

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422.4+543.226+547.565

Е. И. Борисоглебская, Л. И. Потапова, В. В. Горбачук, А. В. Герасимов,
А. Р. Бурилов, Э. М. Касимова, А. Р. Каюпов, В. В. Ковалев,
Л. И. Маклаков, В. И. Коваленко

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]ФЕНОЛОВ И КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ

В отличие от каликс[4]фенолов и незамещенных каликс[4]резорцинов 2-гидроксиэтоксипроизводные каликс[4]резорцинов с конформационно-подвижным спейсером –ОСН₂СН₂– между ароматическими фрагментами и гидроксильными группами кристаллизуются без образования сольватов и/или клатратов, возможной причиной этого является потеря формы полости молекулами.

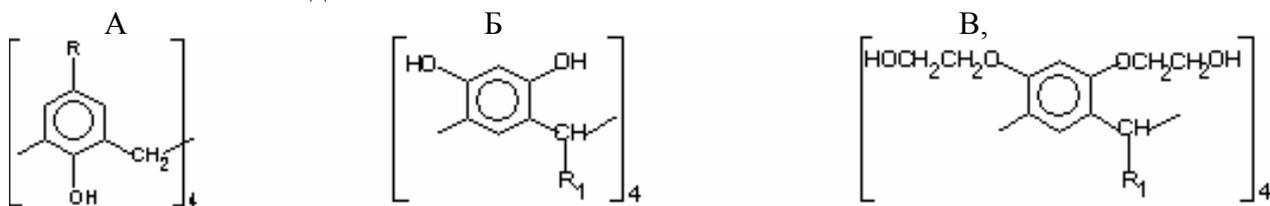
Каликс[4]арены (каликс[4]фенолы и каликс[4]резорцины) часто называют «третьим поколением молекул-хозяев», макроциклами с «почти неограниченными возможностями» благодаря легкости их получения и модификации [1, 2]. Сложное строение и богатые конформационные возможности каликс[4]аренов, предполагающие широкую перспективу их практического применения, обуславливают повышенный интерес к изучению структуры каликс[4]аренов и их физико-химических свойств. Как правило, молекулы каликс[4]фенолов и каликс[4]резорцинов имеют чашеобразную форму, и поэтому способны включать в свою полость и удерживать в ней широкий круг молекул и ионов, то есть, способны быть хранилищами и переносчиками различных молекул и ионов по типу «гость – хозяин» [1-4]. Благодаря наличию у них гидроксильных групп, каликс[4]арены легко подвергаются химической модификации, что позволяет обеспечивать высокую селективность связывания «гостей» за счет оптимального расположения функциональных групп на ободке молекулярной «чашки», т.е. этот класс соединений успешно может быть использован в качестве платформ высокоселективных комплексообразователей в процессах экстракции [5, 6]. Все чаще для увеличения селективности процессов экстракции с использованием каликсаренов предпринимаются попытки создания полостей определенных размеров, причем ведущую роль здесь играет нековалентное связывание, т.е. полость фиксируется системой водородных связей [7, 8].

На сегодняшний день исследования в области химии каликс[4]аренов очень актуальны. Синтезированы многочисленные производные каликс[4]аренов, которые широко применяются в разных областях жизнедеятельности человека: в медицине, в промышленности, в экологии и т.д. [9-11]. Изучение взаимосвязи «структура – свойство» важно для решения задач экологии (связывание и хранение паров и газов) [9, 10], энергетики, а также для создания интеллектуальных систем распознавания вкуса и запаха [12, 13]. В связи с этим наиболее интересными свойствами каликс[4]аренов, обеспечивающими их широкое применение, являются сорбционные свойства. В качестве методов, позволяющих исследовать возможность включения «молекул – гостей» в полость каликс[4]аренов, часто используют рентгеноструктурный анализ [14-16] и ЯМР-спектроскопию [1].

Синхронный термический анализ – это метод, сочетающий методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического (ТГ) анализа в одном эксперименте. Достоинство синхронного термического анализа в том, что в одном образце с определенной массой за одно измерение регистрируются и ДСК (тепловые) и ТГ (изменение массы) эффекты. В настоящей работе этот метод использован нами для определения возможности включения «молекул – гостей» в полость каликсарена. Изучением сорбционных свойств каликс[4]фенолов методом термического анализа интенсивно занимаются Горбачук В.В. с сотрудниками [17-20], возможность включения низкомолекулярных веществ в полость каликс[4]резорцинов и их 2-гидроксиэтоксипроизводных методом термического анализа, насколько нам известно, не исследовалась.

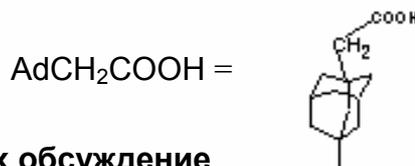
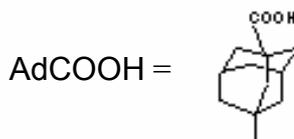
Цель работы: сравнительное исследование сорбционных свойств *трет*-бутильных и адамантановых производных каликс[4]фенолов (А), незамещенных каликс[4]резорцинов (Б) и 2-гидроксиэтоксипроизводных каликс[4]резорцинов (В) методом синхронного термического анализа с привлечением ИК-спектроскопии.

