

УДК 541.6:541.49

**РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ  
И ИХ АЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ****Н.А. Крючкова<sup>1,2</sup>, С.А. Лаврухина<sup>1</sup>, Г.А. Костин<sup>1,2</sup>, Л.Н. Мазалов<sup>1,2</sup>, В.Г. Торгов<sup>1</sup>,  
А.В. Калинин<sup>3</sup>, А.Б. Драпайло<sup>4</sup>**<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

E-mail: knatali@ngs.ru

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет*<sup>3</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*<sup>4</sup>*Институт органической химии НАН Украины, Киев**Статья поступила 2 апреля 2013 г.*

Проведено рентгеновское фотоэлектронное и рентгеновское эмиссионное изучение зарядового состояния тиакаликс[4]аренов в сопоставлении с данными квантово-химических расчетов. Оценены величины релаксационных поправок между энергиями орбиталей Кона—Шема, рассчитанных методом DFT, и экспериментальными параметрами РЭ и РФЭ спектров исследованных соединений. Показано, что образование циклической ароматической системы в тиакаликсаренах приводит к понижению энергии орбиталей, включающих  $p$ — $\pi$ -взаимодействия мостиковых атомов серы и ароматических фрагментов, что определяет особенности РЭ спектров исследованных соединений.

**Ключевые слова:** тиакаликс[4]арены, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, метод DFT.

**ВВЕДЕНИЕ**

Каликсарены являются одним из наиболее интенсивно исследуемых классов макроциклических соединений. В последние десятилетия в качестве строительных блоков для дизайна молекул-"хозяев" каликсаренам уделяют особое внимание за счет ряда привлекательных свойств: доступность одностадийным синтезом, широкий спектр размеров полости, возможность различного пространственного расположения связывающих групп, различающихся числом и типом центров связывания, изменение баланса между жесткостью и гибкостью рецептора. В ряду каликсаренов особо следует выделить тиакаликс[4]арены (ТКА), в которых метиленовые мостики заменены атомами серы [ 1—4 ], влияющие на электронное строение ароматического ядра в целом [ 1, 5 ] и способные выступать в качестве дополнительных донорных центров. Участие атомов серы вместе с депротонированными ОН-группами нижнего обода в непосредственной координации молекул каликсаренов к катиону металла при образовании комплекса подтверждено рентгеноструктурно для большого количества катионов, в том числе включая типичные оксофильные (Ti, In, лантаноиды) и халькофильные (Ag, Pd, Hg) [ 6—9 ]. Однако при комплексообразовании и экстракции в гетерофазных системах при переходе от каликс- к тиакаликсаренам наиболее сильная разница проявляется именно для типичных халькофильных металлов.

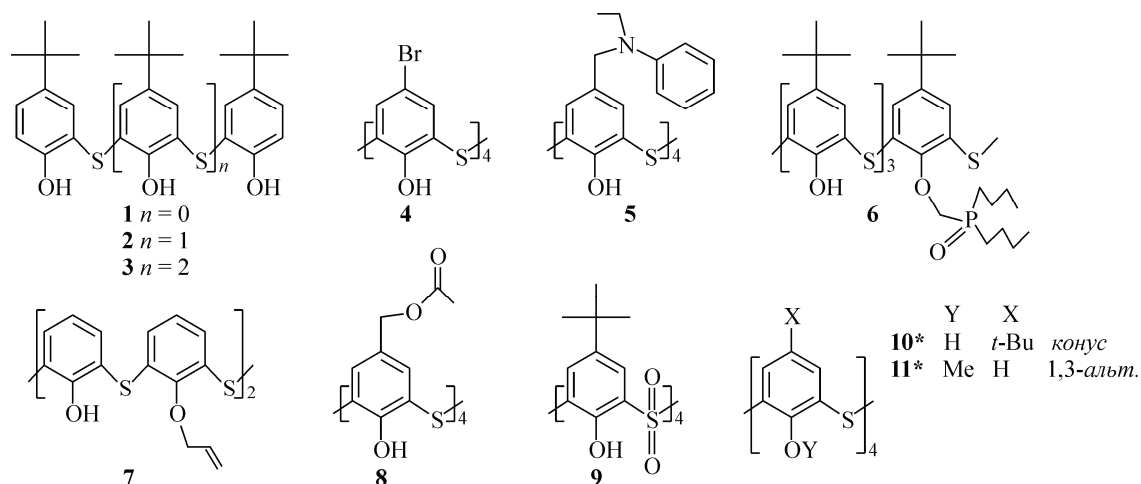


Рис. 1. Ациклические тиоэферы **1—3** и тиакаликс[4]арены **4—9**, изучаемые в работе (\* [ 10 ])

В настоящее время для описания характера распределения электронной плотности в молекуле широко используется понятие эффективного заряда, локализованного на том или другом атоме системы. Энергетическое положение основного уровня атома в молекуле зависит от величины электронной плотности, локализованной на соответствующих атомах. При изменении характера распределения электронной плотности в молекуле изменяются и энергии внутренних уровней атомов, входящих в ее состав. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволяет получить сведения об энергиях связи отдельных внутренних уровней атома в молекуле. Совместное использование методов рентгеновской фотоэлектронной и рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС) в совокупности с методами квантовой химии позволяет провести детальное изучение энергетического спектра веществ в широком интервале и характер распределения электронной плотности в исследуемых объектах.

