

0-775217

*На правах рукописи*



КОЗЛОВА МАРИНА НИКОЛАЕВНА

**СОЗДАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КООРДИНАЦИОННЫХ СЕТОК  
НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ  
ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ**

02.00.03 - Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

КАЗАНЬ – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
Соловьева Светлана Евгеньевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Литвинов Игорь Анатольевич

кандидат химических наук, доцент  
Гаврилова Елена Леонидовна

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
(ИНЭОС РАН)

Защита диссертации состоится « 11 » марта 2009г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 022. 005. 01 при Учреждении Российской академии наук Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Учреждения Российской академии наук, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Автореферат разослан «10» февраля 2009г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000506005

*Муратова* Р.Г. Муратова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Бурно развивающейся областью современной науки является супрамолекулярная химия. Одной из ее наиболее актуальных проблем является молекулярный дизайн и синтез пространственно предорганизованных молекул, способных на принципах молекулярного распознавания и многоточечного связывания к образованию комплексов «гость-хозяин», а также самоорганизующихся супрамолекулярных структур в растворе и твердой фазе. В области инженерии кристаллов актуальным является дизайн и синтез кристаллических нанопористых структур на основе молекулярно-координационных полимеров, образованных за счет координации политопных лигандов с ионами металлов или темплатного эффекта органических или неорганических гостей. Координационные полимеры обладают рядом интересных свойств, таких как каталитическая активность, хиральность, проводимость, пористость, люминесцентные, магнитные свойства, что, в свою очередь, может быть использовано для получения новых материалов, сенсоров, катализаторов на их основе, а также для разделения веществ либо хранения газов.

Для образования координационных полимеров или, в общем случае, молекулярных сеток, может быть использована концепция молекулярной тектоники, которая основывается на применении активных строительных блоков (тектонов), способных распознавать друг друга через специфические взаимодействия (координационные и водородные связи, вандерваальсовы,  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия и т.д.). При этом в зависимости от структуры используемых тектонов могут образовываться одномерные, двумерные либо трехмерные молекулярные сетки.

В последнее десятилетие в качестве молекулярной платформы для дизайна предорганизованных структур особое внимание привлекают макроциклические соединения и, в частности, каликсарены, обладающие рядом привлекательных свойств: доступность одностадийным синтезом, широкий спектр размеров полости, возможность различного пространственного расположения связывающих групп, различающихся числом и типом центров связывания, изменения баланса между жесткостью и гибкостью рецептора. В ряду каликсаренов особо следует выделить тиакаликс[4]арены (ТСА), в которых метиленовые мостики заменены атомами серы, способность которых эффективно взаимодействовать как с поверхностью металла, так и с катионами  $d$ - и  $f$ -элементов хорошо известна. Наличие в каликсаренах активных реакционных центров позволяет проводить модификацию их структуры для достижения многократного увеличения рецепторной способности. Варьирование природы донорных атомов в структуре тиакаликсарена и конформаций макроцикла

дает возможность направленно менять селективность и эффективность комплексообразования, тонко подстраивать структуру рецептора под заданный субстрат, позволяет эффективно реализовывать нанотехнологический принцип "снизу-вверх".

В данной работе была предпринята попытка реализовать стратегию молекулярной тектоники при использовании платформы тиакаликс[4]арена для создания на ее основе строительных блоков – тектонов и получения молекулярно-координационных структур. Следует отметить, что в настоящее время имеются лишь 2 работы, описывающие неограниченные молекулярные координационные сетки на основе тиакаликс[4]аренов.

**Цель работы.** Создание пространственно предорганизованных рецепторов на основе тиакаликс[4]аренов, содержащих функциональные группы с электронодонорными атомами на нижнем ободу макроцикла, и получение новых молекулярно-координационных сеток (координационных полимеров) за счет нековалентной сборки с использованием стратегии молекулярной тектоники.

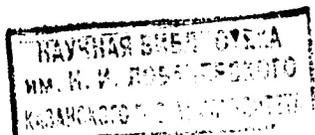
#### **Научная новизна.**

Разработаны методы синтеза и синтезированы новые тетразамещенные по нижнему ободу тиакаликс[4]арены и *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арены в конформации *1,3-альтернат* (тетрацианопропокси-, тетрацианобензилокси-, тетрааминоэтокси- и тетрааминобутокс-*п-трет*-бутил-тиакаликс[4]арены и тиакаликс[4]арены, тетра-(3-карбокситпропокси)-*п-трет*-бутил-тиакаликс[4]арен), структура и особенности конформационного поведения которых установлена комплексом физических методов.

Впервые получены и исследованы методом РСА монокристаллы восьми одномерных и шести трехмерных молекулярно-координационных структур с использованием синтезированных макроциклов и солей серебра.

Впервые установлено, что важную роль в формировании пространственной структуры молекулярно-координационных сеток на основе стереоизомеров тиакаликс[4]аренов (от одномерных до трехмерных) играет соотношение размеров заместителей верхнего и нижнего ободов макроцикла: *п-трет*-бутилтиакаликсарен с короткими спейсерными группами заместителей нижнего обода не образует молекулярно-координационные структуры, тогда как его аналог с незамещенным верхним ободом образует одномерные структуры.

Впервые показано, что принципиальное значение для пространственной структуры образующихся на основе полученных производных тиакаликсарена



молекулярно-координационных сеток играет координирующая способность аниона. Использование солей серебра с некоординирующими анионами ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ) приводит в основном к образованию координационных цепочек нетрубчатого типа с соотношением металл/лиганд 1/1, а использование солей серебра с координирующими анионами ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OTf}^-$ ) приводит к изменению стехиометрии в сторону большего содержания ионов металла и, как следствие этого, к формированию более сложных двумерных или трехмерных структур.

Впервые получена уникальная кристаллическая структура на основе нитрата серебра и тетрацианобензилокси-*p*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена с симметрично расположенными на расстоянии 1,3 нм друг от друга кластерами, содержащими десять ионов серебра.

