ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 6, № 1 (2005) С. 104-109

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 6, № 1 (2005) P. 104-109

УДК 544.723+547.56

ISSN 1729-4428

О.В. Кучма[1], М.М. Ільченко[2], Ю.Л. Зуб[1], О.О. Чуйко[1]

Чинники, що впливають на конформаційну поведінку прищеплених до поверхні кремнезему молекул ряду калікс[4]арен-краун-6

[1]Інститут хімії поверхні НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164 Україна (т.: +38044-422-96-30), lisichbibi@list.ru,
[2]Інститут клітинної біології та генетичної інженерії НАН України,
просп. Заболотного,148, Київ 03143 Україна

З метою встановлення чинників, які впливають на конформаційну рухливість прищепленої до поверхні кремнезему молекули калікс[4]арен-краун-6 і, як наслідок, на її сорбційну здатність щодо ізотопу $^{137}Cs^{+}$, було проведено оптимізацію геометрії деяких похідних калікскраунового ряду, закріплених на поверхні кластеру складу $Si_{42}O_{54}(OH)_{58}$, який являв собою частину розрізу (111) β-кристобаліту квантово-хімічними напівемпіричними методами AM1 та PM3. Аналіз результатів розрахунків дозволив встановити, що такими чинниками є природа і геометрія замісників, якими молекула калікс[4]арен-краун-6 зв′язується з поверхнею кремнезему, а також відстань між силанольними групами, шляхом заміщення водню яких макроциклічна молекула фіксується на поверхні носія.

Ключові слова: каліксарени, сорбція цезію, квантово-хімічне моделювання, конформаційна мобільність калікс[4]аренів.

Стаття поступила до редакції 19.05.2004; прийнята до друку 31.08.2004.

Вступ

Методи синтезу краун-ефірних похідних каліксаренових молекул, їх будова та властивості є предметом інтенсивних досліджень в галузі супрамолекулярної хімії [1]. Це обумовлено можливістю одержання на їх основі макролігандів з наперед заданою катіонзв'язуючою здатністю шляхом варіювання, насамперед, розмірів їх внутрішньомолекулярної порожнини. Іншими словами, мова йде про створення селективних сорбентів для екстракції ізотопів ^{137}Cs, ^{90}Sr, з радіаційних відходів різного рівня активності [2].

В якості таких перспективних екстрагентів при переробці ядерного пального та утилізації радіоактивних відходів розглядаються похідні молекули калікс[4]арен-краун-6, зафіксовані в 1,3-альтернатній конформації – новий клас синтетичних макроциклічних сполук, які в цій конформації утворюють стійкі комплекси типу „гість-господар" з катіоном цезію на противагу катіонам натрію, калію та, навіть, стронцію [3]. Однак такі похідні мають суттєвий недолік – підвищену розчинність в полярних розчинниках, що веде до їх вимивання з екстракційних та сорбційних систем [4]. В зв'язку з цим розвиваються напрямки досліджень, спрямовані на розробку методів одержання прищеплених до поверхні носія молекул калікс[4]арен-краун-6. Вочевидь, обраний для цього носій повинен характеризуватись значною радіаційною та хімічною стійкістю. З цієї точки зору серед відомих носіїв в першу чергу увагу привертає кремнезем [5]. Зрозуміло, що для фіксації макроциклічної молекули на поверхні такого носія необхідна наявність реакційно здатних груп по відношенню до поверхневих силанольних груп. Якщо в якості таких реакційно здатних груп використовуються триалкоксисилільні (чи трихлорсилільні) групи, то такі молекули калікс[4]арен-краун-6 можна використовувати і для функціоналізації SiO_2 з допомогою золь-гель та темплатного методів.

Безперечно, спосіб прищеплення та будова поверхні кремнезему будуть формувати конформаційний тип закріплених макроциклічних молекул, який безпосередньо повязаний з селективністю сорбції йонів цезію. Мета цієї роботи - встановити чинники, які впливають на конформаційну поведінку прищеплених до поверхні кремнезему деяких похідних молекули калікс[4]арен-краун-6.

