

0-802256

На правах рукописи



Габидуллин Булат Махмудович

**СТРОЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЗАМЕЩЕННЫХ
ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ И ДИНАМИКА ИХ РАЗРУШЕНИЯ**

02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук,
в.н.с. лаборатории дифракционных методов
исследования ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
Губайдуллин Айдар Тимергалиевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой неорганической химии
Химического института им. А.М. Бутлерова К(П)ФУ
Амиров Рустэм Рафаэльевич

доктор химических наук, профессор кафедры
физической и коллоидной химии ФГБОУ ВПО КНИТУ
Билалов Азат Вагизович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлоорганической
химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Защита состоится «16» октября 2013 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 022.005.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки 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 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова

Автореферат разослан «14» сентября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



828207

Тороп

А.В. Торопчина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Каликсарены привлекают неослабевающий интерес химического научного сообщества в течение последних нескольких десятилетий, что, вероятно, объясняется относительно простыми и хорошо воспроизводимыми процедурами их синтеза ("рациональный синтез"), предложенными группой Гютше, большим разнообразием возможных структурных и функциональных производных. Благодаря исключительной селективности некоторых представителей данного класса соединений по отношению к ионам и малым молекулам, они находят применение в экстракции катионов металлов из растворов, в катализе, в сенсорах. Кроме того, каликсарены используются в качестве строительных блоков, платформ при построении более сложных систем (например, бискаликсаренов, металлоорганических каркасов).

К настоящему моменту синтезировано множество родственных классическим каликсаренам соединений, в которых фенольный фрагмент заменен другими ароматическими фрагментами и/или мостиковая метиленовая группа заменена другими атомами или группами. Тиакаликсарены составляют класс соединений, в которых метиленовые мостики заменены на атомы серы. В конце 1990-х гг. была разработана одностадийная процедура синтеза тиакаликс[4]аренов, что способствовало росту интереса к данным соединениям.

Наличие мостиковых атомов серы вместо метиленовых придает тиакаликс[4]аренам ряд новых свойств по сравнению с классическими каликс[4]аренами: наличие гетероатомов, способных принимать участие в комплексообразовании, больший размер полости и большая конформационная гибкость в растворе. Тем не менее, количество тиакаликс[4]аренов с установленной кристаллической структурой на порядок меньше, чем классических каликсаренов (по данным Кембриджской базы структурных данных - 449 против 2340). Поэтому определение структуры новых производных тиакаликс[4]арена является **важной и актуальной** задачей.

Однако, зачастую кристаллы тиакаликс[4]аренов нестабильны на воздухе, что ограничивает их потенциальное использование в качестве функциональных материалов. Под нестабильностью мы понимаем разрушение монокристаллов соединений в обычных условиях и переход в поликристаллическое или аморфное состояние, хотя в отдельных случаях это может происходить при сохранении внешней формы кристалла.

При анализе научной литературы нами не было найдено работ, посвященных рассмотрению причин разрушения нестабильных кристаллов и механизмов сопутствующей перестройки кристаллической структуры. Более того, Кембриджская база структурных данных (КБСД) и соответствующие публикации, за некоторым исключением, не содержат информацию о стабильности или нестабильности кристаллов тиакаликс[4]аренов, что является, по нашему мнению, серьезным недостатком данной кристаллохимической базы. Поэтому исследование процессов разрушения их кристаллов и рассмотрение связи стабильности с особенностями молекулярной и кристаллической структуры (конфигурацией макроцикла, типом заместителей, локализацией сольватных молекул и другими) несет элемент **новизны** и также является **актуальной** задачей.

Как было отмечено, одним из важных свойств тиакаликс[4]аренов является способность связывать катионы металлов. С точки зрения образования комплексов с

межмолекулярных взаимодействий в кристаллах исследованных соединений и доступных литературных данных, а также рентгенодифракционные порошковые эксперименты выполнены диссертантом самостоятельно или при его непосредственном участии.

Апробация работы и публикации. Материалы работы докладывались и обсуждались на VI Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2011), XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (Madrid, 2011), 27th European Crystallographic Meeting (Bergen, 2012), VII международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Иваново, 2012). По материалам работы опубликовано 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: гранты №12-03-00701а, №12-03-31002, №08-03-00512а, а также госконтрактов №14.740.11.0377 от 20 сентября 2010 г., №13-11/2К от 20 мая 2011 г.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 188 страницах, содержит 35 таблиц, 125 рисунков и состоит из введения, 4 глав, выводов и приложения. Список цитируемой литературы содержит 238 наименований. Первая глава посвящена литературному обзору строения, свойств и применения тиакаликс[4]аренов и систематическому анализу по данным КБСД и литературных источников взаимосвязи между различными характеристиками молекулярной и кристаллической структуры тиакаликс[4]аренов и стабильностью их кристаллов. Во второй главе представлены результаты собственных исследований и анализа молекулярной и кристаллической структуры новых производных тиакаликс[4]аренов. В третьей главе описаны рентгенодифракционные эксперименты кристаллосольватов производных тиакаликс[4]арена в процессе естественного удаления растворителя. В четвертой главе описаны условия проведения экспериментов и кристаллографические параметры изученных соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Структура кристаллов замещенных тиакаликс[4]аренов и их стабильность по литературным данным

Для анализа структуры тиакаликс[4]аренов нами были использованы Кембриджская база кристаллоструктурных данных (КБСД), в которой содержится большая часть известной к настоящему моменту информации о кристаллическом строении органических соединений (более 600 000), и соответствующие публикации. Общее число тиакаликс[4]аренов в КБСД - 449. Для сравнения: классических каликс[4]аренов - 2340.

В литературе отсутствуют систематические исследования причин нестабильности кристаллов тиакаликс[4]аренов, и мы предположили, что она может быть связана не только с наличием в кристаллах сольватных молекул, но и их локализацией, то есть размерностью занятых ими областей. Кроме того, представлялось обоснованным ожидать, что на стабильность/нестабильность кристаллов может оказывать влияние размерность супрамолекулярной структуры как таковой, то есть, связаны ли молекулы в кристалле в 3D структуры или образуют 2D, 1D, 0D системы за счет реализации межмолекулярных взаимодействий.

Строение тиакаликс[4]аренов по литературным данным проанализировано нами с точки зрения оценки различных параметров молекулярной (конформация

макроцикла, тип заместителя по верхнему ободу, тип заместителя по нижнему ободу) и кристаллической структур (тип упаковки молекул, межмолекулярных взаимодействий в кристалле, наличие сольватных молекул и тип их локализации), и их взаимосвязи друг с другом. При этом, ввиду наличия координационных взаимодействий в кристаллах комплексов тиакаликс[4]аренов с металлами (233 соединения), они рассмотрены отдельно от остальных (216 соединений).

Структура нестабильных кристаллов тиакаликс[4]аренов по данным КБСД

Анализ структурных данных по КБСД и соответствующим публикациям показал, что из 449 структур тиакаликс[4]аренов нестабильность кристаллов указана лишь для 27 соединений, для остальных же структур информации о стабильности/нестабильности кристаллов нет. Как показал проведенный анализ этой отдельной группы соединений, молекулы растворителя в нестабильных кристаллах тиакаликс[4]аренов могут образовывать области различной размерности.

Примером кристалла с **ноль-мерной (0D) локализацией сольватных молекул** является кристаллосольват **WAXTAQ** (код структуры в КБСД) *p-трет*-бутил-тиакаликс[4]арена с дихлорэтаном в соотношении 1:2. Одна молекула растворителя находится в полости макроцикла изолированно от других, другая - располагается в межмолекулярной полости вместе с другой молекулой, связанной с ней центром симметрии. Гидроксильные группы тиакаликс[4]арена не участвуют в межмолекулярных связях (*0D* супрамолекулярная структура).

Большинство из нестабильных кристаллов с *0D* локализацией молекул растворителя представляют собой комплексы с металлами (7 соединений из 8), в которых координация металла ведет как к *0D* супрамолекулярной структуре (6 соединений), так и одномерной (1 соединение). Интересно отметить, что все 8 нестабильных кристаллов с *0D* локализацией растворителя образованы тиакаликс[4]ареном в конформации *конус*, замещенным *трет*-бутильными группами по верхнему ободу.

В отличие от островного (*0D*) расположения сольватных молекул в кристалле, наличие сольватных областей, непрерывных в каком-либо направлении (каналов), характеризует **одномерную (1D) локализацию молекул растворителя**. Нестабильные кристаллы с такой локализацией сольватных молекул охватывают тиакаликс[4]арены, замещенные различными группами по верхнему ободу (не замещенные - 3 соединения, с *t*-Bu группами - 6, с сульфатными - 3), образующие как металлокомплексы (9 соединений), так и индивидуальные кристаллы (3). При этом преимущественной конформацией является конус (10 соединений из 12), конформации *1,2-альтернат* и *1,3-альтернат* представлены одним соединением каждый.

Так, комплексы тиакаликс[4]арена, функционализированного содержащими фосфорильные фрагменты заместителями, с La(III) (**JAXKUP**) и с Nd(III) (**JAXLAW**) образуют кристаллы с *1D* пустотами (рис.1б) (кристаллы изоструктурны). Катион металла координирован в полости макроцикла (рис.1а). Молекулы тиакаликс[4]арена взаимодействуют посредством π - π контактов и образуют спиральные цепочки вдоль оси *Oz*. Помимо каналов, в кристалле наблюдаются *0D* сольватные области.

