

УДК 541.12.038:536.75:536.728

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ
СТЕРЕОИЗОМЕРОВ *n*-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА,
СОДЕРЖАЩЕГО МОРФОЛИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ,
МЕТОДОМ 1D И 2D (NOESY) СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР**

*Ф.Х. Каратаева, М.В. Резепова, М.Н. Шамсутдинов, А.Ю. Жуков,
И.И. Стойков, И.С. Антипин, В.В. Клочков*

Аннотация

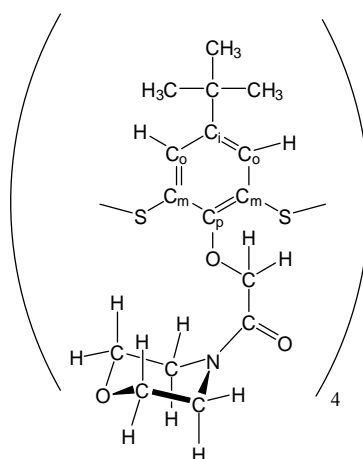
Методами 1D и 2D (NOESY) спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C с использованием расчетного моделирования (полуэмпирические квантово-химические расчеты, метод PM3) исследована структура трех стереоизомеров 5,11,17,23-тетра-*трет*-бутил-25,26,27,28-тетраakis[(морфолидокарбонил)метокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арена, находящегося в конформациях *частичный конус*, *1,3-альтернат* и *конус*. Определены характеристичные *кросс-пики* для каждого из конформеров в двумерных спектрах NOESY. Установлено, что несимметричная конформация *частичный конус* более «сжата» по сравнению с высокосимметричными конформациями *1,3-альтернат* и *конус*, а заместитель $\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$ находится в *exo*-положении. Доказана лучшая сходимость данных эксперимента и теоретического моделирования для высокосимметричных конформаций.

Ключевые слова: *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арен, *1,3-альтернат*, *конус*, *частичный конус*, стереоизомер, полуэмпирические квантово-химические расчеты (метод PM3), химический сдвиг, *кросс-пик*.

Введение

Известно, что незамещенный *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арен [14] существует в конформации *конус* как в растворе, так и в кристаллическом состоянии. Функционализация его по нижнему ободу теоретически может привести к образованию четырех конформационных изомеров – *конус*, *частичный конус*, *1,2-и 1,3-альтернат*. При этом возможно отклонение от истинной (up/down) ориентации, например, арильные кольца могут быть вывернуты наружу с образованием так называемых «сжатых» конформаций. Кроме того, заместители по нижнему ободу могут находиться как в *endo*-, так и в *exo*-положении.

Целью данной работы является исследование структуры стереоизомеров *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена (**1–3**) методами одно- и двумерной (NOESY) спектроскопии ЯМР с привлечением расчетного моделирования (полуэмпирические квантово-химические расчеты).



1–3

Алгоритм решения поставленной задачи следующий:

- 1) анализ одномерных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C ;
- 2) оптимизация геометрической структуры и расчет теплот образования с целью выявления энергетически наиболее стабильного конформера для каждого из соединений **1–3**;
- 3) анализ данных эксперимента 2D ЯМР ^1H NOESY с целью определения пространственно сближенных протонов, проявляющих ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО), и расчет межпротонных расстояний;
- 4) сравнительный анализ данных по межпротонным расстояниям, полученных с помощью эксперимента 2D NOESY и расчета (полуэмпирический подход с использованием метода PM3, Semiempirical package MOPAC 2000).

1. Обсуждение результатов

Тетразамещенный по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арен (**1**), находящийся в конформации *частичный конус*, содержит три типа ареновых колец А, Б и В, два из которых эквивалентны (Б) (рис. 1).

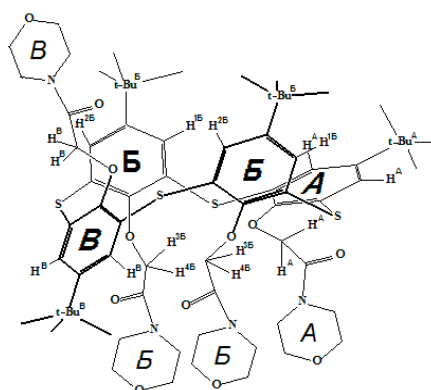


Рис. 1. Структура соединения **1**

Табл. 1

Параметры спектров ЯМР ^1H [δ , м.д. (J , Гц)] соединений **1-3**

Протоны ¹⁾	δ , м.д. (J , Гц)		
	1	2	3
H ^A	~ 7.6	7.5	7.3
H ^{2B}	7.6 (-2.5)		
H ^{1B}	7.06 (-2.5)		
H ^B	7.,76		
<i>t</i> -Bu ^A	1.3	1.3	1.1
<i>t</i> -Bu ^B	1.15		
<i>t</i> -Bu ^B	1.4		
OCH ₂ ^B	4.8	4.7	5.3
OCH ₂ ^A	5.2		
OCH ₂ ^{3B} и OCH ₂ ^{4B}	4.8 (-12.5) 4.6 (-125)		
O(CH ₂) ₂ и N(CH ₂) ₂ морфолинового кольца	~ 3.7 и ~ 3.3	~ 3.6–3.2	~ 3.7–3.6

¹⁾ Верхние индексы указывают на тип кольца и местоположение протонов в нем.

