

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

**Цаголова Е.И.** – кандидат химических наук, инженер

E-mail: [tsagolovae@gmail.com](mailto:tsagolovae@gmail.com)

**ЗАО «АМДОР»**

Адрес организации: 192007, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Камчатская, д. 19

### Анализ ИК-спектров пара-трет-бутилкаликс[6]арена

#### Аннотация

Проведен комплекс инфракрасных (ИК) спектральных исследований пара-трет-бутилкаликс[6]арена (p-t-Bu-calix[6]arene), оптимизация структуры и анализ нормальных колебаний на основе экспериментальных данных. Установлено, что в p-t-Bu-calix[6]arene реализуется кооперативная водородная (КВ) связь. Структурная оптимизация для p-t-Bu-calix[6]arene выполнена квантово-химическим методом функционала плотности (ФП). Сопоставление данных рассчитанных методом квантовой химии и колебательных частот колебаний позволило наиболее полно и достоверно произвести отнесение полос поглощения. Уточненная модель для конформации сжатый конус в p-t-Bu-calix[6]arene показывает соответствие с экспериментальными инфракрасными спектрами.

**Ключевые слова:** инфракрасная (ИК) спектроскопия, каликс[n]арен, функционал плотности.

Возможность широкого практического применения класса каликс[n]аренов и сегодня продолжают привлекать к их изучению большое число научно-исследовательских групп. Известен целый ряд работ в этой области с применением ЯМР, инфракрасной спектроскопии, а также методов рентгеноструктурного анализа [1]. В проведенных ранее исследованиях установлено, что в классических каликс[4]аренах (calix[4]arene) и их трет-бутильных (t-Bu) производных имеет место сильная циклическая кооперативная внутримолекулярная водородная (ЦКВВ) связь по нижнему ободу макромолекулы.

Достаточно данных рентгеноструктурного анализа (РСА) для p-t-Bu производных каликс[n]аренов [1]. Однако ни в одной публикации мы не встречали анализа, обобщения этих данных с целью нахождения взаимосвязи «структура-свойство» и сравнения прочности кооперативной водородной (КВ) связи и взаимного влияния ковалентного и водородосвязанного макроциклов друг на друга в достаточно большом ряду синтезированных производных calix[n]arene.

Для характеристики водородной связи каликсаренов и взаимодействий типа гость-хозяин используется главным образом метод инфракрасной спектроскопии [2]. Надо отметить, что полная интерпретация инфракрасных спектров, основанная на анализе нормальных колебаний, сообщалась только для calix[4]arene [3]. Нами были получены и анализированы инфракрасные спектры calix[4]arene и тиакаликс[4]арена (ti-calix[4]arene) [4-6]. Установлены конформации и водородное связывание p-t-Bu-calix[4]arene методами ИК-спектроскопии [7].

Инфракрасная спектроскопия и квантово-химические расчеты сыграли важную роль в изучении структуры и для характеристики водородного связывания в молекуле p-t-Bu-calix[6]arene. Наша цель состояла в том, чтобы скомбинировать экспериментальные

данные с квантово-химическими расчетами методом функционала плотности (ФП) для определения структуры и конформационных свойства молекулы *p-t*-Bu-calix[6]arene.

Основываясь на ряде характеристических полос и квантово-химические расчеты колебательных частот, нами были изучены структура и конформационные свойства молекулы *p-t*-Bu-calix[6]arene, водородное связывание, а также ряд других свойств.

Синтез и основные характеристики изученного *p-t*-Bu-calix[6]arene описаны ранее (рис. 1) [1].

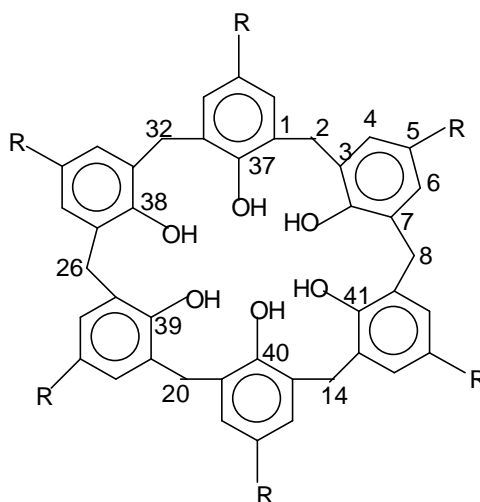


Рис. 1. Нумерация атомов углерода в молекуле *p-t*-Bu-calix[6]arene

Регистрация и обработка спектров производилась на ИК-Фурье спектрометре Вектор-22 и IFS66s (Bruker, Германия) с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  в области  $4000\text{--}200 \text{ см}^{-1}$  и прилагаемого программного обеспечения OPUS. Инфракрасные спектры образцов регистрировались кристаллические в таблетках KBr и в виде растворов в четыреххлористом углероде. 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  $\sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , толщина кюветы 2 см. ИК спектры в далекой области регистрировались для образцов, помещенных между пластинками CsI [7].

