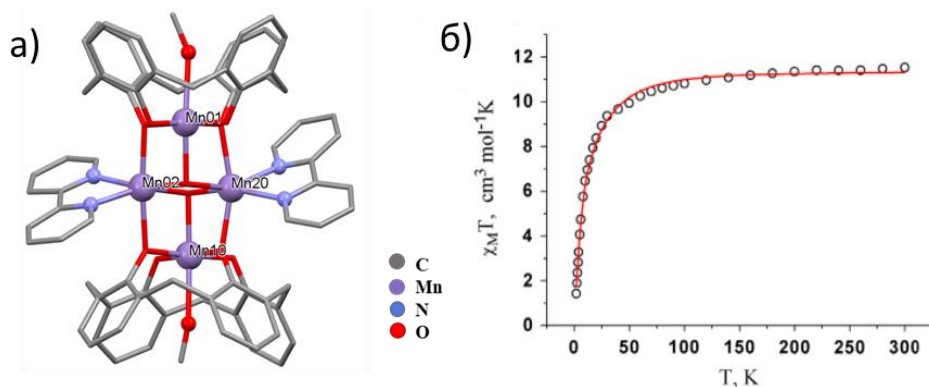


Рисунок 7. а) Геометрия марганцевого комплекса $[\text{Mn}_4\text{-2}_2(\text{MeOH})_4(\text{bipy})_2(\text{O})_2]$ в кристалле б) температурная зависимость изменения χT [66].

1.4.1.2 Модификация марганцевых кластеров на основе каликс[4]аренов при помощи солигандов, обладающих зарядом.

Одним из подходов к изменению мотива и синтеза новых магнитоактивных кластеров на основе C[4]А является введение солигандов, также способных к связыванию с катионами металлов. Например, включение фенилфосфината в реакцию комплексообразования C[4]А **1** с солями марганца приводит к получению комплекса $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph})(\mathbf{1})_2(\text{dmf})_2(\text{MeOH})_2]$ [67], в котором фосфорсодержащий лиганд объединяет две кластерные частицы, содержащие по два атома марганца (рис. 8а). В результате изучения магнитных свойств комплекса было определено основное спиновое состояние комплекса $S=6$, и отмечено наличие конкурирующих ферромагнитных и антиферромагнитных взаимодействий в кластерном ядре [67]. А комплексообразование C[4]А **1** с катионами марганца в присутствии 3,5-дихлорбензоата натрия привели к образованию биядерного кластера $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}(\mathbf{1})(\text{dcb})(\mu\text{-DMSO})\text{DMSO}_3(\text{H}_2\text{O})]$, в кристалле которого наблюдаются галоген-галогенные взаимодействия (Рис. 8б,в) [68]. Сравнивая с изученными ранее кластерами, можно сказать, что магнитное поведение биядерного кластера с дибензоатом натрия схоже с $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2(\mathbf{1})_2\text{DMF}_6]$ [45], однако максимума в зависимости намагниченности от температуры в диапазоне 275–5 К обнаружено не было.

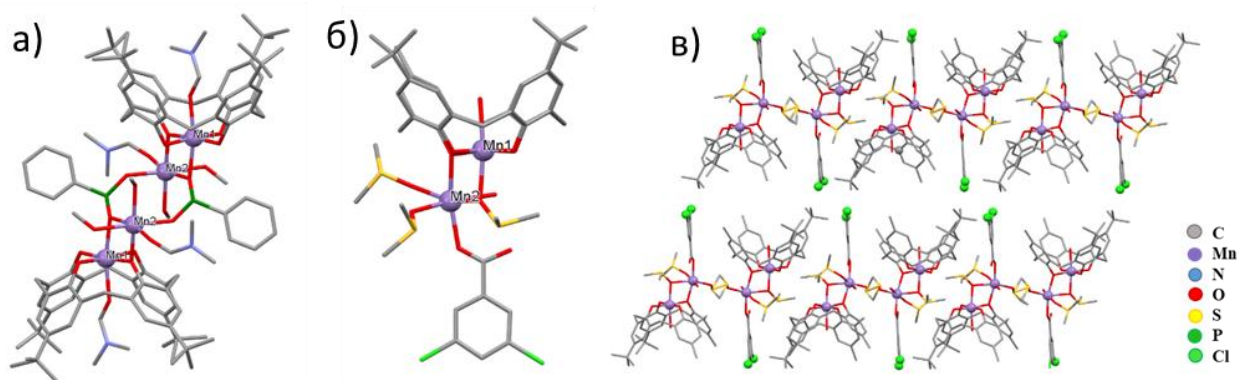


Рисунок 8. Геометрия марганцевых комплексов а) $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph})(\mathbf{1})_2(\text{dmf})_2(\text{MeOH})_2]$ [67] и б) $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}(\mathbf{1})(\text{dcb})(\mu\text{-dmsO})(\text{dmsO})_3(\text{H}_2\text{O})]$ [68] в кристалле в) кристаллическая упаковка биядерного кластера $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}(\mathbf{1})(\text{dcb})(\mu\text{-dmsO})(\text{dmsO})_3(\text{H}_2\text{O})$.

В литературе известен пример кластера, полученный на основе каликс[4]арена **1** с участием 2-(гидроксиметил)пиридина в качестве солиганда, с формулой $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{II}}_2(\mathbf{1})_2(\text{PyCH}_2\text{OH})_2(\text{DMF})_4]$ [69]. В полученном комплексе

металлическое ядро окружено не только двумя фенолятными макроциклическими анионами, в координации также участвуют две молекулы N,O-хелатного солиганда, образуя пентаядерный кластер (Рис. 9). Как и $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2(\mathbf{1})_2\text{DMF}_6]$ [45], комплекс демонстрирует слабые ферромагнитные взаимодействия, а частотно-зависимый сдвиг сигналов на графике восприимчивости к переменному магнитному полю указывает на принадлежность данного кластера к молекулярным магнетикам с $U_{\text{eff}} = 42$ К.

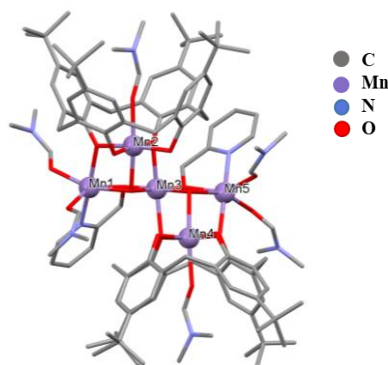


Рисунок 9. Геометрия марганцевого комплекса $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{II}}_2(\mathbf{1})_2(\text{PyCH}_2\text{OH})_2\text{DMF}_4]$ в кристалле [69].

1.4.1.3 Модификация марганцевых кластеров путём замены кластерообразующего макроцикла.

Так как одним из подходов к синтезу новых высокоспиновых кластеров является сборка полиядерных комплексов с большим количеством атомов металла при использовании лигандов с увеличенным числом координирующих центров, для конструирования новых марганцевых комплексов нашли применение бис-каликс[4]арены. Бис-лиганды (Рис. 10а) в зависимости от длины и гибкости алкильного спейсера могут образовывать кластеры как с известным ранее (в случае соединения **33**) (Рис. 10б) [70], так и новым структурным мотивом с увеличением металлического ядра до 10 атомов (рис. 10в) (в случае бискаликсаренов с коротким спейсером **34**) [71], что как правило, приводит к увеличению ферромагнитных взаимодействий.

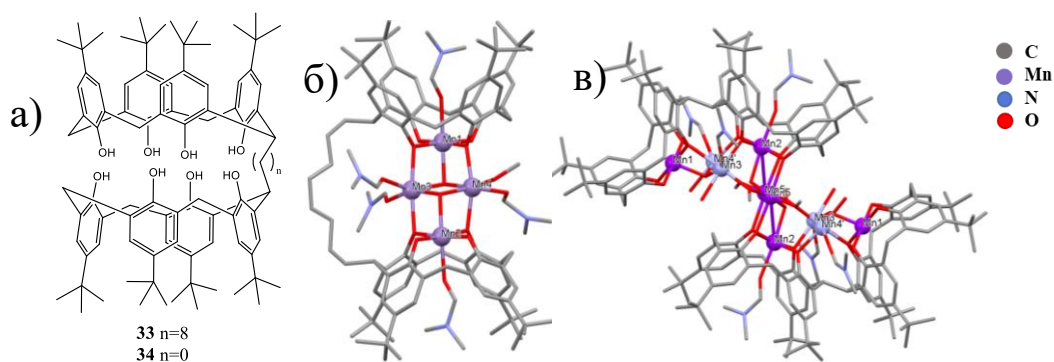


Рисунок 10. Геометрия марганцевых комплексов на основе бис-каликсаренов в кристалле
 а) $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(33)(\mu_3\text{-OH})_2\text{DMF}_6]$ б) $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_4(34)_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-CH}_3\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{DMF}_8]$ [70, 71].

Еще с большим разнообразием комплексов марганца можно столкнуться, если проанализировать известные в литературе комплексы на основе тиакаликс[4]аренов.

Тетрамарганцевый кластер на основе ТС[4]А **1'** $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\mathbf{1}'_2]$, в отличие от аналога на «классическом» макроцикле, имеет плоско-квадратное ядро, геометрия которого обусловлена также участием в координации атомов серы (рис. 11а) [51]. Следует отметить, что особенностью данного типа кластеров является одинаковая валентность входящих в него металлов (II). Также можно заметить, что комплексы на основе тиакаликс[4]аренов являются структурно более разнообразными, так как их состав и форма сильно зависят от способа получения – силы основания, условий синтеза и т.д. В частности, помимо тетраядерного кластера, известен комплекс состава $[\text{Mn}_2(\mathbf{1}')_2]$, образованный дианионами ТС[4]А **1'**, чуть смещенными относительно друг друга (рис. 11б) [72]. Кластер схожего мотива образуют и окисленные производные ТС[4]А – сульфинил- и сульфонилкаликс[4]арены **31** и **32** (Рис. 11б-г), как в виде нейтральных, так и заряженных комплексов. $[\text{Mn}_4(\mathbf{31})_2]$ [51], $[\text{Mn}_4(\mathbf{32})_2(\text{OH})\text{F}]\text{K}$ и $[\text{Mn}_4(\mathbf{32})_2\text{F}][\text{K}(\text{18C6})]$ (18C6 – 18-краун-6) [73] также можно описать как тетраядерные кластеры из гексакоординированных в тригонально-призматической геометрии катионов марганца, имеющих в окружении феноксидные атомы кислорода и О-атомы от SO- и SO₂-групп.

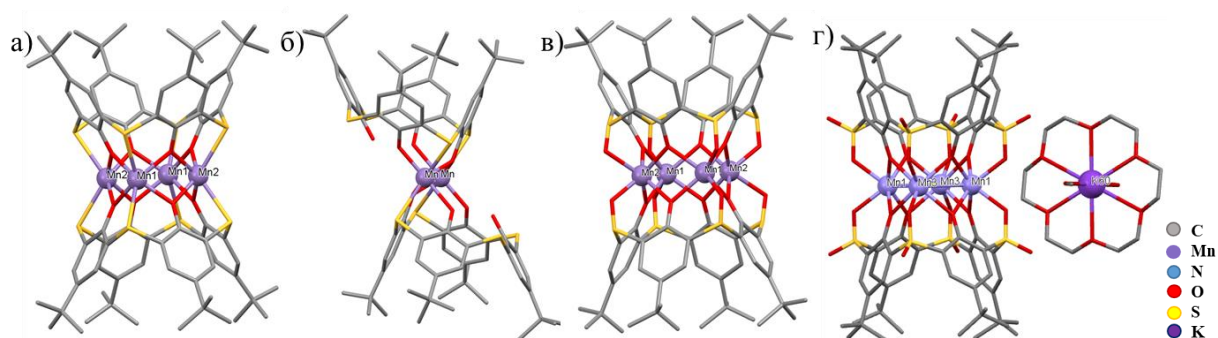


Рисунок 11. Разнообразие марганцевых комплексов на основе TC[4]A **1'** и его окисленных производных **31** и **32** [51], [72, 73].

Так как мотив марганцевых ядер и их окружение схожи, неудивительно, что и их магнитное поведение идентично: все 3 кластера являются антиферромагнитами по своей природе взаимодействий – намагниченность уменьшается с понижением температуры. Зато комплекс на основе сульфонильного каликс[4]арена **32** $[\text{Mn}_4(\mathbf{32})_2\text{F}][\text{K}(18\text{C}6)]$ (Рис. 11г) при облучении УФ обладает люминесценцией в оранжевом диапазоне спектра ($\lambda_{\text{max}}=607\text{nm}$), что вместе с высокой термической стабильностью (около 300 °C), делает комплекс перспективным для дальнейшего использования в качестве люминесцентных материалов [73].

Марганцевые кластеры большего размера были получены при сочетании $\text{SO}_2\text{C}[4]\text{A}$ **32** с фосфинатными солигандами, обладающими различными типами координации с металлом. При взаимодействии макроциклических молекул с катионами марганца в присутствии *трет*-бутил- и фенил-фосфоновых кислот были получены комплексные соединения $[\text{Mn}^{\text{II}}_{14}(\mathbf{32})_3(\text{tBuPO}_3)_6(\text{m}_4\text{-OH})_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]$ и $[\text{Mn}^{\text{II}}_{16}(\mathbf{32})_3(\text{PhPO}_3)_7(\text{HPO}_4)(\text{m}_4\text{-OH})_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_4]$, содержащие 14 и 16 катионов марганца в кластерном ядре (рис. 12) [74]. Каждый кластер состоит из трех полностью депротонированных молекул макроцикла, различие достигается числом молекул фосфоновых кислот, участвующих в координации. Эксперименты по измерению магнитных свойств данных кластеров показывают наличие сильных антиферромагнитных взаимодействий между катионами металлов.

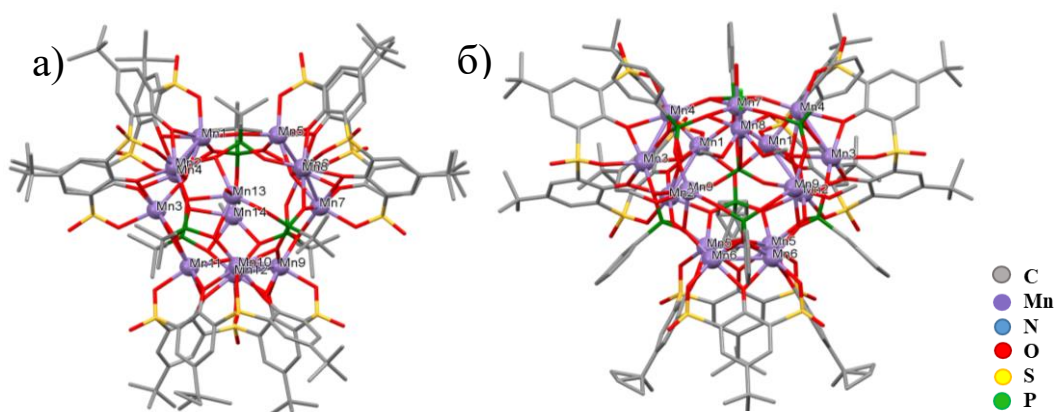


Рисунок 12. Геометрия комплексов на основе (а) $\text{SO}_2\text{C}[4]\text{A}$ **32** и *трет*-бутил-фосфоновой кислоты $[\text{Mn}_{14}]$ (б) $\text{SO}_2\text{C}[4]\text{A}$ **32** и фенил-фосфоновой кислоты $[\text{Mn}_{16}]$ [74] в кристалле.

1.4.2. Ln-кластеры на основе (тия)каликс[4]аренов

Относительно недавно было обнаружено, что при дизайне магнитоактивных комплексов не обязательно двигаться в сторону увеличения суммарного спина системы, как предполагалось ранее. Улучшенные характеристики молекулярных магнетиков могут быть достигнуты за счёт включения лантаноидных металлов (прежде всего Tb^{III} , Dy^{III} , Ho^{III} и Er^{III}) с большей магнитной анизотропией за счёт их пространственного положения 4f-орбиталей, что позволяет увеличить барьер размагничивания (U_{eff}) [75]. Перспективность SMM на основе лантаноидов была подтверждена также недавно синтезированным металлоценом диспрозия, обладающим высокими значениями барьера размагничивания ($U_{\text{eff}} = 1541 \text{ см}^{-1}$) и блокирующей температурой ($T_b = 80 \text{ K}$) [76]. Так как (тия)каликс[4]арены способны связывать катионы лантаноидов, образуя полиядерные комплексы, макроциклические лиганды также являются перспективными объектами исследования для получения новых f-кластеров - молекулярных магнетиков.

1.4.2.1 Влияние типа каликсареновой платформы на мотив и свойства кластеров.

Комплексообразование каликс[4]арена **1** с лантаноидными катионами приводит к образованию серии изоструктурных октаэдрических кластеров $[\text{Ln}^{\text{III}}_6(\mu_4\text{-O})_2(\textbf{1})_2(\text{NO}_3)_2(\text{HCOO})_2(\text{CH}_3\text{O})_2\text{DMF}_4(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) [77] с 7- и 8-

координированными атомами металла с одношапочной и двушапочной тригонально-призматической геометрией (рис. 13). Изучение магнитных свойств полученных кластеров показало преимущественно антиферромагнитные взаимодействия для $[\text{Gd}_6]$ и $[\text{Tb}_6]$ кластеров, в то время как для $[\text{Dy}_6]$ наблюдалась магнитная релаксация около 6 К ($U_{\text{eff}} = 7.6$ К) [78].

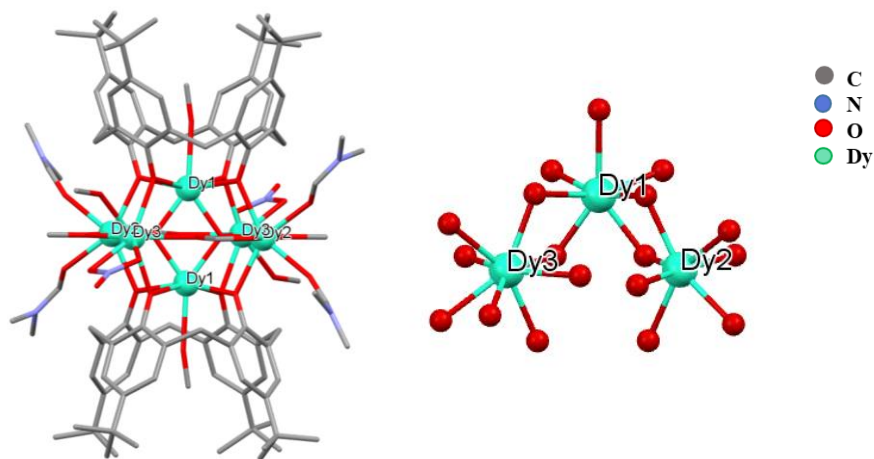


Рисунок 13. Геометрия комплексов $[\text{Ln}^{\text{III}}_6(\mathbf{1})_2]$ в кристалле и координационное окружение ионов лантаноидов [77].

На платформе ТСА, как и в случае марганцевых кластеров, взаимодействие с катионами Tb^{III} и Dy^{III} с *трет*-бутильным **1'** и фенил-замещенным **35** были получены изоструктурные тетраядерные кластеры плоско-квадратной геометрии (рис. 14а), среди которых только $[\text{Dy}_4(\mu_4\text{-OH})(\mathbf{35})_2\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ продемонстрировал частотно-зависимое поведение магнитной восприимчивости в диапазоне от 2 до 20 К, что может указывать на его способность проявлять свойства молекулярного магнетика (рис. 14б) [79]. Таким образом, авторами было продемонстрировано влияние верхнего обода макроциклической платформы не только на люминесцентные, но и магнитные свойства комплексов.

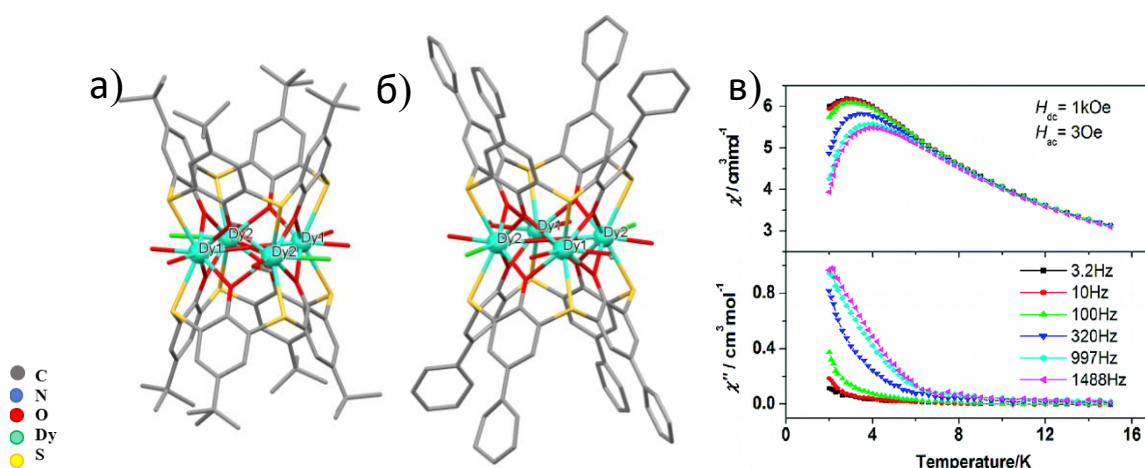


Рисунок 14. Геометрия комплексов а) $[\text{Dy}_4(\mu_4\text{-OH})(1')]$ и б) $[\text{Dy}_4(\mu_4\text{-OH})(35)]$ в кристалле в) графики зависимости удельной магнитной восприимчивости $[\text{Dy}_4(\mu_4\text{-OH})(35)]$ в постоянном и переменном полях от температуры. [79].

Более сложные структурные мотивы лантаноидных комплексов можно получить используя в качестве кластерообразующего лиганда сульфонилкаликс[4]арен **32**. Например, было продемонстрировано, что взаимодействие каликс[4]арена **32** с ацетатами гадолиния и неодима позволяет получить комплексные соединения тороидальной геометрии, описываемые формулами $[\text{Ln}_8(\mathbf{32})_4(\text{AcO})_8(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}$) и $[\text{Ln}'_8(\mathbf{32})_4(\text{AcO})_8(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_8]$ ($\text{Ln}' = \text{Nd}, \text{Pr}$) (рис. 15) [57]. К сожалению, исследования магнитных свойств полученных кластеров указывают на антиферромагнитные взаимодействия между катионами.

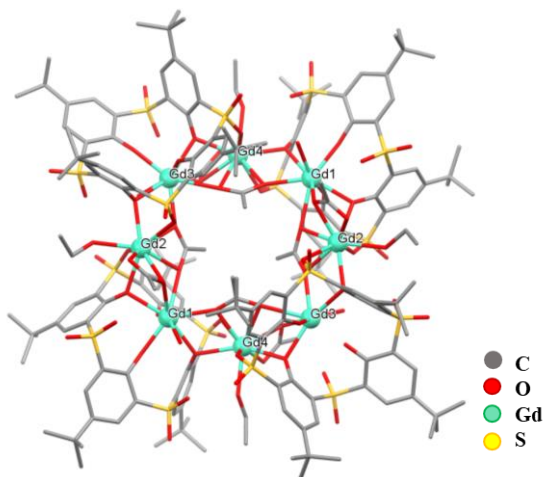


Рисунок 15. Геометрия комплекса $[\text{Gd}_8(\mathbf{32})_4(\text{AcO})_8(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ в кристалле [57].

Интересный структурный мотив был получен в случае тетраядерного кластера при взаимодействии сульфонилкаликс[4]арена **32** с катионами Dy(III) или Ho(III). Рентгеноструктурный анализ показал, что оба комплекса $[\text{Ln}_4(\mathbf{32})_2]$ содержат

несимметричный разупорядоченный тетрадерный кластер $[\text{Ln}_4(\text{OH})_4]^{8+}$, в котором атомы лантаноидного металла разупорядочены по двум положениям (рис. 16). Это первый описанный в литературе разупорядоченный кластер, проявляющий свойства молекулярного магнетика ($U_{\text{eff}} = 22.9 \text{ K}$).

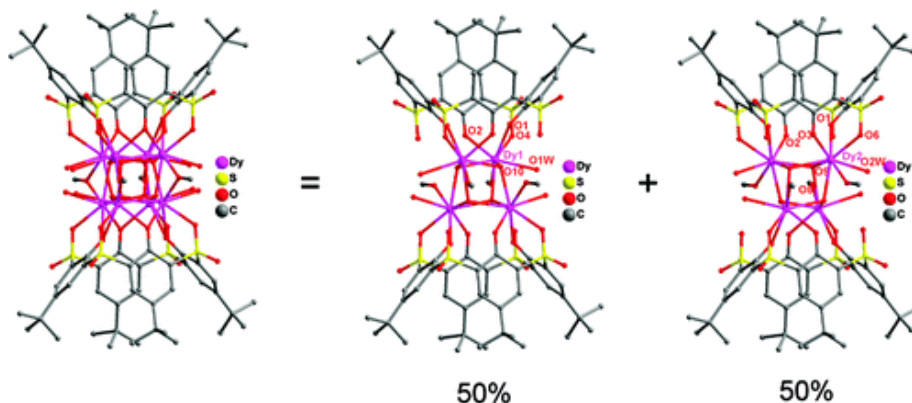


Рисунок 16. Геометрия лантаноидного комплекса $[\text{Dy}_4(32)_2]$ в кристалле [80].

1.4.2.2. Моноядерные Ln-комплексы на основе (тия)каликс[4]аренов

В исследованиях последних лет среди молекулярных магнетиков с лантаноидными катионами металлов преобладают моноядерные комплексы, цель же использования органических лигандов сводится к экранированию магнитного центра от магнитного взаимодействия с соседними молекулами комплексов.

Альтернативным способом создания пространственной экранирующей оболочки из органических молекул для катионов металлов является вовлечение дополнительных солигандов. Для синтеза новых лантаноидных комплексов на основе каликс[4]арена **36**, содержащего два метильных заместителя на нижнем ободе, было предложено использовать лиганд Клауи, а именно его комплекс с кобальтом (KtL) (Рис. 17а). Среди полученных комплексов, описываемых формулой $[\text{Ln}(\mathbf{36})(\text{KtL})]$, ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}$) с гептакоординированным лантаноидным металлом, заключенным между фенольным нижним ободом каликсарена и диэтилфосфитными группами лиганда Клауи (Рис. 17б), комплекс с диспрозием проявляет медленную магнитную релаксацию, типичную для SMM ($U_{\text{eff}} = 73.7 \text{ K}$) (Рис. 17в) [81]. При замене макроциклического лиганда на аналогичный тиакаликс[4]арен **36'** была получена серия комплексов $[\text{Ln}(\mathbf{36}')(\text{KtL})]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) аналогичного структурного мотива (Рис. 18), и поведение, характерное для молекулярного магнетика, проявили комплексы с Dy и Er ($U_{\text{eff}} = 25.4 \text{ K}$). В отличие от аналогичного

комплекса на основе «классического» C[4]A **36**, для [Dy(**36'**)(KtL)] была обнаружена двойная магнитная релаксация (с $U_{\text{eff}} = 27.9$ К и $U_{\text{eff}} = 28.5$ К), что авторы связывают с наличием атомов серы в макроцикле, меняющих лигандное поле [82]. Моноядерные комплексы на основе лиганда Клауи с (тия)каликс[4]ареном **36'** и Tb и Ho не обнаруживают медленной магнитной релаксации, что, вероятно, связано с тем, что данные ионы не являются крамеровскими, обладая четным числом электронов [83].

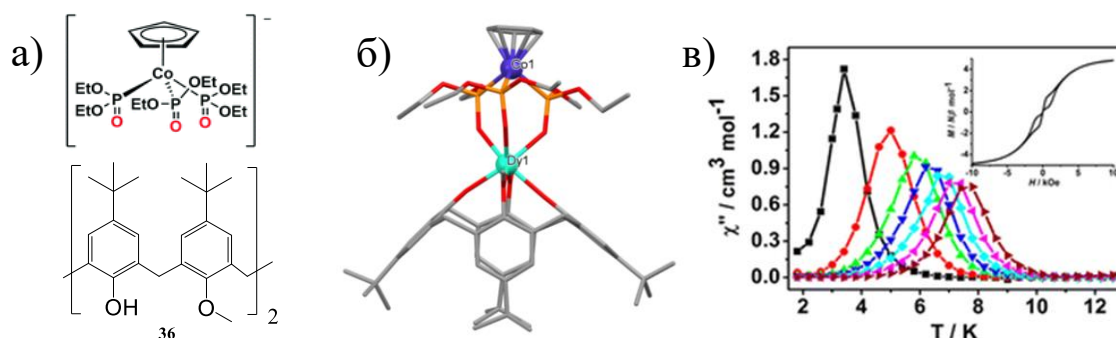


Рисунок 17. а) Структуры лиганда Клауи (KtL) и C[4]A **36**, б) геометрия комплекса [Ln(**36**)(KtL)] в кристалле, в) графики зависимости магнитной восприимчивости [Ln(**36**)(KtL)] к переменному полю в диапазоне температуры (2–13 К) при разных частотах (1–999 Гц) [81].

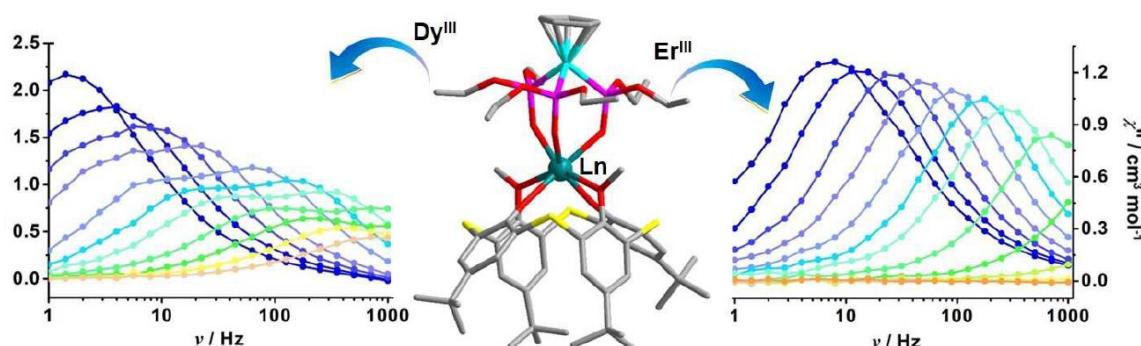


Рисунок 18. Геометрия комплексов [Ln(**36'**)(KtL)] в кристалле и графики зависимости магнитной восприимчивости [Dy(**36'**)(KtL)] и [Er(**36'**)(KtL)] к переменному полю в диапазоне частот (1–999 Гц) при разной температуре (1–10 К) [82].

1.4.3 Гетерометаллические 3d/4f-кластеры на основе (тия)каликс[4]аренов

В последнее время помимо гомометаллических 3d и 4f-систем особого внимания в плане дизайна молекулярных магнетиков заслуживают координационные соединения, содержащие разные типы металлов. Наиболее часто

для получения комплексов, обладающих свойствами молекулярного магнетизма, совмещают $3d$ -ионы (Mn^{III} , Zn^{II} , Co^{II} и Ni^{II}) с $4f$ -ионами [84]. При этом лантаноиды (Tb^{III} , Dy^{III} , Ho^{III} и ионы Er^{III}) обеспечивают высокий спин, а также являются более магнитно-анизотропными (из-за спин-орбитальных взаимодействий) в виду своего строения по сравнению с переходными металлами [85]. Однако ионы $3d$ -металлов чаще способствуют обменному взаимодействию между металлами, в то время как в лантаноидных кластерах они преимущественно слабые [84]. В результате гетерометаллические $3d/4f$ -комплексы сочетают преимущества двух типов катионов, чаще проявляя ферромагнитные взаимодействия, которые могут привести к высокоспиновой системе и включают катион с анизотропным характером. Поэтому зачастую молекулярные магнетики на основе гетерометаллических комплексов обладают более высокой блокирующей температурой по сравнению с SMM, включающих $3d$ -элементы [86].

Таким образом, соединения на основе C[4]A и TC[4]A интересны для изучения в связи с возможностью сочетания $3d$ и $4f$ -элементов в их комплексах. Первым гетерометаллическим комплексом на основе TCA **1'** был «скошенный» сэндвичевый $[Mn_2Gd_2(CH_3OH)_4(OH)(1')_2](OH)$, металлическое ядро которого содержит квадратный кластер из двух катионов марганца (II) и гадолиния (III) соответственно, а между плоскостями, образованными атомами серы макроциклических молекул, наблюдается угол в 14.3° (Рис. 19) [87]. По своей структуре комплекс схож с тетрамарганцевым кластером, разница лишь во включении в координационную сферу лантаноидных катионов гидроксид-анионов и молекул ДМФА. Были синтезированы кластеры с металлическими ядрами $[Pr_2Mn_2]$, $[Eu_2Mn_2]$, $[Eu_2Co_2]$, но и они продемонстрировали свойства парамагнитного материала со слабыми антиферромагнитными взаимодействиями между ионами металлов [88].

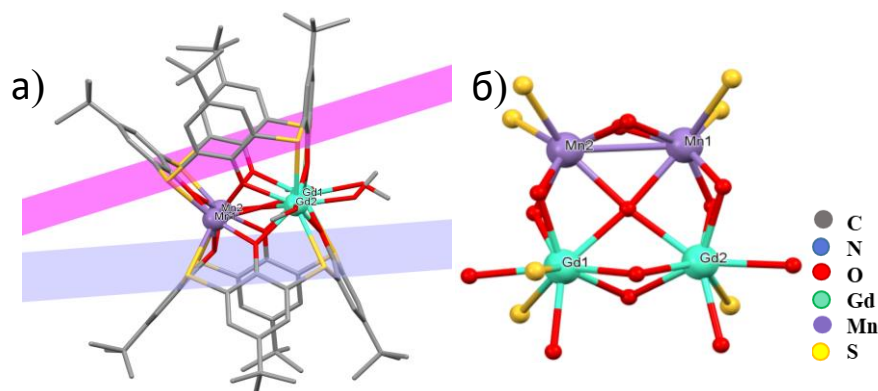


Рисунок 19. а) Геометрия комплекса $[\text{Mn}_2\text{Gd}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{OH})(1')_2](\text{OH})$ в кристалле б) строение кластерного ядра [87].

После успешного синтеза $3d/4f$ -комплексов на основе TC[4]A **1'**, было изучено комплексообразование классического каликс[4]арена **1** с катионами марганца в присутствии катионов лантаноидов. В результате были получены гетерометаллические тетраядерные сэндвичевые комплексы $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\mathbf{1})_2(\text{NO}_3)(\text{DMSO})_6]$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) и $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{LnM}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\mathbf{1})_2(\text{DMSO})_8]\text{Cl}_2$, ($\text{LnM}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$), в которых один или (рис. 20а) два центральных атома Mn^{II} замещены на $4f$ -катион, и отличающихся от тетрамарганцевого аналога (рис. 11а) наличием нитрат-аниона в координационной сфере в случае $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}$ и катионной природой кластера для $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2$, хлорид-анионы у которого находятся во внешней сфере. (рис. 20б) [89]. Зависимость удельной магнитной восприимчивости кристаллических образцов схожа с $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2$, однако введение f -катионов позволяет рассчитать параметры системы, а также определить тенденции, к которым приводит такая замена. В данном случае введение ионов $4f$ -элементов в кластер приводит к более слабому внутримолекулярному магнитному обмену и увеличению количества низколежащих спиновых состояний. Проведённое исследование свидетельствует о важности изучения введения гетероатомов в структуру хорошо изученного марганцевого кластера с целью установления закономерностей в обменных процессах, протекающих внутри гетерометаллического кластерного ядра.

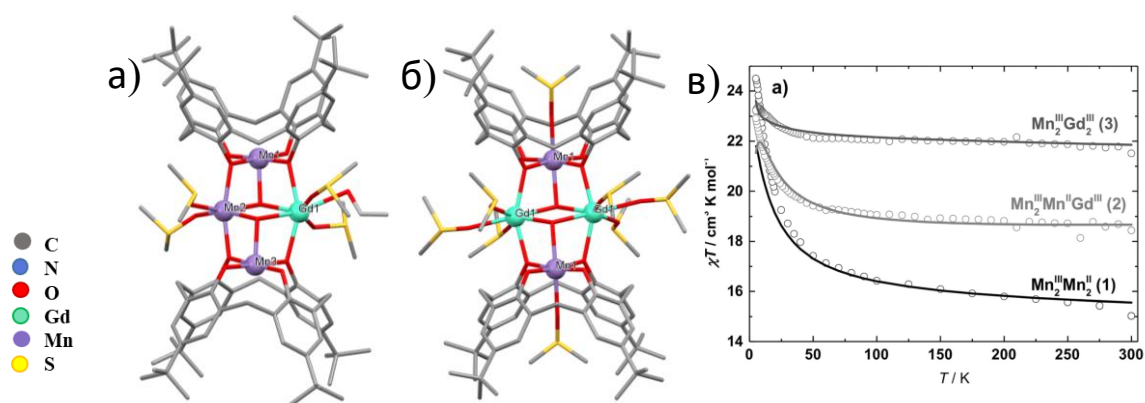


Рисунок 20. Геометрия комплексов а) $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\mathbf{1})_2(\text{NO}_3)(\text{DMSO})_6]$ и $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{LnM}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\mathbf{1})_2(\text{DMSO})_8]\text{Cl}_2$ в кристалле, б) изменение температурной зависимости удельной намагниченности при изменении состава металлокластерного ядра [89].

В то же время использование п-*H*-C[4]A **2** в кристаллизации совместно с катионами марганца катионов лантаноидных металлов привело к получению серии гетерометаллических *3d/4f*-октаядерных кластеров с формулой $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_4(\text{OH})_4(\mathbf{2})_4(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OH})_2$, где Ln = Gd, Dy, Tb (Рис. 21) [90]. Исследование магнитных свойств кластеров показало, что кластер в составе с гадолинием имеет большое число спиновых состояний, что в сочетании с высокой магнитной анизотропией делает его отличным магнитным хладагентом для создания сверхнизких температур. Использование же тербия и диспрозия «переключает» магнитные свойства системы и соответствующие комплексы ведут себя как молекулярные магнетики при температуре 1 К.

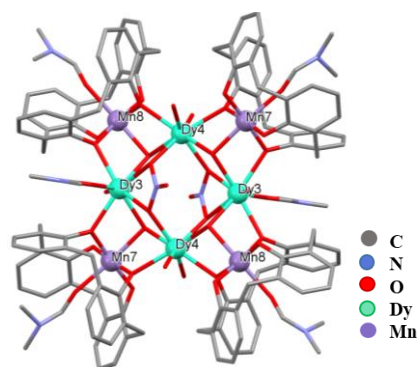


Рисунок 21. Геометрия комплекса $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_4(\text{OH})_4(\mathbf{2})_4(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OH})_2$ в кристалле [90].

Таким образом, в литературе продемонстрировано, что природа заместителя верхнего обода макроцикла может оказывать влияние как на структурный мотив образующегося комплекса, так и на его магнитные свойства.

Замена катионов марганца (II) катионами железа (III) в случае выше описанных кластеров привела к образованию серии новых гетерометаллических кластеров с общей формулой $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH})(1)_2(\text{dmf})_4(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) (Рис. 22) [47]. Хотя полученные соединения не проявляли свойств молекулярного магнетизма, данный кластер является редким примером кластеров классического каликсарена, содержащих катионы железа (III).

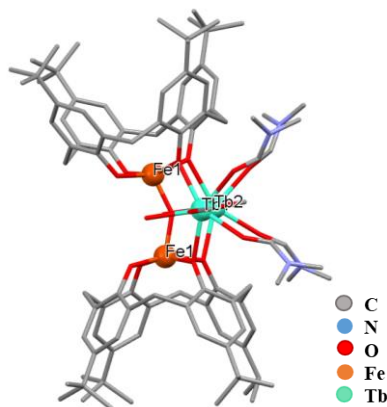


Рисунок 22. Геометрия гетерометаллического комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{O})(\text{OH})(1)_2(\text{dmf})_4(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ в кристалле [47].

Таким образом, в литературе была показана универсальность макроциклической платформы (тия)каликс[4]аренов для создания различных как гомо- так и гетерометаллических систем, что позволяет сочетать преимущества *d*- и *f*-катионов металлов и настраивать их магнитные свойства.

1.4.4 Супрамолекулярные координационные клетки

Как отмечалось ранее, комплексные соединения на основе тиакаликс[4]аренов более разнообразны из-за наличия в них полидентатного координирующего центра. В связи с этой особенностью, на основе тиакаликс[4]аренов или их производных, например, тетрасульфонильного каликс[4]арена, можно получать более сложные супрамолекулярные структуры, в которых каликсареновый кластер способен выступать как вторичный строительный блок. Наиболее распространенными такими структурами являются координационные полимеры и сетки [91, 92], а также координационные клетки.

Супрамолекулярные координационные клетки (англ. Supramolecular Coordination Cages, SCCs) – класс дискретных супрамолекулярных соединений,

объединенных общим принципом построения – самосборкой предорганизованных лигандов с металлическими центрами и наличием внутренних полостей [93]. Благодаря своим структурным особенностям, данный класс соединений находит разнообразное применение: для разделения или хранения молекул [94], в том числе выделения энантиомеров [95], для стабилизации частиц с высокой реакционной способностью, в качестве сенсоров, в катализе [95], в виде нано-реакторов [96] или как темплаты для создания наночастиц определенного размера [97]. Более того, также изучается возможность использования данных систем для доставки лекарств в живых системах [76, 98].

Кластеры на основе тиакаликс[4]арена **1'** и его окисленного аналога – сульфоникаликс[4]арена **32**, являются превосходными полидентатными строительными блоками для построения функциональных супрамолекулярных клеток в кристаллической фазе [99]. Далее будут приведены наиболее яркие примеры супрамолекулярных координационных клеток на основе металлокластеров тиакаликс[4]аренов и сульфоникаликс[4]арена, известные в литературе.

1.4.4.1 Супрамолекулярные клетки на основе тиакаликс[4]аренов

Общий принцип построения координационных клеток заключается в использовании генерированных *in situ* кластерных комплексов на основе тиакаликс[4]арена или сульфоникаликс[4]арена и катионов переходных металлов, (чаще всего никеля, кобальта, цинка, меди, железа) в качестве вторичных строительных блоков в комбинации с полидентатными органическими линкерами, обладающих дивергентным расположением связывающих N- или O- донорных координирующих центров связывания (Рис. 23) [100, 101].

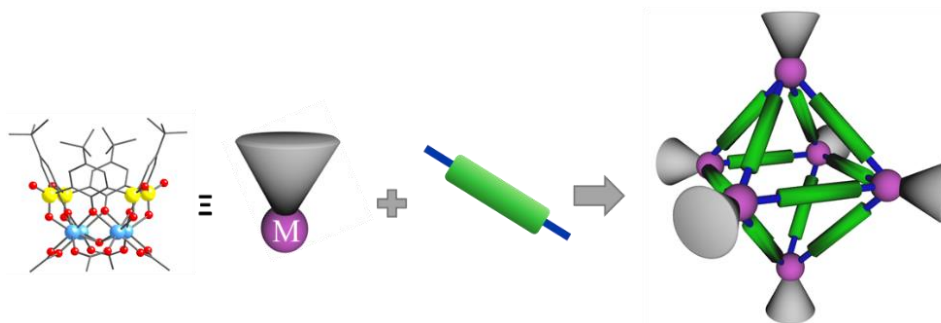


Рисунок 23. Схематическое изображение синтеза супрамолекулярных клеток на основе TC[4]A/SO₂C[4]A и N- или O-органических линкеров.

В качестве органических линкеров могут выступать абсолютно разнообразные лиганды с различными геометрией и природой связывающих центров. Несмотря на то, что известны «клетки» на основе кобальтовых кластеров тиа- и сульфониликаликс[4]арена и тетразолильных производных [53],[102], 4,4'-бипиридина [103], а также координационные полимеры в сочетании с другими полифункциональными лигандами [92, 104], основное распространение в литературе на данный момент получили координационные клетки, построенные с участием поликарбоксильных линкеров.

1.4.4.2 Влияние структуры макроциклического лиганда и условий синтеза на супрамолекулярный мотив клеток.

Для получения координационных клеток необходимо особое внимание уделять условиям кристаллизации, тщательному выбору лигандов и условий кристаллизации, так как продукт реакции в значительной степени может зависеть от перечисленных факторов. Например, в литературе отмечены примеры, когда замена в макроциклическом лиганде заместителя верхнего обода кардинально меняет мотив продукта. Так, сольвотермальный синтез TC[4]A **1'** с (1R,3S)-(+)-камфорной кислотой (CAM) и хлоридом кобальта приводит к образованию хиральной димерной клетки (Рис. 24а), в то время как кластеры фенилтиакаликс[4]арена **35**, связываясь с остатками камфорной кислоты, формируют супрамолекулярный 2D-полимер (Рис. 24б) [105]. Хотя в схожих условиях синтеза на основе сульфонильного производного ТСА **32** были получены кристаллы комплекса $[\text{Co}_8(\mathbf{32})_2(\text{CAM})_2(\mu_4\text{-H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, также являющегося димерной клеткой, но ахиральной по своей структуре.

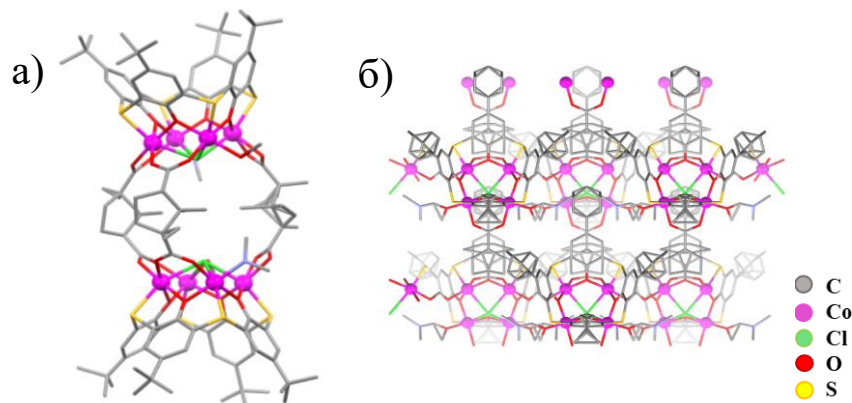


Рисунок 24. Геометрия комплексов а) $[\text{Co}_8(\mathbf{1}')_2(\text{CAM})_3(\mu_4\text{-Cl})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{-(dma)}_2]$ б) $[\text{Co}_4(\mathbf{35})(\text{CAM})(\mu\text{-HCOO})(\mu_4\text{-Cl})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_{1.7}(\text{DMF})_{1.3}]_\infty$ [105] в кристалле.

Определенную роль в образовании супрамолекулярных структур может играть природа используемого аниона соли металла, что может быть продемонстрировано на примере синтеза металлорганических кластерных структур на основе ТСА **1'**, катионов Co^{II} и 5-метилтетразолата (Mtta), в зависимости от природы используемой соли металла (CoCl_2 или $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) различное количество ионов металла в кластерном ядре (12 или 16 соответственно) (Рис. 25) [53]. В первом комплексе состава $[\text{Co}^{\text{II}}_{12}(\mathbf{1}')_3(\text{HCOO})_2(\mu_6\text{-CO}_3)_2(\mu\text{-Mtta})_4(\mu_4\text{-Mtta})_2(\text{dma})_2(\text{Pz})_2]$ тетразолатный лиганд выполняет связующую роль за счёт всех четырех атомов азота, образуя 12-ядерный кластер, в то время как в комплексе $[(\mathbf{1}')_4(\mu_4\text{-Cl})_4(\text{HCOO})_2(\mu\text{-Mtta})_6(\mu\text{Mtta})_8]$ он играет роль линейного линкера за счёт атомов азота в противоположных 1,4-положениях, формируя полую квадратную «клетку». Однако следует отметить, что в кластерах, образованных в результате использования хлорида кобальта, хлорид-анионы вовлекаются в координационное взаимодействие с катионами кобальта, что, вероятно, влияет на мотив образующейся структуры.

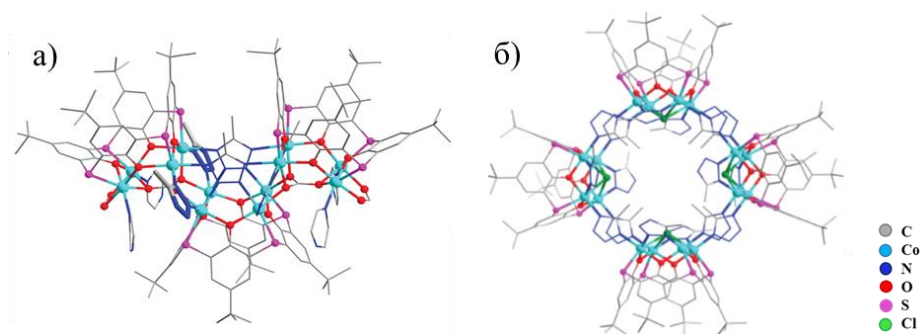


Рисунок 25. Геометрия комплексов а) $[\text{Co}^{\text{II}}_{12}(\mathbf{1}')_3(\text{HCOO})_2(\mu_6\text{-CO}_3)_2(\mu\text{-Mtta})_4(\mu_4\text{-Mtta})_2(\text{dma})_2(\text{Pz})_2]$ б) $[(\mathbf{1}')_4(\mu_4\text{-Cl})_4(\text{HCOO})_2(\mu\text{-Mtta})_6(\mu\text{Mtta})_8]$ [53] в кристалле.

Было установлено, что на мотив супрамолекулярной структуры также может оказать влияние соотношение М/Л. Например, связывание никелевых кластеров тиакаликс[4]арена **1'** пиримидин-изофталевой кислотой с использованием избытка металла позволяет трансформировать 2D координационный полимер (Рис. 26а) в полые металлорганические нанотрубки (Рис. 26б) [106].

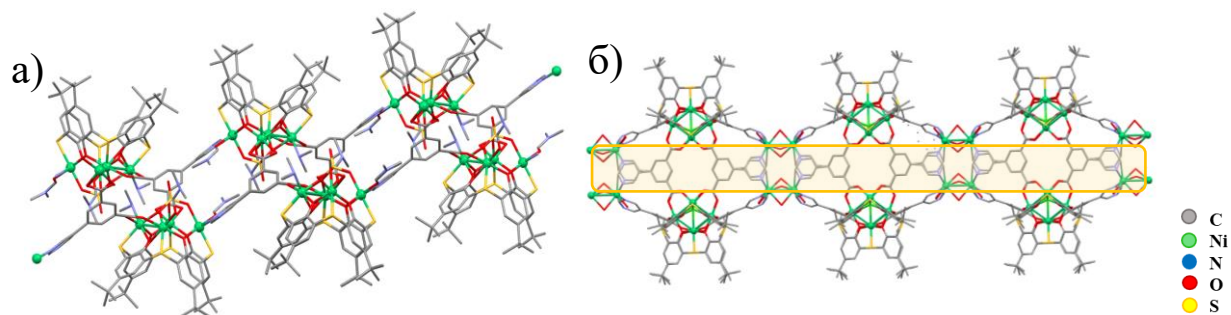


Рисунок 26. Фрагменты кристаллических структур а) металлоорганического полимера $\{\text{Ni}_4(\mathbf{1}')(\text{SO}_4)\text{L}(\text{DMF})_2(\text{Me}_2\text{NH})\}_\infty$ б) нанотрубки $\{[\text{Ni}_{18.8}\text{Cl}_4(\mathbf{1}')_4(\text{L})_8(\text{OH})_{1.6}(\text{H}_2\text{O})_{5.2}]\}_\infty$ [106].

1.4.4.3 Применение супрамолекулярных клеток на основе сульфонилкаликс[4]арена.

Преимуществом продемонстрированного в литературе синтетического подхода в получении координационных клеток заключается в том, что состав и структура карбоксильного линкера может варьироваться почти неограниченно и содержать различные функциональные группы, с помощью которых можно придавать желаемые адсорбционные или оптические свойства образующейся на их основе супрамолекулярной системе. Например, координационные клетки в форме призмы, полученные в результате взаимодействия тетраядерных никелевых кластеров сульфонилкаликсарена **32** с 2,5-тиофендикарбоновой кислотой (TDC), были использованы в качестве наноконтейнеров для нанесения в них платиновых наночастиц (меньше 18 атомов Pt) (Рис. 27) [97]. В результате проведения экспериментов по электрохимическому восстановлению водорода из воды (HER реакции), было показано, что данные системы проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с коммерческим Pt/C катализатором, что, очевидно, обусловлено большей площадью активной поверхности наночастиц платины, стабилизированных внутри координационной клетки.

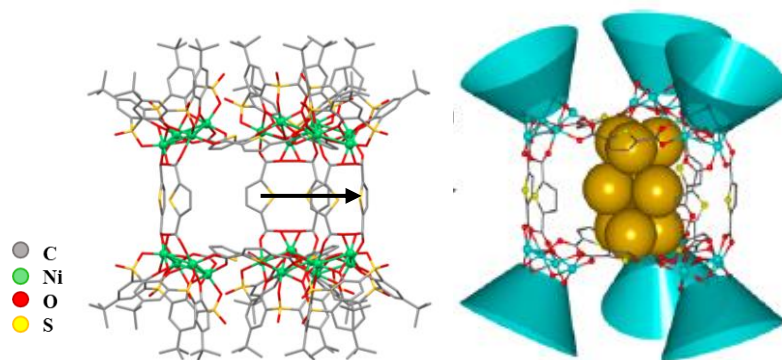


Рисунок 27. Геометрия комплекса $[\text{Ni}_{24}(\mathbf{32})_6(\text{TDC})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]$ в кристалле и его использование для синтеза платиновых наночастиц [97].

Одним из последних выдающихся результатов стал синтез октаэдрической супрамолекулярной клетки [107], полученной сочетанием никелевых и кобальтовых кластеров сульфонилкаликсарена **32** и диэфирного производного фосфорной кислоты с четырьмя бензоатными фрагментами (Рис. 28а). Лишь три из четырех карбоксильных групп линкера учувствуют в формировании супрамолекулярной структуры, при этом четвертая направлена перпендикулярно плоскостям граней октаэдра. Благодаря водородным связям между отдельными клетками и гидрофобным взаимодействиям клетки упаковываются в регулярно-пористый материал, содержащий участки с фосфорной кислотой, и является эффективным гетерогенным кислотным катализатором. Полученные хиральные структуры были изучены в качестве катализаторов для проведения стереоселективного катализа. В результате проведенных исследований было продемонстрировано, что данные системы способны катализировать реакции асимметричного $[3 + 2]$ сочетания 3-замещенных индолов с хинонмоноиминном, а также алкилирование индола по Фриделю-Крафтсу ариальдаминами, причём было установлено, что энантиоселективность процесса может достигать 99%, что намного превосходит известные гомогенные аналоги.

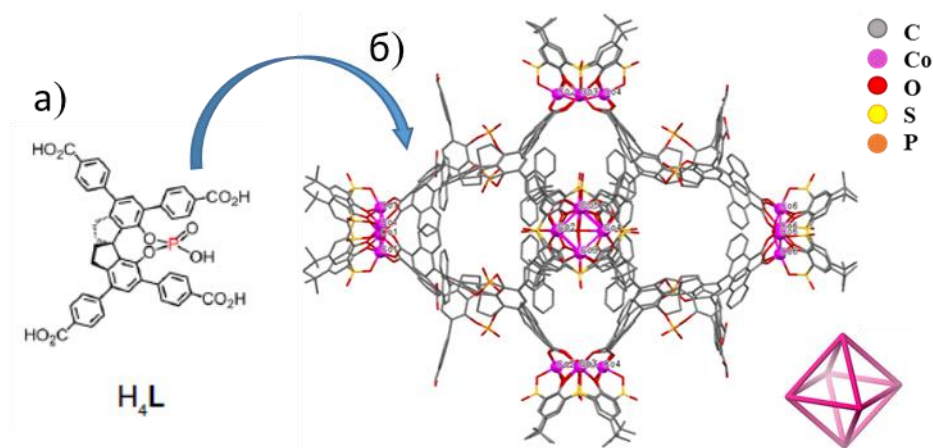


Рисунок 28. а) Структура биинданового солиганда, б) геометрия октаэдрической клетки $[M_{24}(32)_6(HL)_{12}]$ ($M=Ni^{II}/Co^{II}$) в кристалле [107].

Другой подход в синтезе схожих супрамолекулярных катализаторов был осуществлён в результате взаимодействия цинковых кластеров сульфонилкаликс[4]арена с оптически активными металл-саленовыми линкерами (Рис. 29а) [108]. Полученная октаэдрическая координационная клетка $[Zn_{24}(32)_6(MnL)_{12}(DMF)_6(H_2O)_6]$ (Рис. 29б) продемонстрировала высокую стабильность и эффективность в реакции селективного окисления вторичных спиртов и получения оптически активных изомеров (Рис. 29в), являющихся важным сырьём для фармацевтической отрасли, а также в реакции эпексидирования алкенов. Сравнение каталитической активности клетки с мономерным хиральным комплексом (R)-Mn-(Me₂L)Cl показала преимущество полый структуры, что может быть связано с наличием гидрофобной полости, в которой располагаются реагенты.

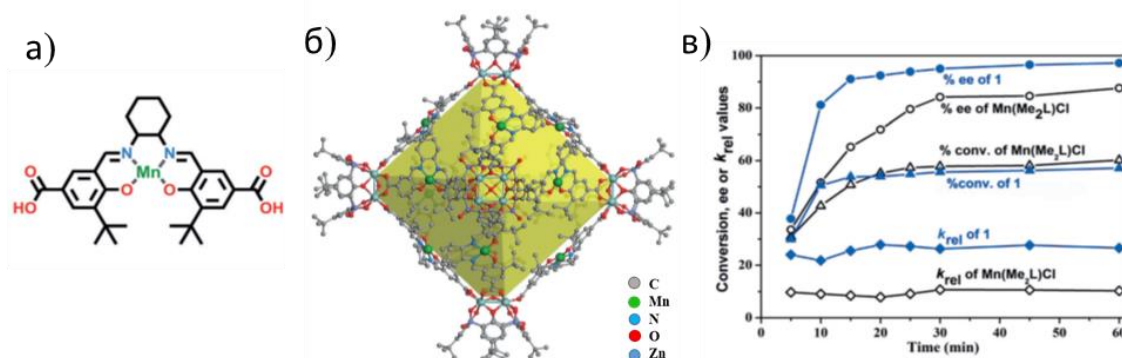


Рисунок 29. а) Структура используемого металл-саленового линкера (MnL), б) геометрия октаэдрической клетки $[Zn_{24}(32)_6(MnL)_{12}(DMF)_6(H_2O)_6]$ в кристалле, в) кинетические кривые для реакции селективного окисления вторичных спиртов в присутствии 1%-ого содержания супрамолекулярной клетки (голубым) и мономерного комплекса (черным) [108].

Как уже упоминалось ранее, пористые структуры являются перспективными в области разделения и хранения молекул жидкостей и газов. Преимущество супрамолекулярных клеток состоит в том, что объем такого пористого материала легче настраивать, используя линкеры различной длины и природы. Влияние природы линкера было показано на примере димерных клеток на основе сульфонилкаликс[4]арена **32** с серией дикарбоксилатных производных, содержащих бисбензоатные группы, соединённые метиленовой, метиленаминовой или бисметиленаминовой группой ([Co-L1], [Co-L2] и [Ni-L3] соответственно) (рис. 30а). В серии экспериментов [109] по экстракции красителей метиленового синего, эозина и метилоранжа при помощи УФ-спектроскопии было показано, что данные структуры проявляют селективность к катионным гостям, что можно объяснить электростатическим взаимодействием между положительно заряженными гостями и электроотрицательными атомами кислорода и π – катионным взаимодействием. Было показано, что в связи с этим можно довольно эффективно осуществить разделение метиленового синего и метиленового оранжевого, используя клетки как экстрактанты, причём наличие в их составе разного по строению спейсера не играло особой роли [109]. Однако при сравнении их каталитической активности на примере конденсации Кневенагеля между нафталиновым альдегидом и малононитрилом явное лидерство (выход 92%) принадлежит соединению [Ni-L3], предположительно из-за более сильной основности азота по Льюису в структуре спейсера. Однако использование эквивалентного количества метилового эфира (Me₂L3) с аналогичными вторичными аминогруппами в составе привело к выходу в 19%, что указывает на влияние имеющейся полости в катализаторе (Табл. 2).

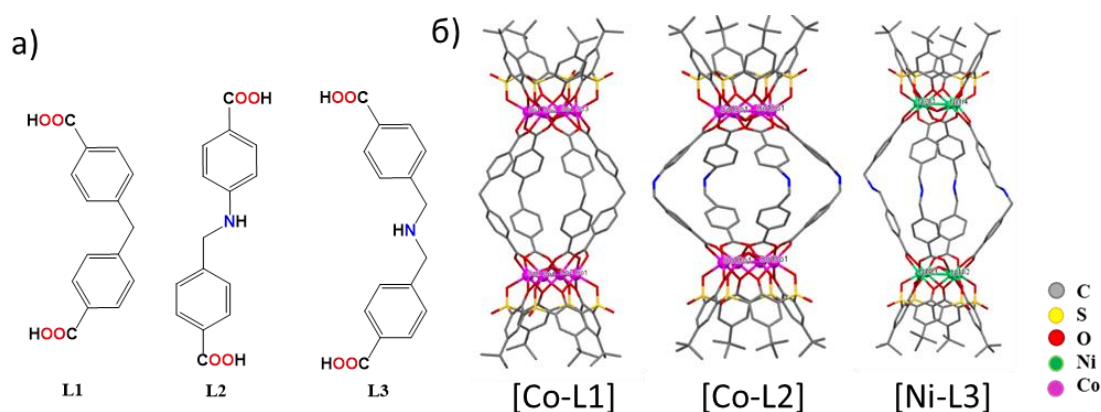
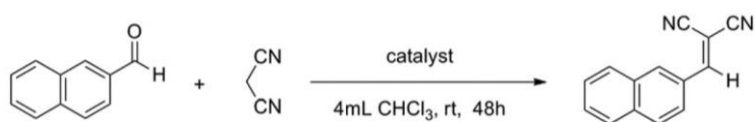


Рисунок 30. а) структура карбоксильных олигандов, б) геометрия супрамолекулярных контейнеров с различными спейсерами в составе карбоксильного олиганда в кристалле [109].

Таблица 2. Каталитическая активность супрамолекулярных димерных клеток в реакции конденсации Кневенагеля.



Катализатор:	Отсутствует	TBSC	Me ₂ L3	1-Co	2-Co	3-Ni
Выход:	2%	2%	19%	5%	14%	92%

Для усиления адсорбционных свойств получаемых супрамолекулярных структур необходимо грамотно управлять пространственной геометрией получаемой клетки, так как смена мотива может значительно изменять размер внутренних пор. Описанные супрамолекулярные структуры наглядно демонстрируют, что кластеры сульфонилкаликсарена больше подходят для построения полых структур по сравнению с платформой тиакаликс[4]арена, мотив которых сложнее контролировать. На данный момент описаны как димерные [109, 110], квадратные[111], октаэдрические [108], так и призматические [97] структуры на основе тиакаликс[4]аренов в зависимости от типа линкера, используемого для их супрамолекулярной «самосборки». Однако существует не так много работ, в которых исследовано влияние структурных факторов на геометрию получаемых супрамолекулярных координационных клеток, несмотря на то, что такие параметры

как удельная площадь поверхности и растворимость являются ключевыми для практического использования адсорбентов [112].

1.4.5 Комплексы на основе модифицированных (тия)каликс[4]аренов

Как было отмечено ранее, молекулы (тия)каликс[4]аренов обладают способностью к модификации в результате проведения классических реакций как по верхнему, так и по нижнему ободу (см. разделы 1.3.1 и 1.3.2), что делает макроциклическую платформу чрезвычайно привлекательной для введения дополнительных координирующих фрагментов, различной природы и морфологии, с целью усиления её рецепторных свойств. С точки зрения координационных свойств, в свою очередь, это может привести к получению новых структурных мотивов комплексов, и как следствие, расширить перечень кластеров, обладающих полезными свойствами [113].

