

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСОВ КАЛИКС[4]АРЕНОВ С НИТРОЗОНИЙ-КАТИОНОМ ( $\text{NO}^+$ ) КАК ПРИМЕРЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ КАТИОНОВ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛОСТЯХ

Волостников Э.А.<sup>1</sup>, Каралаш С.А.<sup>1</sup>

Научный руководитель – канд. хим. наук, доцент Муравьев А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Университет ИТМО

volostnikov2017@mail.ru

### Введение

Стабилизация короткоживущих и высокоактивных частиц, таких как нитрозоний-катион ( $\text{NO}^+$ ), является актуальной задачей супрамолекулярной химии. Эти частицы играют ключевую роль в атмосферной химии и биологических процессах, однако их термодинамическая нестабильность и высокая реакционная способность значительно затрудняют их исследование традиционными методами. Каликсарены, благодаря своей уникальной чашеобразной структуре с гидрофобной электронно-насыщенной полостью, способны выступать в роли «молекулярных контейнеров», селективно связывая гостевые молекулы и ионы [1].

Анализ современного зарубежного и отечественного опыта показывает, что в то время, как каликсарены широко исследуются для связывания нейтральных молекул и катионов металлов [2, 3], возможность стабилизации неорганических катионов, таких как  $\text{NO}^+$ , в их полостях изучена недостаточно.

Существующие методы детектирования оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) в газовой фазе (хемилюминесценция, электрохимия) не позволяют исследовать их ионные формы в конденсированной среде в режиме реального времени. В связи с этим, разработка подходов к комплексообразованию и спектральной идентификации комплексов  $\text{NO}^+$  с макроциклами является важным шагом для понимания механизмов «хозяин-гость» с участием реакционноспособных ионов.

### Основная часть

В настоящей работе предложен подход к синтезу и идентификации комплексов нитрозоний-катиона ( $\text{NO}^+$ ) с рядом незамещенных по нижнему ободу каликс[4]аренов, тиакаликс[4]аренов и каликс[8]арена. Генерация  $\text{NO}^+$  осуществлялась путем пропускания  $\text{NO}_2$ , полученного термическим разложением нитрата свинца(II) при 400-450 °С, через раствор или суспензию макроцикла. Взаимодействие  $\text{NO}_2$  с электрононасыщенной полостью каликсарена приводит к образованию стабильного комплекса с нитрозоний-катионом.

Ключевым аспектом работы стало применение комплекса физико-химических методов анализа для доказательства стабилизации катиона в полости. Методом ЭПР-спектроскопии впервые зафиксировано появление характерного узкого парамагнитного сигнала с g-фактором  $\approx 2,007$ . Наблюдаемая кинетика нарастания сигнала коррелирует с процессом заполнения полости, а его последующее затухание объясняется эффектом парамагнитного тушения за счет диполь-дипольных взаимодействий с накопленными радикалами, что косвенно подтверждает нахождение гостя внутри, а не на поверхности макроцикла. Метод УФ-видимой спектроскопии выявил гипсохромный сдвиг полос поглощения каликсаренов и появление нового плеча при 350 нм после взаимодействия с  $\text{NO}^+$ , что связано с изменением электронного окружения ароматических стенок каликсарена при образовании комплекса с переносом заряда.

Для интерпретации полученных данных и верификации роли размера полости было проведено теоретическое моделирование методом функционала плотности (DFT PBE0/def2-TZVPP). С использованием разработанного в ходе исследования алгоритма CaviDAC [4] рассчитаны объемы полостей исследуемых макроциклов.

### **Выводы**

В результате проведенного исследования доказана принципиальная возможность стабилизации высокоактивного нитрозоний-катиона ( $\text{NO}^+$ ) в супрамолекулярной полости каликс[4]аренов, что подтверждено комплексом спектральных методов (ЭПР, УФ-видимая спектроскопия) и квантово-химическими расчетами. Разработанная газовая динамическая установка для контролируемой продувки  $\text{NO}_2$  через образец обеспечивает высокую воспроизводимость результатов и может быть рекомендована для изучения взаимодействия макроциклов с другими агрессивными газами ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Полученные результаты могут служить основой для создания нового поколения химических сенсоров для медицины и экологического мониторинга, а также для контролируемого синтеза нестабильных соединений в условиях «молекулярных контейнеров».

### **Литература**

1. Kumar R. et al. Revisiting fluorescent calixarenes: from molecular sensors to smart materials //Chemical reviews. 2019. Vol. 119, №. 16. P. 9657-9721.
2. Konczyk J., Nowik-Zajac A., Kozlowski C. A. Calixarene-based extractants for heavy metal ions removal from aqueous solutions //Separation Science and Technology. 2016. Vol. 51, №. 14. P. 2394-2410.
3. Kumar S., Chawla S., Zou M. C. Calixarenes based materials for gas sensing applications: a review //Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 2017. Vol. 88, №. 3. P. 129-158.
4. Karalash S. A. et al. CaviDAC: Computational Prediction of Cavity Volumes in Calixarenes via Tessellation and Divide-and-Conquer Algorithms //Advanced Theory and Simulations. 2026. Vol. 9, №. 2. P. e01444.