

БОРИСОГЛЕБСКАЯ ЕВГЕНИЯ ИВАНОВНА

**ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
НЕКОТОРЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПО
ДАНЫМ ИК- И УФ - СПЕКТРОСКОПИИ.**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Работа выполнена в лаборатории молекулярной спектроскопии
Института органической и физической химии имени А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской Академии Наук.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Коваленко В.И.

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Чернова А.В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
заведующий лабораторией
Катаев В.Е.
кандидат химических наук, доцент
Горбачук В.В.

Ведущая организация: Казанский государственный
технологический университет

Защита диссертации состоится "5" марта 2003 г. в 14 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.081.03. в Казанском государственном
университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18. Казанский
государственный университет им. В.И. Ульянова-Лерина, НИХИ им. А.М.
Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского
государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань,
ул. Кремлевская, 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат диссертации разослан "4" февраля 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук,
профессор

Н. Коновалова



0000115625

Коновалова п.а.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Повышенный интерес к изучению структуры каликсаренов, их физико-химических свойств объясняется широкими практическими возможностями данного класса соединений. Как правило, молекулы каликсаренов имеют чашеобразную форму, и поэтому способны включать в свою полость и удерживать в ней широкий круг ионов и молекул. Благодаря наличию у них ОН-групп, каликсарены легко подвергаются химической модификации, что позволяет обеспечивать высокую селективность связывания "гостей" за счет оптимального расположения функциональных групп на ободке молекулярной "чаши", т.е. этот класс соединений успешно может быть использован в качестве платформ высокоселективных комплексообразователей в процессах экстракции. Эти циклические олигомеры способны также образовывать соли с кислотами, быть хранилищами и переносчиками различных молекул и ионов по типу "гость - хозяин". Каликсарены обладают способностью к самоорганизации в упорядоченные ансамбли, в том числе в жидкокристаллические структуры. В последнее время предпринимаются попытки создания моделей ферментов на основе каликсаренов.

Цель работы. Диссертация посвящена изучению системы водородного связывания, структуры, конформационного состояния, процессов самоассоциации ряда каликс[4]аренов (каликс[4]резорцинолов) и их производных, а также возможности комплексообразования между некоторыми аминометилированными производными каликс[4]резорцинолов и органическими кислотами, такими как бензойная, салициловая, уксусная. Исследования проводились методами ИК и УФ спектроскопии с привлечением квантово-химических расчетов.

Научная новизна. Впервые проведено достаточно полное ИК и УФ спектральное исследование ряда каликс[4]аренов. Выявлены некоторые аналитические признаки этого ряда соединений. Методом ИК спектроскопии получено убедительное доказательство ассоциации молекул каликсрезорцинолов в разбавленных растворах в CCl_4 .

Впервые проведено исследование изменения системы И-связывания в молекулах каликсрезорцинолов и их гексамерных супрамолекулярных ансамблей с молекулами - посредниками при нагревании до 180 °C (без плавления кристалла).

Методами ИК и УФ спектроскопии показано впервые, что аминометилированные каликс[4]резорцинолы как в кристаллах, так и в растворах в ССЦ имеют цвиттер-ионную структуру с переносом протона ОН-группы на атом азота, и подтверждено образование солевых комплексов аминометилированных каликс[4]резорцинолов с органическими кислотами.

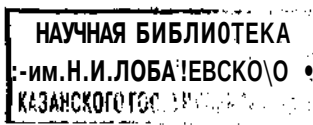
Выявлены причины ослабления кооперативной Н-связи в тиокаликс[4]аренах по сравнению с соответствующими каликс[4]аренами.

Практическая значимость работы. Полученные в диссертации результаты могут быть полезны для разработки практических подходов к исследованию структуры соединений класса каликсаренов. Результаты данной работы позволяют ответить на вопрос о возможности комплексообразования каликсаренов с рядом органических кислот. Кроме того, на основании полученных данных могут быть разработаны принципы молекулярного дизайна новых разнообразных производных каликсаренов с заданными свойствами, изучена их структура и возможности комплексообразования с другими молекулами.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на 5-ой и 6-ой Всероссийских конференциях "Структура и динамика молекулярных систем" (Яльчик, 1998г.. 1999г.): 13-ой конференции "Горизонты исследования водородной связи" (Вроцлав, 1999); 10-ом симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Казань, 1999г.); Международном симпозиуме "Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур" (Казань, 2000г.); 1-ой Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века" (Казань, 2000г.).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 10 публикациях.

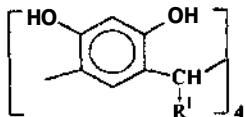
Объем и структура работы. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного, текста и содержит 40 рисунков и 12 таблиц. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 104 наименований и приложения.



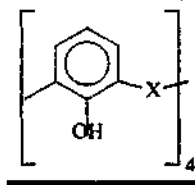
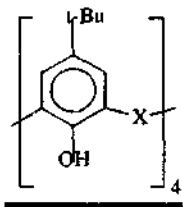
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Целью данной работы является исследование структуры, конформационных свойств; системы водородного связывания и возможности процессов самоассоциации некоторых молекул ряда каликс[4]аренов методами ИК и УФ спектроскопии.

