

УДК 54-145.4

О.В. Суров, Ю.Б. Иванова, Н.Ж. Мамардашвили

Олег Валентинович Суров (✉), Юлия Борисовна Иванова, Нугзар Жораевич Мамардашвили
Лаборатория 2-1 «Координационная химии макроциклических соединений», Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН, 153045, Иваново, ул. Академическая, д. 1, Российская Федерация
E-mail: ovs@isc-ras.ru (✉), ybi@isc-ras.ru, nzm@isc-ras.ru

**ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 4-ТРЕТ-БУТИЛКАЛИКС[4]АРЕНА
С НЕКОТОРЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ**

В работе изучена термодинамика комплексообразования 4-трет-бутилкаликс[4]-арена с метанолом, этанолом, изопропанолом, трет-бутанолом, n-гексаном, дихлорметаном, хлороформом, четыреххлористым углеродом, диметилсульфоксидом и диметилформамидом. По температурной зависимости констант комплексообразования рассчитаны энтальпии и энтропии комплексообразования.

Ключевые слова: каликс[4]арены, супрамолекулярные взаимодействия, термодинамика комплексообразования

O.V. Surov, Yu.B. Ivanova, N.Zh. Mamardashvili

Oleg V. Surov (✉), Yuliya B. Ivanova, Nugzar Zh. Mamardashvili
Department of Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the
Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Akademicheskaya Str., 1, Russia
E-mail: ovs@isc-ras.ru (✉), ybi@isc-ras.ru, nzm@isc-ras.ru

**THERMODYNAMICS OF 4-TERT-BUTYLCALIX[4]ARENE COMPLEXATION
WITH SOME SOLVENTS**

In given paper the thermodynamics of 4-tert-butylcalix[4]arene complexation with methanol, ethanol, isopropanol, tert-butanol, n-hexane, dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, dimethyl sulfoxide and dimethylformamide was studied. Enthalpies and entropies of complexation were calculated based on the temperature dependence of the complexation constants.

Key words: calix[4]arenes; supramolecular interactions; complexation thermodynamics

ВВЕДЕНИЕ

Соединения с молекулярными полостями часто являются потенциальными рецепторами и могут служить для моделирования более сложных биологических систем [1, 2]. Используя молекулярную полость как реакционный центр связывания, рецептор («хозяин») осуществляет распознавание субстрата («гостя») на основании структурной комплементарности. Сила связывания контролируется природой межмолекулярных взаимодействий, предорганизацией «хозяина», сольвата-

ционными эффектами и т.д. Кинетика процессов образования и разрушения таких комплексов определяет область применения подобных систем. Свободный обмен «гостями» в процессе распознавания «хозяином» обеспечивают рецепторы, пригодные для использования в сенсорных устройствах и при молекулярном разделении [3-5].

Среди большого числа макроциклических объектов супрамолекулярной химии каликсарены занимают особое место благодаря их способности к селективному комплексообразованию, переносу

заряда и каталитическим свойствам. Легкость их функционализации позволяет эффективно использовать эти макроциклы в качестве молекулярной платформы для создания предорганизованных трехмерных рецепторных структур и супрамолекулярных ансамблей. Интерес к широкому спектру производных, получаемых химической модификацией периферии, дополняется интересными конформационными и кислотно-основными свойствами каликсаренов [6]. В растворе может существовать динамическое равновесие между стереоизомерами в различной конформации, вызванное возможностью вращения ароматических колец макроцикла [7, 8]. Кроме того, растворитель, особенно полярный, играет значительную роль при разрушении сетки внутримолекулярных О-Н связей, сдвигая динамическое равновесие между конформерами [9].

Хорошо известно, что каликс[4]арены, особенно в конформации *Cone*, образуют комплексы с молекулами нейтральных «гостей» подходящего размера как в твердом состоянии, так и в растворе, хотя в неполярной среде взаимодействия с нейтральными органическими «гостями» очень слабы [5]. Комплексообразующие свойства каликсаренов в значительной степени зависят от выбранного растворителя. Эта зависимость определяется конкуренцией с молекулами растворителя за места связывания и сольватационными процессами, протекающими при комплексообразовании в растворах, а также конформационными равновесиями каликсаренов в различных растворителях. Видимо, по этой причине попытки подобрать молекулы-«гости», которые образовывали бы комплексы с простейшими каликс[4]аренами в растворах хлороформа, оказались безуспешными (за исключением комплексов с аминами). Очевидно, проблема возникает потому, что предполагаемый «гость» не в состоянии образовать комплекс, достаточно устойчивый для вытеснения хлороформа в степени, существенной для обнаружения спектральными методами [10].

