

УДК 535.33

**Потапова Л.И.** – кандидат химических наук, доцент

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

**Фурер В.Л.** – доктор химических наук, профессор

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

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

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

**Коваленко В.И.** – 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 ИК-спектров каликс[6]арена

### Аннотация

Оптимизация структуры и анализ нормальных колебаний выполнены для каликс[6]арена на основе экспериментальных ИК-спектров. Изучены ИК-спектры каликс[6]арена в интервале температур от 16 до 180° С. Показано, что в каликс[6]арене реализуется кооперативная водородная связь. Структурная оптимизация выполнена для каликс[6]арена квантово-химическим методом функционала плотности (ФП). Рассчитанные геометрические параметры и гармонические частоты колебаний предсказаны в хорошем согласии с экспериментальными данными. Выполнено отнесение полос колебаний для конформации конус. Теоретическая кривая поглощения каликс[6]арена хорошо согласуется с экспериментальным ИК-спектром.

**Ключевые слова:** ИК-спектроскопия, каликс[6]арен, функционал плотности.

Важность изучения свойств каликсаренов объясняется не только чисто научным интересом к их необычно сложной структуре и богатым конформационным возможностям их молекул, но также широким практическим применением этого класс соединений [1]. Каликсарены используются для комплексной свето- и термостабилизации полиолефинов при изготовлении погодостойких плёночных покрытий, обеспечивая их стойкость свойств в неблагоприятных условиях эксплуатации в средней полосе России, а также других полимерных изделий, эксплуатируемых в условиях действия тепла и света. Не изменяет натурального цвета изделия в ходе применения, малотоксичен, совместим с полимерами и легко растворяется в обычных растворителях. Типичные молекулы каликсаренов имеют форму чаши, и поэтому они могут включать в свои полости и удерживать там широкий ряд органических ионов и молекул.

Каликсарены обнаруживают рецепторные свойства по отношению к молекулам различной природы. Верхний липофильный обод образует «вход» в полость, образованную конформацией «конус», за счет кооперативной водородной связи гидроксильных групп нижнего обода. Полярные молекулы могут образовывать пары «гость-хозяин», ориентированные алифатическим концом либо внутрь полости, либо наиболее вероятно вне полости. Конформация «конус» является доминирующей для родительских каликс[4]аренов, но соответствующие эфиры могут существовать в разных конформациях, таких как нарушенный конус, 1,2- или 1,3-альтернативные конформации. Способность удерживать различные молекулы является важным обстоятельством, которое необходимо учитывать при работе с чистыми каликс[4]аренами.

ИК-спектроскопия используется главным образом для характеристики водородного связывания каликсаренов и взаимодействий типа гость-хозяин [2]. Тем не менее, полная интерпретация ИК-спектров, основанная на анализе нормальных колебаний, сообщалась только для каликс[4]арена [3]. Мы изучили и интерпретировали ИК-спектры каликс[4]арена и тиакаликс[4]арена [4-6]. Водородное связывание и конформации р-трет-бутилкаликс[4]арена изучены методами ИК-спектроскопии [7].

В данной работе ИК-спектроскопия и квантово-химические расчеты используются для характеристики водородного связывания в молекуле каликс[6]арена. Наша цель

состояла в том, чтобы скомбинировать экспериментальные результаты с квантово-химическими расчетами методом функционала плотности (ФП) для определения структуры молекулы каликс[6]арена. Мы получили структурные параметры молекулы каликс[6]арена и сопоставили их с экспериментальными значениями.

Синтез и основные характеристики изученного каликс[6]арена описаны ранее (рис. 1). Известно, что температура плавления и деструкции этого соединения довольно высокие ( $\sim 350^\circ\text{C}$  и выше). Для того, чтобы убрать остающиеся молекулы растворителя и воды и проследить за возможными конформационными превращениями и изменениями в системе Н-связей, были проведены температурные исследования; образцы постепенно нагревались до температуры  $180^\circ\text{C}$ .

ИК-спектры в районе  $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$  записывались на спектрометре Вектор-22 и IFS66s фирмы Брукер с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ . ИК-спектры кристаллических образцов регистрировались в таблетках КВг. Растворитель  $\text{CCl}_4$ , перед использованием пропускался через молекулярное сито с отверстиями размером  $4\text{ \AA}$  для устранения следов воды. Концентрация растворов в  $\text{CCl}_4$  равнялась  $\sim 1 \times 10^{-4}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , толщина кюветы  $2\text{ см}$ . ИК-спектры в далекой области регистрировались для образцов, помещенных между пластинками CsI.

