

УДК 535.33

Потапова Л.И. – кандидат химических наук, доцентE-mail: ludmilapo@mail.ru**Фурер В.Л.** – доктор химических наук, профессорE-mail: furer@kgasu.ru**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Коваленко В.И. – доктор химических наук, профессорE-mail: koval@iopc.ru**Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова**

Адрес организации: 420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

Сравнительное исследование структуры и водородной связи в каликс[n]аренах (n = 4, 6, 8) методами ИК-спектроскопии и квантовой химии

Аннотация

Постановка задачи. Основная цель данной работы состояла в том, чтобы установить структуру каликс[n]аренов (n = 4, 6, 8) с помощью ИК-спектроскопии и теоретических расчетов.

Результаты. ИК-спектры каликсаренов измерены при различных температурах и интерпретированы. Во всех изученных каликсаренах образуется циклическая Н-связь. Геометрия молекул каликсаренов определена путем теоретических расчетов. Проведен геометрический анализ структуры молекул каликсаренов.

Выводы. Расчеты и эксперименты показывают, что молекула каликс[4]арена имеет форму конуса, каликс[6]арена – сжатого конуса, а каликс[8]арена – складчатой петли. Анализ нормальных колебаний каликс[4]арена проведен для интерпретации ИК-спектра. Наблюдаются только очень маленькие изменения интенсивностей полос в экспериментальных ИК-спектрах при переходе от каликс[4]арена к каликс[8]арену. Получено удовлетворительное соответствие между расчетом и опытными данными. Спектры каликсаренов очень похожи друг на друга.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, каликсарены, функционал плотности.

Каликсарены – макроциклические соединения, которые используются для очистки воды и ядерных отходов. Циклические молекулы каликсаренов содержат ОН-группы, участвующие в Н-связи. Хорошо известно [1], что в каликсаренах реализуется Н-связь, определяющая существование стабильного конформера, каждого каликсарена. Анализ структуры и Н-связывания в каликсаренах позволяет расширить границы их практического применения в медицине и для решения экологических проблем. Структура каликсаренов изучалась с помощью ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [1]. ИК-спектроскопия является одним из самых информативных методов характеристики водородного связывания каликсаренов [2-10]. Однако, сила Н-связи в разных циклических структурах до сих пор не исследована (рис. 1).

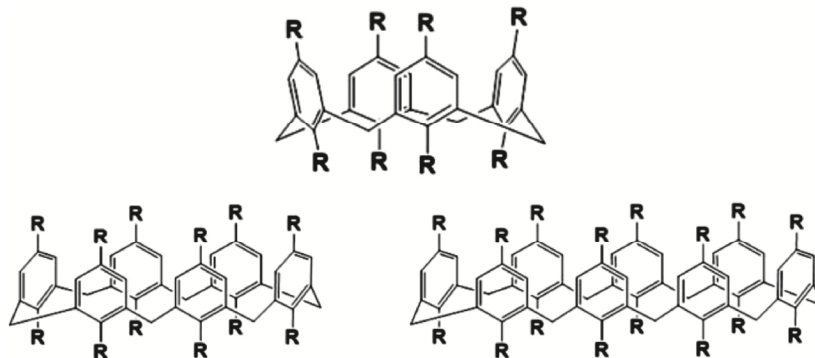


Рис. 1. Схематические формулы каликсаренов

В этой статье методы инфракрасной спектроскопии и квантовой химии используются для определения структуры каликс[*n*]аренов (*n* = 4, 6, 8). Мы попытались установить взаимосвязь между числом фенольных фрагментов, формой молекул каликсаренов и энергией Н-связи. Рассчитанные структурные параметры молекул каликсаренов и сопоставлены с результатами, полученными с помощью рентгеноструктурного анализа.

ИК-спектры в районе 4000-200 см⁻¹ записывались на спектрометре Вектор-22 и IFS66s фирмы Брукер с разрешением 4 см⁻¹. ИК-спектры образцов регистрировались в таблетках KBr.

Квантово-химический расчет молекул каликсаренов выполнен с использованием функционала B3LYP, базисного набора 6-31G*, программы Gaussian-09.

Рассчитанные структурные характеристики каликс[*n*]аренов соответствуют рентгеновским данным (рис. 2-4).

