

УДК 535.33

**Потапова Людмила Ильинична**

кандидат химических наук, доцент

E-mail: [ludmilapo@mail.ru](mailto:ludmilapo@mail.ru)

**Фурер Виктор Львович**

доктор химических наук, профессор

E-mail: [furer@kgasu.ru](mailto:furer@kgasu.ru)

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

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

**Коваленко Валерий Игнатьевич**

доктор химических наук, профессор

E-mail: [koval@iopc.ru](mailto:koval@iopc.ru)

**Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова**

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

### **Исследование структуры и водородных связей в адамантилкаликс[6]арене методами ИК-спектроскопии и квантовой химии**

#### **Аннотация**

*Постановка задачи.* В этом исследовании ставилась задача анализа межмолекулярных взаимодействий, геометрии молекул адамантилкаликс[6]арена с помощью ИК-спектральных экспериментов и теоретических расчетов.

*Результаты.* Изучены ИК-спектры адамантилкаликс[6]арена при различных температурах в твердой фазе и в растворе. В адамантилкаликс[6]арене образуется циклическая Н-связь. Геометрия адамантилкаликс[6]арена определена путем теоретических расчетов. Проведен геометрический анализ структуры адамантилкаликс[6]арена.

*Выводы.* Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что изучены новые материалы, которые могут быть использованы для термостабилизации пленочных покрытий, а также других полимерных изделий. Расчеты и эксперименты показывают, что молекула адамантилкаликс[6]арена имеет форму сжатого конуса. Анализ нормальных колебаний адамантилкаликс[6]арена проведен для интерпретации ИК-спектра. Получено удовлетворительное соответствие между расчетом и опытными данными.

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

#### **Введение**

Каликсарены привлекают большое внимание из-за их способности действовать как селективные комплексообразующие агенты, катализаторы и носители [1, 2]. Характерной чертой каликсаренов является их чашеобразная форма и способность образовывать комплексы типа гость-хозяин. Эти макроциклические соединения применяются для очищения воды и ядерных отходов. Циклические молекулы каликсаренов содержат ОН группы, способные к внутримолекулярным взаимодействиям, определяющим существование стабильного конформера. Систематическое изучение каликсаренов расширяет границы их применения в медицине и экологии [3].

Инфракрасная спектроскопия это один из самых распространенных методов характеристики Н-связей. Она позволяет получать самые достоверные и значимые сведения о водородных связях. У каждого соединения имеется свой уникальный спектр. Спектроскопия помогает определить образование Н-связей между двумя и более соединениями [4-11].

В этом исследовании Н-связывания в каликс[6]арене (R=H), пара-трет-бутилкаликс[6]арене (R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) и адамантилкаликс[6]арене (R=Ad) изучены спектральными и расчетными методами. Ставилась задача путем экспериментального измерения ИК-спектров и теоретического расчета определить конформацию молекулы адамантилкаликс[6]арена.

### Методика съемки ИК-спектров каликсаренов

Адамантилкаликс[6]арена (R= Ad) (рис. 1) был синтезирован в работе [12] и является термически стабильным.

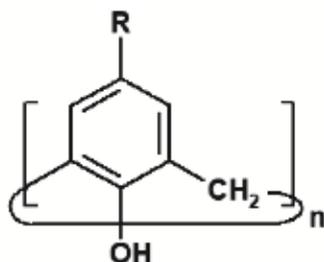


Рис. 1. Схематическая формула адамантилкаликс[6]арена

Записаны ИК-спектры при постепенном нагревании образцов до 180° С. Детектирование ИК-спектров в области 4000-400 см<sup>-1</sup> и разрешением 4 см<sup>-1</sup> производилось с помощью спектрофотометра Вектор-22.

Кристаллические вещества измельчались в мельнице и прессовались в таблетки КВт. Спектры растворов в четыреххлористом углероде снимались для концентрации ~1×10<sup>-4</sup> моль/л<sup>-1</sup>.

