



УДК 535.33

Потапова Людмила Ильинична

кандидат химических наук, доцент

E-mail: ludmilapo@mail.ru

Фурер Виктор Львович

доктор химических наук, профессор

E-mail: furter@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

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

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

Конформационный анализ тиакаликс[4]аренов методом ИК-спектроскопии

Аннотация

Постановка задачи. Цель этой работы состояла в том, чтобы выполнить конформационный анализ и изучить Н-связи в тиакаликс[4]аренах на основе экспериментальных и теоретических спектральных исследований.

Результаты. Измерены ИК-спектры тиакаликс[4]аренов с различным типом замещения по верхнему ободу кольца. Рассчитаны энергии и ИК-спектры различных конформеров (конус, нарушенный конус, 1,2-альтернат и 1,3-альтернат). Конформация конус является самой стабильной для всех изученных тиакаликс[4]аренов. Теоретический ИК-спектр молекулы адамантилтиакаликс[4]арена в конформации конус согласуется с экспериментом. Выполнена классификация полос в ИК-спектре адамантилтиакаликс[4]арена.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что изучены новые материалы, применяемые для термостабилизации пленочных покрытий, а также других полимерных изделий. Расчеты и эксперименты показывают, что прочность Н-связей в тиакаликсаренах зависит от типа заместителя. В конформации конус реализуется циклическая система Н-связей для всех изученных тиакаликсаренов. Введение адамантиловых заместителей ведет к сближению атомов кислорода в молекуле тиакаликс[4]арена и Н-связи упрочняются. Конформация конус тиакаликс[4]аренов не меняется при нагревании до температуры 180° С и растворении в нейтральном растворителе.

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

Введение

Каликсарены – это макроциклические соединения, которые используются в катализе, распознавании молекул, разделении ионов, в качестве сенсоров в различных сферах человеческой активности, в медицинской практике и защите окружающей среды [1]. Каликсарены являются превосходными соединениями для разработки новых молекул хозяев для супрамолекулярной химии [1]. Важно расширить функции каликсаренов путем замены метиленовых мостиков гетероатомами [1]. Введение четырех атомов серы в тиакаликсарены ведет к изменению размера их макроцикла, конформации и способности к химической модификации [2-5]. Изучение каликсаренов позволяет расширить границы их практического применения [6-9]. В отличие от химии классических каликсаренов только очень небольшое число сведений о производных тиакаликсаренов по верхнему ободу может быть найдено в литературе.

Как часть наших усилий по развитию новых рецепторов для распознавания молекул или ионов, мы разработали метод приготовления адамантилкаликсаренов [10]. Адамантиловое звено было выбрано в качестве заместителя по следующим причинам: оно имеет липофильную структуру, которая обеспечивает растворимость лиганда в органических растворителях, имеет несколько положений для добавления заместителей, что позволяет последующую настройку способности к комплексообразованию. Гибкость молекул

каликсаренов и их способность образовывать водородные связи являются важными чертами, которые используются для образования комплексов. Инфракрасная спектроскопия – один из наиболее общих и удобных методов изучения конформации молекул и водородных связей. Все же, интерпретация экспериментальных ИК-спектров каликсаренов достаточно сложная задача и требует выполнения квантово-химических расчетов молекул.

Насколько нам известно, изучение ИК-спектров *p*-(1-адамантил)тиакаликс[4]арена до сих пор не проводилось. Цель этой работы состояла в том, чтобы изучить нормальные колебания, конформации и водородные связи в молекулах тиакаликс[4]аренов с различными типами заместителей по верхнему ободу кольца, на основе экспериментального изучения ИК-спектров при различных температурах в твердом состоянии и растворе, и квантово-химических расчетов, используя теорию функционала плотности. Нам кажется важным установить взаимное соответствие между структурой молекул тиакаликсаренов, конформацией, водородными связями и инфракрасными спектрами.

