

ТВЕРДОФАЗНОЕ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ТЕТРА(2,2-ДИКАРБОКСИЭТИЛ)ПРОИЗВОДНОГО ЦИКЛОФАНА

© 2022 г. М. Н. Габдулхаев^а, В. В. Горбачук^{а,*}, М. А. Зиганшин^а, А. В. Бузюров^а,
И. С. Антипин^б, С. Е. Соловьева^б, А. С. Овсянников^б, С. Ферлэй^с, М. В. Хоссейни^с

^а Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия

^б Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, 420088 Россия

^с Университет Страсбурга, Страсбург, F-67000 Франция

*e-mail: Valery.Gorbachuk@kpfu.ru

Поступило в редакцию 30 марта 2022 г.

После доработки 28 апреля 2022 г.

Принято к печати 2 мая 2022 г.

Твердофазное декарбоксилирование тетра(2,2-дикарбоксиэтил)производного циклофана, индуцированное нагреванием, сопровождается образованием с количественным выходом тетра(2-карбоксиэтил)производного циклофана, более термостабильного, чем образец, полученный при декарбоксилировании в растворителе. Соединения охарактеризованы с помощью совмещенного метода термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии с масс-спектрометрическим анализом отходящих газов, а также методом высокоскоростной сканирующей калориметрии, наиболее предпочтительным при изучении соединений с относительно низкой термической стабильностью.

Ключевые слова: твердофазная реакция, высокоскоростная сканирующая калориметрия, циклофаны, совмещенный термический анализ

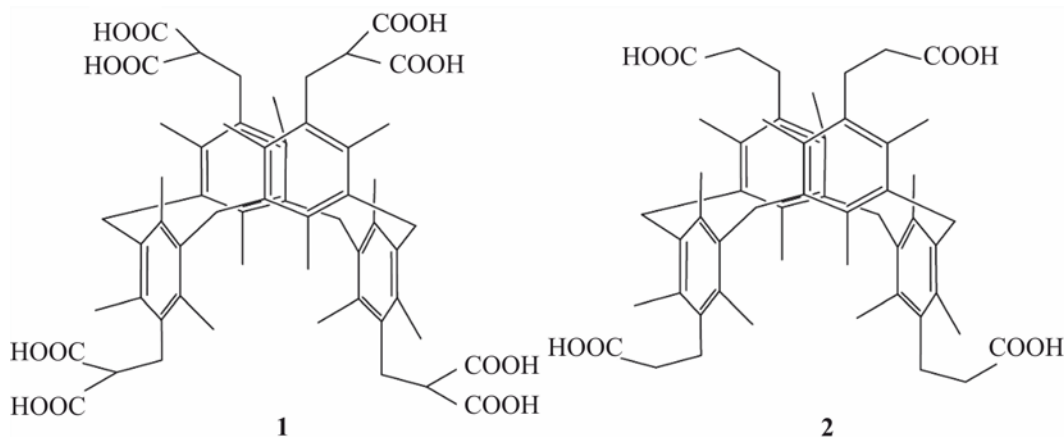
DOI: 10.31857/S0044460X22070125, EDN: CRBXMO

Твердофазные реакции могут быть хорошей альтернативой жидкофазному синтезу, если подобрать подходящий растворитель не представляется возможным [1], а реакция в растворе имеет недостаточную селективность [2] и приводит к образованию смеси различных соединений [3]. В отсутствие растворителей твердофазная реакция становится экономически и экологически выгодной [4]. Твердофазные реакции, индуцированные нагреванием ниже температуры плавления реагентов, особенно эффективны [5]. К наиболее простым реакциям с одним реагентом относятся термическое разложение аспирина с образованием олигомеров салицилатных эфиров [5, 6] и

термически индуцированная циклизация олигопептидов, протекающая с количественным выходом 2,5-дикетопиперазиновых производных [7, 8], которые могут применяться в медицине и пищевой промышленности [9].

Нами изучено твердофазное декарбоксилирование циклофана **1** с восемью карбоксильными группами, протекающее с образованием тетра(2-карбоксиэтил)производного **2** со 100%-ным выходом (схема 1). В растворе декарбоксилирование протекало с 78%-ным выходом [10]. Циклофаны с карбоксильными группами, имеющие предорганизованную макроциклическую структуру, так же как и другие соединения с несколькими карбоксиль-

Схема 1.