Объектами изучения служат ряд каликс[4]резорцинолов, где $R' = CH_3$ (1-KP); C_6H_5 (2-KP); C_5H_{11} (5-KP); C_6H_{13} (6-KP); C_7H_{15} (7-KP); C_8H_{17} (8-KP); C_9H_{19} (9-KP); $C_{11}H_{23}$ (11-KP)



и каликс[4]аренов



где $X = S$ (т-бутил-ТКА), CH_2 (т-бутил-КА)

$X = S$ (ТКА), CH_2 (КА)

Методом ИК спектроскопии нами показано, что в ИК спектрах всех изученных каликс[4]резорцинолов в кристаллической фазе (в КВг) полосы ν_{OH} имеют сложный контур, тогда как спектры разбавленных растворов этих соединений в ССЦ идентичны и заметно упрощены. Характерной чертой является отсутствие полосы ν_{OH} свободных гидроксильных групп около 3600 см^{-1} (рис. 1). Известно, что в молекулах каликс[4]резорцинолов реализуется система внутримолекулярных водородных связей (ВВС). В таком случае в молекуле каликсрезорцинола остается четыре "свободных" от ВВС протона (выделены жирным шрифтом на схеме 1); именно последние и определяют возможность молекул каликс[4]резорцинолов образовывать межмолекулярные водородные связи (МВС).

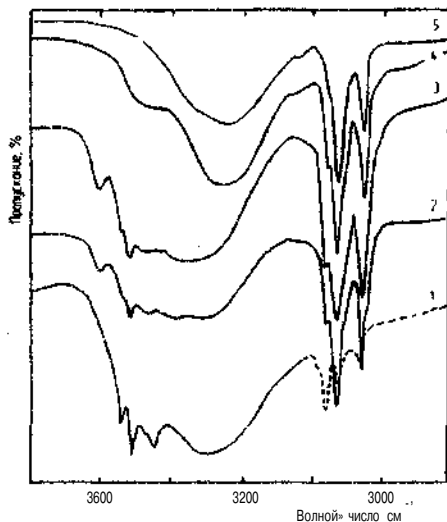


Рис 1 ИК спектры кристаллов 1- (1), 11- (2), 9-КР (3); раствора 9-КР в CCl_4 , $d=10$ см, $C=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (4); $C=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, раствора 9-КР в CCl_4 , осушенного над молекулярными ситами (5).

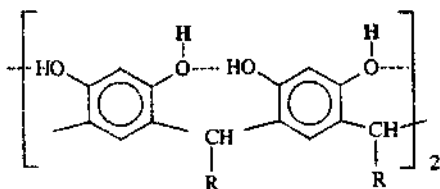


Схема 1. ВВС в молекулах каликс[4]резорцинолов

Плечо 3460 см^{-1} в ИК спектрах растворов каликс[4]резорцинолов отнесено нами к МВС каликсрезорцинола с примесными молекулами, в данном случае с молекулами воды, присутствующей как примесь в CCl_4 ; выдерживание раствора над молекулярными ситами (цеолит. $4\text{\AA}$) привело к практически полному исчезновению этого плеча (спектр 5 - рис.1.). Остается широкая дублетная полоса ν_{OH} с максимумами около 3250 и 3330 см^{-1} . Отсутствие в ИК спектрах растворов ($C = 1 \cdot 10^{-4}$

моль/л) полосы свободных гидроксильных групп около 3600 см^{-1} позволяет заключить, что молекулы каликс[4]резорцинола в растворе в CCl_4 находятся в конформации "конус" и не

имеют мономерной формы, а ассоциированы в более сложные ансамбли. Очевидно, что имеет место самосборка молекул каликс[4]резорцинолов даже в разбавленных растворах неполярных растворителей с образованием МВС. При этом можно предположить следующую схему самосборки за счет образования четырех стабильных циклов из четырех ОН- групп, участвующих попарно в ВВС и МВС (Рис. 2.).

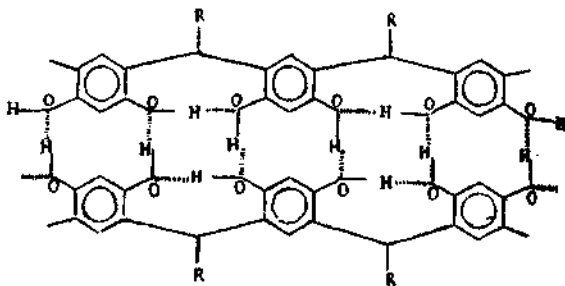


Рис. 2. Предполагаемая схема самосборки двух молекул каликс[4]резорцинола в супрамолекулярный ансамбль в разбавленном растворе в CCl_4

Согласно методике (MacGillivray L.R., 1997 г.) нами был получен ряд кристаллических гексамерных ансамблей. Каждый такой ансамбль состоит из шести молекул каликс[4]резорцинола в конформации "конус" и восьми молекул воды, удерживаемых вместе сетью из шестидесяти Н-связей. В кристаллической ячейке в пустотах между ансамблями располагаются разупорядоченные молекулы нитробензола.