Методика съемки ИК-спектров каликсаренов

Синтез *p*-(1-адамантил)тиакаликс[4]арена ($R = Ad$) (рис. 1) был описан ранее [10]. Для сравнения тиакаликс[4]арен и его *p*-*трет*-бутильный производный также рассмотрены (рис. 1). Их синтез и основные характеристики сообщались ранее [1].

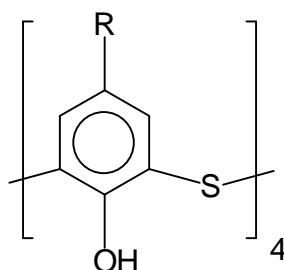


Рис. 1. Структура тиалкаликс[4]аренов; $R = H, t\text{-Бутил}, Ad$ (иллюстрация авторов)

Каликсарены подвергаются деструкции лишь при температуре выше $350^\circ C$ [1]. Были выполнены температурные исследования ИК-спектров. Записаны ИК-спектры при постепенном нагревании образцов до $180^\circ C$. Детектирование ИК-спектров в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ и разрешением 4 см^{-1} производилось с помощью спектрофотометра Вектор-22. Шестидесять четыре скана накапливались для каждого спектра. Кристаллические вещества измельчались в мельнице и прессовались в таблетки KBr. Спектры растворов в четыреххлористом углероде снимались для концентрации $\sim 1 \times 10^{-4}$ моль/г $^{-1}$.

Расчет геометрии и ИК-спектров *p*-(1-адамантил)тиакаликс[4]арена проводился с функционалом PBE и базисом TZ2P. Вычисления выполнены с помощью программы «Природа».

Изучение водородных связей в адамантилтиакаликс[4]арене

В ИК-спектрах тиакаликс[4]аренов OH-группы имеют более высокие частоты, чем в классических каликс[4]аренах (рис. 2, табл. 1). В ИК-спектре *p*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена в твердой фазе (3248 см^{-1}) и растворе в CCl_4 (3281 см^{-1}), наблюдается симметричная полоса валентных колебаний гидроксильных групп. Частота полосы ν_{OH} в ИК-спектре *p*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена (3248 см^{-1}) выше, чем в спектре *p*-*трет*-бутилкаликс[4]арена (3157 см^{-1}), а внутримолекулярная водородная связь слабее.

При замещении метиленовых групп атомами серы, размер макроцикла увеличивается. Двугранные углы наклона ароматических фрагментов в молекуле *p*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арене относительно плоскости, проходящей через четыре атома серы, возрастают, и в результате, расстояние между атомами кислорода увеличивается.

Изучение ИК-спектров при температурах достаточно высоких для того, чтобы устранить молекулы гостей, но недостаточно высоких для того, чтобы разрушить молекулы каликсаренов, возможно, самый легкий способ наблюдения чистых каликсаренов.

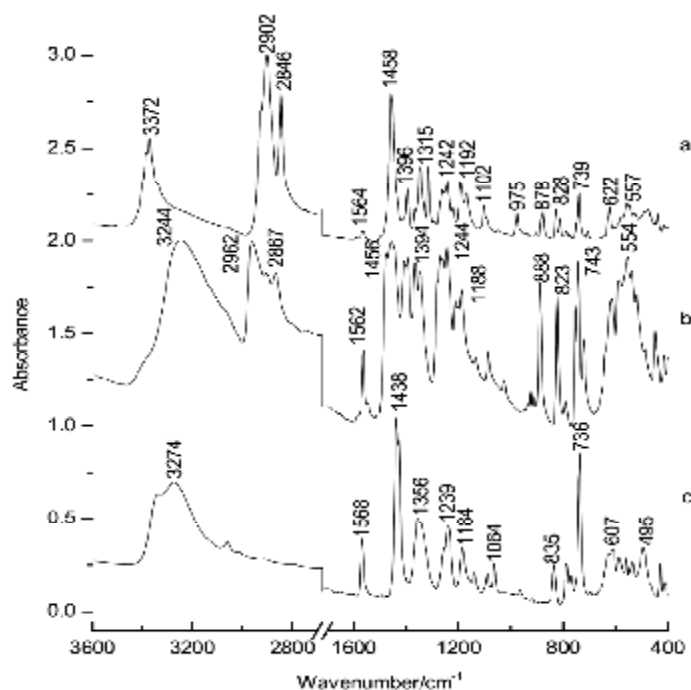


Рис. 2. Экспериментальные ИК-спектры адамантилтиакаликс[4]арена (а), *para-tert*-бутилтиакаликс[4]арена (б) и тиакаликс[4]арена (в) в кристаллическом состоянии (иллюстрация авторов)