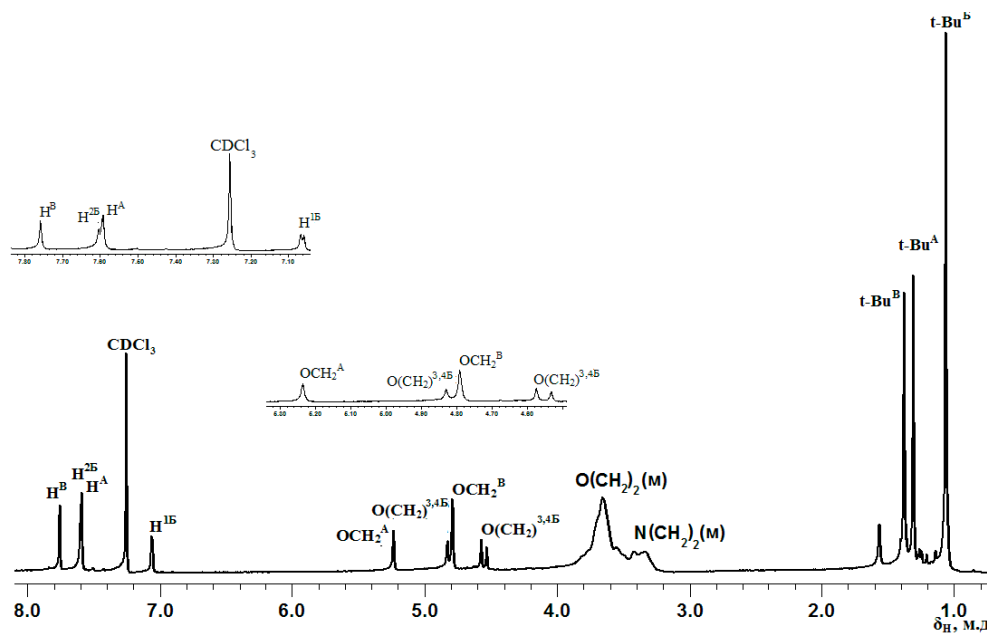


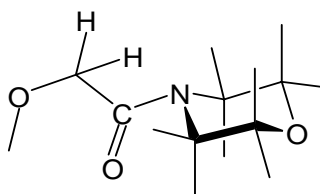
Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H соединения **1** в CDCl_3

Анализ спектров ЯМР ^1H и ^{13}C проводился с учетом специфики структуры *частичный конус*, то есть химической эквивалентности ядер в одинаковых положениях двух ароматических колец Б и в заместителях $\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$ этих колец, приводящей к удвоению интенсивности соответствующих сигналов. Действительно, в спектре ЯМР ^1H сигналы протонов групп *t*-Bu^A, *t*-Bu^B и *t*-Bu^B показывают три синглета, причем сигнал *t*-Bu^B имеет удвоенную интенсивность (табл. 1, рис. 2).

Ароматические протоны H^{1B} и H^{2B} , образующие спиновую систему AX ($\Delta\delta$ 0.54 м.д., табл. 1), показывают в спектре два дублета (рис. 2), в то время как протоны H^A и H^B (сигнал первого из которых перекрывается с сигналом протона H^{2B} соседнего ароматического кольца) характеризуются двумя синглетами, суммарная интегральная интенсивность которых (4H) справедливо равна суммарной интенсивности сигналов четырех протонов ароматических колец Б.

Магнитная неэквивалентность протонов групп OCH_2^{3B} и OCH_2^{4B} (AB-квадруплет, рис. 2) объясняется пространственным сближением заместителей в кольцах Б (рис. 1), создающим стерические затруднения для вращения протонов этих групп относительно магнитно-анизотропной группы C=O, тогда как отсутствие таковых для протонов групп OCH_2^A и OCH_2^B приводит к их магнитной эквивалентности (два синглета, рис. 2).

Сигналы протонов метиленовых групп $N(CH_2)_2$ и $O(CH_2)_2$ морфолинового фрагмента заместителей, образующих две четырехспиновые системы типа AA'XX', сильно уширены:



что может быть вызвано близостью значений δ_H одноименных групп в заместителях А, Б, В, а также инверсией цикла.

В спектре ЯМР ^{13}C сигналы ядер углерода всех структурных элементов должны быть утроены. Один из них в каждой из групп должен иметь удвоенную интенсивность (два кольца Б), что четко прослеживается в резонансной области атомов углерода групп *t*-Bu, C=O и OCH_2 (рис. 3, табл. 2).

Проведем анализ спектра ЯМР ^{13}C в резонансной области ароматических колец, каждое из которых содержит четыре типа неэквивалентных атомов углерода: один атом C_i , связанный непосредственно с группой *t*-Bu, два атома C_o , два эквивалентных атома C_m , и атом углерода C_p , связанный с заместителем нижнего обода.

Утроение сигналов наблюдается для атомов углерода C_p и C_i (табл. 2, рис. 3). Атомы углерода C_m из-за совпадения величин химических сдвигов $C_m^{A,B}$ показывают в спектре два синглета. Наличие четырех сигналов атомов C_o объясняется небольшой неэквивалентностью величин химических сдвигов C_o^B в каждом из колец Б ($\Delta\delta$ 0.05 м.д., табл. 2), связанной с различием в расположении этих колец относительно соседних колец А, В и их заместителей (рис. 1). Следует отметить, что по этой же причине неэквивалентны и ароматические протоны H^{1B} и H^{2B} (см. выше).