Особый интерес в этой связи представляют иминные производные, так как, с одной стороны, они являются синтетически легко доступными соединениями, с другой – обладают достаточно сильной комплексообразующей способностью благодаря хелатному типу связывания как с мягкими, так и с жёсткими катионами металлов. В литературе известно множество комплексов на основе дииминных производных, среди которых особенно следует выделить так называемые саленовые производные, получившие своё название от тетрадентатного N,N'-бис(салицилиден)этилендиамина. В зависимости от типа металла комплексы на их основе способны обладать люминесцентными и каталитическими свойствами, а также свойствами спин-кроссовера (явление, заключающееся в переключении спинового состояния металл-органической системы при помощи внешнего воздействия: излучения, давления или температуры) (СК) [114].

Поэтому функционализация макроциклических лигандов иминными фрагментами позволяет ожидать получения предорганизованных строительных блоков, предназначенных для синтеза новых координационных соединений, обладающих полезными свойствами.

Ранее было продемонстрировано, что введение хирального фрагмента в состав каликсаренов **37** и **38**, содержащих саленовый фрагмент, привело к получению новых хиральных марганцевых комплексов $[Mn(\mathbf{37})(OAc)]$ (Рис. 31), показавших

себя активными катализаторами энантиоселективного эпоксидирования алкенов с показателем энантиомерного избытка до 93% в зависимости от типа субстрата [115].

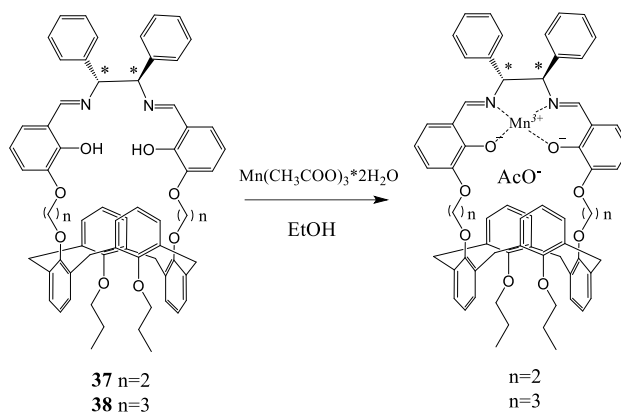


Рисунок 31. Синтез хирального марганцевого комплекса на основе каликс[4]арена с саленовым фрагментом в составе [115].

Также была получена серия комплексов лантаноидных металлов с монозамещенными иминными производными каликс[4]арена (Рис. 32а) [116, 117]. В зависимости от типа координирующего атома в ароматическом заместителе (пиридинильный (**39**) или фенольный (**40**)) в кристаллической фазе были получены 2 типа биядерных комплексов $[\text{HNEt}_3][\text{Ln}_2(\text{39-3H})(\text{39})]$ ($\text{Ln} = \text{Sm(III)}, \text{Eu(III)}, \text{Gd(III)}, \text{Tb(III)}$) и $[\text{Ln}_2(\text{40})_2]$, где $\text{Ln} = \text{Tb(III)}, \text{Dy(III)}$ (Рис. 32б). Несмотря на то, что анализ магнитных свойств данных кластеров показал, что произведение намагниченности на температуру уменьшается при охлаждении образцов комплексов, изучение частотной зависимости намагниченности Dy-комплексов позволяет сделать вывод о поведении, свойственном молекулярным магнетикам. При этом следует отметить, что характеристики полученных молекулярных магнетиков зависят от строения комплекса, и хотя для первого кластера $[\text{Dy}_2(\text{39-3H})(\text{39})]$ магнитная анизотропия и блокирующая температура ($U_{\text{eff}}=18 \text{ см}^{-1}$, $T_b=26 \text{ K}$) несколько ниже, чем для второго типа комплекса $[\text{Dy}_2(\text{40})_2]$ ($U_{\text{eff}}=23 \text{ см}^{-1}$, $T_b=33 \text{ K}$), данные значения превышают характеристики Dy-кластеров на основе нефункционализированных C[4]A.

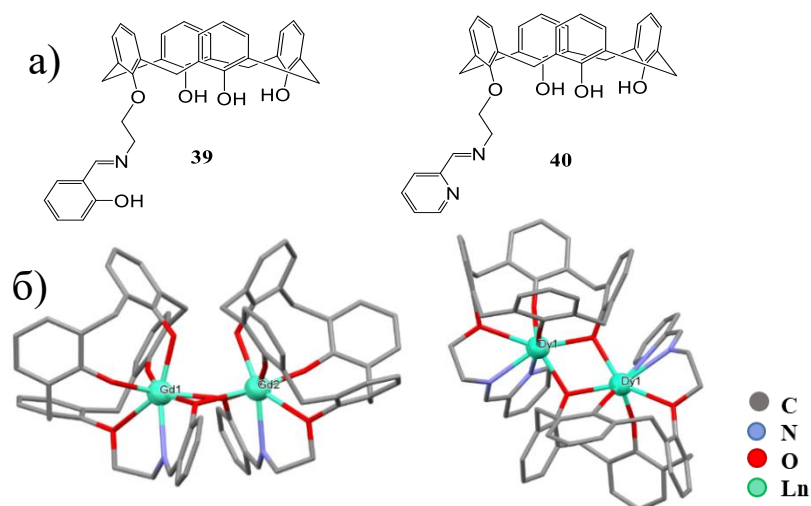


Рисунок 32. а) Структурная формула лигандов на основе монозамещенных HC[4]A, б) геометрия биядерных комплексов $[\text{HNEt}_3][\text{Ln}_2(\mathbf{39-3H})(\mathbf{39})]$ и $[\text{Ln}_2(\mathbf{40})_2]$ в кристалле [116, 117].

Широкое изучение комплексообразующей способности иминных производных каликс[4]аренов связано с привлекательными фотофизическими свойствами, проявляемыми их *d*- и *f*-комплексами. Обнаружено, что ряд макроциклических оснований Шиффа на платформе каликсаренов могут быть использованы в качестве высокочувствительных сенсоров для определения катионов металла [118]. Например, бис-каликсарен **41** является высокоэффективным флуоресцентным сенсором на катионы Zn^{II} (в синей области спектра), в том числе в присутствии прочих *d*-катионов [119]. PCA показал, что полученный комплекс $[\text{Zn}-\mathbf{41}(\text{Py})_2]$ (Рис. 33б) имеет сэндвичеподобное строение со стехиометрией 1:1, где цинк содержит две молекулы пиридина в координационном окружении. В связи с этим в следующей работе полученный комплекс был модифицирован авторами при помощи замены сольватных молекул на иминные атомы азота соседнего лиганда и получен новый димерный комплекс состава $[\text{Zn}_2\mathbf{41}_2]$ (Рис. 33в), обладающий зеленой флуоресценцией в твердом состоянии [120].

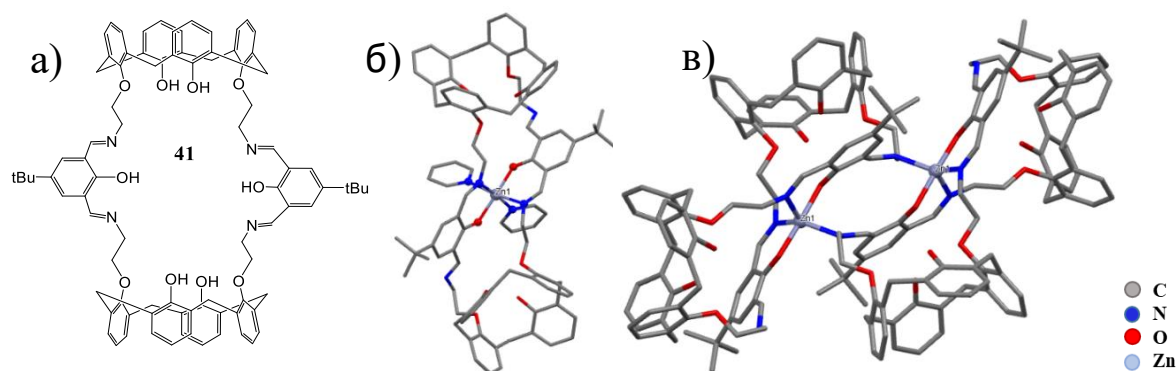


Рисунок 33. а) Структура лиганда на основе бис-НС[4]А, б) структуры цинковых комплексов на его основе $[\text{Zn-41}(\text{Py})_2]$ в) $[\text{Zn}_2\mathbf{41}_2]$ [119, 120].

Так как каликсарены могут проявлять так называемый антенный эффект, отдельный интерес представляют их комплексы с лантаноидными металлами с точки зрения люминесцентных свойств. При изучении комплексообразующей способности соединения **41** с *f*-катионами были получены биядерные комплексные соединения состава $[\text{Ln}^{\text{III}}_2(\mathbf{41})(\text{MeOH})_2]$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Eu , Tb , and Yb) (Рис 34). Исследование фотофизических свойств показало, что бис(иминометил)фенолятные звенья могут сенсibilизировать люминесценцию координированных ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} . Однако координация с низкомолекулярными солигандами (MeOH) способствует тушению люминесценции и делает комплексы менее способными к люминесценции по сравнению с другими комплексными соединениями гептакоординационных европия и тербия [121].

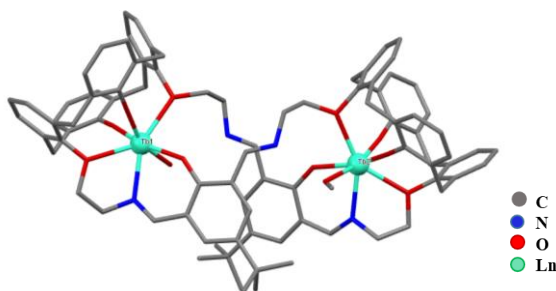


Рисунок 34. Структура комплексов $[\text{Ln}_2(\mathbf{41})(\text{MeOH})_2]$, ($\text{Ln} = \text{Eu}^{\text{III}}$, Tb^{III}) [121].

Таким образом, было показано, что функционализация макроциклической платформы (тия)каликс[4]аренов иминными фрагментами может приводить к получению новых лигандов, способных участвовать в координационном взаимодействии с *d*- и *f*- катионами металлов, образуя комплексы с привлекательными магнитными, люминесцентными и каталитическими свойствами в кристаллической фазе.

Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показано в главе 1, разделе 1.4 (Литературный обзор), (тия)каликс[4]арены представляют собой соединения, широко используемые в супрамолекулярной координационной химии для получения твёрдофазных функциональных полиядерных систем. В соответствии с целью данной диссертационной работы, заключающейся в синтезе, изучении структуры, закономерностей образования и функциональных свойств новых супрамолекулярных металл-органических ансамблей на основе макроциклических лигандов (тия)каликс[4]аренов, их карбоксильных и иминных производных, были поставлены следующие задачи: получение новых соединений, способных выступать в качестве кластерообразующих лигандов, на макроциклической платформе (тия)каликс[4]аренов, подбор наиболее подходящих условий кристаллизации *d*- и *f*-металлокомплексов полученных каликсареновых лигандов, в том числе в присутствии хелатных солигандов различной природы, изучение кристаллической структуры полученных супрамолекулярных кластеров и их функциональных свойств (молекулярный магнетизм и адсорбция).

В ходе данной работы был реализован подход, заключающийся в последовательном варьировании структурных параметров макроциклических соединений на основе (тия)каликс[4]аренов: а) объёма и электронного эффекта заместителя верхнего обода, б) природы макроциклической платформы (СА/ТСА), в) природы координирующего центра (гидроксильный, карбоксильный, иминный), г) длины и гибкости заместителя нижнего обода, а также состава кластерного ядра (*d*-/*f*-катионы) и хелатных солигандов различной природы с целью целенаправленного дизайна и синтеза *d*- и *f*-кластеров и выявления способов воздействия на их структуру для получения контроля над их магнитными и адсорбционными свойствами (рис. 35).

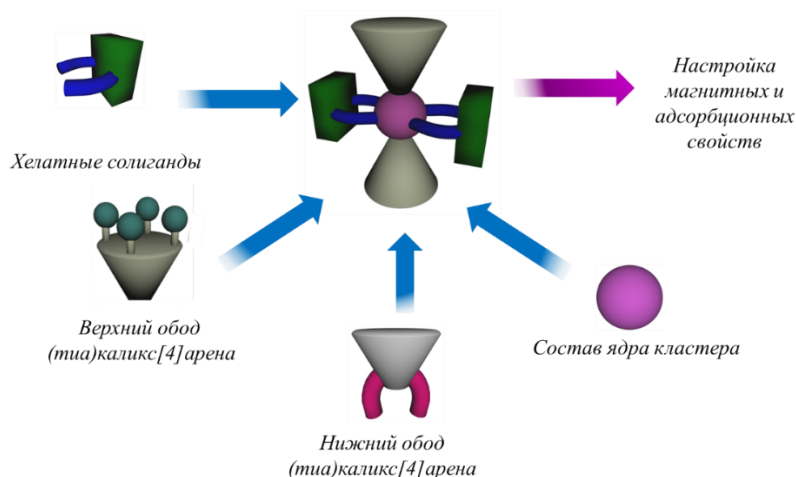


Рисунок 35. Основные подходы к функционализации d -/ f -кластеров на основе (тия)каликс[4]аренов, использованные в работе для настройки их магнитных и адсорбционных свойств.

2.1 Синтез функционализированных (тия)каликс[4]аренов в конформации конус.

Ключевым этапом в конструировании новых функциональных d - и f -металлокластеров является синтез предорганизованных органических строительных блоков. Для этой цели было предложено использовать различные производные незамещенных по нижнему ободу (тия)каликс[4]аренов, отличающихся природой макроцикла ($X = CH_2, S, SO_2$) и/или заместителей верхнего обода, оказывающих как стерическое, так и электронное влияние, а также производных (тия)каликс[4]аренов, содержащих дополнительные координирующие группы на нижнем ободу – иминные и карбоксильные.

2.1.1 Синтез замещенных по верхнему ободу (тия)каликс[4]аренов

Синтез незамещенных *трет*-бутильных производных (тия)каликс[4]аренов **1-2** ($X = CH_2, S$) был осуществлен по известным литературным методикам [122].

Для модификации верхнего обода была синтезирована серия (тия)каликс[4]аренов, содержащих в *пара*-положении заместители с различными донорно-акцепторными свойствами и объемом ($R = H, Adamanthyl, Ph, NO_2$). Синтез деалкилированных производных **2-2'**, *пара*-замещенных нитро- (**4-4'**) и адамантильных производных (**42-43**) (тия)каликс[4]аренов в условиях реакций

электрофильного замещения был осуществлен по известным литературным методикам [18-20, 123, 124]. Адамантильная группа (Ad) в *пара*-положение относительно ОН-группы может быть введена реакцией с адамантолом, катализируемой трифторуксусной кислотой, и реакции получения соединений **42-43** были осуществлены по литературным методикам. В то время как производные с фенильным заместителем **44** и **35** были получены реакциями конденсации соответствующего фенола с формальдегидом или серой с условиях высокотемпературного синтеза (Схема 10) [125, 126].

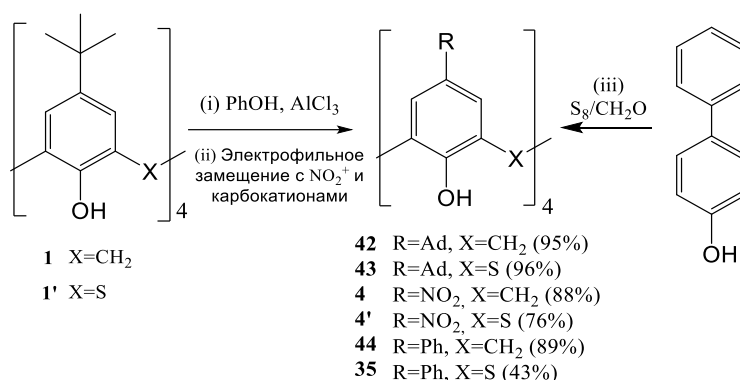


Схема 10.

Для усиления координирующей способности и получения новых кластеров, в том числе супрамолекулярных клеток, тиоэфирные мостиковые атомы соединений **1'** и **35** были переведены в сульфонильные группы путём окисления перборатом натрия в смеси уксусной кислоты и хлороформа (Схема 11) [43]. Продукты окисления **32, 45** ($R=t\text{-Bu}$, Ph) были охарактеризованы и подтверждены при помощи ^1H ЯМР-спектроскопии, данные которой соответствовали литературным. Для тиакаликсарена с адамантными заместителями **43** также были подобраны условия для оптимального прохождения реакции и выделения её продукта, заключающиеся в увеличении времени реакции до 24 часов и очистки путём перекристаллизации из смеси ацетон/этанол. Полученное соединение **I** было охарактеризовано при помощи комплекса физико-химических методов. В протонном ЯМР спектре **I** присутствуют сигналы, характерные для ароматических протонов в районе 7.96 м.д. и сигналы адамантильного заместителя, представленные двумя дублетами (1.72 м.д. и 1.83 м.д.) и триплетом в области 2.06 м.д. (рис. 36а). Дополнительно вещество было охарактеризовано с применением MALDI TOF масс-

спектрометрии: наличие пика молекулярного иона ($m/z=1159.6$) в спектре свидетельствует о получении целевого продукта (рис. 366).

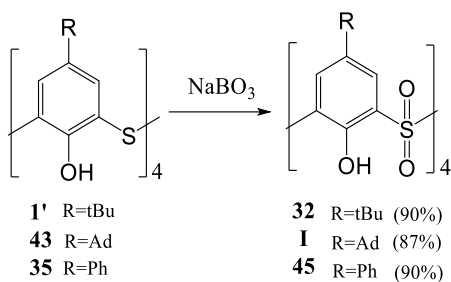


Схема 11.

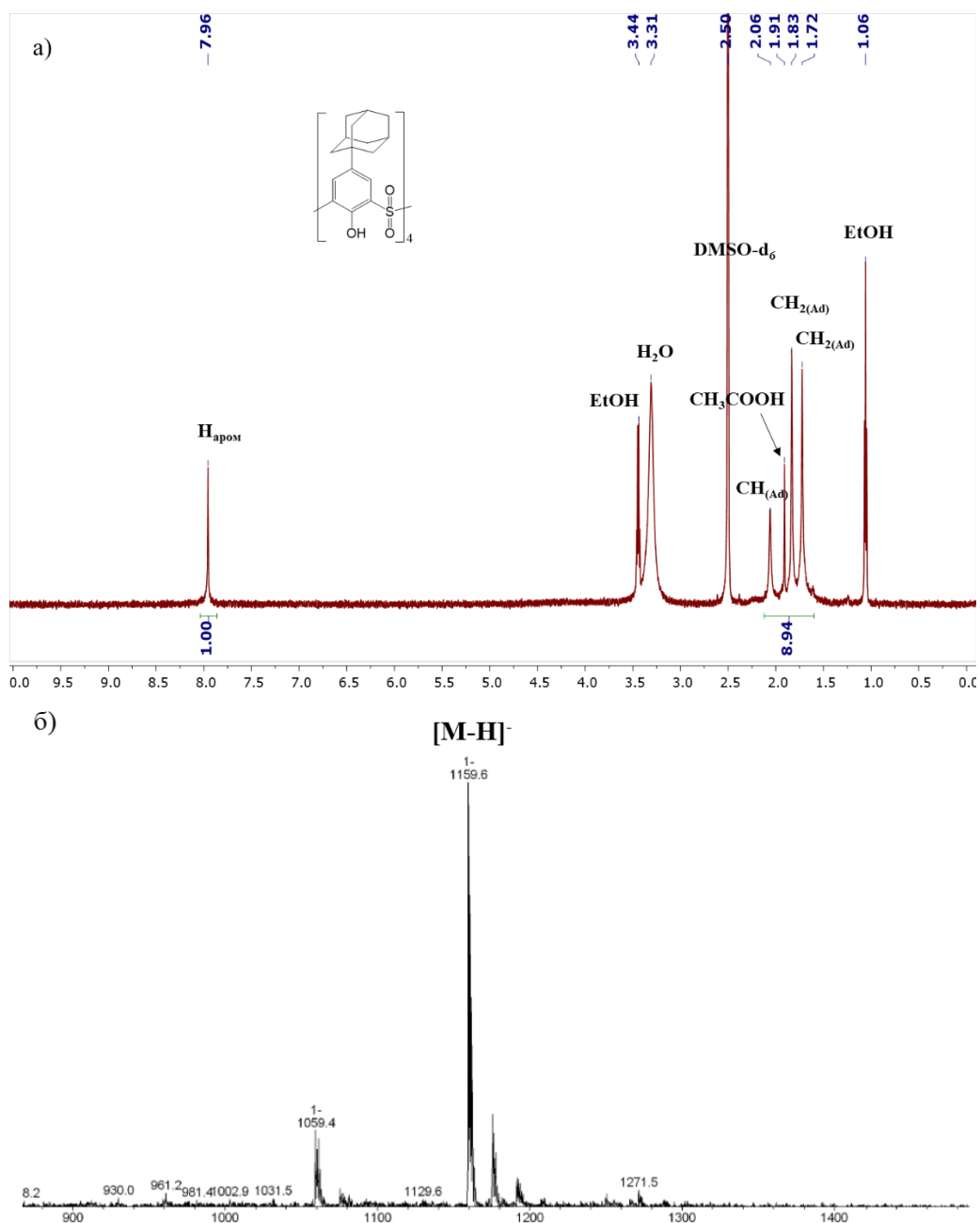


Рисунок 36. а) ^1H ЯМР спектр соединения **I** (DMSO-d_6 , 400 МГц, 293 К.) б) ESI масс-спектр соединения **I**, полученный в режиме отрицательных ионов.

2.1.2 Синтез карбоксильных производных каликс[4]аренов.

В главе 1 было продемонстрировано, что появление дополнительных связывающих центров в результате введения различных заместителей на нижний обод макроциклической платформы является эффективным методом получения новых функциональных комплексов. При этом особый интерес для создания дискретных функциональных комплексов представляют частично замещённые производные C[4]A и TC[4]A, что с одной стороны, обусловлено сохранением пространственной конфигурации макроцикла *конус*, с другой стороны - введением близкорасположенных донорных атомов различной природы, что способно усиливать рецепторные свойства молекулы.

В связи с этим в данной работе были использованы дизамещенные по нижнему ободу карбоксильные и иминные производные (тия)каликс[4]аренов в стереоизомерной форме *конус* в качестве органических строительных блоков, которые отличаются друг от друга природой связывающих центров, а также жёсткостью/гибкостью углеводородного спейсера, соединяющего координирующий фрагмент с макроциклической платформой. Для синтеза целевых карбоксильных производных (соединений **48-49**, III), была использована цепочка превращений, заключающаяся в последовательном введении сложноэфирных фрагментов с различной длиной алкильного спейсера ($n=1$, $n=3$) по реакции Вильямсона в присутствии карбоната калия, с последующим гидролизом получаемых сложных эфиров в щелочных условиях (Схема 12) [127-129]. Промежуточные соединения **46** и **47**, а также целевые продукты **48** и **49** были выделены в чистом виде с высокими выходами и охарактеризованы при помощи комплекса физико-химических методов, данные которых совпадают с литературными [130].

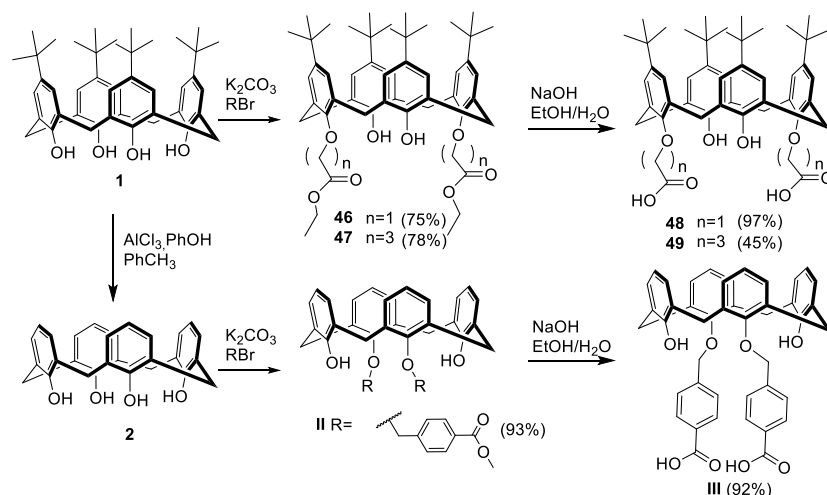


Схема 12.

Для синтеза нового дизамещенного эфира карбоновой кислоты на каликс[4]арене с арильным спейсером **II** проводили реакцию алкилирования незамещенного каликс[4]арена **2** метиловым эфиром 4-бромметилбензойной кислоты в присутствии стехиометрического количества карбоната калия в качестве основания при кипячении в ацетоне [131]. Целевой продукт **II** был получен с выходом 93% и охарактеризован комплексом физико-химических методов анализа, включая ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопию и масс-спектрометрию.

^1H ЯМР спектр выделенного продукта соответствует симметричному дизамещенному продукту **II** в конформации *конус* (Рис. 37), о чём свидетельствует наличие двух триплетов (6.67 м.д. и 6.77 м.д.) и двух дублетов (6.91 м.д. и 7.06 м.д.), соответствующих протонам ароматических колец макроциклической платформы интенсивностью 1:1:2:2, а также двух дублетов АВ-системы в областях 4.29 и 3.37 м.д., что связано со спин-спиновым взаимодействием неэквивалентных протонов в составе мостиковых метиленовых групп [132]. Образование дизамещенного продукта реакции **II** также подтверждает наличие сигналов, соответствующих введенному фрагменту: АВ-системы в областях 7.78 и 7.99 м.д., соотношение интенсивностей которых свидетельствует о наложении синглета протонов гидроксильной группы (7.77 м.д.). В масс-спектре присутствует пик молекулярного иона соединения с натрием $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($m/z = 743.2$)

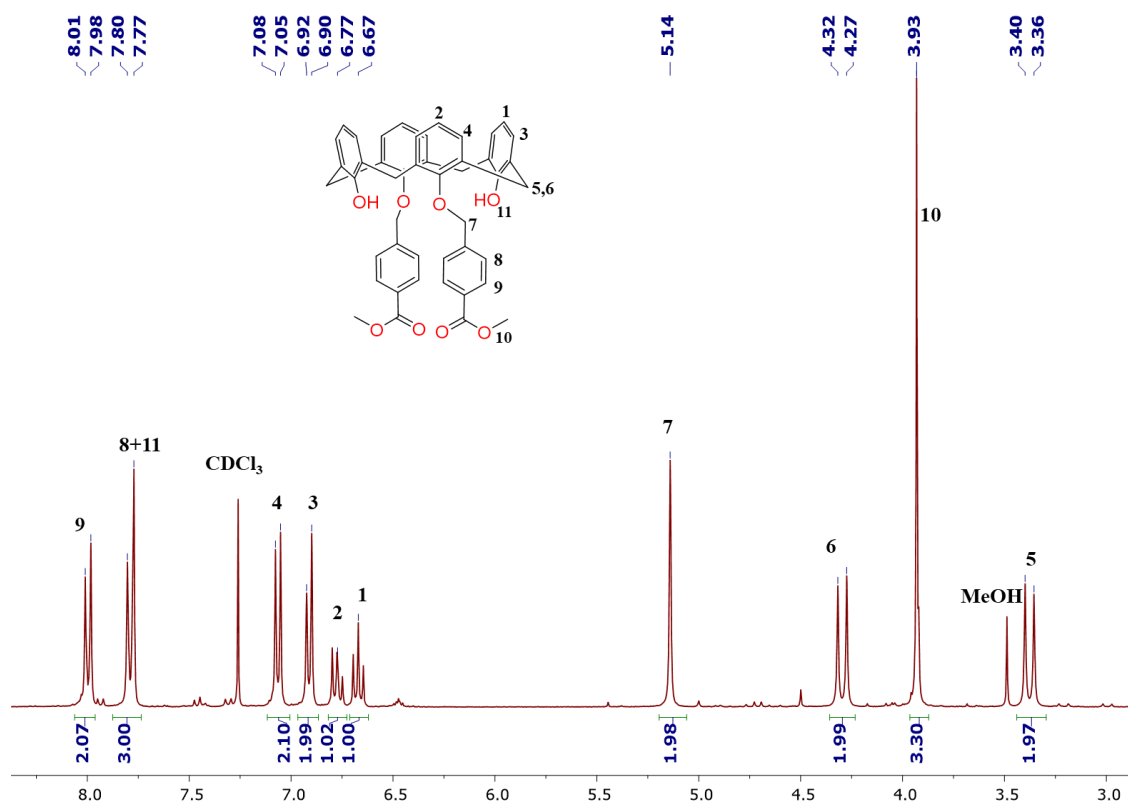


Рисунок 37. ^1H ЯМР спектр соединения **II** (CDCl_3 , 300 МГц, 293 К).

В условиях щелочного гидролиза из соединения **II** была синтезирована дикислота **III**, которая была охарактеризована комплексом физико-химических методов, в том числе РСА [131]. В ^1H ЯМР-спектре наблюдаются характеристические сигналы (Рис. 38а), соответствующие структуре полученного соединения **III**, а именно набор сигналов, состоящий из двух триплетов и дублетов (6.55, 6.78, 7.00 и 7.11 м.д. соответственно), соответствующих ароматическим протонам верхнего обода, а также сигналы в виде дублетов ароматических протонов арильного спейсера (7.92 и 7.77 м.д.). Мостиковые протоны также представлены в виде АВ-дублетов (4.11 м.д), один из которых перекрывается с интенсивным сигналом протонов воды в области 3.3-3.4 м.д. Также в спектре в области слабых полей присутствуют синглетные сигналы от протонов гидроксильных групп нижнего обода (8.13 м.д.) и метиленовых групп алкильного спейсера (5.15 м.д.). В масс-спектре ESI, полученном в режиме регистрации отрицательных ионов, имеется пик молекулярного иона $[\text{M}]^-$ ($m/z=691.2$) (рис. 38б).

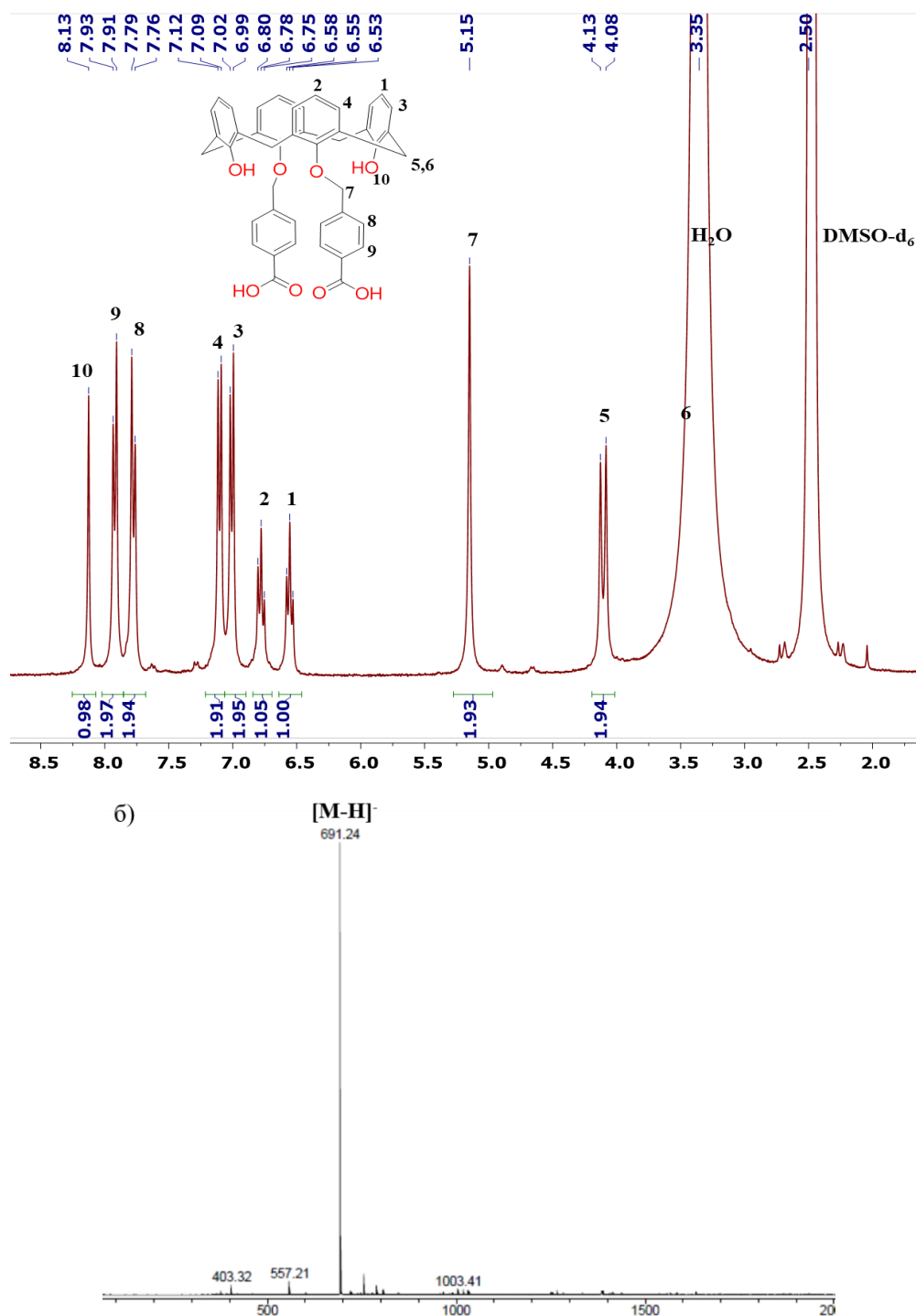


Рисунок 38. а) ^1H ЯМР спектр соединения **III** (DMSO-d_6 , 400 МГц, 293 К), б) ESI масс-спектр в режиме съемки отрицательных ионов соединения **III**.

Таким образом, были синтезированы молекулярные строительные блоки **48**, **49**, **III** на основе дикарбоксильных производных как *p*-*трет*-бутил(тия)каликс[4]арена, так и *p*-*H*-каликс[4]арена в стереоизомерной форме *конус*, в которых была проварьирована длина, а также жёсткость/гибкость углеводородного

заместителя, соединяющего макроциклическую платформу с карбоксильными связывающими центрами нижнего обода.

2.1.3 Синтез карбоксильных производных каликс[4]аренов, содержащих азо-заместители на верхнем ободе.

Следует отметить, что верхний обод полученных карбоксильных производных *p*-*H*-каликс[4]арена может также быть использован для введения дополнительных функциональных групп, с помощью которых можно управлять самосборкой супрамолекулярных кластеров на их основе, и тем самым влиять на свойства полученного кристаллического материала. Для изучения влияния заместителя верхнего обода на процесс образования супрамолекулярных кластеров была использована дополнительная функционализация соединений **48** и **III** *p*-(метоксифенил)дiazенильными фрагментами. Для этого промежуточные соединения **50** и **II** подвергались реакции азосочетания в слабосредной среде с соответствующей ароматической солью диазония, полученной по известной литературной методике [133] (Схема 13).

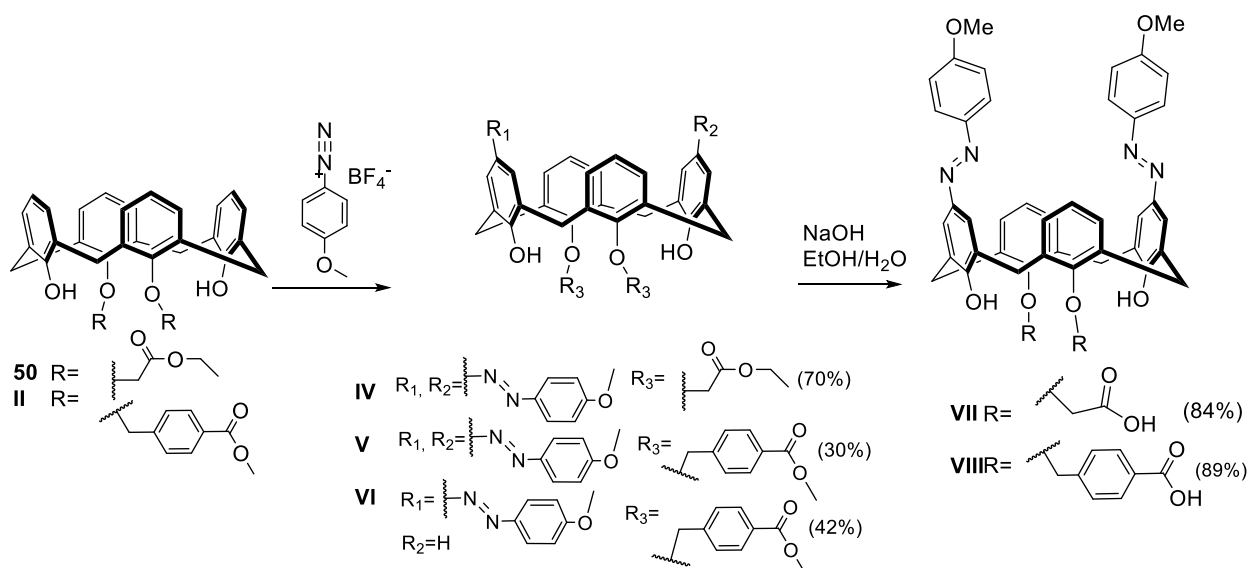


Схема 13.

Реакцию азосочетания с диазониевой солью проводили при комнатной температуре в смеси ТГФ/пиридин, контролируя при помощи тонкослойной хроматографии. Однако, в то время как в случае азосочетания эфира с метиленовым спейсером **50** целевой продукт **IV** был получен с выходом 70%, в случае макроцикла **II** независимо от времени прохождения реакции (до 40 часов), температуры (0-40 °С)

и избытка диазониевой соли (**II**: соль диазония=1:10) была получена смесь продуктов моно- и ди-замещения (соединения **VI** и **V** соответственно) [134]. В результате очистки методом колоночной хроматографии полученные соединения были выделены с выходами 42% и 30% соответственно. Предположительно пространственное влияние, оказываемое карбоксибензильным заместителем на нижнем ободе, является причиной препятствия депротонирования соседней ОН группы пиридином, что в значительной степени замедляет скорость образования продукта дизамещения [134]. Схожее поведение в реакции азосочетания дизамещённых по нижнему ободу производных каликсарена, содержащего пропаргильные заместители, ранее уже наблюдалось в литературе [135]. Полученные продукты разной степени замещения **V** и **VI** были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, включая ^1H ЯМР-спектроскопию (Рис. 40-41).

В ^1H ЯМР-спектре соединения **IV** (Рис. 39) присутствуют сигналы от арильных протонов азо-фрагментов верхнего обода в виде двух симметричных дублетов АВ-системы (7.85 и 7.02 м.д.), часть из которых накладываются на дублет, принадлежащий протонам каликсареновой платформы (7.01 м.д.). Также в спектре присутствует синглеты, принадлежащие протонам гидроксильной группы (8.15 м.д.) и метокси-заместителя (3.88 м.д.). Протоны мостиковых фрагментов проявляются в виде АВ-дублетов (в области 4.51 и 3.54 м.д.), что также указывает конформацию *конус* каликс[4]арена [132]. Подтверждают образование продукта **IV** наличие сигнала в виде синглета протонов метиленового фрагмента в О-алкильном спейсере (4.74 м.д.), и квартет с триплетом протонов этильного заместителя сложноэфирного фрагмента (4.37 и 1.37 м.д. соответственно). В масс-спектре, полученном при ионизации электрораспылением (ESI), наблюдается пик, соответствующий массе молекулярного иона $[\text{M}+\text{Na}]^+$ с $m/z = 887.3$.

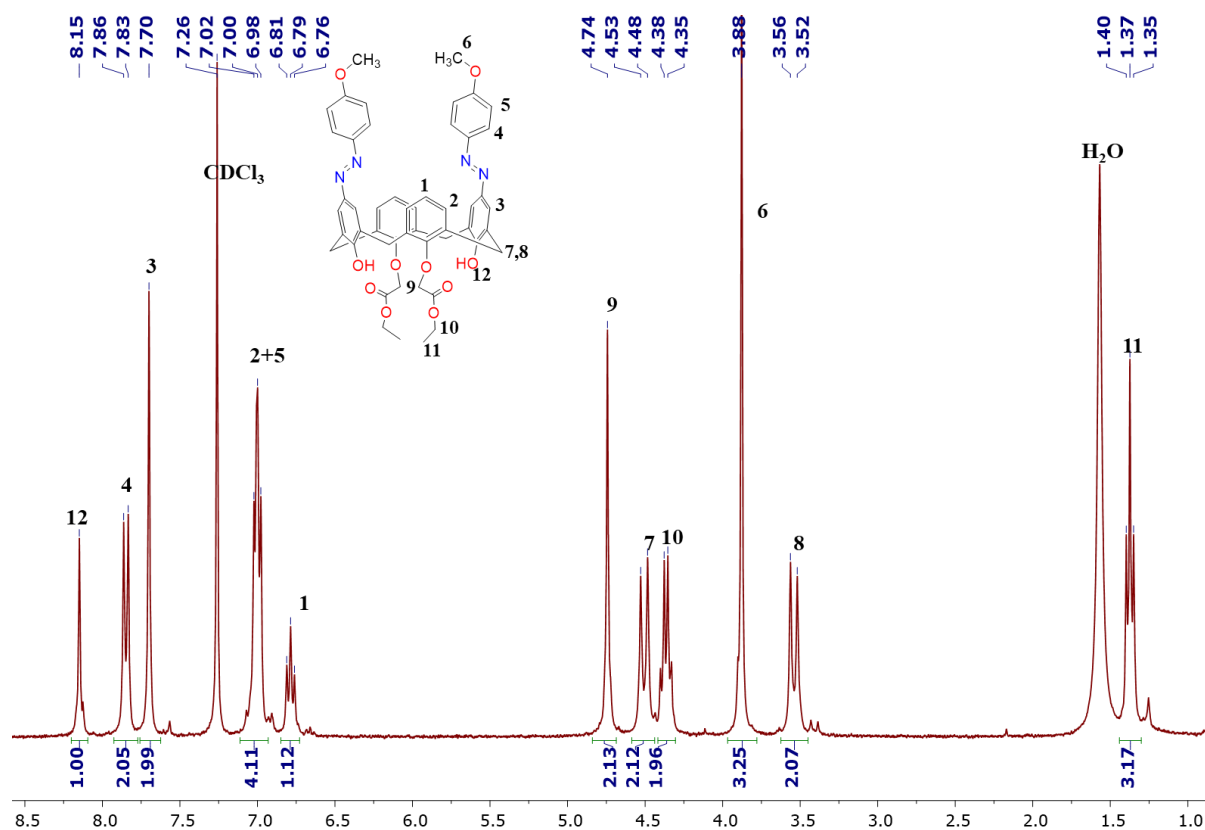


Рисунок 39. ^1H ЯМР спектр соединения **IV** (CDCl_3 , 300 МГц, 293 К).

Спектр соединения **V** (Рис. 41) отличается от спектра макроцикла **IV** большим числом сигналов АВ-систем в области слабых полей от протонов арильных колец – как заместителей верхнего (8.03 и 6.99 м.д.), так и нижнего ободов (7.85 и 7.80 м.д.), а также наличием синглета от протонов метильной группы сложноэфирного фрагмента (3.93 м.д.). Протоны арильных фрагментов каликсареновой платформы представлены триплетом, дублетом и синглетом (6.82, 7.02 и 7.71 м.д.), сигналы АВ-системы протонов мостиковых CH_2 -групп проявляются в областях 4.34 и 3.53 м.д.

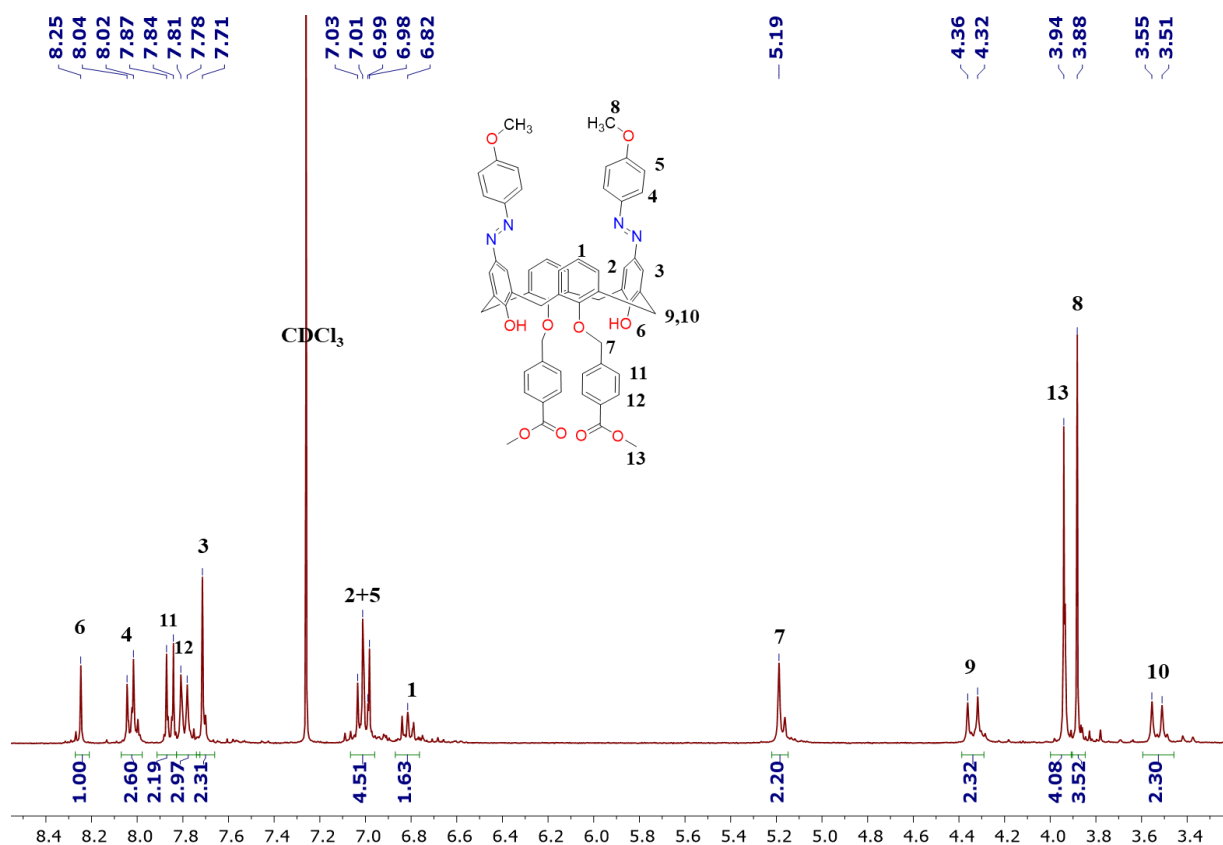


Рисунок 40. ^1H ЯМР спектр соединения **V** (CDCl_3 , 300 МГц, 293 К).

Данные ^1H ЯМР-спектроскопии второго продукта реакции однозначно указывают на образование монозамещенного по верхнему ободу соединения **55a** (Рис. 41). В спектре присутствуют сигналы в виде триплета и мультиплета с соотношением интегральных интенсивностей 1:2 (6.68 и 6.79 м.д.), принадлежащие протонам соседних ароматических фрагментов макроцикла в *пара*-положении относительно ОН-группы, дублета протонов в *мета*-положении относительно ОН-группы (6.93 м.д.), а также сигнал в виде синглета, соответствующий протону ароматического кольца с азо-заместителем (7.70 м.д.). На продукт также указывает наличие сигналов двух АВ-систем от протонов заместителя верхнего обода (7.08 и 7.85 м.д.) и нижнего обода (7.76 и 7.79 м.д) с суммарными интенсивностями 1:2. Помимо этого в спектре наблюдаются четыре сигнала в виде синглетов протонов, принадлежащих гидроксильной группе (8.27 м.д. второй с), метиленовой группе в составе бензильного фрагмента (5.16 м.д.), метоксильных групп в составе азо-заместителя (3.88 м.д.) и сложноэфирной группы (3.93 м.д.). Также образование монозамещенного продукта **VI** подтверждают сигналы протонов двух АВ-систем,

¹H NMR spectrum of compound **1** in CDCl₃. The chemical structure of **1** is shown above the spectrum, with protons numbered 1 through 17. The spectrum displays peaks corresponding to these protons, with integration values provided below the baseline.

Chemical Shift (ppm)	Integration
8.27	1.00
8.03	4.11
8.00	2.14
7.87	5.10
7.84	2.09
7.80	
7.78	
7.75	
7.70	
7.09	2.10
7.07	4.15
7.01	2.19
6.98	2.15
6.92	1.14
6.79	
6.68	
5.16	3.23
4.35	4.17
4.33	
4.30	
4.29	
3.93	
3.88	
3.53	2.00
3.49	2.05
3.42	
3.38	

На заключительном этапе синтеза соединений **VII** и **VIII** проводили щелочной гидролиз азосодержащих макроциклических диэфиров **IV** и **V**. Для этого соединения **IV** и **IV** кипятили с небольшим избытком гидроксида натрия в смеси этанол/вода в течение суток. Кислоты **VII** и **VIII** были выделены с выходами 84 и 89%, соответственно и охарактеризованы ^1H (Рис. 42а и 43) и ^{13}C ЯМР-спектроскопией. В ^1H ЯМР-спектре отсутствуют сигналы протонов сложноэфирных групп, а в остальном, количество сигналов и их мультиплетность свидетельствует об успешном проведении гидролиза в выбранных условиях. Дополнительным подтверждением образования целевых соединений **VII** и **VIII** являются также данные масс-спектрометрии, где фиксируются сигналы молекулярных ионов $[\text{M}]^-$ ($m/z = 807.3$ и 959.3 , соответственно) (Рис. 42б).

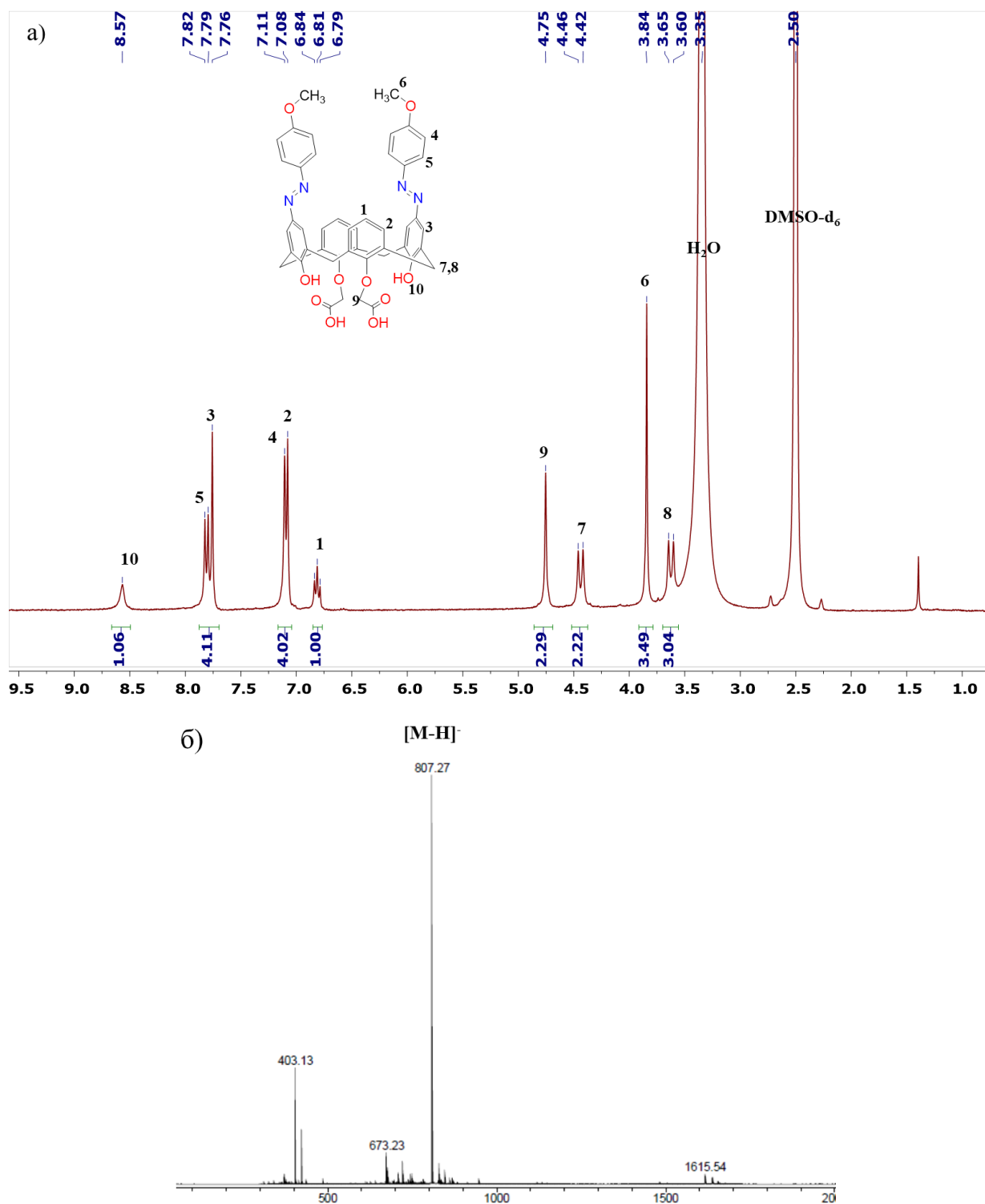


Рисунок 42. а) ^1H ЯМР спектр соединения VII (DMSO- d_6 , 300 МГц, 293 К). б) ESI масс-спектр в режиме съемки отрицательных ионов соединения VII.

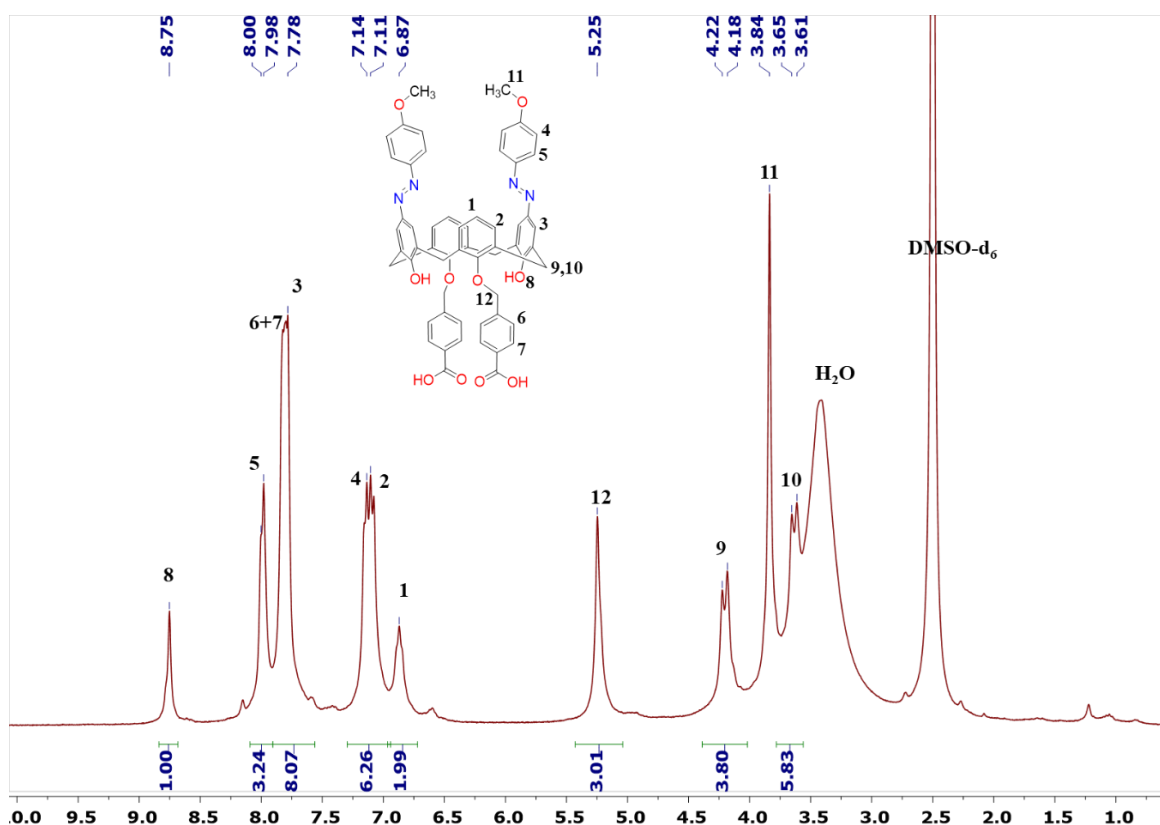


Рисунок 43. ^1H ЯМР спектр соединения **VIII** (DMSO-d_6 , 300 МГц, 293 К).

2.1.4 Синтез иминных дизамещенных производных (тия)каликс[4]аренов

Так как в качестве координирующих фрагментов могут выступать имино-группы, был выполнен синтез дизамещённых производных с различными по природе заместителями при иминогруппе (иминофенольные, иминокатехольные, иминопиридилные и иминоимидазольные координирующие хелатные фрагменты), и также отличающиеся длиной алкильного спейсера ($n(\text{CH}_2) = 2, 3$). Таким образом, была поставлена цель установить закономерности влияния природы координирующего фрагмента, а также длины (гибкости) заместителя нижнего обода на мотив образующейся структуры, а также на их свойства (магнитные или адсорбционные).

Для синтеза ряда иминопроизводных (тия)каликс[4]аренов была осуществлена цепочка превращений, включающая в себя стадию получения дизамещённых алкилфталимидных производных по нижнему ободу **51-54**, превращения полученных фталимидных производных в соответствующие аминопроизводные **55-58** при помощи реакции Габриэля и конденсации

аминопроизводных с ароматическими альдегидами с образованием целевых продуктов **59-62**, **IX-XV** (Схема 14).

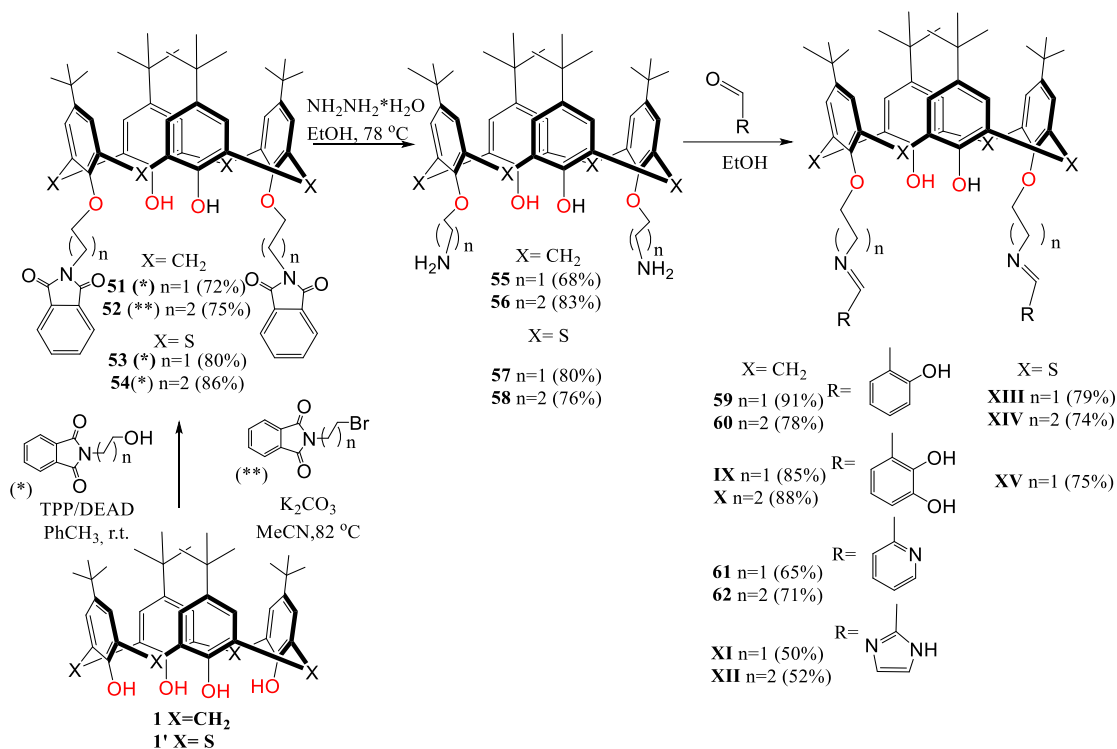


Схема 14.

Следует отметить, что если синтез соединений **59-62** ранее уже был описан в литературе [136-139], соединения **IX-XV** были получены в ходе выполнения данной работы впервые.

Введение алкилфталимидных групп по нижнему ободу макроциклов и получение дистально замещенного диимидов было реализовано в результате проведения реакции Вильямсона соединения **1** с галогенпроизводными, содержащими фталимидный фрагмент в присутствии карбоната калия (**) в случае «классического» каликс[4]арена, а для производных тиакаликс[4]арена - диимидов **53-54** - реакцией Мицунобу соединения **1'** с соответствующими спиртами (*). Выбор реагентов для проведения данной модификации обусловлен различием в реакционной способности платформ C[4]A и TC[4]A и образовании продуктов различной степен замещенности в реакции Вильямсона тиакаликс[4]ареном (см. Гл. 1, разд. 1.3.2). В связи с низкой конверсией каликсарена **1** в реакции с бромэтилфталимидом в условиях реакции Вильямсона, соединение **51** было также синтезировано по реакции Мицунобу.

Амины **55-58** были получены с высокими выходами при кипячении в этаноле с гидразином по реакции Габриэля. Конечная стадия синтеза целевых иминов (**59-62, IX-XV**) была осуществлена конденсацией аминов **55-58** с альдегидами (2-гидроксибензальдегидом, 2,3-дигидроксибензальдегидом, 2-формилпиридином и 2-формилимидазолом) с использованием стехиометрических соотношений реагентов в спирте. Для 2-формилимидазола было отмечено, что реакция конденсация с макроциклическими диаминами проходит лишь при нагревании (50 °C), что вероятно связано с его меньшей реакционной способностью, в то время как с 2-гидроксибензальдегидом (салициловым альдегидом), 2,3-дигидроксибензальдегидом, 2-формилпиридином реакции протекают при комнатной температуре. В связи с этим, возникают сложности с получением имидазолсодержащих иминов на макроциклической платформе ТС[4]А, так как в условиях реакции может протекать деалкилирование производных ТСА, как частичное, так и полное [140].

Дизамещенные имины **IX** и **X** были получены реакцией с 1,1-кратным избытком 2,3-дигидроксибензальдегида, их структура была подтверждена методами ^1H - (рис. 44 и 45а) и ^{13}C ЯМР- спектроскопии. В ^1H ЯМР спектре соединения **IX** присутствуют сигналы протонов иминных групп (8.65 м.д.), сближенные синглеты макроциклических протонов в мета-положении относительно гидроксильных групп (7.10 и 7.11 м.д.), два дублета и мультиплет протонов ароматического заместителя нижнего обода макроцикла в области, 6.84, 6.88 и 6.67-6.69 м.д. соответственно, сигналы протонов алкильного спейсера (4.28 и 4.15 м.д.), а также протонов мостиковых CH_2 -групп, выраженных в виде двух дублетов (4.20 и 3.40 м.д. соответственно), а также два синглета протонов двух пар неэквивалентных *трет*-бутильных групп (1.18 и 1.11 м.д.). Из-за быстрого обмена протонов гидроксильных групп с дейтеро-растворителем, сигналы ОН-групп в спектре не проявляются.