Таблица 1

Экспериментальные частоты колебаний гидроксильных групп ν ОН кристаллов и разбавленных растворов в CCl_4

Соединение	Исходный кристалл, T_k	$T=180^\circ C$	Охлажденный кристалл, T_k	Раствор в CCl_4
Тиакаликс[4]арен	3274, 3343	3281, 3343	3272, 3343	3310
<i>p</i> -Трет-бутилтиакаликс[4]арен	3248	3265	3243	3282
Адамантилтиакаликс[4]арен	3372	3375	3372	3254

В тоже время, возможно, что нагревание даже в пределах кристаллической фазы приведет к перестройке конформации и реорганизации водородных связей. Нагревание образца *p-tert*-бутилтиакаликс[4]арена до $180^\circ C$ не сопровождается перестройкой водородных связей (табл. 1) и не являются необратимыми.

В тиакаликс[4]аренах под действием объемных заместителей по верхнему ободу происходит сближение гидроксильных групп и упрочнение водородной связи. В ИК-спектрах растворов тиакаликс[4]аренов только полосы ОН-групп, вовлеченных в образование водородных связей, были зарегистрированы, поэтому конформация конус сохраняется в растворе. Объемные адамантановые группы препятствуют упрочнению Н-связей в растворе. В отсутствие объемных заместителей в макроцикле, кооперативная внутримолекулярная водородная связь ослабляется. Так, что наши ИК-спектральные данные согласуются с результатами полученными рентгеновским и ЯМР-методами.

Согласно квантово-химическими расчетам, благодаря циклической системе водородных связей, конформация конус реализуется для изолированных молекул тиакаликс[4]аренов (рис. 3). В молекуле адамантилтиакаликс[4]арена реализуются четыре водородные связи с расстоянием между атомами кислорода равными 2,71 Å. Это расстояние равно 2,74 Å в молекуле тиакаликс[4]арена. Теоретический угол $O(1)-H(41)...O(2)$ равен $155,1^\circ$ в молекуле адамантилтиакаликс[4]арена и $152,3^\circ$ – в молекуле тиакаликс[4]арена. Так, что введение адамантилового заместителя сопровождается укорочением и упрочнением водородных связей.

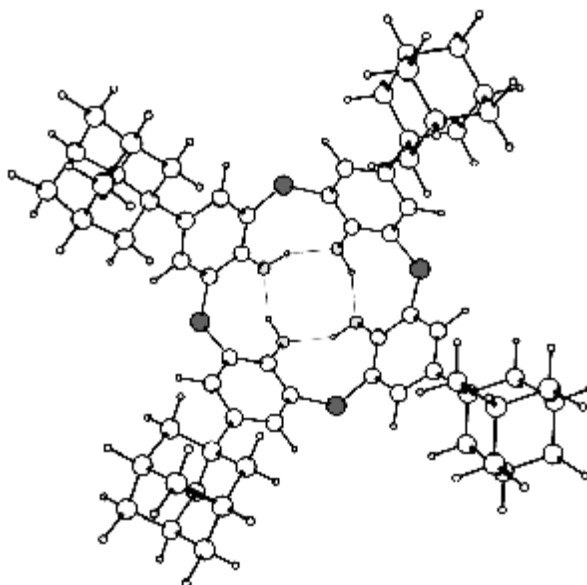


Рис. 3. Структура адамантилтиакаликс[4]арена в конформации конус (иллюстрация авторов)