Теоретический расчет энергий (теплот образования) и расчет межпротонных расстояний в стереоизомерах 1–3 проводились с использованием полуэмпирического метода РМЗ.

Табл. 2

Параметры спектров ЯМР ^{13}C для соединений **1–3** в растворе CDCl_3

Атомы углерода ¹⁾	δ , м.д.		
	1	2	3
$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)^{\text{A}}$	31.083	31.080	31.072
$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)^{\text{B}}$	30.911		
$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)^{\text{B}}$	31.238		
$\underline{\text{C}}^{\text{A}}\text{-}t\text{-Bu}$	34.013	34.205	34.010
$\underline{\text{C}}^{\text{B}}\text{-}t\text{-Bu}$	33.955		
$\underline{\text{C}}^{\text{B}}\text{-}t\text{-Bu}$	34.295		
$\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2$ и $\text{O}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2$ (морфолинового кольца)	66.995–41.37	66.526–41.931	66.616–41.683
OCH_2^{A}	66.997	67.766	66.719
OCH_2^{B}	71.916		
OCH_2^{B}	68.130		
$\text{C}_o\text{H}^{\text{A}}$	126.62	127.445	128.607
$\text{C}_o\text{H}^{1\text{B}}$	127.89		
$\text{C}_o\text{H}^{2\text{B}}$	127.94		
$\text{C}_o\text{H}^{\text{B}}$	128.04		
$\text{C}_m^{\text{A, B}}$	133.97		
C_m^{B}	134.83	132.169	134.342
C_i^{A}	144.47	146.348	145.942
C_i^{B}	146.39		
C_i^{B}	146.73		
C_p^{A}	157.65	156.790	157.637
C_p^{B}	157.34		
C_p^{B}	158.22		
$\text{C}^{\text{A}}=\text{O}$	165.620	166.125	167.245
$\text{C}^{\text{B}}=\text{O}$	166.047		
$\text{C}^{\text{B}}=\text{O}$	168.19		

¹⁾ Верхние индексы указывают на тип кольца.

Данные табл. 3 показывают, что высокосимметричные конформации *конус* и *1,3-альтернат* энергетически более предпочтительны. При этом наименьшей теплотой образования обладает конформация *конус*. Но, поскольку расчеты проводились в газовой фазе, в данном случае можно говорить лишь о принципиальной выгодности конформации *конус*. В растворе необходимо учитывать взаимодействие вещества с молекулами растворителя, то есть сольватационные эффекты, влияющие на геометрию молекулы и ее стабильность, что, в свою очередь, может привести к расхождению между данными эксперимента ЯМР и теоретического моделирования.

Для экспериментального определения соответствующих межпротонных расстояний (путем выявления сближенных пар протонов в каждом из стереоизомеров **1–3**) был выбран метод измерения нестационарного ядерного эффекта Оверхаузера (двумерный эксперимент NOESY) [5]. Для каждого соединения проводилась серия экспериментов NOESY с различными временами смешивания (от 0.1 до 0.8 с). Затем для каждого наблюдаемого кросс-пика строилась

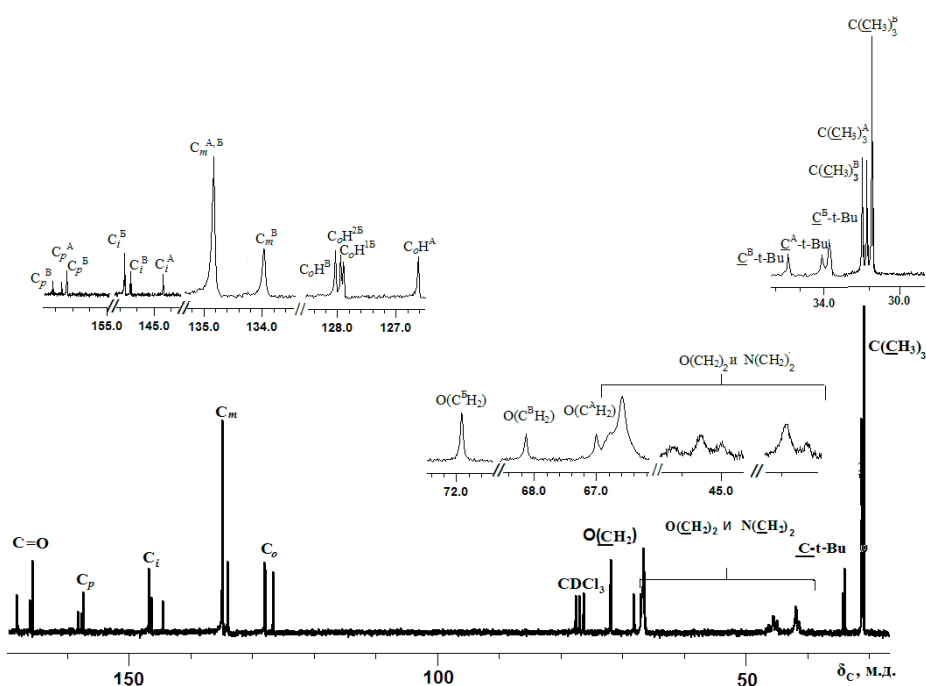

 Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C соединения **1** в CDCl_3

Табл. 3

 Теплоты образования для соединений **1–3**, рассчитанные методом РМЗ

Конформация	ΔH , кДж/моль
конус	-1390.509
частичный конус	-1105.493
1,3-альтернат	-1123.097
1,2-альтернат	-1094.466