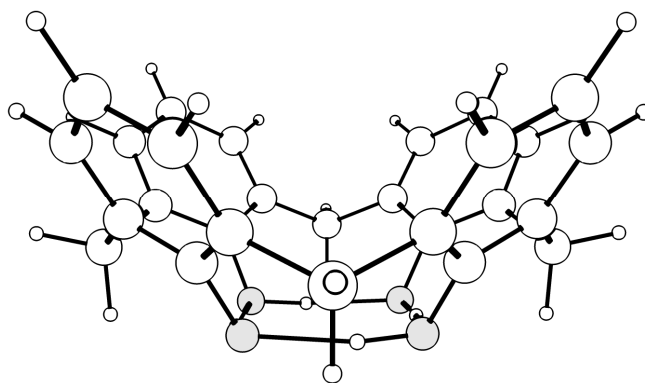


Рис. 2. Оптимальная геометрия каликс[4]арена

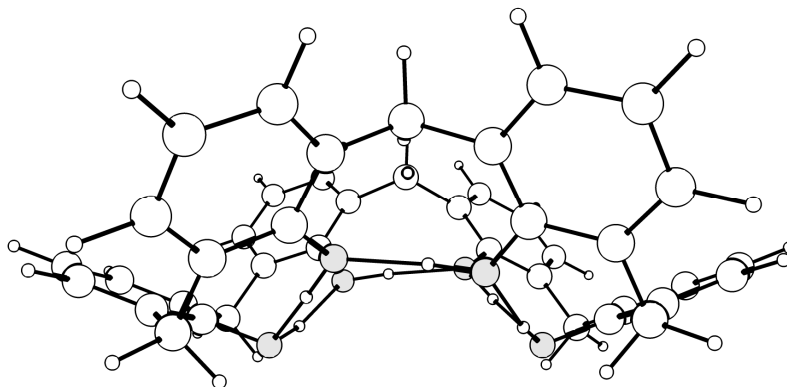


Рис. 3. Оптимальная геометрия каликс[6]арена

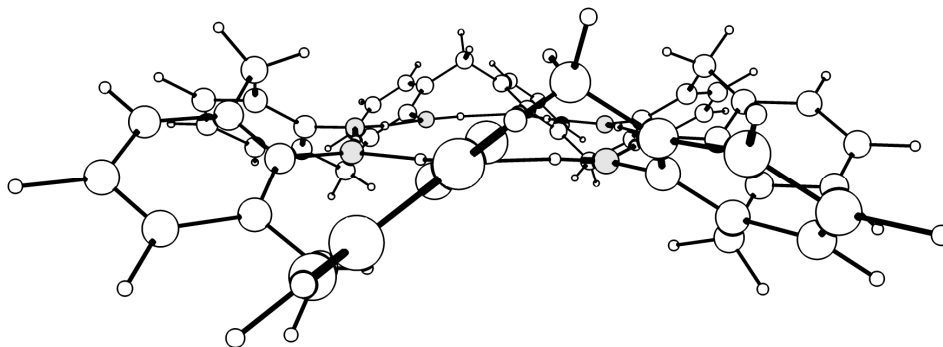


Рис. 4. Оптимальная геометрия каликс[8]арена

Согласно расчетам и экспериментам молекула каликс[4]арена имеет форму конуса, каликс[6]арена – сжатого конуса, а каликс[8]арена – складчатой петли. Согласно расчетам ближайшие атомы кислорода в каликсаренах удалены на 2,65; 2,63 и 2,72 Å для $n = 4, 6, 8$. Таким образом, самая прочная Н-связь реализуется в каликс[6]арене.

Мы провели геометрический анализ структуры молекул каликсаренов. Молекулы каликсаренов имеют форму усеченного конуса (рис. 5). Ковалентный макроцикл составлен из вписанных в большую окружность расстояний l_{ph} и l_x , полученных из теоретических расчетов. В каликс[4]арене длина окружности аппроксимирована значением $4(l_{ph} + l_x)$. Геометрические расчеты показывают, что конформация конус реализуется только для каликс[n]аренов с $n < 6$, для $n > 6$ наблюдается уплощение макроцикла. Для каликс[4]арена размер ковалентного макроцикла больше, чем размер Н-связанного макроцикла. Разница их радиусов меньше d (d – длина жестких связей) (рис. 5). Плоская структура каликс[4]арена не реализуется, так как в этом случае атомы кислорода соседних гидроксильных групп располагались бы слишком близко друг к другу. То есть конформация молекул каликсаренов такова, что позволяет реализацию оптимальной водородной связи и ковалентного цикла без пространственного напряжения.