I. Експериментальна частина

Поверхня кремнезему моделювалась кластером складу $Si_{42}O_{54}(OH)_{58}$, який являв собою частину розрізу (111) β-кристобаліту. Молекула калікс[4]арен-краун-6 на поверхні кластеру фіксувалась – одно- чи двоточково – з допомогою спейсерів різної геометрії: $-Si(CH_3)_2-$, $-Si(OH)_2-$ та $=Si(OH)-$. Оскільки молекула калікс[4]арен-краун-6 має тільки дві гідроксильні групи (по одній у кожного фенільного кільця, які не звязані з краун-6-ефірним замісником, див. рис. 1), то саме водні цих груп заміщувались спейсерами. У випадку двоточкової фіксації розглядалось два варіанти закріплення макроциклічної молекули на поверхні кластеру з допомогою вільних кінців спейсерів: через силанольні групи двох сусідніх або двох віддалених кремнійкисневих тетраедрів. Оптимізацію геометрії похідних калікскраунового ряду, закріплених на поверхні кластеру з попередньо оптимізованою геометрією, проводили квантово-хімічними напівемпіричними методами AM1 і PM3 [6,7]. Аналіз структур з водневими зв'язками проводився переважно в рамках методу PM3.

Тип конфомера прищепленої молекули визначали, розраховуючи значення двогранних кутів (φ_i) між площиною чотирьох метиленових груп, які з'єднують фенільні кільця, і площиною кожного такого фенільного кільця (рис. 1) [8]. Одержані дані наведено в табл. 1. В моделях з оптимізованою геометрією кути φ_1 і φ_3 передають орієнтацію фенольних кілець, зв'язаними з краун-6-замісником, а кути φ_2 і φ_4 – двох інших функціоналізованих фенольних кілець. Від'ємні значеннями кутів φ_i (φ_2 та φ_4) асоціюються з положенням фенільних кілець, розташованих нижче усередненої площини метиленових груп, які їх з'єднують. В якості ідеальної структури – для порівняння – було обрано оптимізовану методами AM1 та PM3 молекулу 25,27-дигідроксикалікс[4]арен-краун-6, зафіксовану в 1,3-альтернатній конформації (значення кутів φ_i представлені в табл. 1).

II. Результати та їх обговорення

В попередній роботі [9] нами вивчався вплив природи та геометрії алкоксисилільних замісників на конформаційну рухливість молекули калікс[4]арен-краун-6 напівемпіричним методом AM1. Було встановлено, що при заміщенні двох вільних гідроксигруп макроциклу різними – за складом та геометрією – алкоксисилільними спейсерами останні формують тип конформера таких функціоналізованих молекул калікскраун і впливають на симетрію розташування фенільних кілець. Однак при модифікуванні поверхні полісилоксанової матриці похідними макроциклічної молекули слід очікувати вплив на їх конформацію не тільки складу та геометрії спейсерів, а також структури поверхні самої матриці та способу прищеплення макроциклічної молекули до поверхні. Під останнім розуміється одно- чи двоточковість прищеплення та викликана цим орієнтація макроциклічної молекули відносно поверхні кластеру, який моделює кремнезем. Отже, в даній роботі розглянуті моделі, які імітують кінцеві продукти модифікації поверхні SiO_2 деякими алкоксисилільними похідними молекули калікс[4]арен-краун-6.

