

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 547:544.18(045)

О.В. Михайленко, канд. хім. наук
С.В. Іванов, д-р хім. наук
А.В. Струнгар

ДИЗАЙН КОМПЛЕКСІВ КАЛІКСАРЕНІВ З ФУЛЕРЕНОМ C₆₀

НАУ, кафедра хімії та хімічної технології
E-mail: alexm@univ.kiev.ua

Досліджено вплив природи замісників на термодинамічну і кінетичну стабільність комплексів типу "гість-хазяїн" між фулереном C₆₀ та деякими похідними калікс[4]арену методом ММ+. Встановлено, що наявність розгалужених алкільних чи арильних груп у 4-положенні ядра каліксарену підвищує стійкість системи. Розглянуто вплив природи замісника в нижньому ободі каліксарену на його конформаційну стабільність і здатність до комплексоутворення.

There has been investigated the impact of the nature of substitutes upon the thermodynamic and kinetic stability of "guest-host" complexes between a number of calix[4]arene derivatives and the C₆₀ fullerene by the MM+ method. It has been established that the availability of branched alkyl or aryl groups in 4-position of a calixarene nucleus increases the system stability. There has been also investigated the influence of the substitute's nature in the lower ring of a calixarene upon its conformation stability and complexing ability.

Постановка проблеми

Фулерени нарівні з алмазом, графітом і карбіном формують алотропні модифікації елемента карбону і є наймолодшими сполуками, оскільки історія їхнього розвитку становить усього двадцять років, а відкриття належать Г. Крото, Р. Смоллі, Р. Керлу, С.О'Браєн та ін. [1].

Проте тільки C₆₀ сьогодні – комерційно доступна речовина, а фулерени C₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₄ та деякі інші можуть коштувати 20-50 \$ за 10 мг.

Енантіомери в індивідуальному вигляді можна придбати за ціною 200 \$ за 10 мг і вище.

Класичний фулерен C₆₀ залишається дорожчим від чистого золота на \$ 5.

Визначаючи комерційної доступності даних сполук – це складність їх виділення з фулеренової сажі та розділення ізомерних фулеренів між собою, що є причиною гальмування досліджень біологічних, хімічних, фізичних та інших властивостей кластерних сполук, а також їх похідних з метою створення нових надтвердих і легких матеріалів для космічної та авіаційної техніки, синтезу нових органічних і неорганічних сполук на основі фулеренів, що мають унікальні фізико-хімічні властивості або проявляють ту чи ту біологічну активність.

Для зменшення втрат фулеренів на стадії виділення та подальшого їхнього розділення пропонуємо використовувати каліксарени, що здатні утворювати комплекси з фулеренами.

Аналіз досліджень і публікацій

Каліксарени нарівні з циклодекстринами [2] та краун-етерами [3] належать до сполук, що можуть утворювати комплекси з фулеренами за типом "гість-хазяїн" [4].

Фулерени мають сферичну будову з зовнішньою поверхнею π-електронів, а каліксарени – порожнинну структуру з внутрішньою поверхнею π-електронів.

Унаслідок таких особливостей будови зазначених сполук між ними можливе утворення комплексів за рахунок взаємодії між поверхнями їхніх π-електронів [4–6].

Результати досліджень комплексоутворення фулеренів C₆₀ та C₇₀ з калікс[3,4,5,6,7,8]аренами показали, що вищі каліксарени характеризуються лабільністю конформації "конус", а її стабілізація відбувається внаслідок взаємодії з фулеренами [7; 8]. Найкраще взаємодіють з C₆₀ калікс[4,5]арени.

Мета роботи

Оскільки встановлення взаємозв'язку "структура-властивість" є стратегічним і тактичним завданням хімії, то мета цієї роботи – вивчення впливу природи замісників у нижньому ободі каліксаренів (замісників з гідроксильних груп) на стійкість комплексів "гість-хазяїн".

Модель системи та методика дослідження

Властивості гамільтоніана системи багатьох електронів описуються рівняннями:

$$\left. \begin{aligned} H_{eff} \varphi_i(r_i) &= \varepsilon_i \varphi_i(r_i), i=1,2,\dots,N \\ H_{eff} &= \sum_i (h_i + n_i) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Одноелектронні хвильові функції є його власними функціями, а власні значення – одноелектронними енергіями.

Розкриваючи вираз (1), отримуємо

$$\begin{aligned} h\varphi_k(r_i) + \sum_i \int \frac{1}{r_{12}} |\varphi_i(r_2)|^2 dr_1 \varphi_k(r_1) - \\ - \sum_i \int \frac{1}{r_{12}} \varphi_i^*(r_2) \varphi_k(r_2) dr_1 \varphi_k(r_1) = \varepsilon_k \varphi_k(r_1), \end{aligned}$$

де другий член – це сума кулонівських інтегралів I_{ij} , а третій – сума обмінних інтегралів K_{ij} .

