**Ахметзянова, Залия Валиевна.**

## Дизайн новых супрамолекулярных систем на основе азопроизводных салициловой кислоты и метациклофанов – функциональных d/f металлокластеров и фотопереключаемых агрегатов : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.03 / Ахметзянова Залия Валиевна; [Место защиты: ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»]. - Казань, 2021. - 201 с. : ил.

## Оглавление диссертациикандидат наук Ахметзянова Залия Валиевна

ВВЕДЕНИЕ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Молекулярная тектоника

1.1.1. Координационные полимеры

1.1.2. Кластерные координационные соединения

1.1.3. Салициловые кислоты в качестве лигандов для получения металлокластеров

1.2. Макроциклические соединения как молекулярные платформы для дизайна

функциональных метал-органических структур

1.2.1. Каликс[4]арены и тиакаликс[4]арены

1.2.2. Координационные соединения на основе (тиа)каликс[4]аренов

1.2.2.1. Металлокластерные комплексы на основе (тиа)каликс[4]аренов

1.2.2.2. Координационные полимеры на основе СА/ТСА

1.2.3. [1.1.1.1]Метациклофан и его функциональные производные

1.2.3.1. Дизайн координационных полимеров на основе производных

[1.1.1.1]метациклофана

1.3. Фотопереключаемые супрамолекулярные системы

1.3.1. Разнообразие фотопереключаемых функциональных групп

1.3.2. Азо-производные бензолов: механизм фотоизомеризации

1.3.3. Способы получения ароматических азопроизводных

1.3.4. Фотопереключаемые металл-органические системы на основе азопроизводных49

1.3.4.1. Фотопереключаемые металл-органические системы в растворе

1.3.4.2. Фотопереключаемые металл-органические системы в кристаллической фазе: азогруппа в составе лигандов

1.3.4.3. Фотопереключаемые металл-органические системы в кристаллической фазе: азогруппа в составе адсорбированного субстрата

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Синтез азопроизводных салициловой кислоты

2.1.1. Ьп-кластеры на основе азопроизводных салициловой кислоты

2.1.2. Изучение структуры Ьп-кластеров на основе азопроизводных салициловой кислоты методом монокристального РСА

2.1.3. Изучение структуры Ьп-кластеров на основе азопроизводных салициловой кислоты методом порошкового РСА

2.1.4. Изучение магнитных свойств полученных Ьп-кластеров на основе азопроизводных салициловой кислоты

2.2. Синтез (тиа)каликс[4]аренов, содержащих азо-группы для дизайна

металлокластеров

2.2.1. Изучение структуры тетразамещённых по верхнему ободу азопроизводных (тиа)каликс[4]арена в растворе

2.2.2. Изучение кристаллической структуры замещенных по верхнему ободу азопроизводных (тиа)каликс[4]арена методом РСА

2.2.3. Синтез и изучение ё// комплексов азопроизводных каликс[4]арена методом РСА

2.2.4. Измерения магнитных свойств [432Вув] в статическом магнитном поле

2.2.5. Изучение кристаллической структуры электростатического полимера на основе тетрасульфонатного производного каликс[4]арена с катионами европия

2.3. Синтез азопроизводных тиакаликс[4]арена и [1.1.1.1]метациклофана в

конформации 1,3-АЛЬТЕРНАТ, содержащих карбоксильные группы

2.3.1. Использование дивергентного подхода

2.3.2. Использование конвергентного подхода

2.3.2.1. Синтез азопроизводных сложных эфиров орто/мета/пара-гидроксибензойных кислот

2.3.2.2. Изучение структуры азопроизводных сложных эфиров о-/м-/п-гидроксибензойных кислот методом 1Н ЯМР-спектроскопии в растворе

2.3.2.3. Синтез О-бромалкилзамещённых азопроизводных сложных эфиров о-/м-/п-гидроксибензойных кислот

2.3.2.4. Изучение структуры О-бромалкилзамещённых азопроизводных сложных эфиров о-/м-/п-гидроксибензойных кислот в растворе