ИК спектр такого кристаллического ансамбля подобен ИК спектру раствора исходного каликс[4]резорцинола (широкая полоса при 3250 см^{-1} с плечом в области 3460 см^{-1}). Нагревание кристаллического ансамбля до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ сопровождается удалением нитробензола из кристаллического образца, что фиксируется по исчезновению его полосы при 700 см^{-1} . При температуре около $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит трансформация спектральной картины с высокочастотным смещением максимумов полос к 3380 и 3510 см^{-1} (Рис.3.), т.е. мы впервые наблюдали изменение системы Н-связывания образца без плавления кристалла. При охлаждении образца до комнатной температуры восстанавливается картина спектра исходного каликс[4]резорцинола.

Таким образом, при охлаждении до комнатной температуры молекулярного ансамбля происходит изменение системы Н-связывания с возвращением к системе Н-связывания исходного каликсерезорцинола.

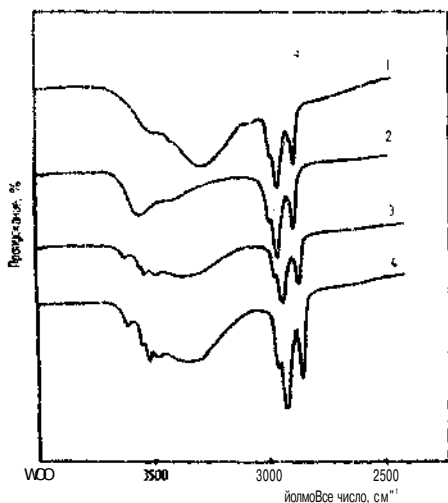


Рис. 3. ИК спектры кристаллов молекулярного ансамбля 11-КР, полученного по методике Этвуда, зарегистрированные при +22 °С (1), +120 °С (2), +22 °С после охлаждения (3) и исходного 11-КР при +22 °С (4).

Методом ИК спектроскопии была оценена энергия Н-связи по формуле:

$$-\Delta H = 0,33(\Delta\nu - 40)^{1/2} \text{ (Иогансен А.В., 1981 г.)}$$

Величины сдвигов максимумов полос валентных колебаний связанных гидроксильных групп $\nu_{\text{ОН(связ.)}}$ в ИК спектрах растворов всех исследованных каликс[4]резорцинолов в CCl_4 рассчитаны относительно максимума полосы валентных колебаний свободных гидроксильных групп $\nu_{\text{ОН(СВОб.)}} = 3614 \text{ см}^{-1}$ для 2,6-дигидрокситолуола, в ИК спектре разбавленного раствора которого в CCl_4 проявляются полосы поглощения несвязанных ОН-групп. $\Delta\nu_{\text{ОН}} = 3614 - \nu_{\text{ОН(связ.)}}$

При нагревании кристаллических исходных каликс[4]резорцинолов до 120 °С также наблюдалась спектральная картина, подобная той, что регистрировалась для образца молекулярного ансамбля при 120 °С. После охлаждения регистрировался ИК спектр похожий на спектр исходного каликс[4]резорцинола. Т.е., это изменение в системе Н-связывания всех каликс[4]резорцинолов носит обратимый характер.

Таблица 1. Величина сдвига $\Delta\nu_{\text{он}}$ в ИК спектрах каликс[4]резорцинолов в растворах в CCl_4 и значение энергии ВВС.

п. число атомов углерода в алифатической цепочке	$\Delta\nu$, см^{-1}	ΔH , ккал/моль	ΔH , ккал/моль (на одну молекулу)
1	407	-6,3	-25,2
2	358	-5,9	-23,6
5	387	-6,2	-24,8
6	352	-5,8	-23,2
7	366	-6,0	-24,0
8	364	-5,9	-23,6
9	362	-5,9	-23,6
11	365	-6,0	-24,0

Нами впервые были зарегистрированы ИК спектры 1-, 5-, 7-, 8-, 9- и 11-каликс[4]резорцинолов в дальней ИК области.

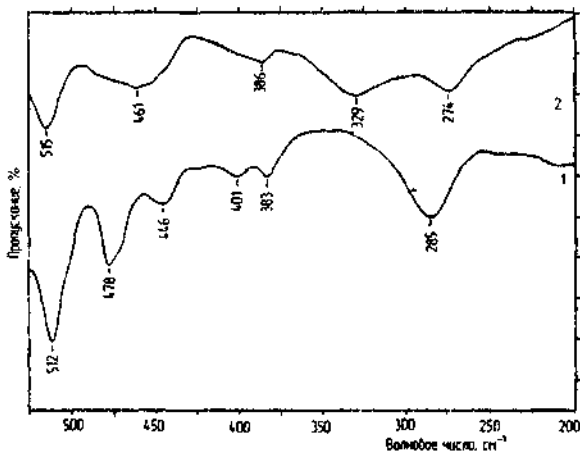


Рис 4. Спектры в дальней ИК области для исходного, снятого при комнатной температуре (1) и прогретого до 120 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры (2) 5-каликс[4]резорцинола.