Объекты исследования:



где R = t-Bu, AdCOOH, AdCH₂COOH;

R₁ = C₅H₁₁, C₇H₁₅, C₉H₁₉.



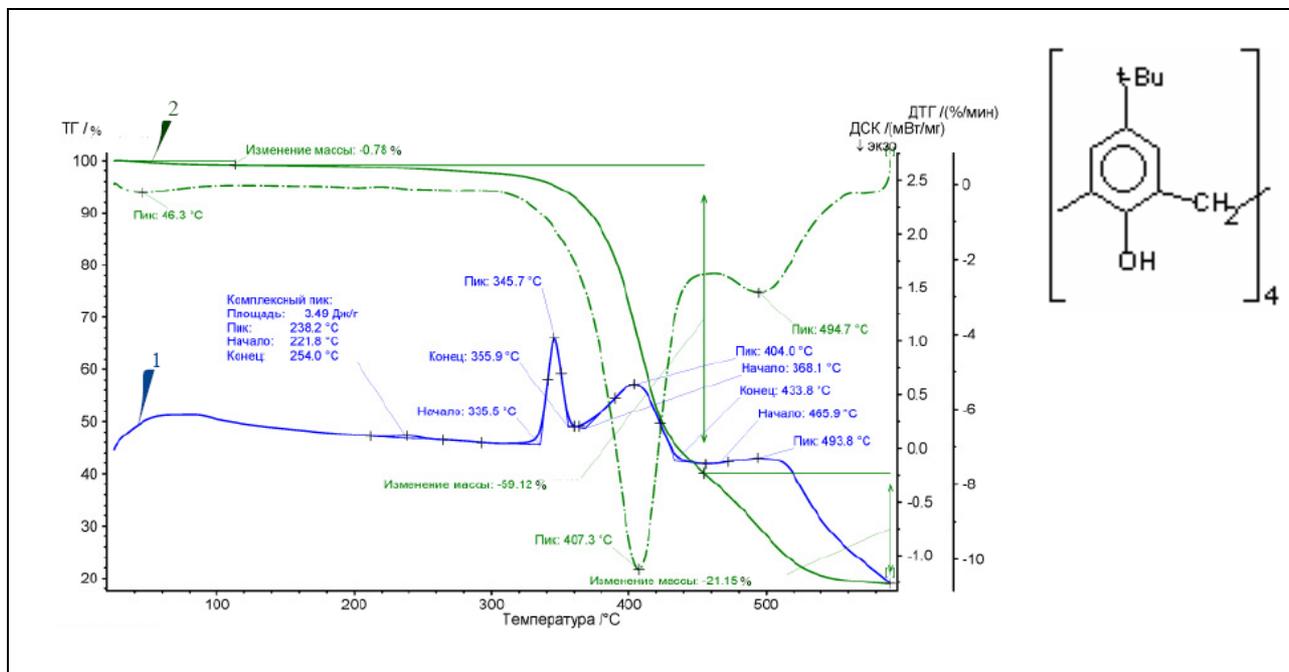
Результаты и их обсуждение

ТГ/ДСК кривые регистрировались для *трет*-бутильных и адамантановых производных каликс[4]фенолов, незамещенных каликс[4]резорцинов и 2-гидроксиэтоксипроизводных каликс[4]резорцинов.