ными группами, используются в качестве органических лигандов для координации металлов с образованием кластеров и металлоорганических каркасных структур [8, 11–14]. Карбоксигруппы циклофанов обеспечивают сильную координацию с катионами *d*- и *f*-металлов [10].

Декарбоксилирование в твердой фазе изучено с использованием методов обычной дифференциальной и высокоскоростной сканирующей калориметрии (ДСК и ВСК). Ранее эти методы использовались при проведении твердофазной циклизации олигопептида и для определения ее кинетических параметров [7]. Для исследования методом высокоскоростной сканирующей калориметрии достаточно нескольких десятков наногرامмов вещества, что существенно при работе с соединениями, недоступными в значительных количествах [15–17]. Кроме того, метод ВСК помогает обойти проблему определения температуры плавления термически нестабильных веществ за счет высокой скорости нагревания, при которой плавление образца происходит до его разложения из-за разницы в кажущихся энергиях активации этих двух процессов [18]. Так были определены температуры плавления аскорбиновой кислоты [19], преднизолон [19,20], цитозина [18], производного тиакаликс[4]-арена [21]. Вместе с высокоскоростной сканирующей калориметрией для оценки термической стабильности циклофанов, полученных декарбоксилированием в жидкой и твердой фазах, нами использованы совмещенные методы термогравиме-

трии, ДСК и масс-спектрометрии отходящих газов (ТГ/ДСК/МС). Это позволяет различить фазовые переходы и термическое разложение исследуемого образца [7, 8, 16, 22].

Декарбоксилирование циклофана – хороший пример твердофазной реакции, протекающей с количественным выходом и лучшими результатами, чем эта же реакция в растворителе.

Термостабильность циклофанов **1** и **2**, полученных в растворе, а также соединения **2**, приготовленного твердофазным декарбоксилированием циклофана **1**, изучена методом ТГ/ДСК/МС. Полученные кривые приведены на рис. 1. Продукт твердофазного декарбоксилирования получали при нагревании циклофана **1** до температуры, соответствующей окончанию декарбоксилирования (на ТГ кривой – 209°C, рис. 1б), с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Полученные данные показывают, что образцы соединений **1** и **2**, синтезированные в растворе, при нагревании теряют массу в 2 степени (рис. 1а, б), а образец циклофана **2**, приготовленный твердофазным декарбоксилированием соединения **1**, – в одну степень (рис. 1в). Ниже 70°C образцы теряют почти 2% массы, что соответствует потере адсорбированной воды. Вторая степень потери массы синтезированных в растворе циклофанов (разложение) наблюдается выше 210°C для соединения **2** (рис. 1б) и при 168°C для соединения **1** (рис. 1а). Разложение циклофана **1** сопрово-

