

УДК 541.12.038.2:536.75:536.728

**ТРЕТ-БУТИЛКАЛИКС[N]АРЕНЫ И КОМПЛЕКСЫ  
НА ИХ ОСНОВЕ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ.  
ДАННЫЕ ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS СПЕКТРОСКОПИИ**

*В.В. Клочков, Б.К. Валеев, А.Р. Юльметов,  
А.В. Якимов, В.В. Горбачук*

**Аннотация**

Методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS спектроскопии исследованы процессы включения в твердом состоянии *n*-трет-бутилкаликс[4]- и *n*-трет-бутилкаликс[8]аренами органических молекул. Показано, что *n*-трет-бутилкаликс[4]арен образует стабильный комплекс с молекулой толуола, тогда как *n*-трет-бутилкаликс[8]арен не является молекулой «хозяина» для малых органических молекул, таких как толуол и циклогексан. Структурная информация, полученная методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии в условиях кросс-поляризации и вращения образца под магическим углом, находится в хорошем соответствии с расчетными данными.

**Введение**

Молекулярное распознавание паров органических соединений твердыми калликсаренами в значительной степени определяется способностью «гостя» размещаться внутри молекулярной полости «хозяина» [1–3]. Основным вопросом, который осложняет предсказание параметров клатратов с участием этих «хозяев», включая стехиометрию и относительную стабильность, является вопрос о том, как гость расположен в клатрате. Прямым методом решения этой проблемы является применение рентгеноструктурного анализа, недостатком которого является необходимость приготовления монокристаллов соответствующих клатратов. Другой метод – насыщение парообразным «гостем» порошка «хозяина», у которого удалены эффекты памяти о предыдущем «госте» путем длительной термической обработки [4]. Этот способ позволяет получить порошок клатрата, для которого удобным методом структурных исследований является ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS (кросс-поляризация и вращение под магическим углом) спектроскопия. Нам известны лишь несколько публикаций, посвященных исследованиям комплексов *n*-трет-бутилкаликс[4]аренов в твердой фазе методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS спектроскопии, причем интерпретация данных проведена лишь на качественном уровне [5–8].

**Экспериментальная часть**

Регистрация ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц) и  $^{13}\text{C}$  (75.43 МГц) спектров *n*-трет-бутилкаликс[4]арена и *n*-трет-бутилкаликс[8]арена в растворе хлороформа ( $\text{CDCl}_3$ ) проводилась на ЯМР-спектрометре “Unity-300” фирмы “Varian” ЯМР-спектро-

метр работает в режиме внутренней стабилизации по линии резонанса  $^2\text{H}$ . При записи спектров ЯМР  $^1\text{H}$  использовались  $90^\circ$  импульсы и задержки между импульсами равнялись 2 с; ширина спектра была 15 м.д.; число накоплений от 10. При записи спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  применялись  $45^\circ$  импульсы и использовалась широкополосная развязка от протонов; задержки между импульсами равнялись 2 с; ширина спектра была равной 200 м.д., число накоплений от 400 до 800, применялась цифровая экспоненциальная фильтрация с константой, равной 2–4 Гц. Образцы представляли собой растворы соединений при концентрации веществ от 0.5% (весовых). Отнесение сигналов проводили с привлечением литературных данных [9].

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР (75.43 МГц) каликсаренов и комплексов на их основе в твердом состоянии сняты при комнатной температуре на ЯМР-спектрометре “Unity-300” фирмы “Varian” с использованием датчика фирмы “Doty Scientific”. Регистрация спектров проводилась при скоростях вращения 4.5 кГц. Число накоплений 64. В качестве внешнего стандарта использовался ЯМР-сигнал адамантана.

Константы ядерного магнитного экранирования рассчитывались методом градиентно-инвариантных атомных орбиталей с использованием волновых функций, рассчитанных в рамках метода функционала плотности (DFT) на уровне UB3LYP/6-31G(d,p) [10].

### Обсуждение результатов

С целью изучения механизмов комплексообразования молекул каликсаренов нами были изучены несколько соединений, представляющих интерес в качестве возможных молекул-«хозяев». В качестве одного из таких соединений был выбран *n*-трет-бутилкаликс[4]арен. Были записаны спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS для порошка чистого соединения, а также для порошка, насыщенного парами толуола, которые приведены на рис. 1. Там же приведено полное отнесение сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS. Из рассмотрения различающихся по числу линий спектров ЯМР можно сделать вывод, что образцы отличаются типом упаковки молекул в кристаллах. Спектр порошка, насыщенного парами толуола, имеет более простую структуру сигналов углеродов как для бензольных колец каликсарена (область сигналов 125.0–150.0 м.д.), так и для атомов углерода, входящих в трет-бутильную группу (область сигналов 28.0–38.0 м.д.). Все это свидетельствует о симметричной упаковке молекул в поликристалле и дает основания предполагать образование комплекса «гость-хозяин» для данного соединения, с молекулой толуола в качестве «гостя» [5, 6].