Съемка проводилась для исходных и прогретых при $T = 120$ °С с последующим охлаждением до комнатной температуры образцов. Видно (Рис. 4.), что спектры в дальней ИК области прогретых образцов каликс[4]резорцинолов отличаются от спектров исходных соединений, что свидетельствует о некоторой подвижности (гибкости) их молекулярной конструкции.

ИК и УФ спектральное исследование аминотетилированных производных каликс[4]резорцинолов и их солевых комплексов с органическими кислотами.

Появление в орто-положении к обеим гидроксильным группам третичной аминогруппы, вероятно, существенно может изменить ситуацию в системе водородного связывания. Связь R_3N^+-H проявляется в свободной от признаков других группировок (за исключением кислот) области ИК спектра $-2300-3100\text{ см}^{-1}$ в виде характерного интенсивного поглощения. Примечательной особенностью ИК спектров всего ряда изученных аминотетилированных каликс[4]резорцинолов по сравнению с соответствующими исходными каликс[4]резорцинолами является появление дополнительной широкой полосы -2600 см^{-1} (рис.5.), которая относится к поглощению νNH^+ . Наличие данной полосы предполагает сильное Н-связывание с переносом протона на атом азота.

Во всех исследованных аминотетилированных производных каликс[4]резорцинолов "свободные" от ВВС концевые протоны (схема 2.) могут служить активными центрами во ВВС $OH...N$ с последующим переносом протона к атому азота ($NH^+...O^-$).

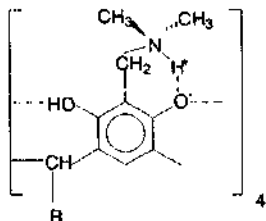


Схема 2. Образование циттер-ионной структуры в аминотетилированных каликс[4]резорцинолах

Нами сделана попытка количественно оценить степень протонирования аминогруппы в соединениях диметиламинотетил-1-, диметиламинотетил-2-, диметиламинотетил-6-, диметиламинотетил-11-, пиперидинотетил-1-, морфолинотетил-1-каликс[4]резорцинолов. С

этой целью в качестве внутреннего стандарта выбрана присутствующая в спектрах всех обсуждаемых соединений изолированная и интенсивная полоса поглощения νPh при 1600 см^{-1} .

Оказалось, что для исходных каликс[4]-резорцинолов отношение оптических плотностей в максимумах пиков νOH -3300 см^{-1} (D_1) и νPh -1600 см^{-1} (D_2) равно 1,36. В случае диметиламинотетил-1-, диметиламинотетил-2-, диметиламинотетил-6-, диметиламинотетил-11-, пиперидинотетил-1-, морфолинотетил-1-каликс[4]резорцинолов отношение D_1/D_2 той же пары полос

оказалось равным 0,66, т.е. примерно в два раза меньше, чем в исходных. Из этого следует, что в случае указанных выше соединений только четыре гидроксильные группы участвуют в колебании ν_{OH} . Остальные четыре гидроксильные группы, следовательно, лишились своих протонов, отдав их атомам азота. На основании этого можно сделать заключение, что все четыре аминогруппы выше перечисленных молекул протонированы. Приведенные количественные оценки относятся к кристаллической фазе.

Отношение пиковых интенсивностей ν_{OH}/ν_{NH}^+ при переходе от кристаллической фазы к растворам остается постоянным. Следовательно, в растворе в CCl_4 , молекулы данных аминотетраметилированных калекс[4]резорцинолов остаются практически полностью с протонированными аминогруппами.

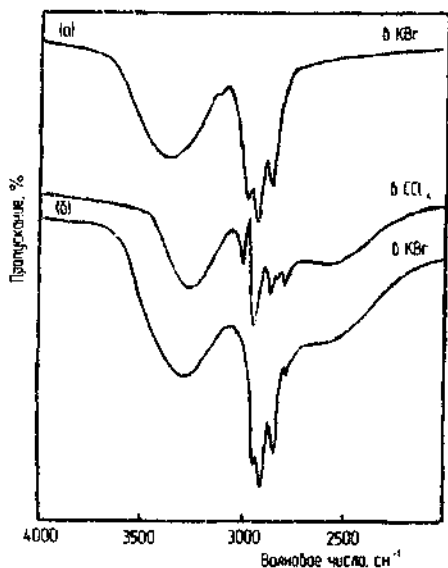


Рис 5. ИК спектры исходного 6-каликс[4]-резорцинола в KBr (а), диметиламинотетраметил-6-каликс[4]резорцинола в KBr и в растворе в CCl_4 (б).

В работе (Leigh A., 1994 г.) по данным рентгеноструктурного анализа констатируется конформация «конус» для дипропиламинотетраметилированного

фенилкаликс[4]резорцинола (подобного исследованным аминотетраметилированным каликс[4]резорцинолам) в КВг. Наблюдаемое нами сходство спектров в области ν_{OH} для кристаллической фазы и растворов изученных соединений (рис.5.) позволяет предположить, что данная конформация, имеющая место в кристаллической фазе, сохраняется и в растворах этих соединений в CCl_4 .