**Практическая значимость работы.** Разработаны методы синтеза и синтезирован ряд новых производных тиакаликс[4]арена и *p*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена в конформации *1,3-альтернат*. Получен ряд неограниченных одномерных, двумерных и трехмерных молекулярно-координационных структур на основе производных тиакаликс[4]арена. Установлены факторы, оказывающие влияние на образование неограниченных структур: наличие или отсутствие заместителя верхнего обода, длина и жесткость спейсерных групп между каликсареновой платформой и участками связывания, а также природа молекул растворителя и анионов соли. Данные исследования позволяют целенаправленно, применяя стратегию молекулярной тектоники, конструировать молекулярно-координационные сетки на основе тиакаликс[4]аренов, которые в дальнейшем могут найти применение как координационные полимеры в разных отраслях.

**На защиту выносятся следующие положения:**

Синтез ряда новых тетразамещенных по нижнему ободу тиакаликс[4]аренов и *p*-*трет*-бутилтиакаликс[4]аренов в конформации *1,3-альтернат*. Структурные особенности синтезированных макроциклов в растворе и кристаллической фазе.

Применение полученных соединений для конструирования молекулярно-координационных сеток различной сложности с использованием стратегии молекулярной тектоники.

Закономерности, связывающие структурные факторы, такие, как наличие или отсутствие заместителя верхнего обода, длина и жесткость спейсерных групп между каликсареновой платформой и участками связывания в полученных производных тиакаликс[4]арена и *p*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена, природу молекул растворителя

и анионов солей серебра со способностью образовывать неограниченные молекулярно-координационные структуры различной сложности.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 196 страницах машинописного текста, включает 73 рисунка, 26 схем, 7 таблиц и состоит из введения, трех основных глав, заключения, выводов, экспериментальной части и списка литературы, включающего 131 наименование.

**Личный вклад соискателя.** Автор диссертации участвовал в постановке задач, решаемых в диссертационной работе, в экспериментальной работе по синтезу, установлению структуры новых и ранее полученных соединений, в проведении экспериментов и обработке результатов по получению молекулярно-координационных сеток; в обсуждении, обобщении полученных результатов, в написании статей, представлении докладов по теме диссертации на конференциях различного уровня.

**Апробация работы.** Основные результаты докладывались на Итоговых конференциях ИОФХ им. А.Е. Арбузова в 2007 и 2008 г.; “VI Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ (REC-007)” (Казань, 2006), “IX Молодежной научной школе-конференции по органической химии” (Москва, 2006), “Семинарах молодых ученых” (“Séminaires Jeunes Chercheurs”, Страсбург, Франция, 2008), First International Symposium “Supramolecular and NanoChemistry: Toward Applications” (Харьков, 2008), “International conference on organometallic and coordination chemistry” (Нижний Новгород, 2008), “International Summer School “Supramolecular Systems in Chemistry and Biology” (Туапсе, 2008), “XI Молодежной научной школе-конференции по органической химии” (Екатеринбург, 2008).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 1 статья в иностранном журнале, входящем в перечень ВАК, 2 статьи в рецензируемых сборниках, а также тезисы 6 докладов на конференциях различного уровня (региональных, всероссийских, международных).

Работа выполнена в лаборатории химии калликсаренов Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, является частью исследований в соответствии с научным направлением Института по государственной бюджетной теме «Молекулярный дизайн селективных циклофановых рецепторов и конструирование супрамолекулярных систем, обладающих ионофорными, каталитическими и

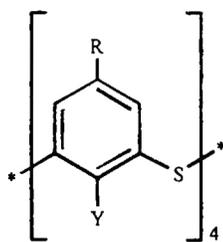
сенсорными свойствами на основе амфифильных каликсаренов, дендримеров, полимеров, ионов металлов и ПАВ» (0120.0503493), «Закономерности процессов самоорганизации и распознавания с участием макроциклических соединений циклофановой природы и создание наноразмерных систем и устройств с различными функциональными свойствами» (№ госрегистрации 0120.803973). Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (07-03-000834-а «Пространственно предорганизованные рецепторы на основе функционализированных гидрокси-, меркапто- и анилинотиакаликс[4]аренов: дизайн и закономерности распознавания ионов металлов», 07-03-92211-НЦНИЛ «Дизайн и синтез новых координационных полимеров на основе функционализированных тиакаликс[4]аренов с использованием стратегии молекулярной тектоники»), программой №7 ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров», молодежным грантом в рамках Научно-образовательного центра КГУ (НОЦ КГУ) «МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ XXI ВЕКА» «Синтез новых рецепторов на основе тетрааминотетратиакаликс[4]аренов» 2005-2006 гг.

Исследования, посвященные получению молекулярно-координационных сеток в кристаллической фазе, проводились в лаборатории координационной органической химии Университета Луи Пастера в Страсбурге (Франция) в рамках Соглашения о научном сотрудничестве между Российской академией наук и Национальным центром научных исследований Франции (Европейское исследовательское объединение «Супрахимия» (European research association "SupraChem")).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### *Синтез органических тектонов*

Первым этапом нашей работы являлся синтез новых производных тиакаликс[4]арена (ТСА), содержащих на нижнем ободе различные азот- и кислородсодержащие группы, способные к координации с переходными металлами, такие как циано-, amino-, амидные и карбоксильные группы. Эти группы были присоединены к платформе *p-tert*-бутилтиакаликс[4]арена **1** и тиакаликс[4]арена **2** через слейсерные группы разной длины и жесткости (рис.1).



- 1: R=*t*-Bu; Y=OH
  - 2: R=H; Y=OH
- Циано-производные:
- 3: R=*t*-Bu; Y=OCH<sub>2</sub>CN
  - 4: R=*t*-Bu; Y=O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN
  - 5: R=H; Y=OCH<sub>2</sub>CN
  - 6: R=H; Y=O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN
  - 7: R=*t*-Bu; Y=OCH<sub>2</sub>PhCN-*p*
  - 8: R=H; Y=OCH<sub>2</sub>PhCN-*p*

- Амидное производное:
- 12: R=*t*-Bu; Y=OCH<sub>2</sub>C(O)NH<sub>2</sub>
- Амино-производные:
- 13: R=*t*-Bu; Y=O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>
  - 14: R=*t*-Bu; Y=O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>
- Карбокси-производное:
- 16: R=*t*-Bu; Y=O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH

Рис. 1. Синтезированные органические молекулы, используемые для построения молекулярных сеток.