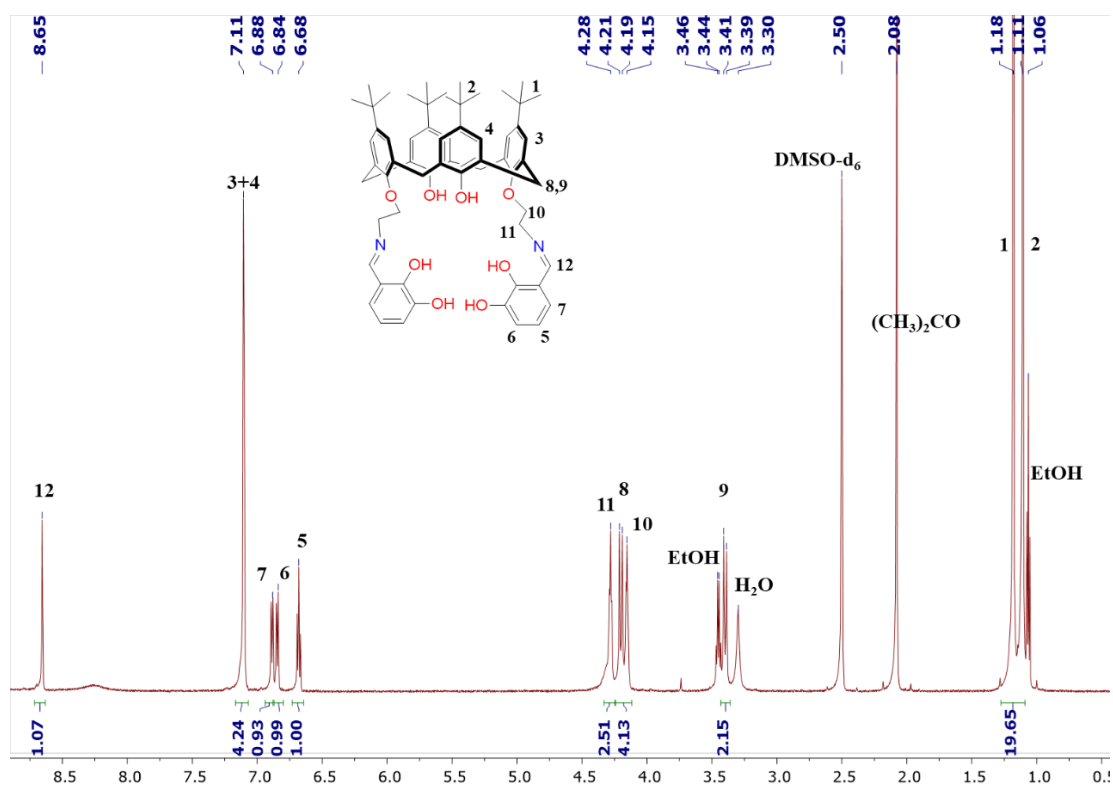


Рисунок 44. ^1H ЯМР – спектр соединения **IX** (DMSO-d_6 , 500 МГц, 298К).

В ^1H ЯМР спектре соединения **X**, как и в спектре соединения **IX**, присутствуют сигналы, соответствующие продукту дизамещения в конфигурации *конус*, в том числе сигналы протонов гидроксильных групп нижнего обода (8.60 м.д.), в отличие от продукта с более коротким алкильным спейсером **IX**. В масс-спектре MALDI TOF присутствует пик молекулярного иона, соответствующий целевому продукту реакции **X** (m/z): 1003.7 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) (рис. 45б).

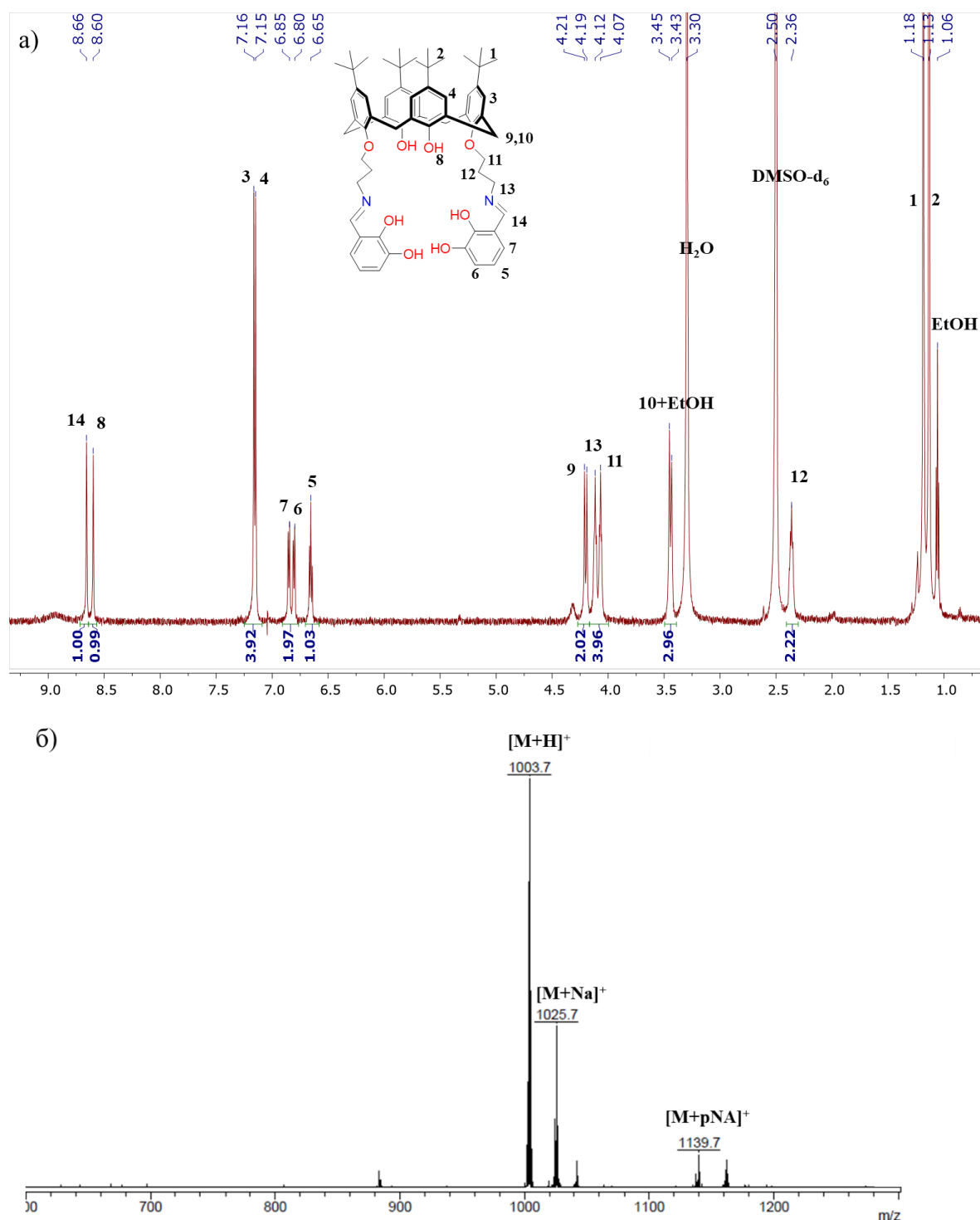


Рисунок 45. а) ¹H ЯМР спектр соединения X (ДМСО-d₆, 600 МГц, 298K). б) Масс-спектр MALDI TOF MS соединения X (pNA- *para*-нитроанилин).

Соединения **XI-XII** были получены взаимодействием аминопроизводных каликс[4]аренов **55** и **56** с 2-формилимидазолом в стехиометрических соотношениях в этаноле. Вследствие меньшей реакционной способности альдегида реакции проводились в течение 7 дней при перемешивании при нагревании до 50 °С. Данные ¹H ЯМР-спектроскопии и MALDI TOF спектрометрии однозначно указывают на

образование дииминопроизводных (оснований Шиффа). В ^1H ЯМР спектре соединения **XI** (Рис. 46) наблюдается наличие характерных сигналов, принадлежащих дизамещённому продукту в симметричной пространственной конфигурации *конус*, а именно: синглета протона иминогруппы (8.48 м.д), двух синглетов ароматических протонов (7.07-7.09 м. д.) и двух дублетов протонов метиленовых групп, принадлежащих каликс[4]ареновой платформе (4.19 и 3.36 м.д.), а также двух триплетов (4.27 и 4.18 м.д) и двух синглетов 1.16 и 1.10 м.д., относящихся к протонам неэквивалентных *трет*-бутильных групп. В спектре данного соединения также наблюдается наличие сигналов двух неэквивалентных протонов имидазолильной группы (7.19 м.д. и 7.07-7.09 м.д.), что предположительно, обусловлено заторможенным вращением имидазолильного кольца вокруг С-С связи вследствие водородного связывания азота иминной группы с водородом в составе имидазолильного фрагмента. В масс-спектре наблюдаются пики, соответствующие молекулярным ионам $[\text{M}+\text{H}]^+$ и $[\text{M}+\text{Na}]^+$ соединения **XI** (m/z = 891.9 и 913.9, соответственно).

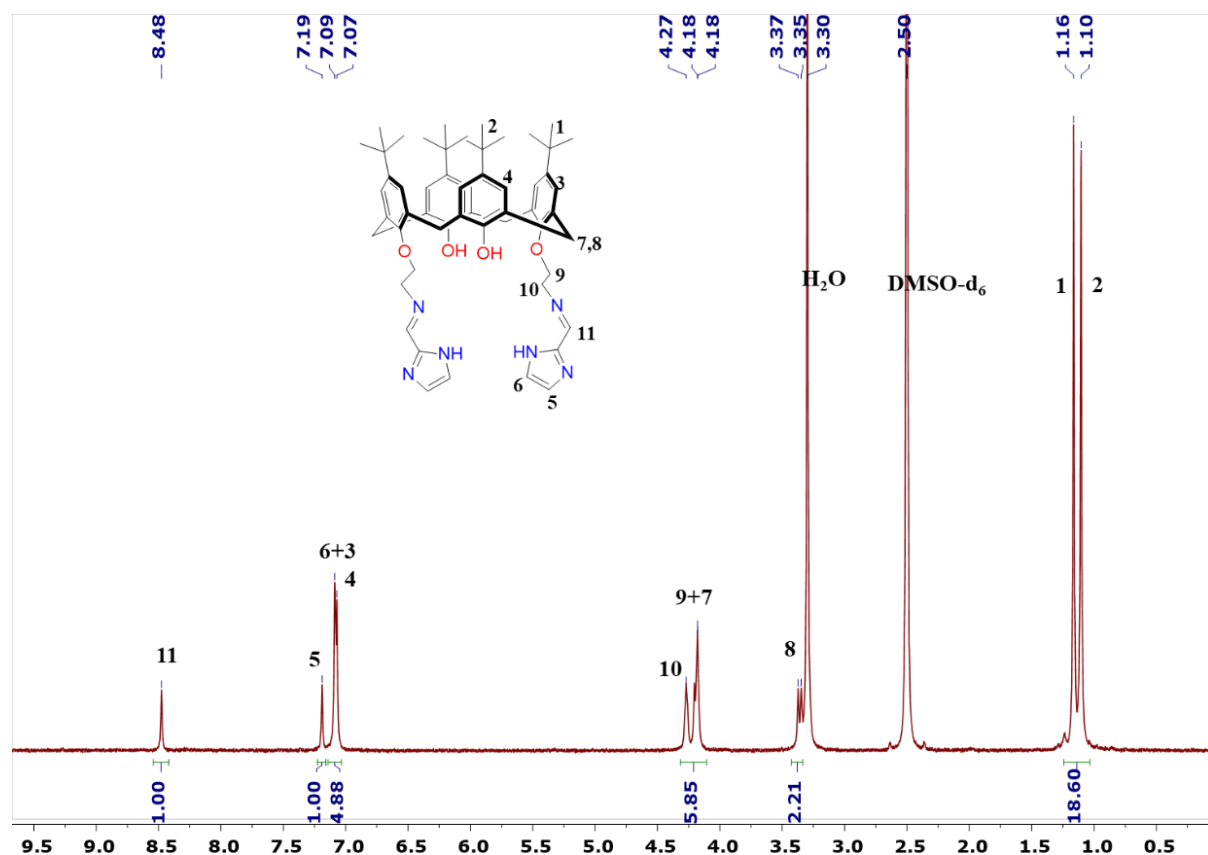


Рисунок 46. ^1H ЯМР спектр соединения **XI** (DMSO-d_6 , 600 МГц, 298К).

Для установления влияния природы макроциклической платформы на способность к комплексообразованию дизамещённых иминопроизводных ТС[4]А, были получены основания Шиффа **XIII** и **XIV** на основе тиакаликс[4]арена реакцией аминопроизводных **57-58** с салициловым альдегидом при комнатной температуре в смеси ДМФА/этанол в связи с меньшей растворимостью исходных аминов. Продукт реакции был выделен в виде кристаллов бледно-желтого цвета путём фильтрации маточного раствора [143].

По данным ^1H ЯМР-спектроскопии соединения **XIII** (Рис. 47) – наблюдаются сигналы ароматических протонов, принадлежащих салициловому фрагменту в областях 6.80-6.86 м.д. и 7.28-7.45 м.д. и смещение сигналов метиленовых протонов заместителей нижнего обода в область более слабых полей (4.80 и 4.11 м.д.) по сравнению с аминопроизводным за счет акцепторного влияния иминогруппы.

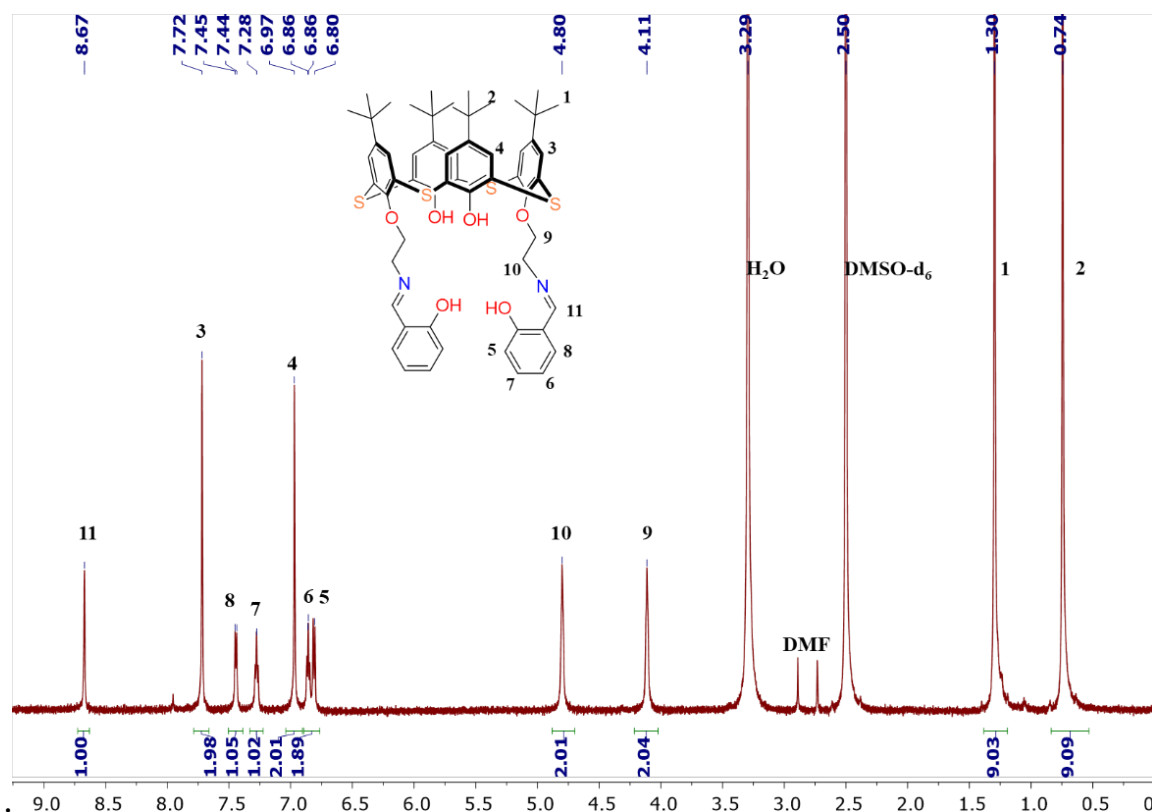


Рисунок 47. ^1H ЯМР спектр соединения **XIII** (DMSO-d_6 , 600 МГц, 298K).

Соединение **XV** было получено реакцией амина **58** с 1,1-кратным избытком 2,3-дигидроксибензальдегида в этаноле при комнатной температуре. Структура полученных соединений установлена методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии, методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (см. раздел 1.2.4). В ^1H ЯМР-спектре (Рис. 48) соединения **XV** можно наблюдать сигналы

протонов ароматического кольца в виде синглетов с равной интегральной интенсивностью (7.73 и 6.98 м.д.), характерные для симметричных продуктов дизамещения нижнего обода макроцикла, а также набор сигналов от ароматических (6.62-6.90 м.д.) и иминных протонов введенных фрагментов (8.62 м.д.).

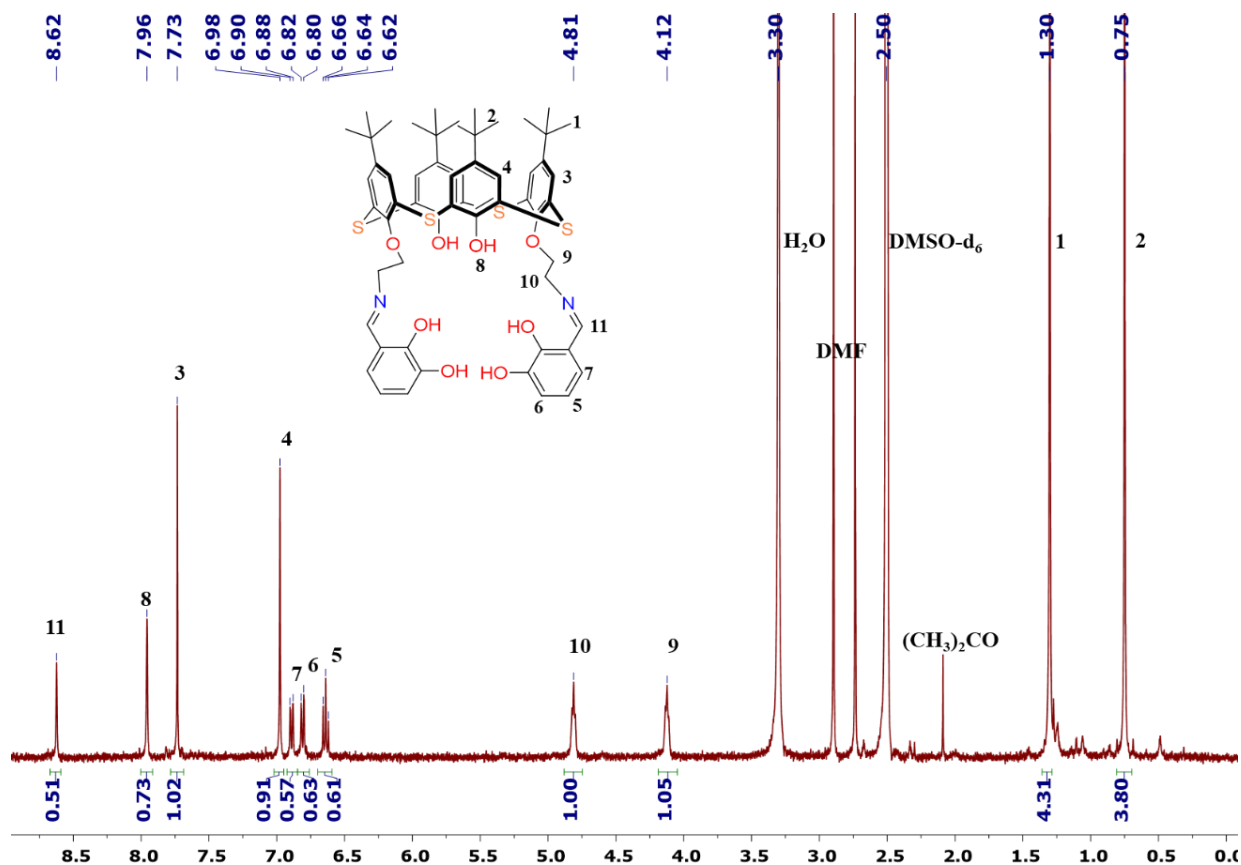


Рисунок 48. ¹H ЯМР спектр соединения XV (ДМСО-d₆, 600 МГц, 298К).

Выделить индивидуальное соединение при реакции амина **65** с 2,3-дигидроксibenзальдегидом не удалось из-за образования в реакции в схожих условиях трудноразделимой смеси.

2.1.5 Синтез несимметричного дииминопроизводного (тия)каликс[4]арена

Согласно литературным данным (см. главу 1.4, раздел 1.4.5 Литературного обзора), основания Шиффа часто используются в получении новых магнитных комплексов, свойства которых в значительной степени зависят от степени искажения координационной сферы ионов металла. Поэтому актуальной задачей является синтез новых полидентатных лигандов, не обладающих высокой степенью симметричности, что способствует образованию комплексных соединений с ярко выраженными деформациями в координационной сфере иона металла (за счёт

эффекта Яна-Теллера), что, как правило, благоприятно сказывается как на свойствах молекулярного магнетизма, а также спин-кроссовера. Поэтому в данной работе был предложен и реализован на практике подход, заключающийся в пошаговом введении заместителей нижнего обода с различным числом метиленовых звеньев на платформу тиакаликс[4]арена. Схема синтеза целевых продуктов содержит в себе цепочку превращений, описанную ранее для соединений **59-62**, IX-XV (Схема 15). Однако ключевой стадией синтеза является реакция монодеалкилирования дизамещённого фталимидного производного **53** в присутствии активных нуклеофилов [140]. Данный подход в синтезе монозамещённых производных ТС[4]А ранее встречался в литературе [135] и связан с близкими константами кислотности гидроксильных групп тиакаликс[4]арена [35], и как следствие, трудностями получения монозамещённого производного тиакаликс[4]арена по нижнему ободу реакцией нуклеофильного замещения (реакции Вильямсона) из исходного незамещённого ТС[4]А **1'**.

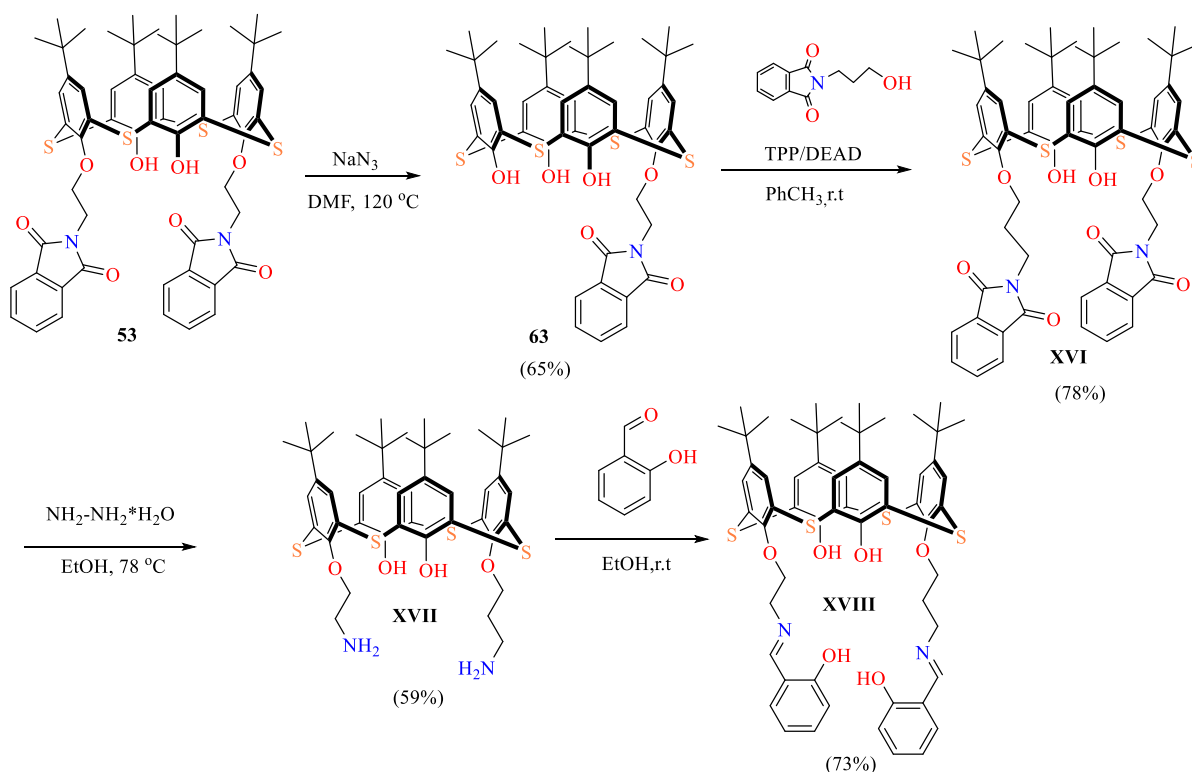


Схема 15.

В качестве доступного нуклеофильного агента, не способствующего раскрытию фталимидного фрагмента, для синтеза моноалкилфталимидного производного **63** был выбран азид-анион [143]. Соединение **53** нагревали в ДМФА

до 120 °С в присутствии избытка азидата натрия, реакцию контролировали методом тонкослойной хроматографии, что позволило оценить оптимальное время реакции, составляющее четыре часа, и выделить целевое соединение **63** с высоким выходом (65%).

Образование моноалкилированного макроцикла было подтверждено наличием характерной системы в ^1H ЯМР спектре для монозамещённого по нижнему ободу продукта реакции **63**, выражающейся в наличии трёх синглетных сигналов протонов *трет*-бутильных заместителей в области 1.12, 1.19 и 1.20 м.д. с интегральной интенсивностью 1:1:2, соответственно, а также двух синглетов протонов свободных ОН-групп фенольных фрагментов (9.31 м.д. и 8.82 м.д.) с соотношением интегральных интенсивностей 1:2. При этом следует отметить, что в данном случае в спектре наблюдается наложение сигналов (двух синглетов и дублетов), соответствующих ароматическим протонам в области 7.52-7.57 м.д., принадлежащих макроциклической платформе. В спектре также присутствуют сигналы протонов метиленовых групп заместителя нижнего обода (4.43 м.д. и 4.59 м.д.) (Рис. 49).

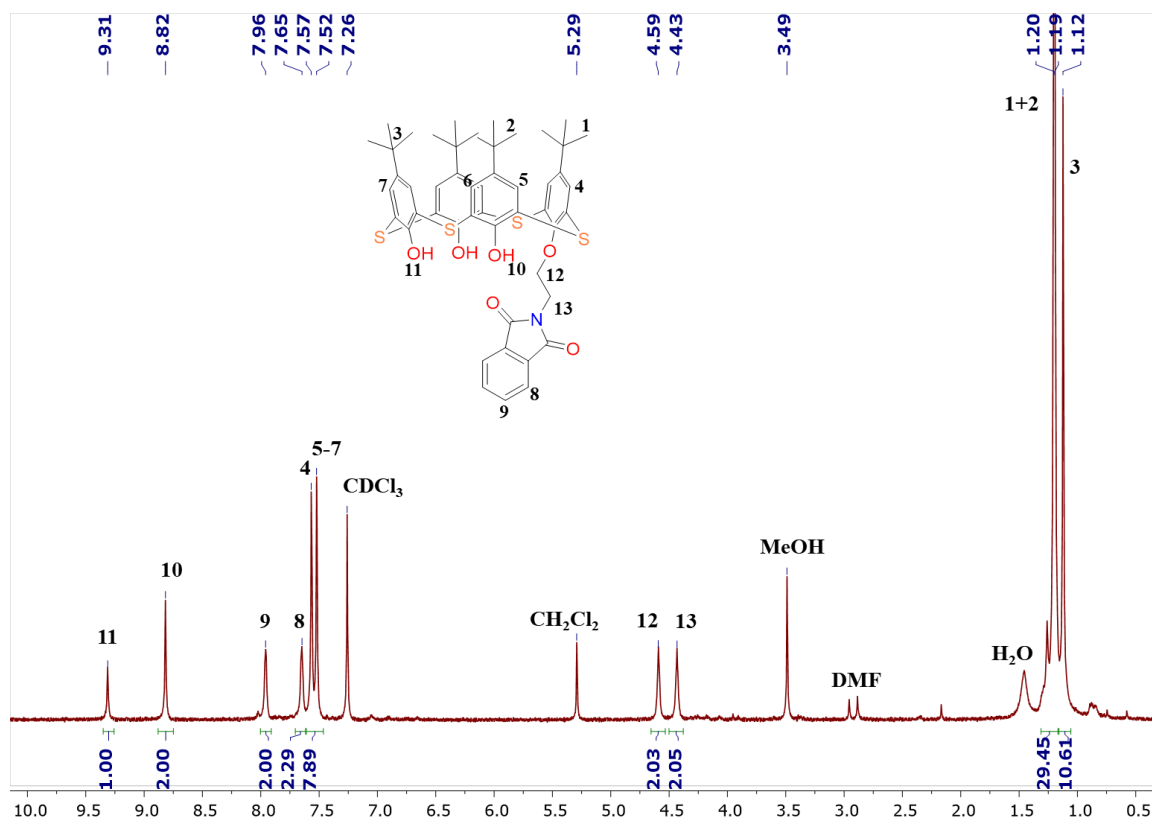


Рисунок 49. ^1H ЯМР спектр соединения **63** (CDCl_3 , 400 МГц, 297 К).

Так как предпринятая попытка провести алкилирование соединения **77** в условиях реакции Вильямсона с карбонатом калия в качестве основания привела к трудноразделимой смеси продуктов различной степени замещения, был выбран иной путь синтеза, заключающийся в проведении реакции Мицунобу (Схема 15). Реакция тиакаликс[4]арена **63** с фталимидпропанолом проводилась с использованием 2.5-кратного избытка трифенилфосфина и диэтилазодикарбоксилата при комнатной температуре, в результате которой было получено целевое соединение **XVI** с двумя фталимидными фрагментами и алкильными спейсерами разной длины с выходом 78%.

В ^1H ЯМР-спектре соединения **XVI** присутствуют три сигнала в виде синглета, соответствующие протонам *трет*-бутильных групп (0.56 м.д., 0.95 м.д. и 1.30 м.д.), также сигналы протонов макроциклической платформы, которые проявляются в виде двух синглетов (6.56 м.д., 7.18 м.д.), и двух дублетов (в районе 7.53-7.55 м.д.), на которые частично накладываются мультиплет от протонов фталимидных фрагментов. Остальные протоны фталимидных фрагментов выражены мультиплетами в 7.65-7.82 м.д., а также в спектре присутствует синглет гидроксильных групп (7.60 м.д.) (Рис. 50а). В масс-спектре наблюдаются сигналы молекулярного иона $[\text{M}+\text{H}]^+$ с $m/z = 1081$, а также его комплексов с катионом натрия и калия ($m/z = 1103.8$ и 1121.9 , соответственно) (Рис. 50б).

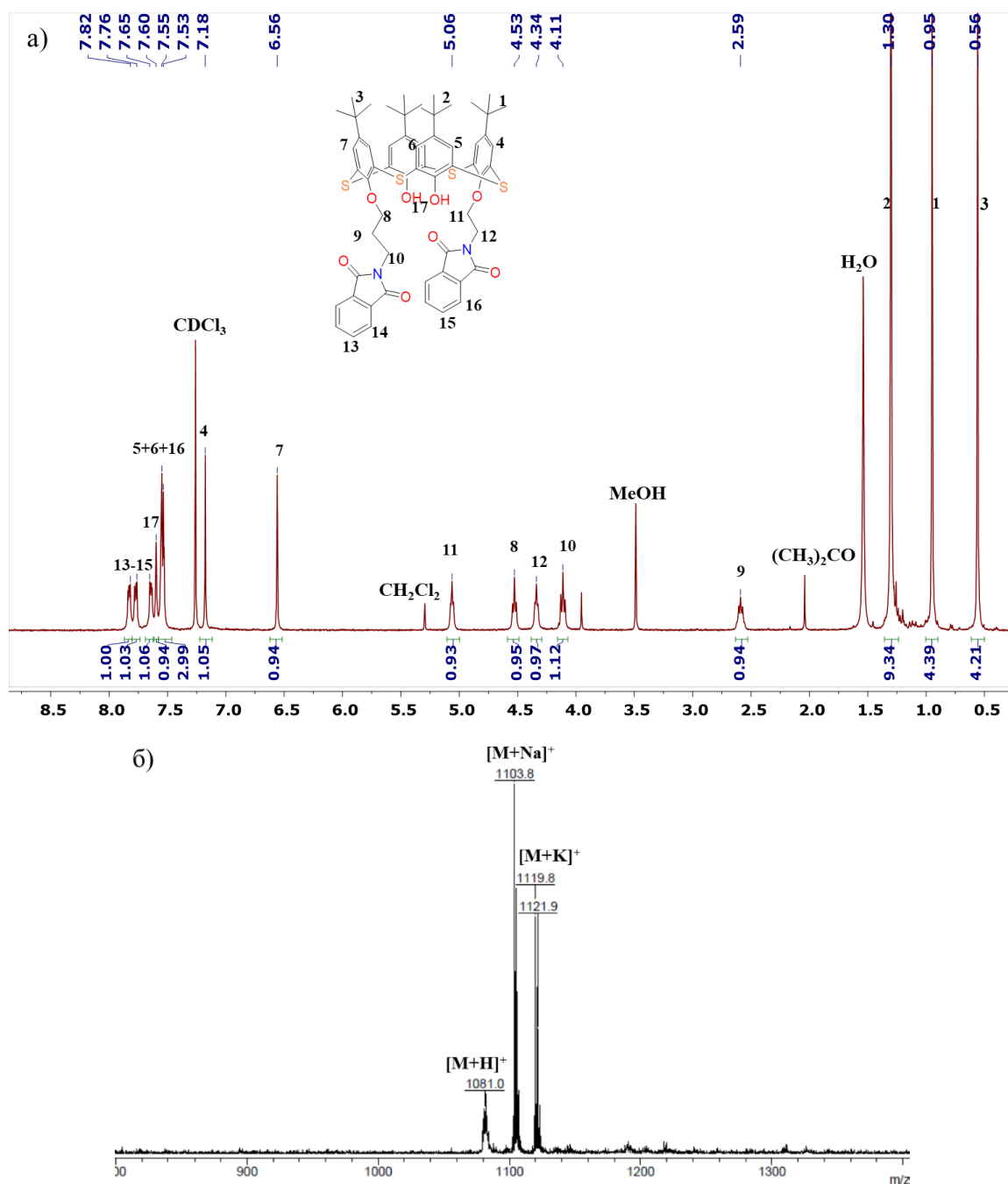


Рисунок 50. а) ^1H ЯМР спектр соединения XVI (CDCl_3 , 400 МГц, 297 К) б) MALDI масс-спектр в режиме регистрации положительных ионов соединения XVI (CHCl_3).

Дифталиимид XVI переведен в соответствующий диамин XVII реакцией с гидразин гидратом с применением оптимизированной литературной методики [135]. Образование целевого диамина было доказано с помощью MALDI TOF масс-спектрометрии, в спектре которой наблюдался только один пик молекулярного иона ($m/z = 821.6$), соответствующий продукту реакции (рис. 51).

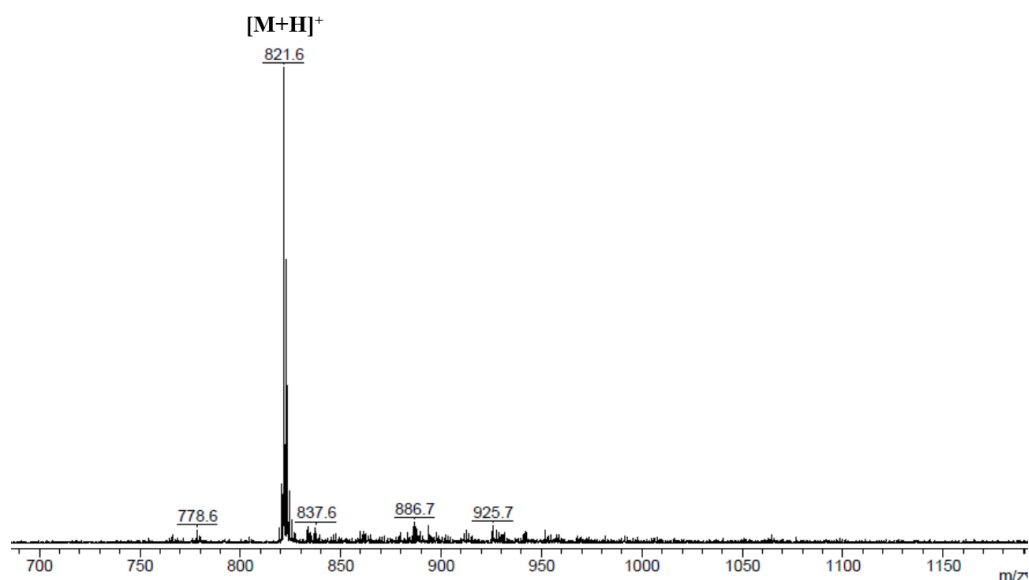


Рисунок 51. MALDI масс-спектр в режиме регистрации положительных ионов соединения **XVII** (CHCl_3).

Финальной стадией синтеза диимина **XVIII** стало проведение реакции конденсации диамина тиакаликс[4]арена **XVII** с салициловым альдегидом [143]. Реакция была проведена при комнатной температуре в этаноле аналогично описанным ранее в литературе методикам [138-139]. Полученный продукт **XVIII** был охарактеризован комплексом физико-химических методов анализа: ^1H ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией и монокристалльным рентгеноструктурным анализом (см. раздел 2.1.4).

В ^1H ЯМР спектре в области слабых полей видны сигналы ароматических протонов каликсареновой платформы в виде двух синглетов, соответствующих протонам дистально расположенных О-алкилированных колец (6.75 м.д., 7.31 м.д.), а также дублетов в областях 7.73 м.д. и 7.76 м.д., двух неэквивалентных протонов гидроксильных групп иминофенольных фрагментов (8.54 и 8.68 м.д), четыре сигнала в форме дублета и один мультиплет от протонов алкильных спейсеров, а также два синглета в области сильных полей (0.62, 0.93 и 1.30 м.д.) интенсивностью 1:1:2, соответствующих протонам *трет*-бутильных заместителей, что подтверждает образование целевого продукта - диимина **XVIII** (Рис.52). В масс-спектре присутствует сигнал, соответствующий пику молекулярного иона соединения **XVIII** $[\text{M}+\text{H}]^+$ с $m/z = 1029.4$.

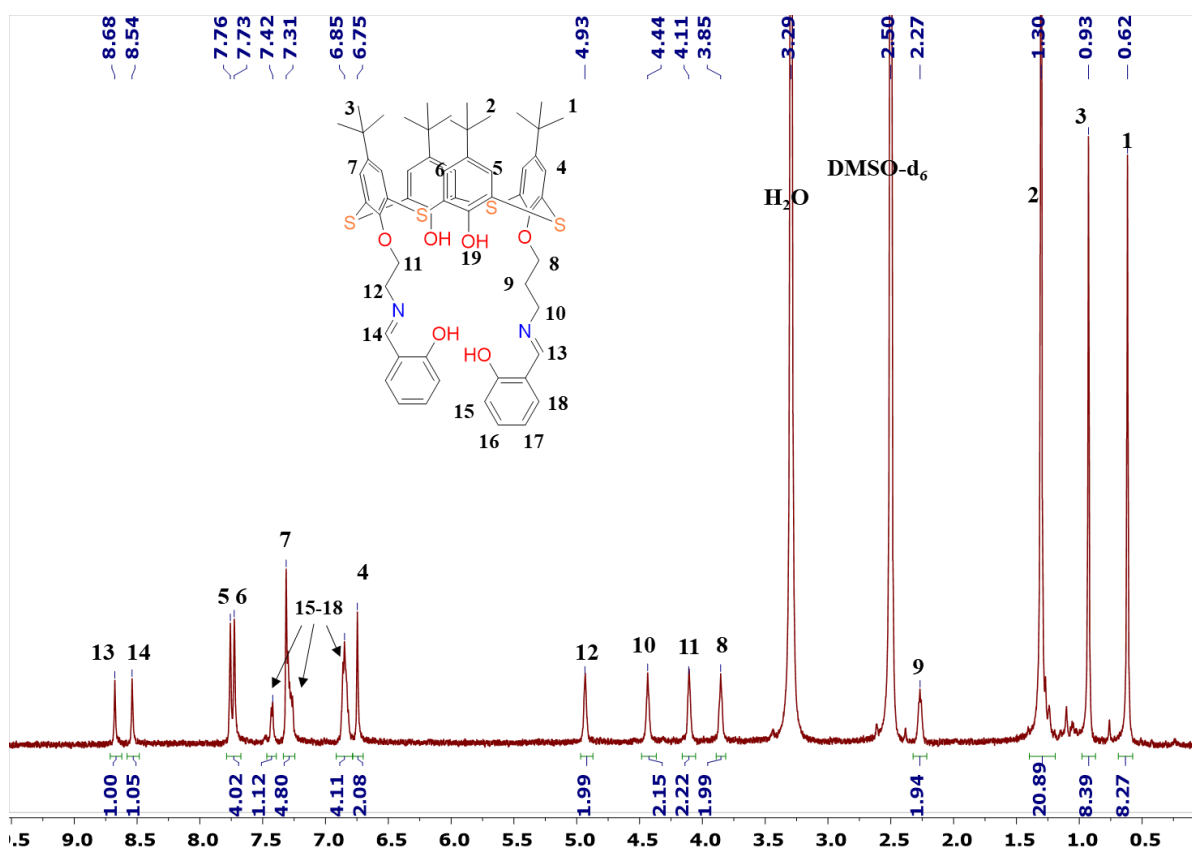


Рисунок 52. ^1H ЯМР спектр соединения XVIII (DMSO- d_6 , 500 МГц, 297 К).

Таким образом, в результате синтетической работы были оптимизированы и разработаны методики и осуществлен синтез серии замещенных как по верхнему, так и нижнему ободу макроциклических производных на основе (тия)каликс[4]аренов в конформации *конус*, содержащих координирующий центр из фенольных, карбоксильных атомов кислорода, N,O- и N,N- донорных иминных групп (Рис. 53), которые были в дальнейшем использованы для получения новых кристаллических супрамолекулярных комплексов (кластеров) с катионами как *d*, так и *f*-элементов.

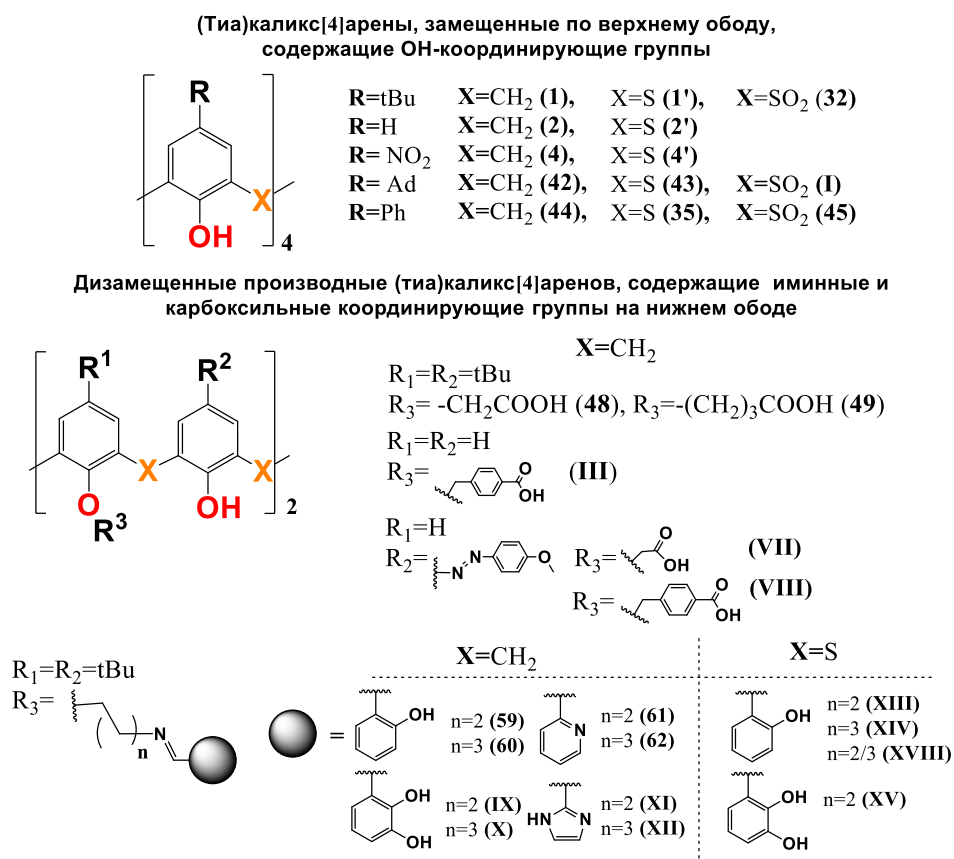


Рисунок 53. Целевые соединения на основе (тиа)каликс[4]аренов, использованные в работе для создания металл-органических структур.

2.2. Кристаллическая структура соединений.

Структуры полученных новых азо-карбоксильных и иминных производных (тиа)каликс[4]аренов были также изучены в кристаллической фазе методом монокристаллического РСА. Монокристаллы, пригодные для анализа, были получены в результате медленного испарения растворов лигандов в ДМСО (для соединений **III** и **VII**), в смеси CH_2Cl_2 /этанол (для иминов **IX**, **61**, **XV**) и в смеси ДМФА/метанол (для иминов **XIII**, **XVIII**).

Рентгеноструктурный анализ показал, что дикислота **III** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ с образованием сольвата с тремя молекулами ДМСО (Рис. 54) [131]. Из анализа расстояний $C=O_{\text{карбокс}} = 1.215(3)$, $C-O_{\text{карбокс}} = 1.328(3)$ Å, можно сделать вывод о том, что карбоксильные фрагменты в составе соединения остаются полностью протонированными. В кристаллической фазе две из трех молекул ДМСО связаны с молекулой каликс[4]арена **III** за счет водородных связей с атомом кислорода карбоксильных групп ($d_{OH...O}$ 2.588(4) и

2.608(4) Å). Макроциклическая платформа соединения **III** в кристаллической фазе находится в конформации *конус*, при этом противоположно расположенные арильные кольца макроциклической платформы образуют двугранные углы, равные 40.66° и 81.51°. Между ОН-группами фенольных и О-эфирных фрагментов наблюдается внутримолекулярная водородная связь с расстояниями ОН...О в диапазоне 2.75 – 2.88 Å, что является характерным для замещенных по нижнему ободу тиакаликс[4]аренов и каликс[4]аренов [31, 142, 143]. В кристалле молекулы соединения **III** образуют столбики вдоль оси *b* (рис. 54). Две молекулы ДМСО занимают пространство в промежутках между стопками молекул макроцикла, а третья молекула ДМСО одной из метильных групп погружена внутрь гидрофобной полости макроцикла и образует С-Н-π связь с одним из бензольных колец ($d_{\text{CH-C6}} = 3.34$ Å).

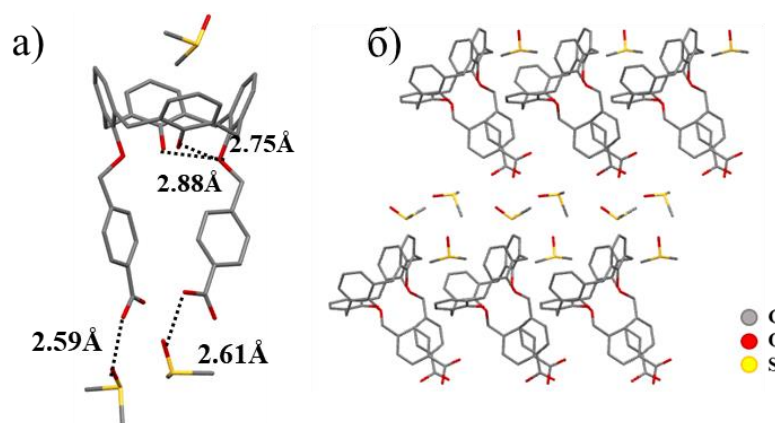


Рисунок 54. а) Геометрия соединения **III** в кристалле, б) фрагмент его кристаллической упаковки, проекция вдоль оси *b*.

Также методом рентгеноструктурного анализа было подтверждено образование соединения **VII**, для которого структурная модель была получена только в результате проведения РСА с использованием синхротронного излучения в связи с низким качеством кристалла. (рис. 55).

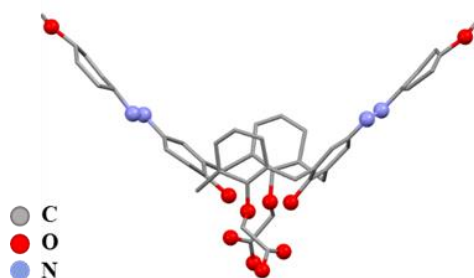


Рисунок 55. Структурная модель соединения **VII**.

Методом РСА иминопиридильного производного **61** было установлено, что данный каликс[4]арен также находится в конформации *конус* (рис. 56а). Между гидроксильными и О-эфирными группами нижнего обода реализуется внутримолекулярная водородная связь ($d_{\text{OH} \cdots \text{O}} = 2.72\text{--}2.88 \text{ \AA}$). Диэдральные углы между дистально расположенными арильными фрагментами макроциклической платформы равны 41.1° и 84.3° соответственно. Отличительной особенностью данного производного является его упаковка, в которой наблюдаются зигзагообразные цепочки вдоль кристаллографической оси *b*, образованные за счёт СН-π взаимодействий между ароматическими кольцами каликсареновой платформы и связанного пиридильного фрагмента соседней молекулы ($d_{\text{CH} \cdots \text{C}_6} = 3.54 \text{ \AA}$) (Рис. 56б-в).

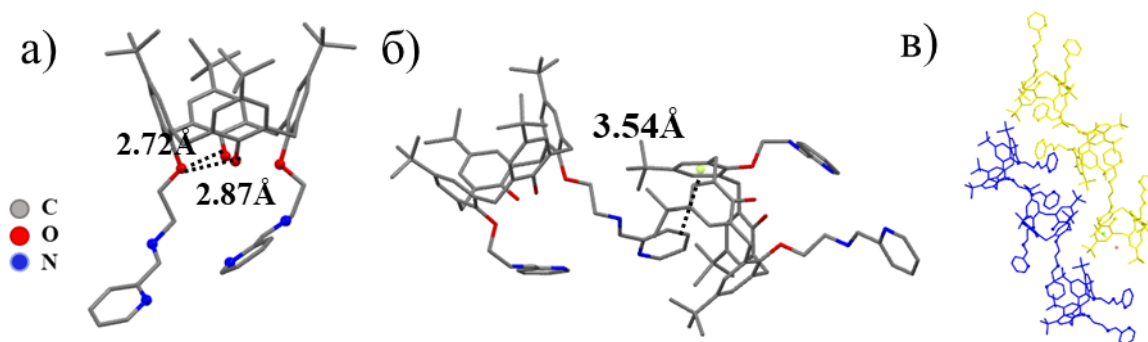


Рисунок 56. а) Геометрия соединения **61** в кристалле, б) фрагмент кристаллической упаковки соединения **61**, демонстрирующий образование СН-π связанных зигзагообразных цепочек вдоль кристаллографической оси *b*.

В случае соединения **XIII** было установлено, что в кристалле в молекуле тиакаликс[4]арена наблюдаются диэдральные углы между противоположными арильными фрагментами платформы в 111° и 6° . Следует отметить, что за счёт большего размера макроциклической «чаши» по сравнению с классическим каликс[4]ареном в случае дизамещённых по нижнему ободу тиакаликс[4]аренов наблюдается образование водородной связи фенольными гидроксильными группами только с одним из с двух соседних О-эфирных атомов соседних фенольных колец, что приводит к расстоянию между соответствующими О-атомами, равному $2.84 \text{ \AA}$, для кристалла соединения **XIII**. В структуре также наблюдается образование внутримолекулярной водородной связи в иминофенольном фрагменте между кислородом фенольной группы (Н-донор) и азотом иминного фрагмента ($d_{\text{OH} \cdots \text{N}} = 2.6 \text{ \AA}$) (рис. 57а). Расстояние между азотом и

углеродом в иминном фрагменте соответствует длине классической C=N связи в иминах ($d_{\text{NC}} = 1.275(4) \text{ \AA}$), что свидетельствует о том, что соединение в кристалле находится в иминольной таутомерной форме. В то время как одна из фенольных групп иминного заместителя ориентирована наружу относительно полости макроцикла, другая направлена внутрь, что приводит к расстоянию в $10.38 \text{ \AA}$ между координирующими гидроксильными группами заместителей нижнего обода. В кристалле молекулы соединения упаковываются без специфических взаимодействий, формируя цепочки вдоль оси *b* (Рис. 57б).

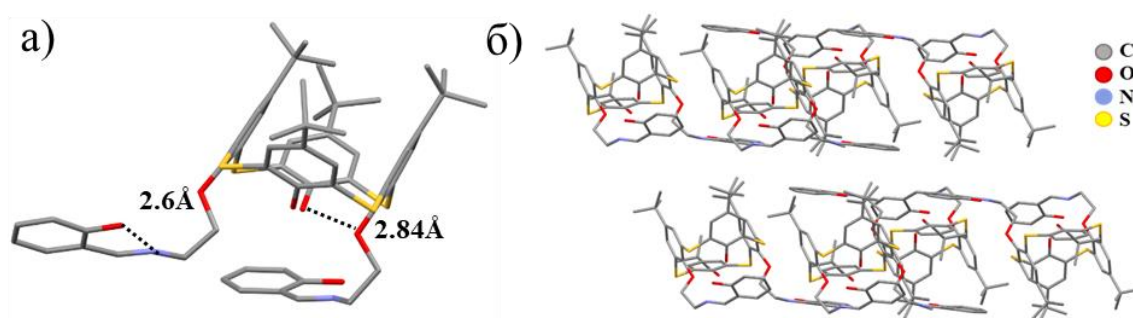


Рисунок 57. а) Геометрия соединения **XIII** в кристалле, б) фрагмент его кристаллической упаковки, проекция вдоль оси *b*.

В случае соединения **XV**, отличающегося от соединения **XIII** наличием дополнительной ОН группы в заместителе нижнего обода, было установлено, что макроцикл образует диэдральные углы между противоположными арильными фрагментами каликсареновой платформы равные 92.4° и 11.6° (рис. 58а). Между фенольными гидроксильными группами с О-эфирным атомом соседнего ароматического кольца наблюдается водородная связь ($d_{\text{OH}\dots\text{O}} = 2.9 \text{ \AA}$). Как в случае соединения **XIII**, в структуре тиакаликс[4]арена **XV** существует также внутримолекулярная водородная связь между кислородом гидроксильной группы заместителя нижнего обода и азотом иминного фрагмента ($d_{\text{OH}\dots\text{N}} = 2.57 \text{ \AA}$, $d_{\text{O-H}\dots\text{N}} = 2.67 \text{ \AA}$). Появление дополнительной гидроксильной группы в составе арильного заместителя (иминокатехольная группа) сказывается на кристаллической упаковке и приводит к формированию зигзагообразных Н-связанных цепочек ($d_{\text{OH}\dots\text{O}} = 2.69 \text{ \AA}$) (Рис. 58б).

Анализ кристаллов каликс[4]арена **IX**, также содержащего две гидроксильные группы в составе заместителей нижнего обода, показал, что диэдральные углы между дистально расположенными арильными фрагментами макроциклической

платформы равны 42.4° и 93.9° , а также наличие внутримолекулярной водородной связи между гидроксильными и О-эфирными группами нижнего обода ($d_{\text{OH}\dots\text{O}}=2.7\text{--}2.96\text{ \AA}$). В отличие от тиакаликс[4]арена **XV**, соединение **IX** обладает симметричной структурой в кристалле ($d_{\text{OH}\dots\text{N}} = 2.59\text{ \AA}$ в обоих заместителях) и не образует межмолекулярных водородных связей (Рис. 58в).

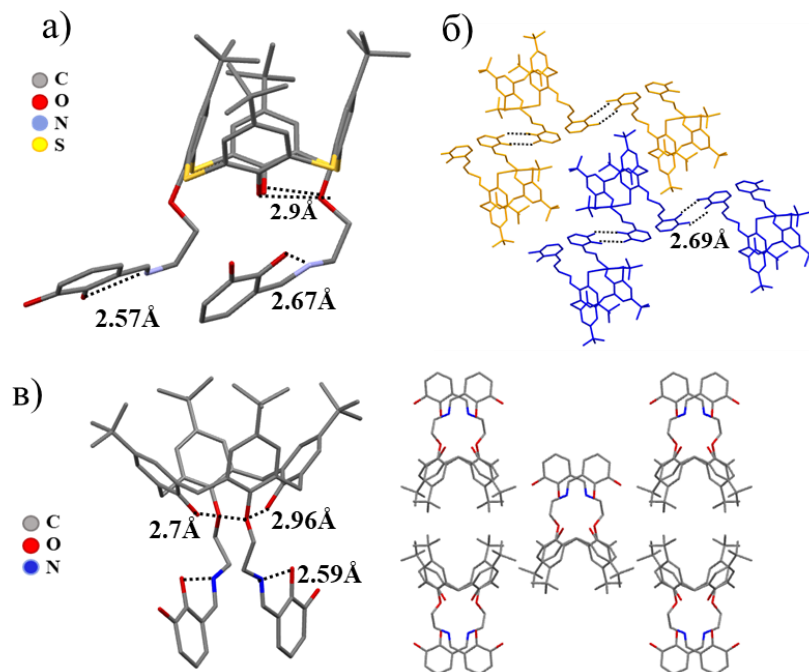


Рисунок 58. а) Геометрия соединения **XV** в кристалле, б) фрагмент кристаллической упаковки соединения **XV** в кристалле, проекция вдоль оси *a*, в) геометрия соединения **IX** в кристалле и фрагмент его кристаллической упаковки, проекция вдоль оси *c*.

Структура соединения **XVIII**, отличающегося от соединения **XIII** наличием различных по длине спейсеров, также была изучена методом монокристалльного РСА (Рис. 59а). Было установлено, что соединение **XVIII** в кристалле образует разные по величине диэдральные углы между дистально расположенными арильными фрагментами тиакаликсареновой платформы: если в одном случае диэдральный угол составляет 65.33° , то в другом – 3.32° (то есть фрагменты практически параллельны друг другу). Как и в случае соединения **XIII**, в структуре соединения **XVIII** наблюдается образование двух типов внутримолекулярных водородных связей: первый относится к Н-связыванию между фенольной гидроксильной группой каликсареновой платформы с О-эфирным мостиком соседнего замещённого фенольного фрагмента ($d_{\text{OH}\dots\text{O}}=2.70\text{--}2.87\text{ \AA}$), соединённого с заместителем с тремя метиленовыми фрагментами в спейсере; в то же время, как и преимущественно во

всех саленовых производных, наблюдается внутримолекулярное водородное связывание между атомами кислорода фенольных заместителей с азотом водорода близкорасположенной иминной группы ($d_{\text{OH} \cdots \text{N}} = 2.63 \text{ \AA}$). Помимо классического водородного связывания внутри молекулы также наблюдается СН- π взаимодействие между углеродом иминной группы более длинного заместителя нижнего обода каликсарена, с ароматической системой фенольной группы, принадлежащей более короткому заместителю, что не было обнаружено в случае симметричного основания Шиффа на тиакаликсареновой платформе **XIII**. Кроме этого, в кристалле соединения **XVIII** наблюдается перекрывание π систем одного из двух фенольных фрагментов каликсареновой платформы и фенольного заместителя нижнего обода с более коротким алкильным спейсером в составе, принадлежащих соседним молекулам ($d_{\text{C6-O}} = 3.55\text{--}3.63 \text{ \AA}$, диэдральный угол 4.34°) (рис. 59б), что ведёт к образованию зигзагообразных π - π связанных цепочек вдоль кристаллографической оси a , антипараллельный стэкинг которых приводит к образованию кристаллической упаковки. Наличие межмолекулярного π - π взаимодействия отличает данное соединение от описанного выше симметрично замещённого аналога.

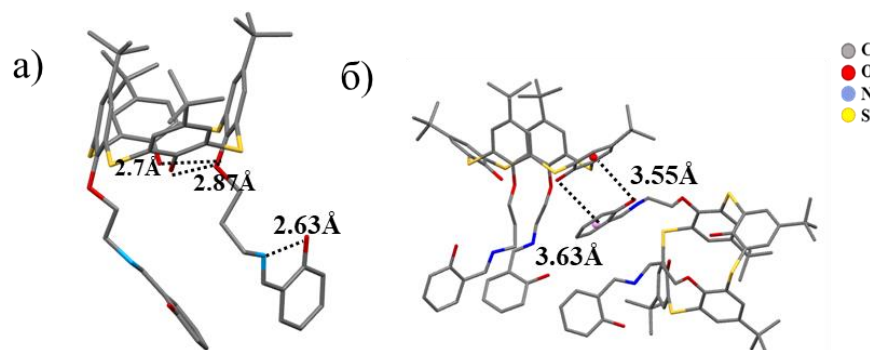


Рисунок 59. а) Геометрия соединения **XVIII** в кристалле, б) образование межмолекулярных π - π связанных цепочек вдоль оси a .

Таким образом, установленная структура новых молекулярных предорганизованных строительных блоков – производных (тиа)каликс[4]аренов в кристаллической фазе соответствует составу и структуре полученных соединений в растворе, установленных с помощью методов ЯМР-спектроскопии и MALDI TOF масс-спектрометрии.

2.3. Синтез кластеров на основе незамещённых по нижнему ободу

(тия)каликс[4]аренов с парамагнитными катионами металлов.

Следующим этапом работы стало исследование комплексообразующей способности полученных (тия)каликс[4]аренов по отношению к катионам *d*- и *f*-металлов с целью получения новых кристаллических кластерных комплексов - потенциальных молекулярных магнетиков.

В связи с тем, что согласно литературным данным (см. раздел 1.4.1), незамещённые по нижнему ободу (тия)каликс[4]арены являются перспективными кандидатами для получения молекулярных магнетиков, в ходе данной работы были предприняты попытки синтеза новых молекулярных магнетиков с контролируемыми свойствами, используя молекулярное распознавание синтезированными строительными блоками на основе (тия)каликс[4]аренов (соединения 1-4, 1'-4', 32, 42-45, I (Рис. 53) , а также (тия)каликс[4]аренов с *трет*-бутильными 1-1', деалкилированными 2-2', адамантильными 3-3', фенильными 5-5' заместителями, нитро-группами 4-4' в *пара*-положении относительно гидроксильных групп нижнего обода катионов марганца и лантаноидов.

С целью выявления основных закономерностей образования новых комплексных соединений (кластеров), полученных в ходе выполнения данной работы с (тия)каликс[4]аренами - потенциальными лигандами, далее на основе данных монокристалльного РСА будет представлен краткий анализ геометрии комплексов с основным акцентом на описании их супрамолекулярной структурной модели связывания.

2.3.1. Влияние природы хелатных солигандов на структурный мотив марганцевых кластеров на основе классических каликс[4]аренов

Ранее было показано, что введение хелатного 2,2'-бипиридина в структуру тетраядерного марганцевого кластера на основе *де-трет*-бутильного каликс[4]арена 2 [66] приводит к изменению его магнитных свойств с парамагнитных на антиферромагнитные. Поэтому с целью целенаправленного изучения возможности дизайна молекулярных магнетиков были проведены эксперименты по получению новых марганцевых кластеров на основе классических каликс[4]аренов путём введения в их состав различных донорных хелатных солигандов (Рис. 60).