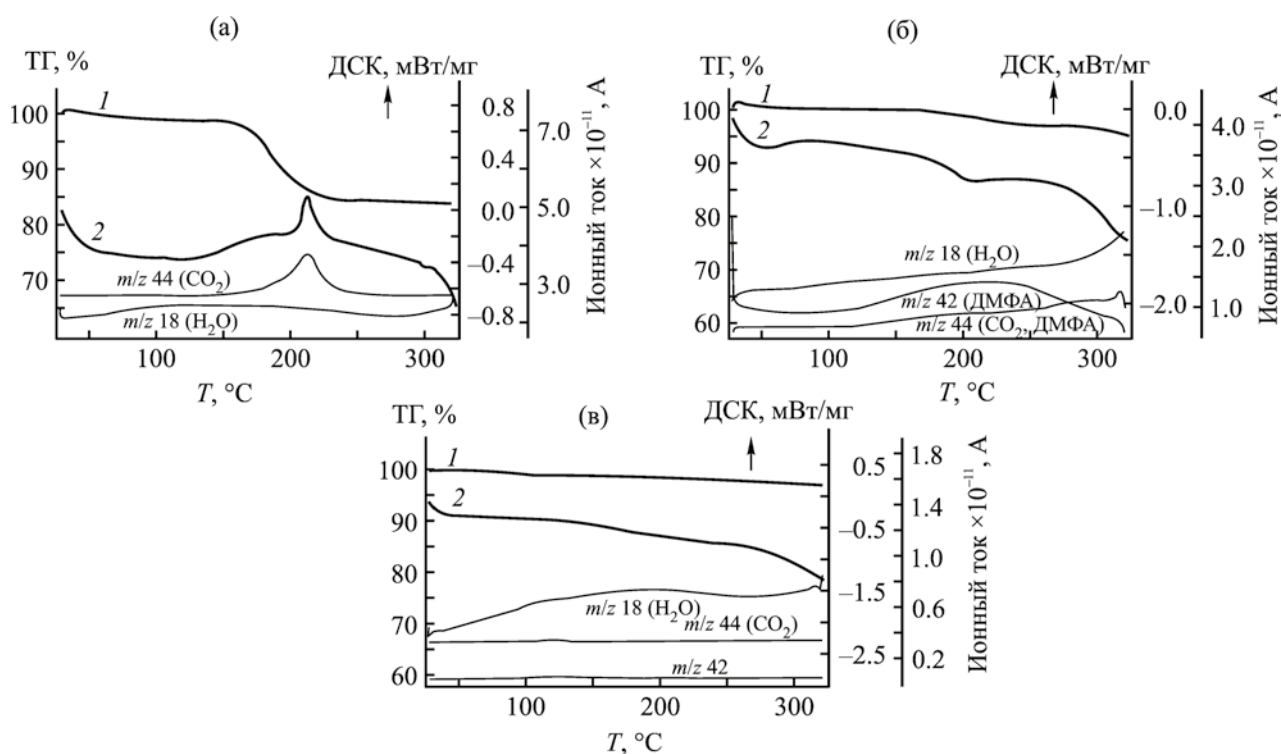


Рис. 1. Результаты ТГ/ДСК/МС анализа образцов циклофанов **1** (а), **2** (б), синтезированных в растворе, и образца циклофана **2** (в), полученного твердофазным декарбокислированием соединения **1**. *1* – ТГ кривые, *2* – ДСК кривые. Стрелками указано направление экзоэффекта.

ждается удалением 4 молей CO_2 с соответствующим пиком на МС кривой (рис. 1а). Кривая ДСК соединения **1** имеет экзотермический эффект с началом при 206°C , что может быть обусловлено полиморфным переходом продукта декарбокислирования. Пик этого экзотермического эффекта перекрывается с широким экзотермическим пиком декарбокислирования, начинающимся при 132°C .

Детальное сравнение термостабильности образцов циклофана **2**, полученных двумя способами, показывает, что у продукта твердофазного декарбокислирования отсутствует ступень потери массы при нагревании в диапазоне $100\text{--}300^\circ\text{C}$ (теряется менее 1% массы). У образца, синтезированного в растворе, вторая ступень на кривой ТГ в диапазоне $210\text{--}250^\circ\text{C}$ соответствует потере массы $\sim 3\%$, сопровождающейся выделением небольшого количества воды и остаточного ДМФА, без заметного декарбокислирования (соответствующие кривые МС, рис. 1б). Остаточный ДМФА уходит в интервале температур $140\text{--}280^\circ\text{C}$, что видно по широкому пику на кривой МС (m/z 42 для ионов,

образующихся при ионизации этого вещества электронным ударом). Этот образец циклофана **2** изменяет цвет с белого до коричневого при нагревании до 250°C в потоке аргона в термоанализаторе с последующим охлаждением до комнатной температуры, по-видимому, из-за частичного осмоления. Образец, полученный твердофазным декарбокислированием циклофана **1**, цвет при нагревании и охлаждении в тех же условиях не изменяет. Растворитель ДМФА, использованный при синтезе циклофана **2** декарбокислированием соединения **1** в растворе [10], по-видимому, слишком прочно связывается циклофаном, чтобы его можно было полностью удалить промыванием водой и вакуумной сушкой при 100°C .