Все полученные соединения охарактеризованы комплексом физических методов: ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, ИК спектроскопии, MALDI TOF либо MS(ES+) масс-спектрометрии, элементным анализом, в ряде случаев рентгеноструктурным анализом.

#### Циано-производные тиакаликс[4]аренов

Хорошо известно, что циано-группа обладает высокой координационной способностью по отношению к катионам *d*-металлов (Ag, Cu, Zn, Ni и т.д.). Кроме того, циано-производные также могут быть использованы в качестве прекурсоров для дальнейшей модификации каликсареновой платформы. Для изучения влияния длины и жесткости спейсера между платформой каликсарена и связывающей группой, а также влияния заместителя в верхнем ободе макроцикла на образование молекулярных сеток, были получены новые цианоалкокси- и цианобензилокси-производные 3-8.

Конденсацией исходных макроциклов 1 и 2 с ω-галогенонитрилами в присутствии карбоната калия или цезия в качестве основания были получены новые цианоалкокси-производные 3-6. Цианометокси- производные 3 (выход 76%) и 5 (выход 65%) в растворе существуют в виде смеси стереоизомерных форм, между которыми наблюдаются медленные в шкале времени ЯМР взаимные переходы. В то же время цианопропокси-производные 4 (66%) и 6 (60%) были выделены в виде индивидуального стереоизомера *1,3-альтернат*. Таким образом, можно сделать вывод, что объем цианометокси-групп является недостаточным, чтобы остановить внутреннее вращение вокруг мостиковых атомов серы.

Данные соединения были охарактеризованы монокристалльным PCA (рис.2). В структуре производных *p*-*трет*-бутил-ТСА 3 и 4 четыре циано-группы расположены

попарно по разные стороны от главной плоскости триакаликсарена. Причем в соединении 3 с коротким метиленовым спейсером между каликсареновой платформой и циано-группой последние расположены фактически параллельно центральной оси макроцикла, тогда как в случае более длинных спейсерных групп с тремя метиленовыми фрагментами циано-группы соединения 4 расположены достаточно хаотично, три из них направлены наружу, а последняя – внутрь полости триакаликсарена.

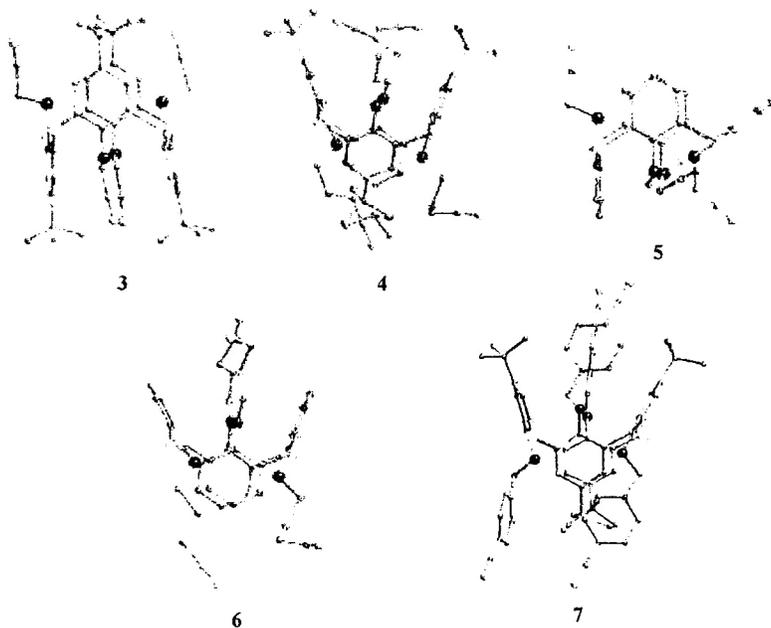


Рис. 2. Кристаллическая структура синтезированных циано-производных *трет*-бутилтриакаликс[4]арена 1 и триакаликс[4]арена 2 (по данным РСА).

Для производных триакаликсарена с незамещенным верхним ободом 5 и 6 картина немного другая (рис.2). Цианометокси-производное 5 в кристаллической фазе находится в конформации *частичный конус*, где три ароматических кольца практически параллельны центральной оси каликсарена, а четвертое направлено наружу. Цианопропокси-производное 6, как и его *трет*-бутильного аналог 4, находится в конформации *1,3-альтернат*, и две соседние циано-группы направлены внутрь полости макроцикла, а две другие - наружу.

Цианобензилокси-производные тиакаликс[4]арена **7** и **8** с более жестким бензильным спейсером между координирующей нитрильной группой и платформой каликсарена были получены реакцией соответствующего тиакаликс[4]арена с 4-(бромометил)бензонитрилом в присутствии карбонатов разных щелочных металлов. Оказалось, что во всех случаях мажорным являлся продукт в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*. Однако интересно отметить, что достаточно редкий при синтезе замещенных тиакаликс[4]аренов стереоизомер *1,2-альтернат-7* также присутствовал в реакционной смеси.

Монокристалл соединения **7** в конформации *1,3-альтернат* был изучен методом РСА (рис.2). В данной структуре все четыре ароматических фрагмента, несущие циано-группы, расположены вдоль центральной оси каликсарена. Два ароматических кольца заместителя располагаются параллельно, а два – повернуты перпендикулярно соответствующим кольцам каликсареновой платформы. Расстояние между этими кольцами достаточно большое, вследствие чего СН-π взаимодействия в структуре отсутствуют.

#### Амидное производное тиакаликс[4]арена

Амидная группа также может быть использована в качестве координирующей для взаимодействия с переходными металлами. Тетраамид *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арена **12** в конформации *1,3-альтернат* был синтезирован в несколько стадий согласно схеме 1.