зависимость его интегральной интенсивности от времени смешивания. Полученная зависимость аппроксимировалась прямой, для которой вычислялся тангенс угла наклона. Данный угол наклона, или, другими словами, скорость изменения ядерного эффекта Оверхаузера, напрямую связаны с расстоянием между взаимодействующими ядрами. Расстояния между релаксирующими ядрами r_i вычислялись из соотношения: $r_i = r_k (\delta_k / \delta_{ij})$, где r_k – расстояние между калибровочной парой протонов, δ_k – скорость изменения интенсивности калибровочного кросс-пика, δ_{ij} – скорость изменения интенсивности анализируемого кросс-пика.

Спектр ЯМР ^1H NOESY соединения **1** в CDCl_3 при комнатной температуре содержит 9 пар кросс-пиков (рис. 4).

Каждый из ароматических протонов колец А, Б и В имеет кросс-пики с одноименными группами *t*-Bu. Кроме того:

– неэквивалентные протоны кольца Б имеют кросс-пики друг с другом, а протон $\text{H}^{2\text{B}}$ – с протонами группы OCH_2^{B} заместителя у кольца В, что согласуется со структурными соотношениями в стереоизомере *частичный конус 1*;

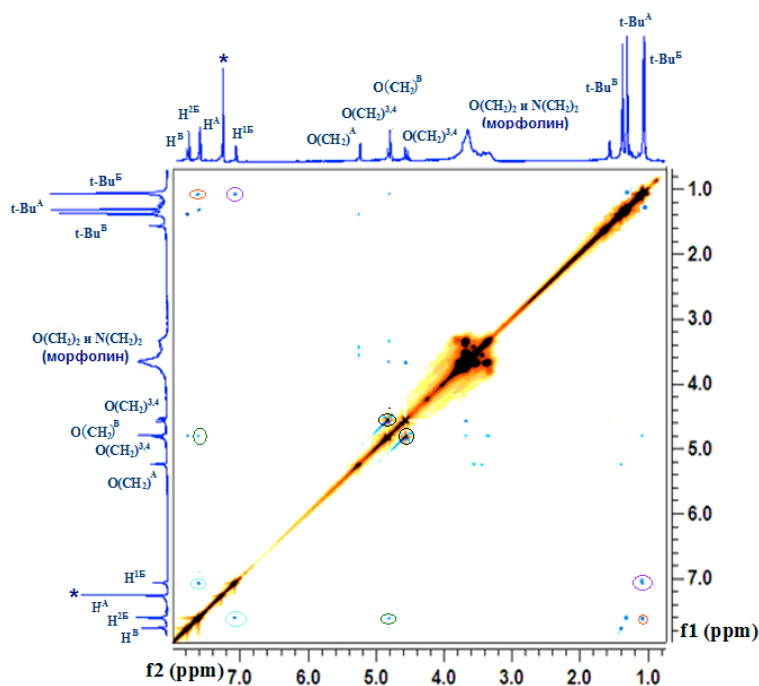


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H NOESY соединения **1** в растворе CDCl_3 . Время смешивания $\tau_{\text{mix}} = 0.5$ с

Табл. 4

Межпротонные расстояния для соединения **1**, полученные из эксперимента NOESY и с помощью полуэмпирических квантово-механических расчетов (метод PM3)

Пара протонов	Расстояние r , Å (NOESY)	Погрешность Δr , Å	Расстояние r , Å (расчет)
$(\text{OCH}_2)^{3\text{B}} - (\text{OCH}_2)^{4\text{B}}$	1.77		1,77
$\text{H}^{1\text{B}} - \text{H}^{2\text{B}}$	2.80	0.13	2,38
$\text{H}^{1\text{B}} - t\text{-Bu}^{\text{B}}$	2.64	0.09	2,60
$(\text{OCH}_2)^{\text{B}} - t\text{-Bu}^{\text{B}}$	3.10	0.12	<u>4,32</u>
$\text{H}^{2\text{B}} - (\text{OCH}_2)^{\text{B}}$	2.64	0.09	<u>3,25</u>
$\text{H}^{\text{A}} - t\text{-Bu}^{\text{A}}$	2.81	0.07	2,85
$\text{H}^{2\text{B}} - t\text{-Bu}^{\text{B}}$	2.87	0.07	2,66
$\text{H}^{\text{B}} - (\text{OCH}_2)^{3\text{B}}$	2.85	0.09	2,72
$\text{H}^{\text{B}} - t\text{-Bu}^{\text{B}}$	2.69	0.11	2,67

– протоны H^{B} ароматического кольца В показывают кросс-пик с протонами $\text{OCH}_2^{3,4\text{B}}$ заместителя у кольца Б;

– в свою очередь, протоны групп OCH_2^{B} заместителя у кольца В имеют кросс-пики с протонами морфолинового кольца.