Циклофан **2**, приготовленный твердофазным декарбокислированием соединения **1**, и циклофаны **1** и **2**, синтезированные в растворе, охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (рис. 2). Сравнение дифрактограмм показывает, что образцы циклофана **2**, приготовленного двумя способами, практически совпадают

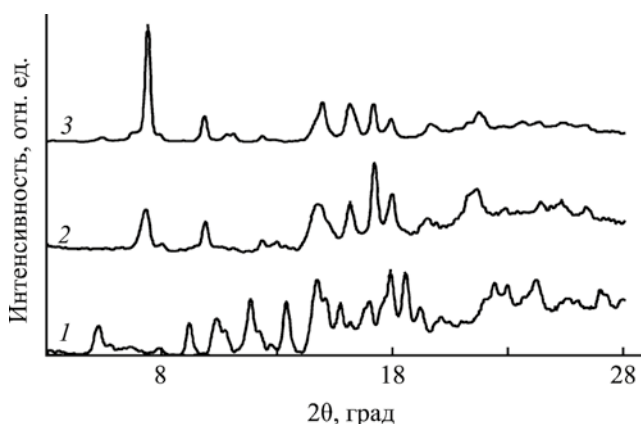


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков циклофана **1** (1) и продукта его нагревания (ТГ/ДСК) до 209°C (2), циклофана **2** (3), синтезированного в растворе.

и существенно отличаются от дифрактограммы соединения **1**. Образование циклофана **2** твердофазным декарбокислированием соединения **1** подтверждено методом ЯМР. Полученные спектры

ЯМР продукта твердофазного декарбокислирования циклофана **1** совпадают с опубликованными ранее спектрами циклофана **2**, синтезированного в растворе [10].

Термическая стабильность циклофанов **1** и **2**, синтезированных в растворе, а также продукта твердофазного декарбокислирования соединения **1** была изучена методом высокоскоростной сканирующей калориметрии при нагревании агрегатов их микрокристаллов до 420°C (до 300°C для соединения **1**) с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростями 3000 град/с. Исходные образцы и продукты их термообработки охарактеризованы методом оптической микроскопии в поляризованном свете (рис. 3).

При нагревании циклофана **1** со скоростью 3000 град/с на ВСК кривой появляется широкий эндотермический пик с началом при 162°C (рис. 3, 1) вместо экзотермического теплового эффекта, начинающегося при 132°C в ТГ/ДСК/МС эксперименте (рис. 1а). Продукт нагревания циклофана **1** со скоростью 3000 град/с до 300°C