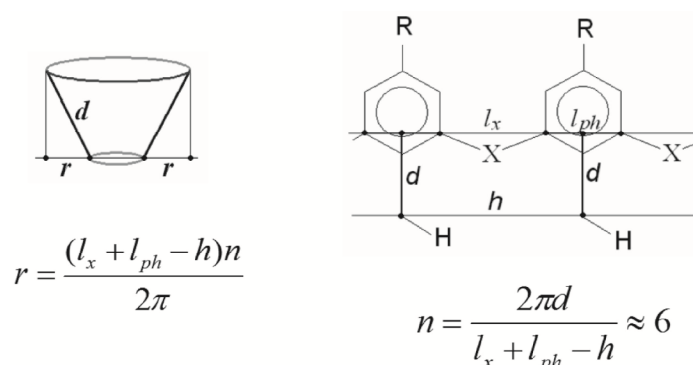


Рис. 5. Соотношение между геометрическими параметрами каликс[n]аренов ($n = 4, 6, 8$)

В каликс[6]арене размеры ковалентного и водородно-связанного цикла сопоставимы друг с другом, и молекула могла бы быть плоской. Однако ароматические фрагменты должны располагаться без пространственного напряжения. Поэтому шесть атомов кислорода находятся в конформации ванна. В случае каликс[6]арена конформер сжатый конус определяет расположение атомов кислорода.

В молекуле каликс[8]арена ароматические фрагменты поворачиваются таким образом, чтобы обеспечить образование оптимальной водородной связи, но так, чтобы не было напряжения в ковалентно-связанном макроцикле. Таким образом, водородно-связанный цикл в молекулах каликс[n]аренов определяет конформационное состояние молекулы, которое обеспечивает реализацию циклической водородной связи. Молекулы каликс[n]аренов с $n > 6$ по своей сути не являются чашами.

Рассчитанные и экспериментальные инфракрасные спектры каликс[4]арена представлены на рис. 6. Дублет полос 1593, 1607 см^{-1} в инфракрасном спектре каликс[4]арена вызван валентными колебаниями связей $\text{C}\text{C}_{\text{ар}}$. Очень интенсивные в инфракрасном спектре каликс[4]арена полосы 1449, 1466 см^{-1} описаны как $\text{C}\text{C}_{\text{ар}}$ валентные колебания, смешанные с CH и NH деформацией. Для этих полос происходит некоторое смешение колебаний ароматических колец и метиленовых групп каликс[4]арена.

Полосы 1412, 1377 см^{-1} и плечо 1357 см^{-1} в инфракрасном спектре каликс[4]арена относятся к COH и CCH деформационным колебаниям. Известно, что полоса деформационных колебаний $\delta(\text{O}\text{H})$ сдвигается к высоким частотам при образовании водородной связи.