Ранее [ 10—12 ] методами РФЭС, РЭС и квантовой химии было проведено сопоставление характера распределения электронной плотности в молекулах тиакаликс[4]аренов в различной конформации. Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое изучение особенностей распределения электронной плотности в ациклических тиоэфирах (**1—3**) и тиакаликс[4]аренах (**4—9**) (рис. 1) (**10\*** и **11\*** исследованы ранее [ 10 ]).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты, использованные в работе, имели квалификацию не ниже ЧДА. Серосодержащие каликсарены получены по описанным методикам [ 7—9 ].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были записаны на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором РНОIBOS-150, 9-канальным детектором электронов и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg анодом. В работе использовали немонахроматизированное излучение  $AlK_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486,6$  эВ). Образцы комплексов закрепляли на держателе с помощью двусторонней липкой ленты. Калибровку шкалы энергий связи ( $E_{св}$ ) проводили методом внутреннего стандарта по линии  $C1s$ , значение которой для углерода, входящего в состав углеводородного каркаса комплекса, принималось равным 284,9 эВ [ 13 ].

Рентгеновские флуоресцентные эмиссионные  $K_{\alpha}$ -спектры атомов кислорода и  $K_{\beta}$ -спектры атомов серы были получены на рентгеновском ультрамягком спектрометре "Стеарат". В качестве кристалла-анализатора использовали кристалл кварца (1340). Режим работы рентгеновской трубки  $V = 8$  кВ,  $I = 100$  мА. Вещества наносили на вторичный анод рентгеновской трубки, находящейся в процессе съемки при температуре жидкого азота. Спектры регистрировали пропорциональным счетчиком с аргон-метановым наполнением. Разрешение спектрометра

в исследуемой спектральной области  $\sim 5 \cdot 10^3$ . Точность измерения энергетического положения  $SK_{\beta}$ - и  $OK_{\alpha}$ -линий  $\sim 0,2$  эВ.

Квантово-химические расчеты электронного строения ациклических соединений (**1—3**) и молекул тиаликс[4]аренов (**4—9**) были проведены с использованием программного комплекса Jaguar 7.5, Shrodinger Inc. [14]. Для оптимизации геометрии молекул тиаликс[4]аренов выбран метод теории функционала плотности (DFT) с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP [15, 16]. Используемый базис — M6-31G(TM)\* [17] для всех атомов. Эффективные заряды на атомах серы и кислорода были определены из молекулярного электростатического потенциала (ЭСП) [18, 19].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Средние значения расстояний S—C, C—O и валентных углов C—S—C, полученные в результате расчетов, для ациклических соединений **1—3** равны 1,86 Å, 1,38 Å и 101,5—102,4° соответственно. При переходе от ациклического тетрамера **3** к тиаликсарену **10** в конформации *конус* с таким же набором донорных атомов (Y = H, X = t-Bu) наблюдается некоторое уменьшение длин связей S—C (1,81 Å) и C—O (1,36 Å) и увеличение угла C—S—C (104,4°) [12]. При варьировании природы донорных атомов (табл. 1) для тиаликсаренов **5—8** в конформации *конус* расчетные средние длины связей S—C и C—O лежат в диапазоне 1,85—1,87 и 1,37—1,38 Å соответственно, а для тиаликсарена **4** (X = Br) наблюдается уменьшение длин связей — 1,80 и 1,36 Å соответственно. Значения валентных углов C—S—C для всех изучаемых тиаликсаренов **4—9** несколько увеличиваются по сравнению с ациклическими аналогами **1—3** и лежат в диапазоне 103,0—107,8°. Для всех исследованных тиаликс[4]аренов расчетная структура каликсареновой платформы близка к конформации *уплощенный конус* с симметричными значениями межплоскостных углов  $C_n-S_4$  (2+2). Лишь в случае асимметрично замещенного соединения **6** наблюдается существенное отклонение от  $C_{2v}$ -симметрии.

**Рентгеновские фотоэлектронные спектры** показывают, что различия энергии связи  $2p$ -уровня атома серы для ациклических аналогов **1—3** и тиаликс[4]аренов в конформации *конус* **4—8** (табл. 2) не превышают 0,2 эВ, что сравнимо с погрешностью метода. Учитывая данные для тиаликсаренов **10** и **11** (см. табл. 2), исследованных ранее [10], можно лишь отметить наличие тенденции к уменьшению энергии связи  $2p$ -уровня атомов серы при переходе от ациклических аналогов **1—3** (163,85—164,01 эВ) к тиаликс[4]аренам в конформации *конус* **4—10** (163,71—163,93 эВ) или *1,3-альтернат* **11** (163,5—163,55 эВ) [10]. Существенное отличие энергии внутреннего уровня ( $\epsilon_{2p} = 168,3$  эВ) для сульфонового производного **9** по сравнению с остальными соединениями свидетельствует о значительном снижении электронной плотности

Т а б л и ц а 1

Геометрические параметры расчетных структур для исследованных соединений

L	S—C	O—C	Угол C—S—C	S=O	Межплоскостной угол $C_n-S_4$
<b>1</b>	1,86	1,38	101,5	—	—
<b>2</b>	1,86	1,38	101,9	—	—
<b>3</b>	1,86	1,38	102,4	—	—
<b>4</b>	1,80	1,36	103,9	—	60,3; 42,9; 60,7; 42,5
<b>5</b>	1,85	1,38	104,9	—	56,8; 36,1; 58,8; 35,5
<b>6</b>	1,85	1,38	103,8	—	62,7; 45,4; 50,9; 45,7
<b>7</b>	1,86	1,37	103,0	—	72,3; 37,0; 72,1; 36,4
<b>8</b>	1,85	1,38	105,4	—	48,6; 43,6; 48,0; 42,2
<b>9</b>	1,88	1,37	109,1	1,64	62,0; 28,9; 61,0; 26,7