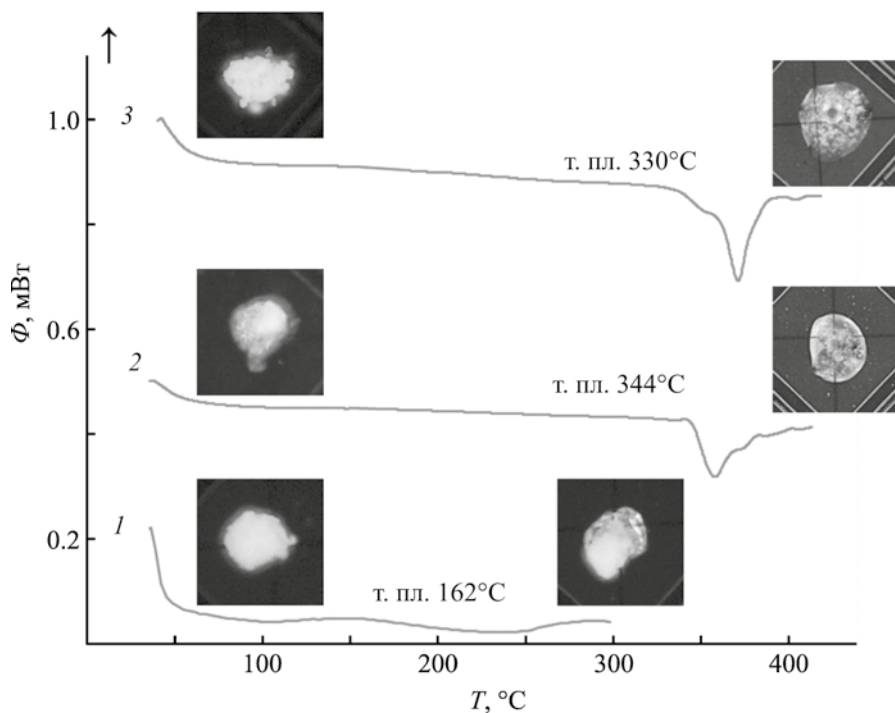


Рис. 3. Кривые высокоскоростной сканирующей калориметрии циклофана **1** (1), продукта твердофазного декарбокислирования соединения **1** (2), циклофана **2**, синтезированного в растворе (3). Нагревание проводили со скоростью 3000 град/с. Фото сростков микрокристаллов циклофанов до нагревания (слева) и продуктов их нагревания/охлаждения с той же скоростью (справа) приведены над соответствующими кривыми ВСК. Стрелкой указано направление экзоэффекта.

частично плавится, согласно его изображению, полученному после цикла нагревание/охлаждение (рис. 3). Циклофан **2**, приготовленный декарбокисированием в растворе, плавится при 330°C (рис. 3, 3), а продукт твердофазного декарбокисирования, приготовленный отжигом соединения **1** на MEMS чип-сенсоре при 209°C в течение 20 с в потоке аргона, плавится при 344°C (рис. 3, 2). По-видимому, быстрый нагрев соединения **1** до 300°C приводит к его частичному плавлению, перекрывающемуся с декарбокисированием, и суммарному процессу соответствует невысокий растянутый эндотермический пик. Отсутствие эндотермического пика на кривой ВСК (рис. 3, 1), соответствующего полиморфному переходу в ТГ/ДСК/МС эксперименте (рис. 1а), согласуется с наблюдавшимся ранее ингибированием эндотермического полиморфного перехода при сверхбыстром нагревании низкотемпературных полиморфов [21].

Согласно данным ВСК, циклофан **2**, приготовленный твердофазным декарбокисированием, плавится в одну ступень (рис. 3, 2). Полученный таким образом продукт является более чистым, чем синтезированный в растворе образец соединения **2**, который плавится в 2 ступени с более низкой температурой начала плавления (рис. 3, 3). Продукт твердофазного декарбокисирования образца циклофана **1** не изменяет цвет после цикла нагревание до 300°C–охлаждение в ВСК эксперименте, что свидетельствует об отсутствии разложения образующегося циклофана **2** (рис. 3, 1). Такое разложение нельзя исключить для образцов при быстром нагревании до 420°C циклофана **2**, полученного двумя способами. Цвет этих продуктов нагревания почти не изменяется (рис. 3). То же можно сказать про изменение их теплоемкости, качественно определяемой по изменению уровня базовой линии ниже и выше пика плавления (рис. 3, 2, 3). Незначительное изменение теплоемкости при плавлении свидетельствует об отсутствии существенной потери массы в результате быстрого нагревания.

В ТГ/ДСК/МС эксперименте, выполняемом со скоростью нагревания 10 град/мин, термостабильность циклофана **2**, приготовленного двумя способами, существенно ниже. В соответствии с данными этого метода термоанализа, понижение

уровня ДСК кривой начинается при 280°C для продукта твердофазного декарбокисирования (рис. 1в) и при 270°C для образца, приготовленного декарбокисированием циклофана **1** в растворе (рис. 1б). Для образца соединения **1** процесс, вызывающий понижение кривой ДСК выше 280°C, накладывается на завершение предшествующего экзотермического эффекта декарбокисирования (рис. 1а). Эти изменения уровня ДСК кривой при небольшой скорости нагревания свидетельствуют о более глубоком эндотермическом разложении циклофана **2** при температурах существенно ниже температуры его плавления в ВСК эксперименте. Следовательно, ВСК позволяет более объективно определить точки плавления изученных циклофанов, имеющих относительно низкую термическую стабильность.