Для этого были синтезированы кристаллические Mn-кластеры на основе тиа- и каликс[4]аренов **1-3** с вовлечением хелатных N,N- и N,O-солигандов, изучена их структура с применением методов рентгеноструктурного анализа и проведен анализ закономерностей их образования в зависимости от природы солиганда, взаимосвязи структура - магнитные свойства.

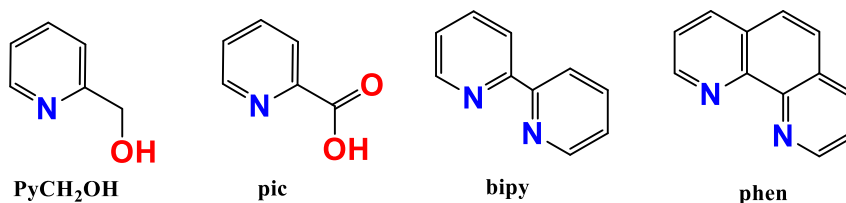


Рисунок 60. Используемые низкомолекулярные лиганды для синтеза новых марганцевых кластеров на основе (тия)каликс[4]аренов.

Синтез новых кластеров осуществляли при комнатной температуре в присутствии избытка триэтиламина в качестве основания и с использованием ДМФА/метанол в качестве растворителей. Комплексообразование деалкилированного каликс[4]арена **2** с $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в присутствии 2-(гидроксиметил)пиридина (PyCH_2OH), который сам по себе также является эффективным кластерообразующим лигандом, используемым для получения молекулярных магнетиков [65, 90], в соотношении $2:\text{PyCH}_2\text{OH}=1:1$ привело к получению мелких тёмно-фиолетовых кристаллов. По данным РСА, в кристаллической фазе наблюдается совместная кристаллизация двух пентаядерных кластеров в частном положении на осях симметрии второго порядка (пространственная группа $P2/n$, $Z=2$), с формулой $[\text{2}_2\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PyCH}_2\text{OH})_2\text{O}_2\text{DMF}_6] \cdot [\text{2}_2\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PyCH}_2\text{OH})_2\text{O}_2\text{DMF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (далее $[\text{2}_2\text{Mn}_5(\text{PyCH}_2\text{OH})_2]$) (А-Б). Оба кластера представляют собой сэндвичевые структуры, в которых кластерное ядро содержит три типа кристаллографически неэквивалентных атомов марганца, находящихся между двумя полностью депротонированными молекулами макроцикла, и отличаются лишь типом сольватов (количеством координированных молекул ДМФА и воды). Связь между ионами в кластерном ядре осуществляется за счёт мостиковых ионов O^{2-} , которые связывают три прилегающих катиона марганца Mn1, Mn2 и Mn3, а молекулы депротонированного 2-(гидроксиметил)пиридина вместе с молекулами ДМФА координируются по оставшимся свободными местам в координационной сфере у атомов Mn3 и Mn6 для кластеров А и Б соответственно.

(Рис. 61а,в). Исходя из зарядового распределения внутри комплекса, четыре атома марганца, а именно Mn2, Mn3, Mn5 и Mn6 находятся в степени окисления +3, в то время как центральные катионы Mn1 и Mn4 являются носителями заряда +2. Все катионы марганца в кластерном ядре находятся в искажённом октаэдрическом координационном окружении состава O₆ или O₅N (Рис. 61б).

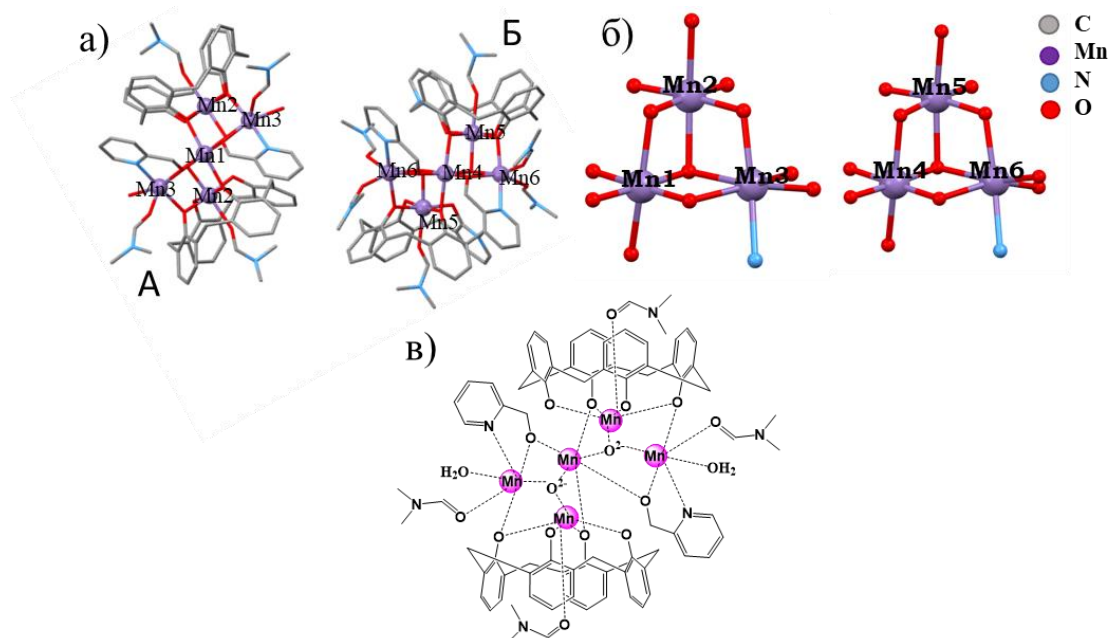


Рисунок 61. а) Геометрия комплекса $[2_2\text{Mn}_5(\text{PyCH}_2\text{OH})_2]$, б) координационное окружение атомов марганца в пентаядерных кластерах А и Б, в) схематичное представление структуры кластера.

Использование аналогичных условий синтеза с введением двукратного избытка 2-(гидроксиметил)пиридина по отношению к каликс[4]арену **2** (СА: $\text{PyCH}_2\text{OH} = 1:2$) с последующей паровой диффузией диэтилового эфира в маточный раствор привело к образованию монокристаллов октаядерного марганцевого комплекса с формулой $[2_2\text{Mn}^{\text{II}}_6\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{PyCH}_2\text{OH})_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{DMF}_4]_2$ (далее $[2_2\text{Mn}_8(\text{PyCH}_2\text{OH})_4]$) (рис. 62а). Комплекс в кристалле находится в частном положении (пространственная группа $P-1$, $Z=1$), что позволяет выделить в его составе две ассиметричные единицы. В состав кластера входит четыре кристаллографически неэквивалентных атома марганца. В то время как Mn1, Mn2 и Mn4 находятся в искажённом октаэдрическом координационном окружении состава O₆ (Mn1, Mn2), O₄NCl (Mn4), катионы Mn3 принимают редкую для катионов марганца геометрию координационной сферы - искажённую тригональную бипирамиду (рис. 62б). В данном кластере также находятся ионы $\mu_4\text{-O}^{2-}$,

связывающие четыре прилегающих атома марганца (Mn1-Mn2-Mn2-Mn4). Следует отметить, что в данной структуре два центральных атома марганца Mn2 предположительно находятся в степени окисления (III), в то время как для остальных ионов марганца (Mn1, Mn3 и Mn4), - в степени окисления (II), что приводит к формированию положительно заряженной частицы с суммарным зарядом +1. В качестве противоиона в кристалле присутствует некоординированная форма молекулы каликс[4]арена 2, находящаяся в моно-депротонированной форме.

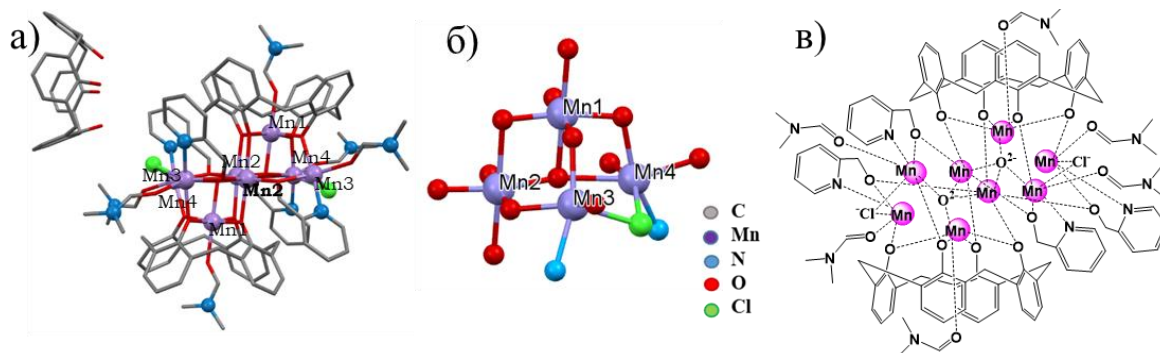


Рисунок 62. а) Геометрия комплекса $[2\text{Mn}_8(\text{PyCH}_2\text{OH})_4]$, б) координационное окружение катионов марганца в кластерном ядре, в) схематическое представление мотива кластера.

Образцы полученных комплексных соединений были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Различие рассчитанной с использованием данных РСА и экспериментальной дифрактограмм в случае комплекса $[2\text{Mn}_5(\text{PyCH}_2\text{OH})_2]$ (Рис. 63а) указывает на высокую скорость разрушения кристаллической структуры кристалла. Соотнесение положений пиков в экспериментальной и теоретически рассчитанной (на основе результата монокристалльного РСА) порошкограммах для $[2\text{Mn}_8(\text{PyCH}_2\text{OH})_4]$ позволяет сделать вывод о высокой чистоте полученной кристаллической фазы (Рис. 63б).

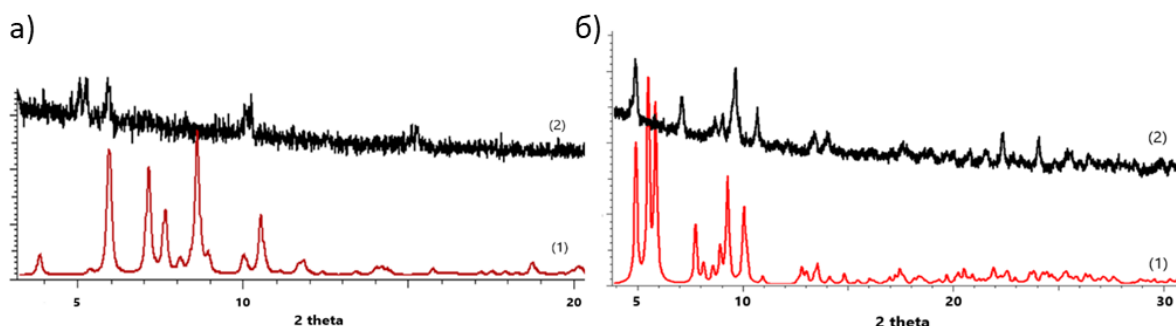


Рисунок 63 Сравнение рассчитанной по результатам монокристалльного РСА (1) и экспериментальной дифрактограмм порошковых образцов (2) комплексов а) $[2\text{Mn}_5(\text{PyCH}_2\text{OH})_2]$ б) $[2\text{Mn}_8(\text{PyCH}_2\text{OH})_4]$.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что вовлечение хелатного депротонированного N,O-донорного лиганда (PyCH₂OH) способствует увеличению количества атомов марганца в структуре кластера, которое можно контролируемо менять за счёт варьирования соотношения (CA:PyCH₂OH) при одинаковом соотношении CA:Mn.

Для того, чтобы изучить влияние природы N,O-донорного хелатного солиганда анионного типа на мотив структуры образующегося марганцевого кластера, вместо 2-(гидроксиметил)пиридина был выбран его структурно близкий аналог - другой солиганд – пиколиновая кислота, которая согласно литературным данным часто используется для получения супрамолекулярных комплексов различной размерности [144-146]. В результате медленного испарения маточного раствора, содержащего каликсарен **2**, пиколиновую кислоту, MnCl₂*4H₂O и триэтиламин были получены крупные темно-фиолетовые кристаллы нового кластера, состоящего из восемнадцати атомов марганца. Однако было обнаружено, что структура полученного комплекса образована только молекулами каликс[4]арена, а также оксид-анионами и описывается формулой [Mn₁₈2₆-DMF₆]₂ ([Mn₁₈2₆]) (рис. 64а). Таким образом, предположительно пиколиновая кислота кластера играет важную роль в растворе, создавая определённый уровень кислотности (основности) среды, необходимый для образования 18-ядерного кластера.

Ядро кластера представляет собой октаэдрическую структуру с двумя типами катионов марганца, находящихся в искажённом октаэдрическом координационном окружении состава O₆, разница между которыми заключается в расположении: одни находятся в «вершинах» октаэдрического кластера и их окружение складывается из фенолятных атомов каликсареновой платформы, молекулы ДМФА и O²⁻ атома, катионы Mn второго типа, расположенные на «ребрах» супрамолекулярного октаэдра и окружены двумя фенолятными атомами и четырьмя ионами O²⁻ (Рис. 64б). Комплекс находится в частном положении, пространственная группа *P*-1, *Z*=1. Исходя из зарядового баланса и длин координационных связей, можно предположить, что 6 атомов марганца, находящихся в вершинах октаэдра, находятся в степени окисления (III), оставшиеся 12 атомов марганца, расположенных на его

рёбрах – в степени окисления (II). Сам кластер, таким образом, имеет заряд +2, который содержит в качестве противоиона в структуре молекулу дважды депротонированного каликсарена 2.

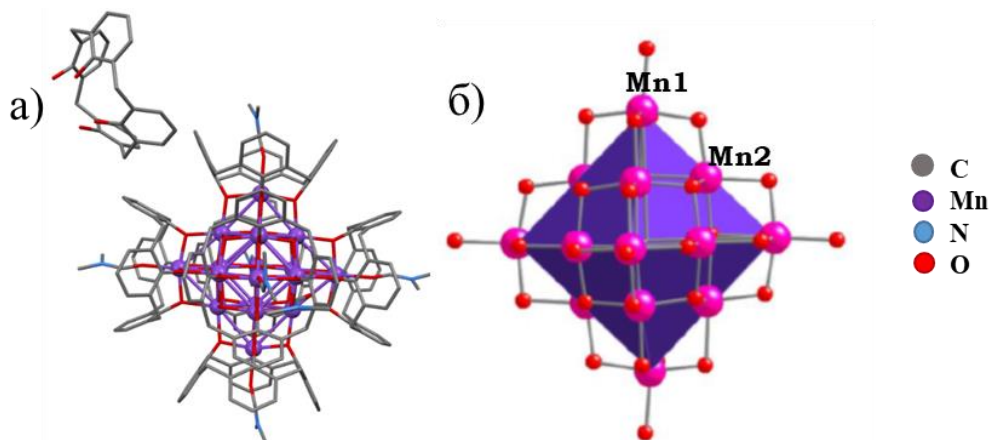


Рисунок 64. а) Геометрия октаэдрического комплекса $[Mn_{18}26]$ в кристалле, б) строение октаэдрического кластерного ядра.

Образец полученного соединения $[Mn_{18}26]$ также был охарактеризован методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и теоретической порошкограмм свидетельствует о высокой степени чистоты кристаллической фазы и соответствии полученным в ходе монокристалльного РСА данным (Рис. 65).

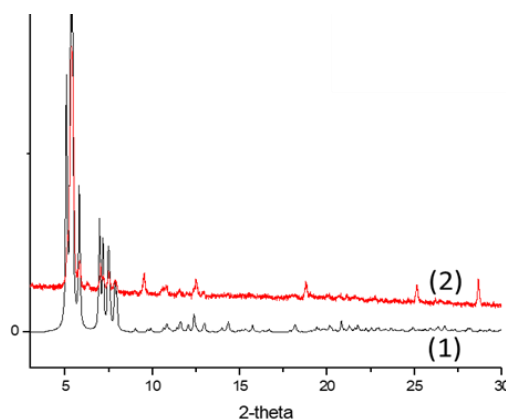


Рисунок 65 Сравнение рассчитанной по результатам монокристалльного РСА (1) и экспериментальной дифрактограмм порошковых образцов (2) комплекса $[Mn_{18}26]$.

Координирующий центр 2-(гидроксиметил)пиридина, как и пиколиновой кислоты, состоит из двух донорных атомов (азота и кислорода), и при депротонировании имеет один отрицательный заряд, что создаёт благоприятные условия для образования хелатных комплексов с поливалентными катионами металлов. Как известно из литературных данных (см. гл. 1.4), классические

каликс[4]арены и тиакаликс[4]арены обладают различным координирующим поведением, что отражается на их способности связывать различное количество катионов металлов. Хорошо известно, что чем больше координационных возможностей предоставляет лиганд (чем больше донорных атомов в его структуре), а также чем больше их заряд, тем большее количество катионов металла он способен связать. Отсюда следует, что использование молекул тиакаликс[4]арена (S_4O_4 - общее количество координирующих атомов) в качестве хелатного солиганда способно также приводить к получению новых полиядерных комплексов, что может быть использовано для дизайна молекулярных магнетиков.

В данной работе в результате совместной координации каликс[4]арена **1** и тиакаликс[4]арена **1'** был впервые получен новый марганцевый кластер «смешанного» каликс[4]арен-тиакаликс[4]аренового типа формулы $[1_21'Mn^{II}_4Mn^{III}_2DMF_6(CO_3)]$ (далее $[1_21'Mn_6]$), содержащий шесть атомов металла в валентностях II и III (рис. 66а). Комплекс в кристалле находится в частном положении на плоскости симметрии (пространственная группа $Pnma$, $Z=4$). В связи с этим в кластере можно выделить три неэквивалентных катионов марганца, находящихся в октаэдрическом координационном окружении, два из которых (Mn1 и Mn2) имеют степень окисления (II), располагаясь в центре комплекса, формируют тетраядерное ядро и координируются с молекулой тиакаликс[4]арена **1'**, атомы серы которого наравне с фенолятными группами принимают участие в координации с ионами металла, приводя к образованию SO_5 координационной сферы. Два оставшихся катиона (Mn3) (III), будучи связанными четырьмя фенолятными группами каликсарена **1**, прикрепляются к тетраядерному тиакаликсареновому комплексу через фенолятные группы, образуя финальный супрамолекулярный мотив. В центре образованного кластера при этом имеется свободная полость, в которой находится карбонат-анион, предположительно, являющийся результатом *in situ* окисления ДМФА кислородом воздуха (рис. 66б,в).

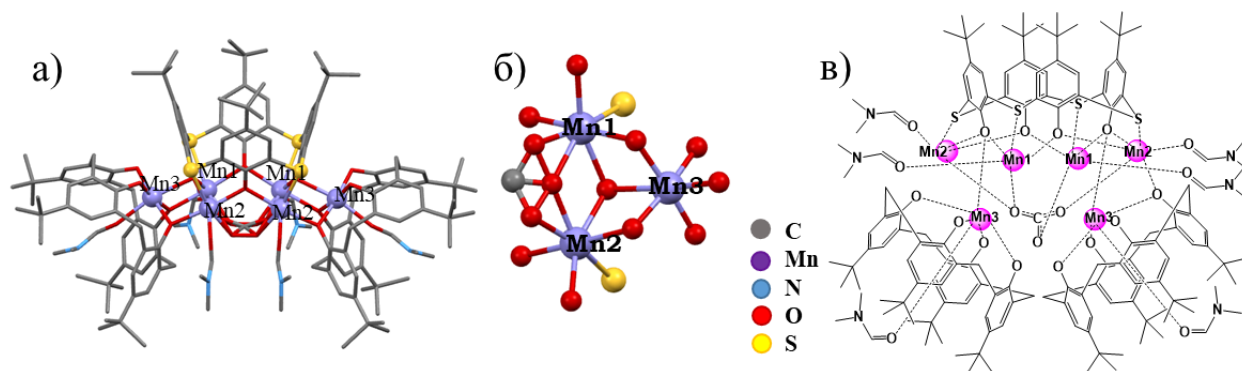


Рисунок 66. а) Геометрия комплекса $[121'\text{Mn}_6]$ в кристалле, б) строение его металлического ядра, в) схематичное представление кластера.

Наличие двух видов макроциклических лигандов может позволить в широких пределах варьировать заместители верхнего обода как тиа-, так и каликсареновой платформ, тем самым настраивая магнитные свойства системы и открывая новый путь в дизайне молекулярных магнитов на основе (тия)каликс[4]аренов.

Образец соединения $[121'\text{Mn}_6]$ также был охарактеризован методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и теоретической порошкограммы свидетельствует о высокой чистоте полученной кристаллической фазы (Рис. 67).

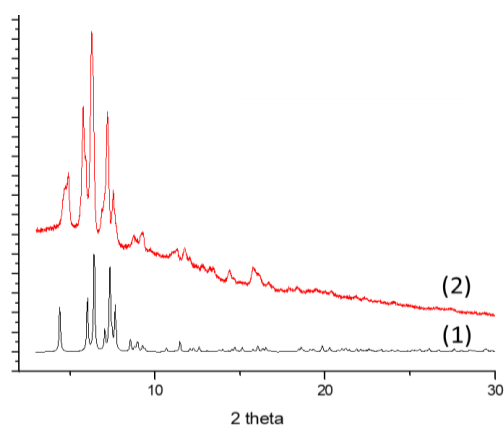


Рисунок 67. Сравнение рассчитанной по результатам монокристалльного РСА (1) и экспериментальной дифрактограмм порошковых образцов (2) комплекса $[121'\text{Mn}_6]$.

Таким образом, на основе выше представленной серии новых кристаллических марганцевых кластеров каликс[4]аренов было продемонстрировано, что при помощи введения заряженных хелатных солигандов можно влиять на мотив кластера и число атомов марганца в ядре.

Однако введение органических солигандов является не единственным способом управлять структурой и свойствами марганцевых кластеров на основе

каликс[4]аренов. Интерес представляет модификация самого кластерообразующего лиганда – например, введение заместителей в *пара*-положение относительно гидроксильных групп верхнего обода, которые могут оказывать как электронные, так и стерические эффекты (экранирование), приводить к значительному изменению мотива кластера или искажению координационной сферы металлов, что находит отражение во взаимодействии между катионами, а следовательно в магнитных свойствах кластерных соединений.

2.3.2. Влияние объёма заместителя верхнего обода на структурный мотив марганцевых и диспрозиевых кластеров на основе *n*-адамантилкаликс[4]арена

Для установления влияния объёма заместителя верхнего обода на структурный мотив формирующихся кластеров и проявляемые ими свойства, было изучено комплексообразование *n*-адамантилкаликс[4]арена **42** с катионами *d*- и *f*-элементов, как в присутствии нейтральных N,N-хелатных солигандов – 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина, а также заряженного 2-(гидроксиметил)пиридина, так и без них.

В результате взаимодействия соединения **42** с MnCl_2 был получен тетраядерный комплекс состава $[\text{42}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2\text{DMF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (далее $[\text{42}_2\text{Mn}_4]$) (рис. 68). Комплекс в кристалле находится в частном положении в центре инверсии (пространственная группа $P2_1/c$, $Z=2$). Как и случае ранее известных тетраядерных марганцевых кластеров на основе каликс[4]аренов $[\text{1}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2\text{DMF}_6]$ [45], в структуре полученного комплекса имеется два вида атомов марганца, находящихся в окружении из атомов кислорода от тетра-депротонированных молекул **42**, ДМФА, воды и оксид-ионов. При этом катионы Mn1 присутствуют в структуре комплекса в степени окисления (III), будучи связанными с O-атомами четырёх фенолятных групп каликс[4]арена, в то время как катионы Mn2 (II) расположены в центральной части кластера. Таким образом, можно сделать вывод, что введение более объёмного заместителя на верхний обод макроцикла ведёт к сохранению структурного мотива кластера, однако, главным отличием кластеров между собой является замена гексакоординированного атома Mn1 (в комплексе $[\text{1}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2\text{DMF}_6]$) пентакоординированным (в комплексе $[\text{42}_2\text{Mn}_4]$) за счёт отсутствия координации с молекулами растворителя, находящимися в полости макроцикла (Рис. 68б). Как

следствие, углы и длины связей в кластерном ядре комплекса на основе адамантильного производного **42** претерпевают изменения по сравнению с литературным аналогом на основе *p*-*трет*-бутилкаликс[4]арена **1** (Рис. 68в), что отображено в таблицах 3 и 4. Изменение в геометрии кластеров влияет также на межатомное расстояние между катионами марганца, и для комплекса на основе адамантилкаликс[4]арена **42** $d_{(Mn2-Mn2')} = 3.276(2) \text{ \AA}$, $d_{(Mn1-Mn1')} = 5.577(2) \text{ \AA}$, в то время как для комплекса с *трет*-бутилкаликс[4]ареном между катионами марганца увеличиваются и составляют $d_{(Mn2-Mn2')} = 3.188(1) \text{ \AA}$, $d_{(Mn1-Mn1')} = 5.774(1) \text{ \AA}$.

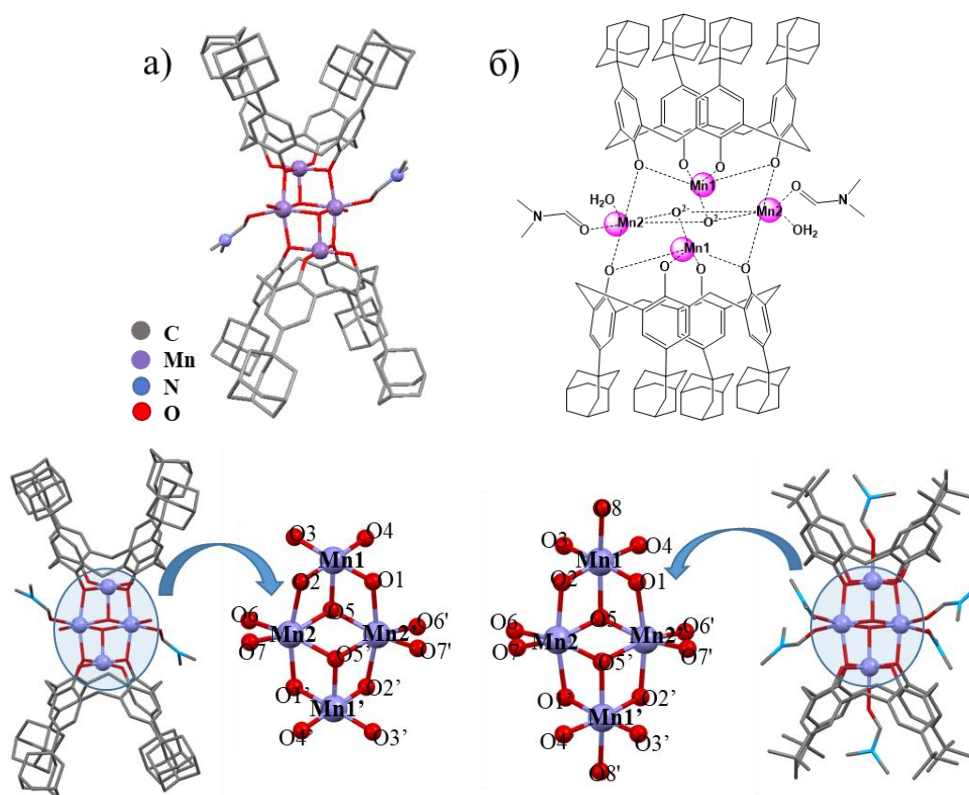


Рисунок 68. а) Геометрия тетраядерного марганцевого комплекса [42₂Mn₄] в кристалле, б) схематичное представление кластера, в) координационное окружение катионов марганца в [42₂Mn₄] и в [1₂Mn^{III}₂Mn^{II}₂(OH)₂DMF₆] [45].

Таблица 3. Длины связей в комплексах [42₂Mn₄] и [1₂Mn^{III}₂Mn^{II}₂(OH)₂DMF₆].

Тип связи	[42 ₂ Mn ₄] Длина связи, Å	[1 ₂ Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} ₂ (OH) ₂ DMF ₆] Длина связи, Å
Mn1-O1	1.914(5)	1.917(3)
Mn1-O2	1.961(6)	1.957(4)
Mn1-O5	1.884(6)	2.161(3)
Mn1-O3	2.063(6)	1.955(3)
Mn1-O4	1.950(6)	1.916(4)
Mn1-O8	-	2.278(3)
Mn2-O5	2.179(6)	2.175(5)
Mn2-O5'	2.167(7)	2.148(4)

Mn2-O2	2.198(5)	2.240(3)
Mn2-O3	2.221(6)	2.178(3)
Mn2-O7	2.170(1)	2.158(5)
Mn2-O6	2.138(9)	2.176(5)

Таблица 4. Значения углов между связями комплексов $[42_2\text{Mn}_4]$ и $[\text{1}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2\text{DMF}_6]$.

	$[42_2\text{Mn}_4]$	$[\text{1}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2\text{DMF}_6]$
Тип угла	Значение,°	Значение,°
O1-Mn1-O2	91.21	89.51
O2-Mn1-O3	88.59	88.85
O2-Mn1-O5	82.95	80.74
O1-Mn1-O5	97.80	95.36
O2-Mn2-O7	102.78	102.08
O2-Mn2-O6	89.81	90.60
O70-Mn2-O6	89.07	91.17
O6-Mn2-O3	100.94	95.00
O5-Mn2-O5'	82.18	84.97

Более того, при детальном анализе было обнаружено изменение взаимной ориентации соседних молекул комплекса в кристаллической упаковке по сравнению с ранее описанным $[\text{1}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2\text{DMF}_6]$ (рис. 69), что приводит к существенным изменениям межкластерных расстояний. Так, минимальные расстояния между центрами тетраядерных металлокластеров в кристалле для полученного комплекса на основе адамантильного каликс[4]арена **42** оказывается равным $\sim 14\text{\AA}$, $16\text{\AA}$ и $16\text{\AA}$, в то время как для комплекса на основе *n*-трет-бутилкаликс[4]арена **1** они составляют $\sim 14\text{\AA}$, $15\text{\AA}$ и $20\text{\AA}$.

Таким образом, было установлено, что увеличение размера заместителя верхнего обода каликс[4]арена не всегда приводит к увеличению расстояний между кластерами, например, при замене каликсарена **1** на **42** наблюдается небольшое уменьшение расстояния между кластерами за счёт более плотной кристаллической упаковки, предположительно, в результате усиления гидрофобных взаимодействий между адамантильными заместителями. Однако введение адамантильных заместителей влияет на мотив тетрамарганцевых кластеров, а именно способствует отсутствию координированной молекулы растворителя, что находит отражение в расстояниях между атомами металлов и может сказываться на их взаимодействии.

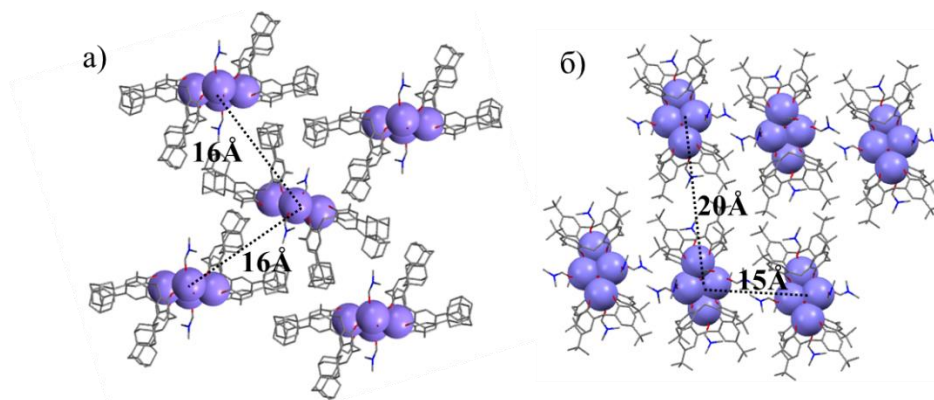


Рисунок 69. Фрагменты кристаллических упаковок а) $[42_2\text{Mn}_4]$ и б) $[1_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2\text{DMF}_6]$ [45] с отмеченными минимальными межцентровыми межкластерными расстояниями.

Образец соединения $[42_2\text{Mn}_4]$ также был охарактеризован методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и теоретической порошкограммы свидетельствует о высокой чистоте полученной кристаллической фазы (Рис. 70).

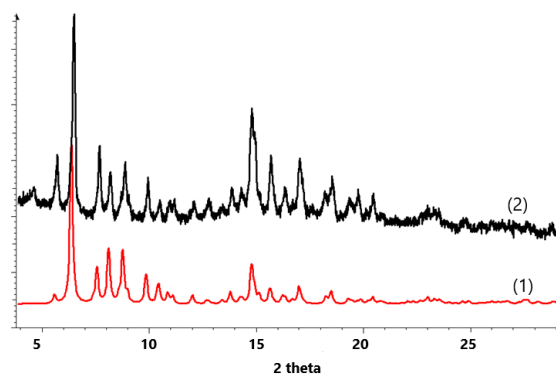


Рисунок 70. Сравнение рассчитанной по результатам монокристалльного РСА (1) и экспериментальной дифрактограмм порошкового образца (2) комплекса $[42_2\text{Mn}_4]$.

Использование в качестве солигандов 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина (**phen** и **bipy**) в комбинации с макроциклом **42** и оптимизированных условий выращивания монокристаллов марганцевых комплексов, заключающихся в уменьшении концентраций маточного раствора с 2.6 мМ до 1.3 мМ и увеличения стехиометрии **42**:солиганд до 1:8). В результате было получено два новых тетраядерных комплексов состава $[42_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{MeOH})_2(\text{phen})_2]$ и $[42_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{MeOH})_2(\text{bipy})_2]$ ($[42_2\text{Mn}_4\text{phen}_2]$ и $[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$), в котором сольватные молекулы ДМФА и воды у атомов Mn2 в степени окисления (II) были заменены на молекулы солигандов за счёт координации по N,N-хелатному фрагменту (Рис. 71a). Комплексы также находятся в частном положении на центре

инверсии (пространственная группа $P2_1/n$, $Z=2$). При этом Mn1 (III) сохраняет пирамидальное координационное окружение и является пентакоординированным в каждом из двух комплексных соединений (Рис. 71б).

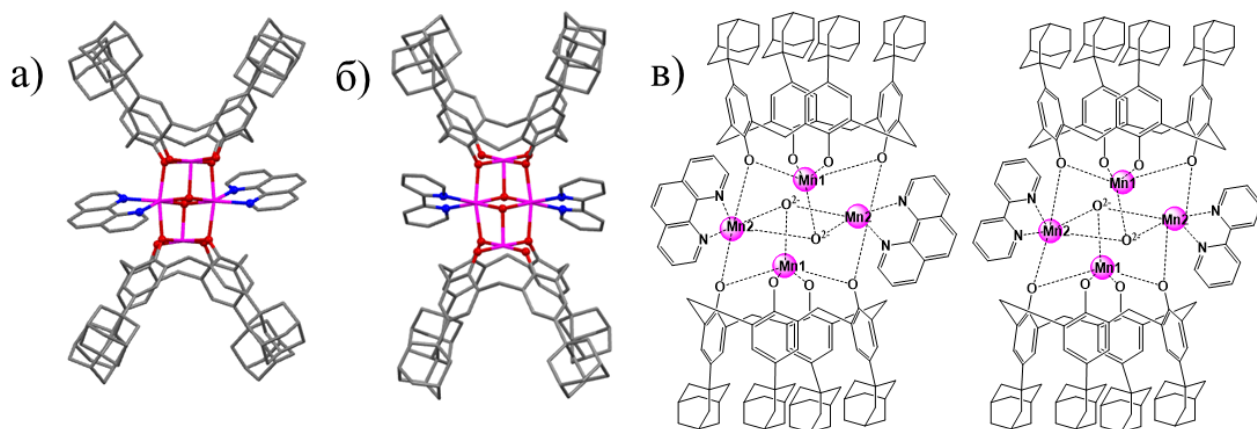


Рисунок 71. Геометрия комплексов: а) $[42_2\text{Mn}_4\text{phen}_2]$, б) $[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$ в кристалле, в) схематичное представление кластеров, в) координационное окружение катионов марганца в их структуре.

При анализе структур $[42_2\text{Mn}_4\text{phen}_2]$ и $[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$, несмотря на практически не меняющееся расстояние между ионами металлов, можно выделить некоторые изменения в длинах связей и геометрии кластеров (Табл. 5 и 6), что сказывается на параметрах координационной сферы атомов марганца. Значительными являются увеличение связи Mn2-N1 (до 2.449(7) Å) при введении в качестве солиганда 2,2'-бипиридина и изменение углов, образуемых Mn2 и окружающими его атомами.

Таблица 5. Значения длин связей комплексов $[42_2\text{Mn}_4\text{phen}_2]$ и $[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$.

	$[42_2\text{Mn}_4\text{phen}_2]$	$[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$
Связь	Длина связи, Å	Длина связи, Å
Mn1-O4	1.915(1)	1.900(2)
Mn1-O1	1.963(1)	1.952(2)
Mn1-O5	2.100(9)	2.092(2)
Mn1-O2	1.938(1)	1.953(2)
Mn1-O3	1.891(1)	1.899(2)
Mn2-O1	2.200(9)	2.201(2)
Mn2-O2'	2.251(1)	2.211(2)
Mn2-O5	2.193(2)	2.148(2)
Mn2-O5'	2.144(8)	2.102(2)
Mn2-N1	2.449(7)	2.272(3)
Mn2-N2	2.118(7)	2.175(3)

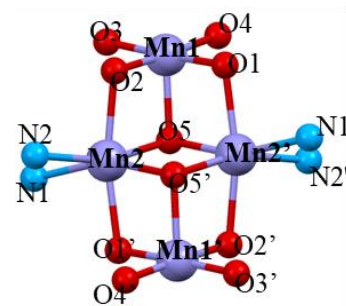


Таблица 6. Значения углов между связями комплексов $[42_2\text{Mn}_4\text{phen}_2]$ и $[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$.

	$[42_2\text{Mn}_4\text{phen}_2]$	$[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$
Угол	Значение,°	Значение,°
O5-Mn1-O2	84.35	83.17
O2-Mn1-O1	89.70	87.65
O5-Mn2-N1	81.58	104.43
O5-Mn2-N2	120.75	103.22
O5-Mn2-O5'	87.28	84.13
N2-Mn2-O1	94.96	83.95
N1-Mn2-O1	103.01	100.50

При рассмотрении кристаллической упаковки полученных кластеров наблюдается угловая ориентация молекул относительно друг друга, что, вероятнее всего так же, как в предыдущем случае, связано с большой ролью гидрофобных взаимодействий в кристалле (Рис. 72). В результате данный тип упаковки приводит к тому, что центры тетрадерных металлических кластеров находятся друг от друга на расстоянии, равном расстоянию $\sim 13\text{\AA}$, $18\text{\AA}$ и $19\text{\AA}$ для комплекса $[42_2\text{Mn}_4\text{phen}_2]$ и на расстоянии $\sim 16\text{\AA}$, $17\text{\AA}$ и $18\text{\AA}$ для $[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$, соответственно.

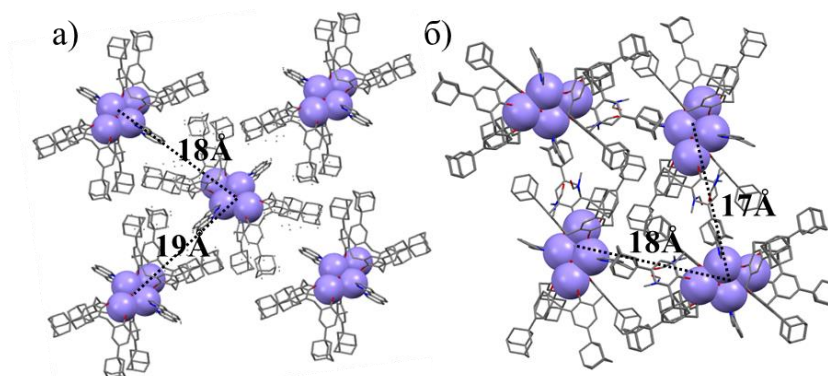


Рисунок 72. Фрагменты кристаллических упаковок: а) $[42_2\text{Mn}_4\text{phen}_2]$ б) $[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$ с отмеченными межцентровыми межкластерными расстояниями.

В связи с тем, что полученный $[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$ является структурным аналогом известного в литературе комплекса на основе деалкилированного каликс[4]арена **2** $[2_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2\text{O}_2]$, с целью установления влияния объёма заместителя верхнего обода на магнитные свойства также был выполнен сравнительный анализ их геометрии в кристалле (Рис. 73).

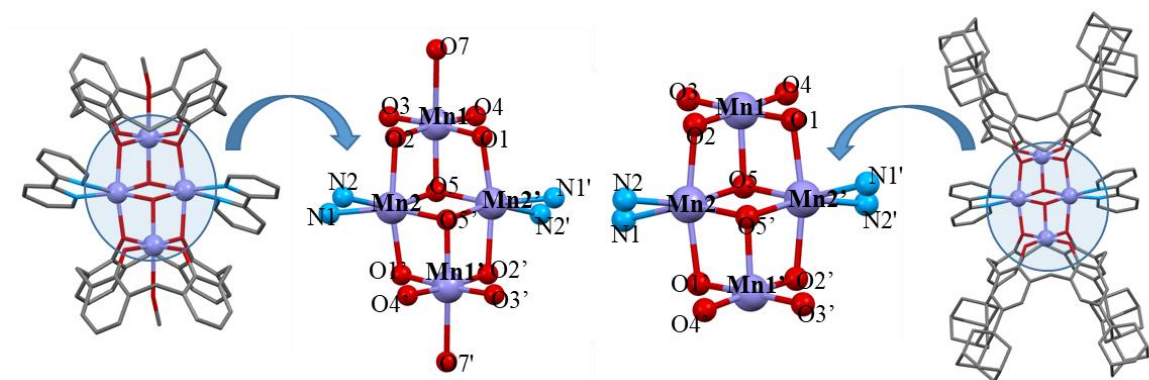


Рисунок 73. Координационное окружение катионов марганца в $[2_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2\text{O}_2]$ и $[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$.

В полученных тетрадерных марганцевых кластерах наблюдаются небольшие изменения, выражающиеся в величинах углов и длин связей (Табл. 7 и 8), которые в результате влияют на расстояние между атомами марганца: $d_{(\text{Mn1-Mn1}')} = 5.664(2) \text{ \AA}$ в $[2_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2\text{O}_2]$ уменьшается до $d_{(\text{Mn1-Mn1}')} = 5.576(1) \text{ \AA}$ в $[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$.

Таблица 7. Значения длин связей комплексов $[2_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2\text{O}_2]$ и $[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$.

	$[2_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2\text{O}_2]$	$[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$
Связь	Длина связи, $\text{\AA}$	Длина связи, $\text{\AA}$
Mn1-O1	1.958(6)	1.952(2)
Mn1-O2	1.968(6)	1.953(2)
Mn1-O3	1.922(6)	1.899(2)
Mn1-O4	1.917(7)	1.900(2)
Mn1-O5	2.145(6)	2.092(2)
Mn2-O1	2.171(6)	2.201(2)
Mn2-O2	2.249(6)	2.211(2)
Mn2-O5	2.124(6)	2.102(2)
Mn2-O5'	2.139(6)	2.148(2)
Mn2-N1	2.220(7)	2.272(3)
Mn2-N2	2.243(9)	2.175(3)

Таблица 8. Значения углов между связями комплексов $[2_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2\text{O}_2]$ и $[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$.

	$[2_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2\text{O}_2]$	$[42_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$
Угол	Значение, $^\circ$	Значение, $^\circ$
O4-Mn1-O5	93.93	99.91
O2-Mn1-O1	89.31	87.65
O5-Mn2-N2	102.62	104.43
O5-Mn2-O5'	82.85	84.13
N2-Mn2-O2	81.46	86.83
N1-Mn2-O2	98.65	107.91

Более того, при упаковке кластеров в кристалле также наблюдается их различная ориентация (Рис. 74), что также влияет на межкластерные расстояния. Было обнаружено, что межкластерные расстояния изменяются и составляют $15\text{\AA}$,

20 Å и 20 Å для комплекса $[2_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2\text{O}_2]$ и 16 Å, 17 Å и 18 Å для $[4_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$, соответственно.

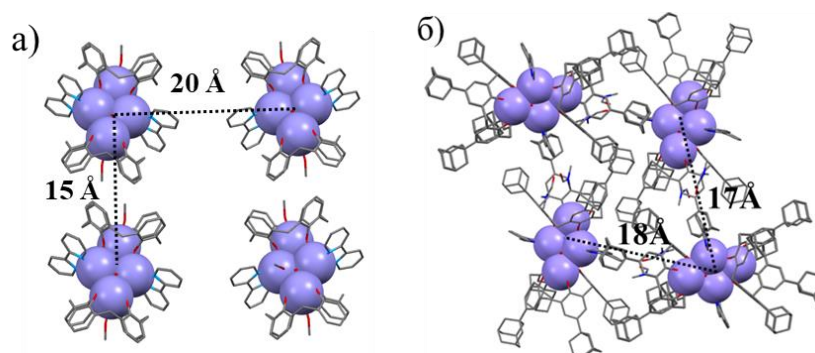


Рисунок 74. Фрагменты кристаллических упаковок а) $[2_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2\text{O}_2]$ б) $[4_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$ с отмеченными межцентровыми межкластерными расстояниями.

Таким образом, данный пример демонстрирует, что вовлечение более подвижного хелатного бипиридина (по сравнению с фенантролином), приводя к большему искажению октаэдрической координационной сферы атомов Mn2, влияет на взаимное расположение катионов марганца в кластере, увеличивая расстояние между ними. Изменение величины N,N-солиганда сказывается на упаковке комплексов в кристалле, и можно сделать вывод, что не всегда введение большей по размеру молекулы приводит к увеличению межкластерного расстояния из-за дополнительных взаимодействий в составе кристаллической упаковки.

Образцы соединений $[4_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$ и $[4_2\text{Mn}_4\text{phen}_2]$ также были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и теоретической порошкограмм свидетельствует о высокой чистоте полученных кристаллических фаз (Рис. 75).

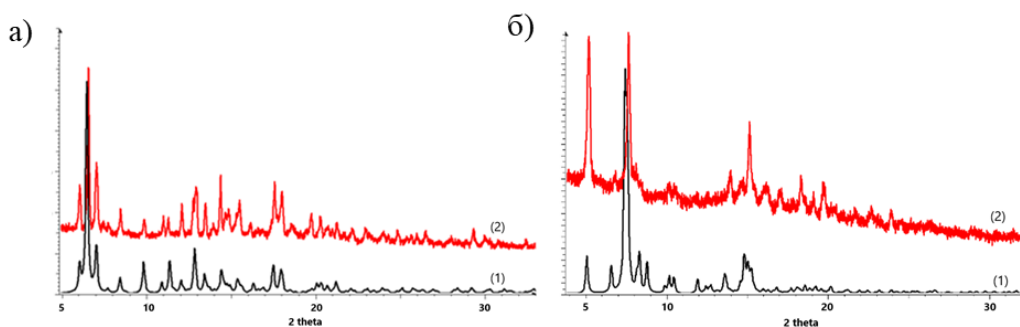


Рисунок 75. Сравнение рассчитанной по результатам монокристалльного РСА (1) и экспериментальной дифрактограмм порошковых образцов (2) комплексов а) $[4_2\text{Mn}_4\text{bipy}_2]$ и б) $[4_2\text{Mn}_4\text{phen}_2]$.

В связи с тем, что, как было указано выше, нам удалось выделить два новых марганцевых кластера с участием 2-(гидроксиметил)пиридина и *n*-*H*-каликс[4]арена (см. раздел 2.2.1), этот же солиганд был использован при получении марганцевых кластеров на основе *n*-адамантильного производного каликсарена **42**. В результате были получены кристаллы, содержащие только один тип комплекса $[42_2\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}(\text{PyCH}_2\text{OH})_2\text{O}_2\text{DMF}_6]$ (далее $[42_2\text{Mn}_5(\text{PyCH}_2\text{OH})_2]$), независимо от соотношения **42**:PyCH₂OH и условий кристаллизации (Рис. 76а). Состав кластерного ядра полученного кластера схож с описанным выше комплексом $[2_2\text{Mn}_5(\text{PyCH}_2\text{OH})_2]$ (рис. 61б,в и 76б,в). Комплекс также находится в частном положении в центре инверсии (пространственная группа $P2_1/c$, $Z=2$). В данном случае объемные адамантильные заместители приводят к увеличению межцентровых межкластерных расстояний и в комплексе $[42_2\text{Mn}_5(\text{PyCH}_2\text{OH})_2]$ они составляют ~13Å, 15Å и 21Å, в то время как в кристаллической упаковке кластера на основе деалкилированного аналога **2** они равны ~11Å, 13Å и 16Å соответственно.

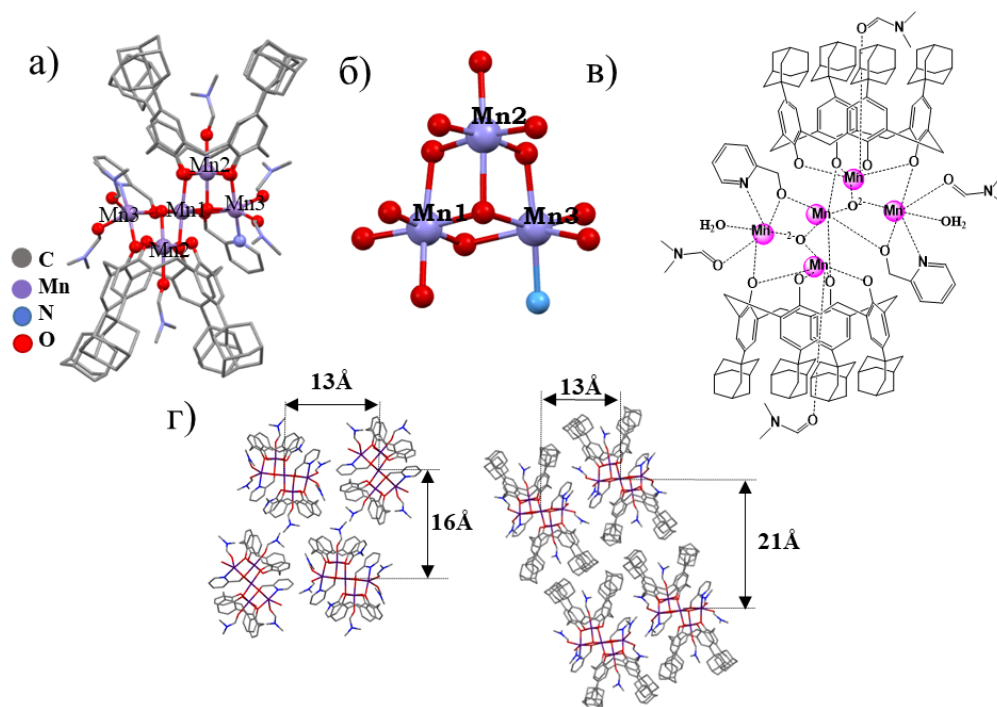


Рисунок 76. а) Геометрия комплекса $[42_2\text{Mn}_5(\text{PyCH}_2\text{OH})_2]$ б) ядро кластера и в) фрагменты кристаллической упаковки соединений $[42_2\text{Mn}_5(\text{PyCH}_2\text{OH})_2]$ и $[2_2\text{Mn}_5(\text{PyCH}_2\text{OH})_2]$, проекции вдоль осей *b*.

Образец соединения $[42_2\text{Mn}_5(\text{PyCH}_2\text{OH})_2]$ также был охарактеризован методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и

теоретической порошкограмм свидетельствует о высокой чистоте полученной кристаллической фазы (Рис. 77).

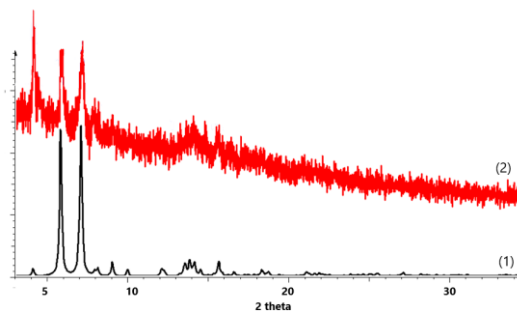


Рисунок 77. Сравнение рассчитанной по результатам монокристалльного РСА (1) и экспериментальной дифрактограмм порошкового образца (2) комплекса $[\mathbf{42}_2\text{Mn}_5(\text{PyCH}_2\text{OH})_2]$.

Помимо марганцевых кластеров был также получен и изучен с помощью монокристалльного РСА гексаядерный кластер $[\mathbf{42}_2\text{Dy}^{\text{III}}_6(\text{OH})_6(\text{HCOO})_4\text{DMF}_8]$ ($[\mathbf{42}_2\text{Dy}_6]$) на основе *n*-адамантиликакс[4]арена **42** и катионов диспрозия (Рис. 78а). Было установлено, что полученный кластер является структурным аналогом ранее описанного соединения на основе *n*-трет-бутилкаликс[4]арена [77]. Комплекс находится в частном положении на оси четвертого порядка, перпендикулярной плоскости симметрии (пространственная группа $I4/m$, $Z=2$), таким образом в качестве асимметричной единицы выступает 1/8 часть комплекса. В составе кластера присутствует два кристаллографически неэквивалентных катиона лантаноида. В координационную сферу катиона Dy1 входят четыре кислорода от тетрадепротонированной молекулы макроцикла **3**, а также пять гидроксид анионов, таким образом, образуя так называемую геометрию трёхшапочной тригональной призмы. В то же время катионы Dy2, находясь в середине искажённой тетрагональной призмы, окружены атомами кислорода от двух фенолятных анионов каликсарена, двух кислорода от разных анионов муравьиной кислоты, образующейся *in situ* в результате окисления метанола, двух кислорода от разных молекул ДМФА, а также два кислорода гидроксид-анионов (Рис. 78б,в). Важно отметить, что в отличие от марганцевых комплексов, диспрозиевые кластеры как на основе **42**, так и на основе **1** в кристалле упаковываются схожим образом, образуя каналы, заполненные молекулами растворителей (предположительно ДМФА, MeOH, H₂O) (Рис. 78г). В кристалле наблюдается увеличение межцентровых

расстояний между соседними гексаэдрными металлическими центрами, которые составляют для кластера на основе **1** ~ 12 Å, 11Å и 17Å, а на основе **42** ~ 17Å, 20Å и 20Å, что, очевидно, связано с увеличением размера заместителя верхнего обода (адамантильная группа вместо *трет*-бутильной).

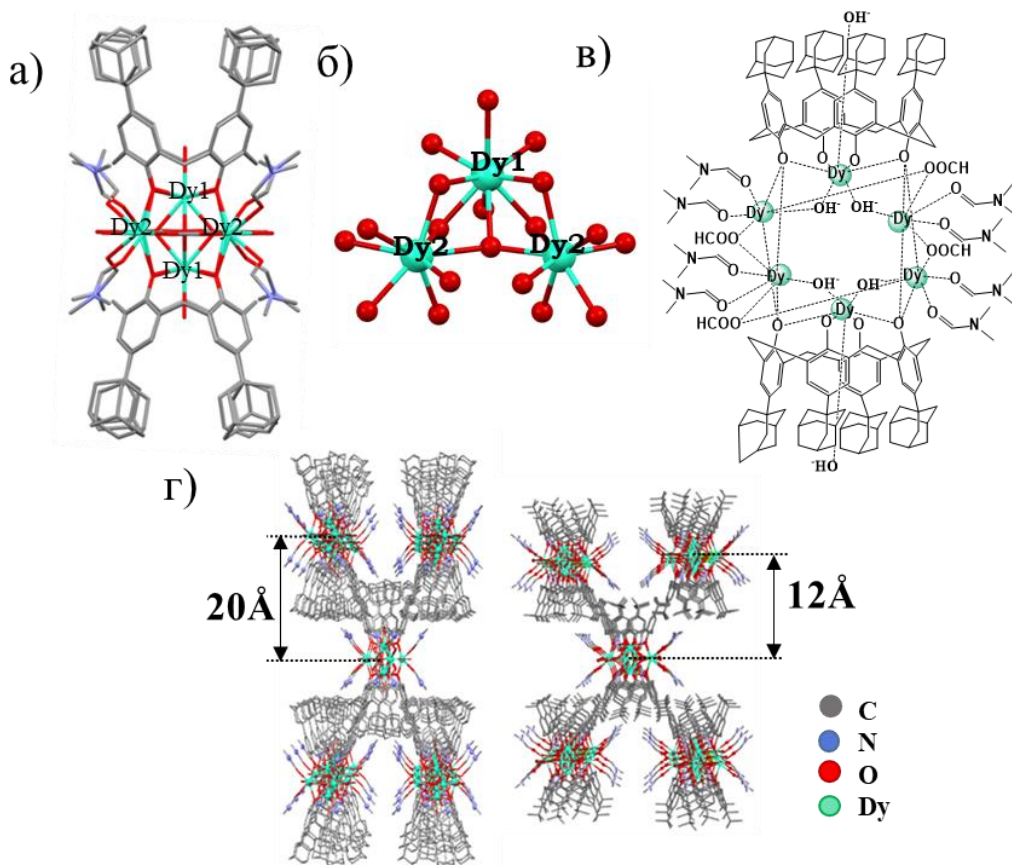


Рисунок 78. а) Геометрия комплекса $[42\text{Dy}_6]$ в кристалле, б) координационное окружение катионов диспрозия в кластерном ядре, в) схематическое представление кластера ,г) фрагменты кристаллической упаковки соединений $[42\text{Dy}_6]$ и $[(1)_2\text{Dy}_6\text{O}_2(\text{NO}_3)_2(\text{HCOO})_2(\text{CH}_3\text{O})_2\text{DMF}_4(\text{CH}_3\text{OH})_4]$, проекции вдоль осей b [77].

Образец соединения $[42\text{Dy}_6]$ также был охарактеризован методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и теоретической порошкограммы свидетельствует о высокой чистоте полученной кристаллической фазы (Рис. 79).

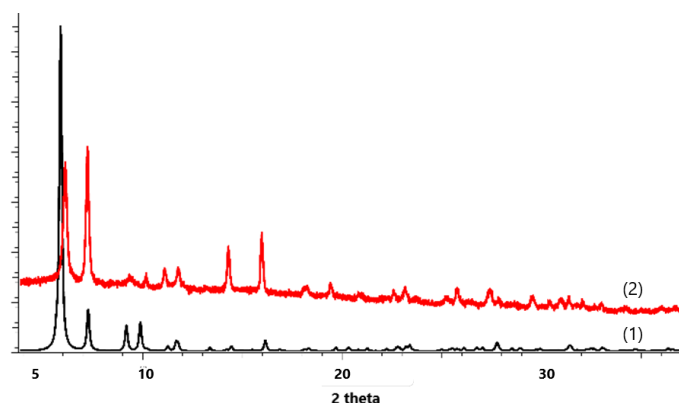


Рисунок 79. Сравнение рассчитанной по результатам монокристалльного РСА (1) и экспериментальной дифрактограмм порошкового образца (2) комплекса $[42_2\text{Dy}_6]$.

Таким образом, был осуществлён синтез серии новых кластеров на основе катионов марганца и диспрозия и тетразамещённого по верхнему ободу адамантильного производного каликсарена **42**. Показано, что введение сравнительно более объёмного заместителя (адамантильного) оказывает влияние на образование координационной сферы атомов марганца, вызывает искажения в них, а также сказывается на взаимной ориентации и кристаллической упаковке кластеров, располагая их друг относительно друга на больших межкластерных расстояниях по сравнению с описанными в литературе аналогами на основе *п-трет-бутил*каликс[4]арена.

2.3.3. Влияние акцепторного заместителя верхнего обода на структурный мотив марганцевых кластеров на основе *п*-нитротиакаликс[4]арена.

Как было отмечено ранее в гл.2 Литературный обзор, одним из преимуществ каликсареновой платформы является возможность неограниченной модификации верхнего обода, что позволяет вводить в структуру молекулы не только объёмные адамантильные группы, но и заместители, обладающие электроноакцепторными свойствами. Введение акцепторных заместителей может оказывать влияние на электронную структуру лиганда, а потому влиять на строение комплекса, что может проявляться в изменении длин связей, искажении геометрии кластера и его окружения. Данные факторы могут приводить к изменениям в характере взаимодействия между ионами, а потому и свойства полученной системы. К одной из наиболее часто встречающихся акцепторных групп, не обладающих координирующими свойствами, относится нитрогруппа. Более того, в литературе

было показано, что введение акцепторных нитрогрупп в случае некоторых комплексов на основе иминных лигандов приводит к увеличению магнитной анизотропии молекулярных магнетиков [147-148].

Поэтому в данной работе с целью оценки влияния электроноакцепторного эффекта, оказываемого заместителем верхнего обода, находящимся в прямом сопряжении с координирующим центром (ОН-группами), на мотив и магнитные свойства *d*-комплексов, в качестве кластерообразующих лигандов были использованы синтезированные *n*-нитро(тия)каликс[4]арены (соединения **4** и **4'**).

К сожалению, в ходе выполнения работы над диссертацией не удалось подобрать условия, подходящие для выращивания монокристаллов комплексов *n*-нитрокаликс[4]арена **4** с катионами марганца, пригодных для РСА. В то же время в случае использования *n*-нитротиакаликс[4]арена **4'** в реакции комплексообразования с $MnCl_2$ с последующей паровой диффузией из маточного раствора изопропанолом удалось получить комплекс состава $[Mn^{II}_4-4'_2DMF_6]$ (далее $[Mn^{II}_44'_2](расо)$) (рис. 80а). Несмотря на то, что стехиометрия лиганд:металл осталась равной 1:2, как в случае известных тетраядерных кластеров [51], полученный комплекс имеет существенное структурное отличие. В связи с большим размером макроциклической платформы тиакаликсарена и появления на верхнем ободе акцепторных нитро-групп происходит ослабление водородных связей между гидроксильными группами нижнего обода макроцикла, и, как следствие, конформационная подвижность каликсаренового лиганда возрастает, приводя к тому, что в составе полученного комплекса нитротиакаликс[4]арен кристаллизуется в стереоизомерной форме *частичный конус*.

Анализ данных РСА показал, что комплекс в кристалле находится в общем положении (пространственная группа $Pca2_1$, $Z=4$). При наличии в структуре четырех кристаллографически неэквивалентных атома марганца, можно выделить два вида катионов металла, отличающихся расположением в комплексе. Ионы марганца Mn2, Mn3, являющиеся пентакоординированными и расположенные в центре тригональной бипирамиды, связываются с двумя феноксильными атомами кислорода и одним атомом серы от каждого производного каликс[4]арена. Остальные катионы (Mn1, Mn4) координируются с четырьмя атомами кислорода от четырёх молекул ДМФА и одним атомом кислорода феноксильной группы

тиакаликс[4]арена и являются гексакоординированными (с окружением S_2O_4) и образуют в пространстве форму искажённого октаэдра (рис. 80б,в). Кристаллическая упаковка $[Mn_4 4'_2](расо)$ образуется за счёт π -стэкинга ароматических колец каликс[4]ареновой платформы ($d_{C6-C6} = 3.63 \text{ \AA}$ и $3.57 \text{ \AA}$) от прилегающих молекул комплекса вдоль кристаллографической оси b (рис. 80г). Важно отметить, что геометрия комплекса и его упаковка в кристалле влияет на расстояние между парамагнитными атомами, что также может найти отражение в изменении магнитных свойств вещества.