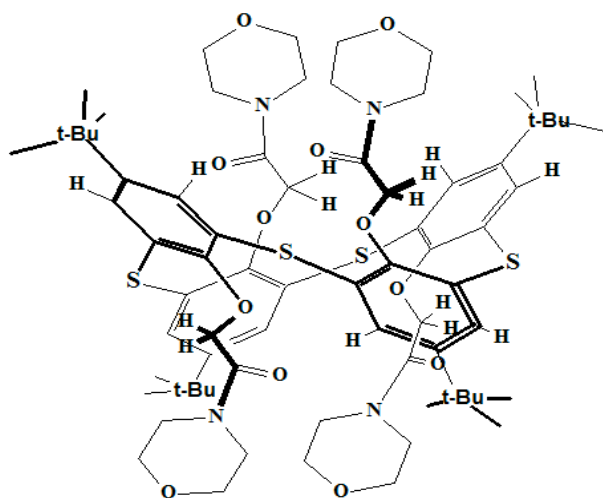


Рис. 5. Структура соединения 2

В качестве калибровочной пары протонов были выбраны протоны метиленовой группы заместителя $\text{OCH}_2^{3\text{B}}$ и $\text{OCH}_2^{4\text{B}}$, поскольку расстояние между ними постоянно и составляет 1.77 \AA (табл. 4).

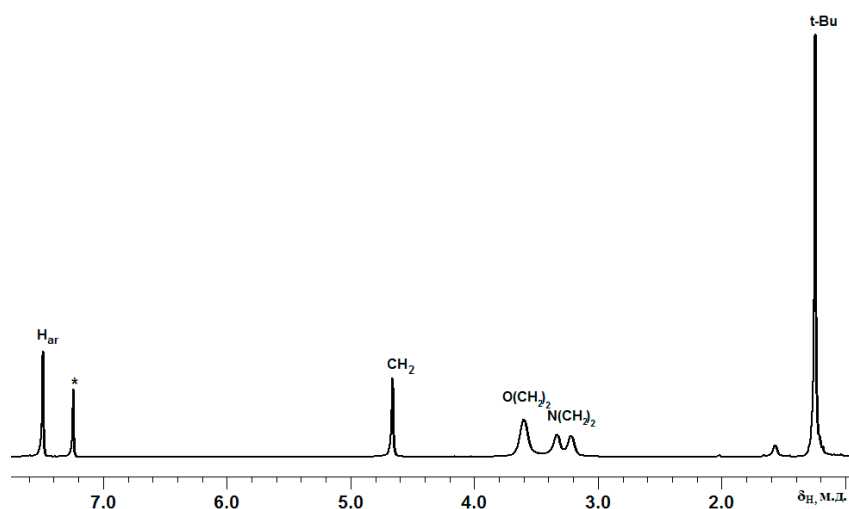
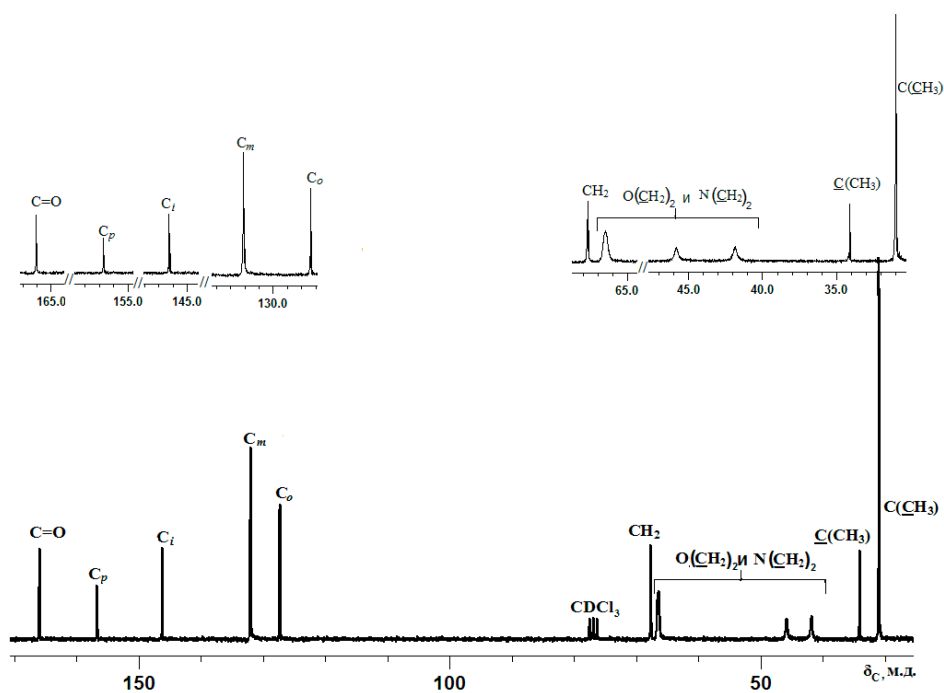
Значения интегральных интенсивностей приведенных кросс-пиков отрицательные и обязаны эффекту Оверхаузера. Обменные кросс-пики, имеющие положительные значения интегральных интенсивностей, на данном этапе не обсуждаются.