Реакцией *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арена **1** с бромэтилацетатом в присутствии  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  в качестве основания был получен тетраэфир **9** в виде смеси стереоизомеров *1,3-альтернат* (63%) и *частичный конус* (9%). Первый стереоизомер был выделен путем дробной перекристаллизации. Далее в присутствии гидроксида лития был проведен гидролиз тетраэфира в конформации *1,3-альтернат* с образованием тетракислоты **10** (выход 90%), которая была переведена в соответствующий хлорангидрид **11** действием тионил хлорида (100%). Реакцией полученного хлорангидрида **11** с газообразным аммиаком в ТГФ был получен тетраамид **12** в конформации *1,3-альтернат* (выход 95%).

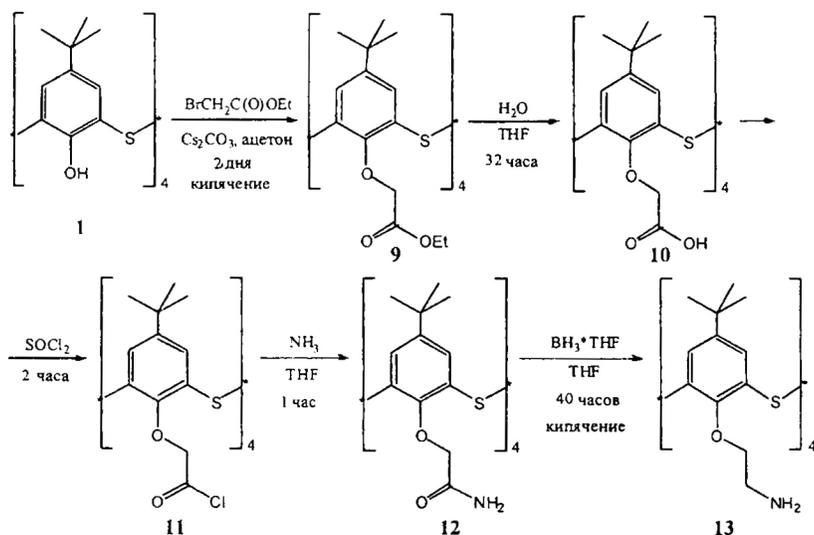


Схема 1. Синтез тетраамида 12 и аминоэтокси-*p*-*tert*-бутилтиакаликс[4]арена 13.

#### Амино-производные тиакаликс[4]аренов

Дальнейшая функционализация нитрилов связана с их переводом в аминопроизводные, которые обладают высокой комплексообразующей способностью. Тетрааминобутоксиг-ТСА 14 в конформации *1,3-альтернат* был получен восстановлением цианопропокси-производного 4 раствором диборана в ТГФ (81%).

Для получения соединения 13 этот подход приводил к трудноразделимой смеси стереоизомерных продуктов, что связано с существованием исходного соединения 3 в растворе в виде смеси стереоизомерных форм (как это описано выше). Поэтому для получения соединения 13 в конформации *1,3-альтернат* было использовано восстановление тетраамида 12, уже находящегося в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*, раствором диборана в ТГФ (схема 1). Соединение 13 в конформации *1,3-альтернат* было выделено с 63%-ным выходом.

#### Карбоксильное производное тиакаликс[4]арена

Карбоксильные группы также являются интересными с точки зрения дизайна молекулярных сетей, образованных с помощью водородных или координационных связей. В настоящей работе был проведен синтез тетра-кислоты 16 со спейсером,

состоящим из трех метиленовых групп (схема 2). Реакцией ТСА 1 и этил 4-бромэтилбутиратом в кипящем ацетоне в присутствии карбоната цезия в качестве основания был получен тетраэфир 15 (выход 51%). Затем гидролизом 15 в смеси этанол-вода (4/1) в присутствии гидроксида калия была получена тетракислота 16 в конформации *1,3-альтернат* (выход 95%)

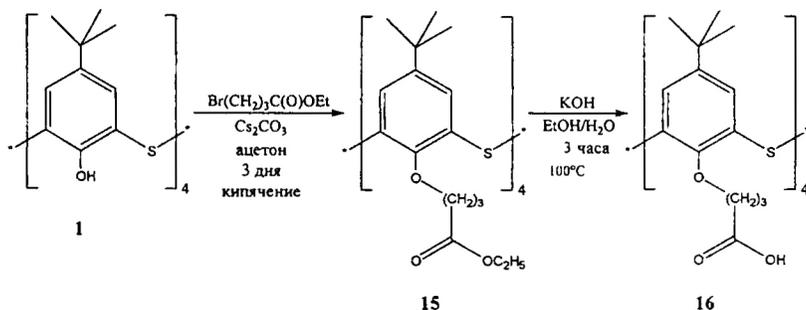


Схема 2. Синтез тетракислоты *p*-*tert*-бутилтиакаликс[4]арена 16.

Монокристаллы соединения 16 в конформации *1,3-альтернат* были получены путем медленного испарения из смеси хлороформ-метанол и исследованы методом РСА (рис.3).

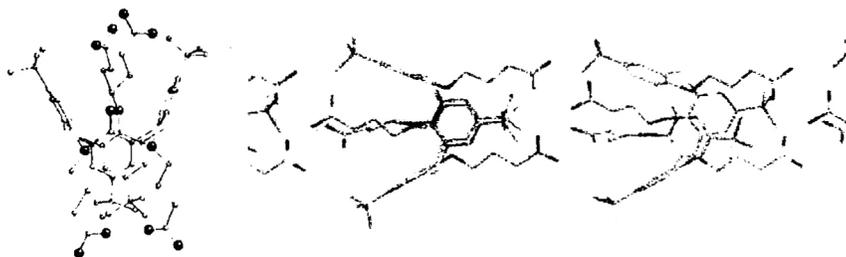


Рис. 3. Структура карбоксильного производного *p*-*tert*-бутилтиакаликс[4]арена 16 (по данным РСА).

Данный тектон ведет себя как самокомплементарный, в результате чего образуется линейная водородно-связанная молекулярная цепочка трубчатого типа. В этой системе присутствуют классические участки распознавания карбоксил-карбоксил. Расстояние между атомом донора и акцептора равно 2,74 Å, таким образом, водородное связывание в этой системе достаточно сильное.