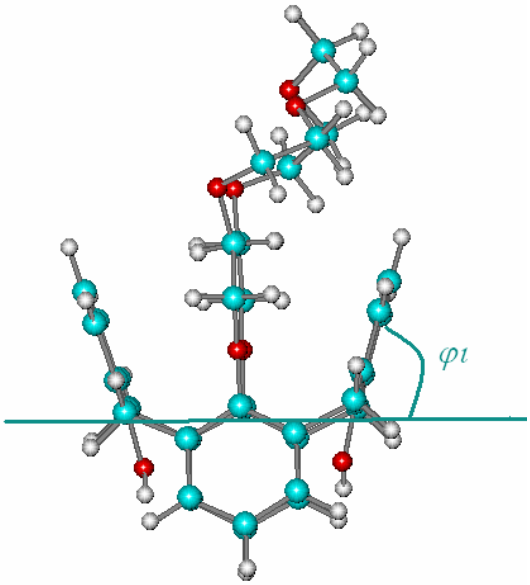


Рис. 1. Схематичне зображення двогранного кута (φ_i).

Як видно із даних представлених в табл. 1, при закріпленні на поверхні всі структури набувають 1,3–альтернатної конформації. Причому, якщо значення кутів φ_2 і φ_4 близькі до ідеальних, то значення кутів φ_1 і φ_3 суттєво відрізняються від них – ця різниця складає близько 10-50°. Це свідчить про вплив введених замісників і способу прищеплення на орієнтацію фенільних кілець, функціоналізованих краун-6 містком, і, відповідно, на геометрію краун-6-ефірного фрагменту макроциклічної молекули.

1,3-альтернатна конформація зберігається навіть у випадку закріплення молекули на поверхні кластеру за допомогою лише однієї „ніжки" (структури 1 і 5). Однак для цих моделей спостерігається нахил макроциклу до поверхні кластеру у ~30^0. Це в свою чергу веде до зростання віддалі між атомом кисню незаміщеної HO-групи калікскраун та атомом кисню поверхневої силанольної групи до 5,07 Å у випадку структури 1 та до 4,70 Å – у випадку структури 5. Причиною такого відхилення є можливість реалізації атомом кремнію своїх стереохімічних вимог. Крім того, в структурі 1 між атомом водню однієї з гідроксильних груп спейсера та атомом кисню силанольної групи матриці виникає водневий зв'язок (рис. 2) довжиною 2,36 Å. Існування такого зв'язку і обумовлює збільшення відстані в структурі 1 між атомом кисню незаміщеної HO-групи калікскраун та атомом кисню

Таблиця 1

Величини двогранних кутів (в градусах) в прищеплених до поверхні кластера молекул калікс[4]арен- краун-6[1]

Конформація	Позначення структури	Спейсер і спосіб закріплення	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4
1,3-alt (ідеальна)			88,3	-85,2	82,5	-83,9
1,3-alt	**1**	-$Si(OH)_2$- один замісник	61,0 (75,6)	-68,4 (-70,1)	76,7 (84,3)	-99,8 (-100)
	2	-$Si(OH)_2$- два замісники, закріплені на сусідніх кремнекисневих тетраедрах	37,2 (31,1)	-76,1 (-72,9)	52,0 (41,3)	-83,9 (-81,4)
	3	-Si $(OH)_2$- два замісники, закріплені на віддалених кремнекисневих тетраедрах	65,8 (74,9)	-81,5 (-87,9)	45,2 (41,3)	-79,7 (-80,9)
	4	=Si(OH)-	45,8 (48,8)	-63,5 (-64,0)	51,1 (48,3)	-56,6 (-56,9)
1,3-alt	**5**	-Si $(CH_3)_2$- один замісник	53,8 (55,7)	-86,9 (-85,4)	64,6 (64,6)	-114,5 (-112,1)
	6	-Si $(CH_3)_2$- два замісники, закріплені на сусідніх кремнекисневих тетраедрах	38,4 (29,6)	-81,6 (-80,4)	41,0 (40,0)	-75,7 (-72,5)
	7	-Si $(CH_3)_2$- два замісники, закріплені на віддалених кремнекисневих тетраедрах	56,2 (61,6)	-82,2 (-87,4)	40,0 (25,6)	-78,7 (-81,8)

поверхневої силанольної групи на 0,37 Å – в порівнянні з структурою 5.

