

УДК 541.6:541.49

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ТИА- И КАЛИКС[4]АРЕНОВ****Л.Н. Мазалов^{1,3}, С.А. Лаврухина¹, А.Д. Федоренко¹, Г.И. Семушкина¹, А.В. Калинин²**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: lm@niic.nsc.ru

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*³*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия**Статья поступила 27 декабря 2016 г.**С доработки — 1 марта 2017 г.*

Проведено рентгеновское фотоэлектронное и рентгеновское эмиссионное, а также квантово-химическое изучение электронной структуры каликс[4]аренфосфиноксидов (КФО) и тиакаликс[4]аренфосфиноксидов (ТКФО). Проанализировано распределение электронной плотности по атомам, входящим в КФО и ТКФО. Изучена структура высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО). Показано, что ВЗМО данных соединений состоят преимущественно из вкладов *2p*-атомных орбиталей (АО) кислорода, входящих в состав фосфорильного и гидроксильного фрагментов, а также *3p*-АО мостиковых атомов серы, что говорит о бифункциональности рассматриваемых молекул-экстрагентов. Рассмотрено взаимное влияние нижнего и верхнего ободов КФО и ТКФО, а также влияние их строения на распределение электронной плотности в молекуле каликсарена.

DOI: 10.15372/JSC20170503

Ключевые слова: рентгеновская эмиссионная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, квантово-химические расчеты, метод DFT, каликс[4]аренфосфиноксиды, тиакаликс[4]аренфосфиноксиды, экстрагент.

ВВЕДЕНИЕ

Разработке технологий молекулярного распознавания (МР) на основе применения макроциклических соединений, селективных к отдельным комплексным формам металла, в настоящее время уделяется большое внимание. В настоящее время МР-технологии используются при экстракционном выделении из радиоактивных отходов высокой активности (ВАО) ряда металлов основных групп: актинидов и лантанидов, а также осколочных платиноидов (Pd, Rh, Ru) [1–4].

Перспективными молекулярными платформами для МР-технологий являются функционализированные каликс[4]арены (КА) и тиакаликс[4]арены (ТКА), с помощью которых можно достичь максимальной комплиментарности к различным катионам металлов при варьировании природы донорных групп в верхнем или нижнем ободах [5–8].

Переход от традиционных ациклических фосфиноксидов и сульфидов к макроциклическим S, PO-каликс(тиакаликс)[4]аренам открывает новые возможности для упрощения общей схемы фракционирования и группового извлечения металлов классов А и Б. ТКА имеют в своем составе дополнительные донорные группы — мостиковые атомы серы (рис. 1, б), которые могут принимать участие в процессах координации ТКА к различным металлам [9–14]. Таким образом S, PO-функционализация противоположных ободов КА приводит к появлению пространственно

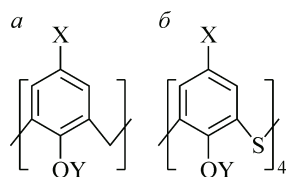


Рис. 1. Структура изучаемых КА/КФО (а) и ТКА/ТКФО (б).

КА: 1. X=H, Y=H; КФО: 2. X=CH₂P=O(Pr)₂, Y=Pr; 3. X=CH₂P=O(Bu)₂, Y=Pr; 4. X=*t*-Bu, Y=CH₂P=O(Bu)₂; ТКА: 5. X=*t*-Bu, Y=H; ТКФО: 6. X=CH₂P=O(Bu)₂, Y=Pr; 7. X=CH₂P=O(Bu)(Oct), Y=H; 8. X=CH₂P=O(Ph)₂, Y=H; 9. X=*t*-Bu, Y=CH₂P=O(Bu)₂-1,3-альтернат

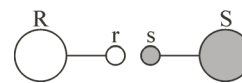


Рис. 2. Схема взаимодействия молекул донора R и акцептора S

разделенных центров комплексообразования, что создает предпосылки для разделения металлов групп А и Б.

Эффективность извлечения различных металлов в экстракционных процессах может быть проанализирована на основе рассмотрения возможных донорно-акцепторных взаимодействий экстрагент—экстрагирующее соединение. При соответствующем подходе учитываются особенности электронного и пространственного строения взаимодействующих объектов.

Предсказание типа образующихся экстракционных соединений и понимание процессов, протекающих при экстракции, невозможно без знания характера электронных взаимодействий между молекулами экстрагента и экстрагируемого соединения.

В настоящее время существует ряд подходов, позволяющих на основании знания электронного строения молекул-экстрагентов предсказать строение продуктов, образующихся в результате экстракции. Один из таких подходов основан на анализе характера распределения электронной плотности (эффективных зарядов на атомах) и строения пограничных орбиталей взаимодействующих соединений [15]. Чтобы проанализировать характер химических взаимодействий между молекулами или отдельными молекулярными фрагментами, используют данные об их первоначальной геометрической структуре, строении ВЗМО и НСМО, а также о зарядовом состоянии отдельных атомов, входящих в состав взаимодействующих объектов. Использование методов рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и рентгеновской эмиссионной (РЭС) спектроскопии с методами квантовой химии позволяет провести детальное изучение характера распределения электронной плотности на атомах молекулы и определить эффективный заряд каждого атома в молекуле [16—18].

Донорно-акцепторные взаимодействия в экстракционных системах. При анализе возможных донорно-акцепторных взаимодействий обычно используют подходы, основанные на теории возмущенных молекулярных орбиталей (ВМО) [19, 20], что позволяет оценить изменение энергии системы ΔE при образовании химической связи между взаимодействующими системами в результате переноса электронов между донором и акцептором. В простейшем случае, когда взаимодействуют две молекулы R и S (рис. 2), одна из которых является донором электронов (R) (имеет занятую двумя электронами верхнюю МО (ВЗМО) Ψ_j с энергией ε_j), а другая — акцептором (S) (имеет свободную орбиталь Ψ_i с энергией ε_i), значения ΔE можно оценить на основании соотношения [22, 23]:

$$\Delta E = -\frac{q_r q_s}{R_{RS} \varepsilon} + 2 \frac{c_{r_j}^2 c_{s_i}^2 \Delta \beta_{rs}}{\varepsilon_j - \varepsilon_i}. \quad (1)$$

Здесь c_{r_j} и c_{s_i} — коэффициенты, с которыми атомные орбитали ψ_r и ψ_s атомов r и s входят в ВЗМО Ψ_j молекулы донора R и НСМО Ψ_i молекулы акцептора S; $\Delta \beta_{rs}$ — интеграл резонансного взаимодействия; q_r и q_s — заряды на атомах r и s изолированных молекул; R_{RS} — расстояние между молекулами R и S; ε — диэлектрическая постоянная, учитывающая влияние среды [22, 23].