В ряде случаев в нестабильных кристаллах тиакаликс[4]аренов **сольватные молекулы образуют слои (2D)**, то есть связанные области, бесконечные в двух направлениях и ограниченные в третьем. Например, в кристаллах комплексов

тетрасульфонат тиакаликс[4]арена с La(III) (**UQASUB**) и Nd(III) (**UQATAI**) (изоструктурны) катионы металла координированы молекулами тиакаликс[4]арена, молекулами воды и пиридин-N-оксидом. Это ведет к связыванию молекул тиакаликс[4]арена в 2D координационные полимеры в кристалле, лежащие в кристаллографических плоскостях (011), между ними расположены слои сольватных молекул (рис. 3).

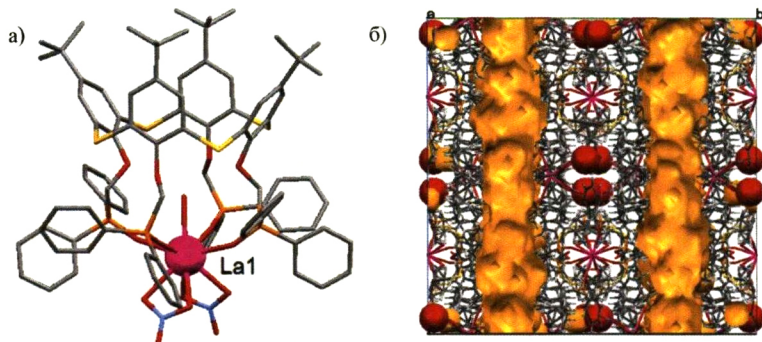


Рис. 1. а) Геометрия комплекса **JAXKUP** в кристалле (кристаллосольват с водой). Катион металла показан в шаровой модели, б) Пустоты в кристалле **JAXKUP** (вид сбоку каналов). Молекулы растворителя показаны в ван-дер-ваальсовых радиусах, поверхность "пустот" - желтым цветом

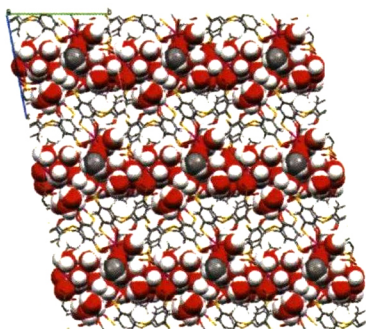


Рис. 2. Чередование слоев координационных полимеров со слоями сольватных молекул (показаны в ван-дер-ваальсовых радиусах) в кристалле **UQASUB**

Примером нестабильных кристаллов с 3D локализацией молекул растворителя является кристалл соединения **BESJAL**, в котором за счет координации меди молекулами тетрасульфонат тиакаликс[4]арена наблюдается образование 2D координационных полимеров, слои которых чередуются со слоями молекул воды. Помимо слоев, молекулы воды находятся также в «порах» координационных полимеров в поперечном направлении, что суммарно ведет к 3D локализации молекул воды.

Таким образом, анализ структур тиакаликс[4]аренов, образующих нестабильные на воздухе кристаллы, по литературным данным и данным Кембриджской базы показывает, что нестабильными кристаллами могут быть как

индивидуальные кристаллосольваты тиакаликс[4]аренов, так и комплексы с металлами с различным типом и размерностью их координации. При этом в данной выборке тиакаликс[4]арены:

- находятся преимущественно в конформации *конус* (25 соединений из 27),
- образуют кристаллосольваты в 26 соединениях из 27,
- чаще представляют собой комплексы с металлами (21 из 27),

- замещены по верхнему ободу *трет*-бутильными группами (14 структур), сульфонатными группами (9 соединений), либо не замещены (4 соединения).

Число соединений, для которых указана нестабильность кристаллов, не так велико, чтобы делать уверенные выводы о ее взаимосвязях с кристаллической структурой. поэтому актуальным является анализ литературных и собственных экспериментальных данных.

Структура кристаллов индивидуальных тиакаликс[4]аренов по данным КБСД

Совокупное рассмотрение структуры индивидуальных (неметаллокомплексов) кристаллов тиакаликс[4]аренов показывает, что:

- чаще всего молекулы находятся в конформациях *конус* (42%) и *1,3-альтернат* (37%). Меньшее их число – в конформациях *1,2-альтернат* (6%) и *частичный конус* (8%);
- большинство известных тиакаликс[4]аренов замещены *трет*-бутильными группами по верхнему ободу (116 соединений из 177);
- тиакаликс[4]арены образуют больше кристаллосольватов (60%), чем некристаллосольватов (40%);
- тиакаликс[4]арены в конформации *конус* имеют тенденцию к кристаллизации с молекулами растворителя и образованию кристаллосольватов (50 соединений), нежели некристаллосольватов (25). По другим конформациям выраженных корреляций не наблюдается, либо недостаточно данных;
- тиакаликс[4]арены, замещенные по верхнему ободу *трет*-бутильными группами, существенно чаще образуют кристаллосольваты (81 структура), чем некристаллосольваты (35). В некоторой степени противоположная тенденция наблюдается для незамещенных по верхнему ободу тиакаликс[4]аренов (7 кристаллосольватов и 21 некристаллосольват). Это, вероятно, объясняется объемностью *трет*-бутильных заместителей и затрудненностью образования плотной упаковки, без включения в решетку молекул растворителя. Число кристаллов тиакаликс[4]аренов с сульфонатной группой (не комплексов с металлами) невелико, однако можно отметить тенденцию к кристаллизации с сольватными молекулами (7 соединений против 1 некристаллосольвата);
- тиакаликс[4]арены, не имеющие заместителей по нижнему ободу, склонны образовывать кристаллосольваты (28 соединений из 36);
- в кристаллосольватах тиакаликс[4]аренов, замещенных по верхнему ободу *t*-Bu группами, и тиакаликс[4]аренов, незамещенных по нижнему ободу, сольватные области чаще всего представляют собой *0D* области. Области большей мерности (*1D*, *2D*, *3D*) встречаются тем реже, чем выше мерность.

Структура металлокомплексов тиакаликс[4]аренов по данным КБСД

Анализ металлокомплексов тиакаликс[4]аренов показал, что:

- кристаллы данных соединений преимущественно содержат сольватные молекулы (212 структуры из 216).
- в большинстве известных комплексов тиакаликс[4]арен находится в конформации *конус* (172 против 39 соединений в других конформациях).
- в кристаллах металлокомплексов нельзя выявить преимущественную размерность областей, занимаемых молекулами растворителя. То есть, сольватные молекулы могут локализоваться в равной степени как изолированно (50 соединений), так и

образовывать каналы (60), занимать слои (66) в кристалле и 3D протяженные бесконечно области (32).

Кроме того, анализ супрамолекулярной структуры показал, что в ряде случаев за счет координации металла в кристалле наблюдается связывание молекул тиакаликс[4]арена в бесконечные цепочки (12 соединений), слои (16) и 3D структуры (6), хотя чаще всего наблюдаются отдельные молекулы комплексов (178 структур).

Если рассматривать комплексы с металлами в совокупности с индивидуальными кристаллами тиакаликс[4]аренов (некомплексами с металлами), можно сделать следующие выводы (таблица 1):

- тиакаликс[4]арены проявляют выраженную тенденцию к кристаллизации с молекулами растворителя (314 соединений из 389, то есть 81%),
- число исследованных соединений, в которых тиакаликс[4]арен принимает ту или иную конформацию в кристалле, убывает в ряду *конус* > *1,3-альт.* > *1,2-альт.* > *част. конус*,
- области, занимаемые растворителем в кристаллосольватах, чаще представляют собой 0D области, то есть молекулы растворителя локализованы изолированно: области большей мерности в среднем встречаются тем реже, чем выше мерность.

Таблица 1. Конформация макроцикла и локализация сольватных молекул

Конформация	Кристалло- сольваты	Некри- сталлосоль- ваты	Размерность сольватных областей			
			0D	1D	2D	3D
1,2-альт.	29	10	8	11	7	3
1,3-альт.	43	32	28	12	2	1
конус	222	26	77	63	53	29
част. конус	19	6	11	5	3	0
Σ	314	75	124	92	65	33

Учитывая, что наличие сильных межмолекулярных взаимодействий должно способствовать стабилизации структуры, имело смысл рассмотреть структуры тиакаликс[4]аренов с дополнительными донорно-акцепторными группами. Прежде чем анализировать ход их разрушения или изменения, необходимо было подробно изучить их молекулярную и супрамолекулярную структуру по данным РСА. Для этого были получены монокристаллы представленных серий соединений. К тому же это позволило дополнить литературные данные о нестабильных кристаллах собственными, что необходимо для корректного установления взаимосвязи нестабильности кристаллов с кристаллической структурой, ее корреляции с параметрами молекулярной структуры.