Каликс[*n*]арены, а также их линейные олигомерные аналоги, в большинстве растворителей характеризуются двумя максимумами поглощения в ультрафиолетовой области на длинах волн около 279 и 289 нм. Ранее нами была проведена оптимизация структуры и расчет электронных спектров поглощения основных конформеров 25,26,27,28-тетрагидроксикаликс[4]арена и 25,27-диметокси-26,28-дигидроксикаликс[4]арена методом теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP в базисах *cc-pVTZ* и *cc-pVDZ* в пакете программ Gaussian 09 [11]. Проведен также анализ экспериментальных элек-

тронных спектров поглощения растворов 25,26,27,28-тетрагидроксикаликс[4]арена, 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена и 25,27-диметокси-26,28-дигидроксикаликс[4]арена в различных растворителях. Показано, что отношение коэффициентов экстинкции на характеристических длинах волн около 289 и 279 может быть использовано для оценки меры взаимодействия каликс[4]арена и растворителя. На основании полученных данных был сделан ряд выводов, а именно: в изученных растворителях конформационные равновесия в спектрах 25,26,27,28-тетрагидроксикаликс[4]арена, 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена и 25,27-диметокси-26,28-дигидроксикаликс[4]арена не проявляются; в растворе каликс[4]арен находится в частично депротонированной форме; степень делокализации протонов циклической водородной связи зависит от природы растворителя и влияет на конформационную подвижность каликс[4]арена; в основных растворителях возможно образование внутримолекулярного комплекса с участием депротонированного каликс[4]арена.

Цель данного исследования – изучить термодинамику комплексообразования 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена со следующими растворителями: метанолом, этанолом, изопропанолом, трет-бутанолом, *n*-гексаном, дихлорметаном, хлороформом, четыреххлористым углеродом, диметилсульфоксидом и диметилформамидом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 4-*tert*-бутилкаликс[4]арен фирмы Fluka (4-*tert*-Butylcalix[4]arene, *rigum*, $\geq 97.0\%$, $C_{44}H_{56}O_4$, MW:648.91) (рис. 1). Каликсарен подвергался дополнительной очистке методом фракционной сублимации в высоком вакууме [12-14].

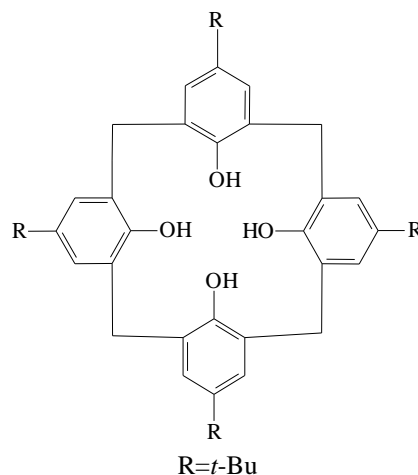


Рис. 1. Структурная формула 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена
Fig. 1. Structural formula of 4-*tert*-butylcalix[4]arene

Растворители были получены по каталогу Sigma-Aldrich (spectroscopic grade) и использовались без дополнительной очистки. Спектрофотометрические измерения в интервале температур от 10 до 55 °С были проведены на спектрофотометре Cary-100 с использованием термостатируемой кюветы. Термодинамические характеристики комплексообразования 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена с растворителями рассчитывали по известным уравнениям:

$$\Delta G_{\text{complex}} = -RT \ln k$$

$$\Delta H_{\text{complex}} = -R \cdot d(\ln k) / d(1/T)$$

$$\Delta S_{\text{complex}} = -d(\Delta G_{\text{complex}}) / dT,$$

где $\Delta G_{\text{complex}}$, $\Delta H_{\text{complex}}$, $\Delta S_{\text{complex}}$ – соответственно энергия Гиббса, энтальпия и энтропия комплексообразования, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, k – константа равновесия, равная отношению коэффициентов экстинкции на характеристических длинах волн.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость $\ln k$ от обратной температуры для всех изученных растворителей хорошо описывается линейным уравнением $\ln k = A + B/T$. На рис. 2 в качестве примера приведены линейные зависимости $\ln k$ от обратной температуры для изученных спиртов. Параметры линейного уравнения, а также термодинамические характеристики комплексообразования приведены в таблице.

