

УДК 541.49:541.64

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ
КУКУРБИТ[*n*]УРИЛОВ**© 2007 А.Н. Маслий^{1*}, Т.Н. Гришаева¹, Ан.М. Кузнецов¹, В.В. Баковец²¹Казанский государственный технологический университет²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 4 мая 2006 г.

С помощью высокоэффективного программного пакета PRIRODA на уровне теории функционала плотности с использованием функционала PBE и базисного набора DZ, оптимизированного для данного функционала, проведены расчеты структур кукурбит[*n*]урилов СВ[*n*] при *n* = 5—8 и сделана оценка термодинамических параметров их формирования. На основе рассчитанных свободных энергий Гиббса реакций образования СВ[*n*] сделан вывод о незначительном доминировании гомолога СВ[6] среди других продуктов синтеза.

Ключевые слова: кукурбит[*n*]урил, кавитанд, расчеты структур, программный пакет PRIRODA, свободная энергия Гиббса.

Кукурбит[*n*]урилы — органические макроциклические кавитанды состава $(C_6H_6N_4O_2)_n$ (*n* = 5—10), которые вызывают значительный интерес исследователей как перспективные объекты супрамолекулярной химии. История открытия этих соединений, особенности их синтеза, химические свойства и возможные направления практического применения довольно подробно описаны в ряде обзоров [1—6].

Синтез кукурбитурилов проводят в кислой среде по реакции конденсации формальдегида и гликольурилы, структура которого показана на рис. 1. В результате реакции образуются макроциклы с числом гликольуриловых звеньев от 5 до 10 (СВ[5]—СВ[10]). На рис. 2 в качестве примера приведена структура кукурбит[6]урилы. Как отмечается в обзоре [6], кукурбитурилы за счет достаточно жесткой полости с максимальным внутренним диаметром до 10 Å способны включать "гостей" — небольшие органические молекулы или ионы. Поэтому наибольший практический интерес представляет синтез кавитандов с большим количеством гликольурильных групп в кольце, что позволит включать в полость молекулы и ионы значительно больших размеров. В работе [7] был детально исследован выход продуктов синтеза кукурбит[*n*]урилов с *n* = 5—10 в широком диапазоне условий протекания процесса и составов реакционной смеси (в зависимости от типа кислоты и ее концентрации, от концентраций других реагентов и от температуры). В результате этих исследований был установлен доминирующий выход кукурбит[6]урилы (СВ[6]). Авторами также была предпринята попытка на квантовохимическом уровне с использованием полумпирического метода AM1 дать теоретическое обоснование преимущественного образования СВ[6]. Однако удовлетворительных результатов получено не было, и авторы не акцентировали внимание на этой части работы.

В работе [8] реакция образования кукурбит[*n*]урилов с *n* = 4—7 была исследована на квантовохимическом уровне неэмпирического метода Хартри—Фока (HF) и с помощью теории

* E-mail: masliy@kstu.ru

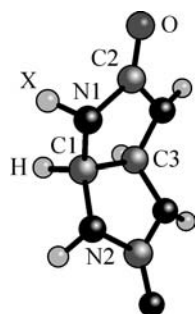


Рис. 1 (слева). Структура молекулы гликольурилы и обозначения базисных атомов

Рис. 2 (справа). Структура молекулы кукурбит[6]урилы (вид сбоку и сверху)



функционала плотности (DFT) в версии B3LYP с использованием базисных наборов 3-21G и 6-31G*. Авторами был получен результат, который они трактовали как успешный, однако при более детальном рассмотрении такой вывод кажется весьма сомнительным по ряду причин. Во-первых, использована не прямая реакция образования СВ[n] из гликольурилы и формальдегида, а через промежуточное соединение, энергетика образования которого в статье не обсуждается. Во-вторых, несколько противоречивым выглядит вывод о предпочтительном формировании СВ[6], полученный из расчетов на уровне HF, который не согласуется с результатами расчетов на более высоком уровне теории B3LYP/6-31G*/B3LYP/3-21G. Последнее, по-видимому, объясняется использованием в этих расчетах фиксированной молекулярной геометрии, полученной в результате оптимизации на уровне B3LYP в атомном базисе 3-21G, не учитывающем поляризационные орбитали.