Был проведен подробный анализ квантово-химических расчетов геометрии молекулы *p-t*-Bu-calix[6]arene, который выполнен с использованием градиентно-коррелированной теории с обменно-коррелированным функционалом плотности РВЕ. Использован трехэкспоненциальный базис с двумя поляризационными функциями (TZ2P). Программа Природа использовалась для выполнения расчетов оптимизированной геометрии молекулы и ее колебательных частот методом функционала плотности. Все стационарные точки характеризовались путем анализа матриц Gaussian.

Изучение инфракрасных спектров позволяет выявить особенности спектрального проявления колебаний. Это в свою очередь позволяет следить за малейшими изменениями структуры и прочностных характеристик образующейся водородной связи в каликсаренах. На рис. 2 представлены ИК-спектры (область  $\nu_{\text{OH}}$ ) *p-t*-Bu-calix[4]arene; *p-t*-Bu-calix[6]arene и *p-t*-Bu-calix[8]arene в разбавленных растворах в  $\text{CCl}_4$ .

Анализ спектров показывает, что в них присутствуют пики:  $3125 \text{ см}^{-1}$ ,  $3137 \text{ см}^{-1}$  и  $3192 \text{ см}^{-1}$  для *p-t*-Bu-calix[6]arene, *p-t*-Bu-calix[4]arene и *p-t*-Bu-calix[8]arene соответственно, чувствительны к образованию Н-связи. Экспериментальная идентификация этих полос прекрасно согласуются с данными РСА.

Детальное изучение полос колебательных спектров *p-t*-Bu-calix[6]arene и calix[6]arene в растворе в  $\text{CCl}_4$  показывает, что сила КВВ связи уменьшается (широкие пики с максимумами, отвечающие валентным колебаниям гидроксильных групп OH:  $3165 \text{ см}^{-1}$  – для calix[6]arene и  $3125 \text{ см}^{-1}$  – для *p-t*-Bu-calix[6]arene (рис. 3), что связано с отсутствием *t*-Bu заместителей в макроцикле.

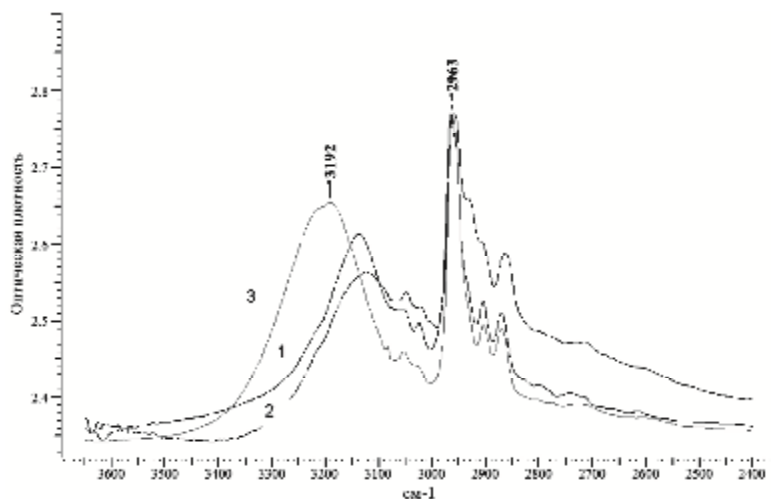


Рис. 2. ИК-спектры (область  $\nu_{\text{OH}}$ ) p-t-Bu-calix[4]arene (1); p-t-Bu-calix[6]arene (2) и p-t-Bu-calix[8]arene (3) в растворах в  $\text{CCl}_4$

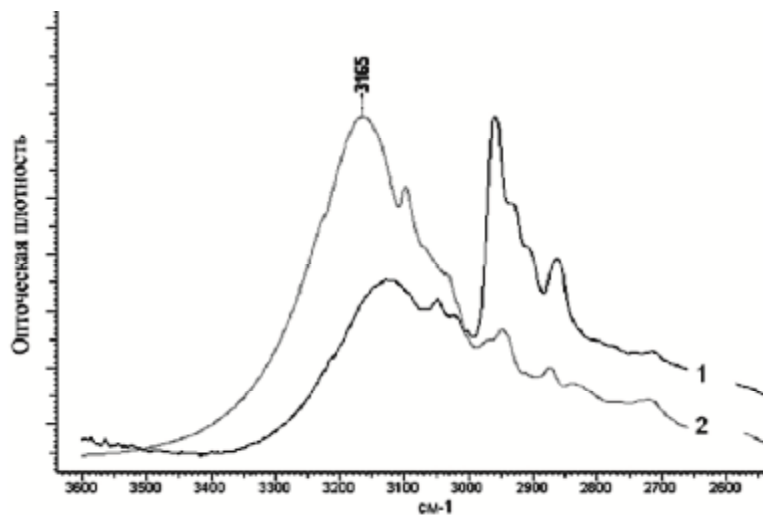


Рис. 3. ИК-спектры (область  $\nu_{\text{OH}}$ ) p-t-Bu-calix[6]arene (1) и calix[6]arene (2) в растворе в  $\text{CCl}_4$ ,  $d = 1 \text{ см}$