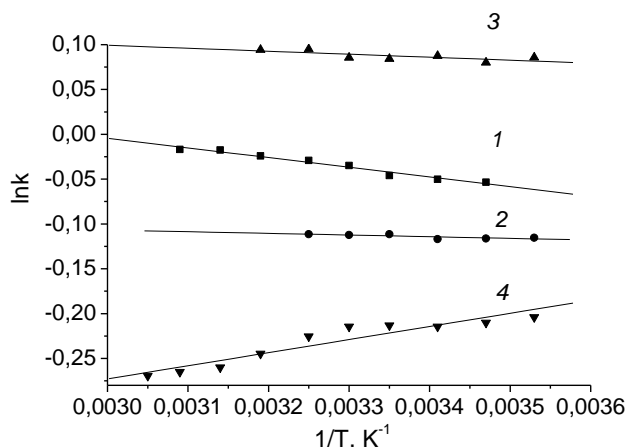


Рис. 2. Температурная зависимость константы комплексообразования 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена с изученными спиртами: 1 – метанол; 2 – этанол; 3 – пропанол; 4 – бутанол
Fig. 2. The temperature dependence of the complexation constants of 4-*tert*-butylcalix[4]arene with the studied alcohols: 1 – methanol; 2 – ethanol; 3 – propanol; 4 – butanol

Анализ таблицы показывает, что значения термодинамических параметров комплексообразования характеризуются небольшими величинами. Энтальпия отрицательна только в случае бутанола; метанол и пропанол отличаются положительными изменениями энтропии.

Из литературы доступны лишь отрывочные сведения об устойчивости комплексов простейших каликс[4]аренов с молекулами нейтральных «гостей» в растворе. Согласно этим данным, эффективность комплексообразования определяется жесткостью предорганизованной структуры «хозяина», водородной связью с π -электронами молекулярной полости каликсарена, а также наличием функциональных групп, определяющим специфические взаимодействия «гостя» и «хозяина» [5].

Таблица

Параметры линейного уравнения $\ln k = A + B/T$, энтальпии и энтропии комплексообразования 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена с изученными растворителями
Table. The least squares constants corresponding to equation $\ln k = A + B/T$ as well as enthalpies and entropies of complexation of 4-*tert*-butylcalix[4]arene with solvents under study

Растворитель	A	B	$\Delta H_{\text{complex}}$, kJ mol ⁻¹	$\Delta S_{\text{complex}}$, J mol ⁻¹ K ⁻¹
Метанол	0,319±0,024	-107,8±7,4	0,90±0,06	2,9±0,2
Этанол	-0,053±0,025	-18,1±7,3	0,15±0,06	-0,4±0,2
Пропанол	0,199±0,044	-33,2±13,1	0,28±0,11	1,7±0,4
Бутанол	-0,710±0,060	145,9±18,4	-1,22±0,15	-6,0±0,5
Гексан	-0,167±0,010	-39,2±2,9	0,33±0,02	-1,40±0,1
CH ₂ Cl ₂	-0,079±0,008	-44,0±2,5	0,37±0,02	-0,6±0,1
CHCl ₃	-0,071±0,005	-40,7±1,6	0,34±0,01	-0,6±0,1
CCl ₄	-0,095±0,004	-34,3±1,2	0,29±0,01	-0,8±0,1
ДМСО	-1,255±0,021	-67,1±6,4	0,56±0,05	-10,4±0,2
ДМФА	-0,958±0,022	-56,9±6,7	0,47±0,06	-8,0±0,2

Изученные растворители можно условно разделить на три группы: ДМФА и ДМСО, которые образуют с каликс[4]аренами устойчивые комплексы с переносом протона; спирты, образующие комплексы за счет ОН- π водородной связи; растворители, в которых комплексообразование происходит за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий, а сила взаимодействия определяется соотношением размера молекулы «гостя» и размера полости «хозяина» (CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄, *n*-гексан) [11].

Взаимодействие 4-*tert*-бутилкаликс[4]арена с ДМФА и ДМСО характеризуется максимальным отрицательным изменением энтропии среди изученных растворителей. Гексан, CH₂Cl₂, CHCl₃ и CCl₄ можно охарактеризовать очень близкими значениями энтальпии и энтропии комплексообразования.

Согласно результатам компьютерного моделирования [15] спирты образуют устойчивые комплексы с 4-*tert*-бутилкаликс[4]ареном при комнатной температуре. Преимущественная ориентация молекулы спирта при этом – метильными группами к нижнему ободу 4-*tert*-бутилкаликс-