Цель данного сообщения состояла в попытке объяснения преимущественного формирования СВ[6] на основе квантовохимических расчетов с полной оптимизацией молекулярной геометрии, выполненных с использованием физически более обоснованного функционала плотности, и применения более расширенного атомного базиса.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчеты структур кукурбит[n]урилов ($n = 4—8$) и оценку термодинамических параметров их формирования проводили с помощью высокоэффективного программного пакета PRIRODA [9] на уровне теории функционала плотности с использованием функционала PBE [10]. Для всех атомов использовали полный DZ базисный набор, включающий диффузные и поляризационные функции, специально оптимизированные для данного функционала [11]. Полную оптимизацию геометрии всех структур проводили без ограничений как по структуре (никакие атомы в системах не фиксировались), так и по симметрии. После оптимизации геометрии дополнительно проводили расчет частот нормальных колебаний молекул. Отсутствие мнимых значений частот в колебательном спектре свидетельствовало о том, что все оптимизированные структуры соответствуют минимуму полной энергии, а не переходному состоянию. С помощью встроенной в программный пакет PRIRODA специальной процедуры термодинамического анализа рассчитывали термальные поправки, на основе которых были получены значения полной энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса молекул.

СТРУКТУРА КУКУРБИТ[n]УРИЛОВ

На рис. 1 приведена структура молекулы гликольурилы, являющейся основой формирования макроциклов кукурбит[n]урилов. Поскольку молекула гликольурилы имеет две плоскости симметрии, мы ограничились нумерацией только нескольких базисных атомов. На рис. 1 символом X обозначен атом водорода в изолированной молекуле гликольурилы, положение которого в макроцикле кукурбитурилов занимает атом углерода группы CH₂, связывающей соседние фрагменты. Для описания структуры кукурбитурилов целесообразно ввести несколько дополнительных геометрических параметров: $R(O_{\max})$ — максимальное расстояние между атомами

кислорода в портале;
 $\angle N1-X-N1^*$ — угол между связями атомов азота соседних звеньев кукурбитурила с атомом углерода мостиковой группы CH_2 ; $\angle OO$ — угол между двумя атомами кислорода в гликолькуриле с вершиной на середине связи $C1-C3$; $\angle G2$ — угол между связями $C1-C3$ двух соседних гликольурилов.

В циклических кукурбит[*n*]урилах симметрия гликольурилового фрагмента не нарушается, и, следовательно, по изменению их геометрических характеристик можно анализировать изменение структурной напряженности всего молекулярного каркаса.

Оптимизированные значения параметров геометрической структуры кукурбит[*n*]урилов приведены в табл. 1, из которой следует, что

длины связей и валентные углы во всех системах изменяются довольно незначительно: менее 1 пм и менее 1° соответственно. Иными словами, основные структурные характеристики изолированной молекулы гликольурила практически совпадают с таковыми в звеньях макроцикла кукурбитурилов, что указывает на их относительную "жесткость". Более того, не подтверждается высказанное ранее предположение о том, что образование гомологов циклических кукурбит[*n*]урилов происходит за счет "подстройки" угла $N1-X-N1^*$ мостиковых CH_2 -групп. Как видно из табл. 1, этот угол практически не изменяется.

Из этой же таблицы можно видеть, что практически все торсионные углы, за исключением угла $O-C2-N1-C1$, претерпевают довольно значительные изменения в зависимости от количества гликольурилов в кольце. Наибольшее изменение наблюдается для торсионного угла связи $X-N1$ относительно плоскости $N1-C1-C3$, причем отрицательные значения этого угла для СВ[4] и СВ[5] свидетельствуют о том, что неподеленная электронная пара атома азота $N1$ обращена не внутрь полости, а в противоположную сторону. Таким образом, можно сделать вывод о том, что образование циклических кукурбит[*n*]урилов сопровождается существенным изменением торсионных углов, описывающих структуру области связывания соседних звеньев макроцикла. При этом, как видно из данных в табл. 1, торсионные углы $C2-N1-C1-C3$ и $C2-N1-C1-N2$ в молекуле СВ[6] наиболее близки к таковым в изолированной молекуле гликольурила по сравнению с другими гомологами.

Т а б л и ц а 1

Оптимизированные геометрические параметры кукурбит[*n*]урилов ($n = 1, 4-8$). Длины связей приведены в пикометрах, углы — в град. Обозначения см. на рис. 1 и в тексте статьи