Досить поширений випадок закритих електронних оболонок, коли $N = 2n$, де n – кількість електронів з однаково орієнтованими спінами. Записавши одноелектронну спін-орбіталь у вигляді

$$\varphi_i^s = \varphi_i S(\alpha, \beta)$$

та враховуючи умови ортонормованості, можна одержати рівняння Хартрі–Фока для закритих оболонок:

$$h\varphi_k + \sum (2I_i - K_i) \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k \quad (2)$$

з операторами:

$$I_i \varphi_k(r_1) = \sum_i \int \frac{1}{r_{12}} |\varphi_i(r_2)|^2 dr_1 \varphi_k(r_1),$$

$$K_i \varphi_k(r_1) = \sum_i \int \frac{1}{r_{12}} \varphi_i^*(r_2) \varphi_k(r_2) dr_1 \varphi_k(r_1).$$

Рівняння (2) розбилося на дві частини:

– частину, яка залежить тільки від положення одного електрона;

– частину, яка залежить від положення двох електронів.

При цьому одержуються невідомі одноелектронні хвильові функції і одноелектронні енергії.

Для розв'язання рівняння (2) необхідно скористатися методом самоузгодженого поля (СУП).

Метод СУП розбивається на декілька послідовних кроків, які циклічно повторюються, поки розв'язок не стане задовольняти певній точності.

На першому кроці вибираються пробні хвильові функції:

$$\{\varphi_i^o(r_i)\}.$$

За допомогою їх будується двоелектронний потенціал, що вже явно не залежить від координат кожного з електронів, оскільки є інтегральною функцією. На цьому потенціалі розв'язується система одноелектронних рівнянь і виходить новий набір одноелектронних функцій:

$$\{\varphi_i^j(r_i)\}.$$

Одержаний результат порівнюється за точністю з попереднім, і, якщо спостерігаються істотні відмінності, одержаний набір вважається пробним, а вся процедура повторюється, починаючи з першого кроку.

Таким чином, отримано спрощене рівняння Шредінгера, але лишається невідомим, в якому вигляді шукати одноелектронні хвильові функції.

Вводячи оператор Фока

$$F \equiv h + \sum_i (2I_i - K_i)$$

і позначаючи

$$S_{ba} = \int \chi_b^* \chi_a dr_1,$$

можна переписати рівняння Хартрі–Фока на власні значення у вигляді:

$$F\varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k.$$

Значення I_i і K_i визначають за допомогою шуканих функцій. Матричні елементи F_{ab} містять добуток, а тому ця система – нелінійна.

Застосувавши метод послідовних наближень, можна записати рівняння Хартрі–Фока для стартового набору хвильових функцій:

$$\sum_i c_{ka}^1 (F_{ba}^0 - S_{ba}^0 \varepsilon_k^0) = 0.$$

Далі будується повноелектронна хвильова функція

$$\bar{O}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N).$$

Процедура повторюється за методом СУП до тих пір, поки одержувані хвильові функції та енергії не будуть відрізнятися від попередніх.

Як базис використовують базис атомних орбіталей, тобто розв'язків, які одержують для вільних атомів.

Такий вибір зумовлений тим, що поблизу ядра рух електронів мало відрізняється за характером від такого для вільних атомів.

Оскільки проводять приблизний розрахунок, беруть не точні атомні орбіталі, а функції Слейтера:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi);$$

$$R(r) = A r^{n^*-1} \exp\left(-\frac{(Z-\gamma)r}{n^*a}\right),$$

де A – множник нормування; n^* – ефективне головне квантове число; γ – параметр екранування; a – борівський радіус.

Для швидких розрахунків було використано метод молекулярної механіки або силового поля, що ґрунтується на простій моделі молекули, взятій з класичної механіки.

На першій стадії розрахунку за методом молекулярної механіки визначають довжини зв'язків, валентні й торсійні кути у вихідній моделі молекули.

Отримані значення вводять у різні рівняння потенційної функції для визначення початкової стеричної енергії молекули, що є сумою потенційних енергій, розрахованих для всіх зв'язків, валентних і торсійних кутів, пар незв'язаних атомів тощо.

Обчислена таким чином стерична енергія має значення тільки в рамках даного силового поля. Оскільки в процесі оптимізації структури всі інші фактори є постійними, досить встановити мінімум стеричної енергії.

Оптимізація геометрії здійснюється за методом Ньютона–Рафсона з аналітичним обрахунком других похідних енергії молекули за її геометричними параметрами.

Для подальших квантово-хімічних розрахунків розв'язують рівняння Хартрі–Фока–Рутаана (метод самоузгодженого поля).

