

**Приложение 6**  
Утверждено приказом ФИЦ КазНЦ РАН  
от 15.02.2019 № 5-А

Рекомендовано к утверждению  
Ученым советом ИОФХ им. А.Е. Арбузова –  
обособленного структурного подразделения  
ФИЦ КазНЦ РАН  
15 января 2019, протокол № 1

## **ПРОГРАММА ГОСУДАРСТВЕННОГО ЭКЗАМЕНА**

Уровень высшего образования  
Подготовка кадров высшей квалификации  
Направление подготовки

### **04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

**ЛАТЫПОВ ЭЙНАР ИЛЬДАРОВИЧ**

Направленность подготовки  
02.00.03 – Органическая химия

Научно-квалификационная работа на тему: *«Комплексы ионов лантанидов и ряда переходных металлов на основе новых анионных производных (тиа)каликс[4]аренов: синтез, структура и магнитные свойства»*

Научный руководитель:  
Антипин Игорь Сергеевич, д.х.н., член-корр. РАН

Рецензент программы:  
Миронов Владимир Федорович, д.х.н., член-корр. РАН

## 1. Перечень вопросов, выносимых на государственный экзамен

1. Каликсарены: номенклатура, конформации, стереохимия. Конформационно подвижные каликсарены. Конформационно жесткие каликсарены.
2. Синтез каликсаренов. Арен-альдегидная конденсация. Конденсация *n*-замещенных фенолов и формальдегида при основном катализе. Конденсация резорцинолов с альдегидами при кислотном катализе.
3. Функционализация нижнего обода каликсаренового цикла. О-алкилирование, О-ацилирование. Моно-, ди-, три- и тетраэтерификация каликс[4]арена.
4. Функционализация верхнего обода каликсаренового цикла. Электрофильное замещение свободного *p*-положения каликс[4]арена. Галогенирование, нитрование. Простые и сложные эфиры каликс[4]арена.
5. Твердые комплексы с органическими молекулами. Комплексы каликсаренов с нейтральными молекулами в растворах. Комплексы с катионами в растворах.
6. Применение каликсаренов в нанотехнологии: нанослой, молекулярные переключатели, распознавание макромолекул (фуллеренов, нуклеиновых кислот, белков), катализаторы, нанореакторы.
7. Тиакаликс[4]арены: номенклатура, конформации макроцикла (взаимные переходы между ними), стереохимия. Появление новых особенностей в строении и химическом поведении тиакаликсаренов по сравнению с каликсаренами.
8. Растворимость каликсаренов и тиакаликсаренов. Физиологическое действие каликсаренов и их производных.
9. Особенности ИК и ЯМР спектров каликсаренов и тиакаликсаренов. Использование двумерной ЯМР спектроскопии при анализе структуры тиакаликсаренов.
10. Синтез тиакаликсаренов. Конденсация *n*-замещенных фенолов и элементарной серы при основном катализе. Механизм реакции. Двухступенчатый синтез тиакаликсарена.
11. Функционализация нижнего обода тиакаликсаренового цикла. Тетразамещенные производные. Модификация галоидными алкилами.
12. Модификация тиакаликсарена функционализированными алкилирующими агентами. Сложные эфиры тиакаликсаренов и их рецепторные свойства.
13. Получение дизамещенных тиакаликсаренов, трудности получения ди- и монозамещенных тиакаликсаренов.
14. Функционализация тиакаликсарена по верхнему ободу. Галогенирование тиакаликсарена.
15. Комплексообразование с ионами металлов незамещенных и функционализированных по нижнему ободу тиакаликсаренов. Бискаликсарены, связанные одним или более мостиковыми фрагментами по нижнему и верхнему ободу.
16. Каликснанотрубки. Их рецепторные способности (1,3 альтернат-конус). Каликс-дендримеры. Каликс-краун эфиры. Супрамолекулярные системы на

основе тиакаликсаренов в растворе и кристаллической фазе. Каликс и тиакаликс-капсулы.

17. Инженерия кристаллов и стратегия молекулярной тектоники.

18. Молекулярные сетки. Координационные полимеры. Одно-, двух- и трёхмерные молекулярные сетки и координационные полимеры.

19. Лиганды, используемые для построения молекулярных сеток и координационных полимеров.

20. Свойства и применение молекулярных сеток и координационных полимеров.