Параметр	<i>n</i>					
	1	4	5	6	7	8
$R(C2-O)$	121,1	120,8	120,9	121,0	121,0	121,0
$R(N1-C2)$	139,8	140,7	139,9	139,8	139,9	140,0
$R(C1-N1)$	145,0	145,1	144,7	144,9	144,9	144,9
$R(N1-X)$	101,7	145,3	144,7	144,8	144,7	144,8
$R(C1-H)$	110,8	111,0	111,1	111,2	111,2	111,3
$R(C1-C2)$	158,8	158,1	157,9	157,8	157,5	157,4
$R(O_{max})$	—	440,1	544,9	728,6	866,3	1043,8
$\angle O-C2-N1$	126,8	126,1	126,5	126,6	126,6	126,6
$\angle X-N1-C2$	116,6	118,4	120,7	121,0	121,1	120,6
$\angle C1-N1-C2$	112,9	112,2	113,2	113,1	113,0	112,8
$\angle N1-C1-N2$	116,1	118,7	117,8	117,3	117,1	117,0
$\angle N1-C1-H$	111,2	110,0	110,1	110,0	110,1	110,1
$\angle N1-C1-C3$	103,0	103,4	103,2	103,3	103,4	103,5
$\angle N1-X-N1^*$	—	114,8	115,3	115,4	115,3	115,2
$\angle OO$	136,2	135,3	132,0	132,1	132,8	133,4
$\angle G2$	—	90,0	108,0	120,0	128,2	135,0
$\angle O-C2-N1-C1$	166,7	173,5	173,8	170,6	169,9	169,1
$\angle X-N1-C2-O$	18,6	-28,5	-13,5	3,5	4,6	8,6
$\angle C2-N1-C1-C3$	8,1	-5,8	-3,0	6,22	4,32	5,74
$\angle X-N1-C1-C3$	154,4	-162,1	-175,3	171,7	169,0	165,6
$\angle H-C1-N1-C2$	-111,9	-125,2	-123,1	-114,1	-116,1	-114,7
$\angle C2-N1-C1-N2$	119,7	107,1	109,8	119,0	117,2	118,7

Т а б л и ц а 2

Эффективные атомные заряды (по Малликену) в молекулах кукурбит[*n*]урилов

Заряд	<i>n</i>					
	1	4	5	6	7	8
$q(O)$	-0,292	-0,234	-0,240	-0,244	-0,245	-0,245
$q(C2)$	-0,164	0,158	0,160	0,162	0,164	0,166
$q(N1)$	-0,112	-0,065	-0,059	-0,060	-0,059	-0,058
$q(C1)$	0,072	0,063	0,064	0,064	0,063	0,063

Одной из важных характеристик, влияющих на возможность образования супрамолекулярных связей по типу "гость—хозяин" внутри кавитанда, является распределение эффективных зарядов на атомах его полости. В табл. 2 приведены рассчитанные малликеновские заряды на атомах в кукурбитурилах с различным числом звеньев. Видно, что атомы кислорода, несущие избыточный отрицательный заряд, будут играть определяющую

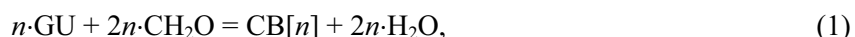
роль в формировании супрамолекулярных связей в отличие от атомов азота, донорные свойства которых выражены весьма слабо вследствие их незначительного отрицательного заряда. Следует отметить, что распределение атомных зарядов практически не изменяется с числом звеньев в макроцикле кукурбитурила. Из этого можно сделать вывод, что энергетика взаимодействия какой-либо гостевой молекулы с кавитандом главным образом будет определяться возможностью ее проникновения в полость, зависящей от ее размеров, и общим количеством образуемых связей с кислородными атомами порталов.

Таким образом, анализ изменения структурных параметров кукурбитурилов и распределения атомных зарядов в зависимости от числа звеньев в макроцикле не позволяет сделать однозначного заключения в пользу преимущественного формирования СВ[6].

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРОВАНИЯ КУКУРБИТ[*n*]УРИЛОВ

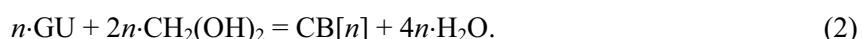
В этом разделе приведены результаты расчетов термодинамических параметров формирования кукурбитурилов, а именно: изменений энтальпии ΔH^0 , энтропии ΔS^0 и свободной энергии Гиббса ΔG^0 . Вполне очевидно, что учесть в рамках существующих моделей влияние растворителя на термодинамические параметры получения столь больших молекул, каковыми являются кукурбитурилы, не представляется возможным. Поэтому мы ограничимся анализом результатов расчетов, выполненных для газовой фазы.

На первом этапе были рассчитаны изменения этих параметров формирования кукурбит[*n*]урилов в результате взаимодействия гликольурилы и формальдегида по реакции



где GU — гликольурил, СВ[*n*] — кукурбит[*n*]урил, $n = 4-8$. Значения полных энтальпий, энтропий и свободных энергий Гиббса рассчитывали на основе частотного анализа нормальных колебаний молекул, проводившегося по специальной термодинамической процедуре программного пакета PRIRODA. Полученные значения термодинамических параметров реакции (1) для температур 298 и 398 К, рассчитанные на 1 моль исходного гликольурилы, приведены в табл. 3. Как видно, экзотермический характер реакции в незначительной степени возрастает с увеличением числа звеньев в макроцикле кукурбитурила. В то же время наиболее отрицательное значение свободной энергии Гиббса характерно для образования кукурбит[6]урилы. Эта закономерность наблюдается и для температуры 398 К. Следует обратить внимание на тот факт, что рассчитанные значения ΔG_{298}^0 и ΔG_{398}^0 для СВ[4] и СВ[5] заметно отличаются от таковых для СВ[6], СВ[7] и СВ[8], причем несколько более отрицательное значение свободных энергий для СВ[6] (по сравнению с СВ[7] и СВ[8]) не может служить достаточным аргументом, объясняющим максимальный выход этого гомолога в процессе синтеза кукурбитурилов.