В конформации нарушенный конус только три водородных связи образуются, и она менее стабильна, чем конформация конус, с четырьмя водородными связями. Расчет показывает, что 1,2-альт конформер с двумя водородными связями, более стабилен, чем 1,3-альт конформер, где нет водородных связей, но разница энергий между эти конформациями меньше, чем 1 Ккал/моль. 1,2-Альт и 1,3-альт конформации каликс[4]арена примерно на 4 Ккал/моль менее стабильны, чем соответствующие конформации тиакаликс[4]арена. Сравнительные энергии конформеров конус, частичный конус, 1,2-альт и 1,3-альт молекул тиакаликс[4]аренов представлены в табл. 2.

Циклы на нижнем и верхнем ободе определяют структуру молекул каликсаренов. Образуется конформация, с самым прочным водородным связыванием, и не напряженным ковалентным циклом. Ковалентный цикл в тиакаликс[4]арене больше системы циклических водородных связей. Плоская структура не реализуется в тиакаликс[4]арене, поскольку в этом случае атомы кислорода соседних гидроксильных групп очень близки друг к другу. Поэтому в тиакаликс[4]аренах с незамещенными гидроксильными группами образуется конусная конформация, в которой нет пространственного напряжения. Конформация тиакаликс[4]аренов может быть описана путем задания углов α между фенильными кольцами и плоскостью, проходящей через четыре атома серы.

Таблица 2

Относительные энергии ΔE (Ккал/моль) конформеров производных каликс[4]аренов, рассчитанные на уровне ФП/ПБЭ/TZ2P

Конформер	Тиакаликс[4]арен	р-Трет-бутил-тиакаликс[4]арен	Адамантилтиа-каликс[4]арен
Конус	0,0	0,0	0,0
Нарушенный конус	9,1	9,2	9,0
1,2-альтернат	10,3	10,6	10,5
1,3-альтернат	7,9	11,2	11,5

Для молекулы адамантилтиакаликс[4]арена средняя величина угла α равна $50,9^\circ$ и согласуется с экспериментальной величиной $53,8^\circ$, полученной рентгеновским методом. Для молекул тиакаликс[4]арена и р-трет-бутилтиакаликс[4]арена средние величины рассчитанных углов α равны $50,8$ и $50,9^\circ$ и согласуются с экспериментальными величинами $52,9$ и $60,5^\circ$. Так, что ориентация бензольных колец в тиакаликсаренах зависит от типа заместителя.

В цепях водородных связей кооперативный эффект вызван взаимной поляризацией этих связей. Анализ натуральных населенностей был выполнен для определения водородных связей в молекулах тиакаликсаренов. Распределение зарядов на атомах в молекуле адамантилтиакаликс[4]арена почти идентично с тиакаликс[4]ареном. В системе водородных связей происходит перенос заряда с атомов кислорода на атомы водорода. Поэтому, заряды на атомах в молекулах адамантилтиакаликс[4]арена и фенола заметно отличаются.

Для интерпретации ИК-спектров молекулы адамантилтиакаликс[4]арена было рассчитано распределение потенциальной энергии. Классификация нормальных колебаний была выполнена путем анализа смещений атомов в декартовых координатах и расчета распределения потенциальной энергии во внутренних координатах.

Теоретическая кривая поглощения для изолированной молекулы адамантилтиакаликс[4]арена проще, чем экспериментальный ИК-спектр кристаллического образца, в котором наблюдаются сдвиги и расщепления полос. Экспериментальный ИК-спектр адамантилтиакаликс[4]арена соответствует рассчитанному для конформации конус (рис. 4). Полосы валентных колебаний связей ОН и СН были зарегистрированы в области $3400\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ экспериментального ИК спектра адамантилтиакаликс[4]арена.