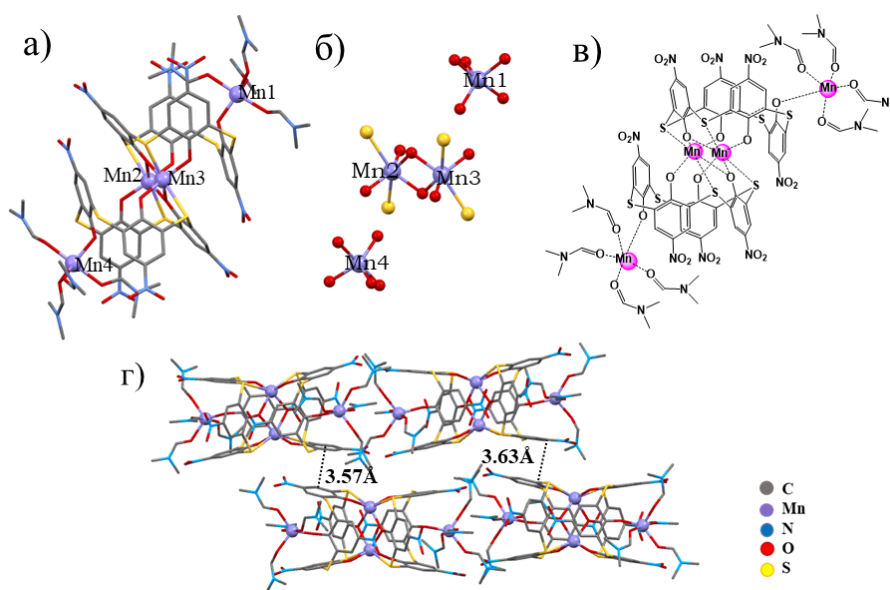


Рисунок 80. а) Геометрия комплекса $[Mn^II_4 4'_2](расо)$ в кристалле, б) координационное окружение катионов марганца в составе комплекса в) схематическое представление комплекса, г) фрагмент кристаллической упаковки кластеров, проекция вдоль оси b .

Изменение условий проведения синтеза, а именно, увеличение избытка основания и использование в качестве осадителя диэтилового эфира, позволило получить тетраядерный кластер, описываемый формулой $[Mn^II_4 4'_2 DMF_4]$ (далее $[Mn^II_4 4'_2](cone)$) (Рис. 81а). Вероятно, определяющим фактором для выделения этого комплекса является выбор осадителя. Анализ данных РСА показал, что структура нового полученного сэндвичевого кластера образована двумя молекулами нитротиакаликс[4]арена $4'$ в конформации *конус*, с четырьмя ионами металла в металлическом ядре, приобретая схожий мотив со структурами, известными в литературе [51, 64]. Комплекс находится в частном положении на оси второго порядка (пространственная группа $P2_1/n$, $Z=2$). В кластере можно выделить два типа катионов марганца Mn1 (в окружении S_2O_4) и Mn2 (в окружении O_6), являющихся

гексакоординированными и образующих в пространстве форму искажённого октаэдра (Рис. 82б). Однако, в отличие от аналогичного тетрамарганцевого комплекса на основе *трет*-бутилтиакаликс[4]арена, в структуре данного комплекса наблюдается искажение геометрии тетрамарганцевого кластера (квадрат - ромб), а также отсутствии координации Mn2 с атомами серы и наличии двух скоординированных молекул ДМФА (Рис. 72в), что делает комплекс привлекательным для дальнейшей модификации путём введения вспомогательных лигандов.

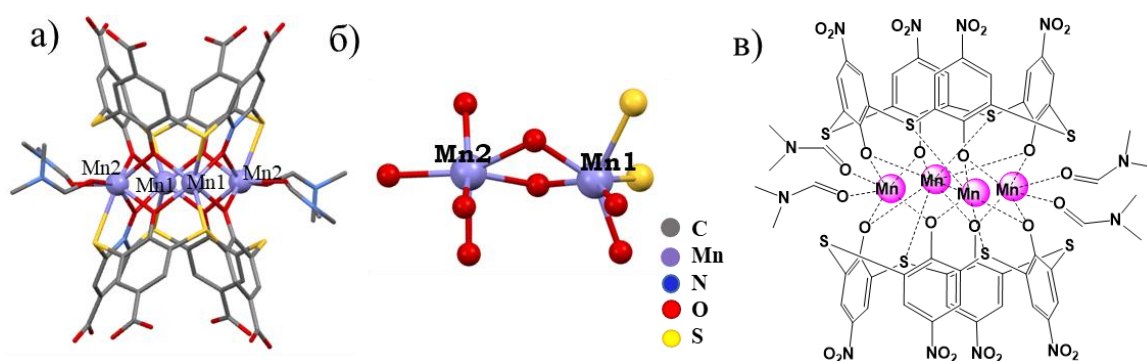


Рисунок 81. а) Геометрия комплекса $[Mn_4'2](cone)$ в кристалле, б) координационное окружение его кластерного ядра, в) схематическое представление кластера

Образцы соединений $[Mn_4'2](расо)$ и $[Mn_4'2](cone)$ также были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и теоретической порошкограмм свидетельствует о высокой чистоте полученных кристаллических фаз (Рис. 82).

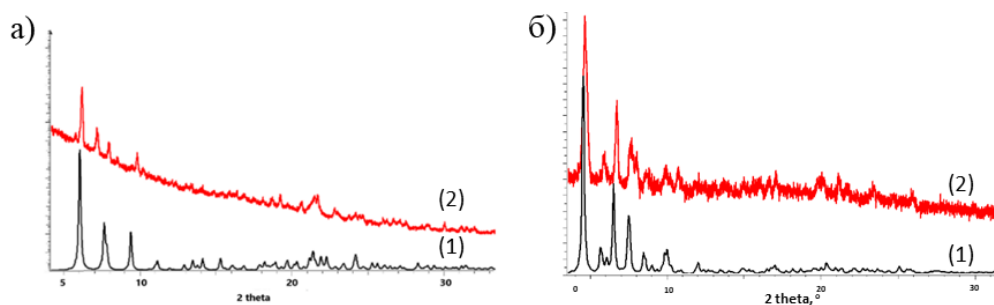


Рисунок 82. Сравнение рассчитанных по результатам монокристалльного РСА (1) и экспериментальных дифрактограмм порошкового образца (2) комплексов а) $[Mn_4'2](расо)$ и б) $[Mn_4'2](cone)$.

Однако попытка вовлечь в координацию с боковыми атомами марганца Mn2, координированных лабильными молекулами растворителя (ДМФА), молекулу хелатного солиганда, а именно 2,2'-бипиридина, привела к получению нового

комплекса, содержащего всего два катиона марганца в структуре $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{-4}'\text{-DMF}_2]$ (Рис. 83а). По данным РСА, нитротиакаликсарен **4'** в новом комплексе находится в конфигурации *1,2-альтернат*, и полученный кластер является высокосимметричным – комплекс находится в частном положении в центре инверсии (пространственная группа $P2_1/c$, $Z=2$). Атомы марганца в степени окисления (II), входящие в его состав, кристаллографически эквивалентны и находятся в $\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ -окружении, координируясь с кислородами двух фенольных групп тиакаликс[4]арена и молекулой ДМФА, двумя атомами азота бипиридина, а также с одним мостиковым атомом серы, принимая, тем самым, геометрию искаженного октаэдра (Рис. 83б,в)..

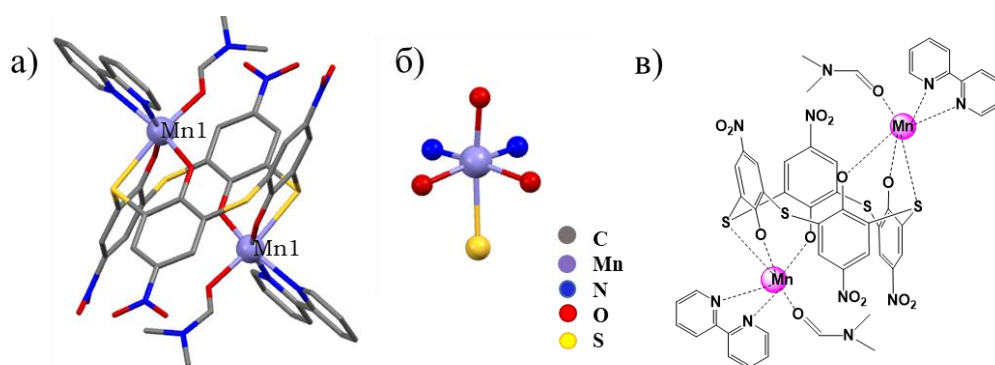


Рисунок 83. а) Геометрия комплекса $[\text{Mn}_2\text{-4}']$ в кристалле, б) координационное окружение атомов марганца.

Образец соединения $[\text{Mn}_2\text{-4}']$ также был охарактеризован методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и теоретической порошкограмм свидетельствует о высокой чистоте полученной кристаллической фазы (Рис. 84).

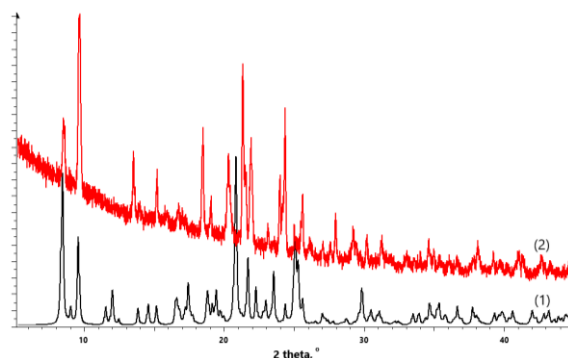


Рисунок 84. Сравнение рассчитанной по результатам монокристалльного РСА (1) и экспериментальной дифрактограмм порошкового образца (2) комплекса $[\text{Mn}_2\text{-4}']$.

Таким образом, был осуществлён синтез серии новых кластеров на основе катионов марганца тетразамещённого нитротиакаликс[4]арена **4'**, и продемонстрировано, что введение акцепторного заместителя оказывает влияние на строение и мотив марганцевых кластеров главным образом за счёт большей конформационной подвижности лиганда, что приводит к существенному разнообразию структурных мотивов по сравнению с описанными в литературе аналогами на основе *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арена.

2.3.4. Введение *f*-катионов в структуру марганцевых кластеров на основе *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арена

Как упоминалось в литературном обзоре, одним из известных способов усиления магнитных свойств марганцевых кластеров является увеличение их магнитной анизотропии путём введения катионов лантаноидов в их состав и получение гетерометаллических *3d/4f*-кластеров.

Поэтому нами было проведено исследование комплексообразования тиакаликс[4]арена с катионами марганца в присутствии катионов тербия, которое привело к формированию гетерометаллического тетраядерного кластера $[1'_2\text{-Mn}^{\text{II}}_2\text{-Tb}^{\text{III}}_2\text{-O}_2\text{DMF}_2]\text{DMF}_3$ (Рис. 85) [149]. В кристалле комплекс находится в общем положении (пространственная группа *P*-1, *Z*=2). Структурный мотив комплексов подобного рода, в которых тетраядерное ядро, состоящее из разных по природе атомов *d/f*-элементов $[\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2]$ (*M*=Mn, *Ln*=Gd, Eu, Pr; *M*=Co, *Ln*=Eu), находится между двумя тетрадепротонированными молекулами **1'**, ранее уже был описан в литературе [87, 88]. Структура кластера образована двумя полностью депротонированными тиакаликс[4]аренами **1'**, которые, выступая в роли тетракис-тридентатных лигандов связывают два атома Mn^{II} и Tb^{III} образуя плоское квадратное кластерное ядро. При этом свободные места в координационной сфере лантаноидного катиона заняты атомами кислорода от молекул ДМФА и оксид-аниона (рис. 85б,в).

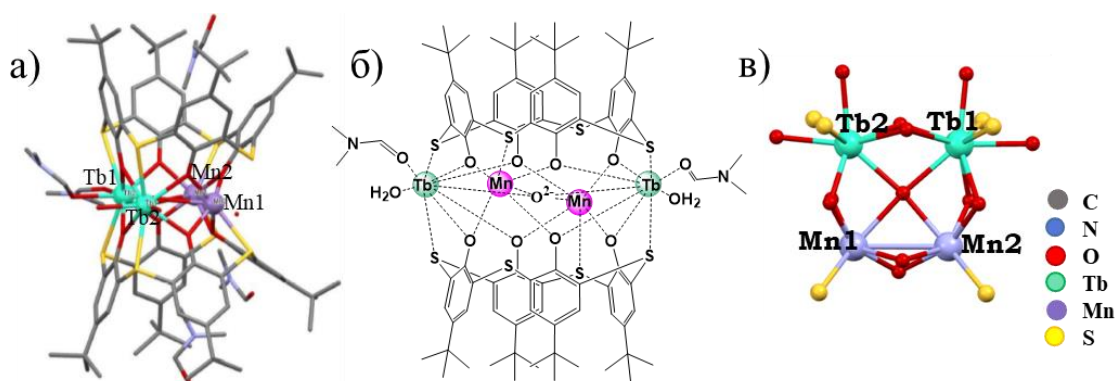


Рисунок 85. а) Кристаллическая структура кластера $[1'2\text{Mn}_2\text{Tb}_2]$, б) схематическое представление кластера, в) координационное окружение катионов марганца и тербия в его ядре [149].

Образец соединения $[1'2\text{Mn}_2\text{Tb}_2]$ также был охарактеризован методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и теоретической порошкограмм свидетельствует о высокой чистоте полученной кристаллической фазы (Рис. 86).

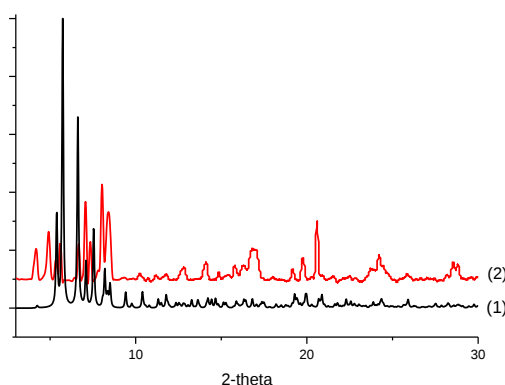


Рисунок 86. Сравнение рассчитанной по результатам монокристалльного РСА (1) и экспериментальной дифрактограмм порошкового образца (2) комплекса $[1'2\text{Mn}_2\text{Tb}_2]$.

Таким образом, была изучена комплексообразующая способность в кристаллической фазе с катионами марганца (II) и диспрозия (III) ряда *пара*-замещенных (тия)каликс[4]аренов, а именно: продемонстрировано влияние хелатных солигандов на структуру и количество катионов металла в марганцевых кластерах на основе каликс[4]аренов, установлено влияние введения объемных адамантильных заместителей на верхний обод каликс[4]арена на мотив и взаимное расположение марганцевых и диспрозиевых кластеров в кристаллической фазе, что выражается в смене координационного окружения атомов марганца, а также во взаимном расположении кластеров в кристаллической упаковке; изучено влияние акцепторной нитрогруппы на строение марганцевых кластеров на основе

тиакаликс[4]аренов, способствующей образованию разнообразных мотивов кластеров вследствие большей конформационной подвижности макроциклического лиганда; показана возможность получения *3d/4f*-гетерометаллического тетраядерного кластера на основе тиакаликс[4]арена, содержащего по два катиона марганца (II), тербия (III).

2.4 Синтез супрамолекулярных клеток на основе сульфоникаликс[4]арена

Как было отмечено ранее (см. глава 1), *in situ* образующиеся кластеры переходных металлов (II) на основе тиакаликс[4]арена **1'** и сульфоникаликс[4]арена **32** способны выступать в роли строительных блоков для получения дискретных супрамолекулярных архитектур в кристаллической фазе, называемыми координационными клетками. При этом размер и характер пор данных материалов может быть тонко настроен путём варьирования пространственной геометрии и природы органического линкера, используемых для связывания каликсареновых металлокластеров между собой. Из литературных данных хорошо известно, что одними из наиболее подходящих органических линкеров, используемых при получении координационных клеток на основе металлокластеров тиа- и сульфоникаликс[4]арена, являются поликарбоксилатные производные, благодаря широкому распространению, многообразию и лёгкости получения классическими методами органического синтеза.

Стратегия образования координационных клеток основана на реализации мотива молекулярного распознавания между комплементарными *in situ* образующимися $[1'-M^{II}_4]^{4+}$ или $[32-M^{II}_4]^{4+}$ комплексными положительно заряженными частицами с анионами поликарбоксильных солигандов линкеров (Рис. 87).

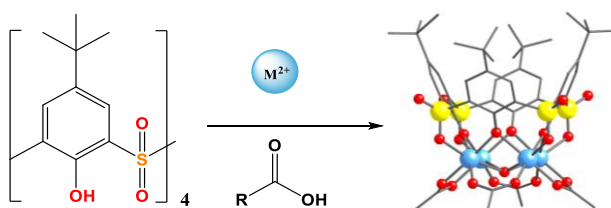


Рисунок 87. Схема образования супрамолекулярного комплексного тетраядерного строительный блок $[32-M^{II}_4]$ *in situ* при взаимодействии сульфоникаликс[4]арена с карбоксильными соединениями [99] в присутствии катионов двухвалентных металлов.

С целью установления закономерностей образования координационных клеток были проварьированы различные параметры супрамолекулярной системы: а) природа используемых металлов ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$), б) природы и геометрии карбоксильных линкеров (Схема 16), в) условия кристаллизации (жёсткие /мягкие).

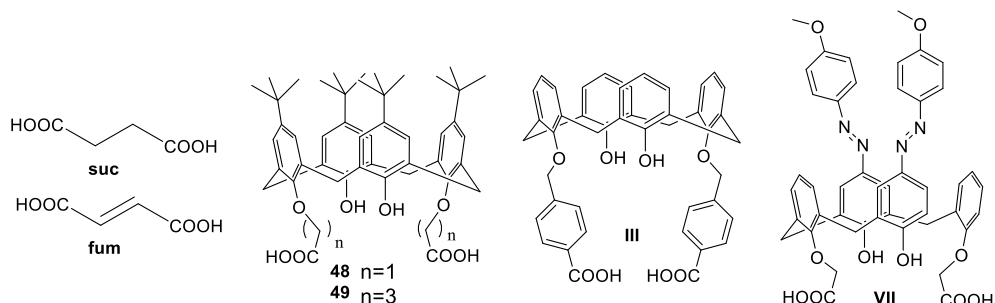


Схема 16.

Для выявления основных закономерностей образования новых супрамолекулярных координационных соединений, полученных в ходе выполнения данной работы с дикарбоксильными линкерами, на основе данных монокристалльного РСА далее будет представлен краткий анализ геометрии комплексов с основным акцентом на описании их супрамолекулярной структурной модели связывания.

2.4.1. Влияние жёсткости/гибкости спейсера дикарбоксилатного линкера на мотив координационных клеток на основе кластеров *p*-трет-бутилтетрасульфонилкаликс[4]арена

В качестве простейшего дикарбоксилатного линкера, обладающего структурно жёстким строением, для получения новых кристаллических супрамолекулярных ансамблей была выбрана фумаровая кислота **fum** (Схема 16).

Использование мягких условий синтеза, а именно жидкостной диффузии растворов, содержащих сульфонилкаликс[4]арен **32**, фумаровую кислоту, а также нитраты кобальта (II) или цинка (II), привело к получению монокристаллов, структуру которых удалось проанализировать только на дифрактометре с синхротронным источником излучения. В результате было установлено, что кристалл состоит из комплексов с формулой $[\mathbf{32}_6\text{-M}_{24}\mathbf{fum}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (далее $[\mathbf{32}_6\text{-M}_{24}\mathbf{fum}_{12}]$) ($M = \text{Co}, \text{Zn}$) (рис. 88). И хотя на данном этапе работы структура находится в расшифровке, исходя из предварительных данных РСА, можно сделать вывод, что

полученный комплекс представляет собой октаэдрическую координационную клетку, в вершинах которой находятся тетраядерные кластеры каликсарена **32** с катионами металлов(II), связанные между собой дикарбоксилатными остатками фумаровой кислоты за счёт координационных взаимодействий катионов металла с атомами кислорода карбоксильных групп. В кластере все катионы металла имеют октаэдрическое окружение из шести атомов кислорода. В центре металлокластера располагается молекула воды, входящая в координационную сферу всех четырёх атомов металла. Диаметр внутренней полости полученной клетки (наноконтейнера) составляет около 14Å.

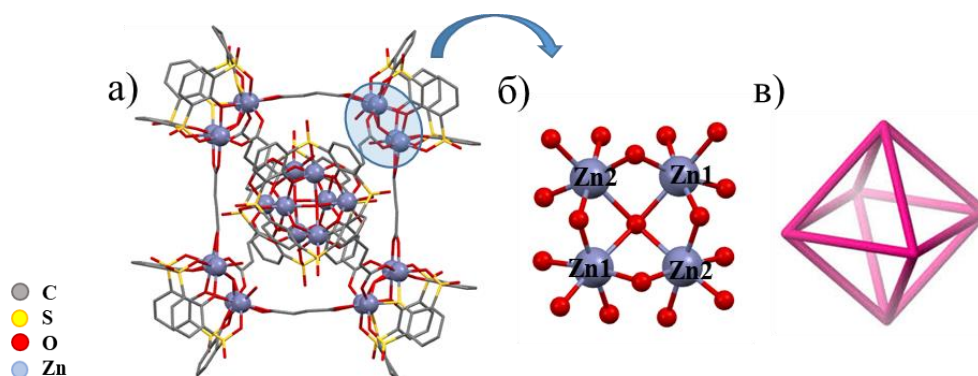


Рисунок 88. а) Структурная модель комплекса $[32_6-M_{24}fum_{12}]$ в кристалле, б) координационное окружение катионов цинка в кластере $[32_6-M_{24}fum_{12}]$, в) схематическое изображение геометрии октаэдрической супрамолекулярной клетки.

В то же время следует отметить, что все эксперименты по получению координационных клеток, используя те же компоненты (тетрасульфониликакс[4]арен **32**, фумаровую кислоту и нитраты цинка, кобальта и никеля), в жёстких условиях сольвотермального синтеза привели к выпадению труднорастворимых осадков, что, вероятнее всего, обусловлено сдвигом равновесия реакции комплексообразования в комплексной супрамолекулярной системе в сторону получения координационных полимеров.

Для того, чтобы установить влияние жёсткости/гибкости заместителя в структуре дикарбоксилатного линкера – фумаровой кислоты, на мотив координационной клетки, в качестве подобного по структуре линейного линкера была использована янтарная кислота, которая, благодаря наличию в центре молекулы двух sp^3 -гибридизованных атомов углерода, обладает повышенной

конформационной подвижностью, что, очевидно, должно сказываться на процессе образования координационной клетки.

Как и предполагалось, замена жесткого спейсера гибким в структуре линейного дикарбоксильного линкера привела к образованию серии новых дискретных кристаллических супрамолекулярных комплексов на основе кобальтовых (II), никелевых (II) и цинковых (II) кластеров соединения **32** в кристаллической фазе [150] в зависимости от условий кристаллизации.

В случае сольвотермального синтеза в присутствии нитрата кобальта (II) была получена координационная клетка димерного типа $[\mathbf{32}_2\text{-Co}^{\text{II}}_8\text{suc}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{DMF}$ ($[\mathbf{32}_2\text{-Co}_8\text{suc}_4]\text{-a}$) (рис. 89а). Комплекс находится в частном положении (пространственная группа $P\text{-}1$, $Z=1$). Согласно данным РСА, он состоит из двух каликсареновых тетраядерных кластеров, связанных между собой четырьмя остатками янтарной кислоты. В центре кластера имеется координированная молекула воды, которая находится в общей вершине четырёх октаэдров – координационных сфер катионов кобальта (II). Таким образом, строение металлокластера на основе сульфонилкаликс[4]арена в составе клетки является практически идентичным кластеру $[\mathbf{32}_6\text{-M}_{24}\text{fum}_{12}]$, однако, гибкость янтарной кислоты позволяет кластерам сформировать меньшую координационную клетку с диаметром полости 6 Å (Рис. 89в).

При сравнительном анализе экспериментальной дифрактограммы порошковой рентгеновской дифракции образца кобальтового комплекса с рассчитанной, исходя из данных монокристалльного РСА, можно наблюдать наличие в образце смеси нескольких кристаллических фаз. (Рис. 90, чёрная линия). С целью установления структуры неизвестной кристаллической фазы был проведён анализ монокристаллов, присутствующих в образце, полученном в результате проведения сольвотермального синтеза, но отличающихся от предыдущих цветом и формой (светлее и более мелкие). С помощью монокристалльного РСА удалось установить, что новый комплекс образует сольват $[\mathbf{32}_2\text{-Co}^{\text{II}}_8\text{suc}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}$ ($[\mathbf{32}_2\text{-Co}_8\text{suc}_4]\text{-б}$) и обладает аналогичным структурным мотивом. (Рис. 89б). Комплекс $[\mathbf{32}_2\text{-Co}_8\text{suc}_4(\text{II})]\text{-б}$ находится в центре инверсии (пространственная группа $C2/c$, $Z=4$). На основе анализа данных порошкового РСА, можно сделать вывод, что

кристаллический образец состоит из двух фаз, соответствующих монокристалльным данным комплексов $[32_2\text{-Co}_8\text{suc}_4]\text{-a}$ и $[32_2\text{-Co}_8\text{suc}_4]\text{-б}$.

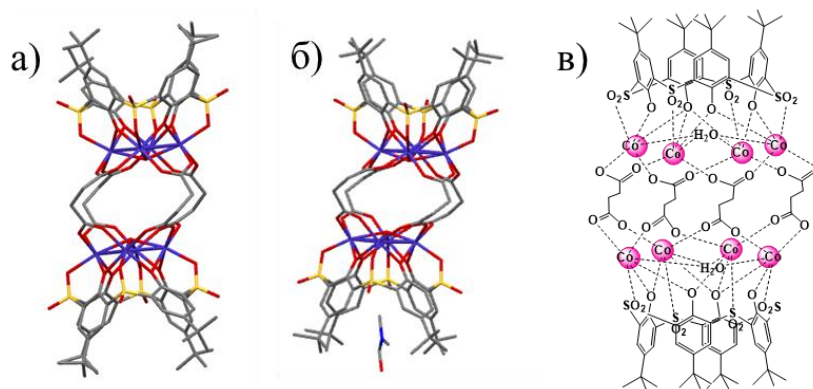


Рисунок 89. Геометрия комплексов а) $[32_2\text{-Co}_8\text{suc}_4]\text{-a}$ и б) $[32_2\text{-Co}_8\text{suc}_4]\text{-б}$ в кристалле, в) схематическое представление кластеров.

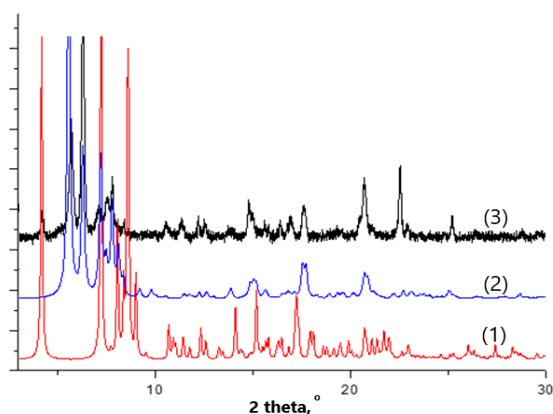


Рисунок 90. Сравнение дифрактограмм, рассчитанных на основе данных монокристалльного PCA, $[32_2\text{-Co}_8\text{suc}_4]\text{-a}$ (1), $[32_2\text{-Co}_8\text{suc}_4]\text{-б}$ (2) и экспериментально полученной в результате проведения сольвотермального синтеза (3).

В то же время для данной системы было обнаружено, что взаимодействие тех же компонентов в мягких условиях жидкостной диффузии при комнатной температуре приводит к образованию нового супрамолекулярного комплекса состава $[32_2\text{-Co}^{\text{II}}_8\text{suc}_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2\text{DMF}_4]$ ($[32_2\text{-Co}_8\text{suc}_4][\text{Co}(\text{OH})_2]$) (рис. 91а). Внешне структурный мотив комплекса является аналогичным с описанным выше: он также образован за счёт связывания двух каликсареновых тетраядерных кластеров кобальта четырьмя остатками янтарной кислоты, однако его принципиальным отличием является наличие поворотного сдвига одного тетраядерного кластера (рис 91б) относительно другого вследствие высокой конформационной подвижности линкера – янтарной кислоты. Предположительной причиной такого поведения является образование 1D супрамолекулярного полимера за счёт водородного

связывания с сокристаллизованными сольватированными частицами гидроксида металла $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{DMF})_4$, образовавшегося *in situ* в результате гидролиза нитрата кобальта (II) в основной среде в присутствии NEt_3 (рис. 92). Это приводит к тому, что молекула супрамолекулярного комплекса каликсарена кристаллизуется в хиральной пространственной группе $P4_22_12$, $Z=2$. В кристалле комплекс, чередуясь с частицами гидроксида кобальта, образует гомохиральные линейные цепочки вдоль кристаллографической оси a (рис. 91в), которые, ориентируясь перпендикулярно по отношению друг к другу, создают плотную кристаллическую упаковку. Комплекс обладает высокой степенью симметричности и находится на двух осях симметрии второго порядка, перпендикулярных друг другу.

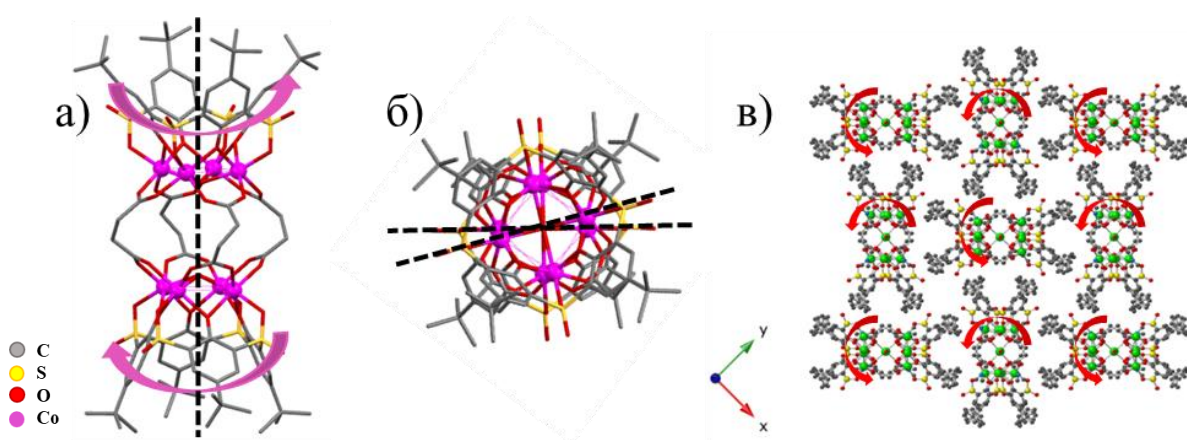


Рисунок 91. а) Геометрия комплекса $[\text{32}_2\text{-Co}_8\text{suc}_4][\text{Co}(\text{OH})_2]$ в кристалле, б) пояснение к возникновению хиральности, вид сверху, в) фрагмент кристаллической упаковки $[\text{32}_2\text{-Co}_8\text{suc}_4][\text{Co}(\text{OH})_2]$

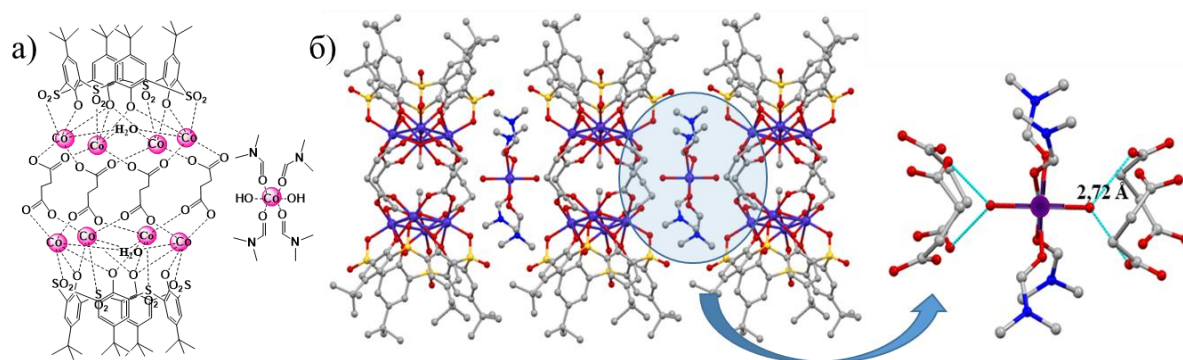


Рисунок 92. а) Схематическое представление комплекса, б) водородное связывание между гидроксильными группами гидроксида кобальта (II) и карбоксильными группами в составе кластеров каликсарена.

Следует отметить, что замена катионов кобальта (II) катионами никеля (II) привела к образованию изоструктурного хирального комплекса состава $[\text{32}_2\text{-}$

$\text{Ni}^{\text{II}}_8\text{suc}_4(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2\text{DMF}_4]$ ($[\mathbf{32}_2\text{-Ni}_8\text{suc}_4][\text{Ni}(\text{OH})_2]$) в результате сольватермального синтеза. При этом, в отличие от кобальтового аналога ($[\mathbf{32}_2\text{-Co}_8\text{suc}_4][\text{Co}(\text{OH})_2]$), который кристаллизуется совместно с ахиральным комплексом $[\mathbf{32}_2\text{-Co}_8\text{suc}_4]$ -а (Рис. 93а), кристаллическая фаза $[\mathbf{32}_2\text{-Ni}_8\text{suc}_4][\text{Ni}(\text{OH})_2]_\infty$ принадлежит только полученному комплексу (Рис. 93б).

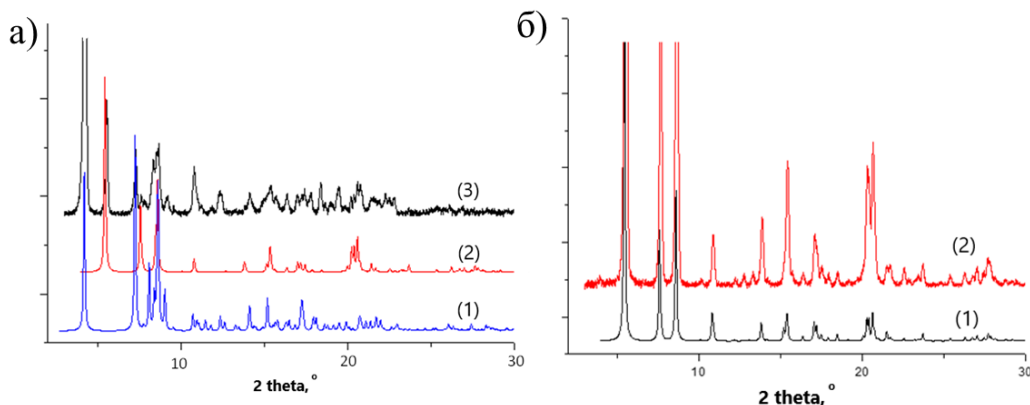


Рисунок 93. Сравнение экспериментальных дифрактограмм порошковых образцов с дифрактограммами, рассчитанными по результатам монокристалльного PCA: а) для $[\mathbf{32}_2\text{-Co}_8\text{suc}_4]$ -а (1) и $[\mathbf{32}_2\text{-Co}_8\text{suc}_4][\text{Co}(\text{OH})_2]$ (2); б) для $[\mathbf{32}_2\text{-Ni}_8\text{suc}_4][\text{Ni}(\text{OH})_2]$.

Таким образом, на примере комплексов $[\mathbf{32}_2\text{-M}_8\text{suc}_4][\text{M}(\text{OH})_2]_\infty$, образованных конформационно подвижными линкерами (янтарной кислоты), была продемонстрирована возможность получения хиральных супрамолекулярных координационных соединений из ахиральных компонентов, структура которых стабилизирована межмолекулярными водородными связями.

Взаимодействие сульфоникаликс[4]арена с катионами цинка (II) в присутствии янтарной кислоты привело к образованию димерной структуры другого типа формулы $[\mathbf{32}_2\text{-Zn}^{\text{II}}_6\text{suc}_2\text{DMF}_2(\text{H}_2\text{O})_2]10\text{DMF}$ ($[\mathbf{32}_2\text{-Zn}_6\text{suc}_2]$). Характерным отличием комплекса данного типа является образование двух трехъядерных каликсареновых кластеров, объединённых только двумя остатками янтарной кислоты (рис. 94а-в). Оставшиеся свободные координационные места у атома Zn3 занимают молекулы ДМФА и H₂O. Катионы цинка находятся в искаженном октаэдрическом окружении. В элементарной ячейке комплекса находится 10 молекул ДМФА, одна из которых образует комплекс включения с макроциклической полостью каликсарена. В кристалле комплекс находится в общем положении (пространственная группа *Pbcn*, *Z*=2).

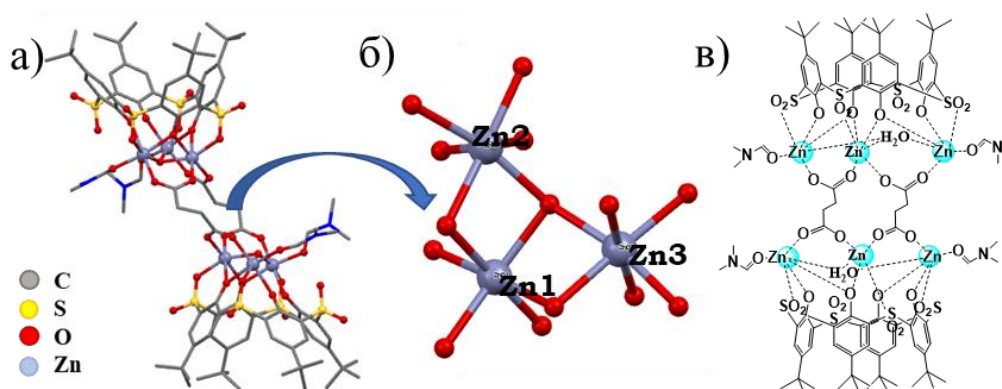


Рисунок 94. а) Геометрия комплекса $[32_2\text{-Zn}_6\text{suc}_2]$ в кристалле, б) геометрия кластерного ядра, в) схематическое представление кластера.

Образец соединения $[32_2\text{-Zn}_6\text{suc}_2]$ также был охарактеризован методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и теоретической порошкограммы свидетельствует о высокой чистоте полученной кристаллической фазы (Рис. 95).

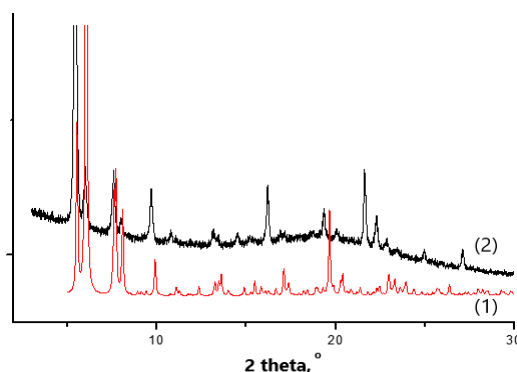


Рисунок 95. Сравнение рассчитанной по результатам монокристалльного PCA (1) и экспериментальной дифрактограмм порошкового образца (2) комплекса $[32_2\text{-Zn}_6\text{suc}_2]$.

Таким образом, на примере фумаровой и янтарной кислот было продемонстрировано влияние гибкости спейсера дикарбоксильного линкера, условий проведения реакции и природы используемого металла на структуру формируемых супрамолекулярных ансамблей. Показано, что использование «жесткого» карбоксильного лиганда приводит к формированию октаэдрических структур, в то время как реакция с гибким структурным аналогом позволяет получить димерные супрамолекулярные клетки, обладающие ярко выраженным полиморфизмом [150].

2.4.2. Влияние строения макроциклических дикарбоксильных линкеров на структурный мотив координационных клеток на основе кластеров *p*-трет-бутилтетрасульфонилкаликс[4]арена

В настоящее время в литературе встречаются примеры образования координационных клеток с участием, как правило, ди и три-карбоксильных производных немакроциклической природы. В то же время, введение в структуру спейсера макроциклического фрагмента, в частности, (тия)каликс[4]аренов, способно повысить выход желаемого продукта реакции комплексообразования (координационной клетки) в сложной многокомпонентной системе за счёт усиления пространственной предорганизации координирующих центров. В качестве примера дикарбоксильного макроциклического спейсера можно привести дизамещённые карбоксильные производные по нижнему ободу (тия)каликс[4]аренов, которые благодаря фиксации в конфигурации *конус* обладают сонаправленным расположением связывающих карбоксильных центров и склонны к образованию дискретных супрамолекулярных ансамблей. Помимо этого, используя различные по длине и гибкости заместители в структуре макроциклического линкера, открываются возможности контроля над структурным мотивом комплексов.

Для установления влияния введения макроциклического линкера на мотив супрамолекулярных клеток были проведены эксперименты по изучению молекулярной самосборки кластеров сульфонилкаликс[4]арена в присутствии дикарбоксильных производных каликс[4]аренов (Схема 16), обладающих различной жёсткостью/гибкостью заместителей нижнего обода.

Многокомпонентный супрамолекулярный синтез между сульфонилкаликс[4]ареном **32**, соединением **48**, содержащим одну метиленовую группу в качестве спейсера, и катионами *d*-элементов М (II) (М = Co, Ni) привёл к образованию димерных супрамолекулярных структур $[48_232_2-M^{II}_6DMF_2(H_2O)_2]$ ($[48_232_2M_6]$) (рис. 96а,в). Согласно данным монокристалльного РСА, полученные комплексы $[48_232_2M_6]$ (М = Ni, Co) являются полностью изоструктурными соединениями в кристаллической фазе. Комплексы в кристалле находятся в частном положении (пространственная группа *P*-1, *Z*=1). Молекулярный каркас полученных клеток образован в результате связывания двух трехъядерных кобальтовых (II) или никелевых (II) кластеров соединения **32** двумя дикарбоксильными производными

каликсарена **48**, мотив которого обладает сходством с комплексом $[32_2\text{-Zn}_6(\text{suc})_2]$ (рис. 96б). В результате введения макроциклического линкера в структуру комплекса формируется внутренняя полость с размерами $\sim 8.5 \times 9 \text{ \AA}$. В процессе упаковки в кристалле комплексы $[49_232_2\text{M}_6]$ упаковываются вдоль кристаллографической оси a , образуя трубчатые каналы (рис. 96б). При этом свободный объём в кристалле составляет около 25.5% согласно *PLATON*.

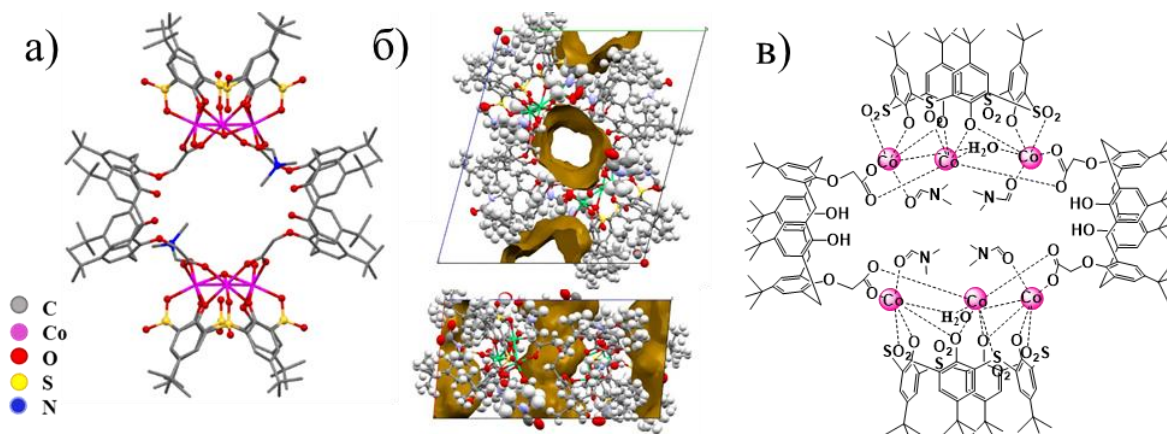


Рисунок 96. а) Геометрия комплексов $[49_232_2\text{M}_6]$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$) в кристалле, б) фрагмент кристаллической упаковки, демонстрирующий образование трубчатых каналов (проекции вдоль кристаллографических осей a и b), в) схематичное представление кластеров [154].

Образцы соединений $[49_2\text{-}32_2\text{-M}_6]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) также были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и теоретической порошковых диаграмм свидетельствует о высокой чистоте полученных комплексных соединений (Рис.97).

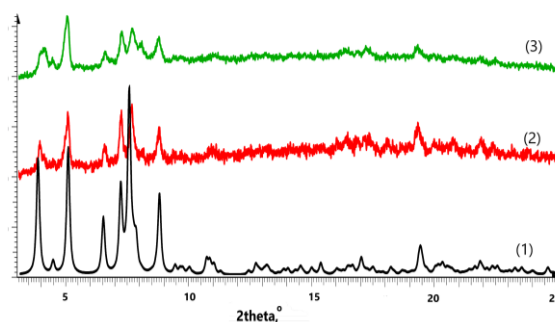


Рисунок 97. Сравнение рассчитанной по результатам монокристаллического РСА (1) и экспериментальной дифрактограмм порошкового образца (2) - $[49_232_2\text{Ni}_6]$, (3)- $[49_232_2\text{Co}_6]$.

Так как одним из факторов, влияющих на адсорбционные свойства пористого материала, является упаковка кластеров в кристалле, нами было исследовано также комплексообразование кластеров сульфонилкаликсарена с макроциклическим

дикарбоксильным производным **VII**, содержащим вместо *трет*-бутильных групп на верхнем ободе азо-арильные фрагменты, являющиеся достаточно сильными π -донорами, способными активно вступать различные специфические межмолекулярные взаимодействия, стабилизируя структуру материала в кристаллической фазе. В результате сольвотермального синтеза были получены монокристаллы кластера, описываемого формулой $[\text{VII}_2\text{32}_2\text{-Co}^{\text{II}}_6\text{DMF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($[\text{VII}_2\text{32}_2\text{Co}_6]$), мотив которого аналогичен $[\text{49}_2\text{32}_2\text{M}_6]$. Комплекс в кристалле находится в частном положении в центре инверсии (пространственная группа $P2_1/c$, $Z=2$). В его образовании так же принимают участие два трехъядерных кластера сульфонилкаликс[4]арена и два дианионных остатка VII^{2-} (Рис. 98а,г). Следовательно, размер внутренней полости соответствует описанной выше клетке $[\text{49}_2\text{32}_2\text{M}_6]$. Однако, введение азо-арильных фрагментов приводит к более плотной кристаллической упаковке за счет $\text{CH}\cdots\pi$ и $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий между арильными группами соседних кластеров и исчезновению внешних полостей (Рис. 98б, в) и уменьшению свободного объёма в кристалле до 14.7%, согласно *PLATON*.

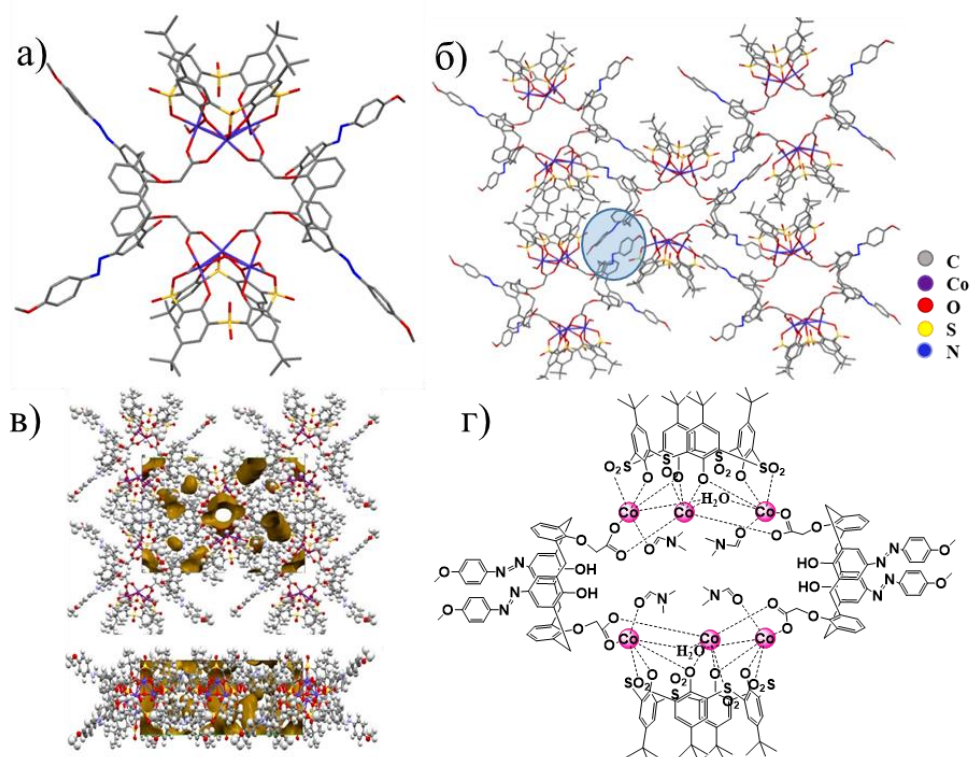


Рисунок 98. а) Геометрия комплекса $[\text{VII}_2\text{32}_2\text{Co}_6]$ в кристалле, б) фрагмент кристаллической упаковки $[\text{VII}_2\text{32}_2\text{Co}_6]$ (проекция вдоль оси *a*), демонстрирующий π -стэкинг-взаимодействие между координационными клетками, в) фрагменты

кристаллической упаковки (проекции вдоль осей *a* и *b*), демонстрирующие пористость кристалла, г) схематическое представление кластера

Образец соединения [VII₂-32₂-Co₆] также был охарактеризован методом порошковой рентгеновской дифракции. Вид полученной дифрактограммы (Рис.99) свидетельствует о частичном разрушении кристаллической структуры комплекса при отделении из маточного раствора, что является характерным явлением для подобного рода структур [155-156].

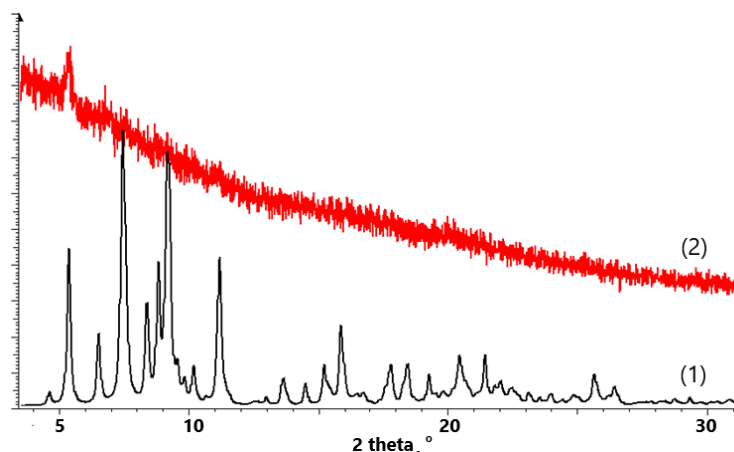


Рисунок 99. Сравнение рассчитанной по результатам монокристалльного РСА (1) и экспериментальной дифрактограмм порошковых образцов (2) комплекса [VII₂32₂-Co₆].

Для увеличения полости образующейся супрамолекулярной архитектуры, в качестве макроциклического линкера было использовано дикарбоксильное производное каликс[4]арена **49**, содержащего в структуре заместителя нижнего обода три метиленовых звена (вместо одного, как в случае соединения **49**). Однако вопреки ожиданиям, это не привело к получению координационной клетки с увеличенной внутренней полостью. Причиной этому стало образование изоструктурных супрамолекулярных комплексов [49-32-M^{II}₃(H₂O)DMF₂] ([49-32-M₃] (M = Co, Ni, Zn), (рис. 100), в которых лишь один трехъдерный кластер на основе сульфонилкаликс[4]арена **32** был связан с одним дианионом каликсарена **49** [157]. В кристалле комплекс находится в общем положении (пространственная группа *P*-1, *Z*=2).

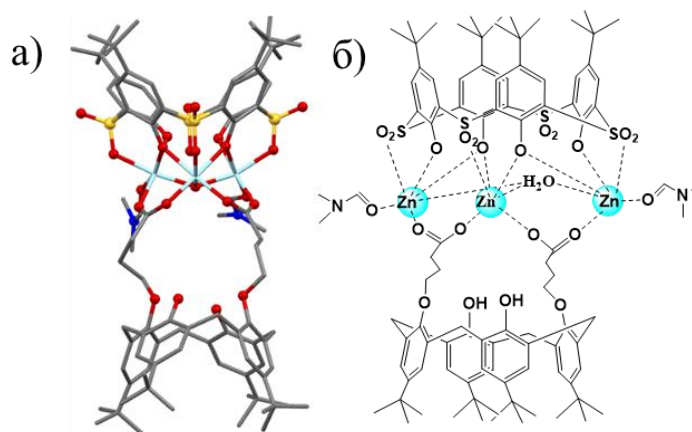


Рисунок 100. а) Геометрия комплекса $[49-32-Zn_3]$ в кристалле [157], б) схематическое представление кластера.

Образцы соединений $[49-32-M_3]$ ($M = Co, Ni, Zn$) также были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и теоретической порошкограмм свидетельствует о высокой чистоте полученных комплексных соединений (Рис. 101).

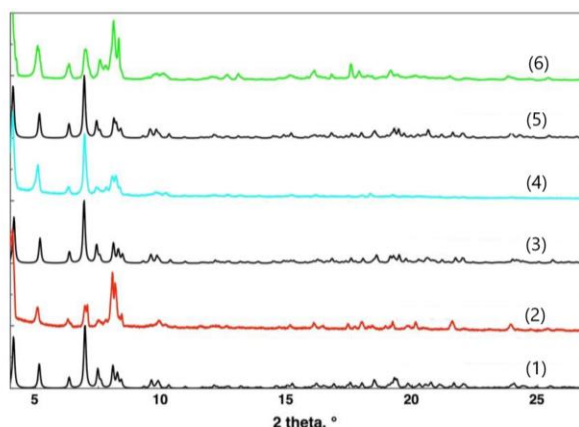


Рисунок 101. Сравнение рассчитанной по результатам монокристалльного РСА (1, 3, 5) и экспериментальных дифрактограмм порошковых образцов (2, 4, 6) комплексов $[49-32-Co_3]$ (2), $[49-32-Ni_3]$ (4), $[49-32-Zn_3]$ (6).

Таким образом, на основании полученных данных РСА можно сделать вывод о том, что увеличение гибкости, равно как и длины углеводородного заместителя макроциклического лиганда ведёт к изменению структурного мотива супрамолекулярных комплексов (димерный - мономерный) и, как следствие, уменьшению пористости материала (с 9 до 6 Å).

Чтобы подтвердить полученный вывод, была поставлена задача синтезировать координационную клетку, используя более конформационно жёсткий макроциклический линкер на основе дикарбоксильного производного каликсарена

III, содержащего бензильный спейсер. В результате комбинации соединения **III**, **32** и катионов цинка (II) был получен супрамолекулярный комплекс $[\text{III-32-Zn}_3(\text{H}_2\text{O})\text{DMF}_2]$ ($[\text{III-32-Zn}_3]$), в котором трехъядерный кластер катионов цинка с одной стороны координирован молекулой тетрасульфониликаликсарена **32**, а с другой - каликсарена **III** (рис. 102а,в) [131]. В кристалле комплекс находится в общем положении (пространственная группа $Pbca$, $Z=8$). Отличительной особенностью комплекса $[\text{III-32-Zn}_3]$ по сравнению с $[\text{49-32-M}_3]$ является образование 1D зигзагоподобного супрамолекулярного полимера в кристалле за счёт взаимодействия между CH_3 -группой координированной молекулы ДМФА с π -ароматической системой фенольных фрагментов каликсареновой платформы **III** ($d_{\text{C-C6}} = 3.40 \text{ \AA}$ и $3.47 \text{ \AA}$) (рис. 102б). Причина возникновения данного межмолекулярного взаимодействия заключается в возможности сближения молекул в пространстве в результате отсутствия стерических препятствий, оказываемых *трет*-бутильными группами в соединении **49**, как это наблюдалось в случае комплекса $[\text{49-32-M}_3]$, ввиду их отсутствия в соединении **III**. Свободный объём в кристалле, согласно *PLATON* составляет, составляет 11.8%.

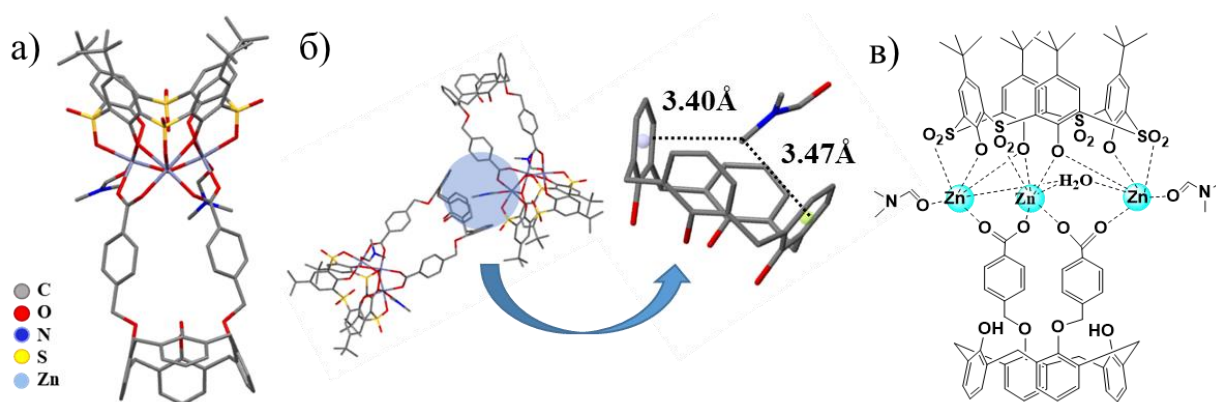


Рисунок 102. а) Геометрия комплекса $[\text{III-32-Zn}_3]$ в кристалле, б) взаимодействие ДМФА и полости $\text{C}[4]\text{A}$ соседнего кластера, обозначено кругом [131], в) схематическое представление кластера.

Образец соединения $[\text{III-32-Zn}_3]$ также был охарактеризован методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и теоретической порошкограммы свидетельствует о высокой чистоте полученной кристаллической фазы (Рис. 103).

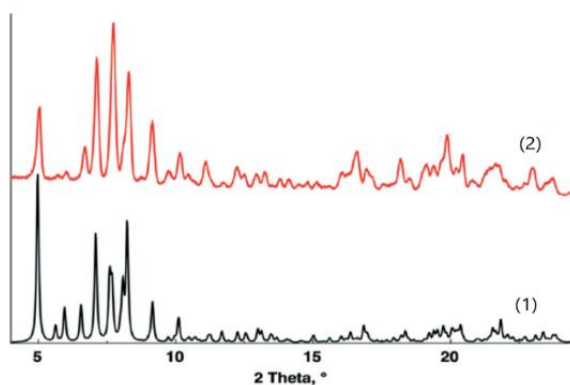


Рисунок 103. Сравнение рассчитанной по результатам монокристаллического РСА (1) и экспериментальной дифрактограмм порошкового образца (2) комплекса [III-32-Zn₃].

Таким образом, продемонстрирована возможность контроля над образованием структурного мотива координационных клеток на основе сульфонилкаликс[4]арена и макроциклических солигандов **48**, **49**, **III**, **VII** путём увеличения длины/гибкости заместителя нижнего обода, введения π -донорных заместителей на верхний обод используемых макроциклических кислот (R=*t*Bu, -H, -(4-метоксифенил)дiazенил), взаимодействие между которыми способно приводить к получению пористых кристаллических материалов.

2.5. Супрамолекулярные комплексы на основе дикарбоксильных производных каликс[4]арена и катионов цинка.

Следует отметить, что макроциклические соединения на основе каликс[4]аренов сами по себе способны выступать в роли строительных блоков для построения супрамолекулярных дискретных комплексов, благодаря конвергентному (сонаправленному) расположению координирующих центров.

Образование новых супрамолекулярных комплексов при участии **III** без использования соединения **32** в качестве кластерообразующего лиганда наблюдалось в процессе комплексообразования с катионами цинка (II). При этом было установлено, что супрамолекулярная структура полученных комплексов в значительной степени зависит от природы растворителя [131].

В случае использования ДМФА в качестве растворителя был получен мооядерный комплекс [III₂-Zn-DMF₂] ([III₂-Zn]) (Рис. 104а,б), в котором атом цинка, принимая октаэдрическую координационную сферу, находится посередине между двумя монодепротонированными молекулами каликсарена **III**, выступающих

в роли хелатных бидентатных лигандов, предоставляя для координации с атомом металла по одному кислороду от каждой карбоксильной группы. Два оставшихся свободных места в координационной сфере катиона цинка при этом занимают атомы кислорода, принадлежащие молекулам растворителя (ДМФА). Комплекс в кристалле находится в частном положении в центре инверсии (пространственная группа $R\bar{3}$, $Z=9$). При упаковке в кристалле молекулы комплекса образуют пористую 3D СН- π связанную сетку за счёт включения координированных молекул ДМФА в полость макроцикла (расстояние между СН₃-группой молекулы ДМФА и центром π -ароматической системы фенольных фрагментов каликсареновой платформы равно 3.30-3.32 Å) (Рис. 104в) и ведёт к формированию гексагональных каналов вдоль кристаллографической оси c с диаметром в 9.5 Å (Рис. 104г). Свободный объём в кристалле составляет около 25.3% согласно *PLATON*.

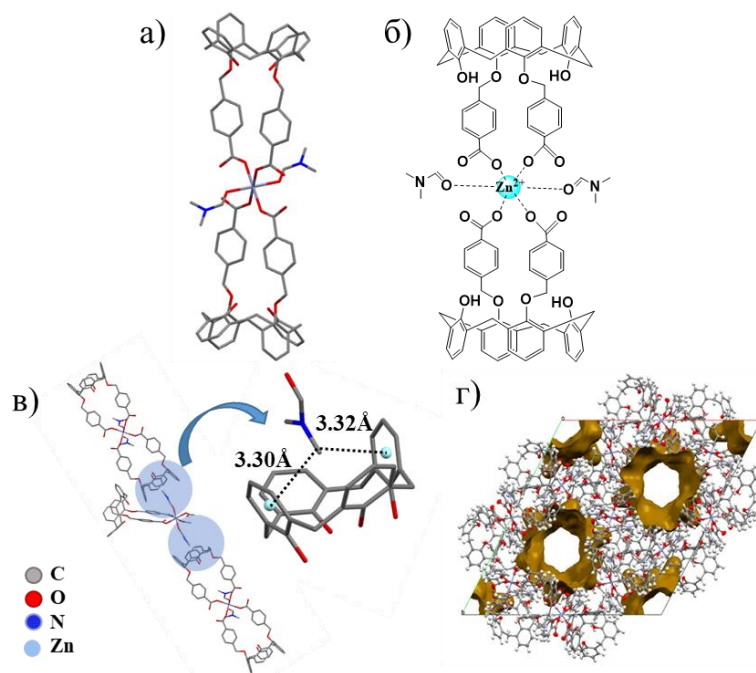


Рисунок 104. а) Геометрия комплекса [III₂-Zn] в кристалле, б) схематическое представление комплекса, в) фрагмент кристаллической упаковки, демонстрирующей СН- π -взаимодействие, г) фрагмент кристаллической упаковки, проекция вдоль оси c .

Образец соединения [III₂-Zn] также был охарактеризован методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и теоретической порошкограмм свидетельствует о высокой чистоте полученной кристаллической фазы (Рис.105).

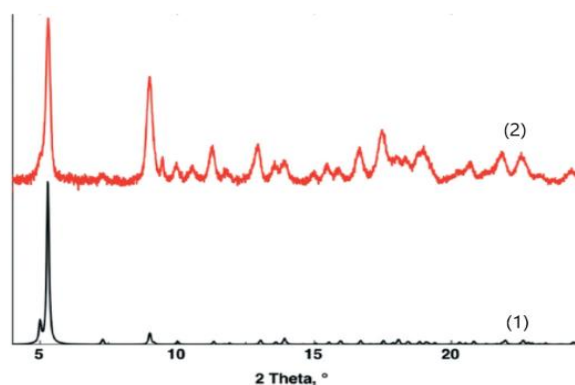


Рисунок 105. Сравнение рассчитанной по результатам монокристалльного РСА (1) и экспериментальной дифрактограмм порошкового образца (2) комплекса $[\text{III}_2\text{Zn}]$.