Таким образом, были синтезированы и охарактеризованы комплексом физических методов новые циано-, amino-, амидо- и карбокси производные *p*-трет-бутилтиакаликсарена и тиакаликсарена.

### Получение молекулярно-координационных сеток

В конформации *1,3-альтернат* замещенные тиакаликсарены могут образовывать неограниченные структуры разной размерности. На рис. 4а схематически представлены одномерные структуры, причем в зависимости от формы координационного полиэдра металла могут образовываться трубчатые одномерные (при взаимодействии с металлоцентром линейной геометрии) либо нетрубчатые одномерные структуры (с тетраэдрическим металлоцентром, например, серебром).

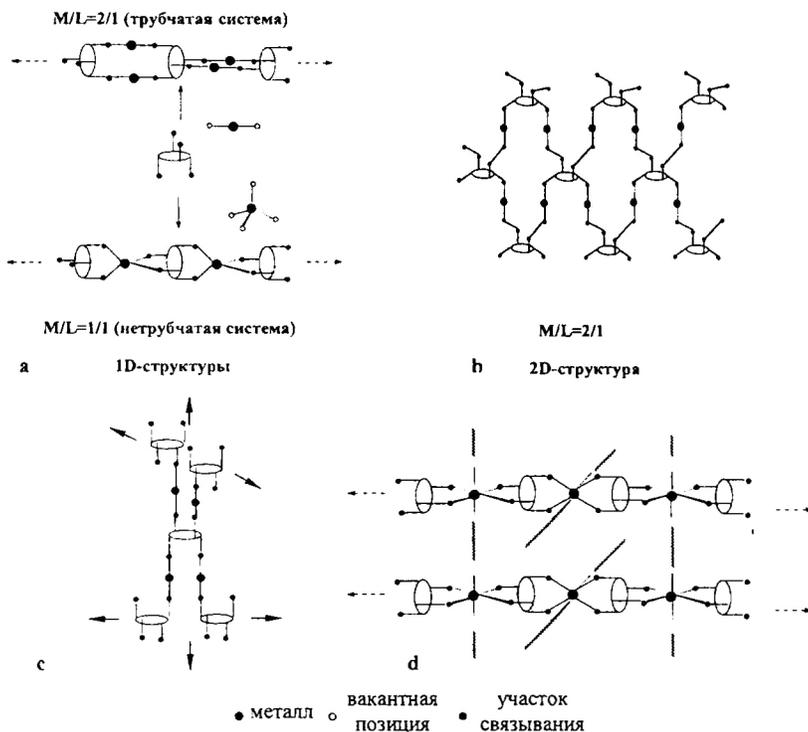


Рис. 4. Стратегия образования координационных полимеров с производными тиакаликс[4]арена в конформации *1,3-альтернат*.

На рис. 4b изображены двумерные сетки, образованные путем координации металлцентра со связывающими группами соседних макроциклов.

Трехмерные сетки с металлами линейной геометрии, образованные со стерически затрудненными каликсаренами в конформации *1,3-альтернат*, представлены на рис. 4с.

Стратегия образования трехмерных сеток с металлоцентрами октаэдрической конфигурации, образованных при структурировании линейных координационных полимеров за счет межмолекулярных взаимодействий показана на рис. 4d. Связывание в трехмерную сетку возможно при введении дополнительных линейных лигандов, способных к межмолекулярным взаимодействиям, либо координирующих анионов, связывающих металлсодержащие линейные фрагменты.

Синтез молекулярных сеток проводился методами медленной диффузии и кипячения с целью получения монокристаллов, пригодных для проведения РСА.

#### Серебросодержащие координационные сетки с некоординирующими анионами

Три координационных цепочки нетрубчатого типа были получены с цианопропокси *p*-*трет*-бутилтиакаликсареном **4** и солями серебра (рис.5):  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgSbF}_6$  и  $\text{AgPF}_6$ . Во всех трех случаях кристаллы состояли из нейтрального тектона, в конформации *1,3-альтернат*, как и в растворе, катионов серебра, анионов соли и молекул растворителя (2  $\text{CHCl}_3$  и 0.75 *i*-PrOH на 1  $\text{AgBF}_4$ , 3.5  $\text{CHCl}_3$  на 1  $\text{AgSbF}_6$ , и 2  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  на 1  $\text{AgPF}_6$ ). Топология этих трех структур была идентичной. Благодаря подвижности заместителей, данный тектон ведет себя как бисхелатный бидентатный лиганд: две нитрильные группы с каждой стороны молекулы каликсарена связывают по одному атому серебра (рис.5a). Соотношение металл/лиганд в данных структурах равно 1/1; координационный полиэдр атома серебра представляет собой искаженный тетраэдр.

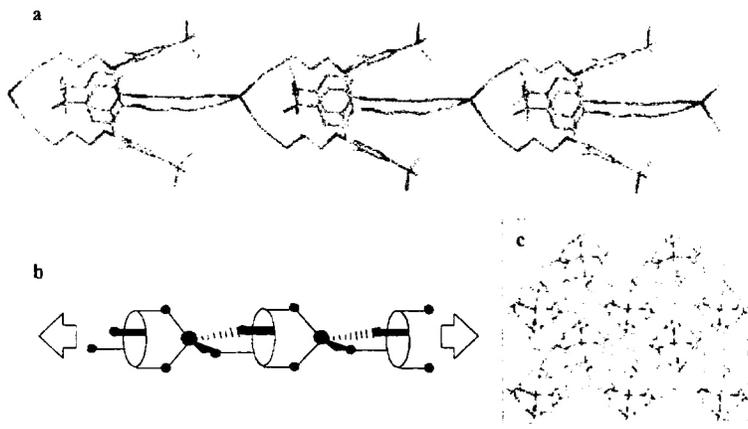


Рис. 5. 1D-структура цианопропокси-*p*-*tert*-бутилтиакаликс[4]арена 4 с катионами серебра: а – перпендикулярно оси *a*; б – схематическое представление структуры; в- вдоль оси *a* (согласно PCA).