В общем случае необходимо принимать во внимание возможность взаимодействия нескольких занятых орбиталей (j) донора с несколькими свободными орбиталями (i) акцептора [16, 19], тогда

$$\Delta E = -\frac{q_r q_s}{R_{RS} \epsilon} + 2 \sum_j^{\text{зан.}} \sum_i^{\text{своб.}} \frac{c_{r_j}^2 c_{s_i}^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \Delta \beta_{rs}. \quad (2)$$

Приведенные соотношения показывают, что донорно-акцепторные взаимодействия между экстрагентом и экстрагируемым комплексом зависят от зарядов, локализованных на взаимодействующих атомах r и s (см. рис. 2), а также от строения взаимодействующих молекулярных орбиталей донора и акцептора (коэффициенты c_{r_j} и c_{s_i}), с которыми АО взаимодействующих атомов r и s входят во взаимодействующие ВЗМО и НСМО донора R и акцептора S .

В настоящей работе рассмотрены результаты применения методов РФЭС и РЭС для изучения электронного строения КА, ТКА, а также их функционализированных производных: каликс[4]аренфосфиноксидов (КФО) и тиакаликс[4]аренфосфиноксидов (ТКФО), которые эффективно используются в экстракционных технологиях [21—26]. Важной особенностью методов РФЭС и РЭС является их характеристичность, позволяющая определить зарядовое состояние отдельных атомов (q_r , q_s), входящих в состав молекул-экстрагентов, определить энергии отдельных ВЗМО и НСМО (ϵ_i , ϵ_j), а также степень участия АО отдельных атомов $c_{r_j}^2$ и $c_{s_i}^2$, входящих в состав ВЗМО и НСМО взаимодействующих реагентов, участвующих в процессах экстракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структуры изучаемых соединений приведены на рис. 1. Все изучаемые вещества имели классификацию не ниже ЧДА. Функционализированные КА и ТКА были получены по методикам [27—29] и предоставлены В.И. Кальченко и А.Б. Драпайло (ИОХ НАН Украины, г. Киев).

Рентгеновские эмиссионные спектры PK_α ($\lambda \sim 6,159 \text{ \AA}$), PK_β ($\lambda \sim 5,796 \text{ \AA}$), SK_α ($\lambda \sim 5,374 \text{ \AA}$), SK_β ($\lambda \sim 5,031 \text{ \AA}$), OK_α ($\lambda \sim 23,62 \text{ \AA}$) были получены на рентгеновском ультрамягком спектрометре "Стеарат" [30]. При получении РЭС спектров серы и фосфора в качестве кристалл-анализатора использовали кристалл кварца (плоскость $(10\bar{1}1)$, $2d = 6,68 \text{ \AA}$), а при получении РЭС спектров кислорода применяли кристалл-анализатор $RbAP$ ($2d = 25,80 \text{ \AA}$). Для регистрации РЭС спектров серы и фосфора в качестве детектора рентгеновского излучения использовали проточный газовый пропорциональный счетчик с аргон-метановым наполнением. Регистрацию РЭС спектров кислорода осуществляли газовым пропорциональным счетчиком с метановым наполнением. Окно газового счетчика было изготовлено из полиэтиленовой пленки толщиной $\sim 600 \text{ нм}$. Режим работы рентгеновской трубки при съемке эмиссионных спектров фосфора, серы и кислорода $V = 8 \text{ кВ}$, $I = 0,4 \text{ А}$. Рабочий вакуум в камере спектрометра $10^{-5}—10^{-6} \text{ Торр}$. Точность измерения энергии рентгеновских PK_α - и SK_α -линий $\sim 0,2 \text{ эВ}$. Энергетическое положение и химические сдвиги РЭС $K_{\alpha 1}$ -линий серы и фосфора приведены в таблице.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ESCA-SPECS (Германия) (ЦКП ИК СО РАН). Использовали MgK_α -излучение ($h\nu = 1253,6 \text{ эВ}$). Образцы наносились на двусторонний проводящий углеродный скотч. Калибровку РФЭС проводили по энергии связи $1s$ -уровня углерода ($\epsilon = 284,8 \text{ эВ}$). Точность измерения энергетического положения фотоэлектронных линий $\sim 0,2 \text{ эВ}$. Экспериментальные энергии связи основных уровней приведены в таблице.

Квантово-химические расчеты исследуемых молекул КА, ТКА, КФО и ТКФО проводили методом DFT с помощью программного комплекса ADF2013c [31]. Для оптимизации геометрии использовали функционалы LDA VWN [32, 33] и GGA BP86 [32], базис TZP [34]. Заряды были рассчитаны по методам Малликена [35], NBO [36] и в таблице приведены средние значения зарядов для различных групп атомов. Расчеты энергетического положения и состав (вклады АО) МО проводили с использованием функционала SAOP [37]. Моделирование рентгеновских эмиссионных спектров валентной полосы проводили на основе расчетных данных, полученных для основного состояния молекул.