В то же время замена растворителя ДМФА на пиридин привела к получению супрамолекулярного комплекса или металломакроцикла $[\text{III}_2\text{-Zn}_2\text{-Py}_4]$ ($[\text{III}_2\text{Zn}_2]$). Комплекс в кристалле находится в частном положении (пространственная группа $P-1$, $Z=1$). Катионы цинка в его составе существуют в тетраэдрическом координационном окружении, и связаны с атомами кислорода от карбоксильных групп двух молекул каликсарена **III**, а оставшиеся два координационных места заняты атомами азота пиридина (рис. 106а,в). При этом в отличие от предыдущей структуры, обе карбоксильные группы каликсарена **III** в комплексе связывают разные катионы цинка. Образование такого мотива приводит к расстоянию между атомами металла внутри комплекса в $5.48 \text{ \AA}$, что потенциально может быть использовано для получения новых комплексов включения. В кристалле также наблюдается образование СН- π водородной связи между одной из двух координированных молекул пиридина у каждого атома металла с ароматической системой арильных фрагментов макроциклической платформы **III**, что ведёт к образованию 1D СН- π связанного супрамолекулярного полимера ($d(\text{C}_{\text{py}}\text{-C6}(\text{centroid})) = 3.56 \text{ \AA}$ и $3.68 \text{ \AA}$) (рис. 106б). Полученные цепочки стыкуются в кристалле параллельно друг другу, образуя плотную кристаллическую упаковку, что приводит к тому, что кристалл не обладает пористостью.

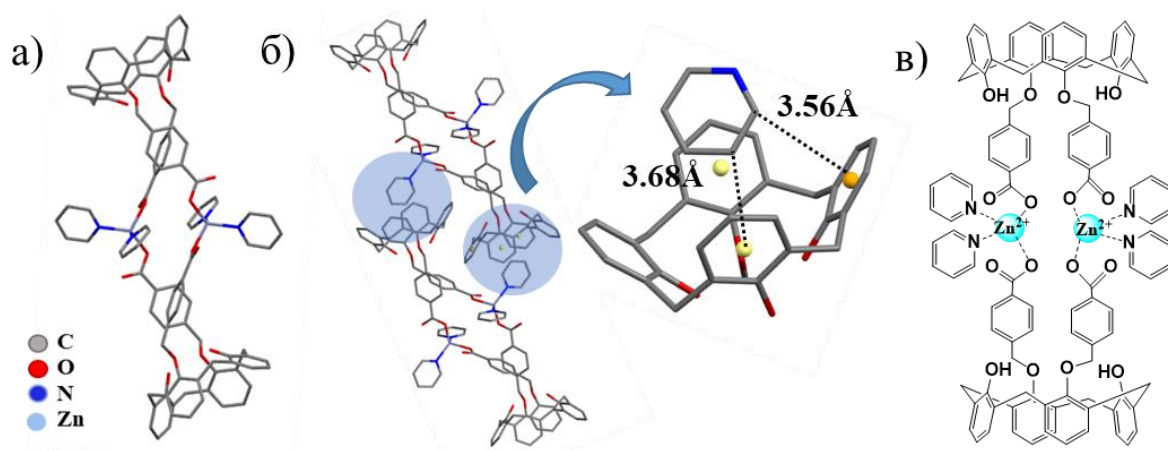


Рисунок 106. а) Геометрия комплекса $[\text{III}_2\text{-Zn}_2]$ в кристалле, б) фрагмент 1D СН- π связанной молекулярной цепочки, в) схематическое представление комплекса.

В случае анализа полученного твёрдого образца соединения $[\text{III}_2\text{-Zn}_2]$ методом порошковой дифракции наблюдалось полное разрушение кристаллической фазы и переход в аморфное состояние при отделении кристаллов от маточного раствора.

Таким образом, продемонстрировано влияние на структурный мотив и кристаллическую упаковку супрамолекулярных комплексов на основе дикарбоксильного каликсарена **III** и катионов цинка(II) условий синтеза и природы растворителя.

2.6. Новые d/f комплексы на основе иминных производных (тия)каликс[4]аренов.

Согласно литературным данным (см. главу 1.4.5), одним из подходов к созданию новых комплексных соединений, обладающих различными полезными свойствами, включая магнитные, люминесцентные, каталитические, среди прочих, является «сборка» кластеров на основе лигандов, содержащих иминные координирующие фрагменты (основания Шиффа) [158-161]. Преимуществами данной координирующей группы по сравнению с карбоксильной является возможность связывания различных по природе катионов металла, способствующая образованию как гомо- так и гетероядерных комплексов. Кроме этого, благодаря их высокой синтетической доступности путём конденсации первичных аминов с формилпроизводными, открывается возможность введения большого ряда ароматических, а также алифатических фрагментов, содержащих дополнительные

донорные атомы, что обеспечивает достижение контроля над координационными свойствами лиганда за счёт варьирования дентатности и геометрии.

Поэтому введение иминных фрагментов на платформу макроциклических соединений, таких как (тия)каликс[4]арены, представляется перспективным, так как способно приводить к созданию новых полиядерных комплексных соединений дискретного типа, обладающих настраиваемыми физическими свойствами.

В настоящее время большое внимание приковано к получению новых магнитоактивных комплексов оснований Шиффа с катионами железа (II/III), способных обладать свойствами спин-кроссовера [162-163]. В то же время использование катионов лантаноидов, особенно диспрозия (III), тербия (III), эрбия (III), иттербия (III) обладающих ярко-выраженным барьером магнитной анизотропии, при получении комплексов с основаниями Шиффа способно приводить к получению новых молекулярных магнетиков и люминофоров [164-165].

В связи с этим в данной работе с целью изучения закономерностей образования структурных мотивов новых комплексов на основе соединений **59-62**, **IX-XV**, потенциально способных обладать магнитными свойствами (молекулярный магнетизм, спин-кроссовер), были проведены реакции комплексообразования (Схема 14) с катионами катионами железа (III) и лантаноидов (III) (Eu, Dy, Er, Lu). Структуры полученных комплексов были изучены с помощью монокристалльного РСА.

2.6.1 Кристаллическая структура новых комплексов железа (III) на основе дизамещённых (тия)каликс[4]аренов с иминофенольными фрагментами

При взаимодействии иминов селенового типа на основе (тия)каликс[4]аренов **59**, **67** и **XIII** с двумя эквивалентами FeCl_3 в присутствии избытка триэтиламина в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ с последующим медленным испарением маточного раствора были получены тёмно-красные мелкие кристаллы. По данным РСА было установлено, что структура полученных кристаллов достаточно сильно отличается друг от друга в зависимости от гибкости алкильного спейсера и природы макроциклической платформы.

Координация катионов железа (III) лигандом **59** привела к получению биядерного кластера $[\mathbf{59}_2\text{-Fe}^{\text{III}}_2(\text{MeO})_2]$ ($[\mathbf{59}_2\text{-Fe}_2]$) (рис. 107а,в). Комплекс в кристалле находится в частном положении на оси второго порядка, проходящей через два неэквивалентных иона железа (III) (пространственная группа $C2/c$, $Z=4$). Каждый атом железа обладает искажённой октаэдрической координационной сферой, заполненной двумя атомами кислорода от фенольных групп заместителей различных молекул каликсарена **59**, двумя О-атомами метанолят-анионов, выполняющих роль мостиков, а также двумя N-атомами иминных групп. При этом важно отметить, что координационная сфера атома Fe1 отличается от координационной сферы атома Fe2 взаимным расположением атомов азота в координационной сфере. Если в случае Fe1 атомы азота находятся в *транс*-положении, то для Fe2 наблюдается *цис*-ориентация атомов азота (рис. 107б). При этом искажение октаэдрической координационной сферы катиона железа Fe2 носит более выраженный характер. В структуре кластера атомы железа находятся на расстоянии 3.19 Å, достаточном для наблюдения магнитного взаимодействия между ними. Таким образом, в данном комплексе две молекулы каликсарена ведут себя как тетрадентатные лиганды, связывающие два атома железа в общей полости за счёт участия в координации саленового фрагмента. Следует отметить, что похожий мотив самосборки супрамолекулярных комплексов «сэндвичевого» типа, в которых металлокластерное ядро находится между двумя молекулами каликсаренов, с соотношением $M/L=1/1$ наблюдался в случае $[\mathbf{III}_2\text{-Zn}_2]$ (рис. 106).

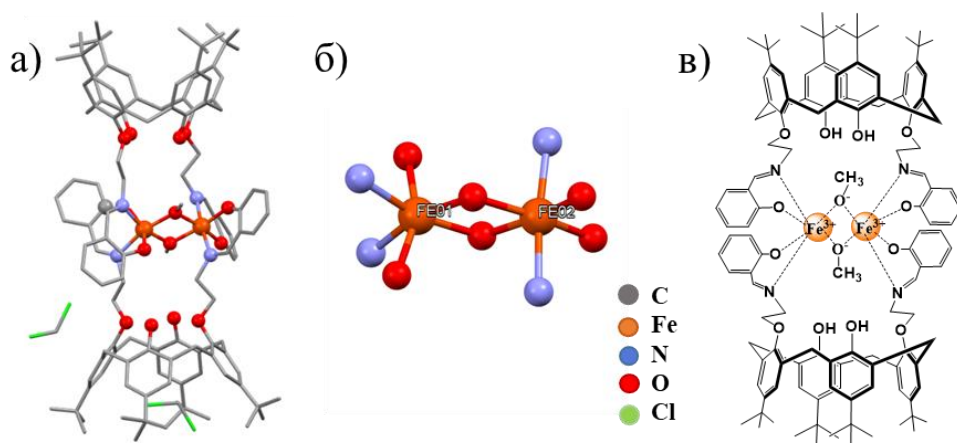


Рисунок 107. а) Геометрия биядерного комплекса $[\mathbf{59}_2\text{-Fe}_2]$ в кристалле, б) координационное окружение катионов железа, в) схематическое представление комплекса.

Проведение реакции с соединением **60** с более длинным алкильным спейсером привело к образованию биядерного комплекса $[60_2\text{-Fe}^{\text{III}}_2(\text{MeO})_2]$ ($[60_2\text{-Fe}^{\text{III}}_2]$), находящемся в общем положении (пространственная группа $P2_1/n$, $Z=2$). В результате анализа РСА было установлено, что комплекс имеет похожий структурный мотив с комплексом $[59_2\text{-Fe}_2]$ (Рис. 108а,в). Координационная сфера атомов Fe1 и Fe2 также имеет различное расположение атомов азота (Рис. 108б), но за счёт более гибкой структуры макроциклического лиганда расстояние между металлическими центрами сокращается - до 3.17 Å .

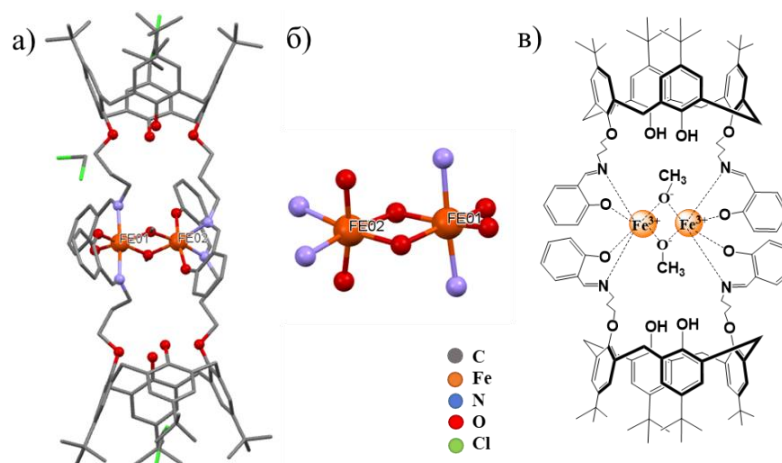


Рисунок 108. а) Геометрия биядерного комплекса $[60_2\text{-Fe}_2]$ в кристалле, б) координационное окружение катионов железа (III), в) схематическое представление комплекса.

Образцы соединений $[59_2\text{Fe}_2(\text{MeO})_2]$ и $[60_2\text{Fe}_2(\text{MeO})_2]$ также были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и теоретической порошкограмм свидетельствует о высокой чистоте полученных кристаллических фаз (Рис.109).

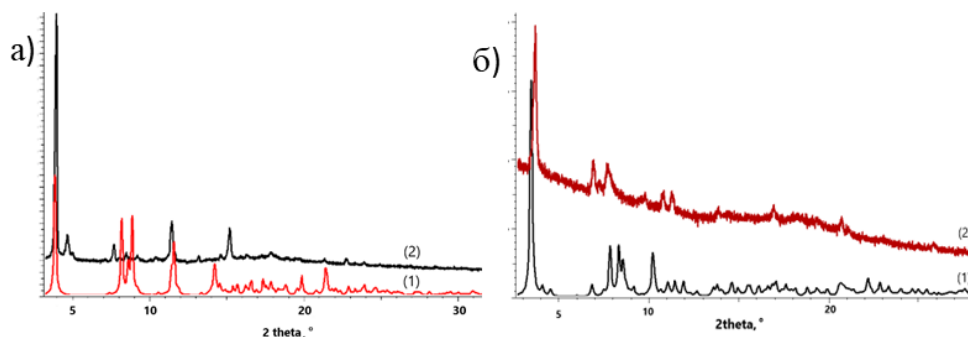


Рисунок 109. Сравнение рассчитанных по результатам монокристалльного РСА (1) и экспериментальной диффрактограмм порошковых образцов (2) комплексов $[59_2\text{Fe}_2(\text{MeO})_2]$, б) $[60_2\text{Fe}_2(\text{MeO})_2]$.

Структура в кристалле была изучена и для железного комплекса соединения **XIII** – тиакаликсаренового аналога соединения **59**, на основе данных РСА можно сделать вывод об наличии в кристалле биядерного комплекса, описываемого формулой $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{-XIII}(\text{O})]$ ($[\text{XIII-Fe}_2]$), в общем положении (пространственная группа $P-1$, $Z=2$) (рис. 110а,в). В отличие от предыдущих случаев, в состав комплекса $[\text{XIII-Fe}_2]$ входит одна молекула макроциклического лиганда, которая образует внутримолекулярный комплекс, связывая два катиона железа (III), что вероятно, связано с увеличением диаметра макроциклической молекулы и её большей конформационной подвижностью. Это приводит к тому, что катионы железа (III) вступают в координационное взаимодействие не только по иминофенольным группам заместителей нижнего обода, но и гидроксильным/О-эфирным группам фенольных фрагментов макроциклической платформы. В итоге оба пентакоординированных катиона Fe (III) образуют координационную сферу O_4N с искажённой тетрагонально-пирамидальной геометрией, вершины в основании которой занимают три атома кислорода и один атом азота, принадлежащие макроциклическому лиганду, в пятой вершине находится мостиковый оксид-анион (рис. 110б). Расстояние между атомами железа составляет 3.29 Å.

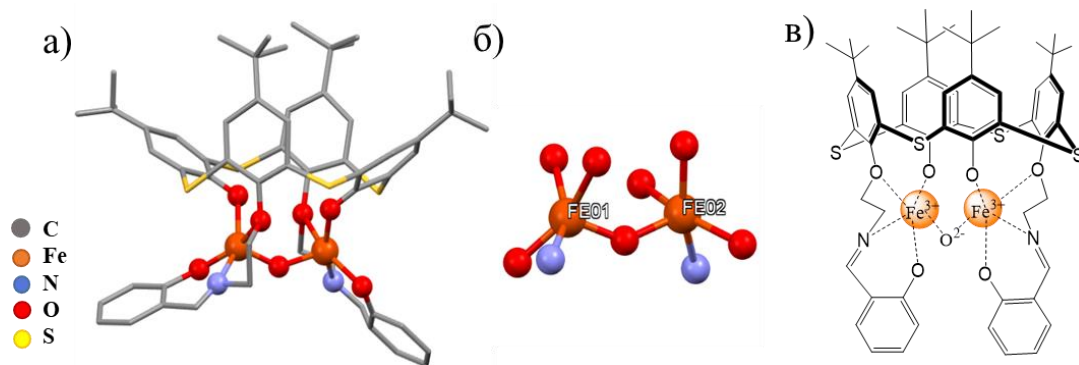


Рисунок 110. Биядерный комплекс $[\text{XIII-Fe}_2]$: а) геометрия в кристалле, б) координационное окружение катионов железа, в) схематическое представление комплекса.

Образец соединения $[\text{XIII-Fe}_2]$ также был охарактеризован методом порошковой рентгеновской дифракции. Сравнительный анализ экспериментальной и теоретической порошкограммы свидетельствует о высокой чистоте полученной кристаллической фазы (Рис. 111).

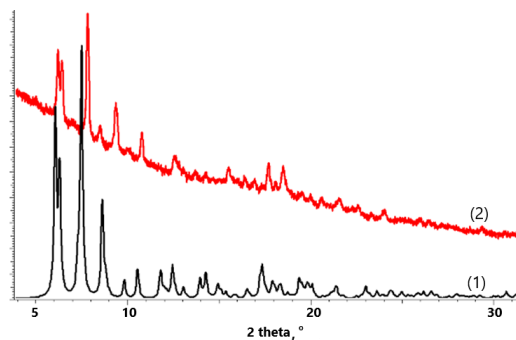


Рисунок 111. Сравнение рассчитанной по результатам монокристалльного РСА (1) и экспериментальной дифрактограмм порошкового образца (2) комплекса [XIII-Fe₂].

Таким образом, показано, что структура комплексов железа (III) на основе иминных заместителей (тия)каликс[4]аренов зависит как от типа используемой платформы (образование комплекса со стехиометрией $M/L=1/1$ в случае СА и $M/L=2/1$ – в случае ТСА), так и длины заместителя, что может быть использовано в дальнейшем для создания функциональных комплексов с заданной геометрией координационной сферы катионов железа (III), а также расстояниями между ионами металлов.

2.6.2 Кристаллическая структура лантаноидных комплексов на основе дизамещённых (тия)каликс[4]аренов с иминофенольными фрагментами.

В ходе работы были получены кристаллы серии изоструктурных лантаноидных комплексов на основе соединения XIII путём сольвотермального синтеза с нитратами или хлоридами металлов из смеси ДМФА/MeOH. В результате проведения монокристалльного РСА были изучены кристаллические комплексы [XIII-Ln-DMF]·4DMF ([XIII-Ln]) (Ln=Er, Dy). Соединения представляют собой изоструктурные мооядерные комплексы (Рис. 112а), в которых лантаноидный катион металла при этом находится в окружении O₆N (Рис. 112б,в). Комплекс в кристалле находится в общем положении (пространственная группа $P-1$, $Z=2$). Четыре атома кислорода в координационной сфере принадлежат фенолятным анионам RO⁻ и эфирным ROR нижнего обода каликсареновой платформы. Два других атома кислорода в окружении металла предоставлены фенолятной группой одного из двух иминных заместителей, а также сольватной молекулой ДМФА. Таким образом, катион лантаноида имеет координационную сферу, которую можно описать как «одношапочная» тригональная призма (согласно программе SHAPE v2.3

параметр отклонения от идеальной фигуры в данном случае составляет минимальное значение равное 7.67) [166], и лишь один из иминных заместителей тиакаликс[4]арена принимает участие в координации с катионом металла.

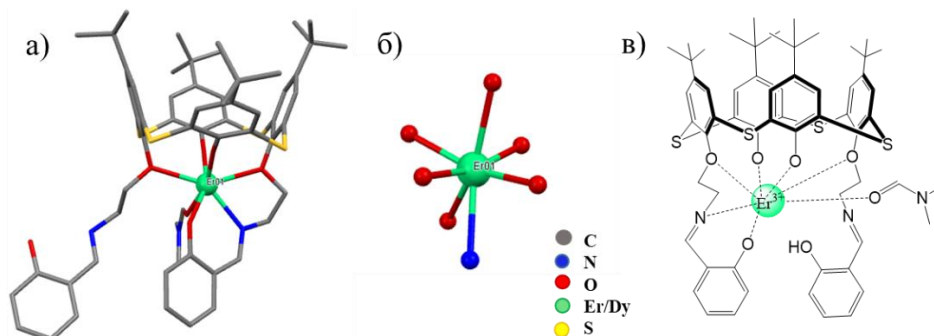


Рисунок 112. (а) Геометрия комплекса [XIII-Ln] (Ln=Er, Dy) в кристалле, б) координационное окружение катиона Ln, в) схематическое изображение комплекса.

Проведение реакции в аналогичных условиях с солями других лантаноидных металлов, таких как Eu (III) и Lu (III), привела к получению кристаллического осадка, анализ которого с помощью метода порошковой дифракции (Рис. 113) позволяет сделать вывод о наличии в исследуемых образцах только одной кристаллической фазы, соответствующей рассчитанной из монокристалльного PCA, что подтверждает образование изоструктурных комплексов со всеми используемыми *f*-элементами.

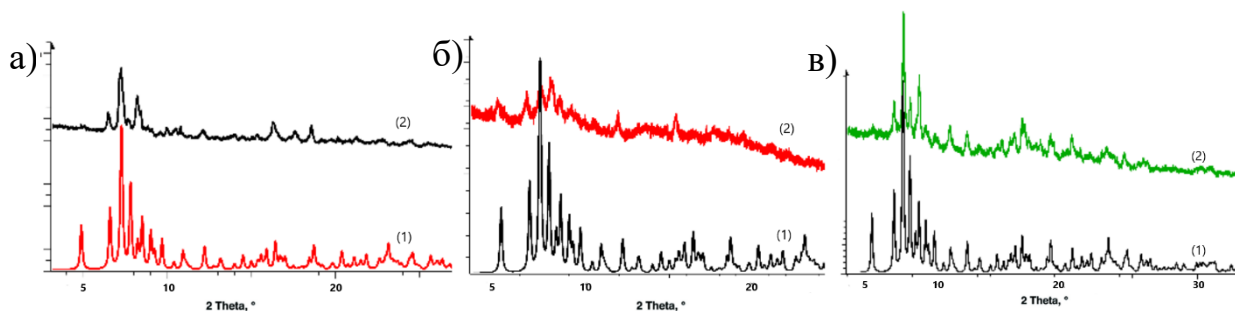


Рисунок 113. Сравнение рассчитанных по результатам монокристалльного PCA (1) и экспериментальных дифрактограмм порошковых образцов комплексов [XIII-Ln]: а) Ln = Er, б) Ln = Eu, в) Ln = Lu.

2.6.3 Твёрдофазовый переход эрбиевого комплекса на основе дизамещённых (тия)каликс[4]аренов с иминофенольными фрагментами

В ходе исследования гомогенности образца [XIII-Dy] было установлено, что с течением времени образец комплекса за счёт потери растворителя претерпевает

твёрдофазовый переход с образованием нанокристаллитов (Рис. 114). При этом повторное насыщение образца молекулами растворителя (ДМФА) приводит к возвращению к исходной кристаллической фазе. Таким образом, можно сделать вывод, что полученные комплексы обладают свойством обратимого перехода кристаллической фазы при удалении/насыщении молекулами растворителя, что в дальнейшем может быть использовано в изучении сенсорных свойств данных систем.

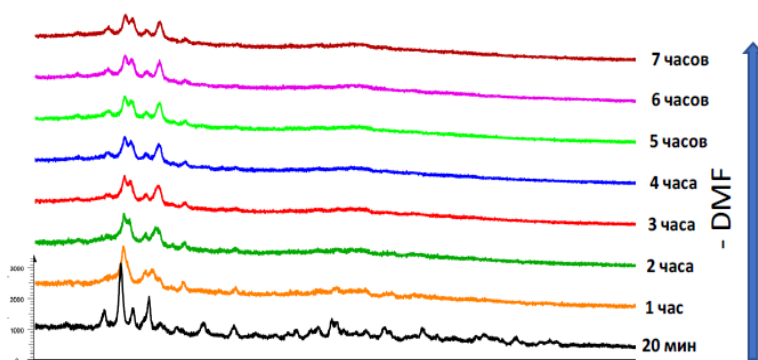


Рисунок 114. Сравнение порошковых диаграмм для [XIII-Dy], полученных через разные промежутки времени при комнатной температуре, демонстрирующих обратимый твёрдофазовый переход.

2.7 Магнитные свойства полученных d/f супрамолекулярных комплексов на основе (тия)каликс[4]аренов.

Следующим этапом работы стало изучение магнитных свойств полученных d/f-комплексов на основе каликс[4]аренов.

Хотя на данном этапе работы исследования магнитных свойств удалось изучить не для всех синтезированных супрамолекулярных систем, были проведены исследования по изучению зависимости магнитной восприимчивости некоторых полученных кластеров от температуры с целью установления возможности проявления ими свойств молекулярных магнетиков.

Исследования были выполнены совместно с Батулиным Р.Г., к.ф.-м.н., доцентом Института Физики Казанского Федерального университета. Измерения проводились на установке PPMS-9 методом вибрационной магнитометрии в статическом магнитном поле. По результатам измерений были построены графики зависимости χT как функции температуры, а также зависимости удельной

намагниченности от величины напряженности внешнего магнитного поля в диапазоне от -90 кЭ до +90 кЭ при температуре 2 К.

2.7.1 Изучение магнитных свойств гексаядерного марганцевого кластера, содержащего два типа каликс[4]аренов.

При комнатной температуре значение произведения χT для комплексов, включающих различные типы каликс[4]аренов [**1₂1'Mn₆**], находится в диапазоне 18-19 см³K/моль (рис. 115). При понижении температуры зависимость χT меняется слабо в интервале от 300 К до 25 К, при дальнейшем понижении температуры происходит резкое увеличение намагниченности до температуры $T_b = 2.7$ К при значении $\chi T = 24.2$ см³K/моль, демонстрируя характерный для молекулярного магнетика вид зависимости χT от T .

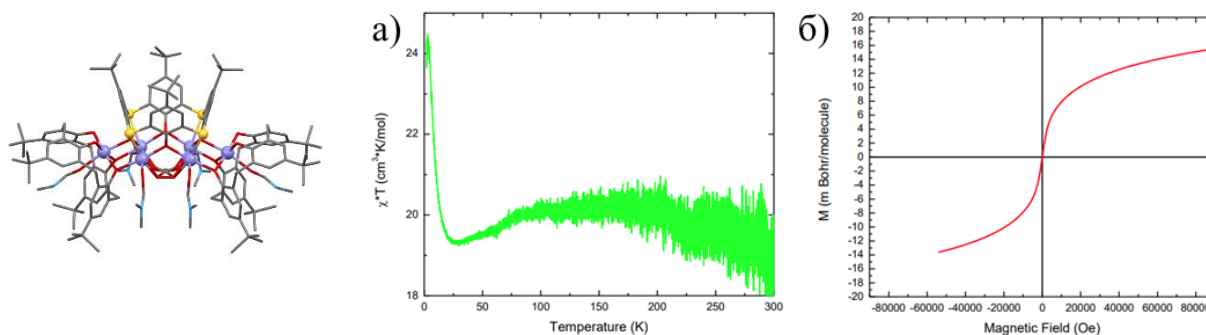


Рисунок 115. а) Температурная зависимость произведения удельной магнитной восприимчивости образца [**1₂1'Mn₆**] и температуры в диапазоне от 2 К до 100К с величиной напряженности внешнего магнитного поля 400 Э, б) зависимость удельной намагниченности образца [**1₂1'Mn₆**] на одну молекулу в единицах магнетона Бора от напряженности магнитного поля.

Для [**1₂1'Mn₆**] была получена зависимость удельной намагниченности от величины напряженности внешнего магнитного поля (рис. 115б) в диапазоне от -55 кЭ до 90 кЭ при температуре 2 К, вид зависимости удельной намагниченности $M=f(H)$ имеет характерный для парамагнетика вид. Магнитный момент насыщения для образца [**1₂1'Mn₆**] составляет порядка 15.7 μ_B /молекулу.

Таким образом, анализ данных показал, что полученный гексаядерный марганцевый кластер [**1₂1'Mn₆**], включающий в себя «классический» каликс[4]арен и тиакаликс[4]арен, проявляет свойства молекулярного магнетика ниже 2.7 К.

2.7.2 Магнитные свойства марганцевых кластеров на основе адамантилкаликс[4]арена

Для образцов соединений на основе адамантильного каликсарена **42** [**42**₂Mn₄], [**42**₂Mn₄(bipy)₂] и [**42**₂Dy₆] были получены зависимости намагниченности в диапазоне температур от 2 К до 305 К во внешнем постоянном магнитном поле напряженностью 400-500 Э и произведено сравнение с тетрамарганцевым кластером на основе *трет*-бутилкаликсарена [**1**-Mn^{II}₂Mn^{III}₂(O)₂DMF₆]. Формы зависимостей χT для образцов марганцевых комплексов [**42**₂Mn₄], [**42**₂Mn₄(bipy)₂] похожи (рис. 116-118).

При комнатной температуре значения произведения χT находятся в диапазоне 7.6-7.8 см³К/моль для [**1**-Mn^{II}₂Mn^{III}₂(O)₂DMF₆], 14.4-15.0 см³К/моль для образца [**42**₂Mn₄] и 14.6-15.5 см³К/моль для образца [**42**₂Mn₄(bipy)₂]. При понижении температуры зависимость χT для всей группы образцов меняется слабо в интервале от 300 К до 50К, при дальнейшем понижении температуры происходит резкое увеличение намагниченности до температуры T_b . Для всех образцов из этой группы присутствует характерный для молекулярного магнетика пик в зависимости χT . Для образца [**1**-Mn^{II}₂Mn^{III}₂(O)₂DMF₆] температура $T_b=3.7$ К при значении $\chi T=12.0$ см³К/моль, для образца [**42**₂Mn₄] температура $T_b=3.8$ К при значении $\chi T=23.8$ см³К/моль, и для образца [**42**₂Mn₄(bipy)₂] температура $T_b=5.8$ К при значении $\chi T=19.4$ см³К/моль. Второй пик для образца [**1**-Mn^{II}₂Mn^{III}₂(O)₂DMF₆] при температуре 37.1 К и значении $\chi T=9.8$ см³К/моль не характерен для комплексов такого типа, и вероятно, свидетельствует о наличии примеси MnO₂ в образце. Также для данных марганцевых комплексов были получены зависимости удельной намагниченности от величины напряженности внешнего магнитного поля (Рис. 116б-118б, соответственно) в диапазоне от -90 кЭ до 90 кЭ при температуре 2 К.

Зависимости удельной намагниченности $M=f(H)$ во всех случаях имеют характерный для парамагнетика вид. Магнитный момент насыщения для образца [**1**-Mn^{II}₂Mn^{III}₂(O)₂DMF₆] составляет порядка 8.6 μB /молекулу, для образцов [**42**₂Mn₄] и [**42**₂Mn₄(bipy)₂] при значении порядка 16.7 μB /молекулу.

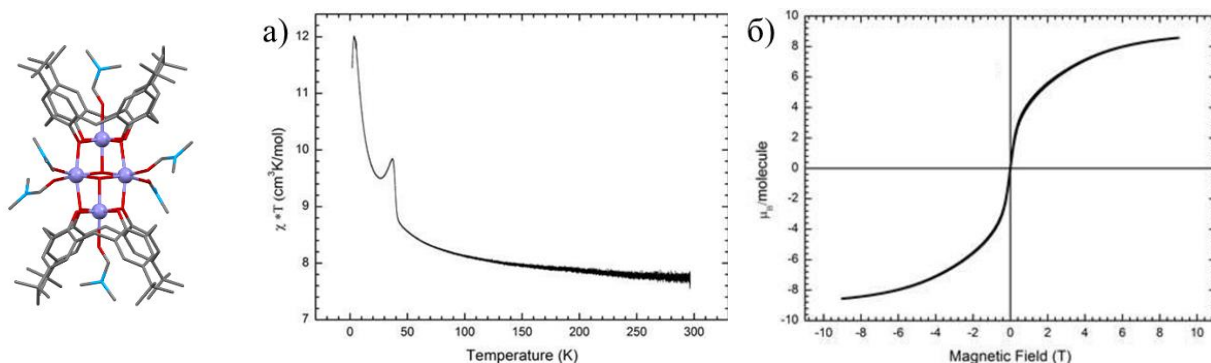


Рисунок 116. а) Зависимость произведения удельной магнитной восприимчивости образца $[1\text{-Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{O})_2\text{DMF}_6]$ и температуры с величиной напряженности внешнего магнитного поля 500 Э, б) Зависимость удельной намагниченности образца $[1\text{-Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{O})_2\text{DMF}_6]$ на одну молекулу в единицах магнетона Бора от напряженности магнитного поля.

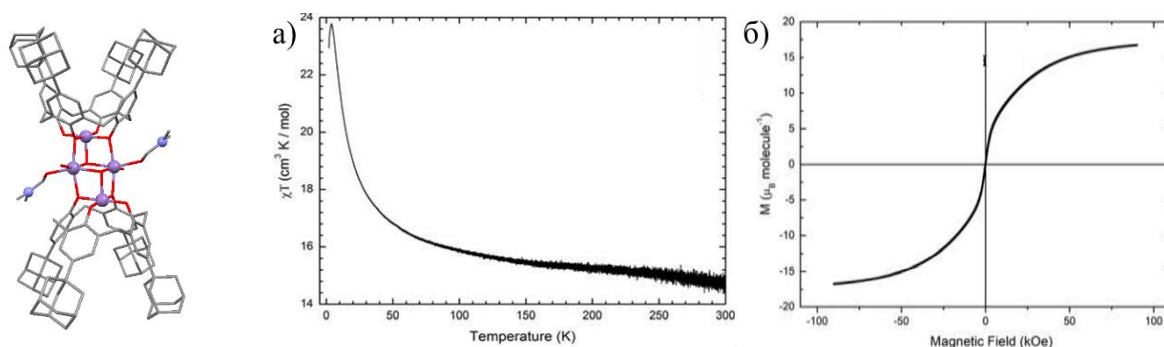


Рисунок 117. а) Зависимость произведения удельной магнитной восприимчивости образца $[42_2\text{Mn}_4]$ и температуры с величиной напряженности внешнего магнитного поля 400 Э, температура максимума 3.8 К, б) зависимость удельной намагниченности образца $[42_2\text{Mn}_4]$ на одну молекулу в единицах магнетона Бора от напряженности магнитного поля.

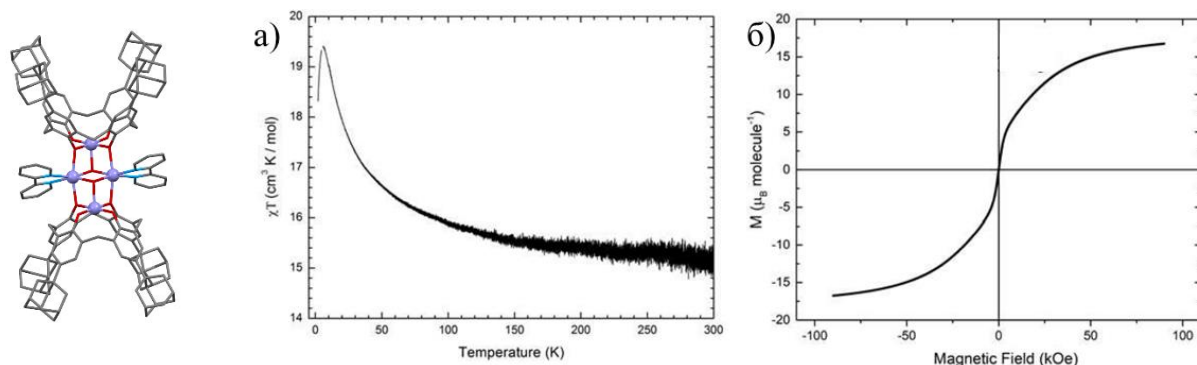


Рисунок 118. а) Зависимость произведения удельной магнитной восприимчивости образца $[42_2\text{Mn}_4(\text{bipy})_2]$ и температуры с величиной напряженности внешнего магнитного поля 400 Э, температура максимума 5.8 К., б) зависимость удельной намагниченности образца $[42_2\text{Mn}_4(\text{bipy})_2]$ на одну молекулу в единицах магнетона Бора от напряженности магнитного поля.

Таким образом, исследование магнитных свойств позволяет сделать вывод о принадлежности полученных $[42_2\text{Mn}_4]$ и $[42_2\text{Mn}_4(\text{bipy})_2]$ к молекулярным магнетикам с $T_b=3.8$ К и $T_b=5.8$ К соответственно и перспективности использования хелатных лигандов для улучшения магнитных характеристик марганцевых комплексов на основе каликсаренов.

2.7.3 Магнитные свойства диспрозиевого кластера на основе адамантилкаликс[4]арена

Форма зависимости произведения χT для образца с диспрозием $[42_2\text{Dy}_6]$ изображена на рисунке 119. При комнатной температуре значение χT находится в диапазоне 73.3-74 $\text{см}^3\text{К/моль}$ для образца $[42_2\text{Dy}_6]$. При понижении температуры происходит резкое увеличение значения χT до температуры T_b . Для образца $[42_2\text{Dy}_6]$ значение χT достигает максимума 80.8 $\text{см}^3\text{К/моль}$ и практически не меняется в диапазоне температур 16 К – 54 К, при дальнейшем понижении температуры наблюдается уменьшение χT .

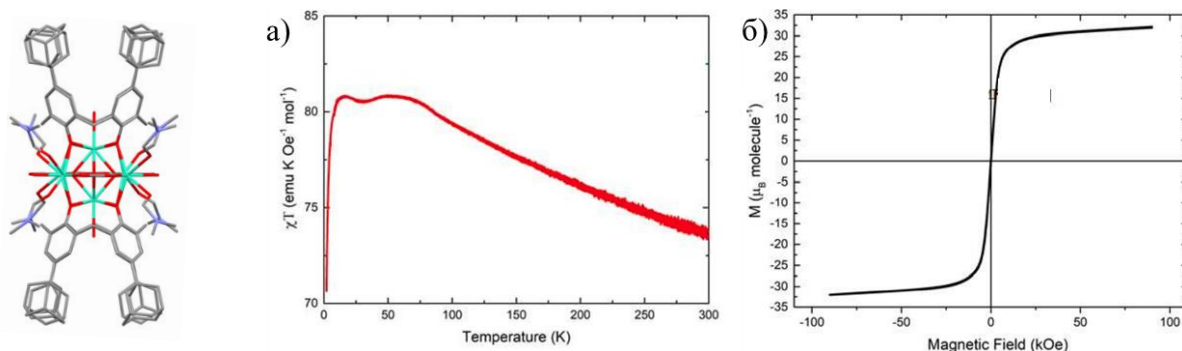


Рисунок 119. Зависимость произведения удельной магнитной восприимчивости образца $[42_2\text{Dy}_6]$ и температуры с величиной напряженности внешнего магнитного поля 400 Э.

Для $[42_2\text{Dy}_6]$ была получена зависимость удельной намагниченности от величины напряженности внешнего магнитного поля (рис. 119б) в диапазоне от -90 кЭ до 90 кЭ при температуре 2 К, которая имеет характерный для парамагнетика вид. Магнитный момент насыщения для $[42_2\text{Dy}_6]$ составляет порядка 32 $\mu\text{В/молекулу}$.

Полученные результаты демонстрируют, что комплексу $[42_2\text{Dy}_6]$ присуще поведение молекулярного магнетика при температуре ниже 16 К, что превышает известный литературный аналог на основе *трет*-бутилкаликс[4]арена с $T_b=6$ К [78].

2.7.4 Магнитные свойства гетерометаллического кластера на основе тиакаликс[4]арена

Кроме этого, были проведены исследования зависимости намагниченности от температуры для кластера смешанного типа $[1'_{2}\text{Mn}_2\text{Tb}_2]$ (Рис. 120а) [149]. Было показано, что комплекс при низких температурах проявляет сложное кооперативное поведение, обусловленное наличием межмолекулярных взаимодействий, а именно, при $T < 8.5\text{ K}$ комплекс проявляет слабый ферромагнетизм, сопровождаемый метамагнитным фазовым переходом, который индуцируется магнитным полем около 20 кЭ и претерпевает метамагнитный фазовый переход. Метамагнитное поведение подтверждается расхождением температурных зависимостей намагниченностей и наличием гистерезиса в форме «бабочки» (рис. 120б-в), свидетельствующей об остаточной намагниченности образца, а также экспериментами по изучению полевой зависимости синфазной составляющей магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле (рис.121).

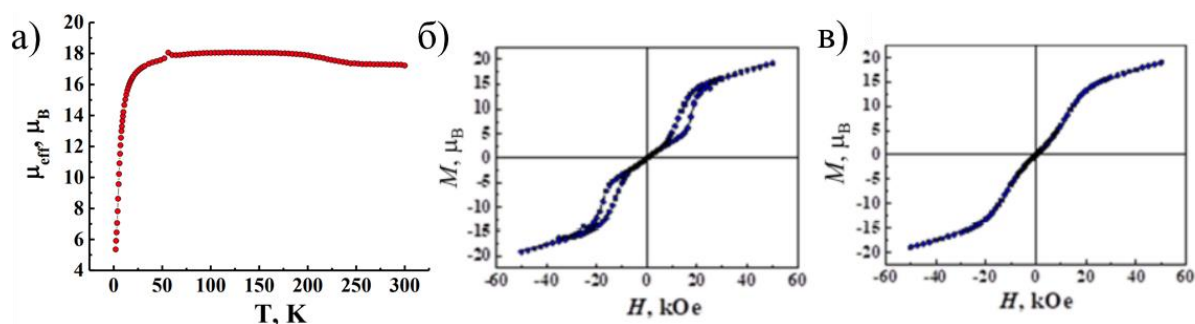


Рисунок 120. а) График температурной зависимости удельной намагниченности для $[1'_{2}\text{Mn}_2\text{Tb}_2]$, б) Зависимость удельной намагниченности образца $[1'_{2}\text{Mn}_2\text{Tb}_2]$ от напряжённости магнитного поля при 3 К, в) при 5 К.

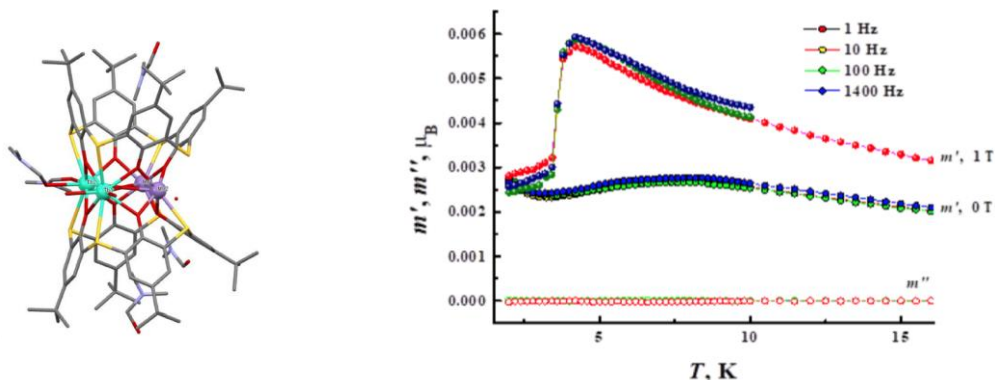


Рисунок 121. График полевой зависимости синфазной составляющей магнитной восприимчивости в переменном поле для $[1'_{2}\text{Mn}_2\text{Tb}_2]$.

Таким образом, полученный гетерометаллический кластер $[1'_{2}\text{Mn}_{2}\text{Tb}_{2}]$ обладает антиферромагнитными свойствами, однако введение катионов тербия в кластер на основе тиакаликс[4]арена вызывает метамагнитный переход в ферромагнитное состояние при температуре 2-3 К в отличие от известного гомоядерного тетрамарганцевого аналога [51].

2.7.5 Магнитные свойства кластеров железа (III) на основе иминных производных каликс[4]арена

Из синтезированных в данной работе комплексов железа магнитные свойства были изучены для комплекса $[\mathbf{59}_{2}\text{-Fe}_{2}]$. При комнатной температуре значение произведения χT для исследуемого образца комплекса находится в диапазоне 8.22 $\text{см}^3\text{К/моль}$. При понижении температуры зависимость χT меняется слабо в интервале от 300 К до 45 К, при дальнейшем понижении температуры происходит плавное уменьшение намагниченности, демонстрируя характерный для антиферромагнетика вид зависимости χT от T , что приводит к минимальной величине удельной магнитной восприимчивости $\chi T = 7.67$ при 5 К (Рис.122). Также для данного комплекса была изучена зависимость удельной намагниченности от величины напряженности внешнего магнитного поля в диапазоне от -30 кЭ до +30 кЭ при температуре 2 К. Зависимости удельной намагниченности $M=f(H)$ имеют характерный для парамагнетика вид (рис. 122). Магнитный момент насыщения для образца $[\mathbf{59}_{2}\text{-Fe}_{2}]$ составил значение порядка 7.8 $\mu\text{В/молекулу}$. Кроме этого, при значении поля выше 8.5 кЭ наблюдается гистерезис в кривой удельной намагниченности.

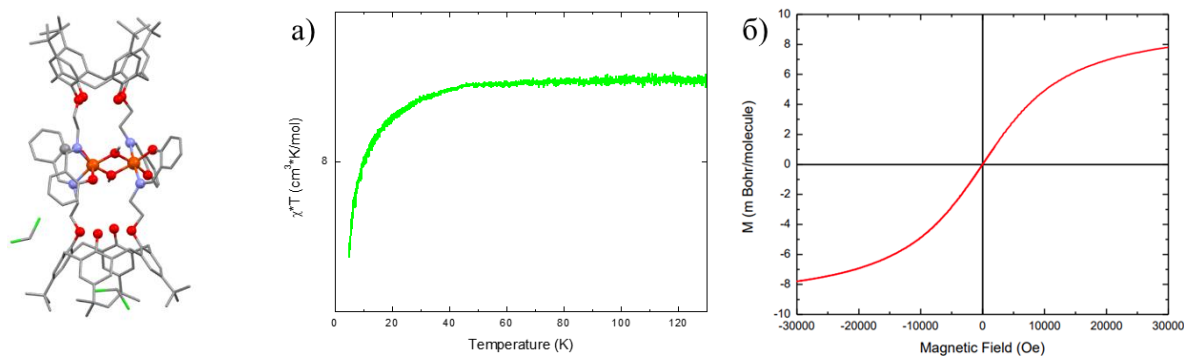


Рисунок 122. Изучение магнитных свойств биядерного комплекса $[\mathbf{59}_{2}\text{-Fe}_{2}]$: а) зависимость произведения удельной магнитной восприимчивости и температуры от температуры с

величиной напряженности внешнего магнитного поля 400 Э, б) зависимость удельной намагниченности образца на одну молекулу в единицах магнетона Бора от напряженности магнитного поля.

Таким образом, анализ магнитных свойств кластера $[59_2\text{-Fe}_2]$ показал, что данный кластер обладает антиферромагнитными свойствами.

2.7.6. Магнитные свойства мооядерных комплексов на основе иминных производных каликс[4]арена

Зависимость произведения χT для образца $[\text{XIII-Er}]$ изображена на рисунке 123. При комнатной температуре значение произведения χT находятся в диапазоне 8.9-9.4 см³К/моль. При понижении температуры зависимость χT практически не меняется в интервале от 300 К до 60 К, при дальнейшем понижении температуры происходит резкое увеличение намагниченности до температуры T_b . Для образца присутствует характерный для молекулярного магнетика пик в зависимости χT при $T_b=3.6$ К при значении $\chi T= 14.2$ м³К/моль.

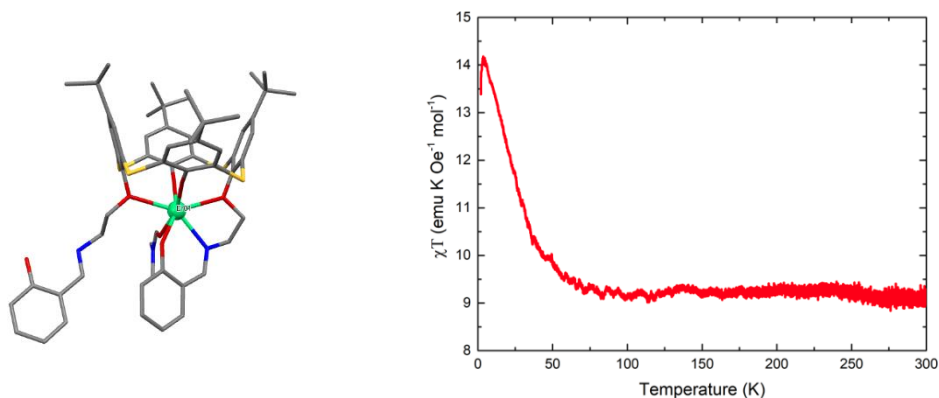


Рисунок 123. Зависимость произведения удельной магнитной восприимчивости образца $[\text{XIII-Er}]$ и температуры от температуры с величиной напряженности внешнего магнитного поля 400 Э.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что полученный кластер $[\text{XIII-Er}]$ на основе дииминного тиакаликс[4]арена обладает свойствами молекулярного магнита при температуре ниже 3.6 К.

Таким образом, для ряда синтезированных *d*- и *f*-кластеров на основе метода магнитометрии были установлены их магнитные свойства в кристаллической фазе.

2.8 Адсорбционные свойства полученных координационных клеток на основе сульфонилкаликс[4]арена.

Среди полученных супрамолекулярных клеток были выделены димерные комплексы с макроциклическим дикарбокилатным линкером $[48_232_2M_6]$ ($M = Co, Ni$), отличающиеся внушительными размерами внутренних и внешних полостей, а также простотой получения и хорошей воспроизводимостью. Для образцов данных клеток были проведены исследования по изучению адсорбционных свойств методом гравиметрии по отношению к летучим молекулам растворителей (а именно воды, ацетона, метанола и этанола).

До начала измерений было установлено, что соединение $[48_232_2Ni_6]$ частично теряет сольватный растворитель при сушке на воздухе при 20-22 °С и относительной влажности (RH) около 40%. Процесс удаления сольватного растворителя вызывает частичное разрушение кристалла, что было экспериментально зафиксировано с помощью метода порошковой дифракции (рис.124). Дальнейшую десорбцию образца изучали в контролируемых условиях в аппарате динамической сорбции пара соответствующего тестируемого растворителя.

В процессе адсорбции молекул воды при увеличении относительной влажности (RH) до 30%, образец демонстрирует вначале резкое увеличение массы, вызванное сорбцией воды анализируемым образцом, с последующим медленным, почти линейным её уменьшением (рис. 125). Это необычное поведение указывает на то, что процесс адсорбции молекул воды сопровождается десорбцией сольватных молекул (в основном ДМФА). Показано, что полная замена сольватных молекул на молекулы воды может быть достигнута путем выдерживания образца при 50° С и 30% относительной влажности в течение 12 часов. Анализ порошковых дифрактограмм только что синтезированного, десорбированного и полностью гидратированного соединения $[48_232_2Ni_6]$ показал незначительные изменения в структуре кристаллической фазы (рис. 124).

Было обнаружено, что полностью высушенное (десорбированное) соединение $[48_232_2Ni_6]$ демонстрирует обратимую сорбцию воды и паров отдельных органических растворителей (рис. 126). Сорбция воды характеризуется резким скачком при относительной влажности 5%, за которым следует постепенное изменение массы образца в области до 98% относительной влажности с

наблюдением узкого гистерезиса (адсорбции/десорбции). Максимальное изменение массы соответствует поглощению 9 молекул H_2O , что говорит о том, что они заполняют только небольшую часть (не более 20%) доступной для растворителя пустоты в структуре, объем которой в исходной структуре по оценке *PLATON* составляет около $1600\text{\AA}^3$ (25.5% от общего объема ячейки) [167]. Интересно, что никаких изменений в порошковых дифрактограммах при сорбции воды не наблюдается.

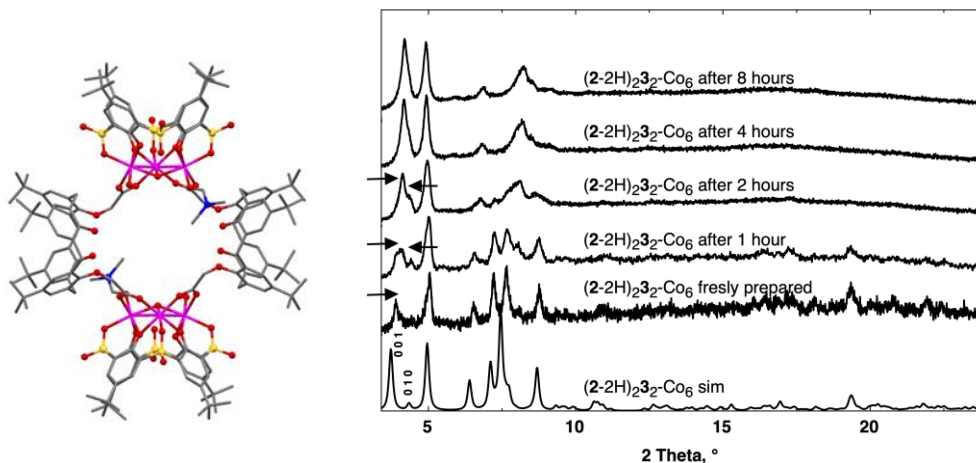


Рисунок 124. PXRD диаграммы для $[\text{48}_2\text{32}_2\text{Co}_6]$ рассчитанная из данных монокристаллического РСА, для свежеприготовленного образца, для высушенного образца в течение часа, двух, четырех и восьми соответственно (снизу вверх).

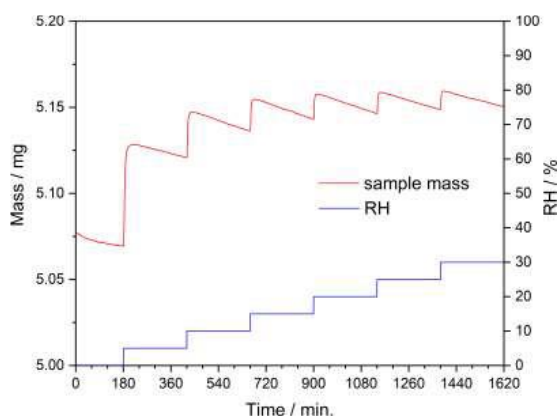


Рисунок 125. График изменения массы образца $[\text{48}_2\text{32}_2\text{Ni}_6]$ при 25°C при пошаговом увеличении относительной влажности RH.

В отличие от воды, сорбция паров органических растворителей происходит ступенчато с более высоким увеличением массы при парциальном давлении (p/p_0) с 5% до 25-30%. В то же время в процессе десорбции наблюдается более плавная потеря растворителя, что отражается в кривой гистерезиса. Общее увеличение массы образца характеризуется адсорбцией примерно 16-17 молекул MeOH и EtOH и 12-

13 молекул ацетона на одну формульную единицу, что соответствует эффективному заполнению полости этанолом (около 80-90%). Полученные результаты показывают, что молекулы с большими углеводородными заместителями (этанол) более эффективно заполняют пустоты в структуре $[48_232_2Ni_6]$.

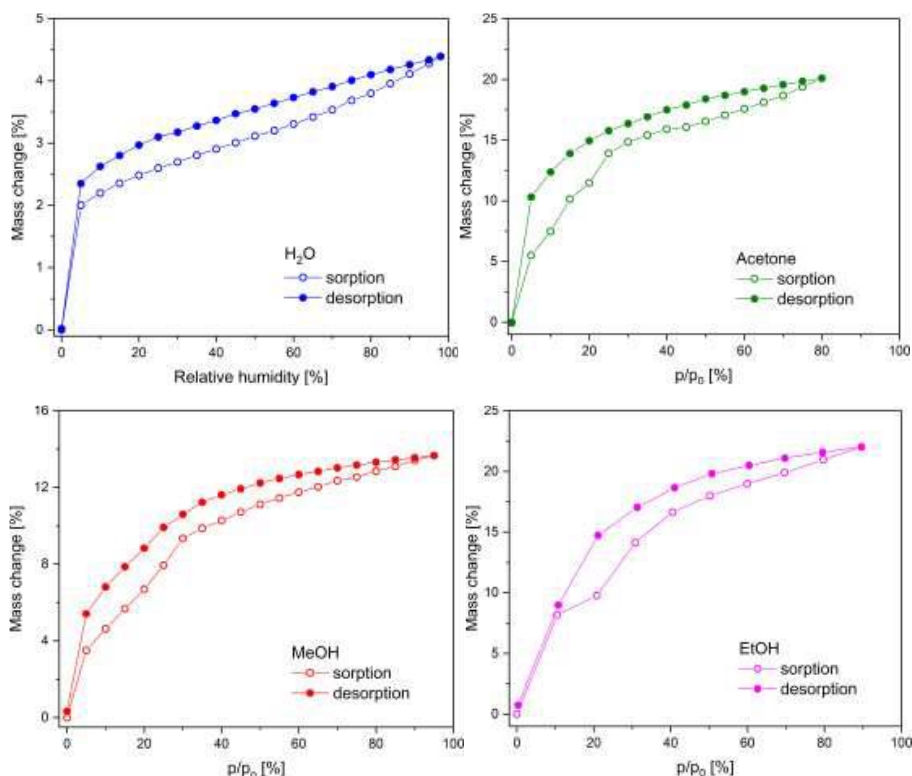


Рисунок 126. Изотермы адсорбции для $[48_232_2Ni_6]$, полученные при 25°C и парциальном давлении паров (p/p_0) в диапазонах 0-98% (H₂O), 0-80% (ацетон), 0-95% (MeOH) или 0-90% (EtOH).

Для соединения $[48_232_2Co_6]$ процесс десорбции происходит аналогично описанному выше для изоструктурного комплекса на основе никеля. Удаление сольватных молекул растворителя начинается при комнатной температуре и может быть полностью достигнуто при 50 °C во влажных условиях. Полностью десольватированное соединение $[48_232_2Co_6]$ показывает обратимую сорбцию воды, MeOH, EtOH и ацетона. Однако количество абсорбированных паров растворителя и форма сорбционного гистерезиса (рис. 127) заметно отличаются от наблюдаемых для соединения $[48_232_2Ni_6]$.

Изотерма адсорбции/десорбции воды $[48_232_2Co_6]$ имеет узкий гистерезис с более плавным увеличением/уменьшением массы. Следует отметить, что в процессе адсорбции паров воды соединением $[48_232_2Co_6]$ происходит прирост более 7% массы образца, что соответствует 14-15 молекулам воды на формульную единицу и

является большим значением, чем для $[48_232_2Ni_6]$, но всё равно небольшим значением относительно свободного объема в кристалле (менее 30%).

Изотермы адсорбции органических растворителей для $[48_232_2Co_6]$ имеют более широкий гистерезис. После первоначального поглощения паров масса увеличивается почти линейно с увеличением парциального давления. В результате установлено, что адсорбция MeOH и ацетона выше, чем для $[48_232_2Ni_6]$, и соответствует примерно 20 и 17 молекулам, соответственно. В то же время количество поглощенного EtOH практически равно количеству для $[48_232_2Ni_6]$ (21% изменение массы, что соответствует 16 молекулам).

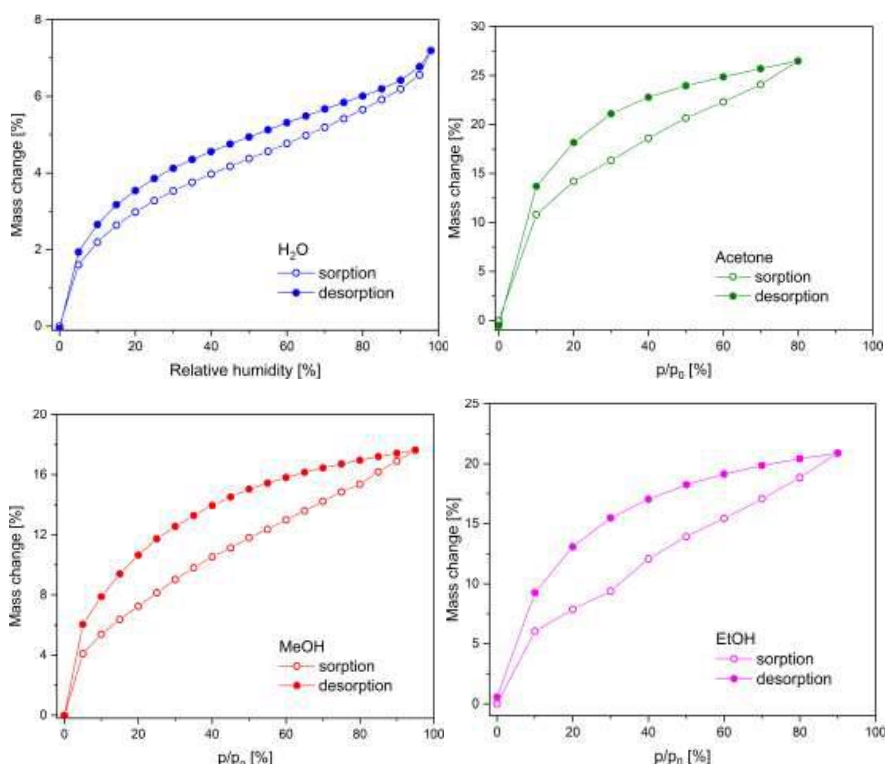


Рисунок 127. Изотермы адсорбции для $[48_232_2Co_6]$, полученные при 25°C и парциальном давлении паров (p/p_0) в диапазонах 0-98% (H₂O), 0-80% (ацетон), 0-95% (MeOH) или 0-90% (EtOH).

Таким образом, показано, что синтезированные в данной работе супрамолекулярные клетки $[48_232_2M_6]$ способны не только обратимо сорбировать молекулы растворителей, но и обладают большим сродством к крупным молекулам с большими гидрофобными фрагментами.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Растворители и реагенты перед применением очищали по известным методикам [168]. Коммерческие реагенты использовались без дополнительной очистки. Синтез соединений проводили в инертной атмосфере аргона. Контроль реакций осуществляли при помощи тонкослойной хроматографии на пластинках “Silufol UV 254” с использованием УФ лампы VL-6.LC (6W–254 nm tube). В качестве сорбента для колоночной хроматографии для очистки и разделения соединений использовался силикагель изготовителя Acros с размером пор 200-300 нм.

Строение и чистоту соединений устанавливали комплексом физическо-химических методов. ^1H ЯМР-эксперименты были выполнены на приборах BrukerAvance с рабочими частотами 300 МГц, 400 МГц, 500 МГц и 600 МГц, ^{13}C на приборах с частотой 100 МГц соответственно. Химические сдвиги определяли относительно сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей (хлороформ- d_1 (CDCl_3), диметилсульфоксид- d_6 (DMSO-d_6). Молекулярные масс-спектры были получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Германия) с ионной ловушкой для ESI MS экспериментов и на приборе MALDI-TOF Ultraflex III (в качестве матрицы использовали п-нитроанилин). ИК спектры записывали на спектрометре Tensor 27 «Bruker» (Германия) в таблетках KBr в диапазоне длин волн от 4000 до 400 cm^{-1} . Температура плавления веществ определялась на малогабаритном нагревательном столике BOETIUS с визуальным устройством РНМК 05. Изучение кристаллических структур полученных соединений было осуществлено на лабораторных дифрактометрах Bruker KAPPA APEX II CCD с длиной волны молибденового излучения 0.71073 Å и Rigaku XtaLab Synergy S с детектором HyPix с длиной волны медного источника 1.54184 Å, а также на приборе Rayonix SX165 CCD с использованием Курчатовского Источника Синхротронного Излучения (Национальный исследовательский центр «Курчатов», Москва) при температуре 100 К. Изучение фазового состава порошковых образцов проводилось с помощью порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием монохроматического $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения с диапазоном сканирования от 3.8 ° до 40 ° при размере шага сканирования 2°/мин. Измерения магнитных свойств химических комплексов проводились в статическом

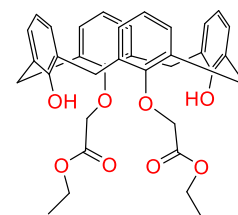
магнитном поле напряженностью 400-500 Э на установке PPMS-9 методом магнитометрии.

