

Приложение 5

Утверждено приказом ФИЦ КазНЦ РАН
от 12.03.2021 № 8-А

Рекомендовано к утверждению
Ученым советом ИОФХ им. А.Е. Арбузова –
обособленного структурного подразделения
ФИЦ КазНЦ РАН
17 февраля 2021, протокол № 1

ПРОГРАММА ГОСУДАРСТВЕННОГО ЭКЗАМЕНА

Уровень высшего образования
Подготовка кадров высшей квалификации
Направление подготовки

04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

КНЯЗЕВА МАРИЯ ВАЛЕРЬЕВНА

Направленность подготовки
Органическая химия (02.00.03)

Научно-квалификационная работа на тему: *«Синтез и функциональные свойства новых дискретных комплексов (металлокластеров) на основе (тия)каликс[п]аренов в конформации конус, включая их моно и дизамещённые производные с азотсодержащими группами на нижнем ободке»*

Научный руководитель:
Овсянников Александр Сергеевич, к.х.н.

Рецензент программы:
Чугунова Елена Александровна, д.х.н.

1. Перечень вопросов, выносимых на государственный экзамен

Билет 1

1. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду. Механизмы S_N1 и S_N2 . Влияние структуры субстрата и полярности растворителя на скорости и механизм реакции.
2. Макроциклические соединения. Классификация и их получение. Макроциклический эффект.

Билет 2

1. Электрофильное замещение у атома углерода и в ароматическом кольце. Генерирование электрофильных реагентов. Правила ориентации.
2. (Тиа)каликс[*n*]арены. Номенклатура и синтез. Арен-альдегидная конденсация. Конденсация *p*-замещенных фенолов и формальдегида при основном катализе. Синтезы Хейса-Хантера-Каммерера, Бемера-Чхима-Каммерера, Мошфеха, Хакимелахи, Ноу, Гютше.

Билет 3

1. Фенолы. Их кислотность. Нуклеофильные свойства фенолов и феноксид-ионов. Электрофильное замещение в фенолах.
2. Физические свойства каликсаренов. Пространственная структура и стереохимия каликсаренов. Конформационно подвижные и жесткие каликсарены. Зависимость температуры плавления от размера каликсаренового цикла.

Билет 4

1. Амины. Методы получения. Алкилирование аммиака и аминов по Гофману, фталимида калия (реакция Габриэля), восстановление азотсодержащих производных карбонильных соединений и карбоновых кислот, нитросоединений, алкилазидов.
2. Спектральные свойства каликсаренов. Особенности ИК и ЯМР спектров каликсаренов.

Билет 5

1. Карбонильные соединения. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе. Взаимодействие с O,S,N-нуклеофилами.
2. Функционализация верхнего обода каликсаренового цикла. Электрофильное замещение свободного *p*-положения (тиа)каликс[4]арена. Галогенирование. Нитрование. Ипсо-замещение *p*-трет-бутил-каликс[4]арена.

Билет 6

1. Имины (азометины). Методы синтеза иминов. Имин-енаминная таутомерия.
2. Функционализация нижнего обода (тия)каликсаренов. О-алкилирование, О-ацилирование. Моно-, ди-, три- и тетраэтерификация каликс[4]арена. Простые и сложные эфиры каликс[4]арена. 1,3- и 1,2-бифункционализация каликс[4]арена.

Билет 7

1. Методы синтеза простых эфиров: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование спиртов.
2. Функционализация мостиковых групп каликсаренового и тиакаликсаренового цикла. Алкилирование метиленовых звеньев и окисление мостиковых атомов серы.

Билет 8

1. Диазосоединения. Использование в органическом синтезе. Реакция азосочетания.
2. Супрамолекулярные свойства каликсаренов. Образование комплексов с участием каликсаренов. Комплексы с нейтральными молекулами и катионами в растворах.

Билет 9

1. Использование химических и физико-химических методов для установления структуры органических соединений. Спектроскопия ЯМР, колебательная и электронная спектроскопия, масс- и хромато-масс-спектрометрия.
2. Каликсарены как полидентантные лиганды. Дискретные металл-органические структуры на основе (тия)каликсаренов в кристаллической фазе, методы и подходы синтеза. Функциональные свойства супрамолекулярных структур на основе (тия)каликс[4]аренов.