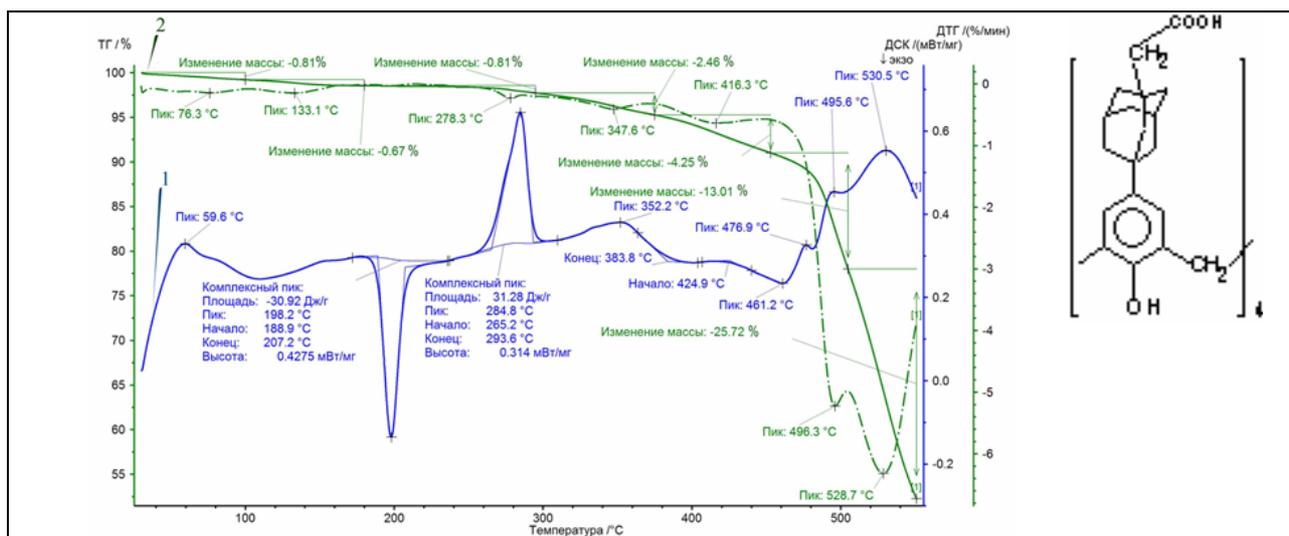
На ДСК кривой (рис. 1, кривая 1) нагревания образца *трет*-бутилкаликс[4]фенола от комнатной температуры до 600°C регистрируется эндотермический пик при температуре 345.7°C, очевидно связанный с плавлением *трет*-бутилкаликс[4]фенола, которое переходит в разложение, о чём свидетельствуют последующие эндо – пики (рис. 1). Действительно, при анализе ТГ кривой (рис. 1, кривая 2) можно видеть, что существенное изменение массы образца происходит при температурах выше 356°C. На ТГ кривой в температурном интервале от 100 до 336°C регистрируется небольшое уменьшение массы образца (рис. 1, кривая 2). Незначительные потери в массе (до пика плавления потери массы составляют около 3-4% от общей массы образца), вероятно, объясняются удалением из образца малых молекул, сольватных или межкристаллитных. Незначительное количество таких маленьких молекул объясняется тем, что *трет*-бутильные группы одной молекулы *трет*-бутилкаликс[4]фенола могут частично входить в полость другой молекулы *трет*-бутилкаликс[4]фенола, тем самым, закрывая доступ в полость каликсарена небольшим молекулам растворителя или воды [21].

Зная, какие низкомолекулярные молекулы сорбированы каликсфенолом, всегда можно рассчитать их количество. В данном случае было взято 6,852 мг образца. 4% соот-

ветствуют 0,2741 мг вещества. Если допустить, что низкомолекулярное вещество, сорбированное каликсфенолом, вода, то на две молекулы *трет*-бутилкаликс[4]фенола ($M=648$ г/моль) приходится три молекулы воды.



На ДСК кривой (рис. 2, кривая 1) нагревания образца каликс[4]фенола с фрагментами адамантилуксусной кислоты от комнатной температуры до 600°C регистрируется несколько пиков, причем один из них соответствует экзотермическому процессу (рис. 2, кривая 1).



Этот экзо-эффект наблюдается для каликс[4]фенола с фрагментами адамантилуксусной кислоты при температуре 198°C (рис. 2). Чтобы понять причину наблюдаемого эффекта, нами был проведён эксперимент с нагреванием вышеуказанного вещества до температуры 210°C. При наблюдении в поляризационном микроскопе при комнатной температуре видим, что исходное вещество аморфно, при повышении температуры до 190°C наблюдается переход в жидкое состояние, после чего начинает кристаллизоваться.

Описанные выше эффекты можно объяснить таким образом: так как после синтеза вещество подвергают очистке с последующим вынужденным осаждением, оно при этом не успевает закристаллизоваться. При нагревании до 210°C, происходит удаление низкомолекулярных веществ (около 0,8% согласно ТГ (рис. 2, кривая 2), а молекулы каликсарена начинают кристаллизоваться (что удастся наблюдать в поляризационном микроскопе). При этом выделяется энергия (экзотермический процесс).

Нагревание вещества до 284,8°C приводит к плавлению, при этом образец темнеет. Поэтому пик при 284,8°C, скорее всего, относится к действительному плавлению каликс[4]фенола с фрагментами адамантилуксусной кислоты. Пики выше 350°C, вероятнее всего, характеризуют ступенчатое разложение вещества, эти процессы характеризуются большой потерей массы.

Масс-анализатор показывает, что в кристаллическом каликс[4]феноле с фрагментами адамантилуксусной кислоты присутствуют молекулы воды, спирта, хлороформа и толуола.

Для каликс[4]фенола с фрагментами адамантилмуравьиной кислоты на ДСК кривой при 333,6°C наблюдается сильный эндотермический пик (рис. 3, кривая 1), очевидно связанный с плавлением, которое переходит в разложение, о чем свидетельствуют три эндо-пика при 471,6, 495,3 и 530,4°C. Действительно, при анализе ТГ кривой (рис. 3, кривая 2) можно видеть, что существенное изменение массы образца происходит при температуре выше 400°C. На ТГ кривой в температурном интервале от 100 до 400°C происходит потеря более десяти процентов от общей массы. Масс-анализатор QMS 403 Aeolos® показывает, что в кристаллической ячейке каликс[4]фенола с фрагментами адамантилмуравьиной кислоты содержатся молекулы воды и спирта.