Другие гетероатомы, S или O, не включены в связывание с катионным центром. Специфических взаимодействий между анионом и катионом в данных структурах не наблюдается. Молекулы растворителя в кристалле находятся в пространстве между цепочками (рис.5b).

Получить монокристаллы с катионами серебра для цианометокси-*p*-*tert*-бутилтиакаликсарена 3 не удалось. Основываясь на данных PCA свободного лиганда (рис.2), можно предположить, что это обусловлено стерическими факторами: небольшим расстоянием, отделяющим платформу каликсарена и участки связывания, вследствие чего образование координационной цепочки должно вызывать достаточно сильные стерические взаимодействия, особенно между *tert*-бутильными группами двух сближающихся молекул каликсарена. Данное предположение подтверждается тем, что для *де-tert*-бутильного аналога - соединения 5 - были получены три линейные одномерные структуры с катионами серебра и некоординирующими анионами ( $\text{BF}_4^-$ , OTf,  $\text{AsF}_6^-$ ) Соотношение металл/лиганд в этих структурах, как в случае структур, образованных соединением 4, было равно 1/1, и металлический центр имел тетраэдрическую конфигурацию (рис.6). Для структур с  $\text{AgBF}_4$  и  $\text{AgAsF}_6$  молекул растворителя в кристалле обнаружено не было, однако 0.5 молекулы хлороформа содержится в структуре с  $\text{AgOTf}$  (на одну молекулу соли).



Рис. 6. Координационная молекулярная цепочка  $(5 \cdot \text{AgBF}_4)_\infty$  (по данным РСА).

Цианобензилокси-ТСА 7 при использовании соли с некоординирующими анионами образует одномерную координационную цепочку нетрубчатого типа с соотношением металл/лиганд 2/1 (рис.7), а не 1/1 вследствие наличия в структуре тектона более конформационно жесткой, чем алкильная, спейсерной группы, что не позволяет катиону серебра координировать одновременно четыре нитрильные группы от двух соседних молекул каликсарена 7.



Рис. 7. 1D-структура, полученная из цианобензилокси-*p*-*tert*-бутил-тиакаликс[4]арена 7 с  $\text{AgBF}_4$  (по данным РСА).

В этой структуре присутствуют атомы серебра двух типов. Оба имеют тетраэдрическое окружение, но различаются по числу координированных молекул растворителя (изопропилового спирта). Расстояние между атомами серебра составляет 3.44А (рис.8). Специфических взаимодействий между катионами серебра и тетрафторборат анионами обнаружено не было.

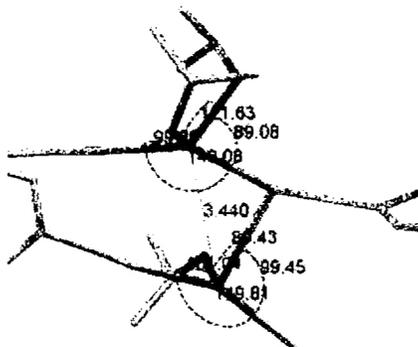


Рис. 8. Конфигурация атомов серебра в скрученной координационной цепочке  $(7 \cdot 2\text{AgBF}_4)_\infty$ . Атомы водорода не показаны.

Таким образом, при использовании солей серебра с некоординирующими анионами, последние не принимали участие в образовании молекулярно-координационных структур, а занимали свободное пространство в ячейке.

Серебросодержащие координационные сетки с координирующими анионами

В случае использования солей серебра с координирующими анионами были получены более сложные структуры, где анионы уже играют важную роль в их образовании. Одна одномерная и одна трехмерная структуры были синтезированы с цианопропокси-производным п-трет-бутилтиакаликсарена **4** и нитратом серебра, при кристаллизации с разными соотношениями металл/лиганд (10/1 и 15/1).

Первая структура (рис.9) представляет собой одномерную молекулярную сетку нетрубчатого типа с соотношением металл/лиганд 2/1, а не 1/1, как было для этого же тектона **4** в случае использования солей с некоординирующими анионами (см. выше). В данной структуре представлены атомы серебра двух типов: первый (**a** на рис.9) взаимодействует с атомами азота циано-групп и образует тем самым бесконечную структуру, а второй атом серебра (**b** на рис.9) взаимодействует с одним из атомов серы молекулы тиакаликсарена и нитрат-анионами.

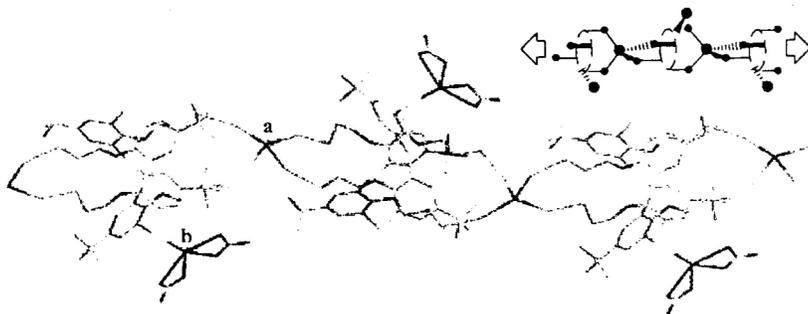


Рис. 9. 1D-структура из цианопропокси-*p*-*tert*-бутилтиакаликс[4]арена 4 с  $2\text{AgNO}_3$  (по данным PCA).

Вторая полученная структура представляет собой трехмерную систему с кластерами нитрата серебра (рис.10). Стехиометрия металл/лиганд данной структуры равна 3/1. Две молекулы тиакаликсарена образуют димер, и эти димеры связаны между собой взаимодействиями серебро-сера. Каждый димер состоит из двух кластеров нитрата серебра. Один из атомов серебра (рис.10b) ( $\text{Ag}_3$ , в тетраэдрической геометрии) взаимодействует с атомами азота циано-групп первой молекулы тиакаликсарена и двумя атомами кислорода нитрат-анионов, выступающих в качестве связки между лигандами; и два других атома серебра ( $\text{Ag}_1$  и  $\text{Ag}_2$ , с окта- и пентакоординированной сферой, соответственно) взаимодействуют с двумя атомами серы ( $\text{S}_1$  и  $\text{S}_2$ ) второй молекулы тиакаликсарена. Последние атомы серебра также связывают димеры между собой через взаимодействия  $\text{Ag}_1\text{-S}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{-S}_4$ . Подобный тип кластера с производными каликсаренов получен впервые.