Энергетическое положение (E , эВ) экспериментальных РФЭС и РЭС линий атомов кислорода, серы и фосфора и теоретические значения зарядов ($Q_{\text{сп}}$, e) на атомах, входящих в состав КА, КФО, ТКА и ТКФО

Соединение	E					Q					
	O1s (PO/OR)	S2p _{3/2}	PK _{α1} (ΔPK _{α1})	S2p _{3/2}	SK _{α1} (ΔSK _{α1})	Малликен			NBO		
						P	S	OR/PO	P	S	OR/PO
2	530,4/532,6	131,8	2013,92 (0,18)	—	—	1,12	—	-0,58/-0,75	1,72	—	-0,50/-1,03
3	530,3/532,5	131,8	2013,95 (0,21)	—	—	1,12	—	-0,58/-0,75	1,72	—	-0,50/1,03
4	530,4/532,6	131,8	2014,02 (0,28)	—	—	1,29	—	-0,57/-0,77	1,70	—	-0,49/-1,05
5	—/533,2	—	—	163,4	2307,59 (-0,25)	—	-0,03	-0,54	—	—	—
6	530,6/532,9	132,0	2014,07 (0,33)	163,5	2307,72 (-0,12)	1,09	-0,02	-0,53/-0,74	1,72	0,17	-0,69/-1,02
7	530,7/533,1	132,0	2014,10 (0,36)	163,4	2307,74 (-0,10)	1,08	-0,01	-0,53/-0,76	—	—	—
8	530,6/533,1	132,1	2014,10 (0,36)	163,5	2307,67 (-0,17)	1,10	-0,01	-0,53/-0,76	1,72	0,17	-0,69/-1,01
9	530,5/533,0	132,0	2014,09 (0,35)	163,5	2307,66 (-0,18)	1,17	0,03	-0,55/-0,75	—	—	—

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Энергетическое положение основных уровней атомов в молекуле и их относительное энергетическое положение 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, что приводит к химическим сдвигам в рентгеновских фотоэлектронных и рентгеновских эмиссионных спектрах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ ДОНОРНЫХ АТОМОВ КА И ТКА

Молекулы КА и КФО. Анализ энергетического положения глубоких основных уровней атомов фосфорильного кислорода (O1s) и атомов фосфора (P2p_{3/2}) в ряду изучаемых КФО 2—4 (см. рис. 1, таблицу) показывает, что значение электронной плотности, локализованной на атомах фосфора и кислорода, входящих в фосфорильный фрагмент (P=O), не изменяется (в пределах точности эксперимента 0,2 эВ) при координации молекулы фосфиноксида R₃PO к верхнему или нижнему ободу молекул КА (см. таблицу).

При определенных значениях рН среды возможно непосредственное участие атома кислорода гидроксильной группы (OH/OR) в процессах экстракции. В этой связи представляет интерес зарядовое состояние атомов кислорода, локализованных в нижнем ободу КА. В случае атомов фенольного кислорода, входящих в состав нижнего обода 1 и КФО 2—4, энергетическое положение O1s-уровней, согласно данным рентгеновской спектроскопии, остается неизменным в пределах точности эксперимента (±0,2 эВ) и не зависит от природы радикальной группы, связанной с кислородом нижнего обода, а также от характера заместителей в верхнем ободу КА.

Таким образом, анализ РФЭС спектров показал, что энергетическое положение основных O1s-уровней атомов кислорода фосфорильного фрагмента в молекулах-заместителях, расположенных в верхнем ободу в КФО 2—3 и нижнем ободу в КФО 4, близко.

ТКА и ТКФО. В случае ТКА **5** и ТКФО **6—9** значения энергий связи $O1s$ -уровней фосфорильных групп соответствуют 530,6—530,7 эВ и незначительно отличаются от энергий связи рассмотренных выше соединений КФО **2—4** (530,3—530,4 эВ). Таким образом, влияние мостиковых атомов серы на распределение электронной плотности донорных атомов кислорода фосфорильных групп, расположенных в верхнем ободе, практически отсутствует.

Энергия связи $O1s$ -уровней гидроксильных атомов кислорода в ТКФО (532,9—533,1 эВ) по сравнению с КФО возрастает на 0,4—0,6 эВ. Следовательно, влияние мостиковых атомов серы на зарядовое состояние атомов кислорода гидроксильных групп проявляется явно и приводит к уменьшению электронной плотности на атомах гидроксильного кислорода, что говорит об изменении кислотных свойств ТКФО.

В свою очередь, энергии связи $S2p_{3/2,1/2}$ -уровней в ряду рассматриваемых ТКА **5** и ТКФО **6—9** (163,4—163,5 эВ) остаются неизменными в пределах точности эксперимента (0,2 эВ).

Таким образом, в ТКА и ТКФО взаимное влияние заместителей в верхнем ободе и мостиковых атомов серы в нижнем ободе, согласно данным РФЭС, отсутствует.

Энергия остовных рентгеновских $K_{\alpha 1,2}$ переходов ($2p_{3/2,1/2} \rightarrow 1s$) непосредственно зависит от эффективных зарядов, локализованных на атомах [15]. Изучая энергетическое положение $K_{\alpha 1,2}$ -линий в ряду замещенных КА и ТКА, можно получить информацию о характере изменения зарядового состояния атомов фосфора и серы в молекулах [15]. В таблице приведены абсолютные энергии $K_{\alpha 1}$ -линии фосфора и серы ($2p_{3/2} \rightarrow 1s$ спектральный переход), а также химические сдвиги $K_{\alpha 1}$ -линий относительно линий элементарного фосфора и серы $\Delta PK_{\alpha 1}$ ($\Delta SK_{\alpha 1}$). Точность измерения химических сдвигов $\sim 0,2$ эВ. Соответствующие химические сдвиги фосфора, входящего в состав фосфиноксидных заместителей, координированных в верхнем и нижнем ободах каликсарена (см. таблицу), близки к химическим сдвигам фосфора алифатических фосфиноксидов R_3PO ($R = Me, Bu, Pr$) [15]. Замена алифатических радикалов на фенильные также приводят к увеличению положительного заряда на атомах фосфора [15] (см. таблицу).

Теоретические заряды на атомах фосфорильного и гидроксильного кислорода, фосфора и серы, определенные различными методами, отличаются, однако характер изменения зарядов в ряду изучаемых экстрагентов соответствует изменениям экспериментальных энергий связи внутренних уровней атомов (см. таблицу).