Глава 2. Кристаллическая структура новых производных тиакаликс[4]арена по данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов

В главе представлены результаты анализа методом рентгеновской монокристаллической дифракции структуры 17 тиакаликс[4]аренов и их комплексов с металлами (рис. 5). Кроме этого, для сравнения приведены результаты анализа структуры 8 новых каликс[4]резорцинариенов, содержащих тиофосфорильные группы.

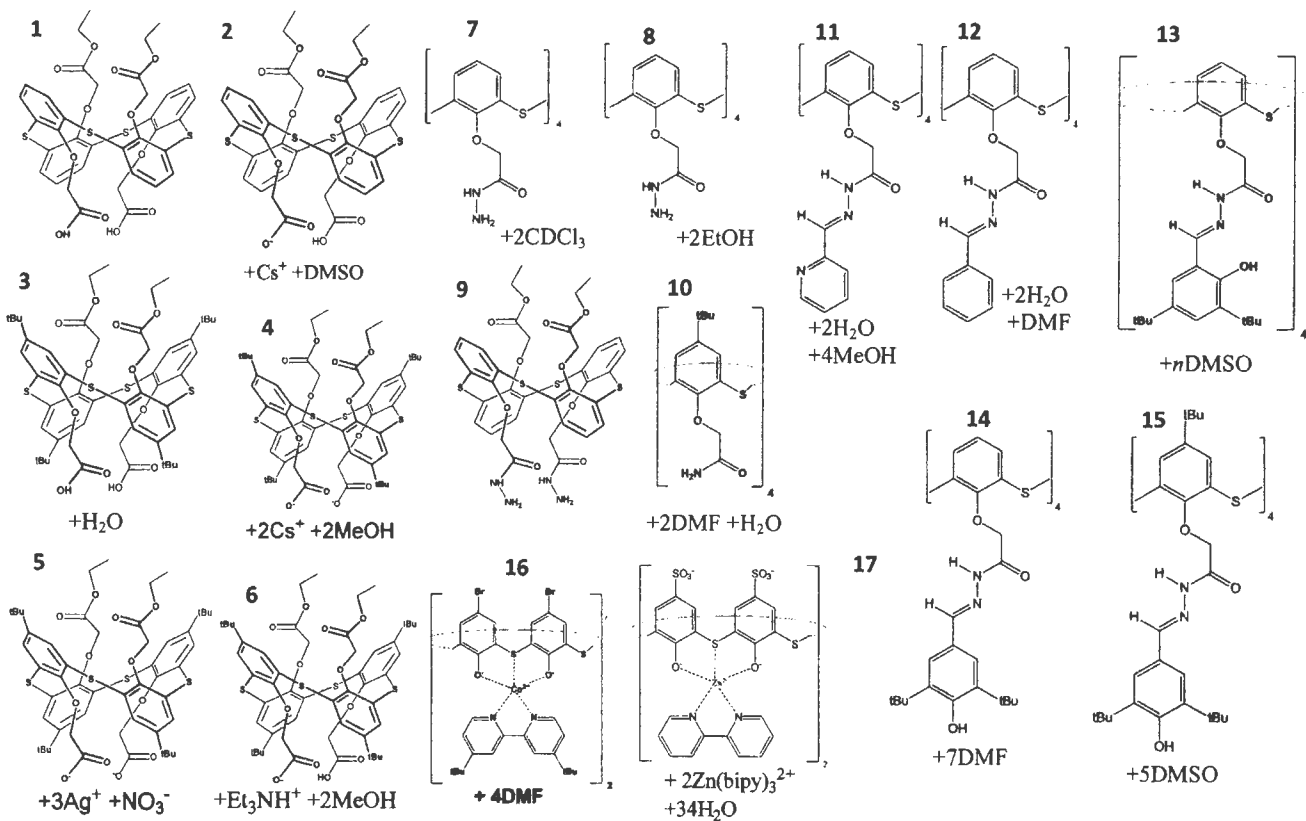


Рис. 5. Структурные формулы исследованных тиакаликс[4]аренов

Данный ряд тиакаликс[4]аренов условно разбит на несколько групп по типу заместителя на нижнем ободе:

- селективно замещенные карбоксильными и сложноэфирными группами;
- с амидными и гидразидными группами;
- с объемными гидразонными группами;
- комплексы тиакаликс[4]аренов, незамещенных по нижнему ободу.

Тиакаликс[4]арены, селективно замещенные карбоксильными и сложноэфирными группами

Тиакаликс[4]арены, селективно замещенные по нижнему ободу различными функциональными группами, представляют особый интерес, так как обладают двумя различными центрами связывания и, соответственно, комплементарны нескольким различным гостям. Представленные соединения 1-6 являются примерами таких соединений и, кроме того, интересны с точки зрения возможности дальнейшей их функционализации.

Тиакаликс[4]арен 1 кристаллизуется без сольватных молекул (рис. 6б) и его кристаллы являются стабильными на воздухе. За счет пары симметричных «вилочковых» водородных связей образуется Н-димер молекул (рис. 6а). Молекула 1 обладает предорганизованной полостью и может образовывать соединения включения с молекулами гостями, такими, как, например, катионы металлов, что показано на примере комплекса 2.

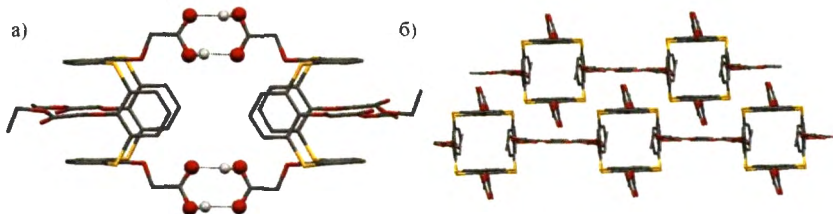


Рис. 6. а) Схема водородных связей (показаны пунктиром) в кристалле соединения 1. б) Упаковка молекул 1 в кристалле. Проекция на плоскость (11-3).

В кристалле 2 (рис. 7) две соседние молекулы тиакаликс[4]арена координируют (с участием двух молекул ДМСО) два катиона цезия, расположенные в их молекулярных полостях. Водородных связей между молекулами тиакаликс[4]арена (кроме водородной связи внутри координационного димера) и π -контактов не наблюдается ($0D$ супрамолекулярная структура). Молекулы ДМСО сгруппированы в

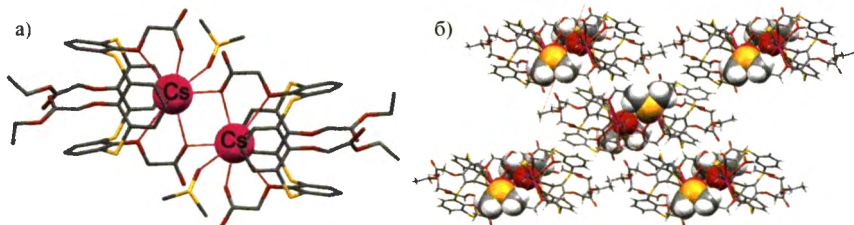


Рис. 7. а) Геометрия комплекса в кристалле 2 (кристаллосольват с ДМСО). б) $0D$ локализация молекул ДМСО (показаны в ван-дер-ваальсовых радиусах)

кристалле парами. такое изолированное расположение сольватных молекул, вероятно, затрудняет их спонтанный выход из кристалла и обеспечивает его стабильность на воздухе.

В отличие от соединения **1**, тиакаликс[4]арен **3** несет по верхнему ободу *трет*-бутильные группы, что ведет к «удлинению» полости и большему ее «раскрытию». Наличие таких групп препятствует образованию Н-димеров молекул тиакаликс[4]арена и в кристалле наблюдается образование зигзагообразных цепочек Н-связанных молекул вдоль кристаллографической оси *Oz* (рис. 8). Кристалл

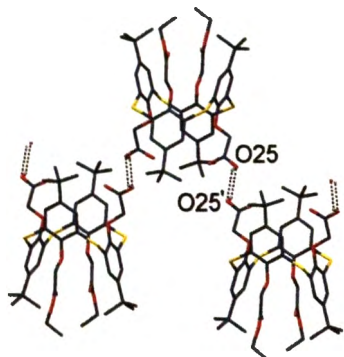


Рис. 8. Супрамолекулярная цепочка в кристалле **3**

содержит молекулы воды, однако это не приводит к нестабильности кристаллов на воздухе, вероятно потому, что молекула воды расположена в полости тиакаликс[4]арена и образует с ним водородные связи.

Наличие предорганизованной полости и бидентатных групп по нижнему ободу тиакаликс[4]арена **3** обуславливают его способность образовывать комплексы с катионами металлов, что показано на примере комплекса с Cs^+ (кристалл соединения **4**) и с Ag^+ (**5**).