Таким образом, молекулам диметиламинометил-1-, диметиламинометил-2-, диметиламинометил-6-, диметиламинометил-11-, пиперидинометил-1-, морфолинометил-1-каликс[4]резорцинолов как в кристаллической фазе, так и в среде CCl_4 , может быть приписана цвиттер-ионная структура, верхний обод которой представляет собой жестко связанную симметричную конструкцию (схема 3.) из восьми ВВС (четырёх $O-H...O$ и четырёх $NH^+...O^-$).

В ИК спектрах продуктов взаимодействия диметиламинометил-2-, диметиламинометил-6-каликс[4]резорцинолов с органическими кислотами (бензойной, уксусной, салициловой) также обнаружены характерные признаки наличия R_3NH^+ фрагментов с $\nu_{NH^+} \sim 2600 \text{ см}^{-1}$ (рис.6.).

Кроме того, в ИК спектрах обсуждаемых продуктов вместо типичных для органических кислот карбонильных полос $\nu_{C=O} \sim 1700 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются две новые - полосы карбоксилат-ионов -1570 и 1390 см^{-1} (асимметричных и симметричных валентных колебаний $\nu_{CO_2^-}$ соответственно) (рис.6.). Отмеченные спектральные признаки - полосы $\nu_{CO_2^-}$ и ν_{NH^+} свидетельствуют, следовательно, в пользу образования солевого молекулярного комплекса.

Поглощение ν_{NH^+} в интервале $\sim 3000 - 2000 \text{ см}^{-1}$ довольно сильное (Рис.6.) и соответствует мольному соотношению исходных компонентов аминотетраметилированный каликс[4]резорцинол: кислота - 1:4. т.е. свидетельствует в пользу образования тетракатионов диметиламинометил-2-, диметиламинометил-6-каликс[4]резорцинолов.

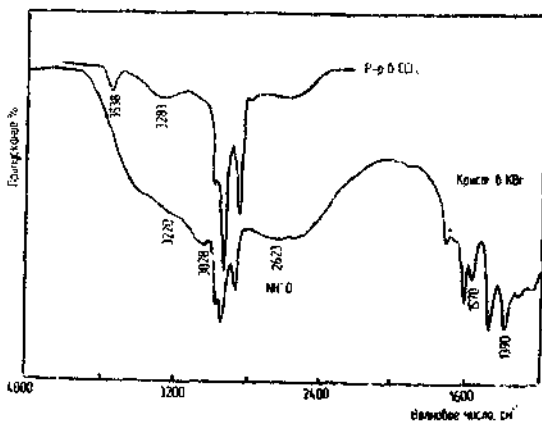


Рис. 6. ИК спектры солевого комплекса диметиламинометил-6-каликс[4]резорцинола с бензойной кислотой (диметиламинометил-6- $KP \cdot C_6H_5COOH$) в таблетке KBr и в растворе в CCl_4 ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $d = 2$ см).

Следует отметить, что величина разности частот колебаний карбоксилат-иона $\Delta\nu(\overset{+}{O}_2CO_2^-) - \nu(\overset{+}{O}_2CO_2^-)$ в изученном ряду комплексов составляет ~ 200 cm^{-1} . По литературным данным (Накамото К., 1991 г.), такая величина $\Delta\nu CO_2^-$ характерна для карбоксилат-иона в комплексах ионного и мостикового типов.

Молекулярная структура образующегося солевого комплекса может быть представлена с участием как одной, так и двух молекул диметиламинометил-2- или диметиламинометил-6-каликс[4]резорцинола.

Исследование причин ослабления кооперативной Н-связи в тиокаликс[4]аренах по сравнению с их классическими аналогами.

Известно, что в классических каликс[4]аренах реализуется конформация "конус" с сильной кооперативной Н-связью, тогда как в молекулах тиокаликс[4]аренов кооперативная связь заметно ослаблена. Предположительно, причиной такого ослабления может служить увеличение размера макроцикла. Однако известно, что макроцикл молекул тиокаликс[4]аренов обладает большей подвижностью по сравнению с классическими каликс[4]аренами, и вследствие

этого возможно сокращение расстояния О-Н...О за счет увеличения диэдрального угла между плоскостями противлежащих ароматических колец.

Поэтому нам представлялось интересным выяснить истинные причины ослабления кооперативной Н-связи в тиокаликс[4]аренах по сравнению с их классическими аналогами.

Тиокаликс[4]арены, в молекулах которых метиленовые мостики, соединяющие фенольные фрагменты, заменены атомами серы, также принимают конформацию "конус".

В ИК спектре т-бутил-ТКА (рис.7.), независимо от его фазового состояния, наблюдается синглетная симметричная полоса ν_{OH} , положение которой мало изменяется при переходе от твердой фазы (3249 см^{-1} в KBr) к раствору (3281 см^{-1} в CCl_4). Аналогичное поведение полосы поглощения ν_{OH} наблюдается и для т-бутил-КА (3165 см^{-1} в таблетке KBr, 3137 см^{-1} в растворе CCl_4).