Расчет геометрии адамантилкаликс[6]арена проводилась с функционалом РВЕ и базисом TZ2P. Вычисления выполнены с помощью программы Природа.

### Изучение водородных связей в адамантилкаликс[6]арене

ОН группы показывают частоты: 3144 и 3143 см<sup>-1</sup> для адамантилкаликс[6]арена в кристалле и растворе (рис. 2-3).

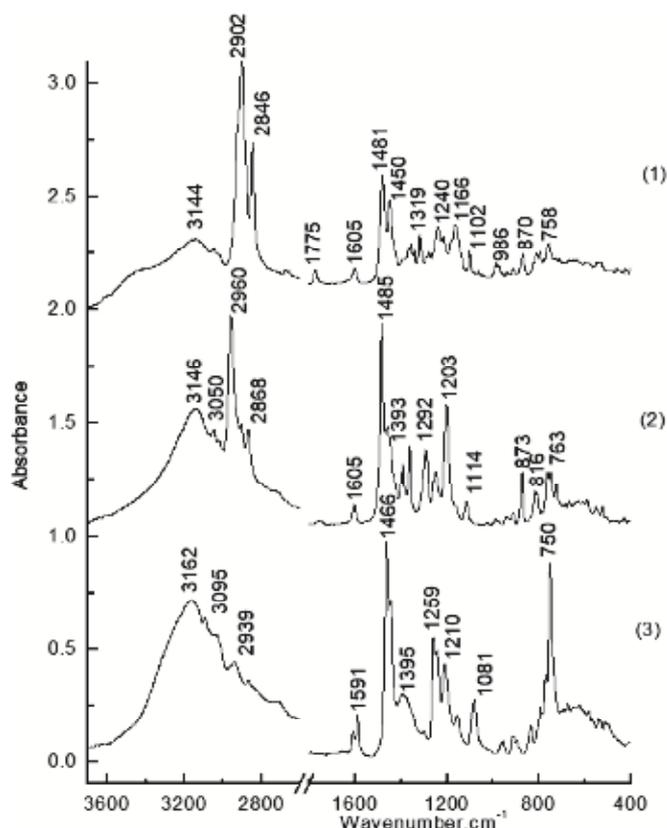


Рис. 2. Опытные инфракрасные спектры адамантилкаликс[6]арена (1), пара-трет-бутилкаликс[6]арена (2) и калекс[6]арена (3) в кристаллическом состоянии

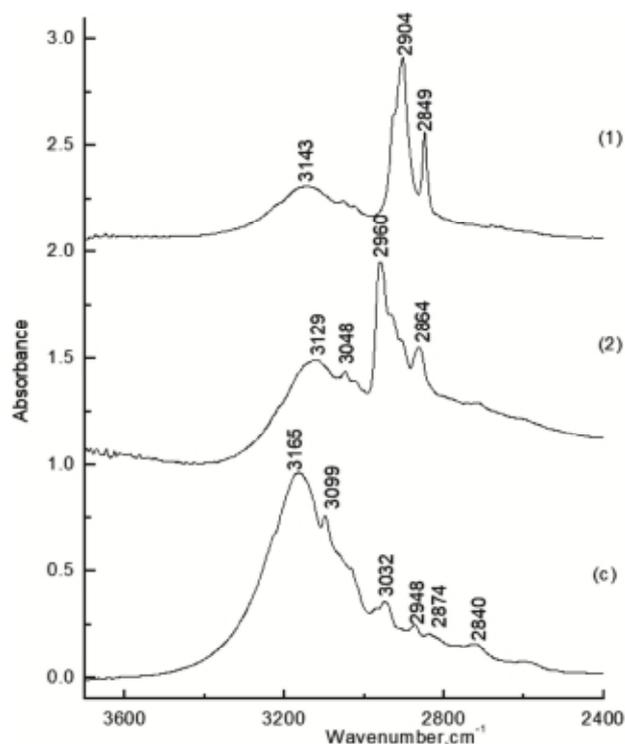


Рис. 3. ИК-спектры (область  $\nu_{\text{OH}}$ ) адамантилкаликс[6]арена (1), пара-трет-бутилкаликс[6]арена (2) и каликс[6]арена (3) в растворе в  $\text{CCl}_4$