В кристалле **4** (рис. 9) один из двух симметрически независимых катионов цезия расположен в молекулярной полости макроцикла и координирован фенольными и карбоксилатными атомами кислорода. Другой катион находится вне полости тиакаликс[4]арена и координируется карбоксилатными атомами кислорода и атомами кислорода молекул метанола, что ведет к образованию координационного *1D* полимера в кристалле вдоль оси *Ox*. Особенностью упаковки молекул в кристалле соединения **4** является наличие *1D* пустот, вытянутых вдоль оси *Oz*, в которых

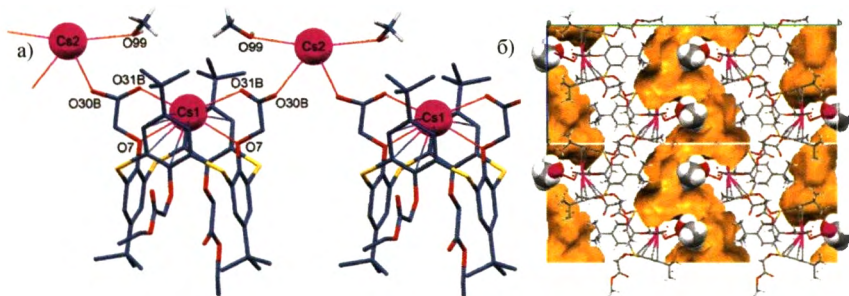


Рис. 9. а) Координационный *1D* полимер в кристалле **4**. б) Упаковка молекул в кристалле **4** и каналы (желтые), частично заполненные растворителем (показан в ван-дер-ваальсовых радиусах)

находятся разупорядоченные сольватные молекулы. В этих же каналах находятся выявленные молекулы метанола и катионы цезия, координированные вне полости тиакаликс[4]арена. Такое каналное расположение сольватных молекул в кристалле, по-видимому, облегчает покидание кристалла молекулами растворителя на воздухе и обуславливает нестабильность кристаллов.

В кристалле соединения **5** молекула тиакаликс[4]арена дважды депротонирована и образует комплекс с тремя катионами серебра Ag^+ и нитрат-анионом NO_3^- (рис. 10). Данный кристалл не содержит сольватных молекул и стабилен на воздухе. В кристалле наблюдается группирование катионов серебра (наблюдается прямой контакт между двумя из них) в подобие кластеров.

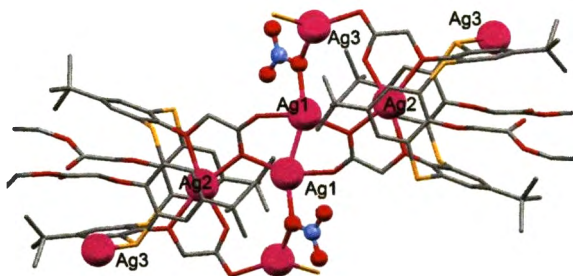


Рис. 10. Геометрия комплекса **5** в кристалле (не кристаллосольват)

Тиакаликс[4]арена друг с другом (*0D* супрамолекулярная структура). Молекулы метанола локализованы по островному типу (*0D*), группируясь парами. Такое изолированное расположение сольватных молекул не ведет к нестабильности кристаллов на воздухе.

Интересным примером комплекса того же тиакаликс[4]арена, но не с металлом, а с катионом триэтиламмония, является соединение **6**. В кристалле наблюдаются многочисленные водородные связи, которые однако не ведут к связыванию молекул

наблюдаются многочисленные водородные связи, которые однако не ведут к связыванию молекул

Тиакаликс[4]арены, замещенные гидразидными и амидными группами

Тиакаликс[4]арены, замещенные по нижнему ободу гидразидными группами и представленные соединениями **7-10**, образуют в кристаллах схожие супрамолекулярные Н-связанные цепочки молекул, однако различная локализация сольватных молекул ведет к различию в стабильности кристаллов.

В кристалле соединения **7** тиакаликс[4]арен (рис. 11) кристаллизуется с хлороформом в соотношении 1:2. Молекулы тиакаликс[4]арена за счет $\text{NH}\dots\text{O}$ водородных связей образуют двойные цепочки вдоль оси Oz (*1D* супрамолекулярная структура), которые связаны неклассическими взаимодействиями в трехмерную сетку. Молекулы хлороформа в кристалле **7** локализованы в *0D* областях по 4 молекулы. Вероятно, такое изолированное расположение сольватных молекул

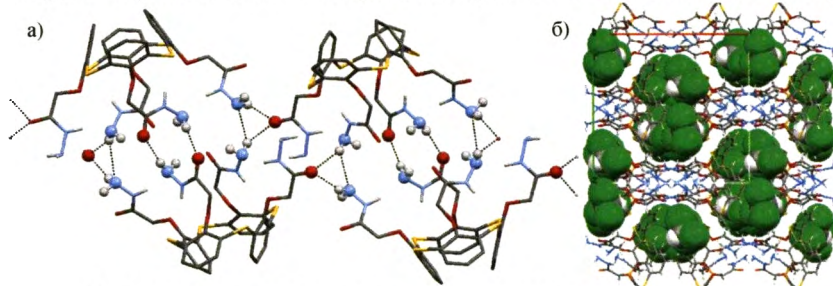


Рис. 11. а) Супрамолекулярная цепочка в кристалле **7**, б) *0D* локализация молекул хлороформа (показаны в ван-дер-ваальсовых радиусах) в кристалле **7**

затрудняет их спонтанный выход из кристалла и обеспечивает его стабильность на воздухе. В изоструктурном соединении **8**, в которой на ту же молекулу тиакаликсарена приходится две молекулы этанола, также наблюдаются двойные супрамолекулярные цепочки и сходная картина локализации сольватных молекул.

Переход к конформации *1,3-альтернат* и селективное замещение сложноэфирными фрагментами, не несущими протондонорные группы (структура **9**), не меняет типа образуемой супрамолекулярной структуры и также ведет к образованию Н-цепочек. Неклассические водородные взаимодействия ведут к связыванию последних в трехмерную сетку. Симметрически независимая часть ячеек в кристалле соединения **9** содержит одну молекулу тиакаликсарена и не содержит сольватных молекул, кристаллы соединения стабильны на воздухе.

В кристалле тиакаликс[4]арена **10**, замещенного по нижнему ободу амидными группами, также наблюдаются супрамолекулярные цепочки за счет классических водородных связей (рис. 12а), однако кристаллы данного соединения нестабильны на воздухе. Симметрически независимая часть ячейки содержит одну молекулу тиакаликсарена, две молекулы ДМФА, одну молекулу воды. Упаковка данного тиакаликс[4]арена в кристалле является неплотной и наблюдается образование каналов вдоль оси *Oy*, частично заполненных разупорядоченными сольватными молекулами (рис. 12в). Такое канальное расположение сольватных молекул в кристалле, по-видимому, облегчает удаление последних из кристалла на воздухе и обуславливает **нестабильность кристаллов**.

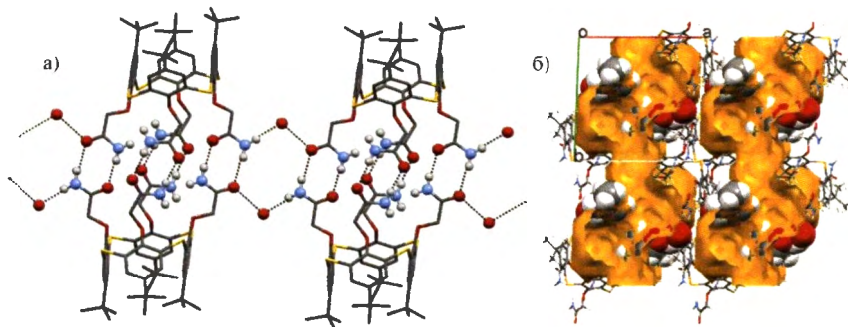


Рис. 12. а) Супрамолекулярная цепочка в кристалле соединения **10**. б) Каналы вдоль оси *Oy* (желтые), частично заполненные молекулами растворителя (показаны в ван-дер-ваальсовых радиусах)

Тиакаликс[4]арены, замещенные гидразонными группами

В тиакаликс[4]аренах **11-15** нижний обод замещен объемными гидразонными заместителями, способными к образованию различных пространственных форм (амидная конформационная изомерия и изомерия вокруг $C=N$ связи). Кристаллы всех соединений данной группы **нестабильны**. Это, по-видимому, обусловлено большим размером молекул, ведущим к неплотной упаковке и большой доле растворителя в кристаллах, локализованного в каналах и слоях. Так, соединение **11** (рис. 13) содержит четыре молекулы метанола и две молекулы воды на молекулу макроцикла, сольватные молекулы находятся вне полости тиакаликс[4]арена. Наличие сильных донорных и акцепторных групп в молекуле и полярного растворителя приводят к

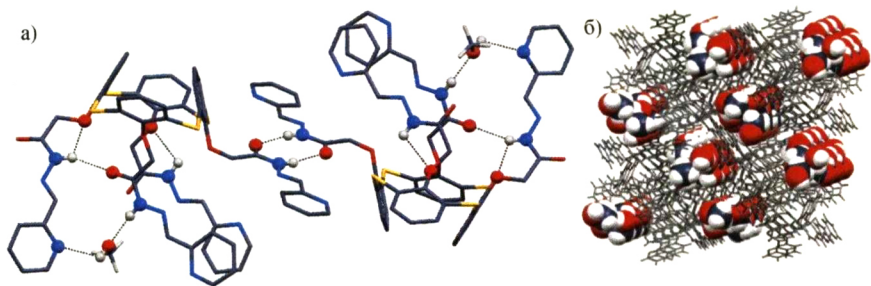


Рис 13. а) Классические водородные связи в кристалле соединения **11** (кристаллосольват с метанолом и водой), б) каналы в кристалле, заполненные молекулами растворителя (показаны в ван-дер-ваальсовых радиусах)

формированию системы внутри- и межмолекулярных водородных связей в кристалле. Парные NH...O взаимодействия цис-амидных групп приводят к связыванию двух тиакаликсареновых молекул в Н-димер. Особенностью упаковки является наличие каналов вдоль оси *O_z* диаметром ~6Å, заполненных молекулами растворителя. При этом молекулы воды и метанола не образуют водородных связей с молекулами тиакаликсарена (за исключением упомянутой молекулы метанола). Такую кристаллическую структуру можно назвать клатратной. По всей видимости, это может объяснить быстрое разрушение кристаллов тиакаликс[4]арена **11** на воздухе.