Як видно з табл. 1, значення кутів φ_i для структур 1 і 5 в різній мірі відхиляються від ідеальних. Більше того, одноточковість закріплення викликає зміну і в орієнтації ароматичних кілець один відносно одного (у відповідних парах кілець). Так, різниця в значеннях кутів φ_2 і φ_4 для обох структур становить близько 30^0. Але найголовнішим є те, що значення кута φ_4 для структур 1 і 5 складає більше 90^0 (див. табл. 1). Отже, ароматичне кільце з незаміщеною ОН-групою – на противагу кільцю зі спейсером – нахилене всередину внутрішньомолекулярної порожнини калікскрауну. Це, на нашу думку, є результатом компромісу між стереохімічними вимогами атома кремнію спейсера та вимогами щодо орієнтації молекули макроциклу відносно поверхні кластера при її одноточковому закріпленні.

Для структури 1, яка стабілізована водневим зв'язком, відхилення значень кутів φ_1 та φ_3 від таких в "ідеальній" конформації складає $5\text{-}13^0$ (за даними AM1) (табл. 1). В той же час для макроциклічної молекули, яка закріплена за допомогою одного спейсера складу -$Si(CH_3)_2$- (5), різниця між значеннями кутів φ_1 і φ_3 та їх "ідеальними" значеннями складає $20\text{-}30^0$. Причому в обох

структурах нахил фенольного кільця, якому відповідає значення кута φ_1, до площини CH_2-груп на 9^0 більший в порівнянні з фенольним кільцем, якому відповідає кут φ_3. Така асиметричність розташування кілець, зв'язаних з краун-6 містком, викликає зміну в геометрії останнього – чотири гетероатома краун-6-ефірного замісника лежать в одній площині, а два інші атоми кисню (третій та четвертий) виходять з неї і фрагмент ланцюга – $CH_2CH_2O_{№3}CH_2CH_2O_{№4}CH_2CH_2$ – нахиляється до фенольного кільця, що містить спейсер -$Si(CH_3)_2$- (див. рис. 2).

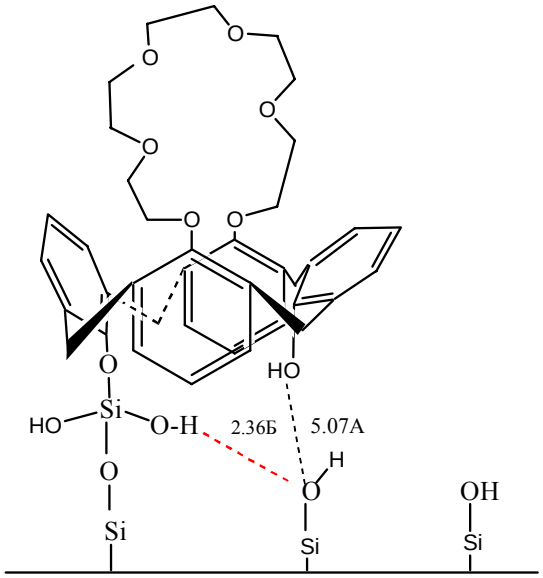


Рис. 2. Схема утворення водневого зв'язку в структурі **1**.

Особливе збурення геометрії макроциклічної молекули спостерігається у випадку спейсера типу =Si(OH)– (структура 4). Як видно з значень кутів φ_i (табл. 1), всі вони на $20\text{-}40^0$ відрізняються від відповідних величин, характерних для ідеальної 1,3-альтернатної конформації. В цій структурі – в порівнянні з іншими – всі чотири фенільні кільця суттєво нахилені до площини метиленових груп, що поєдують ці кільця. Причому результат, одержаний методом PM3, свідчить про більший нахил до площини CH_2–груп каліксарену фенольних кілець, яким відповідають значення кутів φ_2 і φ_4 (різниця з ідеальними близько 40^0). Зрозуміло, що така орієнтація цих фенольних кілець обумовлена природою спейсера. Інакше кажучи, утворення хімічних зв′язків обох кілець з одним і тим же тетраедром кремнію, який відіграє роль „ніжки", викликає їх стягування і веде фактично до розкриття внутрішньомолекулярної порожнини макроциклу. Крім того, в структурі 4 спостерігається утворення двох водневих зв'язків: між атомом водню силанольної групи спейсера та атомом кисню одного з кремнекисневих тетраедрів (довжина зв'язку 3,15 Å) і між атомом кисню силільного замісника та атомом водню поверхневої силанольної групи (довжина зв'язку 3,08 Å).