Данные табл. 4 демонстрируют хорошее соответствие экспериментальных и теоретических результатов для большинства пар протонов [$\text{H}^{1\text{B}} - t\text{-Bu}^{\text{B}}$, $\text{H}^{1,2\text{B}} - t\text{-Bu}^{\text{B}}$, $\text{H}^{\text{B}} - \text{OCH}_2^{3\text{B}}$, $\text{H}^{1\text{B}} - \text{H}^{2\text{B}}$, $\text{H}^{\text{A}} - t\text{-Bu}^{\text{A}}$, $\text{H}^{\text{B}} - t\text{-Bu}^{\text{B}}$] в соединении 1 и значительное увеличение экспериментальных значений между двумя парами групп протонов: $\text{OCH}_2^{\text{B}} - t\text{-Bu}^{\text{B}}$ и $\text{H}^{2\text{B}} - \text{OCH}_2^{\text{B}}$. Увеличение указанных межпротонных расстояний в соединении 1 в растворе по сравнению с рассчитанными для конформации *частичный конус* указывает на отклонение заместителя у кольца В от полости макроцикла (*exo*-положение). Это может быть связано с вращением метиленовых протонов OCH_2^{B} вокруг связи $\text{C}-\text{C}(\text{O})$, что косвенно подтверждается магнитной эквивалентностью этих протонов в спектре ЯМР ^1H (рис. 2).

Стереизомеры 2 и 3, находящиеся в конформации *1,3-альтернат* и *конус*, характеризуются высокой степенью симметрии, в результате чего их спектры ЯМР ^1H и ^{13}C имеют простой вид. Действительно, спектр ЯМР ^1H стереоизомера *1,3-альтернат* (2) (рис. 5) состоит из пяти сигналов (рис. 6, табл. 1), то есть одноименные протоны в четырех ароматических кольцах и их заместителях эквивалентны.

Спектр ЯМР ^{13}C (рис. 7, табл. 2) также соответствует симметричной структуре, где четыре группы неэквивалентных атомов углерода показывают четыре сигнала, а атомы углерода групп $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$ и CH_2 резонируют в виде синглетов.

Сигналы морфолиновых колец в спектрах ЯМР обоих ядер, так же как и в соединении 1, сильно уширены.

Рис. 6. Спектр ЯМР ^1H соединения **2** в CDCl_3 Рис. 7. Спектр ЯМР ^{13}C соединения **2** в CDCl_3

На рис. 8 представлен спектр 2D ЯМР ^1H NOESY соединения **2** в CDCl_3 , в котором содержится 3 пары кросс-пиков:

- между ароматическими протонами и группами *t*-Bu;
- между ароматическими протонами двух противоположных колец и протонами групп OCH_2 заместителей при другой паре противоположных колец, что соответствует симметричной конформации *1,3-альтернат*;
- между группами *t*-Bu одной пары колец и OCH_2 заместителей другой пары колец.