При переходе в соединении **12** к конформации *1,3-альтернат* и замене бензольной группы нижних заместителей на пиридиновую (рис. 14) происходит существенное изменение супрамолекулярной структуры. За счет водородных связей молекул тиакаликсарена с молекулами воды наблюдается формирование лент. NH...O

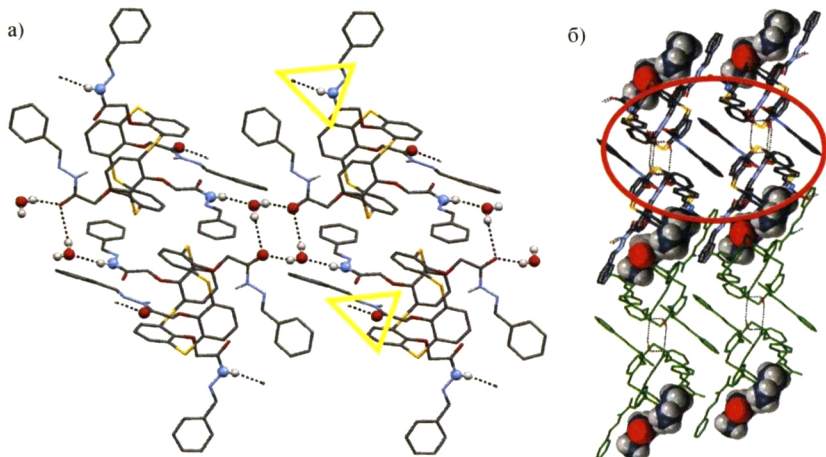


Рис. 14. Супрамолекулярные (а) ленты и (б) бислои (вид вдоль лент) в кристалле соединения **12** (кристаллосольват с ДМФА и водой), образованные за счет Н-связей. Молекулы ДМФА показаны в ван-дер-ваальсовых радиусах. Треугольником отмечены Н-связи, соединяющие ленты в бислои. Одна из лент выделена красным контуром

взаимодействия соединяют ленты в бислой, расположенные параллельно Ox плоскости. Однако это не обеспечивает стабильности кристаллов на воздухе: в кристалле наблюдаются каналы вдоль Oy , в которых расположены молекулы воды.

Можно было бы ожидать, что замещение ароматического фрагмента на фрагменты, содержащие гидроксильные группы, в тиакаликс[4]аренах **13**, **14**, **15** приведет к усложнению супрамолекулярной структуры и увеличению ее мерности. Однако в кристалле соединения **13** (рис. 15) гидроксильные группы заместителей замыкаются на внутримолекулярных $OH...N$ водородных связях с атомами азота гидразидных групп и не участвуют в межмолекулярных взаимодействиях. Упаковка молекул оказывается неплотной и в кристалле наблюдаются каналы исключительно большого объема (42% объема кристалла, диаметр каждого ≈ 20 Å), располагающиеся вдоль оси Oz и заполненные ДМСО. Такая канальная структура ведет к **нестабильности** кристаллов данного соединения на воздухе.

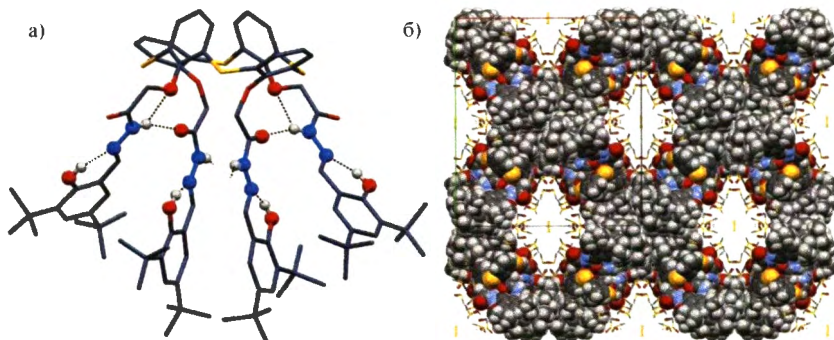


Рис. 15. а) Геометрия молекулы и водородные связи в кристалле тиакаликс[4]арена **13** (кристаллосольват с ДМСО). б) Каналы вдоль оси Oz , частично заполненные молекулами ДМСО. Молекулы тиакаликс[4]арена показаны в ван-дер-ваальсовых радиусах

Изменение положения гидроксильной группы на *пара*-положение ди-*tert*-бутилбензольного фрагмента в соединении **14** также не ведет к усложнению супрамолекулярной структуры. В данном случае это, вероятно, объясняется пространственной затрудненностью образования межмолекулярных водородных связей ввиду наличия «по соседству» с гидроксильной объемных *tert*-бутильных групп. NH группы участвуют во внутримолекулярных водородных связях, либо взаимодействуют с молекулами диметилформамида (ДМФА). Соединение **14** кристаллизуется с ДМФА в соотношении 1:7, сольватные молекулы находятся в каналах (рис.16) вдоль оси Oz , и кристаллы соединения нестабильны на воздухе.

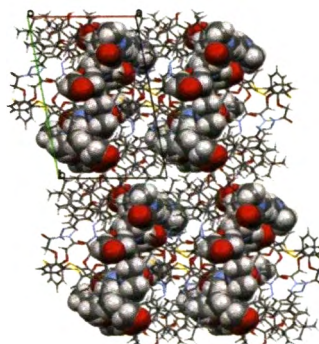


Рис. 16. Каналы в кристалле **14**, образованные молекулами ДМФА (показаны в ван-дер-ваальсовых радиусах)

Тиакаликс[4]арен **15** кристаллизуется с 8 молекулами ДМСО. Одна из четырех NH групп участвует во внутримолекулярной водородной связи с карбонильным атомом кислорода молекулы, а остальные NH и OH группы образуют водородные связи с молекулами ДМСО (рис. 17а). Водородных связей и π -контактов между молекулами тиакаликс[4]арена в кристалле не наблюдается. Упаковка является существенно неплотной и молекулы ДМСО занимают значительный объем в кристалле (35% всего объема), располагаясь в зигзагообразных каналах вдоль оси O_y (рис. 17б). Таким образом, анализ структуры тиакаликс[4]аренов, функционализированных по нижнему ободу длинными заместителями, содержащими

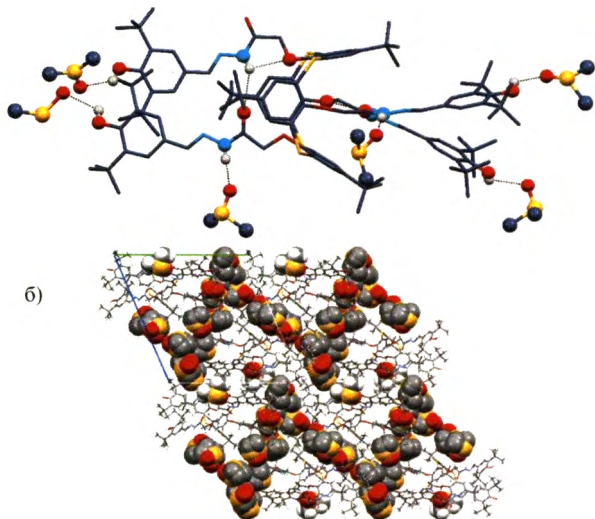


Рис. 17. а) Геометрия молекулы **15** и водородные связи в кристалле (кристаллосольват с ДМСО).

б) Зигзагообразные каналы вдоль оси O_y в кристалле, заполненные молекулами ДМСО (показаны в ван-дер-ваальсовых радиусах)

гидразонные фрагменты, показывает, что наличие в них протондонорных групп не ведет к образованию развитой системы водородных связей между молекулами тиакаликс[4]арена. В рассмотренных соединениях такие группы замыкаются на внутримолекулярные взаимодействия, либо образуют водородные связи с протонакцепторными группами сольватных молекул. С другой стороны, объемность таких заместителей, вероятно, затрудняет упаковку молекул в кристалле и ведет к их кристаллизации с растворителем.

Каликс[4]резорцинарены, содержащие тиофосфорильные фрагменты

Схожий эффект оказывают объемные заместители по мостиковому атому, вовсе не содержащие протондонорные группы, в кристаллах ряда каликс[4]резорцинаренов, впервые исследованных нами методом РСА (рис. 18). Данные резорцинарены функционализированы группами, содержащими тиофосфорильные фрагменты. Следует отметить, что обзор Кембриджской базы показал наличие тиакаликс[4]аренов, содержащих сходные функциональные группы по нижнему ободу, однако, сведений по их стабильности в КБСД и оригинальных статьях не содержится.