Дополнительно нами были также проведены расчеты термодинамических параметров формирования кукурбитурилов по реакции (2), учитывающей возможность взаимодействия гликольурилы с метиленгликолем $CH_2(OH)_2$ — продуктом гидролиза формальдегида в водных растворах:



Для этой реакции также были рассчитаны термодинамические параметры для 298 и 398 К, значения которых приведены в скобках в табл. 3. Как видно из этих данных, реакция (2) менее экзотермична по сравнению с (1). Однако положительные значения энтропии реакции приводят к отрицательным значениям свободной энергии Гиббса, для которых наблюдается все та же закономерность изменения с увеличением числа звеньев в макроцикле кукурбитурилы, иными словами, не усиливается доминирующий характер образования СВ[6].

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

Полученные результаты явно указывают на термодинамическую вероятность формирования при синтезе всех рассмотренных гомологов кукурбитурилов, причем наименее вероятно образование СВ[4]. Экспериментально установленный факт преимущественного образования в реакционной смеси гомолога СВ[6] подтверждается только на полуколичественном уровне. На основании оценки лишь термодинамических параметров не представляется возможным установить причину явного преимущественного формирования СВ[6]. По-видимому, причину этого факта следует искать в механизме реакции формирования кавитанда. Такие соображения высказаны в работе [8], авторы которой моделировали процесс "сборки" макроцикла кукурбитурилы под влиянием иона гидроксония, образующего водородные связи с порталными атомами кислорода. Несмотря на то что были получены некоторые количественные результаты, указывающие на преимущественное формирование в сильно кислой среде молекул СВ[6], эта проблема требует, на наш взгляд, дальнейшего, более детального исследования. Например, представляется целесообразным изучение влияния ионов гидроксония на энергию активации стадии замыкания макроцикла, что составит предмет нашего дальнейшего исследования.

Авторы выражают признательность В.П. Федину за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cintas P.* // *J. Inclus. Phenom.* – 1994. – **17**. – P. 205.
2. *Mock W.L.* *Comprehensive Supramolecular Chemistry* / Ed. F. Vögtle. Vol. 2. – Oxford: Pergamon Press, 1996.
3. *Bushmann H.-J., Mutihac L., Jamsen K.* // *J. Inclus. Phenom.* – 2001. – **39**. – P. 1.
4. *Park K.M., Heo J., Roh S.-G. et al.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1999. – **327**. – P. 65.
5. *Heo J., Kim S.-J., Roh S.-G. et al.* // *Ibid.* – 2000. – **342**. – P. 29.
6. *Герасько О.А., Самсоненко Д.Г., Федин В.П.* // *Успехи химии.* – 2002. – **71**. – P. 840.
7. *Day A., Arnold A.P., Blanch R.J., Snushall B.* // *J. Org. Chem.* – 2001. – **66**. – P. 8094.
8. *Oh K.S., Yoon J., Kim K.S.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – **105**. – P. 9726.
9. *Laikov D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – **281**. – P. 151.
10. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**. – P. 3865.
11. *Laikov D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – **416**. – P. 116.

Т а б л и ц а 3

Термодинамические параметры процесса образования кукурбит[*n*]урилов, рассчитанные по реакции (1) (в скобках — по реакции (2)) на 1 моль исходного гликольурилы

Параметр	<i>n</i>				
	4	5	6	7	8
ΔH_{298}^0 , ккал/моль	–26,26 (–1,03)	–31,52 (–6,28)	–33,50 (–8,27)	–34,29 (–9,04)	–34,52 (–9,27)
ΔS_{298}^0 , кал/(моль·К)	–54,81 (20,49)	–55,46 (19,84)	–54,2 (21,10)	–56,99 (18,31)	–57,90 (17,36)
ΔG_{298}^0 , ккал/моль	–9,95 (–7,14)	–14,99 (–12,2)	–17,35 (–14,56)	–17,31 (–14,50)	–17,26 (–14,46)
ΔH_{398}^0 , ккал/моль	–26,13 (–0,55)	–31,36 (–5,78)	–33,33 (–7,75)	–34,11 (–8,53)	–34,34 (–8,75)
ΔS_{398}^0 , кал/(моль·К)	–54,35 (21,92)	–54,95 (21,32)	–53,65 (22,62)	–56,44 (19,83)	–57,35 (18,92)
ΔH_{398}^0 , ккал/моль	–4,49 (–9,28)	–9,48 (–14,27)	–11,97 (–16,76)	–11,64 (–16,42)	–11,50 (–16,29)