Сравнение рассчитанных геометрических параметров p-t-Bu-calix[6]arene позволили определить хорошее соответствие с экспериментальными данными РСА (рис. 4). Оптимизация геометрии изолированных молекул p-t-Bu-calix[6]arene показывает, что реализуется конформация сжатый конус и она является преобладающей в твердом состоянии; ее стабильность обеспечивается ЦКВВ связью. Наши результаты соответствуют экспериментальным данным и квантово-химическим расчетам.

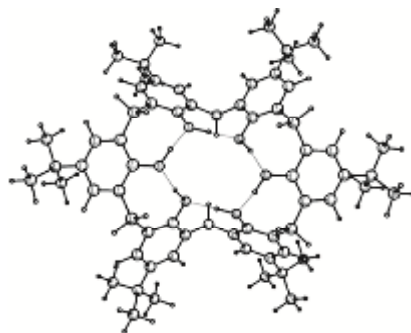


Рис. 4. Оптимальная геометрия p-t-Bu-calix[6]arene

В молекулах calix[n]arene есть ковалентный и Н-связанный макроциклы, каждый из которых пытается реализовать оптимальную возможность для своего энергетически выгодного существования. Таким образом, встает вопрос: как влияют друг на друга в данных объектах ковалентный и Н-связанный макроциклы?

Для p-t-Bu-calix[6]arene размеры ковалентного и Н-связанного цикла сопоставимы, молекула p-t-Bu-calix[6]arene могла бы быть плоской. В данных объектах ароматические фрагменты и t-Bu-ые заместители должны так располагаться в пространстве, чтобы не было пространственного напряжения. Это приводит к тому, что шесть атомов кислорода лежат в конформации ванна, а не в одной плоскости, что обусловлена общим строением молекулы и в p-t-Bu-calix[6]arene реализуется конформация «сжатый конус». Расстояния между соседними атомами кислорода в молекуле p-t-Bu-calix[6]arene минимальны по сравнению с расстоянием для других t-Bu-ых производных calix[n]arene, где n = 4 и 8; среднее значение  $l_{O...O}$  составляет 2,63 Å. Это характеризует прочность ЦКВВС в этом ряду каликсаренов, т.е. наиболее прочная водородная связь свойственна для p-t-Bu-calix[6]arene.

Основные черты экспериментального ИК-спектра p-t-Bu-calix[6]arene можно понять на основе расчета конформации «сжатый конус» (рис. 5). Сравнение теоретической кривой поглощения позволило выявить некоторые различия, экспериментальный инфракрасный спектр образца в твердом состоянии характеризуется сдвигами и расщеплениями полос. В области 2800-3400  $\text{см}^{-1}$  экспериментального инфракрасного спектра p-t-Bu-calix[6]arene наблюдаются полосы характеристических колебаний ОН и СН. Широкая полоса 3157  $\text{см}^{-1}$  связывается валентными колебаниями групп ОН, чувствительна к образованию сильной водородной связи. Растяжения ароматических связей С-Н характеризуются слабыми полосами 3095 и 3043  $\text{см}^{-1}$ . Полосы 2942  $\text{см}^{-1}$  и 2872  $\text{см}^{-1}$  могут быть отнесены к асимметричным и симметричным, соответственно, колебания С-Н метильных групп.