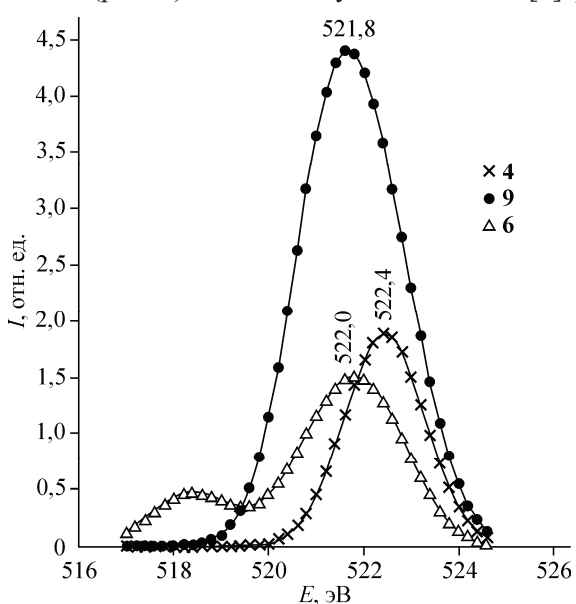
Экспериментальные значения энергии связи линий  $S2p_{3/2}$ ,  $O1s$ ;  
теоретические значения энергии внутренних уровней  $S2p$ ,  $O1s$ , заряды  $Q$  на атомах серы и кислорода  
и разность между теоретическими и экспериментальными значениями  $O1s$ -уровня  
для ациклических молекул **1—3** и тиакаликс[4]аренов **4—11**

L	$S2p_{3/2}$ , эксп.	$S2p$ , эВ, расч.	$Q(S)$ , расч.	$O1s$ , эксп.	$O1s$ , расч.	$\Delta(O1s)$ , эВ	$Q(O)$ , расч.
<b>1</b>	164,01	161,18	-0,28	533,40	521,4	12	-0,63
<b>2</b>	163,95	161,15	-0,25	533,47	521,5	12	-0,62; -0,52
<b>3</b>	163,85	161,07	-0,20; -0,26	533,32	521,6	11,7	-0,60; -0,45
<b>4</b>	163,8	161,13	-0,09	533,24	522,4	10,8	-0,37; -0,46
<b>5</b>	163,93	161,05	-0,19	533,45	521,9	11,6	-0,48; -0,65
<b>6</b>	163,71	160,91	-0,23; -0,18	533,02; 530,88	521,8; 518,5	11,2; 12,4	-0,41; -0,56
<b>7</b>	163,76	161,10	-0,18; -0,21	533,06	521,6	11,4	-0,50
<b>8</b>	163,8	161,34	-0,12	533,04	522,0	11	-0,62; -0,55
<b>9</b>	168,3	165,62	0,46	532,22	521,6	10,6	-0,47; -0,55
<b>10*</b>	163,8	161,0	-0,16	533,5	522,4	11,1	-0,38; -0,42
<b>11*</b>	163,5	160,4	-0,27	532,5	521,1	11,1	-0,30

\* [12].

и увеличении положительного заряда на атомах серы в этом соединении, что согласуется с теоретическими расчетами (см. табл. 2) и известными литературными данными для ациклических сульфонов ( $(C_8H_{17})_2SO_2$ — $(C_6H_{13})_2SO_2$  167,8—168,4 эВ) [20].

Согласно расчетным данным энергия  $O1s$ -уровней атомов кислорода в изученных соединениях изменяется в следующей последовательности:  $O=P<$  (518,4) (**6**)  $< O=S$  (**9**),  $O=C<$  (520,8—521,6)  $< C-O-C$  (520,9—522,2)  $< C-O-H$  (521,4—522,8). Учитывая, что экспериментальная ширина линии  $O1s$ -уровня в методе составляет 1,5 эВ, можно было ожидать, что в модельных спектрах изученных соединений (кроме тиакаликс[4]арена **6**) будет присутствовать лишь один максимум, являющийся суперпозицией полос от разных атомов кислорода, и его положение будет определяться соотношением количеств атомов кислорода различных типов (рис. 2). Лишь в случае тиакаликс[4]арена **6** будет проявляться отдельная дополнительная линия, соответствующая атому кислорода  $PO$ -группы.



ная линия, соответствующая атому кислорода  $PO$ -группы.

Данные квантово-химических расчетов качественно подтверждаются экспериментальными РФЭ спектрами исследованных соединений. Положение основной линии  $O1s$  во всех спектрах составляет 532,22—534,47 эВ, уменьшаясь в ряду **1—5**, **12** (533,2—533,47)  $>$  **6—8** (533,02—533,06)  $>$  **10**, **11** (532,5—532,8), **9** (532,22) (см. табл. 2). Наибольшие по энергии значения максимума полосы отмечаются для соединений **1—5**, так как в них присутствуют только атомы кислорода незамещенных фенольных групп. В тиакаликс[4]аренах **6—8** и **10**, **11** происходит последовательное уменьшение энергии макси-

Рис. 2. Расчетные РФЭС  $O1s$  для соединений **4**, **9**, **6**

мума линии  $O1s$  за счет частичного (6—8) или полного (10, 11) замещения протонов на углеводородные радикалы в ОН-группах нижнего обода и наличия  $C=O$ -групп в каликс[4]арене 8. Наиболее сильное уменьшение энергии максимума основной линии  $O1s$  в сульфоновом производном 9 объясняется наиболее сильным смещением уровней  $O1s$  для атомов кислорода группы  $O=S=O$ , так как данная линия является суперпозицией полос от разных атомов кислорода, и ее положение определяется соотношением между количеством таких атомов и атомов кислорода ОН-групп. В случае соединения 6 в экспериментальном  $O1s$ -спектре появляется дополнительная линия (530,88 эВ) за счет наличия группы  $PO$ , атом кислорода которой значительно отличается по энергии  $1s$ -уровня.