Другим важным аргументом в пользу образования комплекса являются химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$  молекулы толуола. Так сигнал от ядер  $^{13}\text{C}$  бензольного кольца смещен от своего обычного положения в область сильных полей (сдвиг для чистого толуола – 138.8 м.д., в полученном спектре – 137.7 м.д.). Сигнал от углерода  $\text{CH}_3$  группы также смещен, причем величина такого изменения больше (21.4 и 15.2 м.д. для чистого толуола и полученного комплекса соответственно). Такое поведение сигналов позволяет сделать вывод об образовании комплекса «гость-хозяин», причем группа  $\text{CH}_3$  молекулы толуола находится полости молекулы каликсарена (рис. 2).

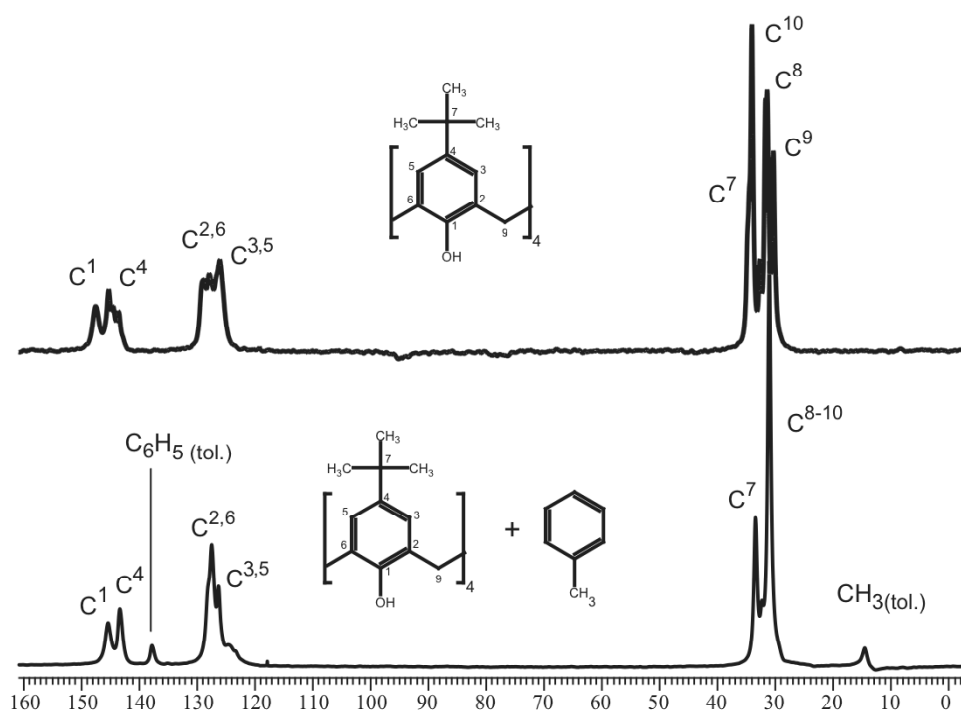


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS *n*-*tert*-бутилкаликс[4]арена и комплекса *n*-*tert*-бутилкаликс[4]арена с молекулой толуола соответственно

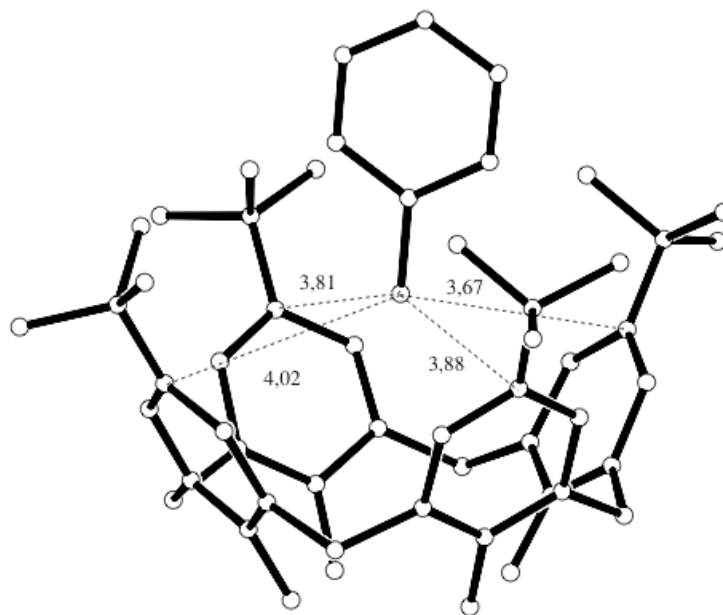


Рис. 2. Пространственная структура *n*-*tert*-бутилкаликс[4]арена с молекулой «гостя» – толуолом. Атомы водорода условно не показаны

Табл. 1

Экспериментально полученные константы ядерного магнитного экранирования  $^{13}\text{C}$  для молекулы толуола в растворе и поликристаллическом комплексе с молекулой каликсарена, а также рассчитанные значения для изолированной молекулы и комплекса (м.д.)