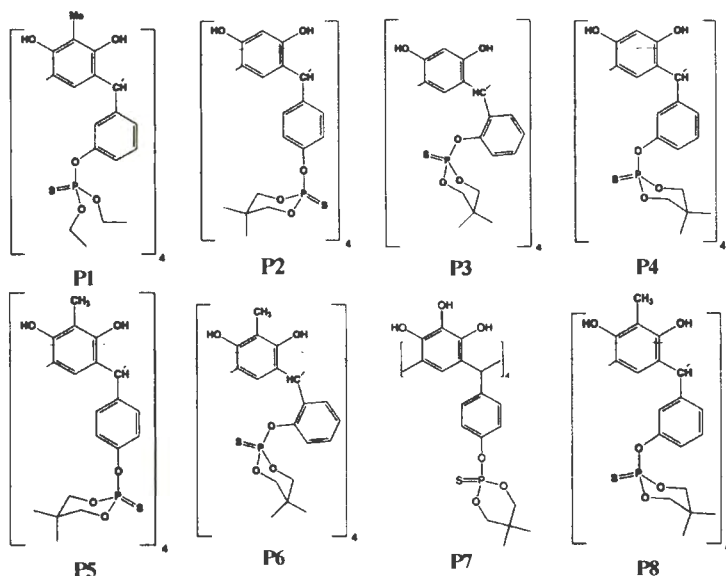


Рис. 18. Структурные формулы тиофосфорилированных каликс[4]резорцинаренов

Совокупное рассмотрение структуры данных каликс[4]резорцинаренов показывает, что они образуют кристаллосольваты, что, вероятно, объясняется объемом заместителей, препятствующих плотной упаковке молекул каликсрезорцинарена. При этом за счет классических водородных связей гидроксильных групп макроцикла, молекулы образуют *1D* (4 соединения), *0D* (3) и *2D* (1) супрамолекулярную структуру. Однако связывание в цепочки (*1D*) и слои (*2D*) не обеспечивает стабильности кристаллов (7 из 8 соединений образуют нестабильные кристаллы), что, по-видимому, объясняется локализацией растворителя в протяженных *3D* (4 соединения), *1D* (2), *2D* (1) областях и это облегчает покидание кристалла молекулами растворителя.

Смешано-лигандные комплексы новых тиакаликс[4]аренов с Co и Zn

Соединения **16**, **17** представляют собой примеры необычной координационной геометрии, в которой молекула тиакаликс[4]арена координирует два катиона металла фенольными атомами кислорода и атомом серы, находясь в конформации *1,2-альтернат*.

В кристалле соединения **16** каждая молекула тиакаликс[4]арена, замещенная по верхнему ободу атомами брома, вместе с двумя молекулами 4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридина образует комплекс с двумя катионами кобальта Co^{2+} (рис. 19). В координации катиона металла принимают участие мостиковые атомы серы и депротонированные фенольные атомы кислорода тиакаликс[4]арена, а также атомы азота дитретбутилбипиридина. На одну молекулу комплекса приходится 16 молекул ДМФА.

Молекулы комплекса связаны $\text{CH}\cdots\text{O}$ водородными связями только через сольватные молекулы. Данные взаимодействия приводят к образованию супрамолекулярных цепочек вдоль кристаллографической оси Ox кристалла **16**. Между цепочками наблюдаются полости значительного объема, заполненные молекулами ДМФА и образующие $3D$ области. такая локализация молекул растворителя приводит к нестабильности кристаллов на воздухе. Структура комплекса **17** и результаты рентгенодифракционного исследования процесса его разрушения (в ходе естественного ухода растворителя) рассмотрены ниже.

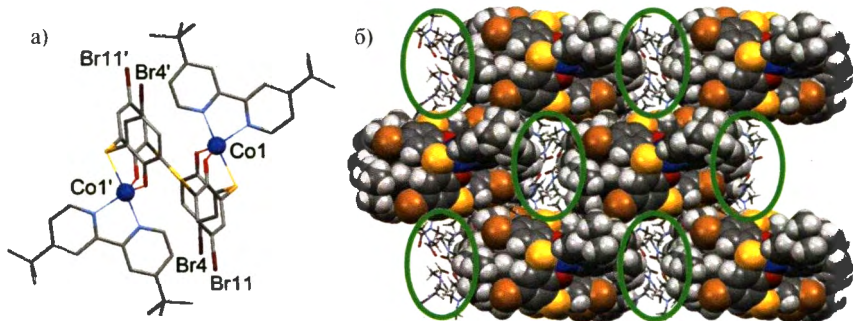


Рис.19. а) Геометрия комплекса **16** в кристалле (кристаллосольват с ДМФА). б) Упаковка молекул в кристалле (вид вдоль оси Ox). Области, занятые ДМФА, выделены эллипсами.

В результате подробного анализа супрамолекулярной структуры новых производных тиакаликс[4]аренов и каликс[4]резорцинаренов было выполнено сопоставление их молекулярных и супрамолекулярных характеристик с особенностями их кристаллизации и устойчивостью кристаллов. Следует отметить, что числа рассмотренных структур и полученных данных недостаточно, чтобы уверенно заявлять об устойчивых корреляциях между параметрами молекулярной, кристаллической структуры и стабильностью кристаллов. Можно говорить лишь о некоторых тенденциях, которые должны быть подтверждены дальнейшими исследованиями.

Таким образом, установлено, что исследованные новые производные тиакаликс[4]аренов:

- проявляют выраженную тенденцию к кристаллизации с молекулами растворителя (в 14 соединениях из 17 - в 82% случаев),
- образуют, в основном, кристаллы с $0D$ (островной) и $1D$ (канальной) локализацией растворителя, что соответствует результатам обзора и анализа тиакаликс[4]аренов по Кембриджской базе структурных данных.

Кроме того, половина (9 из 17) всех исследованных кристаллов новых тиакаликс[4]аренов являются нестабильными и представляют собой кристаллосольваты, в которых молекулы растворителя занимают преимущественно канальные ($1D$) области (7 соединений). При этом наблюдаемая тенденция образования нестабильных кристаллов тиакаликс[4]аренами в конформации *конус* (по сравнению с конформацией *1,3-альтернат*) совпадает с данными полученными при анализе литературных данных по нестабильным тиакаликс[4]аренам.

Помимо исследования факторов, определяющих нестабильность кристаллов, представляло большой интерес проследить динамику разрушения нестабильных кристаллов и качественно проанализировать изменение кристаллической структуры.

Глава 3. Динамика и механизм разрушения кристаллов замещенных тиакаликс[4]аренов по данным рентгенодифракционного порошкового анализа

Первоначально подробный анализ разрушения кристаллов тиакаликс[4]арена был выполнен для производного 17, кристаллы которого оказались крайне нестабильными на воздухе.

В результате рентгеноструктурного анализа было установлено, что данное соединение представляет собой смешанно-лигандный комплекс 17 тетрасульфонат тиакаликс[4]арена и бипиридила с цинком (рис. 20), который кристаллизуется с двумя комплексами трисбипиридила цинка $Zn(dipy)_3^{2+}$ и 34 молекулами воды. Классические водородные связи в кристалле представлены взаимодействиями молекул воды друг с другом и с сульфонатными группами тиакаликс[4]арена. Все гидроксильные группы тиакаликс[4]арена депротонированы, участвуют в координации катионов цинка и не участвуют в образовании водородных связей. Особенностью упаковки молекул в кристалле является наличие слоев молекул воды значительного объема (32% всего объема кристалла), лежащих в плоскостях (101).

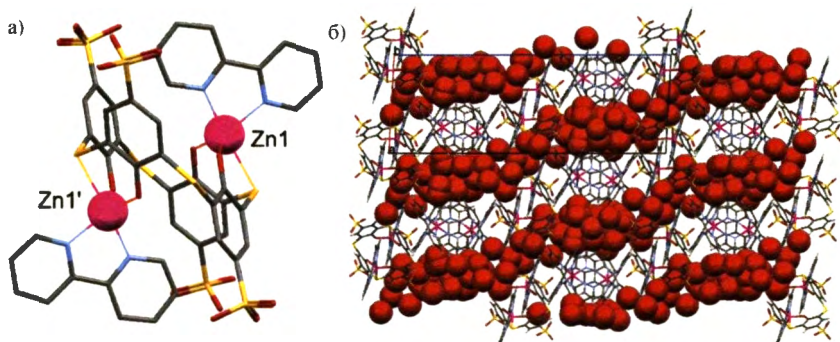


Рис. 20. а) Геометрия комплекса 17 в кристалле (кристаллосольват с водой). Атомы водорода, молекулы воды и комплекса $Zn(dipy)_3^{2+}$ не показаны. б) Слон, образованные молекулами воды, в кристалле (показаны в ван-дер-ваальсовых радиусах)

Установив молекулярное строение данного комплекса и учитывая нестабильность кристаллов в нормальных условиях, представляло интерес проследить динамику разрушения этих кристаллов и, по возможности, выяснить механизм их разрушения. Для выполнения данной задачи был привлечен метод рентгеновской порошковой дифракции. Эксперимент с временным разрешением показал, что перестройка кристалла соединения 17 происходит одновременно и промежуточных форм не наблюдается (рис. 21). При разрушении кристаллов вещество сохраняет кристалличность, то есть переходит не в аморфное, а в поликристаллическое состояние. Однако малый размер образуемых кристаллов не позволяет провести их монокристалльный анализ.