Систематическая разница между орбитальными энергиями Кона—Шема (КШ), полученными в результате квантово-химических расчетов, и вертикальными потенциалами ионизации (ПИ) (2,4—2,7 эВ для  $S2p$ -уровня и 10,4—12,4 эВ для  $O1s$ -уровня) обусловлена релаксационными эффектами при возникновении электронной вакансии на внутреннем уровне атомов при получении рентгеновских фотоэлектронных спектров. Схожие результаты были получены ранее для других тиакаликсаренов [11], что позволяет оценить энергетические поправки для разницы ( $\epsilon_{\text{КШ}} - \text{ПИ}$ ) в тиакаликсаренах как 2—3 эВ для  $S2p$ -уровня и 11—12 эВ для  $O1s$ -уровня. Более того, схожие величины поправок для  $O1s$ -уровня были получены для кислородсодержащих комплексов рутения [21] и комплексов  $\beta$ -дикетонатов палладия [22], что позволяет предположить, что величина поправки ( $\epsilon_{\text{КШ}} - \text{ПИ}$ ) для  $O1s$ -уровня в 11—12 эВ может быть распространена на достаточно широкий класс объектов.

**Рентгеновские эмиссионные  $K_{\beta}$ -спектры серы и  $K_{\alpha}$ -спектры кислорода.** Распределение электронной плотности в молекуле определяется строением высших занятых молекулярных орбиталей химического соединения. Тонкая структура рентгеновских эмиссионных спектров формируется в результате перехода электронов с верхних заполненных уровней на соответствующую внутреннюю вакансию и отображает занятые молекулярные орбитали комплекса [20]. Рентгеновские  $SK_{\beta}$ -спектры, связанные со спектральными переходами электронов с занятых МО, построенных с участием  $3p$ -АО атомов серы, на глубокий  $1s$ -уровень атома серы, позволяют оценить степень участия  $3p$ -АО серы в построении определенной ВЗМО системы. Эмиссионные  $OK_{\alpha}$ -спектры отвечают рентгеновскому переходу электрона с занятых валентных МО, построенных с участием  $2p$ -АО кислорода, на глубокий атомоподобный  $1s$ -уровень кислорода (переход  $2p \rightarrow 1s$ ).

Все экспериментальные спектры изображены в единой шкале энергий связи электронов относительно уровня вакуума (рис. 3, I, II) [10]. Положение вакуума на шкале энергий спектральных переходов определяли энергией  $K_{\alpha 12}$ -линии серы (переход  $1s \rightarrow 2p_{3/2}$ ) и энергией рентгеноэлектронной линии  $2p_{3/2, 1/2}$  серы (переход  $2p_{3/2, 1/2} \rightarrow$  уровень вакуума) (см. табл. 2).

С целью детальной интерпретации рентгеновских эмиссионных  $K_{\beta}$ -спектров серы и  $K_{\alpha}$ -спектров кислорода из квантово-химических расчетов электронной структуры молекул была определена степень участия  $3p$ -АО серы и  $2p$ -АО кислорода в ВЗМО и построены теоретические эмиссионные спектры. При моделировании рентгеновских спектров валентных полос на основе расчетных данных для основного состояния молекулы энергетическое положение спектральных линий определяется одноэлектронными энергиями уровней (приближение Купманса), а относительные интенсивности спектральных переходов — квадратами коэффициентов МО ЛКАО, которые определяют вклады АО определенной симметрии в данную МО ( $J_i \sim \sum |c_i|^2$ ). Форму линии определенных рентгеновских переходов аппроксимировали линиями лоренцевой формы шириной 1,5 эВ.

На рис. 3 приведены примеры теоретических и экспериментальных рентгеновских эмиссионных спектров изучаемых соединений. Вклады  $3p$ -АО атомов серы и  $2p$ -АО атомов кислорода в ВЗМО и НСМО изучаемых отдельных молекул 1—3 и тиакаликс[4]аренов 4—9, рассчитанные методом теории функционала плотности, приведены в табл. 3. Энергетические диаграммы уровней МО показаны на рис. 4. На рис. 5 приведен вид отдельных характерных верхних молекулярных орбиталей для некоторых тиакаликсаренов.