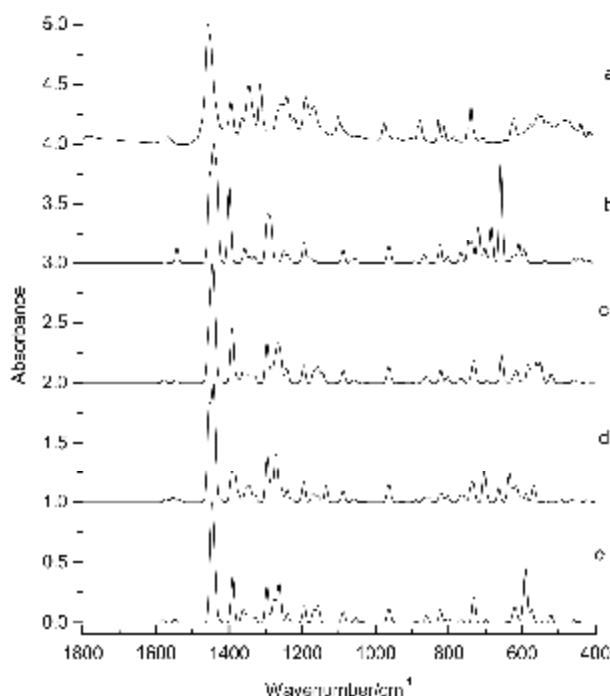


Рис. 4. Экспериментальные (а) и теоретические ИК-спектры адамантилтиакаликс[4]арена в конформации конус (b), частичный конус (c), 1,2-альтернат (d) и 1,3-альтернат (e) в области $1800\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (иллюстрация авторов)

Широкий пик 3372 см^{-1} обусловлен растяжением гидроксильных ОН-групп. Его положение доказывает образование водородной связи. Полосы 2926 , 2902 и 2846 см^{-1} обусловлены ассимметричными и симметричными валентными колебаниями метиленовых групп.

Частоты 1586 , 1564 и 1290 см^{-1} вызваны ассимметричными деформациями метиленовых групп. Линия 1396 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями НСН- и СОН-групп. Эта полоса сдвигается к высоким частотам при образовании Н-связи. Пик 1346 см^{-1} вызван деформациями метиленовых групп.

Пики 1259 , 1242 и 1222 см^{-1} в обусловлены растяжением связей СО и СС, и ССН деформациями. Пики 1192 , 1169 и 1102 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям ароматических связей СН. Пики 975 , 878 и 828 см^{-1} вызваны СС растяжением и ССН деформационными колебаниями. Линия 787 см^{-1} относится к растяжению связей СS. Линии 739 и 707 см^{-1} относятся к кручению и изгибу бензольных колец.

Полосы при 622, 578 и 557 см^{-1} были отнесены к кручению ароматических звеньев. Полоса 526 см^{-1} вызвана деформациями адамантиловых групп. Полоса при 474 см^{-1} может быть вызвана торсионными колебаниями макроцикла. Пик 439 см^{-1} обусловлен кручением и изгибом ароматических фрагментов. Линия 417 см^{-1} была вызвана торсионными колебаниями бензольных колец.

Интересно прояснить изменения в ИК-спектрах адамантилтиакаликс[4]арена для четырех возможных конформаций (конус, нарушенный конус, 1,2- или 1,3-альтернат). Для этого выполнен расчет ИК-спектров для четырех возможных конформаций молекулы адамантилтиакаликс[4]арена.

Сравнение теоретических ИК-спектров конформеров молекулы адамантилтиакаликс[4]арена показывает, что при переориентации ароматических звеньев происходит перераспределение интенсивности ряда полос (рис. 3). Для аналитических целей были выбраны полосы при 1399, 1295, 658 см^{-1} (конус), 1393, 1296, 1264, 656 см^{-1} (нарушенный конус), 1394, 703, 664 см^{-1} (1,2-альтернат), 1391, 1296, 592 см^{-1} (1,3-альтернат).

Заключение

Рассмотрение наблюдаемых инфракрасных спектров показывает, что Н-связь в тиакаликс[4]аренах слабее, чем в классических каликс[4]аренах. Водородные связи в тиакаликс[4]аренах упрочняются под влиянием адамантиловых заместителей.