Сравнение экспериментальных дифрактограмм до и после разрушения с дифрактограммой, рассчитанной по монокристалльным данным (рис. 22), позволяет сделать некоторые выводы об изменении кристаллической структуры в процессе разрушения. Если предположить, что наиболее сильный дифракционный пик после разрушения имеет тот же индекс (101), то наблюдается его смещение в сторону больших дифракционных углов при разрушении кристалла.

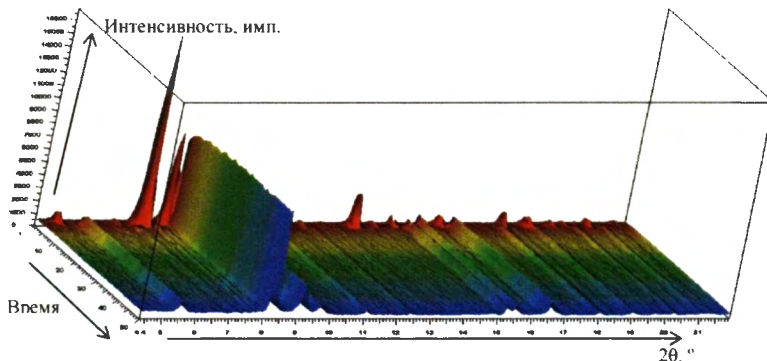


Рис. 21. Временная развертка процесса разрушения кристаллов комплекса 17 при удалении растворителя

Полученные данные свидетельствуют в пользу модели, в которой при разрушении кристаллов соединения 17 молекулы воды покидают кристалл, оставляя значительные полости, которые "схлопываются" (рис. 23), что ведет к смыканию слоев, состоящих из молекул смешанно-лигандного комплекса и трисбипридила цинка. Вероятно, ввиду неравномерности данного процесса в объеме кристаллов, это приводит к их деформации и разрушению. Кроме того, на дифрактограмме продукта разрушения наблюдается пик, по интенсивности и положению близкий к пику (002) исходной дифрактограммы, и можно предположить, что наблюдается

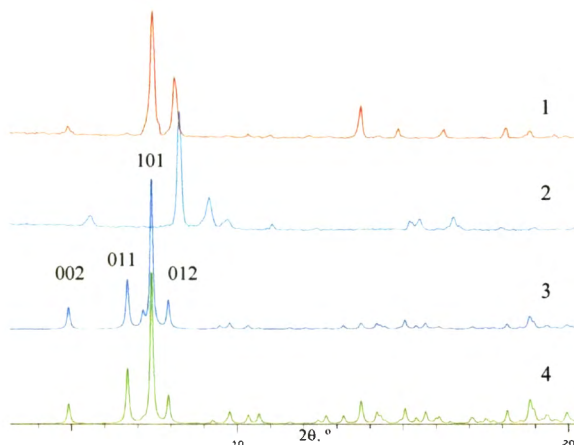


Рис. 22. Дифрактограммы соединения 17 (кристаллосольват с водой): (1) до разрушения, экспериментальная, (2) после разрушения, экспериментальная, (3) до разрушения, рассчитанная по монокристалльным данным, (4) до разрушения, рассчитанная по монокристалльным данным за вычетом вклада молекул растворителя в дифракционную картину

наблюдается пик, по интенсивности и положению близкий к пику (002) исходной дифрактограммы, и можно предположить, что наблюдается

смещение пика (002) в сторону больших углов, что соответствует уменьшению параметра с ячейки. И это также не противоречит предложенной модели.

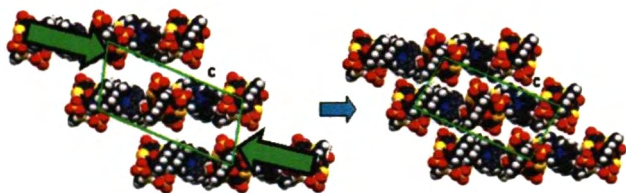


Рис. 23. Модель сближения слоев в кристалле 17 по мере удаления молекул растворителя. Молекулы воды не показаны

Аналогичные эксперименты с временным разрешением удалось провести для соединений 13 и 15. Для других нестабильных кристаллов тиакаликс[4]аренов провести рентгенодифракционные порошковые эксперименты с разрешением во времени не удалось в виду высокой скорости их разрушения и/или малого количества образца, требующего большое время накопления данных. Однако для ряда соединений был выполнен рентгенодифракционный эксперимент продуктов разрушения.

Для тиакаликс[4]аренов со стабильными кристаллами (соединения 1, 9) было показано соответствие экспериментальной и рассчитанной из монокристалльных данных дифрактограмм, что указывает на индивидуальность вещества в образце. Некоторое несовпадение дифрактограмм можно отнести к текстурированности порошкового образца.

Для нескольких тиакаликс[4]аренов эксперимент показал аморфность продукта разрушения. Например, для соединения 11 (рис. 24) наблюдается полная потеря дальнего порядка при разрушении, и дифрактограмма не содержит кристаллических пиков.

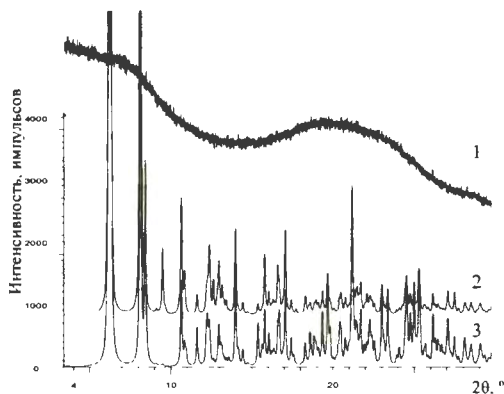


Рис. 24. (1) Экспериментальная дифрактограмма соединения 11 после разрушения, (2) дифрактограмма исходного соединения, рассчитанная по монокристалльным данным, без учета вклада молекул растворителя в дифракционную картину, (3) дифрактограмма исходного соединения, рассчитанная по монокристалльным данным (кристаллосольват с метанолом и водой)

Для большинства других тиакаликс[4]аренов наблюдается переход в кристаллическую фазу, отличную от исходной. Примером является соединение GUPWEU (рис. 25), структура которого ранее впервые была определена нашей

научной группой. Тогда было показано, что кристалл состоит из чередующихся гидрофобных и гидрофильных слоев, параллельных плоскостям Oxz , и в половине гидрофильных слоев находятся каналы, заполненные молекулами ДМСО.

Сравнение экспериментальной дифрактограммы продукта разрушения **GUPWEU** с дифрактограммой исходного соединения, рассчитанной по монокристалльным данным, показывает, что дифракционный пик (040) сохраняет свое положение, что свидетельствует о сохранении указанных слоев, параллельных Oxz . С другой стороны, сравнение между собой рассчитанных дифрактограмм исходного соединения **GUPWEU** с учетом и без учета вклада сольватных молекул в дифракционную картину позволяет определить дифракционные пики, наиболее чувствительные к молекулам растворителя. К данным рефлексам можно отнести пик (020), интенсивность которого увеличивается приблизительно на порядок при удалении сольватных молекул. На экспериментальной дифрактограмме продукта разрушения интенсивность данного дифракционного пика мала, что может говорить о том, что не все сольватные молекулы покидают кристалл при его разрушении.

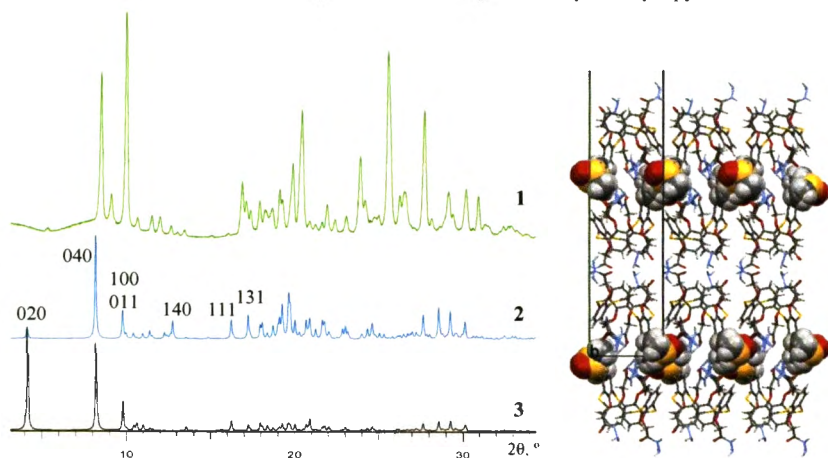


Рис. 25. Дифрактограммы соединения **GUPWEU** (кристаллосольват с ДМСО): (1) после разрушения, экспериментальная, (2) до разрушения, рассчитанная по монокристалльным данным, (3) до разрушения, рассчитанная по монокристалльным данным за вычетом вклада молекул растворителя в дифракционную картину

Сводные данные для триаликс[4]аренов, которые были проанализированы методом рентгеновской порошковой дифракции представлены в таблице 3. Представленные данные показывают, например, что из данной выборки в аморфное состояние переходят кристаллы триаликс[4]аренов, в которых сольватные молекулы локализируются в каналах.