Степень смещения  $\nu_{\text{OH}}$  к низким частотам зависит от энергии Н-связи. Следовательно, наиболее сильная Н-связь образуется в растворе пара-трет-бутилкаликс[6]арена. Это вызвано снятием стерических затруднений. Объемные группы адамантана противодействуют упрочнению Н-связи в растворе.

Спектры каликс[6]аренов содержат полосы, вызванные осцилляциями СН-групп: ( $\nu_{\text{CH}}$ ) 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ ; ( $\nu_{\text{CH}}$ ) 3080-3030  $\text{cm}^{-1}$ ; изгиб ( $\delta_{\text{CH}}$ ) 1500-1300  $\text{cm}^{-1}$ ; осцилляции фенила ( $\nu_{\text{Ph}}$ ) 1625-1400  $\text{cm}^{-1}$ ; выход связей из неплоские деформационные осцилляции ароматического кольца ( $\rho_{\text{CH}}$ ) 900-800  $\text{cm}^{-1}$ ; скелетные осцилляции молекулы ( $\delta_{\text{OH}}$ ;  $\nu_{\text{C-O}}$ ;  $\nu_{\text{C-C}}$ ;  $\delta_{\text{CH}}$ ;  $\delta_{\text{CC}}$ ;  $\delta_{\text{Ph}}$ ) 1400-1100  $\text{cm}^{-1}$ ; деформационные осцилляции скелета ( $\delta_{\text{CCO}}$ ;  $\delta_{\text{CCC}}$ ;  $\rho_{\text{OH}}$ ) 800-400  $\text{cm}^{-1}$ ; и поглощение гидроксильных групп 3275-3100  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2).

Экспериментальные ИК-спектры изученных каликсаренов заметно отличаются. Эти отличия обусловлены полосами колебаний *трет*-бутильных и адамантильных заместителей. Пики 2960, 2868  $\text{cm}^{-1}$  валентных колебаний СН *трет*-бутильного фрагмента видны в спектре *пара-трет*-бутилкаликс[6]арена. Пики 2902, 2846  $\text{cm}^{-1}$  в спектре адамантилкаликс[6]арена вызваны колебаниями связей СН адамантильного заместителя. Полосы 1465, 1444  $\text{cm}^{-1}$  в спектре каликс[6]арена, смещаются к 1485, 1459  $\text{cm}^{-1}$  в спектре *пара-трет*-бутилкаликс[6]арена и к 1481, 1450  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре адамантилкаликс[6]арена (рис. 2). Линия деформационных колебаний связей ОН наблюдается около 1394  $\text{cm}^{-1}$  в спектре каликс[6]арена, смещается к 1394  $\text{cm}^{-1}$  в спектре *пара-трет*-бутилкаликс[6]арена и к 1395  $\text{cm}^{-1}$  в спектре адамантилкаликс[6]арена. При упрочнении Н-связи эта полоса смещается в высокочастотную область.

Кроме того, в этом районе спектра адамантилкаликс[6]арена видны дополнительные линии 1367, 1357 и 1344  $\text{cm}^{-1}$ , вызванные деформационными колебаниями связей СН адамантильной группы.

Изучение внутримолекулярных Н-связей обычно применяется ИК-спектроскопия [4-11]. Однако, установление взаимосвязи «структура-свойства», сопоставления силы водородной связи и их зависимости от типа объемного заместителя ранее не проводилось.