Расчет геометрии молекулы каликс[6]арена выполнен с использованием градиентно-коррелированной теории с обменно-коррелированным функционалом плотности PBE. Использован трехэкспоненциальный базис с двумя поляризационными функциями (TZ2P). Программа Природа использовалась для выполнения расчетов методом ФП. Все стационарные точки характеризовались как минимумы путем анализа матриц Гессеана.

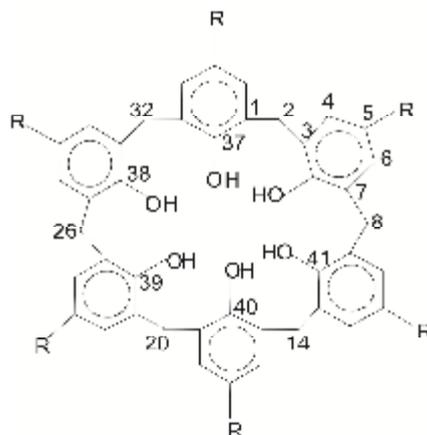


Рис. 1. Нумерация атомов углерода в молекуле каликс[6]арена

Метод ИК-спектроскопии позволяет следить за малейшими изменениями прочности и структуры образующейся Н-связи в каликсаренах. Также известно, что температурные воздействия могут приводить к изменениям в системе водородного связывания, слабые водородные взаимодействия при повышенных температурах разрушаются. Таким образом, возникает закономерный вопрос: как повлияет на достаточно сильную кооперативную систему водородного связывания в каликсаренах нагревание системы до температуры порядка  $150\text{--}250^\circ\text{C}$ ? Для ответа на поставленный вопрос была проведена серия температурных экспериментов.

Нагревание образца каликс[6]арена до температуры  $180^\circ\text{C}$  приводит к существенным изменениям в системе водородного связывания молекулы (рис. 2). Сдвиг максимума полосы  $\nu_{\text{OH}}$  в высокочастотную область при нагревании в данном случае составляет примерно  $170\text{ см}^{-1}$ . После охлаждения образца до комнатной температуры возвращения спектра к первоначальному виду не наблюдается. ИК-спектральных данных для того, чтобы говорить об изменении конформационного состояния системы или о реализации полиморфного перехода не достаточно. Получить монокристалл для каликсаренов очень непросто, в связи с чем, получение данных рентгеноструктурного анализа осложняется. Поэтому мы обратились к порошковому рентген-дифракционному анализу.

Полученные данные порошкового рентген-дифракционного анализа свидетельствуют о том, что конформационных перестроек системы при нагревании не наблюдается. Нагревание лишь приводит к «выжиганию» какой-то составляющей данной системы (удаление каких-то компонентов, веществ), причем основная компонента остается. Иными словами, мы наблюдаем, что при нагревании системы до 180 °С каликс[6]арен теряет часть молекул-посредников (вода, растворитель), в результате чего система водородного связывания несколько видоизменяется. Чтобы проверить эту версию, прогретый каликс[6]арен оставляли открытым на воздухе на одну ночь, в результате чего метод порошкового рентген-дифракционного анализа показал, что за ночь каликсареновая система вновь обогатилась различными молекулами – посредниками (не вернулась к первоначальной).

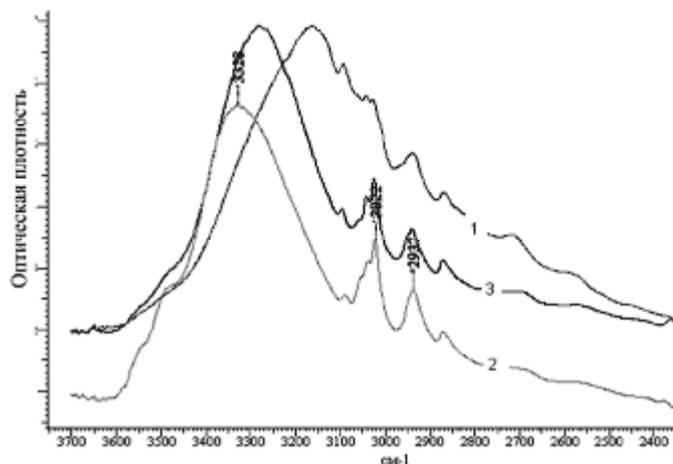


Рис. 2. ИК-спектры (область  $\nu_{OH}$ ) каликс[6]арена в таблетке KBr: 1 – исходный образец при комнатной температуре, 2 – образец, нагретый до 180 °С, 3 – охлажденный до комнатной температуры