2.3.2.5. Синтез тетра-О-замещённых азопроизводных тиакаликс[4]арена, содержащих сложноэфирные группы, в конфигурации 1,3-альтернат

2.3.2.6. Изучение структуры полученных тетра сложных эфиров тиакаликс[4]арена в растворе

2.3.2.7. Изучение структуры полученных сложных тетраэфиров тиакаликс[4]арена в кристалле

2.3.2.8. Синтез тетра-О-замещённых азопроизводных тиакаликс[4]арена, содержащих карбоксильные группы, в конфигурации 1,3-альтернат

2.3.2.9. Изучение структуры полученных тетракарбоксильных производных тиакаликс[4]арена в растворе

2.3.2.10. Изучение структуры полученных тетракарбоновых кислот тиакаликс[4]арена в кристалле

2.4. Синтез тетразамещённых азопроизводных [1.1.1.1]метациклофана

2.4.1. Синтез сложных эфиров азопроизводных [1.1.1.1]метациклофана

2.4.2. Изучение структуры сложных тетраэфиров азопроизводных [1.1.1.1]метациклофана в растворе

2.4.3. Изучение структуры полученных сложных тетраэфиров [1.1.1.1]метациклофана в кристалле

2.4.4. Синтез тетразамещённых азопроизводных [1.1.1.1]метациклофана, содержащих карбоксильные группы

2.5. Изучение самоассоциации тетракарбоновых кислот азопроизводных

тиакаликс[4] арена и [1.1.1.1]метациклофана в растворе методом ДРС

2.5.1. Изучение комплексообразования тетракарбоновых кислот азопроизводных тиакаликс[4]арена и [1.1.1.1]метациклофана в растворе методом УФ-спектроскопии

2.5.2. Изучение наноагрегатов цинковых и тербиевых комплексов на основе тетракарбоновых кислот азопроизводных тиакаликс[4]арена и [1.1.1.1]метациклофана в растворе методом ДРС

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Общая методика синтеза азопроизводных салициловой кислоты

3.2. Общий способ синтеза тетразамещённых по верхнему ободу азопроизводных (тиа)каликс[4]аренов

3.2.1. Общий метод гидролиза тетразамещенных по верхнему ободу азопроизводных тиакаликс[4]аренов, содержащих сложноэфирные фрагменты

3.3. Общая методика синтеза азопроизводных сложных эфиров о-/м-/п-гидроксибензойных кислот

3.3.1. Общая методика синтеза О-замещённых бромалкильных производных сложных эфиров о-/м-/п-гидроксибензойных кислот, содержащих азобензольные группы

3.3.2. Общая методика синтеза сложных тетраэфирных производных тиакаликс[4]арена, содержащих азогруппы в структуре боковой цепи заместителя нижнего обода

3.3.3. Общая методика синтеза тетракарбоксильных производных тиакаликс[4]арена, содержащих азогруппы в структуре боковой цепи заместителя нижнего обода

3.3.4. Общая методика синтеза сложных тетраэфирных производных [1.1.1.1]метациклофана, содержащих азогруппы в структуре боковой цепи заместителя

3.4. Кристаллические структуры новых азопроизводных (тиа)каликсарена

3.4.1. Кристаллические структуры /-кластеров на основе азопроизводных салициловых кислот

3.4.2. Кристаллические структуры тетраядерного марганцевого и гексаядерного диспрозиевого кластера на основе тетразамещённых по верхнему ободу азопроизводных каликс[4]арена

3.4.3. Кристаллическая структура европиевого 3Б электростатического полимера {(СА 48-[Еи(Н20)9]№)-(Н2О)пМеОН)}а>

3.5. Методика проведения экспериментов по изучению комплексообразования полученных тетракарбоновых кислот тиакаликс[4] арена и [1.1.1.1]метациклофана, содержащих азогруппы, по отношению к катионам Zn2+ и Tb3+ в растворе методом УФ-титрования

3.6. Методика проведения экспериментов по изучению агрегации в растворе полученных тетракарбоновых кислот тиакаликс[4]арена и [1.1.1.1]метациклофана, содержащих азогруппы, за счёт использования водородного и координационного связывания в растворе методом ДРС

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