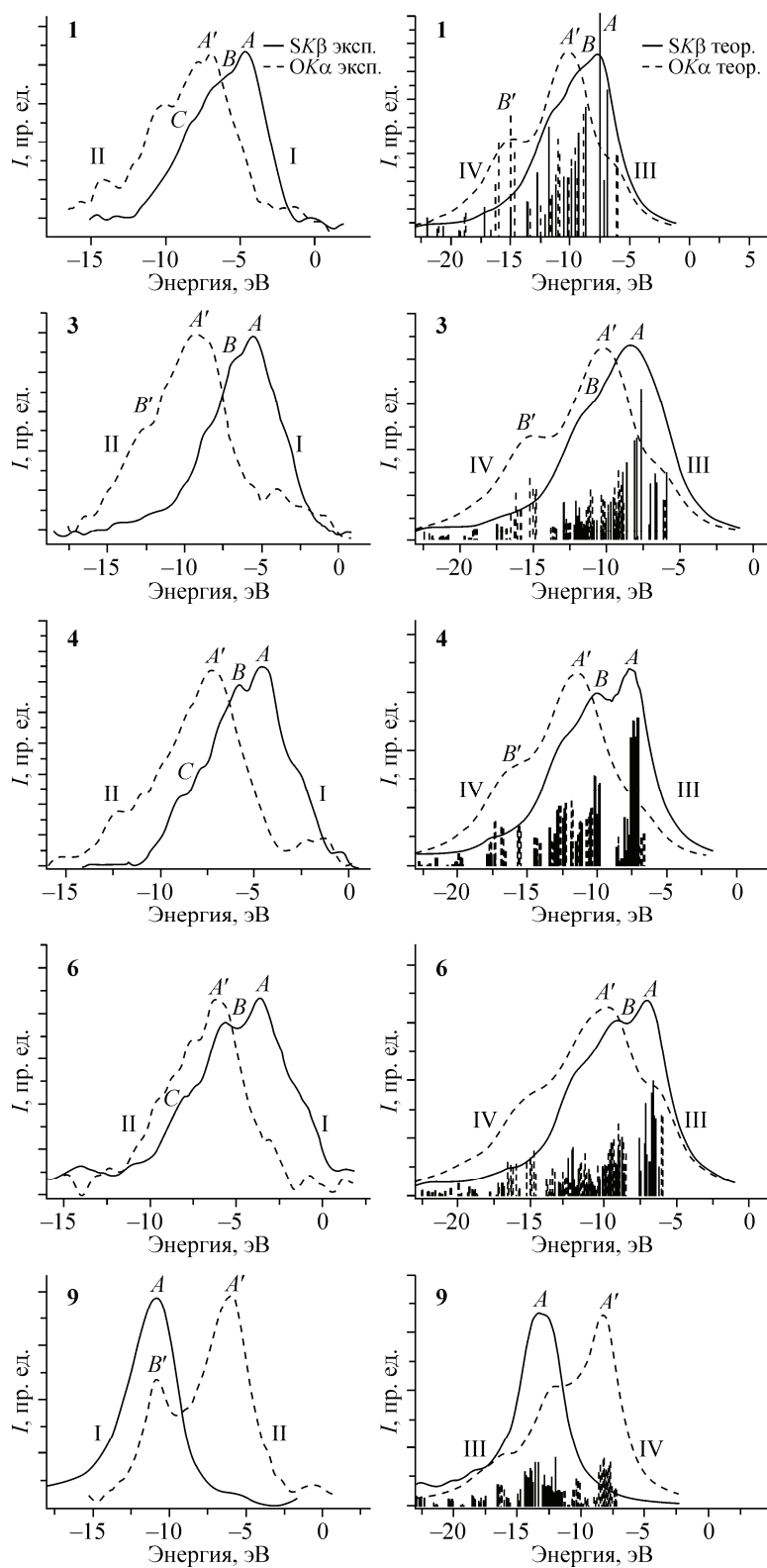


Рис. 3. Примеры РЭ спектров для 1, 3-ациклических молекул, 4, 6 — триакиликсаренов, 9 — сульфона (I — экспериментальный  $SK_{\beta}$ -спектр, II — экспериментальный  $OK_{\alpha}$ -спектр, III — теоретический  $SK_{\beta}$ -спектр, IV — теоретический  $OK_{\alpha}$ -спектр)

Т а б л и ц а 3

Вклад  $3p$ -атомов серы /  $2p$ -атомов кислорода (%) в верхние занятые и нижние свободные МО для ациклических соединений **1—3** и тиакаликс[4]аренов **4—9**

Параметр	1	2	3	4	5
НОМО-9	1,40 / 4,00	9,47 / 10,79	<b>44,57</b> / 2,31	<b>15,97</b> / 0,01	<b>24,74</b> / 10,38
НОМО-8	0,06 / 8,85	<b>19,68</b> / 4,94	<b>17,09</b> / 0,59	10,48 / 0,16	<b>57,29</b> / 1,01
НОМО-7	0,77 / 9,80	<b>33,88</b> / 1,23	9,79 / 0,89	<b>44,23</b> / 0,52	3,78 / 9,24
НОМО-6	2,41 / 12,60	<b>53,45</b> / 2,99	<b>16,69</b> / 1,06	<b>50,23</b> / 0,69	5,18 / <b>15,29</b>
НОМО-5	12,24 / 9,54	5,15 / 0,47	<b>50,46</b> / 2,72	<b>44,60</b> / 0,52	11,06 / <b>19,88</b>
НОМО-4	<b>55,14</b> / 2,96	<b>20,63</b> / 1,57	2,35 / <b>20,04</b>	<b>51,37</b> / 0,4	9,66 / <b>20,38</b>
НОМО-3	6,03 / 0,17	<b>19,56</b> / 8,23	4,75 / <b>21,42</b>	2,99 / 5,59	0,19 / 0,16
НОМО-2	<b>17,37</b> / 1,40	1,12 / <b>25,24</b>	<b>26,20</b> / 7,35	1,78 / 7,05	0,39 / 0,23
НОМО-1	0,78 / <b>24,02</b>	0,83 / <b>25,23</b>	4,00 / <b>24,29</b>	3,79 / 6,95	0,24 / 0,11
НОМО	1,39 / <b>25,30</b>	<b>28,71</b> / <b>12,52</b>	<b>23,27</b> / <b>17,04</b>	2,39 / 7,73	0,23 / 0,01
LUMO	3,90 / 0,98	6,32 / 1,11	6,04 / 0,35	2,04 / 0,14	1,88 / 0,4
LUMO+1	14,05 / 0,29	13,70 / 0,87	12,68 / 1,02	0,22 / 0,14	0,87 / 0,26
Параметр	6	7	8	9	
НОМО-9	<b>17,51</b> / 0,84	<b>21,44</b> / 1,40	2,68 / <b>52,34</b>	2,25 / <b>58,62</b>	
НОМО-8	<b>15,36</b> / 15,27	<b>22,17</b> / 1,53	6,79 / <b>21,08</b>	4,48 / <b>54,53</b>	
НОМО-7	<b>45,56</b> / 6,22	<b>40,47</b> / 4,84	<b>30,50</b> / <b>25,86</b>	6,87 / <b>59,30</b>	
НОМО-6	<b>51,07</b> / 3,95	<b>50,25</b> / 6,01	<b>51,95</b> / 4,55	7,85 / <b>54,60</b>	
НОМО-5	<b>36,17</b> / 10,64	<b>24,46</b> / 12,86	<b>49,63</b> / 4,66	8,17 / <b>63,50</b>	
НОМО-4	<b>34,89</b> / 11,25	10,93 / <b>25,05</b>	<b>20,15</b> / 17,91	7,09 / <b>70,67</b>	
НОМО-3	13,51 / <b>18,91</b>	<b>49,34</b> / 3,24	<b>56,30</b> / 3,28	0,84 / <b>29,52</b>	
НОМО-2	2,10 / <b>42,36</b>	<b>32,62</b> / 12,14	11,53 / <b>23,21</b>	0,81 / <b>33,53</b>	
НОМО-1	0,12 / <b>47,06</b>	<b>17,44</b> / <b>21,37</b>	<b>15,90</b> / <b>21,94</b>	0,62 / <b>29,58</b>	
НОМО	5,86 / <b>34,69</b>	<b>16,82</b> / <b>21,91</b>	4,68 / 31,1	0,39 / <b>28,36</b>	
LUMO	6,69 / 0,4	9,17 / 0,35	4,09 / 0,9	9,03 / 9,66	
LUMO+1	6,86 / 0,59	2,52 / 0,16	8,87 / 0,77	12,51 / 10,27	