	группа $\text{CH}_3$	группа $\text{C}_6\text{H}_5$
ЯМР раствора	21.4	137.7
ЯМР КП/ВМУ комплекса	15.2	138.8
Изолированная молекула (расчет)	25.7	115.8
Поликристаллический комплекс (расчет)	18.6	124.4

Расчёты констант ядерного магнитного экранирования для изолированной молекулы толуола и полученных структур комплекса «гость-хозяин» также позволяют сделать вывод, что наблюдаемое экспериментально смещение сигналов ЯМР молекулы толуола можно объяснить влиянием фенильных колец молекулы каликсарена на ядра  $^{13}\text{C}$  толуола-«гостя», помещённого в полость каликсарена-«хозяина» (табл. 1). Проведённые расчёты структур (рис. 2) таких комплексов показывают, что атомы молекулы толуола находятся от атомов молекулы каликсарена на расстояниях, характерных для вандерваальсовых комплексов.

В качестве другого объекта, представляющего интерес для изучения факторов, влияющих на способность макромолекул образовывать комплексы по типу «гость-хозяин», был изучен *n*-трет-бутилкаликс[8]арен. Для данного соединения также были получены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS на ядрах углерода для нескольких поликристаллических образцов: чистого соединения, а также порошков, насыщенных парами толуола и циклогексана.

Анализ полученных спектров позволяет сделать вывод, что, в отличие от *n*-трет-бутилкаликс[4]арена, для *n*-трет-бутилкаликс[8]арена не происходит значительного изменения спектральной картины при насыщении порошкообразного образца парами вещества-«гостя». Это можно объяснить тем, что кристаллическая структура изученного каликсарена при такой обработке не изменяется. С другой стороны, равенство значений химических сдвигов ядер молекул толуола или циклогексана в полученных образцах величинам химических сдвигов для этих чистых веществ также не позволяет сделать вывод о наличии какого-либо экранирующего эффекта от колец молекулы каликсарена на внедренные молекулы. Таким образом, в отличие от первого исследованного соединения, для молекулы *n*-трет-бутилкаликс[8]арена комплексы по принципу «гость-хозяин» не образуются.

Возможной причиной, не позволившей получить комплексы, для которых молекула-«гость» находилась бы внутри полости каликсарена-«хозяина», является отклонение структуры молекулы каликсарена от конформации «конус». Действительно, детальное рассмотрение сигналов в области 120–160 м.д. (область фенильных колец) показывает сложную структуру, вызванную наличием нескольких магнитно-неэквивалентных положений ядер углерода для каждой позиции каждого из 8 фрагментов, образующих каликсарен, что является свидетельством низкой симметрии конформации молекулы, а следовательно, иной

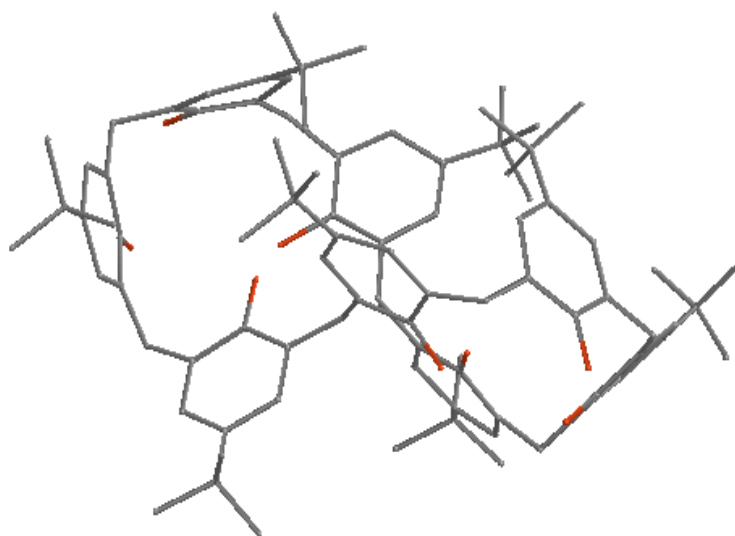


Рис. 3. Пространственная структура *p*-*tert*-бутилкаликс[8]арена по данным расчетов по программе МОРАС (PM3)

конформации, нежели «конус». В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  *p*-*tert*-бутилкаликс[8]арена в растворе хлороформа также наблюдаются линии, связанные с наличием двух магнитно-неэквивалентных положений, одинаковых с точки зрения химической структуры атомов, что позволяет сделать окончательный вывод о том, что *p*-*tert*-бутилкаликс[8]арен в растворе реализуется в конформации с низкой симметрией.