Цікавим є той факт, що хоча структури 1-4 містять в спейсері одну чи дві гідроксильні групи, лише в структурах 1, 3 і 4 спостерігається утворення водневих зв'язків, а в структурі 2 цей зв'язок відсутній. На нашу думку, це обумовлено способом прикріплення молекули до поверхні матриці - через дві ніжки на сусідніх кремнекисневих тетраедрах кластеру – і, як наслідок, вимогами поверхні кластера щодо орієнтації молекули макроциклу при такому закріпленні.

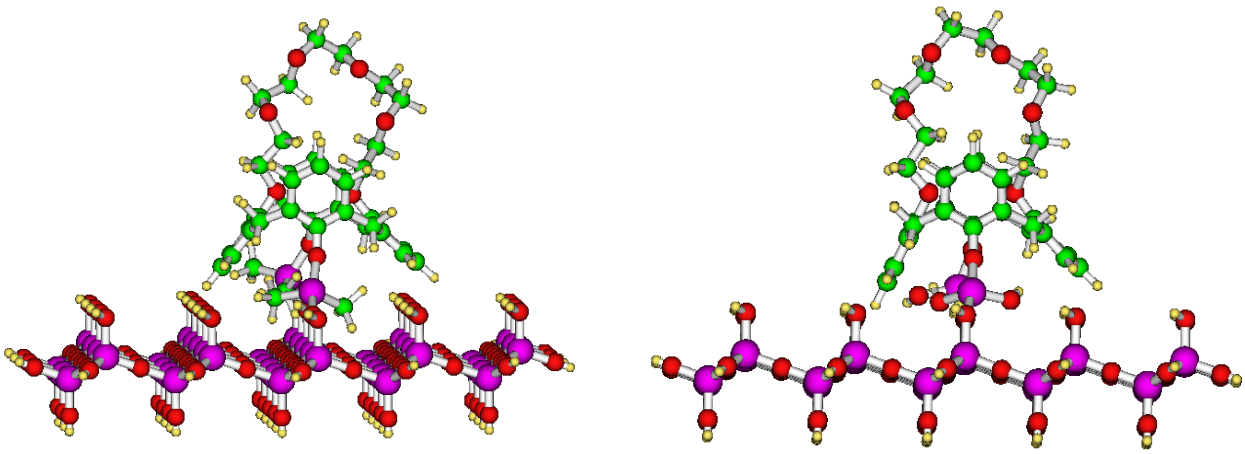
Аналіз значень двогранних кутів в оптимізованих структурах 2, 6 і 3, 7 вказує на те, що відстань між силанольними групами кремнекисневих тетраедрів кластера, на яких спейсерами фіксується молекула калікскраун, впливає в більшій мірі на орієнтацію фенільних кілець з краун-6 замісником. Це, в свою чергу, викликає зміни в геометрії краун-ефірного фрагменту макроцикла. В табл. 2 наведені відстані між атомами кисню фенільних фрагментів макроциклу, що містять силільні замісники (а) та між атомами кисню, які поєднують краун-6-ефірний замісник з іншою парою фенільних кілець (б).