Изучение энергетического положения $K_{\alpha 1}$ -линий атомов серы, входящих в состав нижнего обода замещенных ТКА, подтверждает вывод, сделанный в работах [21—26], согласно которому зарядовое состояние мостикового атома серы соответствует состоянию атомов серы, входящих в состав алифатических сульфидов, и при этом не зависит от заместителей в верхнем и нижнем ободах ТКА и ТКФО (см. таблицу).

Таким образом, изучение химических сдвигов $K_{\alpha 1}$ -линий фосфора и серы в изучаемом ряду ТКФО, используемых в качестве экстрагентов, подтверждают выводы, полученные при изучении РФЭС спектров данных соединений.

Рентгеновские эмиссионные спектры ВЗМО. Согласно (1) и (2), донорно-акцепторные взаимодействия молекул в процессе экстракции определяются коэффициентами c_{r_j} и c_{s_i} , с которыми атомные орбитали непосредственно взаимодействующих атомов донора r и акцептора s входят в соответствующие ВЗМО (j) и НСМО (i). Методы рентгеновской эмиссионной спектроскопии позволяют оценить характер участия отдельных атомных орбиталей атомов, входящих в состав молекулы, в построении ВЗМО системы [15]. Тонкая структура рентгеновских эмиссионных спектров формируется в результате переходов электронов с уровней ВЗМО на соответствующую внутреннюю рентгеновскую вакансию и отображает вклады АО в занятые молекулярные орбитали молекулы.

Так, рентгеновские эмиссионные SK_{β} (PK_{β})-спектры соответствуют спектральным переходам электронов с занятых МО, построенных с участием $3p$ -АО серы (фосфора), на глубокий $1s$ -уровень атома серы (фосфора) ($3p \rightarrow 1s$ переход) и позволяют оценить степень участия $3p$ -АО серы (фосфора) в построении ВЗМО молекулы. Рентгеновские эмиссионные OK_{α} -спектры соответствуют рентгеновским переходам электронов с занятых МО, построенных с участием $2p$ -АО кислорода, на $1s$ -уровень атома кислорода ($2p \rightarrow 1s$ переход).

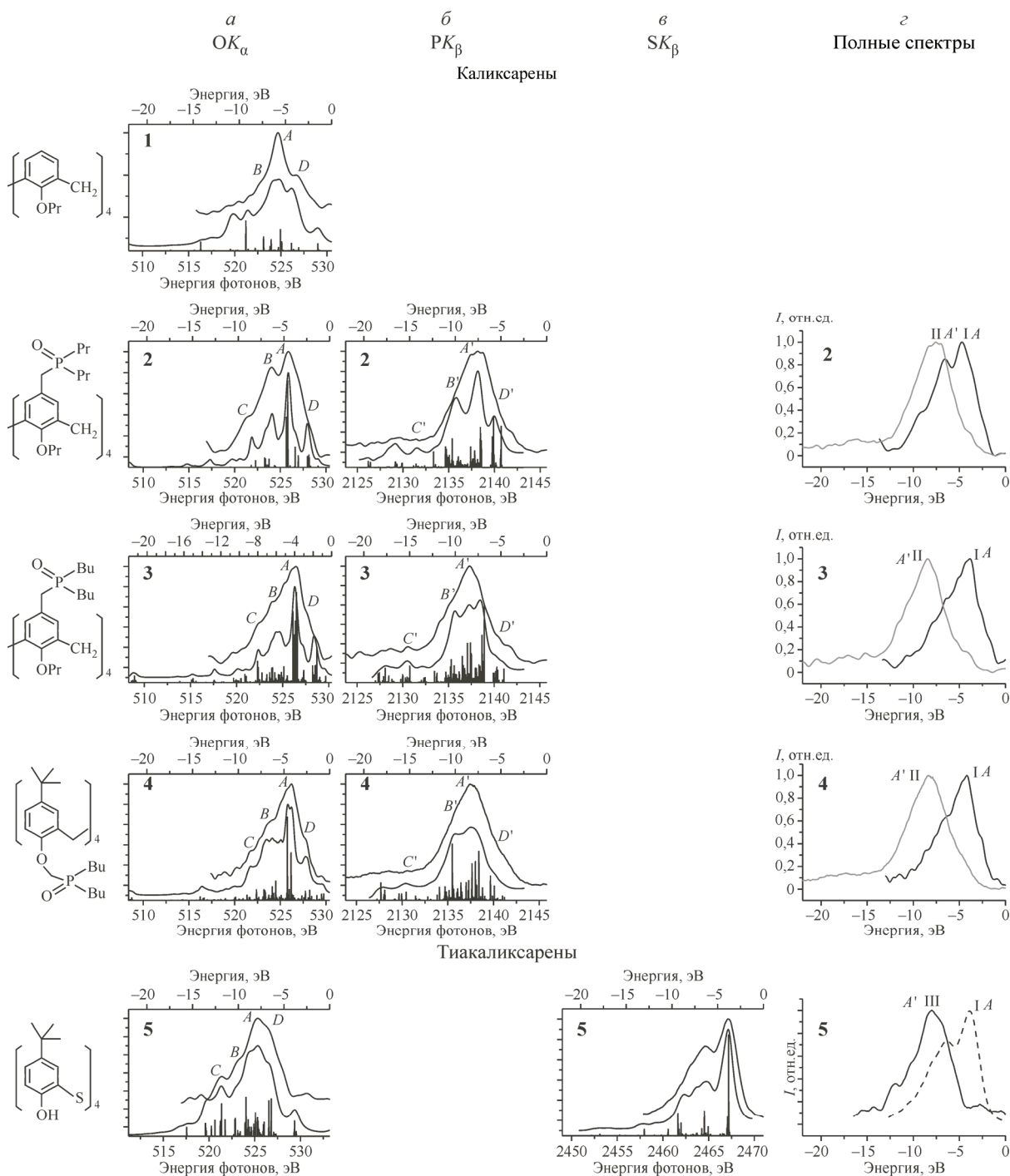


Рис. 3. Экспериментальные (вверху) и теоретические (внизу) рентгеновские эмиссионные спектры OK_{α} (а), PK_{β} (б), SK_{β} (в) и полные рентгеновские спектры (г) (OK_{α} — черная линия, PK_{β} — серая линия, SK_{β} — штриховая линия) исследуемых образцов КА, КФО, ТКА и ТКФО

На рис. 3, а–в показаны рентгеновские OK_{α} -, PK_{β} -, SK_{β} -спектры изучаемых молекул функционализованных КА 1, КФО 2–4, ТКА 5 и ТКФО 6–9.