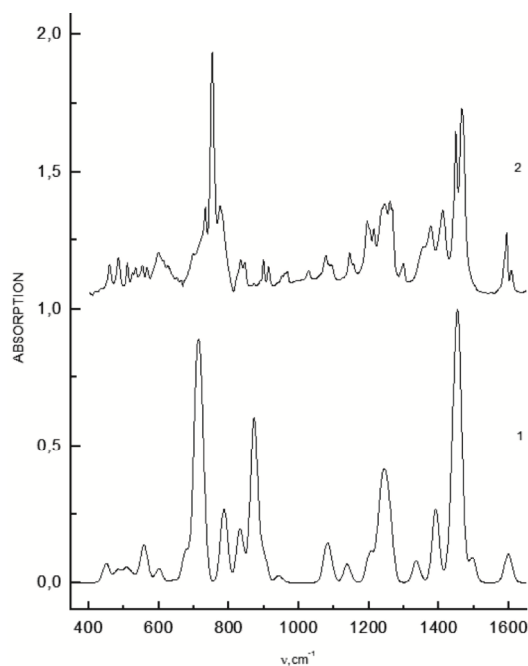


Рис. 6. Экспериментальный (2) и рассчитанный (1) ИК спектры каликс[4]арена

Двойной характер полос $\delta(\text{OH})$ в ИК-спектре каликс[4]арена подтверждает реализацию конформации искаженный конус в кристаллических образцах каликсарена. В ИК-спектре раствора каликс[4]арена в CCl_4 наблюдается одинарная полоса 1422 cm^{-1} . При нагревании образца каликс[4]арена от 16° до 180° C полоса $\delta(\text{OH})$ сдвигается от 1412 до 1397 cm^{-1} . Полосы 1077 , 1196 , 1261 cm^{-1} в инфракрасном спектре каликс[4]арена включают главным образом CO растяжение и SON деформационные колебания. Самая интенсивная полоса в инфракрасном спектре каликс[4]арена 753 cm^{-1} отнесена к ССС деформационным колебаниям. Полосы 207 , 251 , 269 , 316 , 326 , 371 , 388 cm^{-1} в инфракрасном спектре каликс[4]арена связаны с внеплоскими и плоскими деформационными колебаниями скелета молекулы.

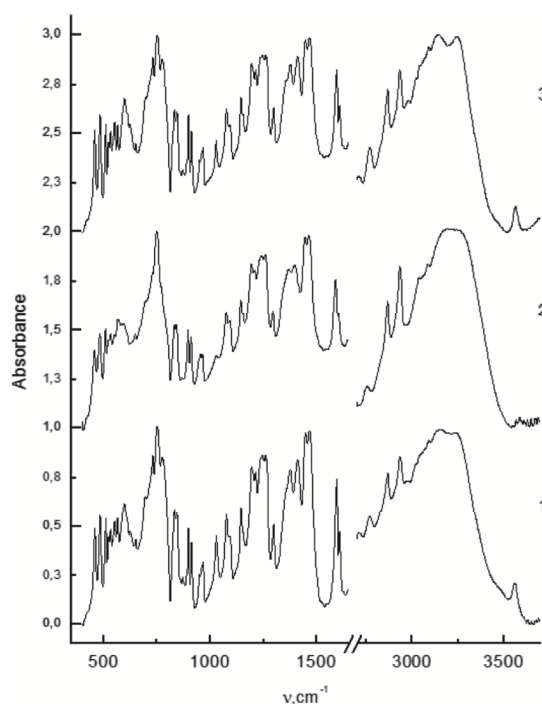


Рис. 7. Экспериментальные ИК-спектры кристаллического каликс[4]арена, зарегистрированные при комнатной температуре (1), при 180° C (2), и охлажденные до комнатной температуры (3)

Кроме каликс[4]арена, который является циклическим тетрамером производных фенола, содержащим четыре арильные группы, существуют еще каликс[6]арен и каликс[8]арен с шестью и восемью арильными группами, соединенными в кольцевую систему. Каликс[8]арен имеет самую слабую водородную связь с самой высокой частотой валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ и самой низкой частотой плоских деформационных колебаний $\delta(\text{OH})$. Интересно отметить, что экспериментальные ИК-спектры изученных каликсаренов очень похожи друг на друга. Наблюдаются только очень маленькие изменения интенсивностей полос в экспериментальных ИК-спектрах при переходе от каликс[4]арена к каликс[8]арену. Метод ИК спектроскопии позволяет следить за малейшими изменениями прочности водородной связи в каликсаренах.

Рассмотрим изменение спектральной картины каликс[4]арена при высоких температурах. Плавное нагревание вплоть до $100\text{--}180^\circ\text{C}$ приводит к небольшому сдвигу полосы νOH к более высоким частотам (рис. 7). Охлаждение образца до комнатной температуры ведет к заметному сужению полос по сравнению с первоначальным образцом. Во всем районе дифференциальные инфракрасные спектры каликс[4]арена не устойчивы. Но сравнение ИК-спектров, полученных при комнатной температуре, для нагретого и не нагретого образцов обнаруживает расщепление полос 1400 , 1299 и 900 см^{-1} после нагревания, спектры становятся более разрешенными.