ИК-спектроскопия выявила перемены в силе Н-связей. При повышении температуры слабые Н-связи рвутся. Чтобы выяснить влияние нагревание каликсаренов

до температуры  $180^{\circ}\text{C}$  на систему Н-связей, выполнен ряд экспериментов. Рассмотрим изменение спектральной картины адамантилкаликс[6]арена при нагревании. Плавный нагрев вплоть до  $100\text{-}180^{\circ}\text{C}$  приводит к небольшому сдвигу полосы  $\nu\text{OH}$  в высокочастотную область (рис. 4).

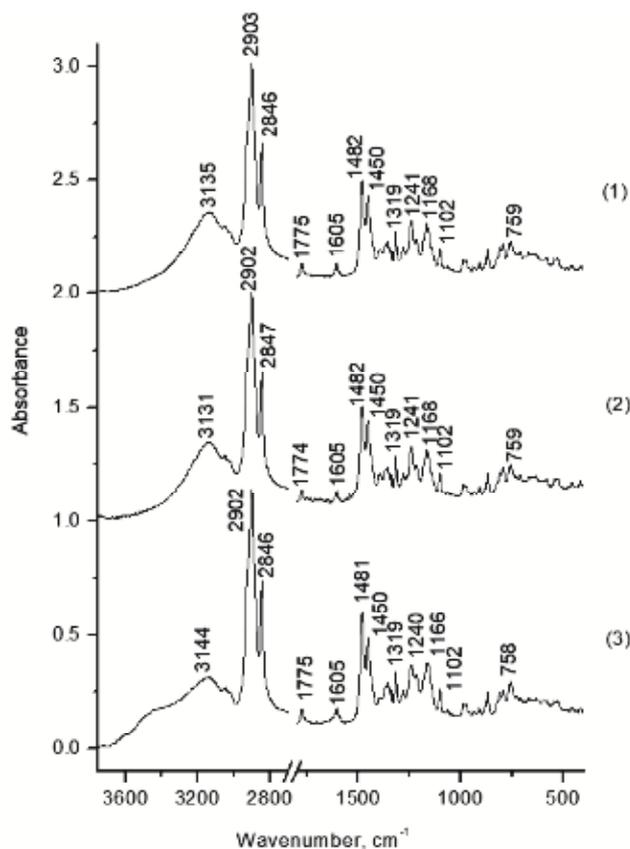


Рис. 4. ИК-спектры адамантилкаликс[6]арена в таблетке КВг:

1 – первоначальный образец при  $25^{\circ}\text{C}$ , 2 – образец нагретый до  $180^{\circ}\text{C}$ , 3 – охлажденный до  $25^{\circ}\text{C}$

Частота пика гидроксильных групп несколько увеличивается в результате ослабления Н-связей при нагревании, а после охлаждения возвращается близко к первоначальной величине ( $3135\text{ cm}^{-1}$ ). Во всем районе дифференциальные инфракрасные спектры адамантилкаликс[6]арена не устойчивы. Сравнение ИК-спектров, полученных при комнатной температуре показывает, расщепление полос  $1394$  и  $910\text{ cm}^{-1}$  после нагревания, спектры становятся более разрешенными.

Очевидно, что неизменность спектральной картины после нагревания до  $180^{\circ}\text{C}$  может быть связана с сохранением конформации сжатый конус в адамантилкаликс[6]арене. Устранение воды и растворителей приводит к более совершенной структуре кристаллов и спектральные линии сужаются. Степень сдвига полосы  $\nu\text{OH}$  при нагревании зависит от интенсивности тепловой мобильности бензольных групп и их взаимного расположения в адамантилкаликс[6]арене. В любом случае, ИК-спектральный анализ влияния нагревания на адамантилкаликс[6]арен увеличивает количество полезной информации, касающейся небольших изменений его структуры, фазы и рецепторных способностей.