С целью интерпретации полученных экспериментальных спектров РЭС были проведены модельные квантово-химические расчеты электронной структуры рассматриваемого ряда молекул триакаликс[4]аренов. На основании проведенных расчетов были построены модельные теоретические спектры (см. рис. 3, а–в). При моделировании рентгеновских спектров валент-

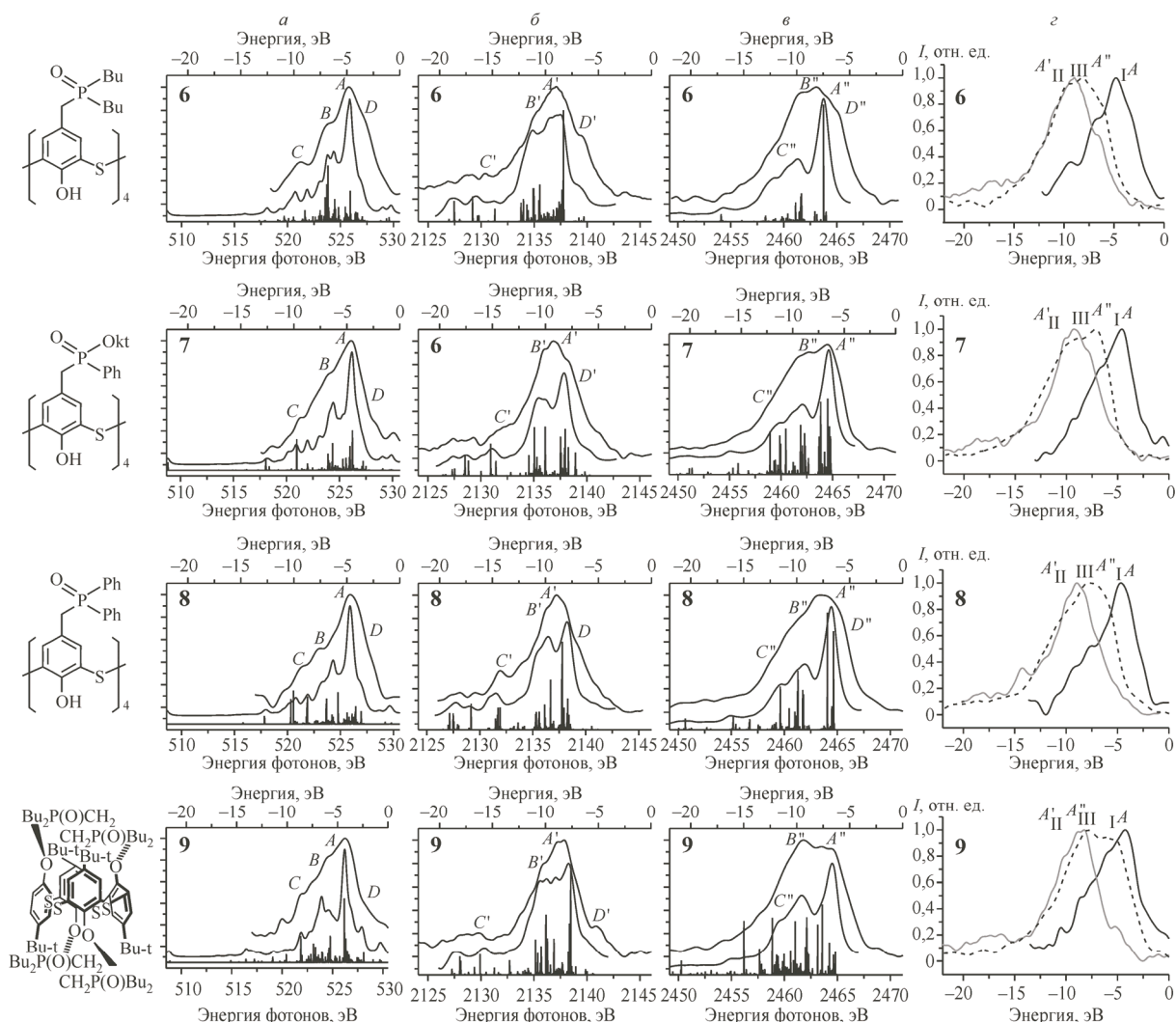


Рис. 3. Экспериментальные (вверху) и теоретические (внизу) рентгеновские эмиссионные спектры OK_{α} (а), PK_{β} (б), SK_{β} (в) и полные рентгеновские спектры (г) (OK_{α} — черная линия, PK_{β} — серая линия, SK_{β} — штриховая линия) исследуемых образцов КА, КФО, ТКА и ТКФО

ной полосы на основе расчетных данных, полученных для основного состояния молекул, энергетическое положение спектральных линий определяется одноэлектронными энергиями ВЗМО (ε_i). Одноэлектронные энергии МО (ε_i) и потенциалы ионизации уровня (I_i) связаны соотношением $I_i \sim -\varepsilon_i$ (приближение Купманса). Интенсивность отдельных эмиссионных спектральных линий пропорциональна квадратам коэффициентов $|c_{rj}|^2$, с которыми валентные $3p$ -АО серы, $3p$ -АО фосфора и $2p$ -АО кислорода входят в соответствующие j -ВЗМО $\Psi_j = \sum c_{rj} \psi_r$; $I_j \sim |c_{rj}|^2$. В случае теоретических модельных спектров (см. рис. 3) вертикальные линии показывают энергетическое положение отдельных рентгеновских переходов и их интенсивность.