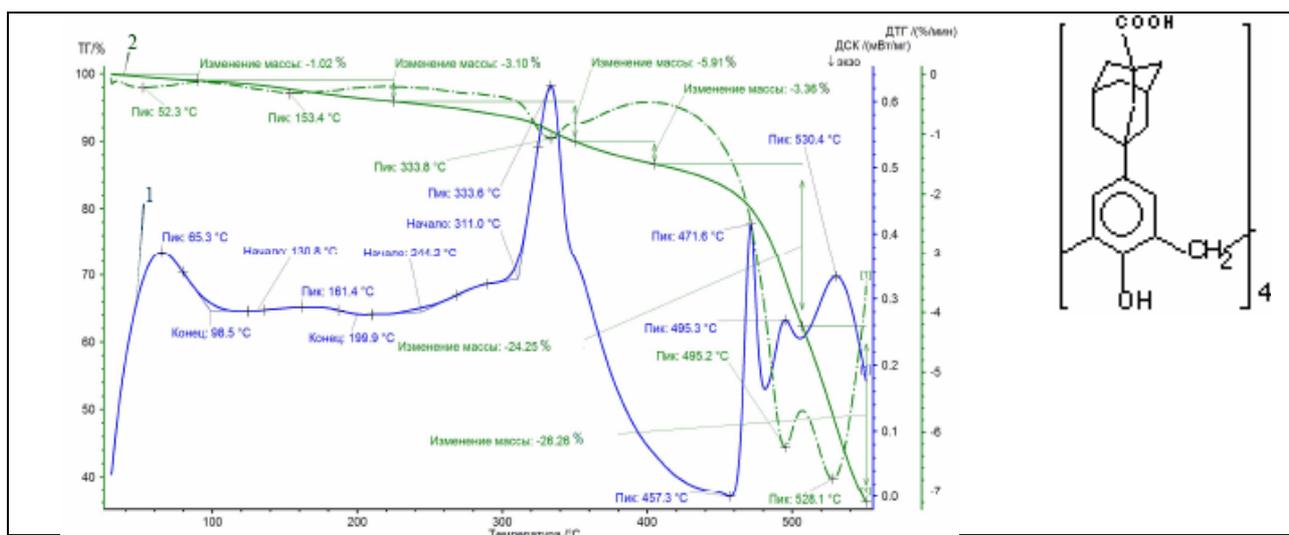


Рис. 3 - ТГ/ДСК кривые нагревания образца каликс[4]фенола с фрагментами адамантилмуравьиной кислоты по верхнему ободу

При анализе ТГ кривых исследованных каликс[4]фенолов мы наблюдаем, что нагревание примерно до 100°C и выше сопровождается потерей массы вещества, то есть, вероятнее всего происходит удалением малых сольватных, внеполосных молекул (воды, молекул растворителя), остающихся всегда в каликс[4]феноле после его очистки и перекристаллизации. Интересно, что масса образца продолжает убывать и при более высоких температурах (около 200°C). Так как температуры плавления и разложения каликс[4]фенолов очень высоки (существенно выше 200°C), то потери массы можно связать, на наш взгляд, с удалением внутривещных, клатратных молекул. Тот факт, что их удаление происходит при таких высоких температурах, показывает, что они очень сильно связаны с молекулой каликс[4]фенола.

Похожая картина наблюдается и при нагревании незамещенных каликс[4]резорцинов.

На ДСК кривой нагревания (рис. 4, кривая 1) образца незамещенного каликс[4]резорцина с $R_1 = C_5H_{11}$ регистрируется два пика: при 92,6°C и при 298,4°C. Пик при 298,4°C соответствует плавлению вещества с последующим разложением. Пик при 92,6°C, как показывает масс-анализатор, связан с удалением сольватных молекул воды. Анализ ТГ кривой (рис. 4, кривая 2) показывает, что при этой температуре происходит потеря 1,64 % от общей массы образца.