Под действием заместителей ароматических колец Н-связь упрочняется ( $3165\text{ cm}^{-1}$  – для каликс[6]арена,  $3143\text{ cm}^{-1}$  – для адамантилкаликс[6]арена и  $3129\text{ cm}^{-1}$  – для *пара*-трет-бутилкаликс[6]арена) (рис. 3).

Оптимизированные длины связей, валентные и торсионные углы адамантилкаликс[6]арена согласуются с опытными данными по дифракции рентгеновских лучей (рис. 5).

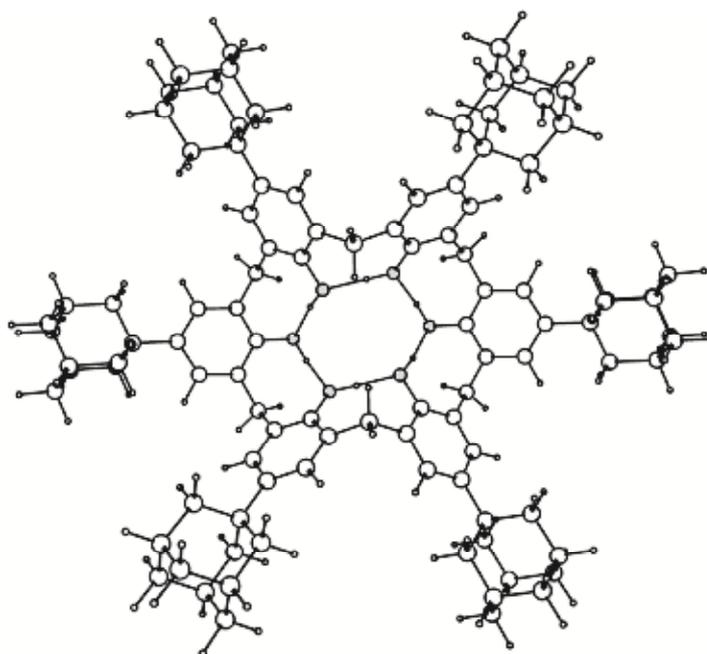


Рис. 5. Структура молекулы адамантилкаликс[6]арена

Вычисления свидетельствуют, что молекулы адамантилкаликс[6]арена принимают конформацию сжатый конус. Этот результат согласуется с литературными данными.

Ковалентный и Н-связанный макроциклы влияют друг на друга в молекулах каликс[6]аренов. Бензольные кольца поворачиваются так, чтобы обеспечить образование замкнутой Н-связи и не было стерических трудностей в макроцикле. Конформация каликсаренов обычно представляется как набор торсионных углов гибкой части молекулы. Для каликс[6]арена торсионные углы  $\phi$  и  $\chi$  используются в качестве таких конформационных параметров.