Изучение ИК-спектров в сочетании с теоретическим расчетом нормальных колебаний позволяет получить детальное описание динамики колебаний молекул тиакаликс[4]аренов. Были идентифицированы полосы, характерные для конформаций конус, нарушенный конус, 1,2- или 1,3-альтернат. Растворение и нагревание до 180° С не ведет к изменению конформации молекул тиакаликс[4]аренов.

Список библиографических ссылок

1. Gutsche C. D. Calixarenes. Cambridge, 1989. 223 p.
2. Шокова Э. А., Ковалев В. В. Тиакаликсарены – новый класс синтетических рецепторов // Рус. Ж. Орг. Хим. 2003. № 39. С. 1–28.
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 // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2002. № 5. С. 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., 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 Акад. Наук. Сер. Хим. 2007. № 6. С. 1062–1068.
10. Shokova E. A., Tafeenko V. A., Kovalev V. V. First synthesis of adamantlylated thiacalixcalix[4]arenes // Tetrahedron. Lett. 2002. V. 43. P. 5153–5156.

Potapova Ludmila Ilinichna

candidate of chemical sciences, associate professor

E-mail: ludmilapo@mail.ru**Furer Victor Lvovich**

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 Valery Ignatievich

doctor of chemical sciences, professor

E-mail: koval@iopc.ru**A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, RAS**

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

Conformational analysis of thiacalix[4]arene by IR-spectroscopy method**Abstract**

Problem statement. The purpose of this work was to perform a conformational analysis and study H-bonds in thiacalix [4] arenas based on experimental and theoretical spectral studies.

Results. The IR-spectra of the thiacalix[4]arene, para-tert-butylthiacalixarene and adamantylthiacalix[4]arene were studied. The energy and IR-spectra of various conformers (cone, partial cone, 1,2 alternate and 1,3 alternate) are calculated. The conformation of the cone is the most stable for all the studied thiacalix[4]arenas. The theoretical IR-spectrum of the adamantylthia[4]calixarene molecule of in cone conformation is consistent with the experiment. The band classification in the IR spectrum of the adamantylthiacalix[4]arene was performed.

Conclusions. The importance of the results obtained for the construction industry is that new materials have been studied and can be used to thermally stabilize film coatings, as well as other polymeric products. Calculations and experiments show that the strength of H-bonds in thiacalixarenes depends on the type of substituent. In the conformation of the cone, a cyclic system of H-bonds is realized for all the thiacalixarenes studied. The introduction of adamantyl substituents leads to the convergence of oxygen atoms in the thiacalix[4]arene molecule and the H-bonds are enhanced. The conformation cone of the thiacalix[4]arene does not change when heated to a temperature of 180° C and dissolved in a neutral solvent.

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

References

1. Gutsche C. D. Calixarenes. Cambridge, 1989. 223 p.
2. Shokova E. A., Kovalev V. V. Tiakalixarenes – a new class of synthetic receptors // Rus. J. Org. Chem. 2003. № 39. P. 1–28.
3. Sagadeev E. V., Stroganov V. F. Biological damage of building materials // Stroitel'nyye materialy. 2015. № 5. P. 5–9.
4. Kovalenko V. I., Chernova A. V., Borisoglebskaya E. I., Katsyuba S. A., Zverev V. V. Cooperative intramolecular hydrogen bond and molecular conformations of thiacalix [4] arenas // Izv. Acad. nauk. Ser. him. 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., 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. Kovalenko V. I., Maklakov L. I., Borisoglebskaya E. I., Potapova L. I., Shokova E. A., Vatsuro I. M., Kovalev V. V. Intermolecular cooperative hydrogen bond in calix [n] arenas (n = 4, 6, 8) with bulky substituents // Izvestia Acad. nauk. Ser. him. 2007. № 6. P. 1062–1068.
10. Shokova E. A., Tafeenko V. A., Kovalev V. V. First synthesis of adamantylated thiacalixcalix[4]arenes // Tetrahedron. Lett. 2002. V. 43. P. 5153–5156.