Это свидетельствует о равноценности четырех гидроксильных групп в молекулах этих соединений и дает основание заключить, что конформация «конус» с симметрией C_4 сохраняется у обеих молекул и в растворе.

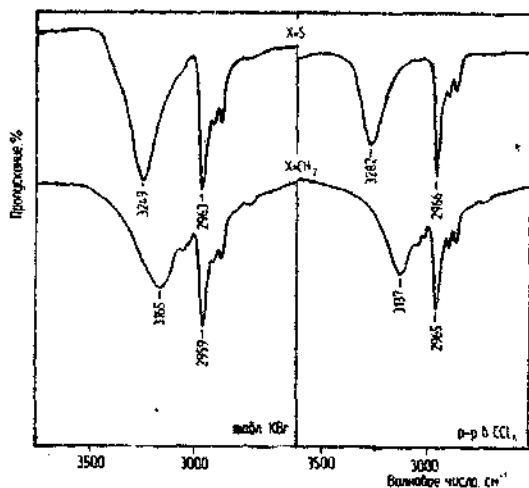


Рис 7. ИК спектры т-бутил-ТКА и т-бутил-КА в KBr и в растворе в CCl_4 ($C=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $d=2\text{ см}$).

Полоса поглощения ν_{OH} в спектре кристаллической фазы соединения ТКА регистрируется в виде дублета $3343/3268\text{ см}^{-1}$ с превалированием низкочастотной

составляющей (рис.8.). Дублетный контур νOH 3247/3147 см^{-1} наблюдается и в спектре кристаллического КА. Дублетность полос νOH не связана с конформационной неоднородностью соединений, поскольку, согласно данным рентгеноструктурного анализа, все обсуждаемые молекулы в кристалле находятся в единственной конформации «конус». Структурирование полос в обоих случаях, по-видимому, является следствием отклонения молекул ТКА и КА от симметрии C_4 под влиянием кристаллической упаковки. В результате понижения симметрии конуса в кристалле до симметрии C_2 расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ становятся неэквивалентными, что и вызывает проявление в спектрах твердых образцов этих соединений двух полос поглощения νOH . В ИК спектрах растворов ТКА и КА в CCl_4 поглощение νOH проявляется в виде одиночных полос (3173 см^{-1} для КА и 3310 см^{-1} для ТКА). Очевидно, в растворе искажающие эффекты окружения исчезают, и молекулы ТКА и КА переходят в конформацию "конус" симметрии C_4 .

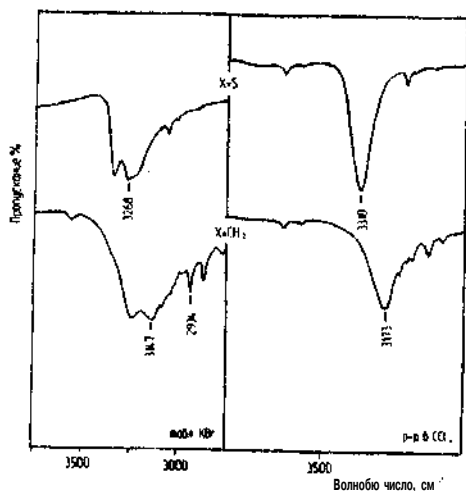


Рис.8. ИК спектры ТКА и КА в KBr и в растворе в CCl_4 ($C=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $d=2$ см).

Вышеупомянутое увеличение диэдрального угла α в молекулах т-бутил-ТКА и ТКА по сравнению с аналогичными молекулами т-бутил-КА и КА лишь частично компенсирует удлинение мостиковых связей, и в результате расстояние $\text{O}\cdots\text{O}$ возрастает приблизительно на 0.1-0.2 Å.

Другой причиной ослабления кооперативной Н-связи в т-бутил-ТКА и ТКА может быть образование бифуркатной Н-связи О...Н...S вследствие близости второго протоноакцепторного центра - атома S. На возможность образования бифуркатной Н-связи О...Н...S указывают и квантово-химические расчеты модельных соединений - бис(-2-гидроксифенил)метана и бис(-2-гидроксифенил)сульфида, проведенные Кацюбой С.А. Следует также учесть возможность электронных взаимодействий мостикового гетероатома в молекулах т-бутил-ТКА и ТКА, с целью выяснения их роли нами были получены УФ спектры растворов т-бутил-ТКА, ТКА, а также т-бутил-КА и КА в CCl_4 . В УФ спектрах т-бутил-ТКА и ТКА сохраняется типичное для каликс[4]аренов длинноволновое поглощение в виде дублета (296/305 нм у т-бутил-ТКА и 292/301 нм у ТКА), батохромно смещенного на 16 нм относительно УФ спектров т-бутил-КА и КА, соответственно. Обсуждаемый батохромный сдвиг связан со значительным переносом электронной плотности в тиокаликсаренах с гетероатома на фенильное кольцо. Результатом такого переноса может быть понижение протонодонорной способности ОН-группы и ослабление ВВС в тиокаликсаренах

По-видимому, все отмеченные выше факторы: размеры макроцикла, бифуркатный характер Н-связи и электронный эффект мостикового атома серы должны приниматься во внимание при рассмотрении природы кооперативной Н-связи в молекулах т-бутил-ТКА и ТКА.