Таблиця 2

Відстані між атомами кисню пари фенільних фрагментів макроциклу, що містять силільні замісники (а), та між атомами кисню, які поєднують краун-6-ефірний замісник з іншою парою фенільних кілець (б)

Структура	Відстані, Å	
	(а)	(б)
	AM1(PM3)	AM1(PM3)
1	5,6 (5,9)	3,9 (4,9)
2	5,8 (5,8)	3,5 (3,5)
3	7,4 (7,3)	3,6 (5,5)
4	3,0 (3,1)	3,5 (4,2)
5	5,6 (5,7)	3,4 (3,5)
6	6,0 (5,4)	3,3 (3,3)
7	7,3 (7,2)	3,5 (3,6)

При закріпленні макроциклічної молекули на силанольних групах сусідніх тетраедрів (структури 2 і 6) (табл. 1) відстань між атомами кисню фенольних кілець, що містять силільні замісники, в цих структурах складає 5,8 (5,8)-6,0 (5,4) Å (табл. 2а), а значення φ_2 і φ_4 кутів мало відрізняються від ідеальних. Отже, ці фенольні кільця розташовані майже перпендикулярно до поверхні матриці. В той же час відстань між атомами кисню, які поєднують краун-6-ефірний замісник з іншою парою фенільних кілець, зменшується до 3,3-3,5 Å, а значення кутів φ_1 і φ_3 зменшується на 50 та 30^0 відповідно в порівнянні з ідеальними. Як результат - фенольні кільця з краун-6 містком наближаються до площини метиленових груп, що з'єднують ароматичні кільця каліксаренової



а) б)

Рис. 3. Геометрія оптимізованої молекули калікс[4]арен-краун-6, прищепленної на поверхні кластера містками -$Si(CH_3)_2$- (структура 7, а) і -$Si(OH)_2$– (структура 3**,** б).

молекули. Крім того, як в структурі 6, так і в структурі 2 спостерігається асиметричність розташування гетероатомів цього містка - два атоми кисню лежать поза площиною інших гетеро-атомів (див. вище опис поведінки краун-6 замінника в структурі 5).

При закріпленні макроциклічної молекули на віддалених силанольних групах (структури 3 і 7, рис. 3) відстань між атомами кисню фенільних груп макроциклів з силільними замісниками збільшується на 1,6 (1,5)-1,3 (1,8) Å (табл. 2 (а)) порівняно з структурами 2 та 6, але значення кутів φ_2 та φ_4 мало відрізняються від значень ідеальних. Тобто, фенільні кільця, що містять спейсери, практично мають таку ж орієнтацію, як і в структурах 2 і 6.

Відстань між атомами кисню, які поєднують краун-6-ефірний замісник з парою фенільних кілець в структурах 3 та 7, також збільшується – на 0,1 (2,0)-0,2 (0,3) Å відповідно в порівнянні зі структурами 2 і 6 (табл. 2 (б)). Причому за даними методу РМ3 (який досить корректно передає утворення водневого зв”язку) ця відстань в структурі 3, яка має водневий зв’язок, на 1,9, 2.0 та 2,2 Å більша в порівнянні з такою в структурах 7, 2 і 6 відповідно, де утворенню цього зв’язку перешкоджає природа спейсера – $Si(CH_3)_2$- (структури 7 і 6) або вимоги поверхні кластера щодо орієнтації молекули макроциклу відносно матриці при двоточковому закріпленні (структура 2) (табл.2 (б)). Величини кутів φ_1 та φ_3 структур 3 і 7 відповідно на 13^0 ($26,7^0$) та 41.2^0 ($56,9^0$) менші за такі ж в ідеальній структурі (див. табл. 1). Як видно, значно меншим в порівнянні з ідеальним значенням характеризується кут φ_3, особливо у випадку структури 7. Отже, в структурах 3 і 7, подібно структурам 2 та 6, спостерігається асиметричність нахилу фенольних кільць, що містять краун-6 замісник, до площини метиленових груп, однак в цьому випадку більший нахил має кільце, якому відповідає значення кута φ_3. Це, в свою чергу, викликає зміни в геометрії краун-ефірної половини в обох структурах 3 і 7. Ці зміни аналогічні тим, що розглядалися у випадку структур 2 і 6.