Таким образом, при твердофазном декарбокисировании тетра(2,2-дикарбоксиэтил)производного [1.1.1.1]метациклофана, индуцированном нагреванием, образуется со 100%-ным выходом тетра(2-карбоксиэтил)производное [1.1.1.1]метациклофан, более термостабильный, чем полученный при декарбокисировании в растворе, с низким уровнем примесей, которые могут катализировать более глубокое термическое разложение. Следовательно, продукт твердофазного декарбокисирования предпочтителен для дальнейшего применения, например, в качестве лиганда при получении каркасных металлоорганических структур. Высокоскоростная сканирующая калориметрия эффективна для исследования декарбокисирования твердых веществ с низкой термической стабильностью и для определения их температуры плавления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,11,18,25-Тетра(2,2-дикарбоксиэтил)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-додекаметил-[1.1.1.1]метациклофан **1** и 4,11,18,25-тетра(2-карбоксиэтил)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-додекаметил-[1.1.1.1]метациклофан **2** в конфигурации *1,3-альтернат* (схема 1) синтезированы и очищены, как описано ранее [10]. Циклофан **1** очищали кристаллизацией из этанола с добавлением воды и небольшого количества HCl. Циклофан **2** был получен из соединения **1** при кипячении его раство-

ра в безводном ДМФА с добавлением конц. HCl. После отгонки растворителя продукт декарбоксилирования отмывали дистиллированной водой и сушили. Очищенные образцы соединений **1** и **2** дополнительно сушили 2 ч в вакууме (7 мбар) при 145 и 100°C соответственно.

Спектры ЯМР ^{13}C и ^1H записаны для раствора соединения **2** в ДМСО- d_6 при комнатной температуре с помощью ЯМР спектрометра Avance III 400 МГц (Bruker) с внутренним стандартом TMS. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.99 с (12H, *n*-CH₃), 2.21 т (8H, CН₂COOH, *J* 8.4 Гц), 2.26 с (24H, *o*-CH₃), 2.85 т (8H, ArCH₂CH₂, *J* 8.4 Гц), 3.87 с (8H, ArCH₂Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 17.06, 18.30, 33.32, 34.57, 131.23, 133.31, 134.94, 137.87, 174.41.

Чистоту соединений **1** и **2**, синтезированных в растворе, а также циклофана **2**, полученного декарбоксилированием соединения **1** в твердой фазе, оценивали с помощью совмещенных методов термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и масс-спектрометрии (МС) отходящих газов с помощью термоанализатора STA 449C Jupiter (Netzsch), совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 Aeolos (Netzsch). Все измерения проводили в атмосфере аргона (75 мл/мин) со скоростью нагревания 10 град/мин. В этом эксперименте были изучены порошкообразные образцы массой 10 мг в алюминиевых тиглях с тремя дополнительными отверстиями [21]. Их использовали для приготовления продукта декарбоксилирования 10 мг **1** нагреванием до 209°C в потоке аргона.

Твердофазное декарбоксилирование соединения **1** и фазовые превращения циклофанов **1** и **2** изучены методом высокоскоростной сканирующей калориметрии с помощью калориметра Flash DSC1 (Mettler Toledo). Кристаллические агрегаты массой в несколько десятков наногرامмов помещали в центр квадратной (157×157 мкм²) чувствительной области чип-сенсора MultiSTAR UFS 1 MEMS и подвергали нагреванию/охлаждению со скоростями 3000 град/с. Измерительную ячейку непрерывно продували азотом со скоростью 40 мл/мин.

Порошковые дифрактограммы образцов макроциклов, синтезированных в растворе, и продукта твердофазного декарбоксилирования получены

при комнатной температуре в режиме отражения с помощью настольного дифрактометра MiniFlex 600 (Rugaku) с D/teX Ultra детектором. Условия измерений: CuK_α -излучение (40 кВ, 15 мА, K_β -излучение удаляли с помощью Ni фильтра), шаг дискретного сканирования 0.02° (2 θ), время экспозиции в каждой точке 0.24 с без вращения образца. Образец помещали в стандартную кювету и слегка прессовали.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Габдулхаев Мухаммет Нафисович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1086-4940>

Горбачук Валерий Виленович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5347-2066>

Зиганшин Марат Ахмедович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8280-6774>

Бузюров Алексей Владимирович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4237-3481>

Антипин Игорь Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9882-7035>

Соловьева Светлана Евгеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7106-6777>

Овсянников Александр Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5941-844X>