При цьому виникає великий обсяг розрахунків, пов'язаний, переважно, з обчисленням інтегралів кулонівського відштовхування електронів I_{ij} . Це призводить до того, що 95% розрахункового часу витрачається на визначення інтеграла I_{ij} .

У зв'язку з цим подібного роду розрахунки на сучасних комп'ютерах все одно потребують багато часу. Метод Хартрі–Фока–Рутаана не враховує електронної кореляції.

Уведення конфігураційної взаємодії (крім детермінанта основної конфігурації, використовують інші детермінанти, що описують збуджені стани) сильно ускладнює трудомістку обчислювальну схему.

Таким чином, стає очевидною необхідність спрощення рівняння Рутаана для зменшення витрат машинного часу, а також включення кореляційної енергії (в неявному вигляді) у спрощені теоретичні моделі.

Об'єктами такого дослідження були похідні *пара-трет*-бутилтіакалікс[4]арену (I) та *пара-трет*-бутилоксакалікс[4]арену (II).

На рис. 1 показано тип гетероатома X та замісника R.

Результати дослідження

У результаті проведеного дослідження було встановлено, що стерична енергія комплексів між C_{60} і каліксаренами та їхніми похідними залежить від їх розмірів і природи гетероатома, природи замісників у четвертому положенні бензенового кільця останніх [7–10].

Стабільність комплексів каліксаренів з фулереном C_{70} нижча, ніж для комплексів з C_{60} [7].

Очевидно, тут важливу роль відіграє геометрія фулерену.

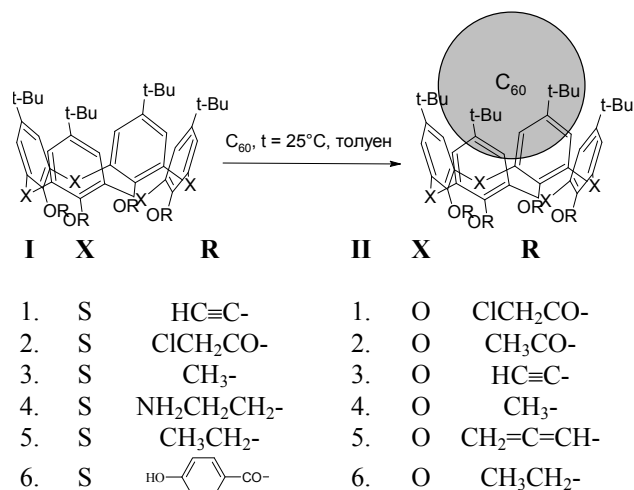


Рис. 1. Схема утворення комплексу типу "гість-хазяїн" між фулереном C_{60} і відповідними каліксаренами

У зв'язку з тим, що C_{70} – еліпсоїд, у комплексі він може розміщуватися різними способами, зокрема, під певним кутом його головної осі до осі каліксарену.

У ряді *пара*-замісників H, Me, Et, *i*-Pr, *n*-Bu, *i*-Bu, *t*-Bu, $-\text{CH}_2\text{PAR}_2$, Ag стійкість комплексів збільшується [7].

Нами знайдено, що наявність відповідних замісників у гідроксильних групах каліксарену є визначаючою функцією конфігураційної стабільності каліксарену та необхідною і достатньою умовою стабільності їх комплексів з фулереном C_{60} . Крім того, відносно малий замісник, такий, як ацетиленільна група, має лінійну будову і досить сильно впливає на стеричну енергію системи (рис. 2, структура I.1), забезпечуючи при цьому найстійкіший комплекс *пара-трет*-бутилетинолітіакалікс[4]арену (I.1) з C_{60} .

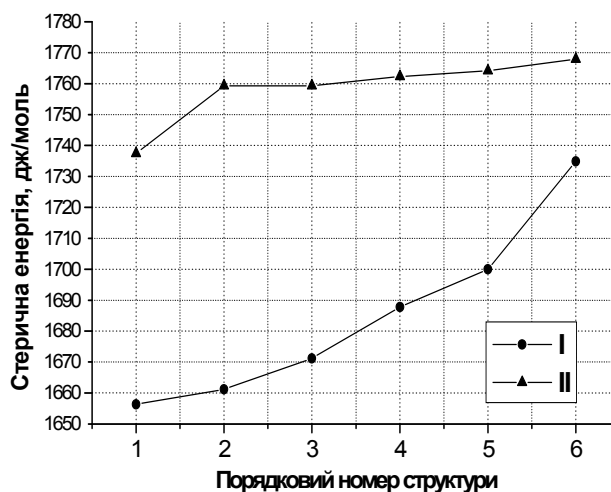


Рис. 2. Стабільність комплексів каліксаренів з C_{60} : I – похідні *пара-трет*-бутилтіакалікс[4]арену; II – похідні *пара-трет*-бутилоксакалікс[4]арену

Номери структур на графіку відповідають номерам структур, показаних на рис. 1.