Очевидно, что неизменность спектральной картины после нагревания до 180°C может быть связано с сохранением конформации конус в каликс[4]арене. Устранение молекул воды и растворителей сопровождается уменьшением дефектности кристаллической упаковки, что отражается на более разрешенной спектральной картине, и приводит к сужению полос. Важная информация содержится в величине сдвига полосы νOH при нагревании. Во-первых, эта величина отражает степень теплового движения ареновых фрагментов в кристалле. Во-вторых, различное поведение компонент полосы νOH указывает на различия в упаковке удаленных фенольных фрагментов каликс[4]арена. В любом случае, ИК-спектральный анализ влияния температуры на каликс[4]арены позволяет увеличить количество полезной информации, касающейся небольших изменений их конформации и фазового состояния и изменения рецепторных свойств.

В заключение, исследование инфракрасных спектров в сочетании с теоретическим анализом дает детальное описание динамики соединений каликсаренов. Анализ интенсивностей полос обнаружил, что наиболее Н-связью характеризуется *пара-трет*-бутилкаликс[6]арен в разбавленном растворе. Образование более прочной водородной связи в растворе *пара-трет*-бутилкаликс[6]арена можно объяснить за счет отсутствия стерических препятствий, которые реализуются в кристаллическом состоянии.

Список библиографических ссылок

1. Gutsche C. D. Calixarenes. Cambridge, 1989. 223 p.
2. Böhmer V. Calixarenes, Macrocycles with (Almost) Unlimited Possibilities // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. V. 34. P. 713–745.
3. Коваленко В. И., Чернова А. В., Борисоглебская Е. И., Кацюба С. А., Зверев В. В. Кооперативная внутримолекулярная водородная связь и конформации молекул тиокаликс[4]аренах // *Изв. Акад. наук. Сер.хим.* 2002. № 5. С. 762–764.
4. Katsyuba S., Kovalenko V. I., Chernova A. V., Vandyukova E. E., Zverev V. V., Shagidullin R. G., Antipin I. S., Solovieva S., Stoikov I. Vibrational Spectra, Cooperative Intramolecular Hydrogen Bonding and Conformations of Calix[4]arene and Thiacalix[4]arene Molecules and Their *para-tert*-Butyl Derivatives // *Org. Biomol. Chem.* 2005. V. 3. № 14. P. 2558–2565.
5. Furer V. L. Borisoglebskaya E. I., Kovalenko V. I. Band intensity in the IR spectra and conformations of calix[4]arene and thiacalix[4]arene // *Spectrochim. Acta, A.* 2005. V. 61. P. 355–359.
6. Furer V. L. Borisoglebskaya E. I., Kovalenko V. I. The hydrogen bonding and conformations of *p-tert-butylcalix[4]arene* as studied by IR-spectroscopy and by DFT calculations // *Spectrochim. Acta, A.* 2005. V. 62. P. 483–493.

7. Furer V. L., Borisoglebskaya E. I., Zverev V. V., Kovalenko V. I. DFT and IR-spectroscopic analysis of *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene // Spectrochim. Acta, A. 2006. V. 63. № 1. P. 207–212.
8. Коваленко В. И., Маклаков Л. И., Борисоглебская Е. И., Потапова Л. И., Шокова Э. А., Вацуро И. М., Ковалев В. В. Внутримолекулярная кооперативная водородная связь в каликс[*n*]аренах (*n* = 4, 6, 8) с объемными заместителями // Известия Акад. наук, Сер. Хим. 2007. № 6. С. 1062–1068.
9. Furer V. L., Potapova L. I., Kovalenko V. I. DFT study of hydrogen bonding and IR-spectra of calix[6]arene // J. Molecular Structure. 2017. V. 1128. P. 439–447.
10. Новиков А. Н., Бачериков В. А., Шапиро Ю. Е., Грень А. И. Аб иницию и фп исследования кооперативной водородной связи в каликс[4]- и каликс[6]аренах // Ж. Структ. Хим. 2006. Т. 47. С. 1003–1015.