[4]арена с наклоном связи С-О к оси симметрии каликсарена. Этот угол наклона таков, что связь О-Н направлена к отрицательно заряженному центру одного из арильных колец, предполагая значительный вклад водородной связи ОН-π в стабилизацию комплекса. Молекула метанола в полости 4-трет-бутилкаликс[4]арена вращается за счет «переключения» связи ОН-π с одного арильного кольца на другие, а также инверсивно меняет свою ориентацию в полости каликсарена с сохранением водородной связи ОН-π (хотя ориентация ОН-группой спирта к верхнему ободу каликсарена энергетически более выгодна). Кроме того, внедрение спирта в полость 4-трет-бутилкаликс[4]арена блокирует синхронную осцилляцию противоположных арильных колец, протекающую в противофазе, повышая симметрию комплекса до C_4 по сравнению с C_2 для свободного лиганда. Молекулы метанола и изопропанола могут свободно вращаться в полости 4-трет-бутилкаликс[4]арена; как результат, уменьшается положительный энтропийный вклад в свободную энергию образования комплекса. В то же время изолированная в полости 4-трет-бутилкаликс[4]арена молекула этанола или бутанола взаимодействует с молекулами из объема растворителя достаточно слабо, чтобы происходил их быстрый обмен, но в достаточной мере, чтобы образовать водородную связь, которая препятствует ориентационной инверсии молекулы в полости и ориентирует ее атомом кислорода в сторону верхнего обода каликсарена.

Обращает на себя внимание тот факт, что для всех изученных растворителей, кроме бутанола, энтальпия комплексообразования положительна, т.е. константа комплексообразования с ростом температуры увеличивается. Согласно представлениям авторов [16], трет-бутильные группы на верхнем ободу 4-трет-бутилкаликс[4]арена действуют как турникет: вращаясь вокруг своей оси, они способствуют внедрению молекулы «гостя» в молекулярную полость каликсарена и препятствуют ее освобождению из полости. Соответственно с увеличением температуры скорость вращения трет-бутильных групп увеличивается, увеличивая доступность молекулярной полости каликсарена для молекул «гостя».

ВЫВОДЫ

Установлено, что для всех изученных растворителей, кроме бутанола, энтальпия комплексообразования положительна, т.е. константа комплексообразования растет с ростом температуры. Отмечены значительные отрицательные измене-

ния энтропии комплексообразования в случае ДМСО и ДМФА. Положительные изменения энтропии в случае метанола и изопропанола объясняются возможностью молекулы растворителя свободно вращаться в полости каликсарена. Дальнейшие исследования в этой области предполагают изучение каликс[*n*]аренов ($n = 5; 6; 8$) с расширенной молекулярной полостью, а также метоксипроизводных каликсаренов, обладающих повышенной конформационной подвижностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons. 2009. 1002 p.
2. Śliwa W., Kozłowski C. Calixarenes and resorcinarenes: synthesis, properties and applications. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. 2009. 316 p.
3. Gutsche C.D. Calixarenes. An Introduction. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 2008. 276 p.
4. Vicens J., Harrowfield J., Baklouti L. Calixarenes in the Nanoworld. Dordrecht: Springer. 2007. 395 p.
5. Asfari Z., Böhmer V., Harrowfield J., Vicens J. Calixarenes 2001. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 2001. 683 p.
6. Grootenhuis P.D.J., Kollman P.A., Groenen L.C., Reinhoudt D.N., van Hummel G.J., Ugozzoli F., Andreetti G.D. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. N 11. P. 4165-4176. DOI: 10.1021/ja00167a010.
7. Gutsche C.D., Bauer L.J. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 21. P. 6052-6059. DOI: 10.1021/ja00307a038.
8. Fischer S., Grootenhuis P.D.J., Groenen L.C., van Hoorn W.P., van Vegel F.C.J.M., Reinhoudt D.N., Karplus M. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. N 5. P. 1611-1620. DOI: 10.1021/ja00110a017.
9. Biali S.E., Böhmer V., Cohen S., Ferguson G., Grüttner C., Grynszpan F., Paulus E.F., Thondorf I., Vogt W. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. N 51. P. 12938-12949. DOI: 10.1021/ja960883n.
10. Bauer L.J., Gutsche C.D. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 21. P. 6063-6069. DOI: 10.1021/ja00307a040.
11. Surov O.V., Krestianinov M.A., Voronova M.I. // Spectrochim. Acta A. 2015. V. 134. P. 121-126. DOI: 10.1016/j.saa.2014.06.048.
12. Сузов О.В. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 4. С. 621-626; Surov O.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. N 4. P. 602-607. DOI: 10.1134/S1070363208040154.
13. Сузов О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 56-58; Surov O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 8. P. 56-58 (in Russian).
14. Воронова М.И., Захаров А.Г., Мамардашвили Н.Ж., Сузов О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 2. С. 30-33; Voronova M.I., Zakharov A.G., Mamardashvili N.Zh., Surov O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 2. P. 30-33 (in Russian).
15. Adams J.E., Cox J.R., Christiano A.J., Deakyne C.A. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 6829-6839. DOI: 10.1021/jp800492y.
16. Dalgarno S.J., Thallapally P.K., Barbour L.J., Atwood J.L. // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 236-245. DOI: 10.1039/b606047c.