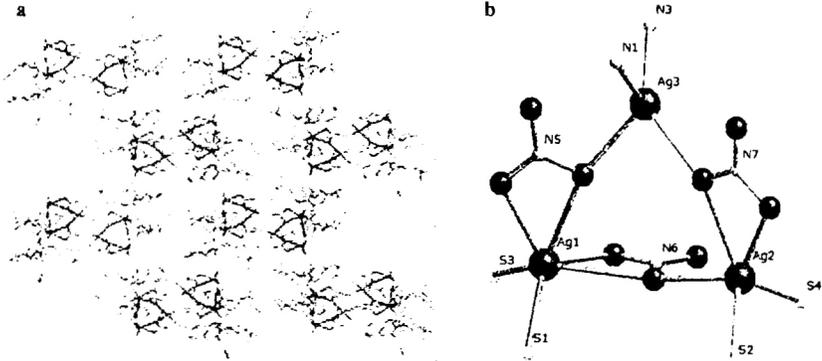


Рис. 10. Упаковка 3D сетки  $(4-3\text{AgNO}_3)_\infty$  (а) и кластер из нитратов серебра 3D координационной сетки (b).

Для тектона 7 с цианобензилокси- группами при использовании соли с координирующими нитрат-анионами была получена трехмерная координационная структура (рис.11) с кластерами из нитрата серебра. В этом случае соотношение металл/лиганд было равно 10/1.

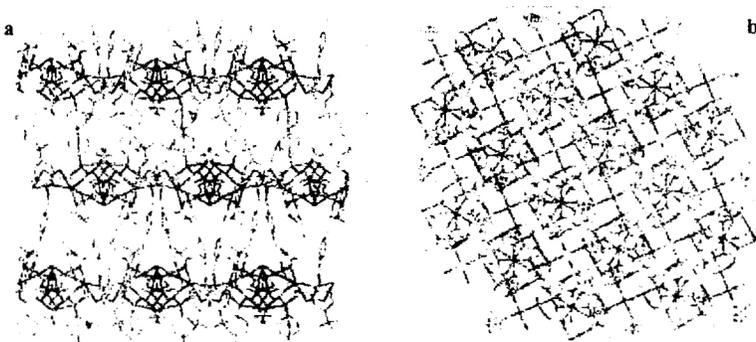
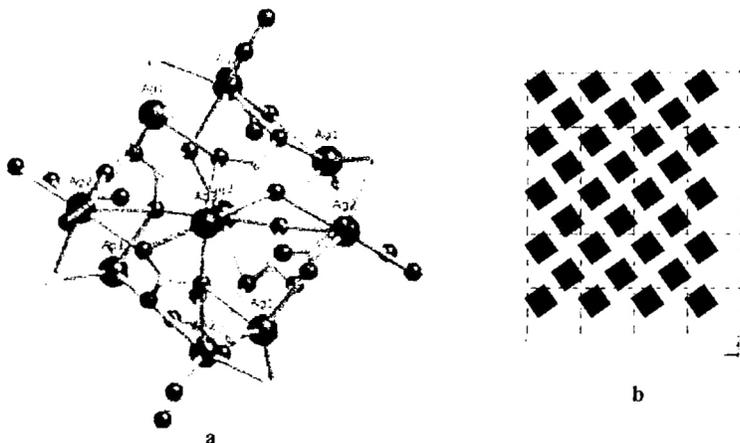


Рисунок 11. Упаковка 3D координационной сетки  $(7-10\text{AgNO}_3)_\infty$  вдоль осей *a* (а) и *c* (b). Атомы водорода на рисунке не показаны.

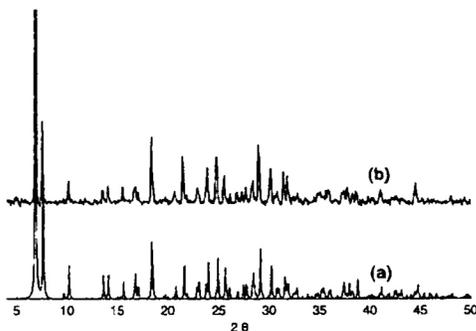
Кластеры (рис.12а) образованы путем связывания с координирующими нитрат-анионами, и эти нитрат-анионы играют очень важную роль в образовании данной структуры. Каждый кластер состоит 10 атомов серебра, шесть из которых ( $\text{Ag}_2$  и  $\text{Ag}_3$ ) взаимодействуют с атомами кислорода нитрат-анионов, а в связывании с атомами азота циано-групп заместителей участвуют другие четыре атома серебра ( $\text{Ag}_1$ ).



**Рисунок 12.** Структура кластера 3D координационной сетки  $(7 \cdot 10\text{AgNO}_3)_\infty$  (а), и упаковка октаэдров кластера (б).

Интересно отметить наличие в данной структуре взаимодействий серебро-сера. Каждый атом серы на рисунке 12а принадлежит разным молекулам ТСА. Таким образом, молекулы ТСА осуществляют связывание между кластерами. В свою очередь, дополнительная сшивка между кластерами реализуется нитрат-анионами, связанными с атомами серебра Ag2.

Упаковка кластеров представляет собой кубическую структуру, в которой расстояние между центрами соседних октаэдров составляет 1,3 нм (рис.12б). Однородность кристаллической фазы была исследована методом порошковой дифрактометрии. Сравнение экспериментальной и рассчитанной из монокристаллических данных дифрактограмм представлено на рис. 13.