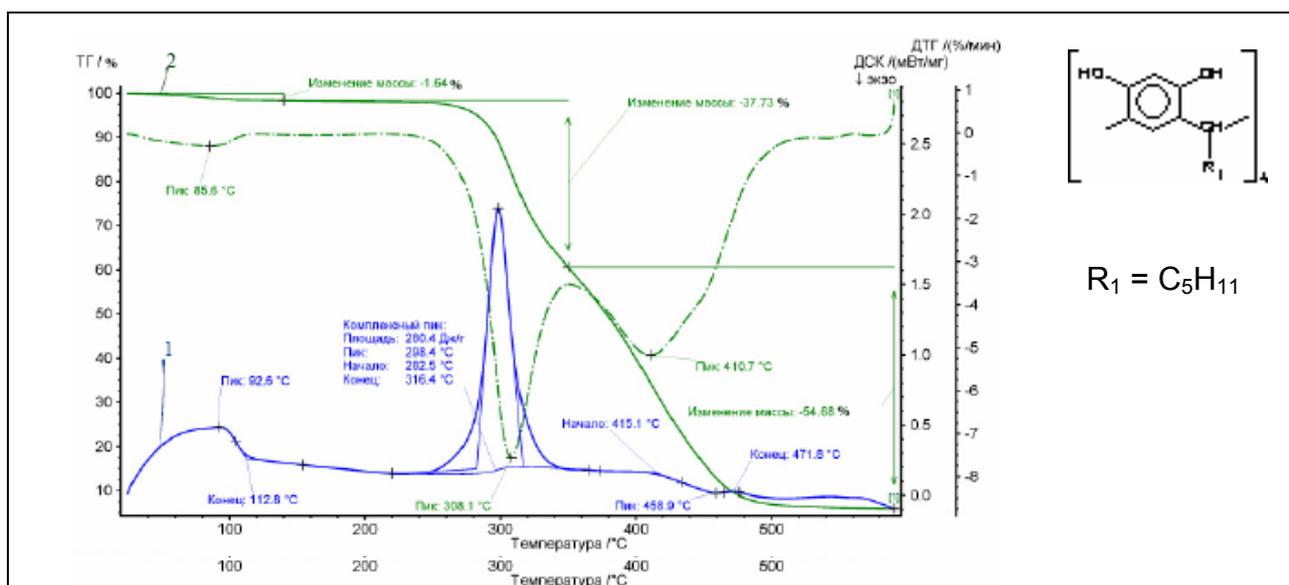
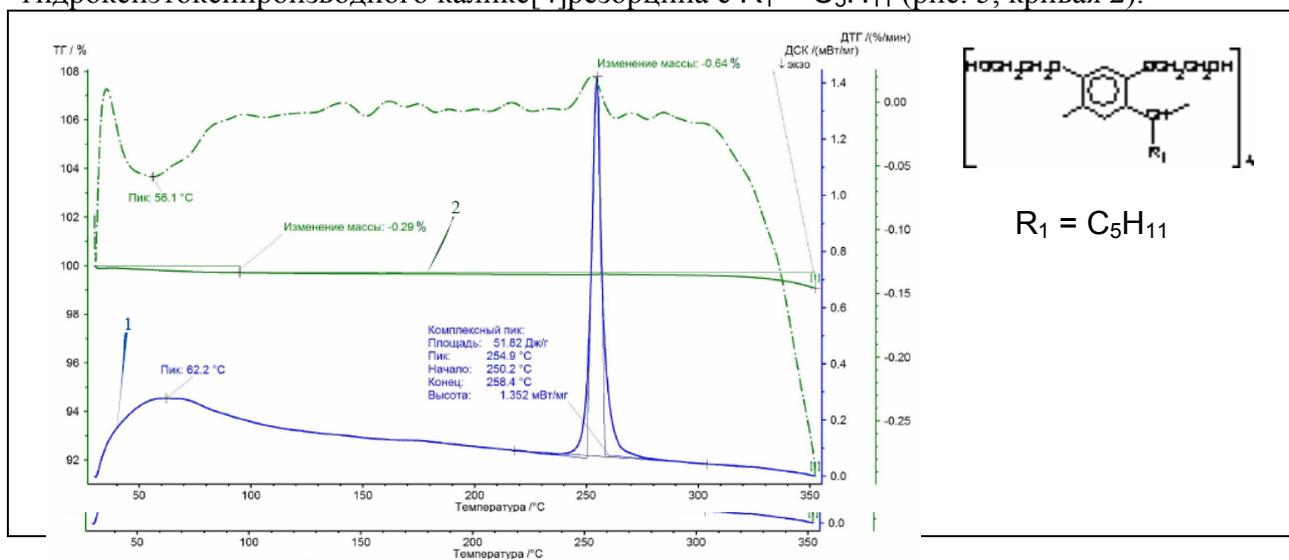


Рис. 4 - ТГ/ДСК кривые нагревания образца незамещенного каликс[4]резорцина с $R_1 = C_5H_{11}$

Для других незамещенных каликс[4]резорцинов с $R_1 = C_7H_{15}$ и $R_1 = C_9H_{19}$ ТГ/ДСК кривые схожи с таковыми для каликс[4]резорцина с $R_1 = C_5H_{11}$. То есть, производные каликс[4]фенолов и незамещенные каликс[4]резорцины ведут себя как типичные «молекулы – полости», теряя при нагревании захваченные при кристаллизации небольшие сольватные и клатратные молекулы. Плавление и разложение производных каликс[4]фенолов происходит не в точке, а в некотором интервале температур (на ДСК кривых этим процессам соответствуют широкие пики). Нагревание незамещенных каликс[4]резорцинов сопровождается плавлением (этому процессу соответствует узкий интенсивный пик на ДСК кривой).