В экспериментальных  $K_{\beta}$ -спектрах серы для всех изученных тиакаликсаренов (кроме **9**) отмечается наличие двух максимумов (*A* и *B*) в области энергии связи  $\sim 5$ —7 эВ и последующего плеча (*C*) в области 8—9 эВ (см. рис. 3, I). Для ациклических аналогов **1—3** максимум *B* менее выражен и проявляется в виде плеча полосы *A*. Для сульфонового производного **9** в экспериментальных спектрах наблюдается лишь один пик, смещенный относительно соединений **1—8** в область больших энергий ( $\sim 10$  эВ).

Экспериментальные рентгеновские эмиссионные  $K_{\alpha}$ -спектры кислорода ациклических соединений **1—3** и тиакаликс[4]аренов **4—8** схожи между собой (см. рис. 3, II). Для всех соединений отмечается один выраженный максимум с энергией 6—9 эВ с наплывами в области более высоких энергий. Для тиакаликсарена **9** экспериментальный  $K_{\alpha}$ -спектр кислорода имеет два выраженных пика, более высокоэнергетический из которых по положению совпадает с полосой в  $K_{\beta}$ -спектре серы.

Результаты теоретических расчетов ациклических молекул (см. табл. 3) показывают, что самые верхние занятые МО ( $\varepsilon_i \approx 6,1$  эВ) построены с большим участием  $2p$ -АО кислорода и атомов углерода, тогда как МО, содержащие существенный вклад  $3p$ -АО серы, лежат в области больших энергий ( $\varepsilon_i \approx 6,9$  эВ). Для тиакаликс[4]аренов **4**, **5**, **7**, **8** верхние занятые МО ( $\varepsilon_i \approx 6,6$  эВ) построены преимущественно с вкладом атомов углерода бензольных колец и неболь-

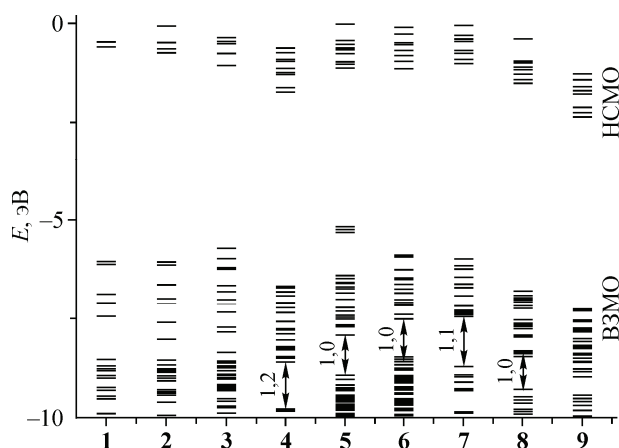


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней МО для соединений 1—9

шим участием атомов кислорода нижнего обода (см. рис. 5, а), однако непосредственно к этим орбиталям прилегает группа МО ( $\epsilon_i \approx 6,8 \div 7,3$  эВ), построенных с большим участием  $3p$ -АО серы (см. табл. 3). В случае тиакаликс[4]арена **6** верхние занятые МО содержат существенный вклад неподеленной пары атомов кислорода группы  $P=O$  и имеют вид, представленный на рис. 5, б. Молекулярные орбитали, построенные с преимуще-

ственным вкладом  $3p$ -АО серы, находятся также в области больших энергий ( $\epsilon_i \approx 6,8 \div 7,3$  эВ) (Номо-4—Номо-9). Как видно из табл. 3, для тиакаликсарена **9** вклад в ВЗМО  $3p$ -АО серы незначителен, данные МО построены с преобладающим участием  $2p$ -АО кислорода и небольшим вкладом атомов углерода.