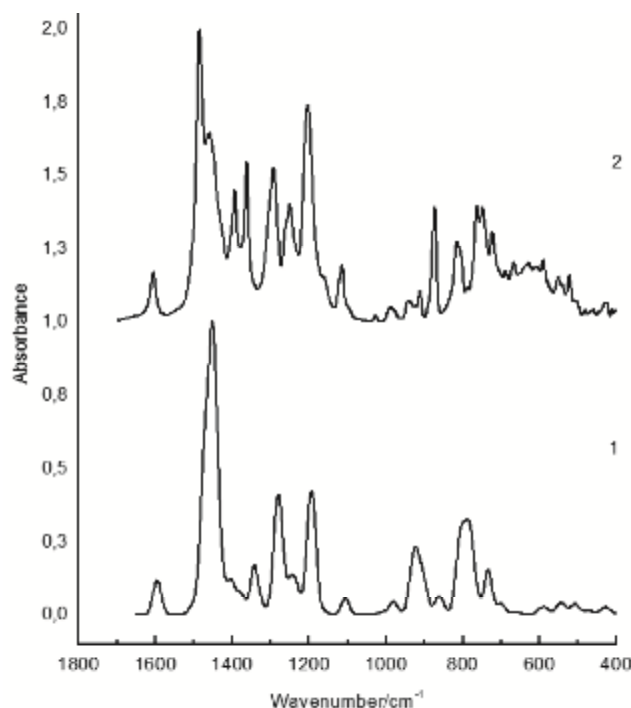


Рис. 5. Теоретическая кривая поглощения в конформации сжатый конус (1) и экспериментальный ИК-спектр (2) p-t-Bu-calix[6]arene

Экспериментальный спектр p-t-Bu-calix[6]arene выявляет полосу 1605  $\text{см}^{-1}$ , которая относится к ароматическому СС растяжению и ССН деформации. Асимметричные деформации метильной группы характеризуются полосой 1459  $\text{см}^{-1}$ . Полоса 1393  $\text{см}^{-1}$  характеризуется НСН и СОН деформационным колебаниям. Известно, что ОН деформационные колебания сдвигаются к высоким частотам при образовании Н-связи. Дублет полос средней интенсивности 1261, 1249  $\text{см}^{-1}$  и полоса 1202  $\text{см}^{-1}$  в

экспериментальном спектре p-t-Bu-calix[6]arene соответствует CO, CC колебаниям и CCH деформационным колебаниям. Полосы 1159, 1113  $\text{cm}^{-1}$  вызваны ароматической C-H плоской деформацией. Полосы 941, 911 и 815  $\text{cm}^{-1}$  относятся к CC растяжению и CH деформационным возмущениям. Полосы 763 и 748  $\text{cm}^{-1}$  в экспериментальном ИК-спектре p-t-Bu-calix[6]arene относятся к торсионным колебаниям ароматического фрагмента.

Области частот колебаний 629, 590, 550, 540 и 522  $\text{cm}^{-1}$  в спектре p-t-Bu-calix[6]arene отнесены к крутильным и деформационным колебаниям бензольных колец. Полоса 505  $\text{cm}^{-1}$  связывается деформацией и кручением макроцикла. Колебание с частотой 459  $\text{cm}^{-1}$  обусловлено торсионными колебаниями бензольных колец и деформацией макроцикла. Полосы 429 и 424  $\text{cm}^{-1}$  обусловлены с кручением и деформацией бензольных колец.

### 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. Химия, 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. Химия, 2007, № 6. – С. 1062-1068.

**Potapova L.I.** – doctor of chemical sciences, associate 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**

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

**Tsagolova E.I.** – doctor of chemical sciences, chemical engineer

E-mail: [tsagolovae@gmail.com](mailto:tsagolovae@gmail.com)

**«AMDOR» company**

The organization address: 192007, Russia, St. Petersburg, Kamchatka st., 19

## Analysis of IR-spectra of para-tert-butylcalix[6]arene

### Resume

It was shown by FTIR spectroscopy that the cyclic cooperative intramolecular hydrogen bond is realized in para-tert-butylcalix[6]arene. Decrease in the strength of cooperative hydrogen bond in calixarenes is due to the mutual influence on each other of covalent and hydrogen-bonded macrocycles.

The structure of para-tert-butylcalix[6]arene was studied. The experimental X-ray data for para-tert-butylcalix[6]arene molecules were used in the simulation. Structural optimization and normal mode analysis were performed for para-tert-butylcalix[6]arene molecules based on density functional theory (DFT). The calculated geometrical parameters and harmonic vibrational frequencies of molecules are predicted in good agreement with the experimental data. It was found that the cone conformation is implemented for para-tert-butylcalix[6]arene molecules through cooperative hydrogen bond.

Optimization of the structure and analysis of the normal vibrations are made for para-tert-butylcalix[6]arene based on the experimental IR spectra. It was shown that in the para-tert-butylcalix[6]arene cooperative hydrogen bond is implemented. Structural optimization was performed for para-tert-butylcalix[6]arene by quantum-chemical DFT method. The vibrational bands for the cone conformation were assigned. The theoretical absorption curve of para-tert-butylcalix[6]arene is in good agreement with the experimental IR-spectrum.

**Keywords:** infrared (IR) spectroscopy, calix[n]arene, the functional density.

### 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 thioalix[4]arene molecules // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2002, № 5. – P. 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 Thioalix[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 thioalix[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-butylthioalix[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]arene (n=4, 6, 8) with bulky substituents // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2007, № 6. – P. 1062-1068.