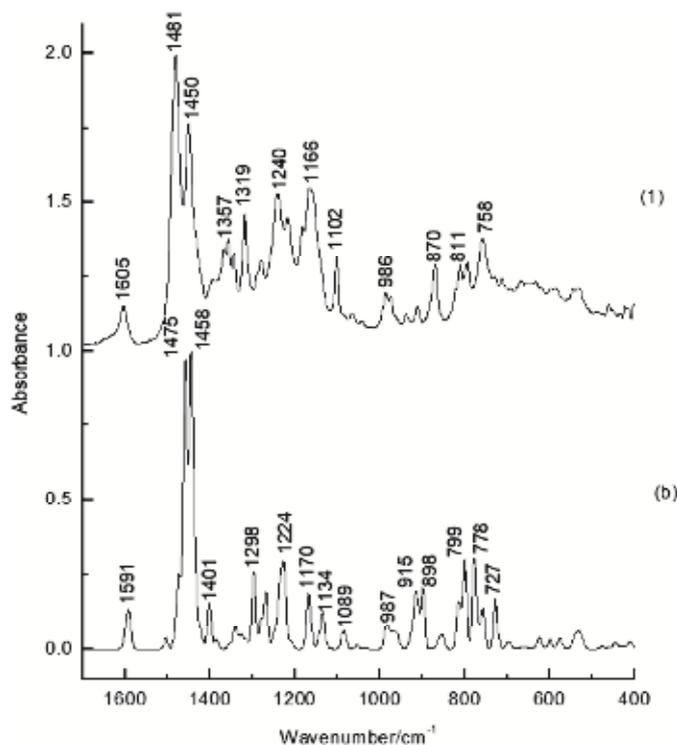


Рис. 6. Наблюдаемый (1) и рассчитанный (2) ИК-спектры адамантилкаликс[6]арена

Для каликс[6]арена средние величины рассчитанных углов  $\varphi$  и  $\chi$  по абсолютной величине составляют  $89,3^\circ$  и  $101,1^\circ$  и согласуются с экспериментальными величинами  $97,8$  и  $99,2^\circ$ . В *пара-трет*-бутилкаликс[6]арене средние значения рассчитанных параметров  $\varphi$  и  $\chi$  получены равными  $89,3^\circ$  и  $101,9^\circ$  и согласуются с опытом  $102,4^\circ$  и  $101,4^\circ$ . В адамантилкаликс[6]арене углы  $\varphi$  и  $\chi$  принимают средние значения  $101,6$  и  $89,3^\circ$ . Таким образом, ориентация бензольных колец в каликсаренах, зависит от типа заместителя.

Опытный инфракрасный спектр адамантилкаликс[6]арена соответствует расчету для структуры сжатого конуса (рис. 6). В диапазоне  $2800-3400\text{ см}^{-1}$  опытного спектра адамантилкаликс[6]арена регистрируются пики растяжения связей ОН и СН. Сильный пик  $3144\text{ см}^{-1}$  обусловлен растяжением групп ОН, вовлеченных в реализацию прочной Н-связи. Едва заметные пики  $3050$  и  $3024\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей СН ароматических фрагментов. Интенсивный пик  $2960\text{ см}^{-1}$  приписан к асимметричной осцилляции  $\text{CH}_3$  групп. Частоты  $2906$  и  $2868\text{ см}^{-1}$  приписаны симметричным колебаниям  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  фрагментов.

Пики  $1605$ ,  $1481$  и  $1289\text{ см}^{-1}$  в опытном инфракрасном спектре адамантилкаликс[6]арена приписаны валентным осцилляциям ароматических связей СС и ССН изгибу.

Пики  $1166$ ,  $1158$  и  $1102\text{ см}^{-1}$  определяются смещениями связей СН в плоскости бензольных колец. Полоса  $870\text{ см}^{-1}$  относится к выходу связей СН из плоскости ароматических групп.

Умеренные пики средней интенсивности  $1240$  и  $1217\text{ см}^{-1}$  в наблюдаемом инфракрасном спектре адамантилкаликс[6]арена относятся к растяжению связей СО, СС и ССН изгибу.

Пик  $1166\text{ см}^{-1}$  обусловлен изгибом связей СН в плоскости бензольных колец. Пики  $938$ ,  $911$  и  $811\text{ см}^{-1}$  приписаны валентным осцилляциям связей СС и изгибу связей СН. Пик  $758\text{ см}^{-1}$  в наблюдаемом спектре адамантилкаликс[6]арена вызван крутильными осцилляциями бензольных колец.

В каликс[6]аренах масштабы циклов, образованных ковалентными и водородными связями сравнимы по величине, и атомы способны располагаться в одной плоскости. Однако бензольные кольца занимают такое положение, чтобы не было стерических препятствий. Отсюда атомы кислорода находятся в конформации ванна, и таким образом получается структура сжатого конуса.