Теоретические рентгеновские эмиссионные  $SK_{\beta}$ - (см. рис. 3, III) и  $OK_{\alpha}$ -спектры молекул (см. рис. 3, IV) удовлетворительно воспроизводят характерные особенности экспериментальных спектров. Более выраженная структура максимумов в  $SK_{\beta}$ -спектрах при переходе от ациклических молекул **1—3** к тиакаликсаренам **4—8** обусловлена в первую очередь появлением разрыва (1—1,2 эВ) в энергетическом спектре молекулярных орбиталей (см. рис. 4) при образовании цикла, включающего 4 бензольных кольца, связанных атомами серы. При этом молекулярные орбитали, лежащие по энергии выше области разрыва, являются линейной комбинацией  $\pi$ -связующих углерод-углерод, локализованных на отдельных ароматических фрагментах с неподеленными парами гетероатомов серы (см. рис. 5, в). Ниже области разрыва находятся

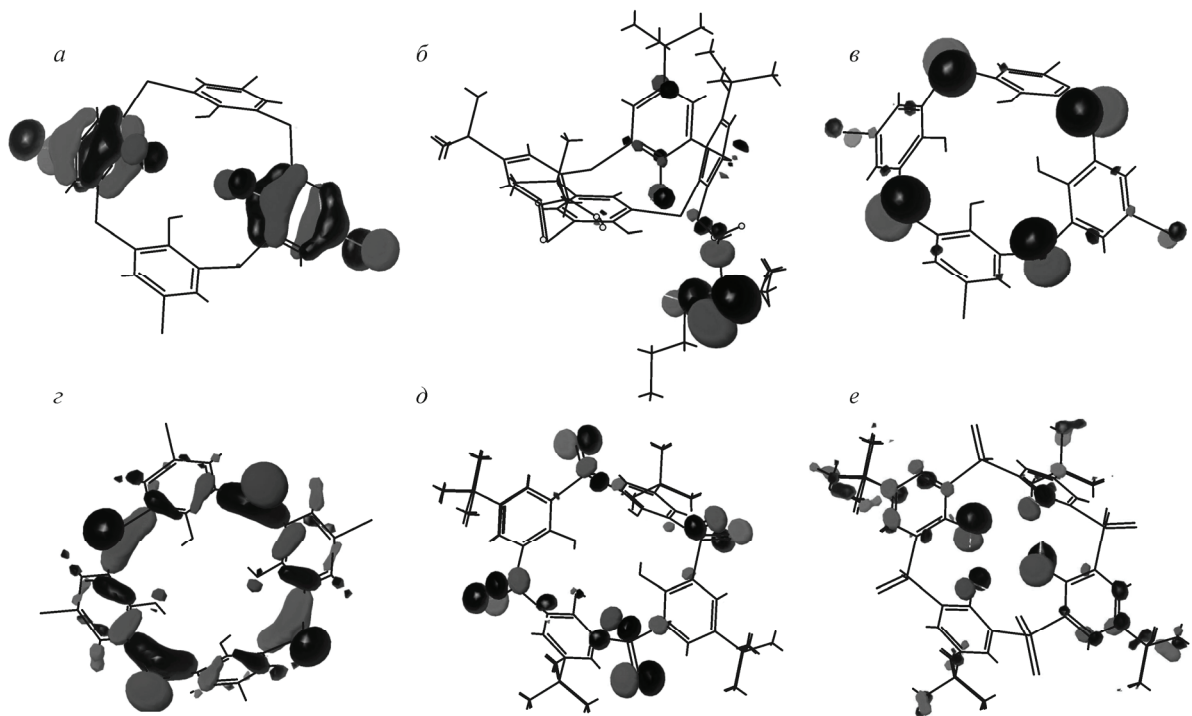


Рис. 5. Вид некоторых молекулярных орбиталей для тиакаликсаренов: **4** (а) НОМО-1, (в) НОМО-7, (г) НОМО-24, **6** (б) НОМО-2 и **9** (д) НОМО-14, (е) НОМО-36



МО, включающие  $p$ — $\pi$ -взаимодействия атомов серы с ароматической системой бензольных колец (см. рис. 5, *з*). Исходя из вышесказанного можно сделать вывод, что максимум  $A$  в  $SK_{\beta}$ -спектрах обусловлен переходами электронов с орбиталей, преимущественно включающих неподеленные пары атомов серы, а максимум  $B$  связан с переходами электронов с уровней, соответствующих данным орбиталям, являющихся в значительной степени  $\pi$ -связывающими. Понижение уровня этих орбиталей и образование разрыва в энергетической диаграмме (см. рис. 4) при переходе от 1—3 к 4—8, вероятнее всего, объясняется образованием циклической  $\pi$ -системы, включающей все бензольные фрагменты и атомы серы. Этот вывод также подтверждается и тем, что на диаграмме МО тиакаликсарена 9 подобный разрыв отсутствует (или незначителен), что связано с участием  $2p$ -орбиталей серы в образовании  $\pi$ -связей с атомами кислорода и отсутствием неподеленных пар на атомах серы. Единственный максимум в  $SK_{\beta}$ -спектре соединения 9 обусловлен переходами с этих орбиталей, а его смещение в более высокоэнергетическую область по сравнению с соединениями 1—8 вызвано изменением зарядового состояния серы и соответствующим изменением энергии  $S2p$ -уровней, как следует из данных РФЭС.

Основной максимум в  $OK_{\alpha}$ -спектрах соединений 1—8 (см. рис. 3, II, IV) можно соотнести с рентгеновскими переходами с несвязующих молекулярных уровней, отвечающих неподеленным парам атомов кислорода. Наплывы в области высокой энергии, которые более четко проявляются в расчетных спектрах, можно отнести к переходам электронов со связывающих орбиталей, отвечающих связям С—О. В случае тиакаликсарена 9, согласно теоретическим расчетам, низкоэнергетический пик  $B$  соответствует в основном орбиталям с участием неподеленных пар  $2p$ -электронов атомов кислорода гидроксигрупп нижнего обода и сульфоновых мостиков (см. рис. 5, *д*). Высокоэнергетический максимум  $A$ , совпадающий по положению с полосой в  $SK_{\beta}$ -спектре, относится к переходам с  $\pi$ -связующих орбиталей связей S=O и С—O (см. рис. 5, *е*).