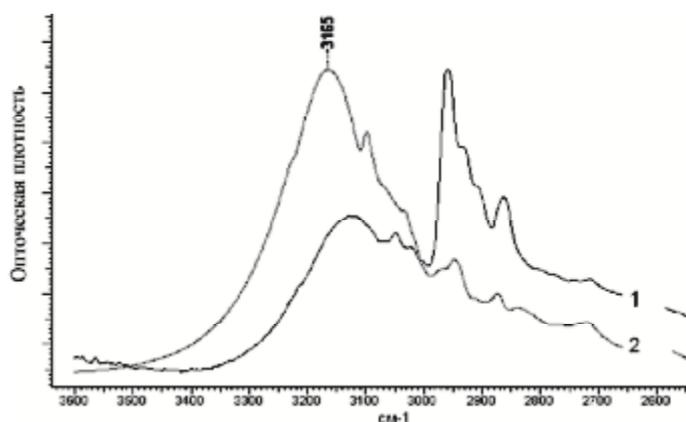


Рис. 3. ИК-спектры (область  $\nu_{OH}$ ) *пара-трет*-бутилкаликс[6]арена (1) и каликс[6]арена (2) в растворе в  $CCl_4$ ,  $d = 1$  см

Значение максимума полосы поглощения гидроксильных групп в ИК-спектрах *пара-трет*-бутилкаликс[6]арена и каликс[6]арена в растворе в  $CCl_4$  показывает, что в отсутствие *трет*-бутильных заместителей в макроцикле кооперативная внутримолекулярная водородная связь несколько ослабляется ( $3165 \text{ см}^{-1}$  – для каликс[6]арена и  $3125 \text{ см}^{-1}$  – для *пара-трет*-бутилкаликс[6]арена (рис. 3)).

Расчитанные геометрические параметры каликс[6]арена находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными рентгеноструктурного анализа (рис. 4). Расчеты показывают, что конформация конус реализуется для изолированных молекул каликс[6]арена. Наши результаты соответствуют экспериментальным данным и

квантово-химическим расчетам. Было показано, что конформация конус является преобладающей в твердом состоянии; ее стабильность обеспечивается кооперативным эффектом циклических водородных связей по нижнему ободу.

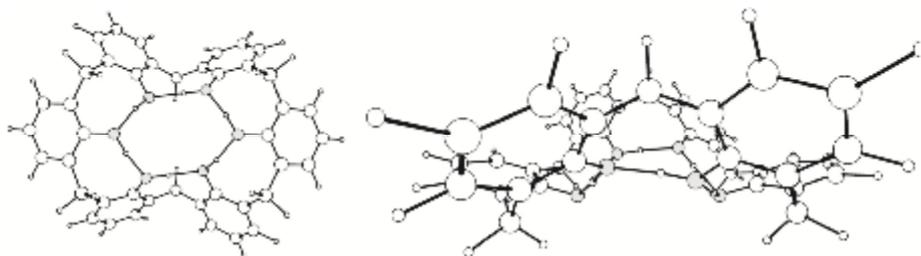


Рис. 4. Оптимальная геометрия каликс[6]арена

Основные черты экспериментального ИК-спектра каликс[6]арена можно понять на основе расчета конформации конус (рис. 5). Поскольку молекулы каликс[6]арена в конформации конус принадлежат к группе симметрии  $C_6$ , теоретическая кривая поглощения проще, чем экспериментальный ИК-спектр образца в твердом состоянии, в котором наблюдаются сдвиги и расщепления полос.

В районе  $2800-3400\text{ см}^{-1}$  экспериментального ИК-спектра каликс[6]арена наблюдаются полосы валентных колебаний связей ОН и СН. Сильная полоса  $3157\text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями групп ОН, участвующих в образовании сильной водородной связи. Довольно слабые полосы  $3095$  и  $3043\text{ см}^{-1}$  относятся к растяжению ароматических связей С-Н. Полоса  $2942\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к асимметричному растяжению С-Н метиленовых групп. Полоса  $2872\text{ см}^{-1}$  обусловлена симметричными С-Н колебаниями метиленовых групп.

Полосы  $1611$  и  $1591\text{ см}^{-1}$  в экспериментальном ИК-спектре каликс[6]арена относятся к ароматическому СС растяжению и ССН деформации. Полосы  $1466$ ,  $1447\text{ см}^{-1}$  относятся к асимметричной деформации метиленовой группы. Полоса  $1392\text{ см}^{-1}$  относится к НСН и СОН деформационным колебаниям. Известно, что ОН деформационные колебания сдвигаются к высоким частотам при образовании Н-связи. Дублет полос средней интенсивности  $1260$ ,  $1244\text{ см}^{-1}$  и полоса  $1211\text{ см}^{-1}$  в экспериментальном спектре каликс[6]арена соответствует СО, СС растяжению и ССН деформационным колебаниям. Полосы  $1159$ ,  $1081\text{ см}^{-1}$  вызваны ароматической С-Н плоской деформации. Полосы  $956$ ,  $916$  и  $834\text{ см}^{-1}$  относятся к СС растяжению и СН деформационным колебаниям. Полосы  $769$  и  $751\text{ см}^{-1}$  в экспериментальном ИК-спектре каликс[6]арена относятся к торсионным колебаниям ароматического фрагмента.