### Заключение

Подводя итоги, отметим, что исследование ИК-спектров в сочетании с теоретическим расчетом позволяет получить адекватную картину молекулярного движения каликсаренов. Рассмотрение степени поглощения полос показывает, что самой прочной Н-связью обладает *пара-трет*-бутилкаликс[6]арен в растворе в результате уменьшения стерических затруднений, присутствующих в твердом 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. Сагадеев Е. В., Строганов В. Ф. Биоповреждение строительных материалов // Строительные материалы. 2015. № 5. С. 5–9.
4. 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 // Известия Академии наук. Сер. хим. 2002. № 5. С. 762–764.
5. 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.
6. 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.
  7. 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.
  8. 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.
  9. 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 Академии наук, Сер. Хим.* 2007. № 6. С. 1062–1068.
  10. 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.
  11. 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.
  12. Шокова Э. А., Хомич Е. В., Ахметов Н. Н., Ватцуро И. М., Лузиков Ю. Н., Ковалев В. В. Синтез и конформации адамантиловых каликс[5]- и -[6]аренов // *Рус. Ж. Орг. Хим.* 2003. Т. 39. С. 368–383.

**Potapova Lyudmila Ilinichna**

doctor of chemical sciences, assistant professor

E-mail: [ludmilapo@mail.ru](mailto:ludmilapo@mail.ru)

**Furer Viktor Lvovich**

doctor of chemical sciences, professor

E-mail: [furer@kgasu.ru](mailto:furer@kgasu.ru)

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

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

**Kovalenko Valeriy Ignatyevich**

doctor of chemical sciences, professor

E-mail: [koval@iopc.ru](mailto:koval@iopc.ru)

**A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry**

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

**Investigation of the structure and hydrogen bonding in the adamantylcalix[6]arene by methods of IR-spectroscopy and quantum chemistry****Abstract**

*Problem statement.* The main of this work is to study the hydrogen bonding system, to establish the structure and conformational state of adamantylcalix[6]arene by IR-spectroscopy and quantum chemistry methods.

*Results.* The IR-spectra of adamantylcalix[6]arene have been studied for the first time at various temperatures in the crystalline state and in solution. A cyclic H-bond is formed in the adamantylcalix[6]arene. The geometry of the adamantylcalix[6]arene molecule is determined by theoretical calculations. A geometrical analysis of the structure of the structure of adamantylcalix[6]arene molecules was carried out.

*Conclusions.* The significance of the results obtained for the construction industry is that new materials have been studied that can be used for thermal stabilization of film coatings as well as other polymer products. Calculations and experiments show that the adamantylcalix[6]arene molecule has the shape of a compressed cone. The analysis of normal

oscillations of adamantylcalix[6]arene was carried out for the interpretation of the IR-spectrum. A satisfactory agreement between the calculation and the experimental data was obtained.

**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. Sagadeev E. V., Stroganov V. F. Bioproofness of construction materials // *Stroitel'nyye materialy* 2015. № 5. С. 5–9.
4. Kovalenko V. I., Chernova A. V., Borisoglebskaya E. I., Katsyuba S. A., Zverev V. V. Co-operative intramolecular hydrogen bonding and conformations of thiacalix[4]arene molecules // *Izvestiya Akademii nauk. Ser. Chim.* 2002. № 5. P. 762–764.
5. Katsyuba S. A., Kovalenko V. I., Chernova A. V., Vandyukova E. E., Zverev V. V., Shagidullin R. G., Antipin I. S., Solovieva S. E., Stoikov I. Vibrational Spectra, Co-operative 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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 // *Izvestiya Akademii nauk. Ser. Chim.* 2007. № 6. P. 1062–1068.
10. 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.
11. 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 // *Zh. Struc. Chem.* 2006. V. 47. P. 1003–1015.
12. Shokova E. A., Khomich E. V., Akhmetov N. N., Vatsuro I. M., Luzikov Yu. N., Kovalev V. V. Synthesis and conformations of adamantylated calix[5]- and -[6]arenes // *Rus. Zh. Org. Chem.* 2003. V. 39. P. 368–383.