Величины сдвигов максимумов полос валентных колебаний связанных гидроксильных групп $\nu_{\text{ОН(св.)}}$ в ИК спектрах растворов каликсаренов в CCl_4 рассчитаны относительно максимума полосы валентных колебаний свободных гидроксильных групп $\nu_{\text{ОН(СВОБ.)}} = 3622 \text{ см}^{-1}$ для 2,6-диметил-4-трет-бутилфенола.

Таблица 2. Величины сдвигов максимумов полос валентных колебаний

$\Delta\nu(\text{ОН}_{\text{св.}})$ и энергии ВВС в молекулах т-бутил-ТКА, т-бутил-КА, ТКА и КА.

Соединение	$\Delta\nu$ относительно 2,6-диметил-4-трет-бутилфенола	ΔH , ккал/моль	ΔH на одну молекулу, ккал/моль
т-бутил-КА	474	-6,9	-27,6
т-бутил-ТКА	330	-5,6	-22,4
КА	438	-6,6	-26,4
ТКА	301	-5,3	-21,2

Энергетический вклад трет-бутильных групп в обоих случаях составляет 0,3 ккал/моль на каждую ВВС (на одну молекулу - $4 \cdot 0,3 = 1,2$ ккал/моль). Т.е.,

трет-бутильные группы достаточно объемны и стремятся разойтись в пространстве, уменьшая тем самым расстояние $\text{OH}\cdots\text{O}$ и увеличивая прочность ВВС.

При нагревании образцов т-бутил-ТКА, т-бутил-КА, ТКА и КА до 180°C в ИК спектрах образцов не происходит никаких изменений. Следовательно, повышение температуры до 180°C никак не влияет на сильную кооперативную ВВС в молекулах этих соединений.

Нами были зарегистрированы спектры КА, т-бутил-КА и их тио-аналогов в дальней ИК области. Наблюдаемые эффекты очень интересны и позволяют говорить о сильном влиянии типа Н-связывания на конформационные свойства молекулы при температурном воздействии.

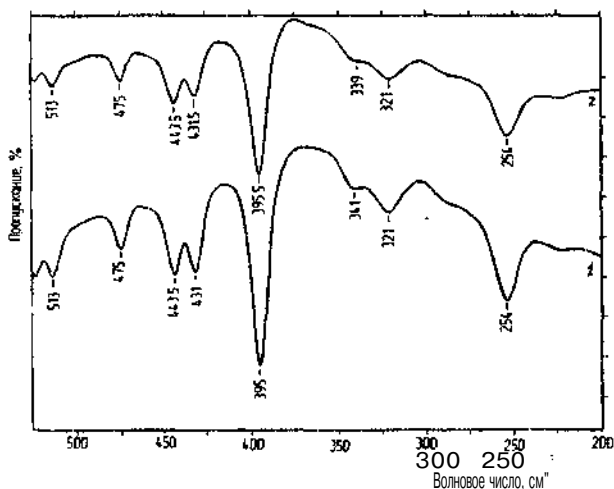


Рис. 9. Спектры в дальней ИК области исходного, снятого при комнатной температуре (1) и прогретого до 120°C с последующим охлаждением до комнатной температуры (2) т-бутил-КА.

Небольшие температурные воздействия (нагрев до 180°C) никак не сказываются на конформации "конус" КА, т-бутил-КА и их тио-аналогов; спектры в дальней ИК области прогретых образцов идентичны спектрам исходных соединений (Рис. 9.). Так как спектры каликс[4]аренов в дальней ИК области остаются без изменений, следовательно, можно заключить, что в отличие от каликс[4]резорцинолов молекулы каликс[4]аренов представляют собой более жесткосвязанную конструкцию благодаря наличию в них кооперативной ВВС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Впервые показано для разбавленных растворов и подтверждено для кристаллического состояния, что водородная связь в изученных каликс[4]аренах, когда гидроксильные группы присутствуют при каждом ароматическом звене циклофана, является основным фактором, определяющим конусообразную конформацию молекулы.
2. Образование молекулярных ансамблей особенно характерно для каликс[4]резорцинолов, имеющих вдвое больше гидроксильных групп, чем классические каликс[4]арены. Впервые получены убедительные доказательства образования молекулярных ансамблей молекулами каликс[4]резорцинола в среде неполярного растворителя, такого как четыреххлористый углерод.
3. Для ряда аминотилированных каликс[4]резорцинолов методами ИК и УФ спектроскопии впервые обнаружено присутствие цвиттер-ионной формы в кристаллической фазе и в растворах в четыреххлористом углероде с переносом протона с гидроксильной группы на атом азота при образовании внутримолекулярной водородной связи
4. Для солевых структур на основе аминотилированных каликсрезорцинолов и органических кислот предложен ряд супрамолекулярных структур, удовлетворяющих экспериментальным данным.
5. При переходе от каликс[4]аренов к тиокаликс[4]аренам кооперативная водородная связь заметно ослабляется. Это происходит вследствие появления дополнительного акцептора протона - атома серы (бифуркатная водородная связь) и внутримолекулярных электронных эффектов
6. Впервые показано, что спектроскопия в дальней ИК области является удобным методом для контроля за конформационной и упаковочной перестройкой молекул каликс[4]аренов, тиокаликс[4]аренов и каликс[4]резорцинолов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Коваленко В.И., Чернова А.В., Шагидуллин Р.Р., Дорошкина Г.М., Борисоглебская Е.И., Никитин В.Г. Водородная связь, конформационное