Ферлей Сильви, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9707-9514>

Хоссейни Мир Вайс, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4590-8042>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы «Приоритет 2030», а также субсидий Министерства образования и науки РФ, выделенных Казанскому федеральному университету и Федеральному исследовательскому центру «Казанский научный центр РАН» для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (№ 0671-2020-0061, № 122011800132-5, И.С. Антипин, С.Е. Соловьева, А.С. Овсянников).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toda F.* // Acc. Chem. Res. 1995. Vol. 28. P. 480. doi 10.1021/ar00060a003
2. *Bakthadoss M., Selvakumar R., Srinivasan J.* // Tetrahedron Lett. 2014. Vol. 55. P. 5808. doi 10.1016/j.tetlet.2014.08.084
3. *Byrn S.R., Xu W., Newman A.W.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2001. Vol. 48. P. 115. doi. 10.1016/S0169-409X(01)00102-8
4. *Tajbakhsh M., Lakouraj M.M., Yadoolahzadeh K.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2005. Vol. 180. P. 2431. doi 10.1080/104265090921155
5. *Mattei A., Li T.* Pharmaceutical Crystals: Science and Engineering. Wiley, 2019. P. 427.
6. *Reepmeyer J.C.* // J. Pharm. Sci. 1983. Vol. 72. P. 322. doi 10.1002/jps.2600720331
7. *Safiullina A.S., Buzyurov A.V., Ziganshina S.A., Gerasimov A.V., Schick C., Gorbachuk V.V., Ziganshin M.A.* // Thermochim. Acta. 2020. Vol. 692. N 178748. doi 10.1016/j.tca.2020.178748
8. *Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В., Бурилов В.А., Вацадзе С.З., Волошин Я.З., Волчо К.П., Горбачук В.В., Горбунова Ю.Г., Громов С.П., Дудкин С.В., Зайцев С.Ю., Захарова Л.Я., Зиганшин М.А., Золотухина А.В., Калинина М.А., Каракханов Э.А., Кашапов Р.Р., Койфман О.И., Коновалов А.И., Коренев В.С., Максимов А.Л., Мамардашвили Н.Ж., Мамардашвили Г.М., Мартынов А.Г., Мустафина А.Р., Нугманов Р.И., Овсянников А.С., Падня П.Л., Потапов А.С., Селектор С.Л., Соколов М.Н., Соловьева С.Е., Стойков И.И., Стужин П.А., Суслов Е.В., Ушаков Е.Н., Федин В.П., Федоренко С.В., Федорова О.А., Федоров Ю.В., Чвалун С.Н., Цивадзе А.Ю., Штыков С.Н., Шурпик Д.Н., Щербина М.А., Якимова Л.С.* // Усп. хим. 2021. Т. 90. С. 895; *Antipin I.S., Alfimov M.V., Arslanov V.V., Burilov V.A., Vatsadze S.Z., Voloshin Y.Z., Volcho K.P., Gorbachuk V.V., Gorbunova Yu.G., Gromov S.P., Dudkin S.V., Zaitsev S.Yu., Zakharova L.Ya., Ziganshin M.A., Zolotukhina A.V., Kalinina M.A., Karakhanov E.A., Kashapov R.R., Koifman O.I., Konovalov A.I., Korenev V.S., Maksimov A.L., Mamardashvili N.Zh., Mamardashvili G.M., Martynov A.G., Mustafina A.R., Nugmanov R.I., Ovsyannikov A.S., Padnya P.L., Potapov A.S., Selektor S.L., Sokolov M.N., Solovieva S.E., Stoikov I.I., Stuzhin P.A., Suslov E.V., Ushakov E.N., Fedin V.P., Fedorenko S.V., Fedorova O.A., Fedorov Yu.V., Chvalun S.N., Tsivadze A.Yu., Shtykov S.N., Shurpik D.N., Shcherbina M.A., Yakimova L.S.* // Russ. Chem. Rev. 2021. Vol. 90. P. 895. doi 10.1070/RCR5011
9. *Zelenovskiy P.S., Davydov A.O., Krylov A.S., Kholkin A.L.* // J. Raman Spectrosc. 2017. Vol. 48. P. 1401. doi 10.1002/jrs.5084
10. *Chernova E.F., Ovsyannikov A.S., Ferlay S., Solovieva S.E., Antipin I.S., Konovalov A.I., Kyritsakas N., Hosseini M.W.* // Tetrahedron Lett. 2018. Vol. 59. P. 1377. doi 10.1016/j.tetlet.2018.02.060
11. *Martynov A.G., Safonova E.A., Tsivadze A.Y., Gorbunova Y.G.* // Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 387. P. 325. doi 10.1016/j.ccr.2019.02.004
12. *Герасько О.А., Коваленко Е.А., Федин В.П.* // Усп. хим. 2016. Т. 85. С. 795; *Gerasko O.A., Kovalenko E.A., Fedin V.P.* // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. P. 795. doi 10.1070/RCR4595
13. *Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A., Khrustalev V.N., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 141. P. 17260. doi 10.1021/jacs.9b08322
14. *Kovalska V.B., Vakarov S.V., Kuperman M.V., Losytskiy M.Y., Gumienna-Kontecka E., Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A.* // Dalton Trans. 2018, Vol. 47. P. 1036. doi 10.1039/C7DT03731G
15. *Corvis Y., Wurm A., Schick C., Espeau P.* // CrystEngCommun. 2015. Vol. 17. P. 5357. doi 10.1039/C5CE00697J
16. *Schick C., Mukhametzyanov T.A., Solomonov, B.N.* // Rev. Adv. Chem. 2021. Vol. 11. P 1. doi 10.1134/S2079978021010064
17. *Gataullina K.V., Buzyurov A.V., Ziganshin M.A., Padnya P.L., Stoikov I.I., Schick C., Gorbachuk V.V.* // CrystEngComm. 2019. Vol. 21. P. 1034. doi 10.1039/c8ce01865k
18. *Abdelaziz A., Zaitsau D.H., Mukhametzyanov T.A., Solomonov B.N., Cebe P., Verevkin S.P., Schick C.* // Thermochim. Acta. 2017. Vol. 657. doi 10.1016/j.tca.2017.09.013
19. *Corvis Y., Wurm A., Schick C., Espeau P.* // J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 119. P. 6848. doi 10.1021/acs.jpcc.5b03041
20. *Corvis Y., Négrier P., Soulestin J., Espeau P.* // J. Phys. Chem. (B). 2016. Vol. 120. P. 10839. doi 10.1021/acs.jpcc.6b07349
21. *Gabdulkhaev M.N., Ziganshin, M.A., Buzyurov A.V., Schick C., Solovieva, S.E., Popova E.V., Gubaidullin A.T., Gorbachuk V.V.* // CrystEngCommun. 2020. Vol. 22. P. 7002. doi 10.1039/D0CE01070G
22. *Kawakami K.* Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Amsterdam: Elsevier, 2018. Vol. 6. P. 613. doi 10.1016/B978-0-444-64062-8.00009-7