## **2. Перечень рекомендуемой литературы для подготовки к государственному экзамену**

1. Calixarenes in the Nanoworld / Jaques Vicens, Jack Harrowfield // Springer, 2007. P.396
2. D. Gutsche, Calixarenes Revisited, Monographs in Supramolecular Chemistry, Ed. J. F. Stodart, RSC, London, 1998, 233 pp.
3. Calixarenes in action. Eds. L. Mandolini; R.Ungaro, Imperial College Press, London, 2000, 271p.
4. Calixarenes 2001, Eds. Z. Asfari, V. Bohmer, J. Harrowfield, J. Vicens, Netherlands: Kluwer Academic publishers, 2001, 677 p.
5. P. Lhotak. Chemistry of thiacalixarenes. // Eur. J. Org. Chem. 2004, pp.1675-1692.
6. Miyano S. Thiacalixarenes / Naoya Morohashi, Sotaro Miyano // Chem Rev. – 2006. Vol. 13. – P. 5291-5316.
7. Kumagai H. Facile synthesis of p-tert-Butylthiacalix[4]arene by the reaction of p-tret-butylphenol with elemental sulfur in the presence of a base./ H.Kumagai, M.Hasegawa, S.Miyanari, Y.Sugawa, Y.Sato, T.Hori, S.Ueda, H.Kamiyama, S. Miyano // Tetrahedron Lett. – 1997. – Vol. 38, N 22. – P. 3971-3972.
8. Akdas H. Thiacalixarenes : Synthesis and Structural analysis of Thiacalix[4]rene and of p-tret-Butylthiacalix[4]arene / H. Akdas.Bringel, E. Graf, M. Hosseini, G. Mislin, J. Pansanel, A. D. Cian, J. Fisher // Tetrahedron Lett. – 1998. Vol. 39 - P. 2311-2314.
9. Noriyoshi Kon. Facile synthesis of thiacalix[n]arenes (n = 4, 6, and 8) consisting of p-tert-butylphenol and methylene/sulfide alternating linkage and metal-binding property of the n = 4 homologue / Kon Noriyoshi, Iki Nobuhiko, Yamane Yusuke, Shirasaki Shin and Miyano Sotaro // Tetrahedron Lett. – 2004. Vol. 45 – P. 207–211.
10. Shin D., Hwa T., Chung G., Kim K. Surface orientation and complex formation of new calixarene derivatives containing sulfur ligands // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2005. Vol. - 257-258. – P. 461-465.
11. Xie J., Zheng Q.-Y., Zheng Y.-S., Chen C.-F., Huan Zh.-T. Syntheses and Metal-ion Binding Properties of Calix[4]arene Derivatives Containing Soft Donor Atoms: Highly Selective Extraction Reagents for Ag+. // J. Incl. Phen. and Macrocycl.Chem. – 2001. - Vol. 40 - P. 125–130.

12. Mitesh H. Patel, Vijay B. Patel, Pranav S. Shrivastav. Genesis of thiacalixarenes: a one-pot highly efficient synthesis of TC4A // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – Vol. 49. – P. 3087–3091.
13. A.N.Khlobystov. Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands / Andrei N. Khlobystov, Alexander J. Blake, Neil R. Champness, Dmitrii A. Lemenovskii, Alexandre G. Majouga, Nikolai V. Zyk, Martin Schroeder // *Coordination Chemistry Reviews* (2001), V.222, pp.155–192
14. M.W.Hosseini. Molecular Tectonics: From Simple Tectons to Complex Molecular Networks // *Acc. Chem. Res.* 2005, V.38, pp.313-323
15. .Cristoph Janiak. Engineering coordination polymers towards application // *Dalton Trans.* 2003, 2781-2804.
16. Takashi Kajiwara , Nobuhiko Iki , Masahiro Yamashita / Transition metal and lanthanide cluster complexes constructed with thiacalix[n]arene and its derivatives//*Coordination Chemistry Reviews* 251 (2007) 1734–1746
17. Antonella J. Petrella , Colin L. Raston / Calixarenes as platforms for the construction of multimetallic complexes// *Journal of Organometallic Chemistry* 689 (2004) 4125–4136
18. Mir Wais Hosseini /Molecular tectonics: from molecular recognition of anions to molecular networks //*Coordination Chemistry Reviews* 240 (2003) 157-166
19. Ludwig Rainer /Calixarenes in analytical and separation chemistry //*Fresenius J Anal Chem* (2000) 367 :103–128
20. Rajesh Kumar, Yeon Ok Lee, Vandana Bhalla, Manoj Kumar , Jong Seung Kim Recent developments of thiacalixarene based molecular motifs *Chem. Soc. Rev.*, 2014,43, 4824-4870
21. .Manabu Yamada, Muniyappan Rajiv Gandhi, Uma Maheswara Rao Kunda, Fumio Hamada Thiacalixarenes: emergent supramolecules in crystal engineering and molecular recognition *J Incl Phenom Macrocycl Chem* (2016) 85:1–18]
22. Ovsyannikov, M. N. Lang, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini. Molecular tectonics: pyridyl containing thiacalix[4]-arene based tectons for the generation of 2- and 3-D silver coordination networks *Dalton Trans.*, 2013, 42, 116
23. Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini Molecular tectonics: p-H-thiacalix[4]arene pyridyl appended positional isomers as tectons for the formation of 1D and 2D mercury coordination networks *Dalton Trans.*, 2013, 42, 9946
24. S. Ovsyannikov, M. H. Noamane, R. Abidi, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini Molecular tectonics: dimensionality and geometry control of silver coordination networks based on pyrazolyl appended thiacalixarenes *CrystEngComm*, 2016, 18, 691
25. S. Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini Molecular tectonics: silver coordination networks based

on tetramercaptothiacalix[4]arene in 1,3alternate conformation bearing four nitrile groups Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2015, Vol. 64, No. 8, pp. 1955—1962.

26. Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini Molecular Tectonics: Control of the Dimensionality in Tetramercaptothiacalixarenes Based Coordination Networks Inorg. Chem. 2013, 52, 6776–6778.