Рассматриваемые РЭС спектры, отражающие вклад атомных состояний различной симметрии $3p$ (S), $3p$ (P), $2p$ (O) в структуру валентной полосы молекулы, являются суперпозицией соответствующих переходов.

Рентгеновские эмиссионные линии вследствие конечной ширины внутреннего уровня перехода и аппаратных искажений имеют конечную ширину и описываются Лоренцевой спектральной зависимостью. В этой связи модельные спектры представляют собой суперпозицию отдельных линий Лоренцевой формы конечной ширины. Для идентификации основных спек-

тральных особенностей, проявляющихся в экспериментальных спектрах, при построении модельных спектров учитывали только ширину внутренних уровней перехода (для $1s(O) \Delta E = 0,25$ эВ, для $1s(S) \Delta E = 0,57$ эВ, для $1s(P) \Delta E = 0,54$ эВ [38]). Аппаратурное искажение не учитывалось при построении модельных РЭС спектров. В случае OK_{α} -спектров учтено, что экспериментальные спектры являются суперпозицией спектров атомов кислорода, входящих в состав фосфорильного (PO) и гидроксильного (ОН/OR) фрагментов, имеющих различные энергии основных уровней $O1s$.

На рис. 3, *a* показаны экспериментальные OK_{α} -эмиссионные спектры КА 1, КФО 2—4, ТКА 5 и ТКФО 6—9. Во всех OK_{α} -спектрах наблюдается ряд спектральных особенностей *D*, *A*, *B*, *C*, которые обусловлены рентгеновскими переходами с отдельных ВЗМО, построенных с участием $2p$ -АО атомов кислорода, входящих в состав рассматриваемых молекул. Как показывают приведенные модельные спектры соответствующие спектральные особенности могут быть связаны со спектральными переходами с близко расположенных по энергии ВЗМО (вертикальные линии). Как видно, наблюдаемые в экспериментальных спектрах спектральные особенности имеют соответствие и в модельных теоретических спектрах. В случае OK_{α} -спектров необходимо учитывать, что рентгеновские спектры являются суперпозицией рентгеновских эмиссионных переходов, соответствующих различным группам атомов кислорода (PO и ОН(OR)) (см. рис. 3, *a*). Основным максимумом *A* в OK_{α} -спектрах соединений КФО 2—4, согласно теоретическим расчетам, обусловлен рентгеновскими переходами с несвязующих молекулярных уровней ($-3,9 \dots -4,8$ эВ), отвечающих неподеленным электронным парам, локализованным на атоме кислорода PO-групп.

Наблюдаемая в экспериментальных и модельных спектрах КФО 2—4 спектральная особенность *D* связана с переходами электронов с ВЗМО ($-2,5 \dots -3,1$ эВ), построенных с участием атомов фосфорильной группы $2p$ -АО. Плечо *B* экспериментальных OK_{α} -спектров может быть отнесено к переходам с π -связующих орбиталей PO-группы ($-6,5 \dots -6,9$ эВ). Наплыв *C* связан с рентгеновскими переходами с молекулярных уровней ($-8,6 \dots -9,5$ эВ), включающих $2p$ -АО атомов кислорода ОН(OR)-групп нижнего обода.

Основным максимумом *A'* ($-7,5 \dots -8,9$ эВ) в PK_{β} -спектрах (см. рис. 3, *b*) молекул КФО 2—4 и ТКФО 6—9 обусловлен МО, построенными с участием $3p$ -АО фосфора, наплыв *D'* ($-5,0 \dots -6,5$ эВ) может быть отнесен к переходам электронов с орбиталей, осуществляющих π -связь атомов фосфора и кислорода в группе P=O. Максимум *C'* ($-15,5 \dots -16,0$ эВ) связан с ВЗМО, отвечающими за σ -связи атомов фосфора с окружением.

На рис. 3, *b* приведены рентгеновские эмиссионные SK_{β} -спектры, показывающие характер участия $3p$ -АО атомов серы в ВЗМО молекул ТКА и ТКФО. Максимум *A''* ($-7,0 \dots -7,9$ эВ) в рассматриваемых спектрах обусловлен рентгеновскими переходами с ВЗМО, отвечающими неподеленным парам $3p$ -электронов, локализованных на атомах серы, тогда как максимум *B''* связан с $3p$ -АО атомов серы, участвующих в образовании σ -связей.

На рис. 3, *z* показаны экспериментальные рентгеновские OK_{α} -, PK_{β} - и SK_{β} -спектры изучаемых молекул функционализированных КА и ТКА. Спектры изображены в единой шкале энергий связи (потенциалов ионизации) относительно уровня вакуума. Рассматриваемые рентгеновские эмиссионные спектры, изображенные в единой шкале энергий (**полные спектры**), отражают вклады атомных состояний (орбиталей) атомов кислорода $O2p$, фосфора $P3p$, серы $S3p$ в структуре ВЗМО изучаемых молекул. Анализируя относительное энергетическое положение главных спектральных максимумов экспериментальных рентгеновских OK_{α} -, PK_{β} -, SK_{β} -спектров, можно получить представления о структуре пограничных ВЗМО изучаемых молекул. Так, рассматривая энергетическое положение OK_{α} -линий (см. рис. 3, *z*) для КФО 2—4, можно видеть, что пограничные МО, локализованные в районе максимума *A* OK_{α} (см. рис. 3, *a*), построены с большим вкладом $2p$ -АО атомов фосфорильного и гидроксильного кислорода. В то же время, как видно из рис. 3, *z*, степень участия $3p$ -АО атомов фосфора в соответствующих пограничных МО, построенных с большим вкладом $2p$ -АО атомов кислорода, незначительна.