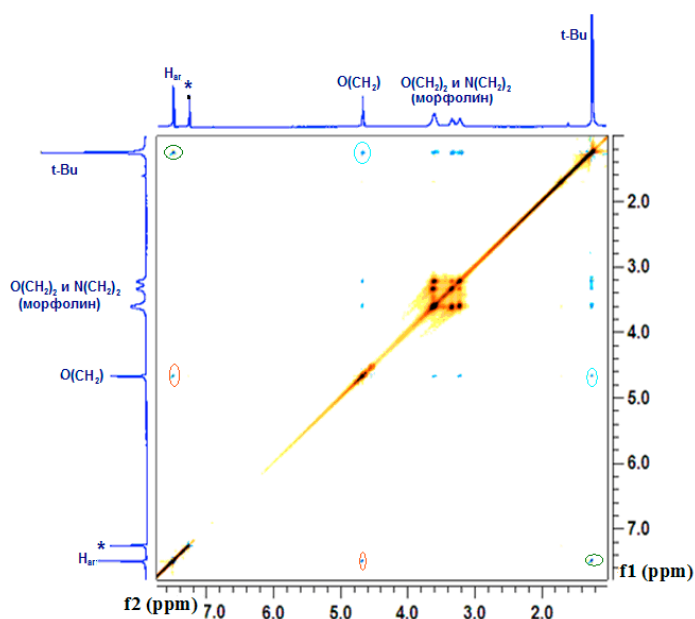

 Рис. 8. Спектр 2D ЯМР ^1H NOESY соединения **2** в CDCl_3

Табл. 5

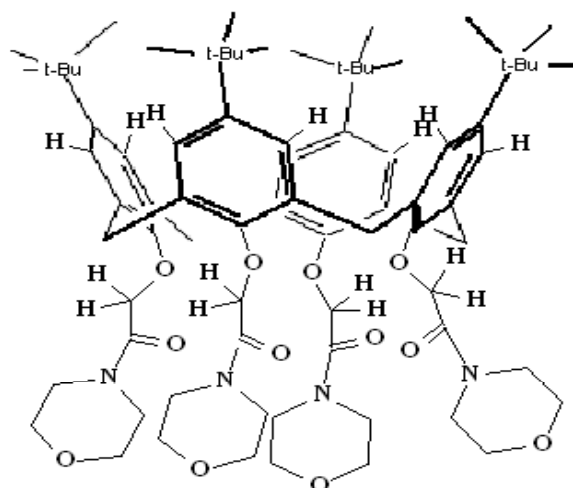
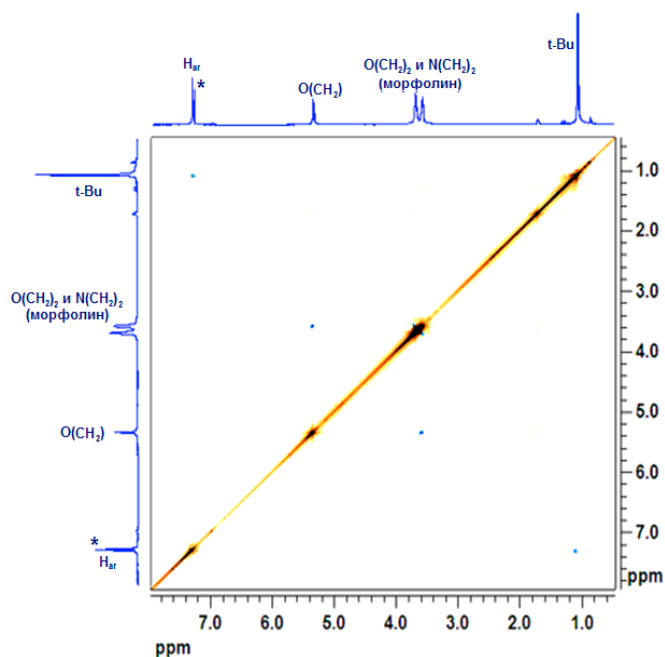
Межпротонные расстояния для соединения **2**, полученные из эксперимента NOESY и полуэмпирических расчетов (метод РМЗ)

Пара протонов	Расстояние r , Å (NOESY)	Погрешность Δr , Å	Расстояние r , Å (расчет)
$\text{H}_{ar}-\text{OCH}_2$	2.65		2.65
$\text{H}_{ar}-t\text{-Bu}$	2.96	0.03	2.91
$\text{OCH}_2-t\text{-Bu}$	3.93	0.06	3.97

В спектре имеются обменные кросс-пики между протонами морфолинового цикла, что является признаком инверсии цикла. Кроме того, протоны последнего показывают обменные кросс-пики и с другими протонами молекулы (рис. 8). Эти факты свидетельствуют о «нежесткости» стереоизомера *1,3-альтернат*. Изучение этого вопроса составит предмет дальнейших исследований (в частности, измерение температурных спектров ЯМР).

Данные табл. 5 показывают хорошую сходимость экспериментальных и теоретических результатов. В качестве калибровочной пары протонов были выбраны протоны ароматического кольца и протоны метиленовых групп $\text{H}-\text{CH}_2$, $r_c = 2.65$ Å.

Сравнительный анализ экспериментальных значений межпротонных расстояний в конформациях *частичный конус* (табл. 4) и *1,3-альтернат* (табл. 5) показывает, что несимметричная конформация **1** более «сжата», о чем свидетельствует большее количество кросс-пиков в спектре 2D ЯМР ^1H NOESY **1**, сближение двух противоположащих колец Б в **1** [$r_i(\text{H}^{1\text{B}}-\text{H}^{2\text{B}})$ 2.8 Å], а также укорочение расстояния между протонами групп *t*-Bu и OCH_2 заместителя у двух соседних ароматических колец, например, $r_i(\text{OCH}_2-t\text{-Bu})$ равны 3.10 Å (**1**) и 3.93 Å (**2**).

Рис. 9. Структура соединения **3**Рис. 10. Спектр 2D ЯМР ^1H NOESY соединения **3** в CDCl_3 . $\tau_{\text{mix}} = 0.3$ с

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C стереоизомеров **2** и **3** (*конус*, рис. 9) имеют аналогичную конструкцию. Поэтому однозначный выбор одной из них (*1,3-альтернат* или *конус*) по данным только одномерных спектров затруднен. Ответ на этот вопрос дает двумерный спектр 2D ЯМР ^1H NOESY (рис. 10) соединения **3** в CDCl_3 , содержащий *кросс-пики* между протонами групп:

- $t\text{-Bu}-\text{H}_{\text{ar}}$;
- $\text{OCH}_2-\text{O}(\text{CH}_2)_2$ и $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ морфолина;
- $\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2)_2$ в морфолиновом кольце.

Характеристичными (с точки зрения конформации *конус*) здесь являются кросс-пики между протонами групп ОСН₂ и морфолиновых колец заместителей, закономерно отсутствующие в двумерных спектрах стереоизомеров **1** и **2**.

Экспериментальная часть

Сtereoизомеры 5,11,17,23-тетра-*трет*-бутил-25,26,27,28-тетракис[(морфолидокарбонил)метокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арена, находящиеся в конформации *частичный конус* (**1**), *1,3-альтернат* (**2**) и *конус* (**3**) были синтезированы на кафедре органической химии Казанского государственного университета под руководством доцента И.И. Стойкова.

Все спектры были записаны на многофункциональном импульсном спектрометре ЯМР с Фурье-преобразованием «Unity-300» фирмы «Varian Associates Inc.» (США) с рабочей частотой 299.94 МГц на ядрах ¹Н и 75.42 МГц на ядрах ¹³С. При записи одномерных спектров обычно использовались 10–15-градусные импульсы и задержки между сканами 2 с. Ширина спектра до 15 м.д., число накоплений от 16 до 150 в зависимости от растворимости объекта. При записи спектров ЯМР ¹³С использовались 30–45-градусные импульсы и широкополосная развязка от протонов, задержка между сканами 0.2 с, ширина спектра 200 м.д., число накоплений от 300 до 4000. Применялась цифровая экспоненциальная фильтрация с $Ib = 1-3$ Гц.