Анализ ДСК кривых трёх 2-гидроксиэтоксипроизводных каликс[4]резорцинов показал, что все образцы плавятся фактически в точке, а не в широком интервале температур, как в случае производных каликс[4]фенолов. Так эндотермический пик при 254.9°C на ДСК кривой для 2-гидроксиэтоксипроизводного каликс[4]резорцина с $R_1 = C_5H_{11}$ соответствует плавлению (рис. 5, кривая 1). Анализ ТГ кривой показал, что в отличие от производных каликс[4]фенолов и незамещенных каликс[4]резорцинолов, здесь с нагреванием практически не происходит потери массы образцов, как показано на примере 2-гидроксиэтоксипроизводного каликс[4]резорцина с $R_1 = C_5H_{11}$ (рис. 5, кривая 2).



Для двух других 2-гидроксиэтоксипроизводных каликс[4]резорцинов картины аналогичные.

Нами обнаружена интересная зависимость температуры плавления 2-гидроксиэтоксипроизводных от длины алифатического радикала R_1 (рис. 6).

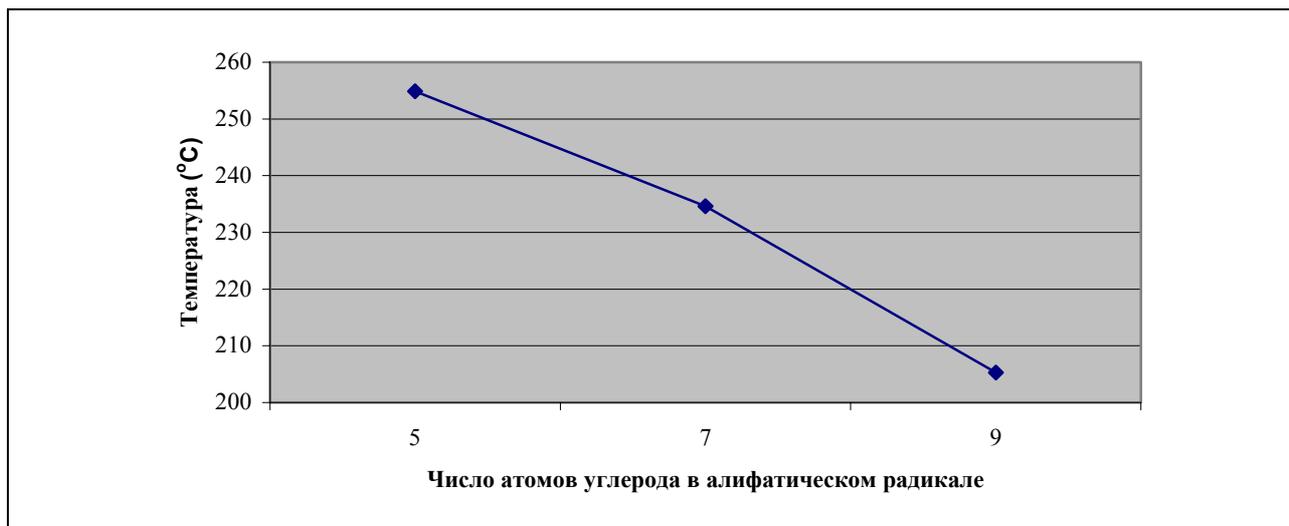


Рис. 6 - Зависимость температуры плавления 2-гидроксиэтоксипроизводных каликс[4]резорцинов от длины алифатического радикала

ИК-спектры кристаллических 2-гидроксиэтоксипроизводных каликс[4]резорцина с разными алифатическими радикалами R_1 , которые различаются только длиной алифатической цепи, похожи и имеют общие группы полос, отличающиеся только по интенсивности полос поглощения метиленовых цепочек.

В области поглощения гидроксильных групп мы наблюдаем широкую полосу с частотой полосы поглощения ν_{OH} : 3345 см^{-1} для производного каликс[4]резорцина с алифатическим радикалом C_5H_{11} (3353 см^{-1} – для каликс[4]резорцина с алифатическим радикалом C_7H_{15} и 3346 см^{-1} – для каликс[4]резорцина с алифатическим радикалом C_9H_{19}). Хорошо известно [22], что такая частота ν_{OH} характерна для обычных спиртов.

Таким образом, изучив ТГ/ДСК кривые производных каликс[4]фенолов, незамещенных каликс[4]резорцинов и 2-гидроксиэтоксипроизводных каликс[4]резорцинов, можно заключить, что

1) производные каликс[4]фенолов и незамещенные каликс[4]резорцины ведут себя как типичные “молекулы-полости”, в то время как 2-гидроксиэтоксипроизводные каликс[4]резорцинов представляют собой обычные органические молекулы;

2) наличие конформационно-подвижного спейсера в молекуле 2-гидроксиэтоксипроизводного каликс[4]резорцина, по-видимому, приводит к серьезной конформационной перестройке молекул, при этом они теряют форму полости и кристаллизуются без образования сольватов и/или клатратов;

3) имеет место влияние длины алифатического радикала R_1 на температуру плавления 2-гидроксиэтоксипроизводных каликс[4]резорцинов.