**Рис. 13.** Рассчитанная (а) и экспериментальная (б) дифрактограммы для структуры  $(7 \cdot 10\text{AgNO}_3)_\infty$ .

Таким образом, использование солей с координирующими анионами приводит к увеличению содержания атомов металла в координационном полимере, и, следовательно, к повышению сложности его структуры.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Разработаны методы синтеза и синтезированы новые тетразамещенные по нижнему ободу тиакаликс[4]арены и *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арены в конформации *1,3-альтернат*: тетрацианопропокси-, тетрацианобензилокси-производные, а также тетрааминоэтокси- и тетрааминобутокси-*п-трет*-бутилтиакаликс[4]арены, тетра-(3-карбокситпропокси)-*п-трет*-бутилтиакаликс[4]арен.
2. Установлено, что тетрацианометокси-производные *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арена и тиакаликс[4]арена в растворе существуют в виде смеси стереоизомеров, между которыми имеет место медленный (в шкале времен ЯМР) обмен. Вместе с тем, в кристаллической фазе первое соединение было выделено в виде стереоизомера *1,3-альтернат*, а второе – *частичный конус*.
3. Получены и исследованы методом РСА монокристаллы восьми одномерных и шести трехмерных молекулярно-координационных структур с использованием синтезированных макроциклов и солей серебра.
4. Установлено, что важную роль в формировании пространственной структуры молекулярно-координационных сеток (от 1D до 3D) на основе стереоизомеров *1,3-альтернат* тиакаликс[4]аренов играет соотношение размеров заместителей верхнего и нижнего ободов макроцикла: *п-трет*-бутильные группы на верхнем

обода препятствуют образованию молекулярно-координационных структур в случае *o*-цианометокси заместителей нижнего обода, тогда как незамещенный по верхнему ободу аналог образует молекулярно-координационные цепочки.

5. Принципиальное значение для пространственной структуры образующихся сеток играет координирующая способность аниона. Использование солей серебра с некоординирующими анионами ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ) приводит в основном к образованию одномерных координационных сеток нетрубчатого типа со стехиометрией 1/1, а использование солей серебра с координирующими анионами ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OTf}^-$ ) приводит к изменению стехиометрии в сторону большего содержания ионов металла и, как следствие этого, к формированию более сложных 2D или 3D структур.
6. Впервые получена уникальная кристаллическая структура на основе нитрата серебра и тетрацианобензилокси-*p*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена с симметрично расположенными на расстоянии 1,3 нм друг от друга кластерами, содержащими десять ионов серебра.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

- 1) Kozlova, M.N. Molecular tectonics: on the formation of 1-D silver coordination networks by thiacalixarenes bearing nitrile groups [Text] / M.N. Kozlova, S. Ferlay, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, A.I. Kononov, N.Kyritsakas, M.W. Hosseini // Dalton Transactions. – 2007. -P.5126-5131.
- 2) Овсянников, А.С. Синтез новых рецепторов и коилатов (молекулярно-координационных сеток) на основе азотсодержащих тиа- и каликс[4]аренов [Текст] / А.С. Овсянников, М.Н. Козлова, Е.В. Попова, С.Е. Соловьёва, И.С. Антипин, А.И. Коновалов // Всероссийская конференция «Структура и Динамика Молекулярных Систем». Сборник статей. –Яльчик. -Выпуск XV. -2008. –С.211-215.
- 3) Козлова, М.Н. Синтез и строение молекулярных координационных сеток на платформе цианобензилокси-*p*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена [Текст] / М.Н. Козлова, S. Ferlay, N. Kyritsakas-Gruber, M.W. Hosseini, С.Е. Соловьёва, И.С. Антипин, А.И. Коновалов // XI Молодежная конференция по органической химии. Сборник материалов. -Екатеринбург. -2008. –С.113-115.
- 4) Тюфтин, А.А. Синтез новых архитектур для супрамолекулярных ансамблей на основе *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена / А.А. Тюфтин, М.Н. Козлова, Л.Ф.

- Гафиуллина, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин, А.И. Коновалов // Сборник тезисов «VI Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ». - Казань. -2006. -С.113.
- 5) Козлова, М.Н. Синтез новых азотсодержащих рецепторов на платформе триакаликс[4]арена / М.Н. Козлова, А.С. Овсянников, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин, А.И. Коновалов // IX Молодежная научная школа-конференция по органической химии. Тезисы докладов. -Москва. -2006. —С.193.
- 6) Kozlova, M.N. 1,3-Alternate thiacalix[4]arenes decorated at the lower rim for construction of molecular coordination networks / M.N. Kozlova, A.S. Ovsyannikov, S.E. Solovieva, S. Ferlay, N. Kyritsakas, M.W. Hosseini, I.S. Antipin, A.I. Konovalov // First International Symposium “Supramolecular and NanoChemistry: Toward Applications”. Book of abstracts. -Kharkov, Ukraine. -2008. -P.P1-3
- 7) Kozlova, M.N. Molecular coordination networks based on 1,3-alternate thiacalix[4]arenes decorated at the lower rim / M.N. Kozlova, S. Ferlay, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, A.I. Konovalov, N. Kyritsakas, M.W. Hosseini // International conference on organometallic and coordination chemistry. Book of abstracts. -Nizhny Novgorod. - 2008. -P.106.
- 8) Kozlova, M.N. Molecular coordination networks based on 1,3-alternate thiacalix[4]arenes backbone / M.N. Kozlova, S. Ferlay, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, A.I. Konovalov, N. Kyritsakas, M.W. Hosseini // IV International Summer school “Supramolecular Systems in Chemistry and Biology”. Book of abstracts. -Tuapse. - 2008.-P.82.
- 9) Козлова, М.Н. Синтез и строение молекулярных координационных сеток на платформе цианобензилокси-п-трет-бутилтриакаликс[4]арена / М.Н. Козлова, S. Ferlay, N. Kyritsakas-Gruber, M.W. Hosseini, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин, А.И. Коновалов // XI Молодежная конференция по органической химии. Тезисы докладов. -Екатеринбург. -2008. -С.У-76.



Отпечатано с готового оригинала-макета  
В типографии Издательства  
Казанского государственного университета  
им. В.И. Ульянова-Ленина  
Тираж 120 экз. Заказ 20/2

420008, ул. Профессора Нужи́на, 1/37  
тел. 231-53-59,292-65-60