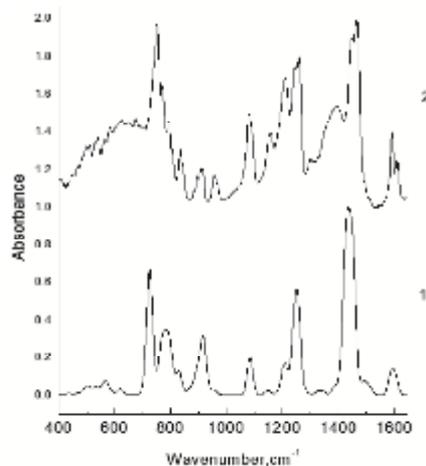


Рис. 5. Теоретическая кривая поглощения в конформации конус (1) и экспериментальный ИК-спектр (2) каликс[6]арена

Полосы 625, 583, 564, 539 и 509  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре каликс[6]арена отнесены к торсионным и деформационным колебаниям бензольных колец. Полоса 498  $\text{cm}^{-1}$  может быть отнесена к деформационному кручению макроцикла. Полоса 448  $\text{cm}^{-1}$  обусловлена торсионными колебаниями бензольных колец и деформации макроцикла. Полосы 430 и 414  $\text{cm}^{-1}$  связаны с кручением и деформацией бензольных колец. Полоса 343  $\text{cm}^{-1}$  включает деформацию ароматического кольца. Полоса 233  $\text{cm}^{-1}$  относится к деформации и торсионным колебаниям макроцикла. Полоса 186  $\text{cm}^{-1}$  связана с кручением ароматического кольца.

### Список библиографических ссылок

1. Gutsche C.D. Calixarenes (Monographs in Supramolecular Chemistry) Royal Society of Chemistry. – Cambridge, 1989. – 223 p.
2. Böhmer V. Calixarenes, Macrocycles with (Almost) Unlimited Possibilities // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, Vol. 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 // *Известия Академии наук. Сер. Хим.*, 2002, № 5. – С. 762-764.
4. Katsyuba S., Kovalenko V.I., Chernova A., Vandyukova E.E., Zverev V.V., Shagidullin R.G., Antipin I.S., Solovieva S., 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, Vol. 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. Vol. 61. – P. 355-359.
6. 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. – Vol. 63, № 1. – P. 207-212.
7. 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.

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

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

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

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

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

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

### IR-spectra study of calix[6]arene

#### Resume

The structural optimization and normal mode analysis were performed for calix[6]arene on the basis of experimental IR-spectra. IR-spectra of calix[6]arene were studied in 16 to 180° C temperature range. It was shown that the cooperative hydrogen bonding is realized in calix[6]arene. The structural optimization of calix[6]arene was made by density functional method (DFT). Calculated geometric parameters and harmonic vibrational frequencies are predicted in good accordance with experimental data. The assignment of vibrational bands for

the cone conformation was fulfilled. Experimental IR-spectra is reproduced by theoretical absorption curve of calix[6]arene.

**Keywords:** IR-spectra, calix[6]arene, density functional.

### Reference list

1. Gutsche C.D. Calixarenes (Monographs in Supramolecular Chemistry) Royal Society of Chemistry. – Cambridge, 1989. – 223 p.
2. Böhmer V. Calixarenes, Macrocycles with (Almost) Unlimited Possibilities // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, Vol. 34. – P. 713-745.
3. Kovalenko V.I., Chernova A.V., Borisoglebskaya E.I., Katsyuba S.A., Zverev V.V. Cooperative intramolecular hydrogen bond and conformation of thiocalix[4]arene molecules // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2002, № 5. – C. 762-764.
4. Katsyuba S., Kovalenko V.I., Chernova A., Vandyukova E.E., Zverev V.V., Shagidullin R.G., Antipin I.S., Solovieva S., Stoikov I. Vibrational Spectra, Co-operative Intramolecular Hydrogen Bonding and Conformations of Calix[4]arene and Thiocalix[4]arene Molecules and Their para-tert-Butyl Derivatives // *Org. Biomol. Chem.*, 2005, Vol. 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, Vol. 61. – P. 355-359.
6. 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, Vol. 63, № 1. – P. 207-212.
7. 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.