Висновки

Використання квантово-хімічних напівемпіричних методів AM1 і PM3 дозволило встановити чинники, що впливають на конформаційну рухливість деяких похідних молекули калікс[4]арен-краун-6, прищепленних до поверхні кремнеземної матриці. До таких чинників відносяться склад і геометрія спейсерів та спосіб прищеплення молекули до поверхні полісилоксанової матриці. Усвідомлення та врахування цих чинників дає змогу свідомо на практиці підходити до вибору алкоксисилільних замісників при функціоналізації макроциклічних молекул і науково обгрунтовувати вибір сорбентів, що містять такі ліганди, для селективної сорбції катіонів лужних металів.

[1] A.Casnati, F. Sansone, J-F. Dozol. New calix[4]arene-monobenzo- and –dibenzo-crown-6 as cesium selective ionophores in the radioactive waste treatment: synthesis, complexation and extraction properties// *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem*., **41**, pp.193-200 (2001).

[2] A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, F. Ugozzoli. Synthesis, complexation and membrane transport studies of 1,3-alternate calix[4]arene-crown-6 conformers: a new class of cesium selective ionophores// *J. Am. Chem. Soc.,* **117**, pp. 2767-2777 (1995).

[3] R.Ungaro, A.Casnati, F.Ugozzoli, A.Pochini, J.F.Dozol. 1,3 -Dialkoxycalix[4]arenecrowns-6 in 1,3-alternate conformation: cesium-selective ligands that exploit cation-arene interactions// *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*., **33** (14), pp.1506 - (1994).

[4] С.В.Нестеров. Краун-эфиры в радиохимии. Достижения и перспективы// *Успехи химии.,**69(9)***, pp. 840-855 (2000).

[5] G. Arena, A. Casnati, A. Contino. Synthesis of new calixcrowns and their anchoring to silica gel for the selective separation of Cs^+ and K^+// *Chem. Commun., **6,*** pp. 2277-2278 (1996).

[6] J.J.P Stewart., *J.Comput.Chem.,* **10** (2), pp. 209-220 (1989).

[7] T.Clark. *A Handbook of Computational Chemistry*. Wiley: NY. (1985).

[8] E. Brouyre, A Persoons, J.L. Bredas. Geometric structure and second-order nonlinear optical response of substituted calix[4]arene molecules: a theoretical study// *J.Phys. Chem*., **101**(22), pp. 4142-4148 (1997).

[9] О.В.Ляшенко (Кучма), И.В. Мельник, Ю.Л. Зуб. Анализ влияния природы и геометрии спейсеров, а также строения поверхности полисилоксановых носителей на конформационное поведение каликс[4]арен-краун-6 молекул// *VII Польско-Украинский симпозиум теоретических и экспериментальных исследований поверхностных явлений и их технологическое применение.* Люблин (Польша). С.147 (2003).

O.V. Kuchma[1], N.N. Il'chenko[2], Yu.L. Zub[1], A.A. Chuiko[1]

The Factors Influencing on CONFORMATION Behavior of Grafted on a Silica Surface Molecules of Calix[4]arene-Crow-6

[1]*Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine,General Naumov str., 17, 03164 Kyiv, Ukraine,*
[2]*Institute of cellular biology and genetic engineering NAS of Ukraine, Zabolotnogo str., 148, 03143 Kyiv, Ukraine*

Optimization the geometry of grafted on a silica surface alkoxysilyl derivatives of calix[4]arene-crown-6 selective sorbents of an isotope ^{137}Cs - was carried out by quantum-chemical semiempirical methods AM1 and PM3.The factors influencing on conformation mobility and, accordingly, on sorption ability of grafted on a matrix surface of calixcrown derivatives were investigated. The analysis of calculations has allowed to establish that such factors are the nature and geometry of substitutes and also distance between superficial silanol groups to which the macrocyclic molecule was fasted.