Solid-Phase Decarboxylation of Cyclophane Tetra(malonatemethylene) Derivative

M. N. Gabdul Khaev^a, V. V. Gorbachuk^{a,*}, M. A. Ziganshin^a, A. V. Buzyurov^a, I. S. Antipin^b,
S. E. Solovieva^b, A. S. Ovsyannikov^b, S. Ferlay^c, and M. W. Hosseini^c

^a Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

^b A.E. Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Research Center of the Russian Academy of Sciences,
Kazan, 420088 Russia

^c Université de Strasbourg, Strasbourg, F-67000 France

*e-mail: Valery.Gorbachuk@kpfu.ru

Received March 30, 2022; revised April 28, 2022; accepted May 2, 2022

Thermally induced solid-phase decarboxylation of tetra(malonatemethylene) derivative of metacyclophane gives its tetra(carboxyethylene) derivative with a quantitative yield. This reaction produces a more thermo-stable compound than the decarboxylation of the same cyclophane in liquid solution. The studied cyclophanes were characterized using simultaneous method of thermogravimetry and differential scanning calorimetry with mass-spectrometry of evolved gases. For this, fast scanning calorimetry was also used, which is preferable for the studied compounds with relatively low thermal stability.

Keywords: solid phase reaction, fast scanning calorimetry, cyclophanes, simultaneous thermal analysis