Таким образом, на основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что комплексообразование для молекулы *p*-*tert*-бутилкаликс[8]арена не происходит потому, что пространственная структура самого каликсарена не образует необходимой для этого молекулярной полости. Вывод полностью подтверждается расчетами пространственной структуры *p*-*tert*-бутилкаликс[8]арена по программе МОРАС (PM3), которая представлена на рис. 3.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-03-32101a) и совместной программы CRDF и Министерства образования РФ (007-03).

### Summary

*V.V. Klochkov, B.K. Valeev, A.R. Yulmetov, A.V. Jakimov, V.V. Gorbachuk. Tert-butylcalix[N]arene and complexes on their base in the solid state. NMR  $^{13}\text{C}$  CP/MAS spectroscopy data.*

The solid state inclusion of organic solvent molecules (toluene,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) in *p*-*tert*-butylcalix[4]arene and *p*-*tert*-butylcalix[8]arene has been studied by  $^{13}\text{C}$  CP/MAS spectroscopy. In the solid state *p*-*tert*-butylcalix[4]arene forms stable complex with toluene, while *p*-*tert*-butylcalix[8]arene is not as suitable as host molecule for small organic solvent molecules (toluene,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ). Structural information obtained by cross-polarization magic angle spinning  $^{13}\text{C}$  spectroscopy is in good agreement with data from calculation analysis.

## Литература

1. *Gutsche C.D.* Calixarenes / Ed. J.F. Stoddart. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1989. – 225 p.
2. *Vicens J., Bomer V.* Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1990. – 261 p.
3. *Gutsche C.D., Dhawan B., Levine J.A.* Calixarenes. 6. Synthesis of a functionable calyx[4]arene in a conformationally rigid cone conformation // *Tetrahedron*. – 1982. – V. 39, No 3. – P. 409–426.
4. *Gorbachuk V.V., Tsifarkin A.G., Antipin I.S., Solomonov B.N., Kononov A.I., Lhotak P., Stibor I.* Nonlinear structure-affinity relationships for vapor guest inclusion by solid calixarenes // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – V. 106, No 23. – P. 5845–5851.
5. *Валеев Б.К., Юльметов А.П., Якимов А.В., Горбачук В.В., Клочков В.В.* Третбутилкаликс[*N*]арены и комплексы на их основе в твердой фазе по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  // XIII Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем»: сб. ст. – Й-Ола, Казань, Уфа, М., 2006. – Ч. 1. – С. 159–162.
6. *Schantz J., Schildbach F., Lentz A., Rastatter S.* Thermal gravimetry, mass spectrometry and solid state  $^{13}\text{C}$  NMR spectrometry – simple and efficient methods to characterize the inclusion behavior of *p*-tert-butylcalix[*n*]arenes // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. – 1998. – V. 2 – P. 75–77.
7. *Brouwer E.B., Gougeon R.D.M., Hirschinger J., Udachin K.A., Harris R.K., Ripmeester J.A.* Intermolecular distance measurements in supramolecular solids:  $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$  REDOR NMR spectroscopy of *p*-tert-butylcalix[4]arene – fluorobenzene // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1, No 17. – P. 4043–4050.
8. *Brouwer E.B., Udachin K.U., Enright G.D., Ripmeester J.A., Ooms K.O., Halchuk P.A.* Self-inclusion and paraffin intercalation *p*-tert-butylcalix[4]arene host: neutral organic clay mimic // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 565–566.
9. *Breitmaier E., Woelter W.*  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. Methods and application in organic chemistry. – Weinheim, N. Y.: Verlag Chemie, 1978. – 322 p.
10. *Юльметов А.П.* Структура и магнитнорезонансные параметры молекулярных систем на основе методов молекулярной механики, квантовой химии и спектроскопии ЯМР: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Казань: Казан. гос. ун-т, 2006. – 156 с.

Поступила в редакцию  
25.06.07

---

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

E-mail: [Vladimir.Klochkov@ksu.ru](mailto:Vladimir.Klochkov@ksu.ru)

**Валеев Булат Камилевич** – магистрант физического факультета Казанского государственного университета.

**Юльметов Айдар Рафаилевич** – кандидат физико-математических наук, инженер кафедры общей физики Казанского государственного университета.

**Якимов Алексей** – аспирант кафедры физической химии Казанского государственного университета.

**Горбачук Валерий Виленович** – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Казанского государственного университета.