Сопоставление  $SK_{\beta}$ - и  $OK_{\alpha}$ -спектров показывает, что для соединений 1—8 внешними являются МО, построенные с большим участием  $3p$ -АО серы, тогда как молекулярные орбитали, построенные с большим участием  $2p$ -АО кислорода, находятся в более высокоэнергетической области (см. рис. 3). И лишь в случае сульфонового производного 9, в котором отсутствуют неподеленные электронные пары  $S2p$ , внешними являются МО, построенные с участием  $2p$ -АО атомов кислорода нижнего обода.

Экспериментальные потенциалы ионизации ( $ПИ = -\varepsilon_i + \Delta_K$ ), полученные на основании рентгеноспектральных данных, отличаются от соответствующих теоретических значений Коуна—Шема ( $\varepsilon_i$ ) на величину  $\Delta_K$  порядка  $\sim 2$ —3 эВ. Аналогичные оценки величины поправки  $\Delta_K$  были получены ранее [10] при изучении  $K_{\beta}$ -спектров серы тиакаликсаренов, а также при изучении  $K_{\beta}$ -спектров серы серии молекул дитиокарбаматов и дитиофосфинатов [23]. Соответствующие поправки в значительной мере связаны с релаксацией валентных орбиталей на электронную вакансию, которая возникает в системе при переходе валентного электрона с ВЗМО на внутренний  $1s$ -уровень атома серы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением рентгеновской спектроскопии и квантово-химических методов показано, что влияние заместителей в верхнем или нижнем ободу тиакаликсаренов на электронные характеристики мостиковых атомов серы существенно меньше, чем влияние конформационных изменений [10—12] и находится в пределах погрешности рентгеноспектральных методов. При окислении мостиковых группировок до сульфоновых происходит закономерное снижение электронной плотности на атоме серы, что отражается в смещении полос в РЭ и РФЭ спектрах. Неизменность донорных свойств атомов серы при введении заместителей различных типов в бензольное кольцо подтверждает полученные ранее данные о сохранении экстракционной способности серы в бифункциональных экстрагентах на основе ТКА [10]. Сопоставление ТКА и их ациклических аналогов показывает, что особенности РЭ спектров ТКА обусловлены образованием единой циклической  $\pi$ -системы с участием АО серы, что приводит к понижению

энергии орбиталей, включающих  $p$ – $\pi$ -взаимодействия мостиковых атомов серы и ароматических фрагментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iki N., Miyano S. // *J. Incl. Phenom.* – 2001. – **41**. – P. 99 – 105.
2. Шокова Э.А., Ковалев В.В. // *Журн. орган. химии.* – 2003. – **39**, № 1. – С. 13 – 40.
3. Morohashi N., Narumi F., Iki N., Hattori N., Miyano S. // *Chem. Rev.* – 2006. – **106**. – P. 5291 – 5316.
4. Asfari Z., Bilyk A., Dunlop J.W.C. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – **40**. – P. 721 – 723.
5. Agrawal Y.K., Pancholi J.P. // *Ind. J. Chem.* – 2007. – **46A**. – P. 1373 – 1382.
6. Bilyk A., Dunlop J.W., Fuller R.O., Hall A.K., Harrowfield J.M., Hosseini M.W., Koutsantonis G.A., Murray I.W., Skelton B.W., Sobolev A.N., Stamps R.L., White A.H. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – P. 2127 – 2152.
7. Bilyk A., Dunlop J.W., Fuller R.O., Hall A.K., Harrowfield J.M., Hosseini M.W., Koutsantonis G.A., Murray I.W., Skelton B.W., Sobolev A.N., Stamps R.L., White A.H. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – P. 2106 – 2126.
8. Bilyk A., Hall A.K., Harrowfield J.M., Hosseini M.W., Mislin G., Skelton B.W., Taylor C., White A.H. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – P. 823 – 826.
9. Morohashi N., Hattori T., Yokotakura K., Kabuto C., Miyano S. // *Tetr. Lett.* – 2002. – P. 7769.
10. Торгов В.Г., Мазалов Л.Н., Костин Г.А., Ус Т.В., Корда Т.М., Крючкова Н.А., Коротаев Е.А., Федоренко А.Д., Драпайло А.Б. // *Журн. структур. химии.* – 2011. – **52**, № 4. – С. 740 – 747.
11. Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Торгов В.Г., Костин Г.А., Кальченко В.И. // *Журн. структур. химии.* – 2011. – **52**, Прилож. – С. S40 – S48.
12. Kostin G.A., Kryuchkova N.A., Mazalov L.N., Torgov V.G., Drapailo A.B. // *J. Mol. Struct.* – 2011. – **1006**. – P. 502 – 507.
13. Scjfield J.H. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1976. – **8**. – P.129.
14. Jaguar 7.5, Shrodinger Inc. – Portland OR. – 2008.
15. Becke A. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648.
16. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**. – P. 785.
17. Mitin A.V., Baker J., Pulay P. // *J. Chem. Phys.* – 2003. – **118**. – P. 7775.
18. Chirlian L.E., Francl M.M. // *J. Comput. Chem.* – 1987. – **8**. – P. 894.
19. Hehre W.J., Ditchfield R., Steward R.F., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* – 1970. – **52**. – P. 2769.
20. Мазалов Л.Н., Юматов В.Д., Мурахтанов В.В. Рентгеновские спектры молекул. – Новосибирск: Наука. Сиб. Отд-ние, 1977.
21. Костин Г.А., Бородин А.О., Крючкова Н.А., Куратьева Н.В., Боронин А.И., Гуляев Р.В. // *Журн. координац. химии.* – 2012. – **38**, № 8. – С. 566 – 574.
22. Мазалов Л.Н., Трубина С.В., Крючкова Н.А., Тарасенко О.А., Трубин С.В., Жаркова Г.И. // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 2. – С. 259 – 268.
23. Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Трубина С.В., Тарасенко О.А., Парыгина Г.К. // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, Прилож. – С. S22 – S43.