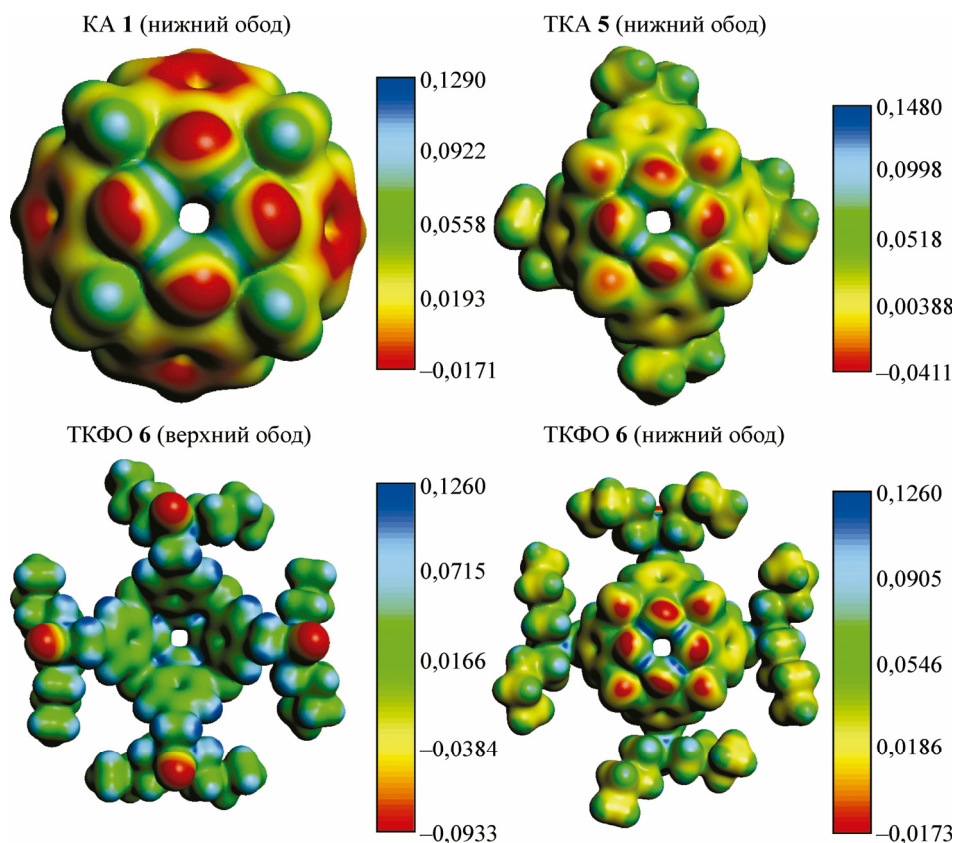


Рис. 4. Карты МЭП для молекул КА 1, ТКА 5 и ТКФО 6

Молекулярные орбитали, построенные с большим участием $3p$ -АО фосфора, имеют большие энергии связи (максимум A' РК $_{\beta}$, см. рис. 3, б).

В случае ТКА 5 и ТКФО 6—9 пограничные МО (область максимума A'' на рис. 3, г) построены с участием $3p$ -АО атомов серы. Однако основной вклад $3p$ -АО атомов серы, как видно из полных спектров, имеется в более глубокие ВЗМО ($\sim -7 \dots -8$ эВ, максимум B'' на рис. 3, в).

Таким образом, как показывают проведенные рентгеноэлектронные, рентгеноспектральные и квантово-химические исследования характера распределения электронной плотности и строения ВЗМО молекул КА, КФО, ТКА и ТКФО, наибольшая электронная плотность сосредоточена на фосфорильных и гидроксильных атомах кислорода. В то же время наличие отрицательного заряда на мостиковых атомах серы в ТКА и ТКФО показывает, что соответствующие атомы могут также служить в качестве донорных центров.

Рассмотрение карт молекулярного электростатического потенциала (МЭП) (рис. 4) подтверждает полученные результаты. Как видно из приведенных рисунков, наибольшая электронная плотность сосредоточена на атомах кислорода, входящих в состав замещенных КФО и ТКФО.

На рис. 4 показаны карты МЭП для незамещенных КА 1 и ТКА 5 и для содержащего фосфорильные группы ТКФО 6. Как видно в случае КА 1, наибольшая электронная плотность локализована на атомах кислорода гидроксильных групп, входящих в состав нижнего обода молекулы. Для ТКА 5, в состав которого входят мостиковые атомы серы, появляются дополнительные центры локализации отрицательного заряда, связанные с мостиковыми атомами серы.

В случае замещенных фосфорильными группами в верхнем ободке ТКА (ТКФО 6) карты МЭП для верхнего обода показывают, что наибольший отрицательный заряд сосредоточен на Р=О-группах заместителей; в то же время имеется отрицательная электронная плотность на атомах кислорода гидроксильных групп и мостиковых атомах серы, входящих в состав нижнего обода рассматриваемой молекулы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РЭС, РФЭС и с привлечением модельных квантово-химических расчетов проведено изучение электронного строения молекул фосфорилированных каликс[4]аренов и тиакаликс[4]аренов. Получены данные об энергетическом положении и парциальном составе ВЗМО изучаемых молекул.

Показано, что ВЗМО КФО и ТКФО построены преимущественно с участием 2p-АО кислорода фосфорильных фрагментов и 3p-АО мостиковых атомов серы, что позволяет рассматривать соответствующие функционализированные тиакаликсарены в качестве бифункциональных экстрагенов при экстракции металлов групп А и Б.

Изучено распределение электронной плотности в молекулах КФО и ТКФО. Показано, что в качестве донорных атомов в экстракционных процессах могут выступать фосфорильные атомы кислорода, входящие в состав заместителей, а также мостиковые атомы серы, расположенные в нижнем ободе молекул КФО и ТКФО.