Проте ацетиленільний замісник *пара-трет*-бутилетинілоксакалікс[4]арену (II.3) є недостатньо ефективним якорем (стабілізатором) конфігурації “конус” каліксарену, що й позначилося на стеричній енергії похідного комплексу.

Комплекс C_{60} з монохлорацетиленовими похідними *пара-трет*-бутилтіакалікс[4]арену (I.2) та *пара-трет*-бутилоксакалікс[4]арену (II.1) відрізняються між собою за значенням стеричного потенціалу на 18,23 Дж/моль, величина якого достатня для зміни конформації структури або оточення гідроксигрупи каліксарену.

Аналогічні міркування справедливі й для інших структур, показаних на рис. 1.

Наприклад, у випадку сполук I.3 та II.4, які хоч і відрізняються за величиною значення стеричної енергії відповідних комплексів з C_{60} , однак потрапили в середину рядів (за значенням $E_{стер}$) тільки тому, що вплив найменшого з наведених замісників (~18 нм) на конформаційну стабільність відповідних каліксаренів є дуже слабким. На рис. 2 показано залежність стеричного потенціалу комплексів фулерену C_{60} з каліксаренами від їх будови та природи замісників.

Висновки

У результаті досліджень знайдено, що стабільність комплексів класичного фулерену з похідними *пара-трет*-бутилтіакалікс[4]арену та *пара-трет*-бутилоксакалікс[4]арену є різною, оскільки перший з них характеризується більшою “спорідненістю” до C_{60} , ніж другий, що є наслідком різниці ефективних радіусів 0,06 нм для атома кисню та 0,1 нм для атома сірки відповідно.

Наявність замісників у нижньому ободі обох каліксаренів суттєво впливає на стійкість комплексів типу “гість–хазяїн”. Нерозгалужені алкільні, алкоксильні, ацильні групи знижують загальну потенціальну енергію, енергію зв’язування та енергію утворення порівняно з незаміщеним каліксареном, збільшуючи таким чином стабільність системи, в той час як ароматичні замісники знижують здатність каліксаренів до комплексоутворення.

Література

1. C_{60} Buckminster-Fullerene / H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien a.o // Nature. – 1985. – Vol. 318. – P. 162–163.
2. Study on the electrochemistry of supramolecular complexes of fullerenes with cyclodextrins and calixarenes / N.-Q. Li, M.-X. Li, H. Luo a.o. // Peop. Rep. China. Proc. - Electrochemical Society. – 2000. – P. 2000–2010.
3. Metal-Mediated Self-Assembly of pyridylcalixarenes: Prevention of intramolecular metal chelation is essential in constructing molecular capsules / Z. Zhong, A. Ikeda, M. Ayabe a.o. // J. Organic Chemistry. – 2001. – Vol. 66, № 3. – P. 1002–1008.
4. Photoinduced electron transfer between C_{60} -pendant calixarene and captured electron donor: Improvement of electron-transfer efficiency by applying host-guest chemistry / T. Konishi, A. Ikeda, T. Kishida a. o. // J. Physical Chemistry. – 2002. – Vol. A 106, № 43. – P. 10254–10260.
5. Li X.-H., Fang P.-F., Chen Y.-Y. Researches on the inclusion complex of fullerene and calixarene: Current status and prospects // Youji Huaxue. – 2001. – Vol. 21, № 10. – P. 721–727.
6. Cliffler D., Bard A., Shinkai S. Electrochemistry of Tert-Butylcalix[8]arene- C_{60} films using a scanning electrochemical microscope-Quartz Crystal Microbalance // Anal.Chem. – 1998, Vol. 70. – № 19. – P. 4146–4151.
7. Михайленко О.В. Фулерени, нанотрубки і нанокільця: стереохімія та спосіб кодування (номенклатура). Комплекси фулеренів з каліксаренами: Дис...канд. хім. наук: 02.00.03. – К., 2005. – 138 с.
8. Михайленко О.В., Касьян О.В., Кальченко В.І., Корнілов М.Ю. Комплекси фулеренів C_{60} і C_{70} з похідними тіакалікс[4]арену // Нанорозмірні системи: електронна, атомна будова і властивості “НАНСИС 2004”. – К., 2004. – С. 341.
9. Mykhailenko O.V. Fullerene-Calixarene Complexes: Quantum-Chemical Simulation // The Third Joint Scientific Conference in Chemistry. – Kyiv, 2005. – P. 64.
10. Михайленко О.В. Дизайн комплексів фулеренів C_{60} та C_{70} з калікс[*n*]аренами // Шоста Всеукр. конф. студ. та асп. “Сучасні проблеми хімії”. – К., 2005. – С. 91.

Стаття надійшла до редакції 06.03.06.