Таким образом, было подтверждено, что разрушение кристаллов нестабильных триаликс[4]аренов может сопровождаться переходом как в новую кристаллическую фазу, так и к аморфизации вещества. Кроме того, была предложена модель, согласно которой разрушение кристаллов триаликс[4]аренов может происходить путем удаления слоя в кристалле, образуемого молекулами растворителя, и последующим

сближением прилегающих слоев кристалла с образованием иной кристаллической фазы.

Таблица 3. Размерность областей, занятых растворителем, и состояние продукта разрушения кристаллов тиакаликс[4]аренов, которые были проанализированы методом порошковой дифракции

Соединение	Тип сольватной молекулы	Размерность сольватных областей	Состояние продукта
1	-	-	исходное (крист.)
9	-	-	исходное (крист.)
4	метанол	1D	крист.
10	ДМФА, вода	1D	крист.
11	метанол, вода	1D	аморф.
12	ДМФА, вода	1D	крист.
13	ДМСО	1D	аморф.
14	ДМФА	1D	крист.
15	ДМСО	1D	аморф.
16	ДМФА	3D	крист.
17	вода	2D	крист.
GUPWAQ	вода	1D	аморф. (частично крист.)
GUPWEU	ДМСО	1D	крист.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения, исследованные в данной работе, были синтезированы в Институте органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук (ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН). Тиакаликс[4]арены – сотрудниками лаборатории ФХСМС к.х.н. С.Н. Подъячевым, к.х.н. С.Н. Судаковой, д.х.н. А.Р. Мустафиной, аспирантом лаборатории ЭХС Хризанфоровым М.Н. Каликс[4]резорцинарены – сотрудниками лаборатории ЭОС к.х.н. И.Р. Князевой, к.х.н. Грязновой Т.В., аспирантом лаборатории ЭХС Хризанфоровой В.В.

Рентгенодифракционный монокристалльный и порошковый анализ соединений выполнен в Отделении рентгеноструктурных исследований ЦКП САЦ на базе лаборатории дифракционных методов исследования (ДМИ) ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН. Рентгенодифракционные монокристалльные эксперименты проведены на автоматическом трехкружном дифрактометре Bruker Smart Apex II ($\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$) с CCD детектором и низкотемпературной приставкой Oxford Cryosystems Cobra и на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Kappa Apex II с CCD детектором ($\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 1.54184 \text{ \AA}$) при $T = 293 \text{ K}$, 173 K , 150 K . Управление экспериментом, сбор и обработка экспериментальных данных проведены с помощью программы APEX2. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов с использованием пакетов программ SHELXTL, WinGX. Анализ структур и рисунки выполнены с использованием PLATON и Mercury. Рентгендифракционные порошковые эксперименты проведены на

автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Использовано CuK_α излучение, $(\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 1})) = 1.5406 \text{ \AA}$, монохроматор Йохансона). Эксперименты выполнены при комнатной температуре в геометрии Брэгг-Брентано с плоским образцом. Обработка экспериментальных данных и их анализ выполнены с использованием программ TOPAS и EVA.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе систематического анализа структуры кристаллов 449 тиакаликс[4]аренов по собственным и литературным данным впервые установлено:

- Тиакаликс[4]арены за счет классических водородных связей и координационных взаимодействий образуют главным образом $0D$ супрамолекулярные структуры в кристаллах.
- Тиакаликс[4]арены, в особенности их металлокомплексы, имеют выраженную тенденцию к кристаллизации с молекулами растворителя (81% всех соединений - кристаллосольваты).
- В кристаллосольватах индивидуальных тиакаликс[4]аренов области, занятые молекулами растворителя, преимущественно представляют собой $0D$ и $1D$ области.
- В кристаллах металлокомплексов $0D$, $1D$, $2D$ и $3D$ -области локализации растворителя встречаются почти с равной частотой.

2. Методом рентгеноструктурного анализа установлена и проанализирована молекулярная и кристаллическая структура 17 новых замещенных тиакаликс[4]аренов, их комплексов с Zn, Ag, Cs, Co и структура 8 новых каликс[4]резорцинаренов. Установлено, что данные тиакаликс[4]арены проявляют выраженную тенденцию к кристаллизации с молекулами растворителя, который локализуется, в основном, в $0D$ и $1D$ областях. Выявлено, что в кристаллах образуется преимущественно $0D$ и $1D$ супрамолекулярная структура.

3. Показано, что нестабильные кристаллы тиакаликс[4]аренов, почти все - кристаллосольваты, чаще всего с $1D$ (канальной) локализацией растворителя, реже - с $0D$, $2D$ и $3D$. В нестабильных кристаллах преимущественный тип супрамолекулярной структуры – $0D$.

4. Методом рентгеновской порошковой дифракции выполнен систематический анализ процессов разрушения нестабильных кристаллов тиакаликс[4]аренов. Подтверждено, что разрушение кристаллов нестабильных тиакаликс[4]аренов может сопровождаться переходом как в новую кристаллическую фазу, так и к аморфизации вещества. Предложена и подтверждена модель трансформации кристаллов тиакаликс[4]арена, согласно которой разрушение кристаллов сопровождается сближением и сдвигом молекулярных слоев по мере удаления молекул растворителя, с образованием новой кристаллической фазы.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи:

1. Gabidullin, B.M. Two different types of supramolecular architectures of psulphonated thiacalix[4]arene with Zn(dipy)₃: Structure and stability / B.M. Gabidullin, A.T. Gubaidullin, A.R. Mustafina // Acta Cryst. - 2011. - A67. - C142.
2. Podyachev, S.N. The role of preorganization of hydrazone moieties on tetrathiacalix[4]arene platform for their conformational and binding properties from the view of structural investigation / S.N. Podyachev, B.M. Gabidullin, V.V. Syakaev, S.N. Sudakova, A.T. Gubaidullin, W.D. Habicher, A.I. Konovalov // J. Mol. Struct. - 2011. - V. 1001, N 1. - P. 125–133.
3. Knyazeva, I.R. New calix[4]resorcinols with thiophosphoryl-containing fragments / I.R. Knyazeva, A.R. Burilov, G.M. Fazleeva, I.A. Nuretdinov, T.V. Gryaznova, Y.G. Budnikova, V.V. Khrisanforova, A.T. Gubaidullin, B.M. Gabidullin, V.V. Syakaev, M.A. Pudovik, A.I. Konovalov // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. - 2011. - V. 186, N 9. - P. 1972-1980.
4. Podyachev, S.N. New bifunctional compounds obtained by selective hydrolysis of tetrathiacalix[4]arene tetraethyl esters with Cs₂CO₃ / S.N. Podyachev, S.N. Sudakova, B.M. Gabidullin, V.V. Syakaev, A.T. Gubaidullin, W. Dehaen, A.I. Konovalov // Tetrahedron Lett. - 2012. - V. 53, N 25. - P. 3135–3139.
5. Knyazeva, I.R. One-step synthesis of *rccc*- and *rcct*-diastereomers of novel calix[4]resorcinols based on a *para*-thiophosphorylated derivative of benzaldehyde / I.R. Knyazeva V.I. Sokolova, M. Gruner, W.D. Habicher, V.V. Syakaev, V.V. Khrisanforova, B.M. Gabidullin, A.T. Gubaidullin, Yu.H. Budnikova, A.R. Burilov, M.A. Pudovik // Tetrahedron Lett. – 2013. – V.54, N 27. – P. 3538–3542.

Тезисы докладов

6. Габидуллин, Б.М. Структура тиакаликс[4]аренов, функционализированных по нижнему ободу гидразонными и карбоксильными фрагментами / Б.М. Габидуллин, А.Ф. Сайфина, А.Т. Губайдуллин, С.Н. Судакова, С.Н. Подъячев // Сборник тезисов VI Национальной кристаллохимической конференции. - Суздаль, 2011. - С. 109.
7. Gabidullin, B. Two different types of supramolecular architectures of psulphonated thiacalix[4]arene with Zn(dipy)₃: structure and stability / B. Gabidullin, A. Gubaidullin, A. Mustafina // XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography. - Madrid, 2011. - P.142.
8. Gabidullin, B.M. New bifunctional thiacalix[4]arenes as potential heteroditopic receptors / B.M. Gabidullin, A.T. Gubaidullin, S.N. Podyachev, S.N. Sudakova // 27th European Crystallographic Meeting. - Bergen, 2012. - P. 234.
9. Габидуллин Б.М. Кристаллосольваты производных тиакаликс[4]арена: связь стабильности и кристаллической структуры / Б.М. Габидуллин, А.Т. Губайдуллин // Сборник тезисов VII международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения". - Иваново, 2012. - С.267.

Соискатель

Б.М. Габидуллин

Подписано в печать 11.09.13

Формат 60x84/16

Заказ № 394

Бумага офсетная № 1

Тираж 100 экз.

Печать ризографическая

Отпечатано в полиграфическом секторе

Издательства КГАСУ.

420043. Казань, Зеленая, 1.

102