Стабилизация магнитного поля осуществлялась по сигналам дейтерия растворителя.

При записи двумерных спектров использовались импульсные последовательности с фазовыми циклами для уменьшения неточности калибровки импульсов. Число накоплений nt для спектров NOESY было не менее 8. Число повторений ni по временному интервалу t_2 для получения второй частотной оси выбиралось из условия $ni = (sw \cdot 1/2)$, где sw – значение ширины спектрального окна. При записи спектров NOESY использовалась фазочувствительная импульсная последовательность. При построении двумерного спектра NOESY использовались алгоритмы преобразования Фурье, линейного предсказания для восстановления усеченного ССИ, применялась взвешивающая гауссова функция в качестве цифрового фильтра и использовалась процедура дополнения ССИ нулями для получения двумерного спектра размерностью 2048·2048 точек. Алгоритмы, позволяющие выровнять базовую линию, не использовались, так как их использование привело бы к ошибкам при измерении интегральных интенсивностей пиков в двумерных спектрах.

Теоретический расчет энергий (теплот образования) трех стереоизомеров: *частичный конус*, *1,3-альтернат* и *конус* – проводился в рамках полуэмпирического подхода в программе Gaussian 03 с использованием метода PM3.

Выводы

В заключение выделим следующие результаты:

– методами 1D и 2D (NOESY) спектроскопии ЯМР ¹Н и ¹³С с использованием расчетного моделирования (полуэмпирические квантово-химические расчеты, метод PM3) исследована структура трех стереоизомеров 5,11,17,23-тетра-

трет-бутил-25,26,27,28-тетраakis[(морфолидокарбонил)метокси]-2,8,14,20-тетраиакаликс[4]арена, находящегося в конформациях *частичный конус*, *1,3-альтернат* и *конус*. Определены характеристичные кросс-пики для каждого из конформеров в двумерных спектрах NOESY;

– установлено, что в конформации *частичный конус* заместитель $\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$ находится в *exo*-положении;

– показано, что несимметричная конформация *частичный конус* более «сжата» по сравнению с высокосимметричными конформациями *1,3-альтернат* и *конус*;

– доказана лучшая сходимость экспериментальных и теоретических результатов по определению межпротонных расстояний для высокосимметричных конформаций.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-03-32-101а).

Summary

F.Kh. Karataeva, M.V. Rezepova, M.N. Shamsutdinov, A.Yu. Schukov, I.I. Stoikov, I.S. Antipin, V.V. Klochkov. The NMR 1D and 2D (NOESY) Study of the Tetrasubstituted Stereoisomeres Spatial Structure of *p-t*-Bu-calix[4]arene Containing the Morpholine Fragment.

The spatial structure of three stereoisomeres (*partial cone*, *1,3-alternate* and *cone*) was established by 1D and 2D (NOESY) spectroscopy and semi-empirical quantum-chemical calculations (method PM3). The *partial cone* structure is shown to be more compressed than *1,3-alternate* and *cone*. The best coincidence of theoretical and experimental results is observed for symmetrical conformations.

Key words: *p-t*-Bu-calix[4]arene, *1,3-alternate*, *cone*, *partial cone*, NMR 1D and 2D (NOESY), conformation, spatial structure, stereoisomer, semi-empirical quantum-chemical calculations (method PM3), chemical shift, cross-peak.

Литература

1. Алексеева Е.А., Андронати К.С., Мазена А.В., Грень А.И., Павловская В., Кравченко И.А., Божанов В.И. Каликс[4]арены, содержащие по нижнему краю бенздиазепиновые фрагменты // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, Вып 9. – С. 1527–1530.
2. Шокова Э.А., Ковалев В.В. Тиакаликсарены – новый класс синтетических рецепторов // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 39, Вып. 1. – С. 13–40.
3. Bernardino R.J., Costa Cabral B.J. Structure and conformational equilibrium of thiacalix[4]arene by functional theory // J. Molecular Structure (Theochem). – 2001. – V. 549. – P. 253–260.
4. Gutsche C.D., Drawan B., Levine J.A., No K.H., Bauer L.J. Conformational isomers of the ethers and esters of calix[4]arenes // Tetrahedron Lett. – 1983. – V. 39, No 3. – P. 409–426.
5. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. – М.: Мир, 1992. – 401 с.

Поступила в редакцию
30.07.08

Каратаева Фарида Хайдаровна – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Farida.Karataeva@ksu.ru*

Резепова Мария Владимировна – студент химического факультета Казанского государственного университета.

E-mail: *Mar-lynx@yandex.ru*

Шамсутдинов Марат Надирович – аспирант физического факультета Казанского государственного университета

Жуков Аркадий Юрьевич – аспирант химического факультета Казанского государственного университета

Стойков Иван Иванович – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии Казанского государственного университета.

E-mail: *Ivan.Stoikov@ksu.ru*

Антипин Игорь Сергеевич – доктор химических наук, чл.-корр. РАН, заведующий кафедрой органической химии Казанского государственного университета.

E-mail: *Igor.Antipin@ksu.ru*

Клочков Владимир Васильевич – доктор химических наук, профессор кафедры общей физики Казанского государственного университета.

E-mail: *Vladimir.Klochkov@ksu.ru*