Potapova L.I. – doctor of chemical sciences, assistant professor

E-mail: ludmilapo@mail.ru

Furer V.L. – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: furer@kgasu.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Kovalenko V.I. – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: koval@iopc.ru

Institute of Organic and Physical Chemistry named after A.E. Arbuzov

The organization address: 420088, Russia, Kazan, Arbuzov st., 8

Comparative study of structure and hydrogen bonding in calix[*n*]arenes (*n* = 4, 6, 8) by methods of IR-spectroscopy and quantum chemistry

Abstract

Problem statement. The main objective of this work was to establish the structure of Calix [*n*] arenes (*n* = 4, 6, 8) by IR-spectroscopy and quantum chemistry.

Results. IR-spectra of calix[4]arene, calix[6]arene and calix[8]arene were measured at different temperatures and interpreted. In all calixarenes the cyclic H-bond is formed. The geometry was defined by a quantum-chemical methods. A geometrical analysis of the structure of calixarene molecules was fulfilled.

Conclusions. Calculations and experiments show that the molecule of calix[4]arene has the shape of a cone, calix[6]arene – a compressed cone, and calix[8]arene – fold hinge. Analysis of normal fluctuations of calix[4]arene was made for the interpretation of the IR-spectrum. Only very small changes in the band intensities of the experimental IR-spectra in the transition from calix[4]arene to calix[8]arene were observed. A satisfactory agreement between the calculated and experimental data was obtained. Spectra of investigated calixarenes are very similar to each other.

Keywords: IR-spectra, calixarenes, density functional theory.

References

1. Gutsche C. D. Calixarenes. Cambridge, 1989. 223 p.
2. Böhmer V. Calixarenes, Macrocycles with (Almost) Unlimited Possibilities // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. P. 713–745.
3. Kovalenko V. I., Chernova A. V., Borisoglebskaya Ye. I., Katsyuba S. A., Zverev V. V. Cooperative intramolecular hydrogen bond and molecular conformation of thiacalix[4]arene // Izv. Akad. nauk. Ser. khim. 2002. № 5. С. 762–764.
4. Katsyuba S., Kovalenko V. I., Chernova A. V., Vandyukova E. E., Zverev V. V., Shagidullin R. G., Antipin I. S., Solovieva S., Stoikov I. Vibrational Spectra, Cooperative Intramolecular Hydrogen Bonding and Conformations of Calix[4]arene and

- Thiacalix[4]arene Molecules and Their para-tert-Butyl Derivatives // *Org. Biomol. Chem.* 2005. V. 3. № 14. P. 2558–2565.
5. Furer V. L., Borisoglebskaya E. I., Kovalenko V. I. Band intensity in the IR-spectra and conformations of calix[4]arene and thiacalix[4]arene // *Spectrochim. Acta, A.* 2005. V. 61. P. 355–359.
 6. Furer V. L., Borisoglebskaya E. I., Kovalenko V. I. The hydrogen bonding and conformations of p-tert-butylcalix[4]arene as studied by IR-spectroscopy and by DFT calculations // *Spectrochim. Acta, A.* 2005. V. 62. P. 483–493.
 7. Furer V. L., Borisoglebskaya E. I., Zverev V. V., Kovalenko V. I. DFT and IR-spectroscopic analysis of p-tert-butylthiacalix[4]arene // *Spectrochim. Acta, A.* 2006. V. 63. № 1. P. 207–212.
 8. Kovalenko V. I., Maklakov L. I., Borisoglebskaya E. I., Potapova L. I., Shokova E. A., Vatsuro I. M., Kovalev V. V. Intramolecular cooperative hydrogen bond in calix[n]erene (n = 4, 6, 8) with bulky substituents // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2007. № 6. P. 1062–1068.
 9. Furer, V. L., Potapova L. I., Kovalenko V. I. DFT study of hydrogen bonding and IR-spectra of calix[6]arene // *J. Molecular Structure.* 2017. V. 1128. P. 439–447.
 10. Novikov A. N., Bacherikov V. A., Shapiro Yu. E., Gren A. I. Ab initio and density functional studies of cooperative hydrogen bonding in calyx[4]- and calyx[6]arenes // *J. Struc. Chem.* 2006. V. 47. P. 1003–1015.