Экспериментальная часть

para-(3-Карбоксиметил-1-адмантил)каликс[4]фенол [23], *para*-(3-карбокси-1-адмантил)каликс[4]фенол [23] были впервые синтезированы в Московском государственном университете профессором Ковалевым В.В. и его коллегами Шоковой Э.А. и Вацуро И.М. На последней стадии очистки все соединения были перекристаллизованы из смеси хлороформа с метанолом и высушены в вакууме при 140°C (кипящий ксилол). *para-трет*-Бутилкаликс[4]фенол был получен по известной методике [24] Антипиным И.С., Соловьевой С.Е. и сотрудниками лаборатории химии каликсаренов (ХК) ИОФХ имени А.Е. Арбузова.

2-Гидроксиэтоксипроизводные каликс[4]резорцинов [25] были впервые получены Буриловым А.Р. и сотрудниками лаборатории элементарного органического синтеза (ЭОС). Каликс[4]резорцины также были получены в лаборатории ЭОС по известной методике [26].

В данной работе для изучения структуры и системы водородного связывания каликс[4]фенолов и каликс[4]резорцинов использовались методы инфракрасной спектроскопии, поляризационная микроскопия и синхронного термического анализа (ТГ/ДСК анализа). ИК спектры соединений регистрировали на Фурье-спектрометре Vector 22, (Bruker, Германия) в среднем ИК-диапазоне ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$), оптическое разрешение 4 см^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с бромистым калием.

Использовался поляризационный микроскоп МИН-8 (ЛОМО, СССР) с 64х –кратным увеличением, образцы помещались между двумя покровными стеклами, на нагревательный столик Voëtius M 665/2996 (Германия).

ДСК и ТГ измерения были проведены на приборе NETZSCH STA 449C Jupiter (Германия) в атмосфере аргона в диапазоне температур от $+30^\circ\text{C}$ до $+600^\circ\text{C}$ Скорость нагрева составляла 10 град/мин . Образцы ЖК помещали в негерметизированные (для свободного отвода выделяющихся продуктов и уменьшения влияния избыточного давления) алюминиевые тигли. Масса образцов определялась с использованием внутренних весов прибора, чувствительность $0,1\text{ мкг}$. Определение низкомолекулярных веществ, захваченных каликс[4]фенолом или каликс[4]резорцином проводи-

лось с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 Aeolos[®], сопряженного с термическим анализатором NETZSCH STA 449C Jupiter.