3.1. Синтез целевых соединений.

Соединения **1-4**[18, 20], **1'-4'**[122,19], **32**[43], **35**[126], **42-43**[123-124], **45-49**[125,127-129], **51-60**[136-137], **61-62**[139] были получены по описанным ранее методикам, однако в ряде случаев выделение и очистку продуктов реакции удалось оптимизировать и достичь увеличения выходов по сравнению с литературными. Так существенного увеличения выхода (с 22 до 43%) соединения **35** удалось достичь за счёт замены растворителя на хлороформ для перекристаллизации соединения на стадии очистки. Соединение **49** в результате использования в качестве осадителя холодного метанола объемов было получено с выходом в 45% (в существующей методике 20%). Вследствие отсутствия в литературных источниках подробностей синтеза соединения **50**, были подобраны условия для осуществления реакции самостоятельно. Для соединения **63** был предложен альтернативный метод синтеза, основанный на деалкилировании дизамещенного тиакаликсарена, содержащие фталимидные фрагменты. Данные ЯМР ^1H спектров совпадают с литературными данными.

5,11,17,23-тетрагидрокси-25,27-ди-[(этоксикарбонил)метокси]-26,28-дигидроксикаликс[4]арен (соединение **50**)

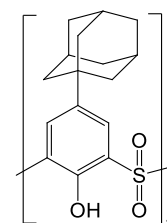
Смесь *n*-гидроксикаликс[4]арена **2** (1 г., 2.3 ммоль), K_2CO_3 (0.62 г., 4.9 ммоль), и этилбромацетата (0.63 мл, 5.6 ммоль) в ацетоне (50 мл) кипятили в течение 25 часов. Из реакционной смеси удаляли растворитель, добавляли 20 мл раствора 0.1М HCl , 50 мл хлороформа. После отделения органический слой промывали водой (2x30 мл), сушили над безводным сульфатом магния. После фильтрации от осушителя, хлороформ был удален, а к остатку добавлен диэтиловый эфир (40 мл), осадок был отфильтрован и высушен, его масса составила 1.54 г (Выход 82%).



5,11,17,23-Тетраадамантил–25,26,27,28-тетрагидрокси-2,8,14,20-тетрасульфонкаликс[4]арен (соединение I)

Суспензию адамантилтиакаликс[4]арена **43** (0.5 г, 0.48 ммоль), 1.5 г. $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10 ммоль) в смеси $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ (3:5, 60 мл) нагревали до 50 °С в течение 24 часов. Степень окисления мостиковых атомов серы контролировали при помощи ИК-спектроскопии. После завершения реакции реакционная смесь была промыта дистиллированной водой (2x100 мл), после разделения органическая фаза высушена над сульфатом магния. После отделения осушителя, фильтрат был упарен при пониженном давлении. Продукт был выделен в виде светло-бежевого осадка массой 0,49 г. после перекристаллизации полученного остатка из смеси ацетон/этанол (1/10, 30 мл). Выход соединения составил 87%.

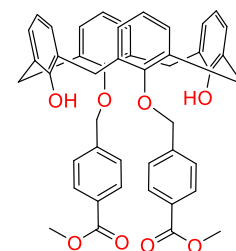
Спектр ^1H ЯМР (DMSO-d_6 , 400 МГц, δ , м.д.) 7.96 (4H, с, H_{Ar}), 2.06 (3H, т, CH_{Ad}), 1.83 (6H, д, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$), 1.72 (6H, д, $\text{CH}_{2\text{Ad}}$). **$T_{\text{плвл}}$** : >350 °С. **ESI MS⁻** (m/z): $[\text{M-H}]^-$ 1159.6. **ИК** (cm^{-1}): 3375; 2905; 2849; 1714; 1581; 1482; 1317; 1254; 1158; 1085; 801; 741; 601.



25,27-ди-(4-метоксикарбонил)бензил-26,28-дигидроксикаликс[4]арен (соединение II) [131]

Суспензию, содержащую каликс[4]арен **2** (1 г, 2.3 ммоль), 0.68 г K_2CO_3 (4.9 ммоль) и метиловый эфир 4-(бромметил)бензойной кислоты (2.16 г, 9.42 ммоль) в 50 мл ацетона кипятили в течение 20 часов в атмосфере аргона. После охлаждения растворитель был удалён при пониженном давлении, полученный остаток был обработан смесью, содержащую хлороформ (100 мл) и 0.1M раствор HCl (50 мл). Органическая фаза дважды была промыта водой и высушена над сульфатом магния. После отделения осушителя, растворитель был удален при пониженном давлении, добавление метанола к полученному остатку привело к выпадению белого осадка – продукта реакции (1.55 г). Выход соединения составил 93%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц, δ , м.д.) 7.99 (4H, д, $J = 8.5$ Гц, H_{Ar}), 7.79 (8H, м, $\text{H}_{\text{Ar}} + \text{OH}$), 7.06 (4H, д, $J = 7.5$ Гц, H_{Ar}), 6.91 (4H, д, $J = 7.5$ Гц, H_{Ar}), 6.77 (2H, т, $J = 7.5$ Гц, H_{Ar}), 6.67 (2H, т, $J = 7.5$ Гц, H_{Ar}), 5.14 (4H, с, OCH_2), 4.29 (4H, д, $J = 13.2$ Гц, CH_2 эндо), 3.93 (6H, с, COOCH_3), 3.37 (4H, д, $J = 13.2$ Гц, CH_2 экзо). **Спектр ^{13}C ЯМР**



(CDCl₃, 100 МГц, δ, м.д.) 207.2, 166.9, 153.3, 151.8, 141.9, 133.2, 130.2, 129.9, 129.3, 128.7, 127.9, 127.0, 125.9, 119.3, 52.2, 31.5, 31.1. Т_{плавл}: 235 °С (с разл.). ESI MS⁺ (m/z): [M+Na]⁺ 743.25.

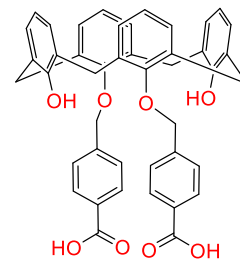
Общая методика гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот

Соединение **46**, (**47**, II) (1.1 моль) и гидроксид натрия (6.6 ммоль) растворяли в смеси этанол/вода (4:1, 30 мл), реакционную смесь кипятили в течение 16 часов. После охлаждения к раствору добавляли 5 мл раствора 1 М HCl, а сформировавшийся осадок – продукт реакции, отфильтровывали и промывали водой (30 мл) и метанолом (10 мл).

25,27-ди-(4-карбокси)бензил-26,28-дигидроксикаликс[4]арен (соединение III) [131]

Продукт белого цвета, выход соединения 0.7 г, 92%.

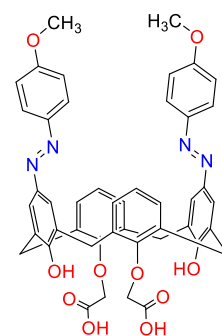
Спектр ¹H ЯМР (DMSO-d₆, 300 МГц, δ, м.д.): 12.92 (2H, с, COOH), 8.13 (2H, с, OH), 7.92 (8H, д, J = 8.0 Гц, H_{Ar}), 7.77 (8H, д, J = 8.0 Гц, H_{Ar}), 7.11 (4H, д, J = 7.5 Гц, H_{Ar}), 7.00 (4H, д, J = 7.5 Гц, H_{Ar}), 6.78 (2H, т, J = 7.5 Гц, H_{Ar}), 6.55 (2H, т, J = 7.5 Гц, H_{Ar}), 5.15 (4H, с, OCH₂), 4.11 (4H, д, J = 12.9 Гц, CH₂ эндо), 3.39 (4H, д, J = 12.9 Гц, CH₂ экзо).
Спектр ¹³C ЯМР (DMSO-d₆, 100 МГц, δ, м.д.): 167.0, 152.6, 151.8, 141.5, 133.6, 130.6, 129.6, 129.1, 128.7, 127.6, 126.8, 125.6, 119.3, 77.5, 40.4, 40.1, 30.7. Т_{плавл}: >350 °С. ESI MS⁻ (m/z): [M-H]⁻ 691.2. Формула: C₄₄H₃₆O₈, Элементный анализ, Вычислено: С, 76.29%; Н, 5.24%. Найдено: С, 76,55%; Н, 5.36%. ИК (см⁻¹): 3392; 3022; 2926; 2861; 1715; 1696; 1614; 1466; 1219; 1090; 1016; 756.



5,17-ди-(4-метоксифенил)дiazенил-25,27-ди-(карбокси)метокси-26,28-дигидроксикаликс[4]арен (соединение VII) [134]

Продукт оранжевого цвета массой 0.15 г (84%)

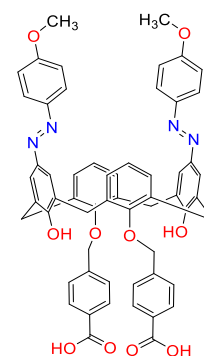
Спектр ^1H ЯМР (DMCO-d_6 , 300 МГц, δ , м.д.): 8.57 (2H, с, OH), 7.81 (4H, д, H_{Ar}), 7.76 (4H, с, H_{Ar}), 7.11 (4H, д, H_{Ar}), 7.08 (4H, д, H_{Ar}), 6.81 (2H, т, H_{Ar}), 4.75 (2H, с, OCH_2), 4.44 (4H, д, CH_2 эндо), 3.84 (6H, с, OCH_3), 3.62 (4H, д, CH_2 экзо) **Спектр ^{13}C ЯМР** (DMCO-d_6 , 100 МГц, δ , м.д.) 170.5, 161.1, 155.7, 152.9, 146.4, 145.0, 132.9, 129.3, 128.6, 125.5, 123.9, 123.3, 114.5, 72.4, 55.6, 30.6. $T_{\text{плвл}}$: 220 °C (с разл.). **ESI MS $^-$** (m/z): $[\text{M} - \text{H}]^-$ 807.27. **ИК** (cm^{-1}): 3402; 3065; 2929; 2563; 1735; 1599; 1465; 1441; 1251; 1192; 1149; 1088; 839; 767.



5,17-ди-(4-метоксифенил)дiazенил-25,27-ди-(4-карбокси)бензил-26,28-дигидроксикаликс[4]арен (соединение VIII) [134]

Продукт оранжевого цвета массой 0.15 г (89%)

Спектр ^1H ЯМР (DMCO-d_6 , 300 МГц, δ , м.д.): 8.75 (2H, с, OH), 7.99 (4H, д, H_{Ar}), 7.78-7.82 (12H, м, H_{Ar}), 7.09-7.15 (8H, м, H_{Ar}), 6.87 (2H, т, H_{Ar}), 5.25 (2H, с, OCH_2), 4.20 (4H, д, CH_2 эндо), 3.84 (6H, с, OCH_3), 3.63 (4H, д, CH_2 экзо). $T_{\text{плвл}}$: >350 °C. **ESI MS $^-$** (m/z): $[\text{M} - \text{H}]^-$ 959.33. **ИК** (cm^{-1}): 3435; 2925; 1701; 1600; 1501; 1459; 1421; 1250; 1178; 1146; 1085; 1031; 785.



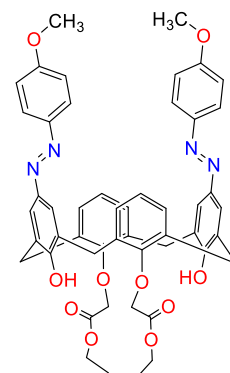
Общая методика получения дизамещенных азопроизводных эфиров карбоновых кислот

Дизамещенное производное каликс[4]арена **50 (II)** (0.3 ммоль) растворяли в смеси ТГФ/пиридин (30 мл, 1:1) и при охлаждении до 0-5 °C небольшими порциями добавляли 1.2 ммоль диазониевой соли $[\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2]\text{BF}_4$. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 часов при комнатной температуре (ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии). Затем растворитель был удален при пониженном давлении, к остатку добавлен метанол, полученный продукт в виде осадка желтого цвета отфильтрован. Соединение **IV** не требовало дальнейшей очистки, соединения **V** и **VI** в индивидуальном виде были выделены при помощи колоночной хроматографии (элюент гексан: этилацетат=5:1).

5,17-ди-(4-метоксифенил)дiazенил–25,27-ди-[(этоксикарбонил)метокси]- 26,28-дигидроксиаликс[4]арен (соединение IV) [134]

Продукт желтого цвета массой 0.173 г (70%).

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц, δ , м.д.) 8.15 (2H, с, OH), 7.85 (4H, д, H_{Ar}), 7.70 (4H, с, H_{Ar}), 7.01 (4H, д, H_{Ar}), 6.99 (4H, д, H_{Ar}), 6.79 (2H, т, H_{Ar}), 4.74 (2H, с, OCH_2), 4.51 (4H, д, CH_2 эндо), 4.37 (4H, кв, CH_2CH_3), 3.88 (6H, с, OCH_3), 3.54 (4H, д, CH_2 экзо), 1.37 (6H, т, CH_2CH_3) **Спектр ^{13}C ЯМР** (CDCl_3 , 100 МГц, δ , м.д.) 168.9, 161.4, 156.1, 152.4, 147.4, 145.8, 132.7, 129.7, 128.5, 126.0, 124.2, 123.6, 114.3, 72.6, 61.7, 55.7, 31.6, 14.3. **$T_{\text{плвл}}$** : 225 °C (с разл.). **ИК** (cm^{-1}):

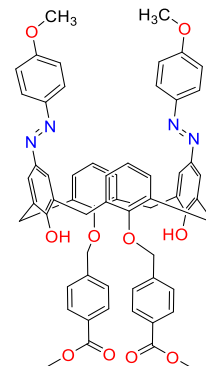


3402; 3065; 2929; 1735; 1599; 1502; 1465; 1251; 1149; 1088; 1053; 839; 767. **ESI MS⁺** $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 887.32. **ИК** (cm^{-1}): 3390; 2987; 2930; 1750; 1599; 1582; 1502; 1472; 1250; 1203; 1147; 1086; 1028; 838; 768.

5,17-ди-(4-метоксифенил)дiazенил–25,27-ди-(метоксикарбонил)бензил-26,28-дигидроксиаликс[4]арен (соединение V) [134]

Продукт желтого цвета массой 0.32 г (30%)

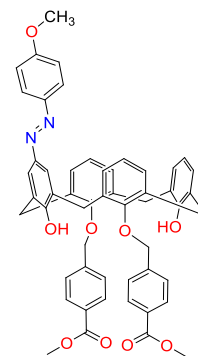
Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц, δ , м.д.): 8.25 (2H, с, OH), 8.03 (4H, д, H_{Ar}), 7.85 (4H, д, H_{Ar}), 7.80 (4H, д, H_{Ar}), 7.71 (4H, с, H_{Ar}), 6.98-7.03 (8H, м, H_{Ar}), 6.82 (2H, т, H_{Ar}), 5.19 (2H, с, OCH_2), 4.34 (4H, д, CH_2 эндо), 3.94 (6H, с, COOCH_3), 3.88 (6H, с, OCH_3), 3.53 (4H, д, CH_2 экзо). **$T_{\text{плвл}}$** : 264 °C. **ESI MS⁺**: $[\text{M}]^+$ 989.42. **ИК** (cm^{-1}): 3366; 3065; 2948; 1721; 1600; 1502; 1466; 1436; 1281; 1250; 1192; 1108; 1018; 838; 756.



5-(4-метоксифенил)дiazенил–25,27-ди-(метоксикарбонил)бензил-26,28-дигидроксиаликс[4]арен (соединение VI) [134]

Продукт желтого цвета массой 0.37 г (42%).

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц, δ , м.д.) 8.27 (2H, с, OH), 8.02 (4H, д, H_{Ar}), 7.75- 7.87 (10H, м, $\text{H}_{\text{Ar}}+\text{OH}$), 7.70 (4H, с, H_{Ar}), 7.08 (2H, д, H_{Ar}), 6.99 (2H, д, H_{Ar}), 6.92 (4H, м, H_{Ar}), 6.79 (2H, т, H_{Ar}), 6.68 (2H, т, H_{Ar}), 5.16 (2H, с, OCH_2), 4.35 (4H, д, CH_2), 4.29 (4H, д, CH_2), 3.93 (6H, с, COOCH_3), 3.88 (6H, с, OCH_3), 3.51 (4H, д, CH_2), 3.40 (4H, д, CH_2).



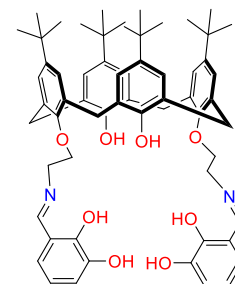
Общая методика получения дизамещенных оснований Шиффа на (тия)каликс[4]арене

К раствору исходных аминопроизводных (тия)каликс[4]аренов **62-64** в этаноле добавляли 1,1-кратный избыток альдегида. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре. Продукт реакции выделяли фильтрованием или удалением растворителя, с последующим добавлением диэтилового эфира и фильтрованием выпавшего осадка.

5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил–25,27- [2-(2,3- дигидроксibenзилиденамино)этокси]-26,28-дигидроксикаликс[4]арен (соединение IX)

0.5 г (0.63 ммоль) каликс[4]арена **55** растворили в 20 мл этанола, добавляли 2,3-дигидроксibenзальдегид массой 0,22 г (1.38 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 8 часов. Продукт в виде осадка желтого цвета был отфильтрован и промыт этанолом. Выход составил 0.5 г (85 %).

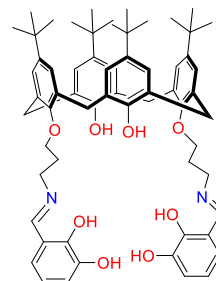
Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 400 МГц, δ , м.д.): 8.65 (2H, с, $\text{HC}=\text{N}$), 7.10 (4H, с, H_{Ar}), 7.11 (4H, с, H_{Ar}), 6.88 (2H, д, H_{Ar}), 6.84 (2H, д, H_{Ar}), 6.68 (2H, м, H_{Ar}), 4.28 (4H, т, $\text{N}-\text{CH}_2$), 4.20 (4H, д, CH_2 эндо), 4.15 (4H, т, OCH_2), 3.40 (4H, д, CH_2 экзо), 1.18 (18H, с, CH_3 tBu), 1.11 (18H, с, CH_3 tBu). **Т_{плвл}**: 178 °С (с разл.). **ИК**, cm^{-1} : 3536; 3422; 2957; 2868; 1636; 1597; 1484; 1471; 1363; 1271; 1196; 1123; 1053; 873; 731.



5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил–25,27-ди-[3-(2- гидроксibenзилиденамино)пропокси]-26,28-дигидроксикаликс[4]арен (соединение X)

0.5 г (0.66 ммоль) каликс[4]арена **56** растворили в 20 мл этанола, добавили 2,3-дигидроксibenзальдегид массой 0,20 г (1.57 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 8 часов. Продукт в виде осадка желтого цвета был отфильтрован и промыт этанолом. Выход составил 0.5 г (88 %).

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 600 МГц, δ , м.д.): 8.65 (2H, с, HC=N), 8.60 (2H, с, OH), 7.16 (4H, с, H_{Ar}), 7.14 (4H, с, H_{Ar}), 6.84 (2H, д, H_{Ar}), 6.80 (2H, д, H_{Ar}), 6.65 (2H, т, H_{Ar}), 4.20 (4H, д, CH_2 эндо), 4.11 (4H, т, NCH_2), 4.06 (4H, т, OCH_2), 3.44 (4H, д, CH_2 экзо), 2.36 (4H, м, CH_2), 1.18 (18H, с, CH_3 tBu), 1.13 (18H, с, CH_3 tBu). **Спектр ЯМР ^{13}C**

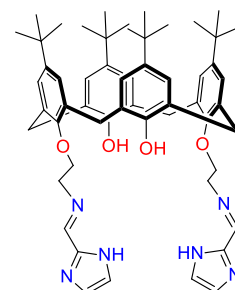


(ДМСО- d_6 , 100 МГц, δ , м.д.): 167.81, 150.10, 149.95, 149.53, 146.93, 145.56, 141.11, 132.93, 127.34, 125.56, 125.13, 121.91, 118.59, 117.93, 117.89, 75.62, 57.99, 55.97, 33.89, 33.50, 31.32, 30.81, 18.50. **Т_{плвл}**: 171 °C (с разл.). **MALDI TOF** (m/z): $[\text{M}]^+$ 1003.7, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1025.7, $[\text{M}+\text{pNA}]^+$ 1139.7. **ИК** (cm^{-1}): 3423; 2960; 2926; 2868; 1648; 1581; 1485; 1459; 1362; 1300; 1263; 1106; 1029; 872; 772.

5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил–25,27-ди-[2-(2-(1H-имидазолилимино)этокси)-26,28-дигидроксикаликс[4]арен (соединение XI)

К раствору 0.5 г (0.63 ммоль) каликс[4]арена **55** в 20 мл этанола, добавляли 0.148 г. 2-формил-имидазола (1.58 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при нагревании до 50 °C в течение 7 дней. Растворитель был удален при пониженном давлении, к остатку добавлен диэтиловый эфир. Образовавшийся при этом осадок светло-желтого цвета был отфильтрован и промыт диэтиловым эфиром. Масса полученного продукта равна 0.35 г (50 %).

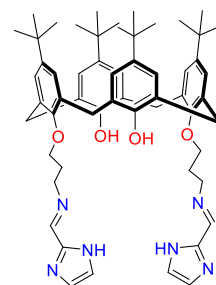
Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 500 МГц, δ , м.д.): 8.48 (2H, с, HC=N), 7.19 (2H, с, H_{Ar}), 7.07-7.09 (10H, м, H_{Ar}), 4.27 (4H, д, CH_2 эндо), 4.18 (8H, м, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.36 (4H, д, CH_2 экзо), 1.16 (18H, с, CH_3 tBu), 1.10 (18H, с, CH_3 tBu). **Т_{плвл}**: 203 °C (с разл.). **MALDI TOF** (m/z): $[\text{M}]^+$ 891.9. **ИК** (cm^{-1}): 3423; 3047; 2960; 2926; 2868; 1639; 1581; 1485; 1459; 1362; 1300; 1200; 1124; 1106; 1029; 872; 772.



**5,11,17,23-Тетра-трет-бутил-25,27-ди-[3-(2-(1H-имидазолилимино)пропокси]-
26,28-дигидроксикаликс[4]арен (соединение XII)**

К раствору 0.5 г (0.66 ммоль) каликс[4]арена **56** в 20 мл этанола, добавляли 0.16 г. 2-формил-имидазола (1.65 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при нагревании до 50 °С в течение 7 дней. Растворитель был удален при пониженном давлении, к остатку добавлен диэтиловый эфир. Образовавшийся при этом осадок светло-желтого цвета был отфильтрован и промыт диэтиловым эфиром. Масса полученного продукта составила 0.32 г (52 %).

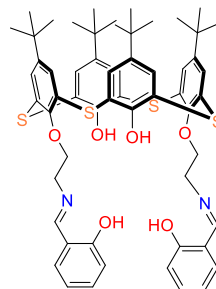
Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, 100 МГц, δ, м.д.): 9.65 (2H, с, HC=N), 7.15 (2H, с, H_{Ar}), 7.14 (10H, м, H_{Ar}), 4.14 (4H, д, CH₂ эндо), 4.09-4.03 (8H, м, O-CH₂, N-CH₂), 3.45 (4H, д, CH₂ экзо), 2.38 (4H, м, CH₂), 1.16 (18H, с, CH₃ tBu), 1.10 (18H, с, CH₃ tBu). **T_{плавл}**: 199 °С (с разл.). **MALDI TOF** (m/z): 931.8 ([M+Na]⁺). **ИК** (см⁻¹): 3423; 3047; 2961; 2925; 2869; 1648; 1580; 1486; 1361; 1300; 1201; 1124; 1108; 875; 772.



**5,11,17,23-Тетра-трет-бутил-25,27-ди-[2-(2-
гидроксипропилиденамино)этокси]--26,28-дигидрокситиакаликс[4]арен
(соединение XIII) [143]**

К суспензии 0.86 г (1.1 ммоль) тиакаликс[4]арена **57** в 20 мл этанола добавляли 0.25 мл салицилового альдегида (2.3 ммоль). Реакционную смесь перемешивали на нагревании до 50 °С в течение 8 часов. Далее растворитель был удален при пониженном давлении, к остатку добавлен диэтиловый эфир. Образовавшийся осадок светло-желтого цвета был отфильтрован и промыт диэтиловым эфиром. Масса полученного продукта равна 0.85 г (79 %).

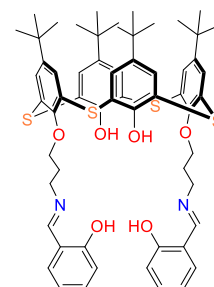
Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, 400 МГц, δ, м.д.): 8.67 (2H, с, HC=N), 7.72 (4H, с, H_{Ar}), 7.44 (2H, д, H_{Ar}), 7.28 (2H, т, H_{Ar}), 6.97 (4H, с, H_{Ar}), 6.86 (2H, т, H_{Ar}), 6.81 (2H, д, H_{Ar}), 4.80 (4H, с, NCH₂), 4.12 (4H, с, OCH₂), 1.30 (18H, с, CH₃ tBu), 0.74 (18H, с, CH₃ tBu). **T_{плавл}**: 205 °С (с разл.). **MALDI TOF** (m/z): 1015.8 ([M]⁺). **ИК** (см⁻¹): 3592; 3056; 2961; 2870; 1634; 1582; 1450; 1364; 1280; 1245; 1029; 1053; 874; 752.



**5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил-25,27-ди-[3-(2-
гидроксibenзилиденамино)пропокси]-26,28-дигидрокситиакаликс[4]арен
(соединение XIV) [143]**

К раствору тиакаликс[4]арена **57** (0.4 г, 0.48 ммоль) в 20 мл этанола был добавлен салициловый альдегид (0.11 мл, 1.1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 8 часов, сформированный бледно-желтый осадок был отфильтрован и промыт этанолом. Масса полученного продукта составила 0.37 г. (74%).

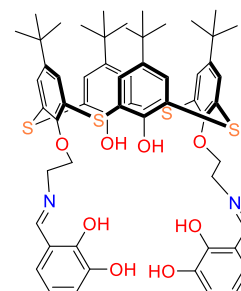
Спектр ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 600 МГц, δ , м.д.): 8.59 (2H, с, HC=N), 7.73 (4H, с, H_{Ar}), 7.22-7.30 (4H, м, H_{Ar}), 7.09 (4H, с, H_{Ar}), 6.78-6.83 (4H, м, H_{Ar}), 4.55 (4H, с, N-CH₂), 3.90 (4H, с, OCH₂), 2.22-2.27 (4H, м, C-CH₂-C), 1.30 (18H, с, CH₃ *t*Bu), 0.81 (18H, с, CH₃ *t*Bu). **T_{плавл.}**: 189 °C (с разл.). **ИК** (см⁻¹): 3545; 3421; 2958; 2870; 1635; 1582; 1470; 1364; 1280; 1245; 1053; 1032; 874; 749.



**5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил-25,27-ди-[2-(2,3-
дигидроксibenзилиденамино)этокси]-26,28-дигидрокситиакаликс[4]арен
(соединение XV)**

К раствору тиакаликс[4]арена **57** (0.33 г, 0.4 ммоль) растворили в 20 мл этанола, был добавлен 2,3-дигидроксibenзальдегид (0,124 г, 0.9 ммоль). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 8 часов. Затем для выделения продукта реакционную смесь сконцентрировали в 2 раза, продукт в виде осадка желтого цвета был отфильтрован и промыт этанолом. Выход составил 0,32 г. (75%).

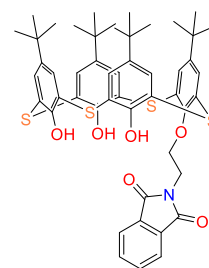
Спектр ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 500 МГц δ , м.д.): 8.62 (1H, с, HC=N), 7.96 (2H, с, OH), 7.73 (2H, с, H_{Ar}), 6.97 (2H, с, H_{Ar}), 6.88-6.89 (2H, м, H_{Ar}), 6.80-6.81 (2H, м, H_{Ar}), 6.62-6.65 (2H, м, H_{Ar}), 4.81 (2H, т, J = 6.4 Гц, NCH₂), 4.12 (2H, т, J = 6.4 Гц, OCH₂), 1.30 (18H, с, CH₃ *t*Bu), 0.75 (18H, с, CH₃ *t*Bu). **Спектр ^{13}C ЯМР** (ДМСО- d_6 , 100 МГц, δ , м.д.): 167.4, 162.3, 155.3, 155.1, 151.2, 147.8, 145.8, 142.6, 134.8, 132.3, 128.4, 121.9, 121.4, 118.2, 117.5, 73.6, 57.7, 35.7, 33.9, 31.1, 30.3. **T_{плавл.}**: 202 °C (с разл.). **ИК** (см⁻¹): 3550; 3420; 2871; 1638; 1581; 1469; 1364; 1280; 1246; 1050; 1031; 872; 756.



5,11,17,23-Тетра-трет-бутил-25-(2-N-фталимидоэтоксид)-26,27,28-тригидрокситиакаликс[4]арен (соединение 63) [143]

Раствор соединения **51** (0.4 г, 0.34 ммоль) и азид натрия (0.24 г, 3.7 ммоль) в 30 мл ДМФА, нагревали в инертной атмосфере до 120 °С в течение 4 часов. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Растворитель был удален при пониженном давлении, к сухому осадку добавлены CH_2Cl_2 (50 мл) и воды (50 мл). Органическая фаза была промыта водой (3x50 мл.) и высушена над безводным MgSO_4 . Органическую фазу отделяли, растворитель удаляли. После добавления метанола к остатку происходило выпадение осадка, его отфильтровывали. Масса полученного продукта 0.22 г, выход составил 65%.

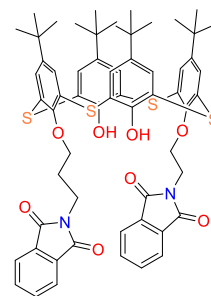
Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м.д.): 9.31 (1H, с, ОН), 8.82 (2H, с, ОН), 7.95 (2H, д, $J = 5.1$ Гц, H_{Ar}), 7.66 (2H, д, $J = 5.1$ Гц, H_{Ar}), 7.52-4.57 (8H, м, H_{Ar}), 4.59 (2H, т, $J = 4.9$ Гц, OCH_2), 4.43 (4H, т, $J = 4.9$ Гц, NCH_2), 1.20 (18H, с, CH_3 tBu), 1.19 (9H, с, CH_3 tBu), 1.12 (9H, с, CH_3 tBu). $T_{\text{плвл}}$: 218 °С (с разл.).



5,11,17,23-Тетра-трет-бутил-25-(N-фталимидоэтоксид)-27-(3-N-фталимидопропоксид)-26,28-дигидрокситиакаликс[4]арен (соединение XVI) [143]

К раствору соединения **63** (0.3 г, 0.44 ммоль), трифенилфосфина (1.86 г, 2.5 ммоль) и N-(2-гидроксипропил)фталимида (0.18 г, 1.1 ммоль) в 30 мл толуола, в атмосфере аргона, по каплям, не допуская разогрева реакционной смеси, добавляли диэтилазодикарбоксилат (0.14 мл, 2.5 ммоль). Реакцию проводили при комнатной температуре, контролируя степень завершения при помощи ТСХ. Оптимальное время реакции составило 20 часов. Растворитель был удален при пониженном давлении и продукт в виде белого осадка образовался после добавления холодного метанола (100 мл). Масса продукта составила 0.28 г, что соответствует выходу в 78%.

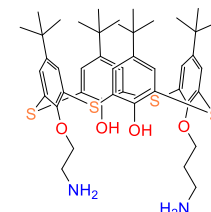
Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м.д.): 7.82 (2H, м, H_{Ar}), 7.73 (2H, м, H_{Ar}), 7.64 (2H, м, H_{Ar}), 7.60 (2H, с, OH), 7.57-7.51 (6H, м, H_{Ar}), 7.18 (2H, с, H_{Ar}), 6.56 (2H, с, H_{Ar}), 5.06 (2H, т, $J = 6.4$ Гц, OCH_2), 4.53 (2H, т, $J = 6.4$ Гц, OCH_2), 4.34 (2H, т, $J = 6.4$ Гц, NCH_2), 4.11 (2H, т, $J = 6.4$ Гц, NCH_2), 2.59 (2H, м, CCH_2C), 1.30 (18H, с, CH_3 tBu), 0.95 (9H, с, CH_3 tBu), 0.56 (9H, с, CH_3 tBu). **Т_{плавл}**: 209 °С (с разл.). **MALDI TOF** (m/z): $[\text{M}]^+$ 1081.0, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1103.8 $[\text{M}+\text{K}]^+$ 1121.9.



5,11,17,23-Тетра-трет-бутил–25-(2-амино)этоксипропокси-27-(3-амино)пропокси-26,28-дигидрокситиакаликс[4]арен (соединение XVII) [143]

К раствору соединения XVI (0.25 г, 0.23 ммоль) в 20 мл этанола, добавляли $\text{NH}_2\text{-NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.11 мл, 2.3 ммоль). Полученную реакционную смесь кипятили в течение 14 часов. Затем растворитель удаляли, остаток обрабатывали смесью $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ раствора водного аммиака (1/1, 50 мл). Органическую фазу отделяли, промывали водой (30 мл) до нейтрального pH, и сушили над безводным MgSO_4 . После удаления растворителя был получен продукт в виде светло-бежевого осадка массой 0.11 г. Выход составил 59%.

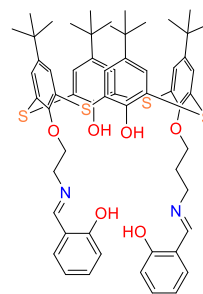
Спектр ^1H ЯМР (DMSO-d_6 , 600 МГц, δ , м.д.): 7.68 (2H, с, H_{Ar}), 7.65 (2H, с, H_{Ar}), 7.33 (2H, с, H_{Ar}), 6.73 (2H, с, H_{Ar}), 5.32 (2H, м, OCH_2), 4.82 (2H, м, OCH_2), 4.42 (2H, м, NCH_2), 3.20 (2H, м, CCH_2C), 1.28 (18H, с, tBu), 0.97 (9H, с, CH_3 tBu), 0.60 (9H, с, CH_3 tBu). **Т_{плавл}**: 186 °С (с разл.). **MALDI TOF** (m/z): $[\text{M}]^+$ 821.6.



5,11,17,23-Тетра-трет-бутил–25-(2-(2-гидроксипропилиденамино)этоксипропокси-27-(3-(2-гидроксипропилиденамино)пропокси-26,28-дигидрокситиакаликс[4]арен (соединение XVIII) [143]

К раствору соединения XVII (0.3 г, 0.37 ммоль) в 25 мл этанола, добавили 0.84 мл (0.82 ммоль) салицилового альдегида. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 часов. Сформировавшийся осадок был отфильтрован и промыт этанолом (30 мл). Масса продукта в виде желтого осадка составила 0.27 г, а выход 73%.

Спектр ^1H ЯМР (DMCO-d_6 , 500 МГц, δ , м.д.): 8.68 (1H, с, HC=N), 8.54 (1H, с, HC=N), 7.75 (2H, с, H_{Ar}), 7.73 (2H, с, H_{Ar}), 7.44 (2H, д, $J = 8.9$ Гц, H_{Ar}), 7.31 (2H, с, H_{Ar}), 7.28 (6H, м, H_{Ar}), 6.84 (8H, м, H_{Ar}), 6.75 (2H, с, H_{Ar}), 4.93 (2H, т, $J = 8.0$ Гц, NCH_2), 4.44 (2H, т, $J = 8.0$ Гц, NCH_2), 4.11 (2H, т, $J = 8.0$ Гц, OCH_2), 3.86 (2H, т, $J = 8.0$ Гц, OCH_2), 2.27 (2H, м, CCH_2C), 1.30 (18H, с, $\text{CH}_3\text{ tBu}$), 0.93 (9H, с, $\text{CH}_3\text{ tBu}$), 0.62 (9H, с, $\text{CH}_3\text{ tBu}$). **$T_{\text{плвл}}$** : 213 °C (с разл.). **MALDI TOF** (m/z): $[\text{M}]^+$ 1029.4. **ИК** (cm^{-1}): 3593; 3054; 2960; 2869; 1717; 1633; 1581; 1451; 1390; 1363; 1280; 1246; 1093; 1074; 978; 874; 757.



3.2. Выращивание монокристаллов синтезированных соединений.

Соединение III.

Монокристаллы соединения **III**, пригодные для PCA, были получены в результате медленного испарения его раствора в ДМСО (5 мг в 1 мл) при комнатной температуре.

Экспериментальные кристаллографические данные:

Брутто формула	$\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{O}_{11}\text{S}_3$
Молекулярная формула	$\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{O}_8, 3(\text{C}_2\text{H}_6\text{OS})$
Молекулярная масса	927.11
Температура, К	100(2)
Длина волны излучения, Å	$\lambda = 0.79313$ (синхротрон)
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
Параметры ячейки	$a=16.713(3)$ Å $b=17.962(4)$ Å $c=16.109(3)$ Å $\beta=108.93(3)^\circ$
Объем, Å ³	4574.4(18)
Z	4
R-фактор	$R_1 = 0.0462, wR_2 = 0.1098$
GOF	1.027

Соединение 61.

Медленное испарение раствора соединения **61** (10 мг) в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (1:1, 4 мл) при комнатной температуре в течение трех дней привело к образованию бесцветных монокристаллов, пригодных для PCA.

Экспериментальные кристаллографические данные:

Брутто формула	C ₆₇ H ₈₈ Cl ₂ N ₂ O ₁₀
Молекулярная формула	C ₆₀ H ₇₂ N ₄ O ₄ , CH ₂ Cl ₂ , 2(C ₂ H ₆ O)
Молекулярная масса	913.21
Температура	100(2)
Длина волны излучения	$\lambda = 0.71073$
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P2₁/n</i>
Параметры ячейки	a =14.1510(9) Å b = 23.3751(14) Å c = 16.4505(10)Å $\beta = 90.805(2)^\circ$
Объем	5441.0(6)
Z	4
R-фактор	R ₁ = 0.0536, wR ₂ = 0.1452
GOF	1.057

Соединения XIII, XVIII.

Медленное испарение раствора соединений **XIII** и **XVIII** (10 мг) в смеси ДМФА/EtOH (1:1, 4 мл) при комнатной температуре в течение дня привело к образованию светло-желтых монокристаллов, пригодных для РСА.

Экспериментальные кристаллографические данные:

	соединение XIII	соединение XVIII
Брутто формула	C ₅₈ H ₆₆ N ₂ O ₆ S ₄	C ₅₉ H ₆₈ N ₂ O ₆ S ₄
Молекулярная формула	C ₅₈ H ₆₆ N ₂ O ₆ S ₄	C ₅₉ H ₆₈ N ₂ O ₆ S ₄
Молекулярная масса	1012.34	1029.39
Температура, К	100(2)	100(2)
Длина волны излучения, Å	$\lambda = 0.71073$	$\lambda = 1.54184$
Сингония	Триклинная	Ромбическая
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>Pca2₁</i>
Параметры ячейки	a =12.2827(8)Å b = 13.3684(9)Å c =16.9340(10)Å $\alpha = 99.331(4)^\circ$ $\beta = 90.112(4)^\circ$ $\gamma = 94.896(4)^\circ$	a =13.5351(2) Å b =21.3562(3) Å c =19.5554(3) Å
Объем, Å ³	2733.4(3)	5652.65 (14)
Z	2	4
R-фактор	R ₁ = 0.0769, wR ₂ = 0.1620	R ₁ =0.0411, wR ₂ = 0.1110
GOF	1.038	1.044

Соединения IX, XV.

Медленное испарение раствора соединений IX, XV (10 мг) в CH₂Cl₂/EtOH (1:1, 4 мл) при комнатной температуре в течение трёх дней привело к образованию ярко-желтых монокристаллов, пригодных для РСА.

Экспериментальные кристаллографические данные:

	соединение IX	соединение XV
Брутто формула	C ₆₇ H ₈₈ Cl ₂ N ₂ O ₁₀	C ₆₀ H ₇₄ N ₂ O ₉ S ₄
Молекулярная формула	C ₆₂ H ₇₄ N ₂ O ₈ , CH ₂ Cl ₂ , 2(C ₂ H ₆ O)	C ₅₈ H ₆₆ N ₂ O ₈ S ₄ , C ₂ H ₆ O
Молекулярная масса	1152.29	1111.45
Температура, К	100(2)	100(2)
Длина волны излучения, Å	$\lambda = 0.71073$	$\lambda = 0.71073$
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1
Параметры ячейки	$a = 22.939(5) \text{ Å}$ $b = 15.200(4) \text{ Å}$ $c = 18.614(4) \text{ Å}$ $\beta = 106.333(9)^\circ$	$a = 10.3542(11) \text{ Å}$ $b = 16.278(2) \text{ Å}$ $c = 19.623(2) \text{ Å}$ $\alpha = 67.987(2)^\circ$ $\beta = 84.695(6)^\circ$ $\gamma = 72.000(3)^\circ$
Объем, Å ³	6228(2)	2915.2(6)
Z	4 (ч.п. -1)	2
R-фактор	$R_1 = 0.0832$, $wR_2 = 0.2128$	$R_1 = 0.0822$, $wR_2 = 0.1655$
GOF	1.024	0.938

3.3. Синтез и кристаллическая структура *d*- и *f*-комплексов на основе (тия)каликс[4]аренов

Общая методика синтеза Mn-кластеров на основе C[4]A.

0.05 г каликс[4]арена 2 (0.12 ммоль), 0.09 г MnCl₂·4H₂O (0.45 ммоль) и 2.25 ммоль хелатного солиганда были растворены в 20 мл смеси ДМФА/метанол с объемным соотношением 1:1. Затем было добавлено 0.14 мл Et₃N (0.95 ммоль), после чего реакционную смесь перемешивали в течение часа при комнатной температуре и фильтровали. Кристаллы были получены в результате как медленного испарения фильтрата (для [Mn₁₈2₆] (выход составил 0.009 г., 10%), [2₂Mn₅(PyCH₂OH)₂] (с выходом 0.035 г., 35%), так и в результате высаживания из фильтрата при помощи паровой диффузии Et₂O (для [2₂Mn₈(PyCH₂OH)₄] (с выходом 0.04 г., 24%).

Экспериментальные кристаллографические данные.

	$[2_2\text{Mn}_5(\text{PyCH}_2\text{OH})_2]$ (рис. 61, стр 88)	$[2_2\text{Mn}_8(\text{PyCH}_2\text{OH})_4]$ (рис.62, стр 89)
Брутто формула	$\text{C}_{171}\text{H}_{190}\text{N}_{14}\text{O}_{36}\text{Mn}_{10}$	$\text{C}_{138}\text{H}_{153}\text{N}_{10}\text{O}_{26}\text{Cl}_2\text{Mn}_8$
Молекулярная формула	$(\text{C}_{90}\text{H}_{100}\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Mn}_5), (\text{C}_{81}\text{H}_{90}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Mn}_5)$	$\text{C}_{106}\text{H}_{118}\text{N}_{10}\text{O}_{20}\text{Cl}_2\text{Mn}_8^+, \text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_4^-, 2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$
Молекулярная масса	3566.84	2878.20
Температура, К	100(2)	100(2)
Длина волны излучения, Å	$\lambda = 0.9626$	$\lambda = 0.7288$
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P 2/n$	$P-1$
Параметры ячейки	$a=26.294(5) \text{ Å}$ $b=10.951(2) \text{ Å}$ $c=31.609(6) \text{ Å}$ $\beta = 109.21(3)^\circ$	$a= 11.8211 \text{ Å}$ $b = 17.5091 \text{ Å}$ $c= 20.0612 \text{ Å}$ $\alpha = 110.825^\circ$ $\beta = 101.857^\circ$ $\gamma = 92.107^\circ$
Объем, Å ³	8595(3)	3770.67
Z	2 (ч.п. 2)	1 (ч.п. -1)
R-фактор	$R_1 = 0.1044, wR_2 = 0.2315$	$R_1 = 0.0459, wR_2 = 0.1461$
GOF	1.242	0.9032

	$[\text{Mn}_{18}\mathbf{2}_6]$ (рис. 64, стр. 91)
Брутто формула	$\text{C}_{217}\text{H}_{192}\text{Mn}_{18}\text{N}_9\text{O}_{19}$
Молекулярная формула	$\text{C}_{186}\text{H}_{162}\text{Mn}_{18}\text{N}_6\text{O}_{14}^+, \text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_4^-, \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
Молекулярная масса	4218.85
Температура, К	100(2)
Длина волны излучения, Å	$\lambda = 0.9626$
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	$P-1$
Параметры ячейки	$a=17.684(4) \text{ Å}$ $b=18.229(4) \text{ Å}$ $c=18.436(4) \text{ Å}$ $\alpha = 114.46(3)^\circ \beta = 90.26(3)^\circ$ $\gamma = 96.12(3)^\circ$
Объем, Å ³	5371(2)
Z	1(ч.п. -1)
R-фактор	$R_1 = 0.0788, wR_2 = 0.1565$
GOF	1.057

Методика синтеза Мп-кластеров на основе каликс[4]аренов **1**, **1'**

0.05 г каликс[4]арена **1** (0.08 ммоль), 0.056 г тиакаликс[4]арена **1'** (0.08 ммоль), 0.06 г $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.3 ммоль) растворяли в 20 мл смеси ДМФА/метанол с объемным соотношением 1:1. Затем было добавлено 0.2 мл Et_3N (0.95 ммоль), после чего реакционную смесь перемешивали в течение 12 часов при комнатной температуре и фильтровали. Кристаллы $[\mathbf{1}_2\mathbf{1}'\text{Mn}_6]$ были получены в результате

высаживания из фильтрата маточного раствора при помощи паровой диффузии MeCN. Выход составил 51% (0.049 г.).

Экспериментальные кристаллографические данные:

	[1₂1'Mn₆] (рис. 66, стр. 93)
Брутто формула	C ₁₅₆ H ₂₁₁ Mn ₆ N ₉ O ₂₁ S ₄
Молекулярная формула	C ₁₄₇ H ₁₉₀ Mn ₆ N ₆ O ₂₁ S ₄ , 3(C ₃ H ₇ NO)
Молекулярная масса	3040.19
Температура, К	100(2)
Длина волны излучения, Å	λ = 0.7288 (синхротрон)
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	<i>Pnma</i>
Параметры ячейки	a = 29.3360(17) Å b = 40.303(2) Å c = 13.2234(8) Å
Объем, Å ³	15634.3(16)
Z	4 (ч.п. <i>m</i>)
R-фактор	R ₁ = 0.0663, wR ₂ = 0.0760
GOF	1.031

**Методика синтеза кластеров на основе адамантильного производного
каликс[4]арена 42**

0.025 г каликс[4]арена **42** (0.026 ммоль), 0.02 г MnCl₂*4H₂O (0.1 ммоль) (или 0.045 г. Dy(NO₃)₃*5H₂O (0.1 ммоль)) растворяли в 20 мл смеси ДМФА/метанол с объемным соотношением 1:1. Для получения комплексов с хелатными солигандами были добавлены 0.04 г 2,2'-бипиридина (0.5 ммоль), 0.02 г 1,10-фенантролина (0.01 ммоль) и 0.005 г 2-(гидроксиметил)пиридина (0.05 ммоль) соответственно. Затем добавляли 0.04 мл Et₃N (0.26 ммоль), после чего реакционную смесь перемешивали в течение часа при комнатной температуре и фильтровали. Кристаллы комплексов [42₂Mn₄], [42₂Mn₄(bipy)₂], [42₂Mn₄(phen)₂], [42₂Mn₅(PyCH₂OH)₂], [42₂Dy₆] были получены в результате медленного испарения фильтрата маточного раствора в течение дня с высокими выходами: для [42₂Mn₄] 0.022 г, 68%, для [42₂Mn₄(bipy)₂] 0.028 г., 77%, для [42₂Mn₄(phen)₂] 0.024 г., 73%, для [42₂Mn₅(PyCH₂OH)₂] 0.019 г., 58%, для [42₂Dy₆] 0.039 г., 84%.

Экспериментальные кристаллографические данные:

	[42₂Mn₄] (см. рис. 68, стр. 95).
Брутто формула	C ₁₄₆ H ₁₉₀ Mn ₄ N ₄ O ₁₈
Молекулярная формула	C ₁₄₀ H ₁₇₂ Mn ₄ N ₂ O ₁₄ , 2(C ₃ H ₇ NO), 2(H ₂ O)
Молекулярная масса	2508.77
Температура, К	100(2)
Длина волны излучения, Å	λ = 0.79313

Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
Параметры ячейки	$a = 14.071(3) \text{ \AA}$ $b = 23.504(5) \text{ \AA}$ $c = 21.891(4) \text{ \AA}$ $\beta = 96.28(3)^\circ$
Объем, $\text{\AA}^3$	7196(3)
Z	2 (ч.п. -1)
R-фактор	$R_1 = 0.1135$, $wR_2 = 0.2903$
GOF	1.028

	[42Mn₄(bipy)₂] (рис. 71, стр. 98)	[42Mn₄(phen)₂] (рис. 71, стр. 98)
Брутто формула	C ₁₆₈ H ₁₉₈ Mn ₄ N ₈ O ₁₄	C ₁₆₀ H ₁₆₈ Mn ₄ N ₄ O ₁₀
Молекулярная формула	C ₁₅₆ H ₁₇₀ Mn ₄ N ₄ O ₁₀ , 4(C ₃ H ₇ NO)	C ₁₆₀ H ₁₆₈ Mn ₄ N ₄ O ₁₀
Молекулярная масса	2773.09	2526.73
Температура, К	100(2)	100(2)
Длина волны излучения, $\text{\AA}$	$\lambda = 0.79313$	$\lambda = 0.79313$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Параметры ячейки	$a = 16.357(3) \text{ \AA}$ $b = 25.859(5) \text{ \AA}$ $c = 18.043(4) \text{ \AA}$ $\beta = 95.27(3)^\circ$	$a = 13.162(3) \text{ \AA}$ $b = 27.089(5) \text{ \AA}$ $c = 23.389(5) \text{ \AA}$ $\beta = 96.43(3)^\circ$
Объем, $\text{\AA}^3$	7600(3)	8287(3)
Z	2 (ч.п. -1)	2 (ч.п. -1)
R-фактор	$R_1 = 0.0635$, $wR_2 = 0.1651$	$R_1 = 0.1272$, $wR_2 = 0.3550$
GOF	1.040	1.233

	[42Mn₅(PyCH₂OH)₂] (рис.76, стр. 102)
Брутто формула	C ₁₇₀ H ₂₁₂ N ₈ O ₁₈ Mn ₅
Молекулярная формула	C ₁₇₀ H ₂₁₂ N ₈ O ₁₈ Mn ₅
Молекулярная масса	2930.29
Температура, К	100(2)
Длина волны излучения, $\text{\AA}$	$\lambda = 1.54184$
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
Параметры ячейки	$a = 24.9847(4) \text{ \AA}$ $b = 15.2964(18) \text{ \AA}$ $c = 25.6008(4) \text{ \AA}$ $\beta = 119.103^\circ$
Объем, $\text{\AA}^3$	8548.75(3)
Z	2 (ч.п. -1)
R-фактор	$R_1 = 0.1182$, $wR_2 = 0.3133$
GOF	1.321

	[42 ₂ Dy ₆] (см. рис. 78, стр. 104)
Брутто формула	C ₁₄₈ H ₂₀₈ N ₈ O ₃₀ Dy ₆
Молекулярная формула	C ₁₄₈ H ₂₀₈ N ₈ O ₃₀ Dy ₆
Молекулярная масса	3554.32
Температура, К	100(2)
Длина волны излучения, Å	λ = 0.7927
Сингония	Тетрагональная
Пространственная группа	I4/m
Параметры ячейки	a = 17.371(3) Å c = 31.561(6) Å
Объем, Å ³	9523.61
Z	2 (комплекс в ч.п. 4/m)
R-фактор	R ₁ = 0.0969, wR ₂ = 0.2799
GOF	2.095

Методика синтеза кластеров на основе нитротиакаликс[4]арена 4'

0.03 г тиакаликс[4]арена 4' (0.044 ммоль), 0.035 г MnCl₂*4H₂O (0,177 ммоль) (или 0.078 г. Dy(NO₃)₃*5H₂O (0.177 ммоль)) растворяли в 20 мл смеси ДМФА/метанол с объемным соотношением 1:1. Затем добавляли 0.05 мл Et₃N (0.44 ммоль), после чего реакционную смесь перемешивали в течение часа при комнатной температуре и фильтровали. Кристаллы комплекса [Mn^{II}₄-4'₂(расо)] были получены высаживанием из фильтрата маточного раствора паровой диффузией *i*-PrOH (выход составил 0.01 г., 10%), а [Mn^{II}₄-4'₂(cone)] (с выходом 0.019 г., 41%) диэтиловым эфиром, [Mn^{II}₂-4'-biru₂] (выход 0.011 г., 20 %) – при медленном испарении фильтрата маточного раствора.

Экспериментальные кристаллографические данные:

	[Mn ^{II} ₄ -4' ₂] (<i>расо</i>) (рис. 80, стр. 107)	[Mn ^{II} ₄ -4' ₂] (<i>cone</i>) (рис. 81, стр. 108)
Брутто формула	C ₇₅ H ₉₅ N ₁₇ O ₃₃ S ₈ Mn ₄	C ₆₄ H ₆₄ N ₁₂ O ₃₀ S ₈ Mn ₄
Молекулярная формула	C ₇₂ H ₈₈ N ₁₄ O ₃₂ S ₈ Mn ₄ , C ₃ H ₇ NO	C ₆₀ H ₅₂ N ₁₂ O ₂₈ S ₈ Mn ₄ , 2(C ₂ H ₆ O)
Молекулярная масса	2184.93	2107.68
Температура, К	100(2)	100(2)
Длина волны излучения, Å	λ = 1.54184	λ = 0.7454
Сингония	Ромбическая	Моноклинная
Пространственная группа	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Параметры ячейки	a = 30.9397(3) Å b = 16.7548(1) Å c = 18.9133(2) Å	a = 18.524(4) Å b = 12.704(3) Å c = 19.494(4) Å β = 103.59(3)°

Объем, Å ³	9804.44	4459.04
Z	4	2(ч.п. -1)
R-фактор	R ₁ = 0.0635, wR ₂ = 0.1860	R ₁ =0.053938, wR ₂ = 0.16729
GOF	1.029	1.01883

	[Mn ^{II} ₂ -4'-bipy ₂] (см. рис. 83, стр. 109)	
Брутто формула	C ₅₀ H ₃₈ Mn ₂ N ₁₀ O ₁₄ S ₄	
Молекулярная формула	C ₅₀ H ₃₈ Mn ₂ N ₁₀ O ₁₄ S ₄	
Молекулярная масса	1241.05	
Температура, К	100(2)	
Длина волны излучения, Å	λ = 0.71073	
Сингония	Моноклинная	
Пространственная группа	P2 ₁ /c	
Параметры ячейки	a= 11.6426(14) Å b = 10.3239(12) Å β = 94.661(3)° c= 21.4121(2) Å	
Объем, Å ³	2565.160	
Z	2(ч.п. -1)	
R-фактор	R ₁ = 0.0391, wR ₂ = 0.145471	
GOF	1.18688	

Методика синтеза гетерометаллического кластера на основе TC[4]A 1'

Раствор, содержащий Mn(NO₃)₂·4H₂O (0.11 г, 0.44 ммоль) и Tb(NO₃)₃·6H₂O (0.056 г, 0.13 ммоль) в 10 мл метаноле добавляли к раствору тиакаликс[4]арена 1' (0.1 г, 0.14 ммоль) в 10 мл ДМФА. Полученную смесь перемешивали в течение часа, затем добавляли триэтиламин (0.16 мл, 1.15 ммоль). Реакционную смесь фиолетового цвета перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч., после чего фильтровали. Кристаллы комплекса, пригодные для РСА, образовались за счет медленного испарения фильтрата маточного раствора. Выход комплекса составил 52%. Формула: C₉₅H₁₂₂N₅O₁₇S₈Mn₂Tb₂. **Элементный анализ.** Вычислено: С: 50.02; Н: 5,70; N: 3.07; S: 11.24; Обнаружено: С: 50.68; Н: 5,30; N: 2.85; S: 11.49. **ИК**, см⁻¹: 2960, 2906, 2967, 2488, 157, 1644, 1629, 1587, 1454, 1387, 1361, 1317, 1307, 1254, 1195, 1091, 1064, 1025, 904, 882, 837, 792, 763, 754, 738.

Экспериментальные кристаллографические данные:

	[1'-Mn ₂ Tb ₂] (см. рис. 85, стр. 111)	
Брутто формула	C ₉₅ H ₁₂₂ N ₅ O ₁₇ S ₈ Mn ₂ Tb ₂	
Молекулярная формула	C ₈₆ H ₁₀₁ N ₂ O ₁₄ S ₈ Mn ₂ Tb ₂ , 3(C ₃ H ₇ NO)	
Молекулярная масса	2290.17	
Температура, К	150(1) К	
Длина волны излучения, Å	λ=0.71073 Å	
Сингония	Триклинная	

Пространственная группа	<i>P</i> -1
Параметры ячейки	a=16.5022(4) Å b=16.7955(4) Å c=22.3376(7) Å $\alpha=68.770(3)^\circ$ $\beta=84.174(2)^\circ$ $\gamma=84.333(2)^\circ$
Объем, Å ³	5728.3(3)
Z	2
R-фактор	R ₁ =0.1308, wR ₂ =0.3253
GOF	1.133

Общие методики синтеза супрамолекулярных клеток на основе тетрасульфонового каликс[4]арена **32**

Метод 1: В реактор для сольвотермального синтеза помещали 30 мг сульфонилкаликс[4]арена **32** (0.035 ммоль), 2.2 эквивалента (0.078 ммоль) карбоксильного производного (янтарной кислоты **suc**, соединения **48,49, VII**) (в случае макроциклических линкеров **48, 49**, и **VII** использовали 1,1 эквивалентное соотношение) и 5 эквивалентов M(NO₃)₂·6H₂O (M=Ni,Co,Zn) (0.18 ммоль), растворяли в смеси ДМФА/метанол 2:1 (12 мл). нагревали в условиях микроволнового излучения (W=100 Вт) в течение 2.5 часов. Затем раствор отфильтровывали. Кристаллы были получены испарением маточного раствора, а также диффузией паров Et₂O, MeCN и i-PrOH.

Метод 2: В пробирку диаметром 1 см помещали раствор, содержащий 30 мг сульфонилкаликсарена **32** (0.035 ммоль), 2.2-кратный избыток поликарбоксильного лиганда (0.078 ммоль) и 0.18 ммоль M(NO₃)₂·6H₂O (M=Ni, Co, Zn) в 5 мл ДМФА, при помощи шприца аккуратно добавили 5 мл буферного раствора (ДМФА/i-PrOH 1:1), а затем 3 мл метанола, содержащего 0.05 мл Et₃N (0.35 ммоль). Кристаллы комплексных соединений были получены в результате смешения слоёв путём медленной диффузии в течение 10-15 дней.

Экспериментальные кристаллографические данные:

	[32 -Co ₈ suc ₄]-a (рис.89, стр. 116)	[32 -Co ₈ suc ₄]-б (рис.89, стр. 116)	[32 -Zn ₆ suc ₂] (рис. 94, стр. 119)
Брутто формула	C ₁₀₂ H ₁₁₈ N ₂ O ₄₄ S ₈ Co ₈	C ₉₉ H ₁₁₁ NO ₄₃ S ₈ Co ₈	C ₁₃₀ H ₁₉₆ N ₁₄ O ₄₈ S ₈ Zn ₆
Молекулярная формула	C ₉₆ H ₁₀₄ Co ₈ O ₄₂ S ₈ , 2(C ₃ H ₇ NO)	C ₉₆ H ₁₀₄ Co ₈ O ₄₂ S ₈ , (C ₃ H ₇ NO)	C ₁₀₀ H ₁₂₄ N ₄ O ₃₈ S ₈ Zn ₆ , 10(C ₃ H ₇ NO)
Способ получения	Метод 1 (испарение)	Метод 1 (испарение)	Метод 1 (испарение)
Молекулярная масса	2803.90	2803.90	3369.68

Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны излучения, Å	$\lambda = 0.7927$	$\lambda = 0.71073$	$\lambda = 0.7931$
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>Pbcn</i>
Параметры ячейки	a = 12.638(3) Å b = 13.524(3) Å c =21.208(4) Å α =84.09(3)° β =84.24(3)° γ =64.85(3)°	a = 24.008(14) Å b = 28.002(15) Å c = 23.037(12) Å β =109.32(3)°	a = 31.887(6)Å b = 23.261(5)Å
Объем, Å ³	3257.3(14)	14615(14)	17220(6)
Z	1(ч.п. -1)	4(ч.п. -1)	2
R-фактор	R ₁ =0.1101, wR ₂ = 0.2865	R ₁ =0.1123, wR ₂ = 0.3266	R ₁ = 0.0713, wR ₂ = 0.1871
GOF	1.022	0.916	1.025

Выход для [32₂-Co₈(suc)₄] составил 0.034 г. (49%), и для [32₂-Zn₆(suc)₂] 0.021 г. (36%).

Экспериментальные кристаллографические данные:

	[32 ₂ -Ni ₈ (suc) ₄][Ni ^{II} (OH) ₂] _∞ (см. рис.91, стр. 117)	[32 ₂ -Co ₈ (suc) ₄][Co ^{II} (OH) ₂] _∞ (см. рис.91, стр. 117)
Брутто формула	C ₁₀₈ H ₁₃₂ N ₄ O ₅₀ S ₈ Ni ₉	[C ₁₀₈ H ₁₃₂ N ₄ O ₅₀ S ₈ Co ₉
Молекулярная формула	C ₉₆ H ₁₀₄ O ₄₂ S ₈ Ni ₈ , Ni(OH) ₂ (C ₃ H ₇ NO) ₄	C ₉₆ H ₁₀₄ O ₄₂ S ₈ Co ₈ , Co(OH) ₂ (C ₃ H ₇ NO) ₄
Способ получения	Метод 1 (испарение)	Метод 2
Молекулярная масса	3077.09	3041.15
Температура, К	100(2)	100(2)
Длина волны излучения, Å	$\lambda = 0.7937$	$\lambda = 1.54184$
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная
Пространственная группа	<i>P</i> 4 ₂ 2 ₁ 2	<i>P</i> 4 ₂ 2 ₁ 2
Параметры ячейки	a = 22.981(3)Å c = 13.534(3)Å	a = 22.994389Å c = 13.59342 Å
Объем, Å ³	7148(2)	7187.41
Z	2 (в ч.п 2.22)	2 (в ч.п 2.22)
R-фактор	R ₁ = 0.0645, wR ₂ = 0.1705	R ₁ = 0.0484, wR ₂ = 0.1408
GOF	1.048	1.059

Комплексы изоструктурные. Выход для [32₂-Ni₈(suc)₄][Ni(OH)₂]_∞ составил 0.017 г. (48%), для [32₂-Co₈(suc)₄][Co(OH)₂]_∞ 0.027 г. (71%).