Авторы выражают благодарность В.Г. Торгову (ИНХ СО РАН), а также В.И. Кальченко и А.Б. Драпайло (ИОХ НАН Украины, г. Киев) за предоставленные образцы тиакаликсаренов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coppin G.R., Khankhasayev M.Kh. // Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Wastes Managements. – Netherlands: Dordrecht Academic Publishers, 1999. – P. 135.
2. Ache H.J., Baestle L.H., Bush R.P., Nechaev A.F., Popik V.P., Ying Y. // Technical reports series № 308. – Vienna: IAEA, 1989. – P. 41.
3. Dozol J.F., Bohmer V., McKervey A., Lopez Calahorra F., Reinhoudt, D.N., Schwing M.J., Ungaro R., Wipff G. // Contract F12W-CT-0062, EUR 17615 EN. – 1997. – P. 150.
4. Dozol J.F., Schwing-Weill M.J., Arnaud-Neu F., Boehmer V., Ungaro R., van Veggel F.C.J.M., Wipff G., Costero A., Desreux J.F., de Mendoza J. // Contract F14W-CT-960022, EUR 19605 EN. – 2000. – P. 198.
5. Геїде И.В., Солдатов Д.В., Краморенко О.А., Матерн А.И., Моржерин Ю.Ю. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 7. – С. S30 – S33.
6. Klimentova J., Vojtiek P. // J. Mol. Struct. – 2007. – **826**. – P. 48 – 63.
7. Galifullina L.I., Verzhinina I.S., Stoikov I.I., Antipin I.S., Konovalov A.I. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, Прилож. – С. S25 – S29.
8. Мамардошвили Г.М., Мамардошвили Н.Ж., Койфман О.И. // Успехи химии. – 2015. – **84**, № 3. – С. 275 – 287.
9. Kostin G.A., Borodin A.O., Torgov V.G., Kuratyeva N.V., Naumov D.Yu., Kalchenko V.I., Miroshnichenko S.I. // J. Incl. Phen. Macrocycl. Chem. – 2007. – **59**, N 1-2. – P. 45 – 52.
10. Костин Г.А., Машиуков В.И., Куратьева Н.В., Ткачев С.В., Торгов В.Г., Драпайло А.Б. // Коорд. химия. – 2008. – **34**, № 5. – С. 366 – 370.
11. Костин Г.А., Машиуков В.И., Корда Т.М., Ткачев С.В., Торгов В.Г., Драпайло А.Б., Касьян О.В., Кальченко В.И. // Журн. неорганич. химии. – 2007. – **52**, № 11. – С. 1806 – 1812.
12. Brow S.D., Plumb J.A., Johnston B.F., Wheate N.J. // Inorg. Chim. Acta. – 2012. – **393**. – P. 182 – 186.
13. Торгов В.Г., Ус Т.В., Корда Т.М., Костин Г.А., Кальченко В.И. // Журн. неорганич. химии. – 2012. – **57**, № 12. – С. 1720 – 1728.
14. Торгов В.Г., Костин Г.А., Ус Т.В., Корда Т.М., Драпайло А.Б. // Журн. неорганич. химии. – 2015. – **60**, № 3. – С. 423 – 430.
15. Мазалов Л.Н., Юматов В.Д., Мурахтанов В.В., Гельмуханов Ф.Х., Доленко Г.Н., Глушкин Е.С., Кондратенко А.В. Рентгеновские спектры молекул. – Новосибирск: Наука, 1977.
16. Мазалов Л.Н., Юматов В.Д. Электронное строение экстрагентов. – Новосибирск: Наука, 1984.
17. Мазалов Л.Н., Юматов В.Д. В сб. трудов: Химия экстракции / Ред. В.А. Михайлов – Новосибирск: Наука, 1984. – С. 142-149.
18. Петрухин О.М. В сб. трудов: Химия экстракции / Ред. В.А. Михайлов – Новосибирск: Наука, 1984. – С. 112 – 131.
19. Клопман Г. Реакционная способность и пути реакций. – М.: Мир, 1977. – С. 63 – 174.
20. Гурьенова И.Г., Гольфитайн И.П., Ром И.П. Донорно-акцепторная связь. – М.: Химия, 1973.
21. Торгов В.Г., Мазалов Л.Н., Костин Г.А., Ус Т.В., Корда Т.М., Крючкова Н.А., Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Драпайло А.Б. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 4. – С. 740 – 747.
22. Мазалов Л.Н. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 1. – С. 7 – 38.

23. Мазалов Л.Н. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 2. – С. 302 – 330.
24. Крючкова Н.А., Костин Г.А., Коротаев Е.В., Мазалов Л.Н., Торгов В.Г. // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – № 8. – С. 1796 – 1800.
25. Крючкова Н.А., Лаврухина С.А., Костин Г.А., Мазалов Л.Н., Торгов В.Г., Калинин А.В., Драпайло А.Б. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 5. – С. 869 – 878.
26. 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.
27. 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. – **2010**. – P. 2106 – 2126.
28. 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. – **2000**. – P. 823 – 826.
29. Morohashi N., Hattori T., Yokomakura K., Kabuto C., Miyano S. // Tetr. Lett. – 2002. – P. 7769.
30. Кравцова Э.А. Исследование электронной структуры комплексов 3d-переходных металлов методом рентгеновской спектроскопии. Дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1976.
31. *te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S.J.A., Snijders J.G., Ziegler T.* // J. Comput. Chem. – 2001. – **22**. – P. 931 – 967.
32. *Ceperley D.M., Alder B.J.* // Phys. Rev. Letts. – 1980. – **45**. – P. 566.
33. *Vosko S.H., Wilk L., Nusair M.* // Can. J. Phys. – 1980. – **58**. – P. 1200.
34. *van Lenthe E., Baerends E.J.* // J. Comput. Chem. – 2003. – **24**. – P. 1142.
35. *Mulliken R.S.* // J. Chem. Phys. – 1955. – **23**. – P. 1833 – 1840.
36. *Bohmann J.A., Weinhold F., Farrar T.C.* // J. Chem. Phys. – 1997. – **107**. – P. 1173 – 1184.
37. *Gritsenko O.V., Schipper P.R.T., Baerends E.* // J. Chem. Phys. Lett. – 1999. – **302**. – P. 199.
38. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. – М.: Наука, 1982.