Литература

1. *Gutsche, C.D.* Calixarenes: Monographs in Supramolecular Chemistry / C.D Gutsche. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1989. – 223 p.
2. *Böhmer, V.* Calixarenes, Macrocycles with (Almost) Unlimited Possibilities / V. Böhmer// - Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1995. – Vol. 34. - P. 713-745.
3. *Mogck, O.* NMR Studies of the Reversible Dimerization and Guest Exchange Processes of Tetra Urea Calix[4]arenes Using a Derivative with Lower Symmetry / O. Mogck [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – Vol. 119. – P. 5706-5712.
4. *Chapman, R.G.* Elucidation of “Twistomers” in Container Compounds / R.G Chapman, J.C. Sherman // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – V. 121. - P. 1962-1963.
5. *Adams, H.* Selective Adsorption in Gold-Thiol Monolayers of Calix-4-resorcinarenes / H. Adams, F. Davis, C.J.M Stirling // J.Chem.Soc., Chem.Comm. – 1994. – V. 21. – P. 2527-2529.
6. *Cram, D.J.* Host-Guest Complexation. 46. Cavitands as Open Molecular Vessels Form Solvates / D.J. Cram, S. Karbach, H.-E. Kim, C.B. Knobler, E.F.Maverich, J.L Ericson, R.S. Helgeson // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – Vol. 110. - P. 2229-2237.
7. *Leigh, A.* Unusual Host – Guest π - Arene...H Bonding in a “Hooded” Cavitand: the First Solid-State Structure of a calix[4]resorcinarene with Underivatized Hydroxy Groups / A. Leigh [et. al.] // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1994. - P. 389-390.
8. *Rudkevich, D.M.* Intramolecular Hydrogen Bonding Controls the Exchange Rates of Guests in a Cavitand / D.M Rudkevich., G. Hilmersson, J. Rebek // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – V. 119. – P. 9911-9912.
9. *Антипин, И.С.* Экстракция технеция (VII) тетракетонами и тетраэфирами каликс[4]аренов из кислых и щелочных сред / И.С.Антипин, С.Е. Соловьева, И.И Стойков // Известия Академии наук, Серия Химическая. – 2004. – №1. – С. 1-6.
10. *Atwood, J.L.* A crystalline organic substrate absorbs methane under STP conditions / J.L. Atwood [et. al.] // Chem. Commun. – 2005. – P. 51 – 53.
11. *Molenveld, P.* Dinuclear metallo-phosphodiesterase models: application of calix[4]arenes as molecular scaffolds / P. Molenveld, J.F.J. Engbersen, D.N Reinhoudt // Chem. Soc. Rev. – 2000. – 29. – P. 75-86.
12. *Kalchenko, V.I* Calixarene-based QCM sensors array and its response to volatile organic vapours / V.I Kalchenko [et. al.]// Materials Science. – 2002. – Vol. 20. – № 3. – P.73-88.
13. *O'Sullivan, C.K.* Commercial quartz crystal microbalances – theory and applications / C.K. O'Sullivan , G.G. Guilbault // Biosensors & Bioelectronics. – 1999. – Vol.14. – P.663-670.
14. *Atwood, J.L.* A new type of material for recovery of hydrogen from gas mixtures / J.L. Atwood, L.J. Barbour, A. Jerga // Angew. Chem.. Int. Ed. – 2004. – Vol. 43. – P. 2948 – 2950.
15. *Dalgano, S.J.* Engineering void space in organic van der Waals crystals: calixarenes lead the way / S.J. Dalgano [et. al.] // Chem. Soc. Rev. – 2007. – Vol. 36. – P. 236 – 245.
16. *Thallapally, P.K.* Sorption of nitrogen oxides in a nonporous crystal / P.K. Thallapally, B.P. McGrail, J.L. Atwood // Chem. Commun. – 2007. – P. 1521 – 1523.
17. *Gorbachuk, V.V.* Molecular recognition of organic guest vapor by solid adamantylcalix[4]arene / V.V. Gorbachuk [et. al.] // Rus. Chem. Bull., International Ed. – 2004. – Vol.53. – P. 60 – 65.
18. *Gorbachuk, V.V.* Influence of the molecular size on the thermodynamic parameters of host – guest complexes between solid tert-butylcalix[4]arene and vapours of organic compounds / V.V. Gorbachuk [et. al.] // Mendeleev Commun. Electronic Vers., Issue 1. – 1999. – P.1 – 44.
19. *Gorbachuk, V.V.* Estimation of the free energy of the supramolecular effect on host – guest complex between solid tert-butylcalix[4]arene and vapors of organic compounds / V.V. Gorbachuk [et. al.] // J. Inclusion Phenomena Macrocyclic Chem. – 1999. – Vol. 35. – P. 389 – 396.
20. *Зиганшин, М.А.* Влияние размера макроцикла каликсарена на термодинамические параметры образования соединений включения в системах паробразный “гость” – твердый “хозяин” / М.А. Зиганшин [и др.] // Изв. АН, Сер. «Химия». – 2004. – № 7. – С. 1478 – 1485.

21. *Enright, G.D.* Thermally programmable gas storage and release in single crystals of an organic van der Waals host / G.D. Enright [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – P. 9896 – 9897.
22. *Беллами, Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: ИЛ., 1963. – 590 с.
23. *Shokova, E. A.* *p*-(3-Carboxy- and 3-carboxymethyl-1-adamantyl)calix[4]arenes: synthesis and arming with amino acid units / E. A. Shokova [et. al.] // *Tetrahedron Letters.* – 2004. – Vol.45. – P. 6465–6469.
24. *Gutsche, C.D.* Calixarenes. 18. Synthesis Procedures for *p*-tert-Butylcalix[4]arene / C.D. Gutsche, M. Iqbal, D. Stewart // *J.Org.Chem.* – 1986. – Vol. 51. - P. 742-745.
25. *Касымова, Э.М.* 1,3-Бис(2-гидроксиэтокси)бензол в синтезе каликс[4]резорцинов / Э.М. Касымова [и др.]// *Ж. Общ. Хим.* – 2007. – Т. 77. – Вып. 8. – С.1395-1396.
26. *Tunstad, L.M.* Host – Guest Complexation. 48. Octol Blocks for Cavitands and Carcerands / L.M. Tunstad [et. al.] // *J. Org. Chem.* – 1989. – Vol. 54. – P. 1305-1312.

© **Е. И. Борисоглебская** – канд. хим. наук, мл. науч. сотр. ин-тута органической и физической химии имени А.Е. Арбузова, Каз.НЦ РАН; **Л. И. Потапова** – ст. препод. каф. физики КГАСУ; **В. В. Горбачук** – д-р хим. наук, проф. химического ин-тута имени А.М. Бутлерова; **А. В. Герасимов** – асп. того же института; **А. Р. Бурилов** – д-р хим. наук, вед. науч. сотр. ин-тута органической и физической химии имени А.Е. Арбузова, Каз.НЦ РАН; **Э. М. Касымова** – канд. хим. наук, мл. науч. сотр. того же института; **А. Р. Каюпов** – асп. того же института; **В. В. Ковалев** – д-р хим. наук, гл. науч. сотр. МГУ; **Л. И. Маклаков** – д-р хим. наук, зав. каф. физики КГАСУ; **В. И. Коваленко** – д-р хим. наук, проф. зав. лаб. ин-тута органической и физической химии имени А.Е. Арбузова, Каз.НЦ РАН.