- состояние и самосборка молекул С-алкилкаликс[4]резорцинаренов. // Структура и динамика молекулярных систем. - Казань-ИошкарОла-Москва. - 1998. - Ч.1 - С. 126-134.
2. Коваленко В.И., Чернова А.В., Дорошкина Г.М., Борисоглебская Е.И., Шагидуллин Р.Р., Бурилов А.Р., Казакова Э.Х., Коновалов А.И. Водородные связи и сборка молекул солей аминалкилированных каликс[4]резорцинаренов с органическими кислотами. // Структура и динамика молекулярных систем. - Казань-Унипресс. - 1999. - Т.6 - С. 233-235.
 3. Коваленко В.И., Чернова А.В., Борисоглебская Е.И., Кацуба С.А., Зверев В.В., Шагидуллин Р.Р., Антипин И.С., Соловьева С.Е., Стоиков И.И., Коновалов А.И. Кооперативная внутримолекулярная водородная связь и конформации молекул тиокаликс[4]аренов. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. - 2002. - №5. - С. 762-764.
 4. Коваленко В.И., Чернова А.В., Дорошкина Г.М., Борисоглебская Е.И., Шагидуллин Р.Р., Бурилов А.Р., Казакова Э.Х., Коновалов А.И. Водородные связи и сборка молекул солей аминалкилированных каликс[4]резорцинаренов с органическими кислотами. // Структура и динамика молекулярных систем. - Тез. докл. 6-ой Всеросс. Конф. - Казань-ИошкарОла-Москва - 1999. - С. 110.
 5. Kovalenko V.I., Borisoglebskaya E.I., Burilov A.R., Chernova A.V., Kazakova E.Kh., Konovalov A.I. Hydrogen bonding of self-assembled molecules of C-alkylcalix[4]resorcinolarenes and their derivatives. // Horizons of Hydrogen Bond Research. Abstr. 13th conf.-workshop - 1999. - Wroclaw.
 6. Коваленко В.И., Чернова А.В., Борисоглебская Е.И., Шагидуллин Р.Р., Вандюкова И.И., Бурилов А.Р., Казакова Э.Х., Коновалов А.И. Перенос протона и водородные связи в аминалкилированных производных С-алкилкаликс[4]резорцинаренов. - Материалы и технологии 21 века. -Тез. докл. 1-ой науч. конф. молодых ученых КГУ - Казань. - 2000. - С.27-28.
 7. Chernova A.V., Borisoglebskaya E.I., Kovalenko V.I., Katsyuba S.A., Zverev V.V., Antipin I.S., Sioikov I.I., Konovalov A.I., Habischer W. Cooperative intramolecular H-bonding in the p-tert-butylthioalix[4]arene. // Abstr. Int. Symp. Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures. - Kazan. - 2000. - P. 49.
 8. Kovalenko V.I., Chernova A.V., Borisog'ebkaya E.I., Shagidullin R.R., Vandukova I.I., Burilov A.R., Kazakova E.Kh., Konovalov A.I. Proton transfer H-bonding and

self-assembly possibilities of aminomethyl derivatives of C-alkylcalix[4]resorcinolarenes and their organic salts. // Abstr. Int. Symp. Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures. - Kazan. - 2000. - P. 25.

9. Furer V.L., Chernova A.V., Kovalenko V.I., Borisoglebskaya E.I. IR spectral band intensities and conformational analysis of calix[4]arenes. // Abstr. Int. Symp. Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures. -- Kazan. - 2002. - P. 157.

10. Katsyuba, S.A., Chernova A.V., Kovalenko V.I., Grunenberg J., Zverev V.V., Borisoglebskaya E.I., Antipin I.S., Stoikov I.I., Konovalov A.I., Schmutzler R. Vibrational Spectra and Conformational Isomerism of Calixarenes, Thiocalixarenes and the Related Molecules. // Abstr. Int. Symp. Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures. - Kazan. - 2002. - P. 35.

Бер

Издательство «Экоцентр»

Без объявл. - 2003

Лицензия Минпечати РТ № 0307 от 8.06.2000

Бумага офсет № 1. Формат 60*84 1/16. Печать RISO.

Объем 1,25 п.л. Тираж 100 экз. Заказ АР-3.

Отпечатано с готового оригинал-макета
на полиграфическом участке
издательства «Экоцентр»,
ТА _____ ТУ _____ Х _____ Т\