Билет 10.

1. Использование химических и физико-химических методов для установления структуры органических соединений. Спектроскопия ЯМР, колебательная и электронная спектроскопия, масс- и хромато-масс-спектрометрия. Рентгеноструктурный анализ.
2. Производные каликсаренов с дополнительными координационными центрами. Протяженные металл-органические структуры (координационные полимеры) на основе (тия)каликсаренов в кристаллической фазе, методы и подходы синтеза. Функциональные свойства супрамолекулярных структур на основе (тия)каликс[4]аренов.

2. Перечень рекомендуемой литературы для подготовки к государственному экзамену

1. Aldoshin, S.M, Antipin, I.S., Kniazeva, M.V., Korchagin, D.V., Morgunov, R.B., Ovsyannikov, A.S., Pali, A.V., Sanina, N.A., Shilov, G.V., Solovieva, S.E. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Mn₂Tb₂ Tetranuclear Complex with p-tert-Butylthiacalix[4]arene / Israel Journal of Chemistry, 60, 5-6, 2020, P. 600-606
2. Calixarenes in action /L. Mandolini, R. Ungaro., Eds. // Imperial College Press: London. - 2000. - p. 271.
3. Christoph Janiak. Engineering coordination polymers towards applications. // Dalton trans., 2003
4. Chunxia Tan, Jingjing Jiao, Zijian Li, Yan Liu, Xing Han, Yong Cui. Design and Assembly of a Chiral Metallosalen-Based Octahedral Coordination Cage for Supramolecular Asymmetric Catalysis / Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 2085 – 2090.
5. Gutsche, C.D. Calixarenes Revisited / C.D. Gutsche // Monographs in Supramolecular Chemistry // The Royal Society of Chemistry. – 1998. – P. 235.
6. Gutsche, C.D. Calixarenes. An Introduction // Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2008.
7. Kumar R., Lee Y.O., Bhalla V., Kumar M., Kim J. S. Recent developments of thiacalixarene based molecular motifs/ Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 4824-4870
8. Leonard F. Lindoy, Ki-Min Park, Shim Sung Lee. Metals, macrocycles and molecular assemblies – macrocyclic complexes in metallo-supramolecular chemistry / Chem. Soc. Rev., 2013,42, 1713-1727
9. Marco Coletta, Ross McLellan, Sergio Sanz, Kevin J. Gagnon, Simon J. Teat, Euan K. Brechin, Scott J. Dalgarno A New Family of 3d–4f Bis-Calix[4]arene-Supported Clusters / Chem. Eur. J. 2017, 23, 14073 – 14079
10. Marco Coletta, Sergio Sanz, Euan K. Brechin, Scott J. Dalgarno. With complements of the ligands: an unusual S-shaped [Mn₇]₂ assembly from tethered calixarenes / Dalton Trans., 2020, 49, 9882–9887
11. Mir Wais Hosseini. Molecular Tectonics: From Simple Tectons to Complex Molecular Networks. // Acc. Chem. Res. 2005, 38, 313-323
12. Morohashi N., Narumi F., Iki N., Hattori T., Miyano S. Thiacalixarenes / Chem. Rev. 2006, 106, 5291-5316
13. Ovsyannikov A., Solovieva S., Antipin I, Ferlay S. Coordination Polymers based on calixarene derivatives: Structures and properties. Coordination Chemistry Reviews 352 (2017) 151–186.
14. Yanfeng Bi, Shangchao Du, Wuping Liao Thiacalixarene-based nanoscale polyhedral coordination cages/ Coordination Chemistry Reviews 276 (2014) 61–72

15. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы / Ж.-М. Лен, Пер. с англ. // Новосибирск: Наука. -1998. – 334 с
16. Реутов О.А. Органическая химия: Учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности "Химия": В 4-х частях. - М.: БИНОМ, 2004. – 1-4 т.
17. Calixarenes in nanoworld. Ed. J. Vicens, J. Harrofield // Springer. - Netherlands.- 2007. - p. 392.
18. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение. Углубленный курс. Т.1-4. М.: Лаборатория знаний, 2020, 458 с.
19. Химия комплексов «гость-хозяин». Под ред. Ф.Фегтле и Э.Вебера. М.: Мир, 1988, 511 с.