Экспериментальные кристаллографические данные:

	[48 ₂ 32 ₂ -Ni ₆] (рис. 96, стр. 121)	[48 ₂ 32 ₂ -Co ₆] (рис. 96, стр. 121)
Брутто формула	C ₁₉₄ H ₂₄₆ N ₆ Ni ₆ O ₅₀ S ₈	C ₂₁₂ H ₂₉₄ Co ₆ N ₁₂ O ₅₆ S ₈
Молекулярная формула	C ₁₈₂ H ₂₁₈ N ₂ Ni ₆ O ₄₆ S ₈ , 4(C ₃ H ₇ NO)	C ₁₈₂ H ₂₂₄ Co ₆ N ₂ O ₄₆ S ₈ , 10(C ₃ H ₇ NO)
Способ получения	Метод 1 (испарение)	Метод 1 (испарение)
Молекулярная масса	4070.69	4516. 63

Температура, К	100(2)	100(2)
Длина волны излучения, Å	$\lambda = 0.7931$	$\lambda = 0.7931$
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Параметры ячейки	$a = 12.807(3) \text{ Å}$ $b = 21.556(4) \text{ Å}$ $c = 24.370(5) \text{ Å}$ $\alpha = 104.15(3)^\circ$ $\beta = 91.44(3)^\circ$ $\gamma = 104.95(3)^\circ$	$a = 12.8987(5) \text{ Å}$ $b = 21.7263(7) \text{ Å}$ $c = 24.4931(9) \text{ Å}$ $\alpha = 103.796(2)^\circ$ $\beta = 91.187(2)^\circ$ $\gamma = 104.747(2)^\circ$
Объем, Å ³	6275(2)	6422.1(4)
Z	1(ч.п. -1)	1(ч.п. -1)
R-фактор	$R_1 = 0.0880$, $wR_2 = 0.2446$	$R_1 = 0.1058$, $wR_2 = 0.3418$
GOF	0.985	1.576

Изоструктурные комплексы. Выход соединения [**48**₂**32**₂-Ni₆] составил 0.038 г. (75%), [**48**₂**32**₂-Co₆] 0.043 г. (84%).

Экспериментальные кристаллографические данные:

	[VII₂32₂-Co₆] (см. рис. 98, стр. 122)
Брутто формула	C ₁₇₆ H ₁₇₆ Co ₆ N ₈ O ₄₆ S ₈
Молекулярная формула	C ₁₇₆ H ₁₇₆ Co ₆ N ₈ O ₄₆ S ₈
Способ получения	Метод 1
Молекулярная масса	3749.48
Температура, К	100(2)
Длина волны излучения, Å	$\lambda = 1.54184$
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Параметры ячейки	$a = 11.8732(14) \text{ Å}$ $b = 33.318(5) \text{ Å}$ $c = 24.161(3) \text{ Å}$ $\beta = 97.964(12)^\circ$
Объем, Å ³	9466(2)
Z	2(в ч.п. -1)
R-фактор	$R_1 = 0.1103$, $wR_2 = 0.3284$
GOF	0.871

Выход [VII₂32₂-Co₆] составил 0.015 г., 23%.

Экспериментальные кристаллографические данные:

	[49-32-Ni₃] (рис. 100, стр. 124)	[49-32-Co₃] (рис. 100, стр. 124)	[49-32-Zn₃] (рис. 100, стр. 124)
Брутто формула	C ₁₁₆ H ₁₆₈ N ₈ Ni ₃ O ₂₉ S ₄	C ₁₁₆ H ₁₆₉ Co ₃ N ₈ O ₂₉ S ₄	C ₁₀₂ H ₁₂₀ N ₆ O ₂₇ S ₄ Zn ₃
Молекулярная формула	C ₉₈ H ₁₂₅ Co ₃ N ₂ O ₂₃ S ₄ , 6.5(C ₃ H ₇ NO)	C ₉₈ H ₁₂₆ N ₂ Ni ₃ O ₂₃ S ₄ , 6.5(C ₃ H ₇ NO)	C ₉₈ H ₁₂₆ N ₂ O ₂₃ S ₄ Zn ₃ , 6.5(C ₃ H ₇ NO), 0.5(H ₂ O)
Способ получения	Метод 1 (испарение)	Метод 1 (испарение)	Метод 1 (испарение)
Молекулярная масса	2479.49	2479.14	2508.48

Температура, К	100	100	100
Длина волны излучения, Å	$\lambda = 0.79313$	$\lambda = 0.79313$	$\lambda = 0.79313$
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Параметры ячейки	$a = 13.1486(3) \text{ Å}$ $b = 22.2435(5) \text{ Å}$ $c = 22.6199(3) \text{ Å}$ $\alpha = 76.6746(14)^\circ$ $\beta = 79.6798(13)^\circ$ $\gamma = 77.9782(17)^\circ$	$a = 13.0582(2) \text{ Å}$ $b = 22.3247(3) \text{ Å}$ $c = 22.6890(3) \text{ Å}$ $\alpha = 76.5080(10)^\circ$ $\beta = 79.8350(10)^\circ$ $\gamma = 78.3650(10)^\circ$	$a = 13.12500(10) \text{ Å}$ $b = 22.4394(2) \text{ Å}$ $c = 22.5845(2) \text{ Å}$ $\alpha = 76.5670(10)^\circ$ $\beta = 79.7540(10)^\circ$ $\gamma = 78.0450(10)^\circ$
Объем, Å ³	6236.3(2)	6241.17(16)	6270.11(10)
Z	2	2	2
R-фактор	$R_1 = 0.0714$, $wR_2 = 0.0864$	$R_1 = 0.0867$, $wR_2 = 0.0950$	$R_1 = 0.0714$, $wR_2 = 0.0864$
GOF	1.022	1.086	1.016

Комплексы изоструктурны. Выход составил 0.035 г. (44%) для комплекса [49-32-Co₃], 0.040 г. (51%) для [49-32-Ni₃], 0.048 г. (61%) для [49-32-Zn₃].

Методики получения Zn-комплексов на основе каликс[4]арена III

[III₂-Zn]

1) Соединение III (5 мг, 0.007 ммоль) и Zn(NO₃)₂·6H₂O (4.1 мг, 0.014 ммоль) растворяли в смеси ДМФА/MeOH (2 мл, 1:1) в реакторе для сольвотермального синтеза. Несколько капель 0.1 М HCl были добавлены в приготовленный раствор. Полученная смесь была нагрета в условиях сольвотермального синтеза при 80 °С в течение трёх дней. Медленное испарение полученного раствора при комнатной температуре позволило получить бесцветные кристаллы (3.5 мг, 61%), подходящие для РСА через шесть дней. Формула: C₉₄H₈₂N₂O₁₈Zn, **Элементный анализ**, Рассчитано: С 70.87%; Н 5.19%; N 1.76%; Получено: С 70.85%; Н 5.25%; N 1.82%. **ИК** (см⁻¹): 3401; 3021; 2929; 2860; 1715; 1654; 1614; 1465; 1384; 1250; 1016; 762.

[III₂-Zn₂]

2) В кристаллизационной трубке (длиной 20 см, диаметром 4 мм) к раствору соединения III (5 мг, 0.007 ммоль) в пиридине (0.5 мл) осторожно добавляли смесь пиридин/MeOH (1 мл, 1:1). Затем добавляли раствор MeOH (1 мл), содержащий Zn(NO₃)₂·6H₂O (4.1 мг, 0.014 ммоль). В результате медленной диффузии при комнатной температуре через семь дней были получены бесцветные кристаллы (4.5 мг, 56%), пригодные для РСА. Формула: C₁₃₃H₁₁₅N₉O₁₆Zn₂, **Элементный анализ**, Рассчитано: С 71,76%; Н, 5,21%; N 5,66%; Получено: С 72,14%; Н 5,11%; N 5,73%.

ИК (см⁻¹): 3394; 3061; 2925; 2861; 1608; 1563; 1466; 1450; 1363; 1218; 1195; 1015; 773; 700.

[III-32-Zn₃]

3) Соединения **III** (20 мг, 0.029 ммоль), **32** (24 мг, 0.029 ммоль) и Zn(NO₃)₂·6H₂O (34.4 мг, 0.115 ммоль) растворяли в смеси ДМФА / MeOH (1:1.5 мл) и помещали в реактор для сольвотермального синтеза. Раствор нагревали в условиях микроволнового излучения (100 Вт), перемешивая в течение трёх часов. После охлаждения и фильтрации от осадка, бесцветные монокристаллы образовались при медленном испарении маточного раствора при комнатной температуре в течение семи дней. Выход: 45 мг (71%). Формула: C₁₀₂H₁₂₀N₆O₂₇Zn₃, **Элементный анализ**, Рассчитано: С 56.03%; Н 5.53%; N 3.84; Получено: С 56.21%; Н 5.72%; N 3.93%. **ИК** (см⁻¹): 3403; 3065; 2961; 2869; 1712; 1668; 1609; 1561; 1496; 1464; 1411; 1264; 1220; 1082; 998; 799; 753; 623; 579; 558.

Экспериментальные кристаллографические данные:

	[III ₂ -Zn] (рис. 104, стр.127)	[III ₂ -Zn ₂] (рис. 106, стр. 129)	[III-32-Zn ₃] (рис.102, стр. 125)
Брутто формула	C ₉₄ H ₈₂ N ₂ O ₁₈ Zn	C ₁₃₃ H ₁₁₅ N ₉ O ₁₆ Zn ₂	C ₁₀₂ H ₁₂₀ N ₆ O ₂₇ S ₄ Zn ₃
Молекулярная формула	C ₉₄ H ₈₂ N ₂ O ₁₈ Zn	C ₁₀₈ H ₈₈ N ₄ O ₁₆ Zn ₂ , 5(C ₅ H ₅ N)	C ₉₀ H ₉₂ N ₂ O ₂₃ S ₄ Zn ₃ , 4(C ₃ H ₇ NO)
Молекулярная масса	1592.98	2226.07	2186.38
Температура, К	100	100	100
Длина волны излучения, Å	λ = 0.79313	λ = 0.79313	λ = 0.79313
Сингония	Тригональная	Триклинная	Ромбическая
Пространственная группа	<i>R</i> -3	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>
Параметры ячейки	a = 33.388(5)Å b =33.388(5)Å c = 22.267(4) Å γ=120°	a = 14.070(3) Å b =14.720(3) Å c = 15.430(3) Å α=66.56(3)° β = 67.55(3)° γ =76.46(3)°	a = 26.971(5)Å b = 23.006(5)Å c = 35.506(7) Å
Объем, Å ³	21 497(7)	2697.1(13)	22 031(8)
Z	9 (в ч.п. -1)	1(ч.п. -1)	8
R-фактор	R ₁ = 0.0705, wR ₂ = 0.2099	R ₁ = 0.0434, wR ₂ = 0.1160	R ₁ = 0.0626, wR ₂ = 0.1734
GOF	1.047	1.072	1.044

**Синтез d/f-комплексных соединений на основе иминных производных
(тия)каликс[4]аренов 59, 60, XIII**

Методика получение Fe-комплексов

К раствору соединений **59, 60 и XIII** (0.05 ммоль) в смеси CH₂Cl₂/метанол (1:1, 20 мл) был добавлен 1,1-кратный мольный избыток FeCl₃*6H₂O (0.03 г., 0.11 ммоль) и 0.03 мл Et₃N. После чего раствор перемешивали в течение часа и отфильтровывали от образующегося осадка. Кристаллы, пригодные для РСА, были получены путём медленного испарения маточных растворов в течение дня, для комплекса на основе соединения **XIII** получены предварительные данные. Выходы полученных соединений составили 0.02 г, 36% для [59₂-Fe₂], 0.018 г, 29% [60₂-Fe₂] и 0.031 г, 54% для [Fe₂- XIII] соответственно.

Экспериментальные кристаллографические данные:

	[59 ₂ -Fe ₂] (рис.107, стр. 131)	[60 ₂ -Fe ₂] (рис.108, стр. 132)	[XIII-Fe ₂] (рис.110, стр.133)
Брутто формула	C ₁₂₈ H ₁₅₀ Cl ₄ N ₄ O ₁₄ Fe ₂	C ₁₃₅ H ₁₆₈ Cl ₁₀ N ₄ O ₁₄ Fe ₂	C ₅₈ H ₆₂ N ₂ O ₇ S ₄ Fe ₂
Молекулярная формула	C ₁₂₆ H ₁₄₆ N ₄ O ₁₄ Fe ₂ , 2(CH ₂ Cl ₂)	C ₁₃₀ H ₁₅₈ N ₄ O ₁₄ Fe ₂ , 5(CH ₂ Cl ₂)	C ₅₈ H ₆₂ N ₂ O ₇ S ₄ Fe ₂
Молекулярная масса	2222.13	2480.96	1139.10
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны излучения, Å	λ = 1.54184	λ = 1.54184	λ = 1.54184
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	C2/c	P2 ₁ /n	P-1
Параметры ячейки	a= 49.649(10) Å b= 11.884(2) Å c= 22.293(5) Å β=108.90(3)°	a= 22.900(5) b= 12.187(2) c=52.643(11) β=98.411°	a= 14.620(3)Å b = 14.910(3)Å c= 16.020(3)Å α= 72.36(3)° β = 74.21(3)° γ = 86.20(3)°
Объем, Å ³	12445(5)	14534(5)	3201.8(13)
Z	4 (комплекс в ч.п. -1)	2	2
R-фактор	R ₁ = 0.1351, wR ₂ = 0.3236	R ₁ = 0.1464, wR ₂ = 0.3249	R ₁ = 0.1379, wR ₂ = 0.3375
GOF	1.632	1.677	1.851

Методика получения Ln-комплексов

В реакторе для сольвотермального синтеза растворили 50 мг соединения **74** (0.05 ммоль) и 0.1 ммоль соли лантаноидного металла LnX_3 (ErCl_3 , $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$, EuCl_3 , $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$) в 10 мл смеси ДМФА/этанол. Полученный раствор был нагрет с применением микроволнового излучения ($W=100$ Вт) в течение 2.5 часов. Кристаллы, пригодные для РСА, были получены для $\text{Ln} = \text{Er}$, Dy путём медленного испарения фильтратов маточных растворов в течение одного и семи дней соответственно с выходами 0.025 г., 34% для [**XIII** -Er] и 0.02 г., 27% для [**XIII** -Dy]. Комплексы изоструктурны.

Экспериментальные кристаллографические данные:

	[XIII -Er] (рис. 112, стр. 135)	[XIII -Dy] (рис. 112, стр. 135)
Брутто формула	$\text{C}_{71}\text{H}_{98}\text{ErN}_7\text{O}_{11}\text{S}_4$	$\text{C}_{71}\text{H}_{98}\text{DyN}_7\text{O}_{11}\text{S}_4$
Молекулярная формула	$\text{C}_{59}\text{H}_{70}\text{ErN}_3\text{O}_7\text{S}_4, 4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$	$\text{C}_{59}\text{H}_{70}\text{DyN}_3\text{O}_7\text{S}_4, 4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$
Молекулярная масса	1471.05	1466.29
Температура, К	100(2)	100(2)
Длина волны излучения, Å	$\lambda = 0.79313$	$\lambda = 0.79313$
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Параметры ячейки	$a=14.6746(6)\text{Å}$ $b=14.9645(5)\text{Å}$ $c=18.8387(6)\text{Å}$ $\alpha=102.120(2)^\circ$ $\beta=90.123(2)^\circ$ $\gamma=112.127(2)^\circ$	$a=14.636\text{ Å}$ $b=14.935\text{ Å}$ $c=18.811\text{ Å}$ $\alpha=102.302^\circ$ $\beta=90.029^\circ$ $\gamma=111.865^\circ$
Объем, Å ³	3731.7(2)	3713.968
Z	2	2
R-фактор	$R_1 = 0.0672, wR_2 = 0.1050$	$R_1 = 0.0600, wR_2 = 0.0714$
GOF	1.313	0.902

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики синтеза и получено 18 новых соединений, в том числе целевые замещённые 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 CН-π взаимодействий заместителей.

- гибкость (длина спейсера) и наличие мостиковых атомов серы дикарбоксильных и дииминных производных (тия)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)) сульфоникаликс[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).

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

C[4]A - *пара-трет*-бутилкаликс[4]арен

TC[4]A - *пара-трет*-бутилтиакаликс[4]арен

SO₂[4]CA - *пара-трет*-бутилтетрасульфонилкаликс[4]арен

ТБАБ – тетрабутиламмония бромид

DEAD - диэтилазодикарбоксилат

ДМФА – диметилформамид

ТГФ – тетрагидрофуран

РСА – рентгеноструктурный анализ

ДМСО - диметилсульфоксид

Ad - адамантил

δ - химический сдвиг

с - синглет

д - дублет

т– триплет

м - мультиплет

suc – янтарная кислота

fum - фумаровая кислота

cone – конус

расо – частичный конус

принцип ЖМКО – принцип жестких и мягких кислот и оснований

SMM – (Single-Molecule Magnet) молекулярный магнетик

T_b – блокирующая температура

SCCs – (Supramolecular Coordination Cages) – супрамолекулярные координационные клетки

СК – спин-кроссовер

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидд, Дж. В. Супрамолекулярная химия. В 2 т. / Дж. В. Сидд, Дж. Л. Этвуд // ИКЦ «Академкнига». М. -2007. - с. 896.
2. Bhalla, V. Supramolecular Chemistry From Molecule to Molecular Machines / V. Bhalla// Resonance-J. Sci. Educ.- V. 23. - 2018. -P. 277-290.
3. Ariga, K. Supramolecular Chemistry — Fundamentals and Applications / K. Ariga, T. Kunitake // Springer, Berlin, Heidelberg. - 2006. - P.208.
4. Balzani, V. The bottom-up approach to molecular-level devices and machines / V. Balzani, A. Credi, M. Venturi // Chem. Eur. J.- V. 8. - 2002. - P. 5524-5532.
5. Kubik, S. Supramolecular Chemistry: From Concepts to Applications / S. Kubik // Walter de Gruyter GmbH & Co KG. -2020. - P. 613.
6. Schneider, H.-J. Applications of Supramolecular Chemistry / H.-J. Schneider // CRC Press. - 2016. - P. 454.
7. Janiak, C. Engineering coordination polymers towards applications / C. Janiak // Dalton Trans. - 2003. - P. 2781-2804.
8. Yuan, N. Advanced applications of Zr-based MOFs in the removal of water pollutants / N. Yuan, X.R. Gong, W.D. Sun, C.H. Yu // Chemosphere. -V. 267. - 2021. -P. 128863.
9. Sharples, J.W. Coordination compounds and the magnetocaloric effect / J.W. Sharples, D. Collison // Polyhedron. -V. - 54. -2013. -P. 91-103.
10. Li, P.F. Recent Development and Application of Conductive MOFs / P.F. Li, B. Wang // Isr. J.Chem. -V. - 58. -2018. - P. 1010-1018.
11. Younis, S.A. Rare earth metal-organic frameworks (RE-MOFs): Synthesis, properties, and biomedical applications / S.A. Younis, N. Bhardwaj, S.K. Bhardwaj, K.H. Kim, A. Deep // Coord.Chem. Rev. -V. 429. - 2021. - P. 213620.
12. Layfield, R.A. Organometallic Single-Molecule Magnets / R.A. Layfield // Organometallics. - V. 33. -2014. - P. 1084-1099.
13. Fan, W.D. Tetrazole-Functionalized Zirconium Metal-Organic Cages for Efficient C₂H₂/C₂H₄ and C₂H₂/CO₂ Separations / W.D. Fan, S.B. Peh, Z.Q. Zhang, H.Y. Yuan, Z.Q. Yang, Y.X. Wang, K.A. Chai, D.F. Sun, D. Zhao // Angew. Chem.-Int. Ed. - V. 60. - 2021. - P. 17338-17343.
14. Gutsche, C.D. Calixarenes: an Introduction 2nd Edition / C.D. Gutsche // Cambridge : RSC Pub. 2008. -V. 27. - P. 60.

15. Iki, N. Synthesis of p-tert-butylthiacalix[4]arene and its inclusion property / N. Iki, C. Kabuto, T. Fukushima, H. Kumagai, H. Takeya, S. Miyanari, T. Miyashi, S. Miyano // *Tetrahedron*. - 56. - 2000. -P. 1437-1443.
16. Kumar, S. Calixarenes based materials for gas sensing applications: a review / S. Kumar, S. Chawla, M.C. Zou // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* -V. 88. - 2017. -P. 129-158.
17. Kumar, S. Recent developments of thiacalixarene based molecular motifs / R. Kumar, Y.O. Lee, V. Bhalla, M. Kumar, J.S. Kim // *Chem. Soc. Rev.* -V. 43. - 2014. -P. 4824-4870.
18. Gutsche, C.D. Calixarenes .12. The synthesis of functionalized calixarenes / C.D. Gutsche, L.G. Lin // *Tetrahedron*. - V. 42. - 1986. -P. 1633-1640.
19. Hu, X.J. Synthesis of the tetranitro derivative of thiacalix[4]arene and its acid-base properties / X.J. Hu, Z.L. Zhu, T.X. Shen, X.F. Shi, J. Ren, Q.H. Sun // *Can. J.Chem.* - V. 82. -2004. - P. 1266-1270.
20. Kumar, S. A convenient one pot one step synthesis of p-nitro calixarenes via ipsonitration / S. Kumar, N.D. Kurur, H.M. Chawla, R. Varadarajan // *Synth. Comm.* - V. 31. -2001. - P. 775-779.
21. Yuan, D. Bilayer structure of tetrasodium thiacalix[4]arene tetrasulfonate / D. Yuan, W.X. Zhu, S. Ma, X. Yan // *Journal of Molecular Structure*. - V. 616. - 2002. - P. 241-246.
22. Kumar, S. A single step preparation of p-sulphonated calixarenes / S. Kumar, H.M. Chawla, R. Varadarajan // *Indian J. Chem.* -V. 42. - 2003. - P. 2863-2865.
23. Yang, W.P. Convenient Direct Syntheses of Selectively para-Substituted Di-, Tri- and Tetra-Formylated Thiacalix[4]arenes / W.P. Yang, W. Wang, R. Guo, L.B. Gong, S.L. Gong // *Eur. J. Org. Chem.* - V. 2012. - 2012. - P. 3326-3330.
24. Arduini, A. Selective formylation of calix[4]arenes at the upper rim and synthesis of new cavitands / A. Arduini, G. Manfredi, A. Pochini, A.R. Sicuri, R. Ungaro // *J. Chem. Soc.-Chem. Comm.* - 1991. - P. 936-937.
25. Kasyan, O. Upper rim substituted thiacalix[4]arenes / O. Kasyan, D. Swierczynski, A. Drapailo, K. Suwinska, J. Lipkowski, V. Kalchenko // *Tetrahedron Lett.* -V. 44 . -2003. - P. 7167-7170.
26. Kumar, S. One step facile synthesis of bromo calix[n]arenes / S. Kumar, H.M. Chawla, R. Varadarajan // *Tetrahedron Lett.* - V. 43. - 2002. - P. 7073-7075.
27. Lhotak, P. Diazo coupling: an alternative method for the upper rim amination of thiacalix[4]arenes / P. Lhotak, J. Moravek, I. Stibor // *Tetrahedron Lett.* - V. 43. - 2002. - P. 3665-3668.

28. Menon, S.K. The synthesis and characterization of calix[4]arene based azo dyes / S.K. Menon, R.V. Patel, J.G. Panchal // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*- V. 67. -2010. - P. 73-79.
29. Desroches, C. Nitration of thiacalix[4]arene using nitrosium nitrate complexes: synthesis and characterization of tetranitro-, tetraamino-, and tetra(4-pyridylimino)tetrahydroxythiacalix[4]arene / C. Desroches, S. Parola, F. Vocanson, M. Perrin, R. Lamartine, J.M. Letoffe, J. Bouix // *New J. Chem.* -V. 26. -2002. -P. 651-655.
30. Araki, K. On the conformational isomers in tetra-o-alkylcalix[4]arenes / K. Araki, K. Iwamoto, S. Shinkai, T. Matsuda // *Chem. Lett.* - 1989. -P. 1747-1750.
31. Dvorakova, H. Partially O-Alkylated thiacalix[4]arenes: Synthesis, molecular and crystal structures, conformational behavior / H. Dvorakova, J. Lang, J. Vlach, J. Sykora, M. Cajan, M. Himl, M. Pojarova, I. Stibor, P. Lhotak // *J. Org. Chem.* -V. 72. -2007. - P. 7157-7166.
32. Simanova, M. Synthesis and conformational behaviour of lower-rim tetraacetylated thiacalix[4]arenes / M. Simanova, H. Dvorakova, I. Stibor, M. Pojarova, P. Lhotak // *Tetrahedron Lett.* -V. 49. -2008. - P. 1026-1029.
33. Iwamoto, K. Remarkable metal template effects on selective syntheses of para-tert-butylcalix[4]arene conformers / K. Iwamoto, K. Fujimoto, T. Matsuda, S. Shinkai // *Tetrahedron Lett.* - V. 31. -1990. -P. 7169-7172.
34. Casnati, A. A general-synthesis of calix[4]arene monoalkyl ethers / A. Casnati, A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro // *Tetrahedron.* - V. 47. -1991. -P. 2221-2228.
35. Morohashi, N. Thiacalixarenes / N. Morohashi, F. Narumi, N. Iki, T. Hattori, S. Miyano // *Chem. Rev.* - V. 106. - 2006. - P. 5291-5316.
36. Bitter, I. An expedient route to p-tert-butylthiacalix[4]arene 1,3-diethers via Mitsunobu reactions / I. Bitter, V. Csokai // *Tetrahedron Lett.* -V. 44. - 2003. -P. 2261-2265.
37. Lhotak, P. Alkylation of thiacalix[4]arenes / P. Lhotak, M. Himl, I. Stibor, H. Petrickova // *Tetrahedron Lett.* -V. 43. - 2002. - P. 9621-9624.
38. Himl, M. Stereoselective alkylation of thiacalix[4]arenes / M. Himl, M.P. Pajarova, I. Stibor, J. Sykora, P. Lhotak // *Tetrahedron Lett.* -V. 46. - 2005. - P. 461-464.
39. Lhotak, P. Synthesis and H-1 NMR complexation study of thiacalix[4]arene tetraacetates / P. Lhotak, V. Stastny, P. Zlatuskova, I. Stibor, V. Michlova, M. Tkadlecova, J. Havlicek, J. Sykora // *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*- V. 65. - 2000. - P. 757-771.

40. Schuhle, D.T. Information transfer in calix[4]arenes: influence of upper rim substitution on alkaline metal complexation at the lower rim / D.T. Schuhle, S. Klimosch, J. Schatz // *Tetrahedron Lett.* -V. 49. -2008. - P. 5800-5803.
41. Carroll, L.T. Synthesis and reactions of a 2-chlorocalix[4]arene and a 2,2'-coupled dicalixarene / L.T. Carroll, P.A. Hill, C.Q. Ngo, K.P. Klatt, J.L. Fantini // *Tetrahedron.* - V. 69. -2013. - P. 5002-5007.
42. Kundrat, O. S-Alkylation of Thiacalixarenes: How the Regio- and Stereoselectivities Depend on the Starting Conformation / O. Kundrat, H. Dvorakova, S. Bohm, V. Eigner, P. Lhotak // *J. Org. Chem.* - V. 77. -2012. -P. 2272-2278.
43. Morohashi, N. Selective oxidation of thiacalix[4]arenes to the sulfinyl and sulfonyl counterparts and their complexation abilities toward metal ions as studied by solvent extraction/ N. Morohashi, N. Iki, A. Sugawara, S. Miyano // *Tetrahedron.* - V. 57. -2001. -P. 5557-5563.
44. Iki, N. Selective oxidation of thiacalix[4]arenes to the sulfinyl- and sulfonylcalix[4]arenes and their coordination ability to metal ions / N. Iki, H. Kumagai, N. Morohashi, K. Ejima, M. Hasegawa, S. Miyanari, S. Miyano // *Tetrahedron Lett.* - V. 39. -1998. - P. 7559-7562.
45. Karotsis, G. Calix[4]arene-Based Single-Molecule Magnets / G. Karotsis, S.J. Teat, W. Wernsdorfer, S. Piligkos, S.J. Dalgarno, E.K. Brechin // *Angew. Chem.-Int.Ed.* -V. 48. -2009. - P. 8285-8288.
46. Karotsis, G. Calixarene supported enneanuclear Cu(II) clusters / G. Karotsis, S. Kennedy, S.J. Dalgarno, E.K. Brechin // *Chem. Comm.* -V. 46. -2010. -P. 3884-3886.
47. Sanz, S. Calix[4]arene-supported Fe(2)(III)Ln(2)(III) clusters, S. Sanz, K. Ferreira, R.D. McIntosh, S.J. Dalgarno, E.K. Brechin // *Chem. Comm.* -V. 47. -2011. - P. 9042-9044.
48. Fuller, R.O. Manganese-calcium clusters supported by calixarenes / R.O. Fuller, G.A. Koutsantonis, I. Lozic, M.I. Ogden, B.W. Skelton // *Dalton Trans.* -V. 44 . -2015. - P. 2132-2137.
49. Akdas, H. Koilands from thiophiles: mercury(II) clusters from thiacalixarenes / H. Akdas, E. Graf, M.W. Hosseini, A. De Cian, A. Bilyk, B.W. Skelton, G.A. Koutsantonis, I. Murray, J.M. Harrowfield, A.H. White // *Chem. Comm.* -2002. -P. 1042-1043.
50. Desroches, U. Tetra- and decanuclear iron(II) complexes of thiacalixarene macrocycles: Synthesis, structure, Mossbauer spectroscopy and magnetic properties / U. Desroches, G. Pilet, P.A. Szilagyi, G. Molnar, S.A. Borshch, A. Bousseksou, S. Parola, D. Luneau // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2006. -P. 357-365.

51. Desroches, C. Tetranuclear manganese(II) complexes of thiacalixarene macrocycles with trigonal prismatic six-coordinate geometries: Synthesis, structure, and magnetic properties / C. Desroches, G. Pilet, S.A. Borshch, S. Parola, D. Luneau // *Inorg. Chem.* -V. 44. -2005. -P. 9112-9120.
52. Bilyk, A. White, Linear, divergent molecular receptors - Subtle effects of transition metal coordination geometry / A. Bilyk, A.K. Hall, J.M. Harrowfield, M.W. Hosseini, G. Mislin, B.W. Skelton, C. Taylor // *Eur. J. Inorg. Chem.* -2000. -P. 823-826.
53. Xiong, K.C. Self-Assembly of Thiacalix[4]arene-Supported Nickel(II)/Cobalt(II) Complexes Sustained by in Situ Generated 5-Methyltetrazolate Ligand / K.C. Xiong, F.L. Jiang, Y.L. Gai, Z.Z. He, D.Q. Yuan, L. Chen, K.Z. Su, M.C. Hong // *Cryst. Growth & Design.* - V. 12. - 2012. -P. 3335-3341.
54. Wang, S.T. Calixarene-Based {Ni-18} Coordination Wheel: Highly Efficient Electrocatalyst for the Glucose Oxidation and Template for the Homogenous Cluster Fabrication / S.T. Wang, X.H. Gao, X.X. Hang, X.F. Zhu, H.T. Han, X.K. Li, W.P. Liao, W. Chen // *J. Am. Chem. Soc.* - V. 140. -2018. - P. 6271-6277.
55. Mislin, G. Thiacalixarenes as cluster keepers: synthesis and structural analysis of a magnetically coupled tetracopper(II) square / G. Mislin, E. Graf, M.W. Hosseini, A. Bilyk, A.K. Hall, J.M. Harrowfield, B.W. Skelton, A.H. White // *Chem. Comm.* - 1999. - P. 373-374.
56. Fu, M.L. Synthesis, Crystal Structure, Photophysical Properties, and DFT Calculations of a Bis(tetrathia-calix[4]arene) Tetracadmium Complex / M.L. Fu, N.L. Rangel, R.D. Adams, J.M. Seminario // *J. Clust. Sci.* - V. 21. - 2010. - P. 867-878.
57. Kajiwarra, T. Octalanthanide wheels supported by p-tert-butylsulfonylcalix[4]arene / T. Kajiwarra, H.S. Wu, T. Ito, N. Iki, S. Miyano // *Angew. Chem.-Int. Ed.* - V. 43. - 2004. - P. 1832-1835.
58. Kajiwarra, T. Conformation-controlled luminescent properties of lanthanide clusters containing p-tert-butylsulfonylcalix[4]arene / T. Kajiwarra, K. Katagiri, M. Hasegawa, A. Ishii, M. Ferbinteanu, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, N. Iki // *Inorg. Chem.* - V. 45. - 2006. - P. 4880-4882.
59. Kajiwarra, T. Highly Luminescent Superparamagnetic Diterbium(III) Complex Based on the Bifunctionality of p-tert-Butylsulfonylcalix[4]arene / T. Kajiwarra, M. Hasegawa, A. Ishii, K. Katagiri, M. Baatar, S. Takaishi, N. Iki, M. Yamashita // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2008. - P. 5565-5568.

60. Kajiwara, T. A dodecalanthanide wheel supported by p-tert-butylsulfonylcalix[4]arene / T. Kajiwara, K. Katagiri, S. Takaishi, M. Yamashita, N. Iki // *Chem. Asian J.* - V. 1. -2006. - P. 349-351.
61. Jones, J.A. Quantum computing - Fast searches with nuclear magnetic resonance computers/ J.A. Jones // *Science*. V. 280. -1998. - P. 229-229.
62. Hołynska, M. Single-Molecule Magnets: Molecular Architectures and Building Blocks for Spintronics, First Edition. / M. Hołynska // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. - 2019. - P. 456.
63. Sessoli, R. Magnetic bistability in a metal-ion cluster / R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak // *Nature*. - V. 365. - 1993. - P. 141-143.
64. Kajiwara, T. Transition metal and lanthanide cluster complexes constructed with thiacalixarene and its derivatives / T. Kajiwara, N. Iki, M. Yamashita // *Coord. Chem. Rev.* - V. 251. - 2007. - P. 1734-1746.
65. Aldoshin, S.M. Synthesis, structure, and properties of a new representative of the family of calix[4]arene-containing Mn²(II)Mn²(III)(2)-clusters / S.M. Aldoshin, I.S. Antipin, V.I. Ovcharenko, S.E. Solov'eva, A.S. Bogomyakov, D.V. Korchagin, G.V. Shilov, E.A. Yur'eva, F.B. Mushenok, K.V. Bozhenko, A.N. Utenyshev // *Russ. Chem. Bull.* - V. 62. - 2013. - P. 536-542.
66. Aldoshin, S.M. Experimental and theoretical study of the influence of peripheral environment on magnetic properties of tetranuclear manganese skeleton in new representatives of calix[4]arene-containing Mn²(II) Mn²(III) clusters, S.M. Aldoshin, I.S. Antipin, S.E. Solov'eva, N.A. Sanina, D.V. Korchagin, G.V. Shilov, F.B. Mushenok, A.N. Utenyshev, K.V. Bozhenko // *J. Mol. Struct.* -V. 1081. - 2015. - P. 217-223.
67. Taylor, S.M. Calix[4]arene supported clusters: a dimer of (MnMn^{II})-Mn-III dimers / S.M. Taylor, R.D. McIntosh, C.M. Beavers, S.J. Teat, S. Piligkos, S.J. Dalgarno, E.K. Brechin // *Chem. Comm.* - V. 47. -2011. - P. 1440-1442.
68. Taylor, S.M. Assembly of a calix[4]arene-supported (MnMn^{II})-Mn-III cluster mediated by halogen interactions / S.M. Taylor, J.M. Frost, R. McLellan, R.D. McIntosh, E.K. Brechin, S.J. Dalgarno // *CrystEngComm*. - V. 16. - 2014. - P. 8098-8101.
69. Taylor, S.M. Calixarene-supported clusters: employment of complementary cluster ligands for the construction of a ferromagnetic Mn-5 cage / S.M. Taylor, R.D. McIntosh, S. Piligkos, S.J. Dalgarno, E.K. Brechin // *Chem. Comm.* - V. 48. - 2012. - P. 11190-11192.

70. Coletta, M. Investigations into cluster formation with alkyl-tethered bis-calix[4]arenes / M. Coletta, R. McLellan, J.M. Cols, K.J. Gagnon, S.J. Teat, E.K. Brechin, S.J. Dalgarno // *Supramol. Chem.* - V. 28. - 2016. - P. 557-566.
71. Coletta, M. Core expansion of bis-calix[4]arene-supported clusters / M. Coletta, R. McLellan, A. Waddington, S. Sanz, K.J. Gagnon, S.J. Teat, E.K. Brechin, S.J. Dalgarno // *Chem. Comm.* - V.52. - 2016. - P. 14246-14249.
72. Bilyk, A. Systematic Structural Coordination Chemistry of p-tert-Butyltetrathiacalix[4]arene: Further Complexes of Transition-Metal Ions / A. Bilyk, J.W. Dunlop, R.O. Fuller, A.K. Hall, J.M. Harrowfield, M.W. Hosseini, G.A. Koutsantonis, I.W. Murray, B.W. Skelton, R.L. Stamps, A.H. White // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2010. - P. 2106-2126.
73. Suffren, Y. Discrete polynuclear manganese(II) complexes with thiacalixarene ligands: synthesis, structures and photophysical properties / Y. Suffren, N. O'Toole, A. Hauser, E. Jeanneau, A. Brioude, C. Desroches // *Dalton Trans.* - V. 44. - 2015. - P. 7991-8000.
74. Su, K.Z. Self-assembly of two high-nuclearity manganese calixarene-phosphonate clusters: diamond-like Mn-16 and drum-like Mn-14 / K.Z. Su, F.L. Jiang, J.J. Qian, J. Pan, J.D. Pang, X.Y. Wan, F. Huab, M.C. Hong // *Rsc Adv.* - V. 5. - 2015. - P. 33579-33585.
75. Shao, D. Development of Single-Molecule Magnets(dagger) / D. Shao, X.Y. Wang // *Chin. J. Chem.* - V. 38. - 2020. - P. 1005-1018.
76. Fang, Y. Investigating Subcellular Compartment Targeting Effect of Porous Coordination Cages for Enhancing Cancer Nanotherapy, Y. Fang, X.Z. Lian, Y.Y. Huang, G. Fu, Z.F. Xiao, Q. Wang, B.Y. Nan, J.P. Pellois, H.C. Zhou // *Small.* - V. 14. - 2018.
77. Sanz, S. Calix[4]arene-supported rare earth octahedra / S. Sanz, R.D. McIntosh, C.M. Beavers, S.J. Teat, M. Evangelisti, E.K. Brechin, S.J. Dalgarno // *Chem. Comm.* -V. 48. - 2012. - P. 1449-1451.
78. Bi, Y.F. Calixarene-supported hexadysprosium cluster showing single molecule magnet behavior / Y.F. Bi, G.C. Xu, W.P. Liao, S.C. Du, R.P. Deng, B.W. Wang // *Sci. China Chem.* -V. 55. - 2012. - P. 967-972.
79. Bi, Y.F. Thiacalix[4]arene-Supported Planar Ln(4) (Ln = Tb-III, Dy-III) Clusters: Toward Luminescent and Magnetic Bifunctional Materials / Y.F. Bi, X.T. Wang, W.P. Liao, X.W. Wang, R.P. Deng, H.J. Zhang, S. Gao // *Inorg. Chem.* - V. 48. - 2009. - P. 11743-11747.
80. Liu, C.M. Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Two p-tert-Butylsulfonylcalix[4]arene Supported Cluster Complexes with a Totally Disordered

- Ln(4)(OH)(4) Cubane Core / C.M. Liu, D.Q. Zhang, X. Hao, D.B. Zhu // *Cryst. Growth & Design*. - V. 12. - 2012. - P. 2948-2954.
81. Gao, F. Calix[4]arene-Supported Mononuclear Lanthanide Single-Molecule Magnet / F. Gao, L. Cui, Y. Song, Y.Z. Li, J.L. Zuo // *Inorg. Chem.* - V. 53. - 2014. - P. 562-567.
82. Ge, J.Y. Thiocalix[4]arene-supported mononuclear lanthanide compounds: slow magnetic relaxation in dysprosium and erbium analogues / J.Y. Ge, Z.Y. Chen, H.Y. Wang, H. Wang, P. Wang, X. Duan, D.X. Huo // *New J. Chem.* - V. 42. - 2018. - P. 17968-17974.
83. Fuller, R.O. Magnetic properties of calixarene-supported metal coordination clusters / R.O. Fuller, G.A. Koutsantonis, M.I. Ogden // *Coord. Chem. Rev.* - V. 402. - 2020.
84. Dey, A. Heterometallic 3d-4f Complexes as Single-Molecule Magnets / A. Dey, J. Acharya, V. Chandrasekhar // *Chemistry-an Asian Journal*. - V. 14. - 2019. - P. 4433-4453.
85. Wang, H.S. Recent advances in 3d-4f magnetic complexes with several types of non-carboxylate organic ligands / H.S. Wang, K. Zhang, Y. Song, Z.Q. Pan // *Inorg. Chim. Acta.* - V. 521. - 2021.
86. Zabala-Lekuona, A. Single-Molecule Magnets: From Mn₁₂-ac to dysprosium metallocenes, a travel in time / A. Zabala-Lekuona, J.M. Seco, E. Colacio // *Coord. Chem. Rev.* - V. 441. - 2021.
87. Bi, Y.F. A Unique Mn₂Gd₂ Tetranuclear Compound of p-tert-Butylthiocalix[4]arene / Y.F. Bi, Y.L. Li, W.P. Liao, H.J. Zhang, D.Q. Li // *Inorg. Chem.* - V. 47. - 2008. - P. 9733-9735.
88. Aldoshin, S.M. Thiocalix[4]arene-containing M(2)Ln(2) complexes (M = Mn-II, Co-II; Ln = E-III, Pr-III): synthesis, structure, and magnetic properties / S.M. Aldoshin, N.A. Sanina, S.E. Solov'eva, I.S. Antipin, A.I. Dmitriev, R.B. Morgunov, D.V. Korchagin, G.V. Shilov, A.N. Utenyshev, K.V. Bozhenko // *Russ. Chem. Bull.* - V. 63. - 2014. - P. 1465-1474.
89. Palacios, M.A. Facile Interchange of 3d and 4f Ions in Single-Molecule Magnets: Stepwise Assembly of Mn-4, Mn(3)Ln and Mn(2)Ln(2) Cages within Calix[4]arene Scaffolds / M.A. Palacios, R. McLellan, C.M. Beavers, S.J. Teat, H. Weihe, S. Piligkos, S.J. Dalgarno, E.K. Brechin // *Chem. Eur. J.* - V. 21. - 2015. - P. 11212-11218.
90. Karotsis, G. Mn(4)(III)Ln(4)(III) Calix[4]arene Clusters as Enhanced Magnetic Coolers and Molecular Magnets / G. Karotsis, S. Kennedy, S.J. Teat, C.M. Beavers, D.A. Fowler, J.J. Morales, M. Evangelisti, S.J. Dalgarno, E.K. Brechin // *J. Am. Chem. Soc.* - V. 132. - 2010. - P. 12983-12990.

91. Tan, C.X. Boosting Enantioselectivity of Chiral Organocatalysts with Ultrathin Two-Dimensional Metal-Organic Framework Nanosheets / C.X. Tan, K.W. Yang, J.Q. Dong, Y.H. Liu, Y. Liu, J.W. Jiang, Y. Cui // *J. Am. Chem. Soc.* - V. 141. - 2019. - P. 17685-17695.
92. Huang, C.Y. A porous 2D cobalt-sulfonylcalix[4]arene coordination polymer for gas adsorption / C.Y. Huang, W.P. Liao // *J. Mol. Struct.* -V. 1237. - 2021.
93. El-Sayed, E.M. Metal-Organic Cages (MOCs): From Discrete to Cage-based Extended Architectures / E.M. El-Sayed, D.Q. Yuan // *Chem. Lett.* - V. 49 . - 2020. - P. 28-53.
94. Taggart, G.A. Tuning the Porosity, Solubility, and Gas-Storage Properties of Cuboctahedral Coordination Cages via Amide or Ester Functionalization / G.A. Taggart, A.M. Antonio, G.R. Lorz, G.P.A. Yap, E.D. Bloch // *Acs Appl. Mater. Interfaces.* - V. 12. - 2020. - P. 24913-24919.
95. Pan, M. Chiral metal-organic cages/containers (MOCs): From structural and stereochemical design to applications / M. Pan, K. Wu, J.H. Zhang, C.Y. Su // *Coord. Chem. Rev.* - V. 378. - 2019. - P. 333-349.
96. Zhang, B. Supramolecular Strategies for the Recycling of Homogeneous Catalysts / B. Zhang, J.N.H. Reek // *Chem. Asian J.* - V. 16. - 2021. - P. 3851-3863.
97. Wang, S.T. Ultrafine Pt Nanoclusters Confined in a Calixarene-Based {Ni-24} Coordination Cage for High-Efficient Hydrogen Evolution Reaction / S.T. Wang, X.H. Gao, X.X. Hang, X.F. Zhu, H.T. Han, W.P. Liao, W. Chen // *J. Am. Chem. Soc.* - V. 138. - 2016. - P. 16236-16239.
98. Zhu, S.Y. Metal-Organic Cages for Biomedical Applications / C.Y. Zhu, M. Pan, C.Y. Su // *Isr. J. Chem.* - V. 59. - 2019. - P. 209-219.
99. Hang, X.X. Thiacalix[4]arene-supported molecular clusters for catalytic applications / X.X. Hang, Y.F. Bi // *Dalton Trans.* - V. 50. - 2021. - P. 3749-3758.
100. Liu, M. Calixarene-Based Nanoscale Coordination Cages / M. Liu, W.P. Liao, C.H. Hu, S.C. Du, H.J. Zhang // *Angew. Chem.-Int. Ed.* V. 51. - 2012. - P. 1585-1588.
101. Bi, Y.F. Thiacalixarene-based nanoscale polyhedral coordination cages / Y.F. Bi, S.C. Du, W.P. Liao // *Coord. Chem. Rev.* - V. 276. - 2014. - P. 61-72.
102. Zhang, G.S. A window frame-like square constructed by bridging Co-4-(TC4A-SO₂) SBUs with 1,3-bis(2H-terazol-5-yl)benzene / G.S. Zhang, X.F. Zhu, M. Liu, W.P. Liao // *J. Mol. Struct.* - V. 1151. - 2018. - P. 29-33.

103. Liu, W. Bridging cobalt-calixarene subunits into a Co-8 entity or a chain with 4,4'-bipyridyl W. Liu, M. Liu, S.C. Du, Y.F. Li, W.P. Liao // *J. Mol. Struct.* -V. 1060. - 2014. - P. 58-62.
104. Wang, S.T. 1D morning glory-like calixarene-based coordination polymers as a support for Au/Ag nanoparticles / S.T. Wang, X.X. Hang, X.F. Zhu, H.T. Han, G.S.A. Zhang, W.P. Liao // *Polyhedron.* - V. 130. - 2017. - P. 75-80.
105. Su, K.Z. Bridging different Co-4-calix[4]arene building blocks into grids, cages and 2D polymers with chiral camphoric acid / K.Z. Su, F.L. Jiang, J.J. Qian, J.D. Pang, F.L. Hu, S.M. Bawaked, M. Mokhtar, S.A. Al-Thabaiti, M.C. Hong // *CrystEngComm.* - V. 17. - 2015. - P. 1750-1753.
106. Hang, X.X. A metal-calixarene coordination nanotube with 5-(pyrimidin-5-yl)isophthalic acid / X.X. Hang, B. Liu, S.T. Wang, Y.L. Liu, W.P. Liao // *Dalton Trans.* -V. 47. - 2018. - P. 1782-1785.
107. Gong, W. Permanent porous hydrogen-bonded frameworks with two types of Bronsted acid sites for heterogeneous asymmetric catalysis/ W. Gong, D.D. Chu, H. Jiang, X. Chen, Y. Cui, Y. Liu // *Nature Comm.* - V. 10. - 2019.
108. Tan, C.X. Design and Assembly of a Chiral Metallosalen-Based Octahedral Coordination Cage for Supramolecular Asymmetric Catalysis / C.X. Tan, J.J. Jiao, Z.J. Li, Y. Liu, X. Han, Y. Cui // *Angew.Chem.-Int. Ed.* -V. 57. - 2018. - P. 2085-2090.
109. Dai, F.R. Designing structurally tunable and functionally versatile synthetic supercontainers / F.R. Dai, Y.P. Qiao, Z.Q. Wang // *Inorg. Chem. Front.* - V. 3. - 2016. - P. 243-249.
110. Sun, C.Z. Stimuli-responsive metal-organic supercontainers as synthetic proton receptors / C.Z. Sun, L.J. Cheng, Y.P. Qiao, L.Y. Zhang, Z.N. Chen, F.R. Dai, W. Lin, Z.Q. Wang // *Dalton Trans.* - V. 47. - 2018. - P. 10256-10263.
111. Dai, F.R. Modulating guest binding in sulfonylcalixarene-based metal-organic supercontainers / F.R. Dai, D.C. Becht, Z.Q. Wang // *Chem. Comm.* - V. 50. - 2014. - P. 5385-5387.
112. Dworzak, M.R. Synthesis and Characterization of an Isorecticular Family of Calixarene-Capped Porous Coordination Cages / M.R. Dworzak, M.M. Deegan, G.P.A. Yap, E.D. Bloch // *Inorg. Chem.* - V. 60. - 2021. - P. 5607-5616.
113. Massi, M. Luminescent Lanthanoid Calixarene Complexes and Materials / M. Massi, M.I. Ogden // *Materials.* - V. 10. - 2017.

114. Weber, B. Spin crossover complexes with N4O2 coordination sphere-The influence of covalent linkers on cooperative interactions / B. Weber // *Coord. Chem. Rev.* - V. 253 . - 2009. - P. 2432-2449.
115. Bonaccorso, C. Novel chiral (salen) Mn(III) complexes containing a calix[4]arene unit in 1,3-alternate conformation as catalysts for enantioselective epoxidation reactions of (Z)-aryl alkenes / C. Bonaccorso, G. Brancatelli, F.P. Ballistreri, S. Geremia, A. Pappalardo, G.A. Tomaselli, R.M. Toscano, D. Sciotto // *Dalton Trans.* - V. 43 . - 2014. - P. 2183-2193.
116. Hahn, P. Dinuclear Tb and Dy complexes supported by hybrid Schiff-base/calixarene ligands: synthesis, structures and magnetic properties / P. Hahn, S. Ullmann, J. Klose, Y. Peng, A.K. Powell, B. Kersting // *Dalton Trans.* - V. 49. - 2020. - P. 10901-10908.
117. Ullmann, S. Dinuclear lanthanide complexes supported by a hybrid salicylaldiminato/calix[4]arene-ligand: synthesis, structure, and magnetic and luminescence properties of (HNEt₃) Ln(2)(HL)(L) (Ln = Sm-III, Eu-III, Gd-III, Tb-III), S. Ullmann, P. Hahn, L. Blomer, A. Mehnert, C. Laube, B. Abel, B. Kersting // *Dalton Trans.* - V. 48. - 2019. - P. 3893-3905.
118. Khanpour, M. Amino Acid Derivative of Calix[4]arene as Schiff base for Sensing of Copper(II) / M. Khanpour, S. Taghvaei-Ganjali, R. Zadmard // *Orient. J.Chem.* - V. 33. - 2017. - P. 274-281.
119. Ullmann, S. Zn²⁺-Ion Sensing by Fluorescent Schiff Base Calix[4]arene Macrocycles / S. Ullmann, R. Schnorr, M. Handke, C. Laube, B. Abel, J. Matysik, M. Findeisen, R. Ruger, T. Heine, B. Kersting // *Chem. Eur. J.* - V. 23. - 2017. - P. 3824-3827.
120. Ullmann, S. Green-Emissive Zn²⁺ Complex Supported by a Macrocyclic Schiff-Base/Calix[4]arene-Ligand: Crystallographic and Spectroscopic Characterization / S. Ullmann, M. Borner, A. Kahnt, B. Abel, B. Kersting // *Eur. J. Inorg. Chem.* - V. 2021. - 2021. - P. 3691-3698.
121. Ullmann, S. Mixed-ligand lanthanide complexes supported by ditopic bis(imino-methyl)-phenol/calix[4]arene macrocycles: synthesis, structures, and luminescence properties of Ln(2)(L-2)(MeOH)(2) (Ln = La, Eu, Tb, Yb) / S. Ullmann, P. Hahn, P. Mini, K.L. Tuck, A. Kahnt, B. Abel, M.E.G. Suburu, C.A. Strassert, B. Kersting // *Dalton Trans.* - V. 49. - 2020. - P. 11179-11191.
122. Kumagai, H. Facile synthesis of p-tert-butylthiacalix[4]arene by the reaction of p-tert-butylphenol with elemental sulfur in the presence of a base / H. Kumagai, M. Hasegawa, S.

- Miyanari, Y. Sugawa, Y. Sato, T. Hori, S. Ueda, H. Kamiyama, S. Miyano // *Tetrahedron Lett.* - V. 38. - 1997. - P. 3971-3972.
123. Khomich, A.N. Synthesis of p-(1-adamantyl)calix[4]arene and p-(3-substituted-1-adamantyl)calix[4]arene / A.N. Khomich, E.A. Shokova, V.V. Kovalev // *Synlett.* - 1994. - P. 1027-1028.
124. Shokova, E. First synthesis of adamantylated thiacalix[4]arenes / E. Shokova, V. Tafeenko, V. Kovalev // *Tetrahedron Lett.* - V. 43. - 2002. - P. 5153-5156.
125. Wang, Z. The evolution of nanopores in allylated calixarene resin during thermal cure/ Z. Wang, H. Wang, P. Ren, M. Wang // *J. Macromol. Sci.*- V. 56.- Iss. 8- 2019. - P. 794-802.
126. Lhotak, P. Synthesis of a deep-cavity thiacalix[4]arene / P. Lhotak, T. Smejkal, I. Stibor, J. Havlicek, M. Tkadlecova, H. Petrickova // *Tetrahedron Lett.* - V. 44. - 2003. - P. 8093-8097.
127. Arora, L.S. Synthesis of Distally Substituted Calix[4]arene Dialkyl Ethers in High Yield / L.S. Arora, H.M. Chawla, M. Shahid, N. Pant // *Org. Prep. Proced. Int.* - V. 49. - 2017. - P. 228-235.
128. Kunthadee, P. Intriguing sensing properties of a di-tripodal amine calix[4]arene ionophore towards anions from Donnan failure in ion-selective membranes induced by Cu²⁺ / P. Kunthadee, S. Watchasit, A. Kaowliew, C. Suksai, W. Wongsan, W. Ngeontae, O. Chailapakul, W. Aeungmaitrepirom, T. Tuntulani // *New J. Chem.* - V. 37. - 2013. - P. 4010-4017.
129. Rambo, B.M. A benzocrown-6-calix[4]arene methacrylate copolymer: Selective extraction of caesium ions from a multi-component system / B.M. Rambo, S.K. Kim, J.S. Kim, C.W. Bielawski, J.L. Sessler // *Chem. Science.* - V. 1. - 2010. - P. 716-722.
130. Cai, X.Q. Mechano-responsive calix[4]arene-based molecular gels: agitation induced gelation and hardening / X.Q. Cai, Y. Wu, L.Y. Wang, N. Yan, J. Liu, X.H. Fang, Y. Fang // *Soft Matter.* - V. 9. - 2013. - P. 5807-5814.
131. 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.* - V.22. - 2020. - P. 7693-7703.
132. Eddaif, L. Sensitive detection of heavy metals ions based on the calixarene derivatives-modified piezoelectric resonators: a review / L. Eddaif, A. Shaban, J. Telegdi // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* - V. 99. - 2019. - P. 824-853.

133. Norman, A.R. Photoredox-catalyzed indirect acyl radical generation from thioesters / A.R. Norman, M.N. Yousif, C.S.P. McErlean // *Org. Chem. Front.* - V. 5. - 2018. - P. 3267-3298.
134. 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.
135. Wang, N.J. A specific and ratiometric chemosensor for Hg²⁺ based on triazole coupled ortho-methoxyphenylazocalix[4]arene / N.J. Wang, C.M. Sun, W.S. Chung // *Tetrahedron.* - V.67. - 2011. - P. 8131-8139.
136. Nikishkin, N.I. Pyrazine-functionalized calix[4]arenes: synthesis by palladium-catalyzed cross-coupling with phosphorus pronucleophiles and metal ion extraction properties / N.I. Nikishkin, J. Huskens, S.A. Ansari, P.K. Mohapatra, W. Verboom // *New J. Chem.* - V.37. - 2013. - P. 391-402.
137. Bhalla, V. Stereoselective synthesis of all stereoisomers of vicinal and distal bis(O-2-aminoethyl)-p-tert-butylthiacalix[4]arene / V. Bhalla, M. Kumar, T. Hattori, S. Miyano // *Tetrahedron.* - V.60. - 2004. - P. 5881-5887.
138. Li, L. Syntheses, Crystal Structures and Complexing Properties of 1,3-Distal Calix[4]arene Schiff Bases / L. Li, W.W. Gu, C.G. Yan // *Chem. Res. Chin. Univ.* - V.26. - 2010. - P. 38-45.
139. Zhang, W.C. Synthesis of 4-tert-butylcalix[4]arenes bearing two Schiff-base units at the lower rim / W.C. Zhang, Z.T. Huang // *Synthesis-Stuttgart.* -1997. - P. 1073.
140. Lamouchi, M. Monosubstituted lower rim thiacalix[4]arene derivatives / M. Lamouchi, E. Jeanneau, R. Chiriac, D. Ceroni, F. Meganem, A. Brioude, A.W. Coleman, C. Desroches // *Tetrahedron Lett.* - V.53. - 2012. - P. 2088-2090.
141. Nissinen, M. 25,27-dihydroxyethoxy-26,28-dipropoxy-tert-butylcalix[4]arene / M. Nissinen, P. Parzuchowski, V. Bohmer, G. Rokicki, K. Rissanen // *Acta Cryst.* - V.55. -1999. - P. 104-106.
142. Cajan, M. The conformational behaviour of thiacalix[4]arenes: the pinched cone-pinched cone transition / M. Cajan, P. Lhotak, J. Lang, H. Dvorakova, I. Stibor, J. Koca // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* - V.2. - 2002. - P. 1922-1929.

143. 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.
144. Popovic, Z. Iodo(picolinato-kappa N-2,O)(picolinic acid-kappa 2N,O)mercury(II) / Z. Popovic, G. Pavlovic, Z. Soldin // Acta Cryst. - V.62 . - 2006. - P. M272-M274.
145. Oh, Y. Synthesis and Crystal Structure of Cerium(III) Picolinate Complex / Y. Oh, J.Y. Kim, H.J. Kim, T. Lee, S.K. Kang // Bull. Korean Chem. Soc. - V.31. - 2010. - P. 1058-1060.
146. Goher, M.A.S. Synthesis, spectral and structural characterization of a bridging chloro complex of manganese(ii) with picolinic-acid - $Mn(C_5H_4NCO_2H)(C_5H_4NCO_2)Cl_2$ / M.A.S. Goher, M.A.M. Abuyoussef, F.A. Mautner, A. Popitsch // Polyhedron. - V.12. -1993. - P. 1751-1756.
147. Habib, F. Significant Enhancement of Energy Barriers in Dinuclear Dysprosium Single-Molecule Magnets Through Electron-Withdrawing Effects / F. Habib, G. Brunet, V. Vieru, I. Korobkov, L.F. Chibotaru, M. Murugesu // J. Am. Chem. Soc. - V. 135 . - 2013. - P. 13242-13245.
148. Long, J. Single-Molecule Magnet Behavior for an Antiferromagnetically Superexchange-Coupled Dinuclear Dysprosium(III) Complex / J. Long, F. Habib, P.H. Lin, I. Korobkov, G. Enright, L. Ungur, W. Wernsdorfer, L.F. Chibotaru, M. Murugesu // J. Am. Chem. Soc.- V.133 . - 2011. - P. 5319-5328.
149. Aldoshin, S.M. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Mn_2Tb_2 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. Palii, N.A. Sanina, G.V. Shilov, S.E. Solovieva // Isr. J. Chem. - V.60 . - 2020. - P. 600-606.
150. 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. - V.24 . - 2022. - P. 628-638.
151. Cecot, G. Large heterometallic coordination cages with gyrobifastigium-like geometry / G. Cecot, B. Alameddine, S. Prior, R. De Zorzi, S. Geremia, R. Scopelliti, F.T. Fadaei, E. Solari, K. Severin // Chem. Comm. - V.52 . - 2016. - P. 11243-11246.

152. Singh, N. Coordination-driven self-assembly of an iridium-cornered prismatic cage and encapsulation of three heteroguests in its large cavity / N. Singh, J.H. Jo, Y.H. Song, H. Kim, D. Kim, M.S. Lah, K.W. Chi // *Chem.Comm.* - V.51 . - 2015. - P. 4492-4495.
153. Gosselin, E.J. Permanently Microporous Metal-Organic Polyhedra / E.J. Gosselin, C.A. Rowland, E.D. Bloch // *Chem. Rev.* - V. 120 . - 2020. - P. 8987-9014.
154. 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.* - V.24 . - 2022. - P. 330-340.
155. Dai, F.R. Synthetic Supercontainers Exhibit Distinct Solution versus Solid State Guest-Binding Behavior / F.R. Dai, U. Sambasivam, A. J. Hammerstrom, Z. Wang // *J. Am. Chem. Soc.* - V. 136. - Iss.20.- 2014. - P. 7480-7491
156. Deegan, M. M. Structure and redox tuning of gas adsorption properties in calixarene-supported Fe (II)-based porous cages. / M. M. Deegan, T. S. Ahmed, G. P. Yap, E. D. Bloch // *Chem. sci.* - V.11. - Iss. 20 - 2020. - P. 5273-5279.
157. 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.* - V.10 . - 2020. - P. 11.
158. Peters, L. Synthesis and Magnetic Properties of Two-Step-Coordination Schiff Base Clusters / L. Peters, H. Engelkamp, U. Zeitler, P.C.M. Christianen, P. Tinnemans, J.K. Maan, A.E. Rowan // *Eur. J. Inorg. Chem.* - V.2021 . - 2021. - P. 2611-2617.
159. Jiang, L. Synthesis, magnetism and spectral studies of six defective dicubane tetranuclear {M₄O₆} (M = Ni-II, Co-II, Zn-II) and three trinuclear Cd-II complexes with polydentate Schiff base ligands / L. Jiang, D.Y. Zhang, J.J. Suo, W. Gu, J.L. Tian, X. Liu, S.P. Yana // *Dalton Trans.* - V.45 . - 2016. - P. 10233-10248.
160. Gheorghe, R. Aggregation of heptanuclear M-7(II) (M = Co, Ni, Zn) clusters by a Schiff-base ligand derived from o-vanillin: Synthesis, crystal structures and magnetic properties/ R. Gheorghe, G.A. Ionita, C. Maxim, A. Caneschi, L. Sorace, M. Andruh // *Polyhedron.* - V. 171 . - 2019. - P. 269-278.
161. Ding, C.X. Polynuclear Complexes with Alkoxo and Phenoxo Bridges from In Situ Generated Hydroxy-Rich Schiff Base Ligands: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties

- / C.X. Ding, C. Gao, S. Ng, B.W. Wang, Y.S. Xie // Chem. Eur. J. - V. 19 . - 2013. - P. 9961-9972.
162. Xue, S.F. Spin crossover crystalline materials engineered via single-crystal-to-single-crystal transformations / S.F. Xue, Y.N. Guo, Y. Garcia // CrystEngComm. - V.23 . - 2021. - P. 7899-7915.
163. Mascaros, J.R.G. Polynuclear Fe(II) complexes: Di/trinuclear molecules and coordination networks / J.R.G. Mascaros, G. Aromi, M. Darawsheh //C. R. Chim. - V. 21. - 2018. - P. 1209-1229.
164. Long, J. Recent advances in luminescent lanthanide based Single-Molecule Magnets / J. Long, Y. Guari, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, J. Larionova // Coord. Chem.Rev. - V. 363 . - 2018. - P. 57-70.
165. Rosa, P.P.F. Luminescent lanthanide complex with seven-coordination geometry// P.P.F. da Rosa, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa //Coord. Chem. Rev. - V.406 . - 2020.
166. Llunell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Pinsky, M.; Avnir, D. SHAPE, version 2.3, University of Barcelona, Barcelona, Spain, and Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel, 2013
167. Spek, A. L. Single-crystal structure validation with the program PLATON / J. Appl. Crystallogr. - 2003. -V. 36. -P. 7-13.
168. Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals / W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai // New York: Elsevier. – 2009. – 743 p.