

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ С ФУЛЛЕРЕНОМ C<sub>60</sub>

А.В. Михайленко, А.В. Струнгар, В.А. Бабий,  
С.В. Примаченко, К.А. Кирпач

*Национальный авиационный университет,  
проспект Космонавта Комарова 1, 03058, Киев-58*

*Исследовано влияние природы заместителей на термодинамическую стабильность комплексов типа “гость-хозяин” между фуллереном C<sub>60</sub> и некоторыми производными  $\gamma$ -циклодекстрина методом молекулярной динамики MM+ и полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3. Рассчитаны ИК- и УФ-спектры комплексов и найдены значения констант устойчивости, изобарно-изотермического и изохорно-изотермического потенциалов.*

*There has been investigated the impact of substituent's nature on thermodynamic stability of “host-guest” complexes between C<sub>60</sub> fullerene and some  $\gamma$ -cyclodextrin derivatives by MM+ molecular dynamics method and PM3 semi-empirical quantum chemical method. There have been computed theoretical IR- and UV-spectra of the complexes. There have been found the value of stability constants as well as the values of isobar-isotherm and isochoric-isotherm potentials.*

### Введение

Фуллерены [1], которые были открыты в 1985 году [2] и выделены в макроскопических количествах [3], могут быть отнесены к четвертой аллотропной модификации углерода после графита, алмаза и карбина. Уникальные физические и химические свойства фуллеренов, такие как высокие электроноакцепторность, разделяющая способность фотоиндукционного заряда и сверхпроводимость металлокомплексов, интенсифицируют научный интерес к их исследованию в разных областях науки с одной стороны. С другой стороны, циклодекстрины, как и каликсарены и краун-эфиры, являются потенциальными молекулами-“хозяевами” в образовании комплексов с некоторыми фуллеренами. Поскольку C<sub>60</sub> имеет сферическую, а циклодекстрины – чашеобразную структуру, то вследствие таких особенностей строения между ними возможно образование комплексов [4 – 6].

В 1992 году авторам работы [4] удалось экстрагировать фуллерен C<sub>60</sub> из органической фазы водорастворимыми производными каликс[8]арена, а в 1994 году было показано [5, 6], что *пара-трет*-бутилкаликс[8]арен селективно извлекает C<sub>60</sub> из фуллереновой сажи с образованием комплекса-осадка в стехиометрическом соотношении 1:1, что перспективно для создания метода получения C<sub>60</sub> высокой чистоты и в больших количествах.

Эти открытия стимулировали исследование в химии комплексов типа “гость-хозяин”. Так было найдено, что разные макроциклические молекулы “хозяина”, такие как циклодекстрины [7], каликсарены и их аналоги [8], циклотривератрилены [9] и азакраун-эфиры [10], образуют комплексы с фуллеренами. Другими системами-“хозяевами” могут быть также супрамолекулярные соединения с водородными связями, такие как гидрохиноны [10], седлообразные макроциклы с Ni<sup>2+</sup> и металлопорфирины [12].

Для уменьшения потерь фуллеренов на стадии выделения и последующего их разделения предложено использовать циклодекстрины, которые, как было показано выше, способные образовывать комплексы с ними.

### **Цель работы**

Поскольку установление взаимосвязи “структура-свойство” стратегическое и тактическое задание химии, то цель данной работы состоит в изучении влияния природы заместителей в  $\gamma$ -циклодекстрине (то есть заместителей по гидроксильным группам) на стойкость комплексов типа “гость-хозяин”.

### **Модель системы и методика исследования**

На первом этапе расчетов использовался метод молекулярной механики ММ+ [13, 14]. Расчеты методом молекулярной механики или силового поля базируются на простой модели молекулы, взятой из классической механики, в процессе которых определяются длины связей, валентные и торсионные углы в исходной модели молекулы. Полученные значения вводят в разные уравнения потенциальной функции с целью определения начальной стерической энергии молекулы, которая является суммой потенциальных энергий, рассчитанных для всех связей, валентных и торсионных углов пар несвязанных атомов. Нужно отметить, что найденная таким образом стерическая энергия имеет значение только в рамках данного силового поля. Поскольку при оптимизации структуры все другие факторы постоянны, то достаточно установить минимум стерической энергии. Оптимизация пространственного строения осуществляется по методу Ньютона-Рафсона с аналитическим расчетом вторых производных энергии молекулы по ее структурным параметрам.

В последующих квантово-химических расчетах решают уравнение Хартри-Фока-Рутаана (метод самосогласованного поля) стандартной схемой упрощения которого, является использование полуэмпирических методов, где пренебрегают основной частью (или всеми) молекулярных интегралов кулоновского и обменного взаимодействий. Кроме того, основные интегралы  $K_{ij}$  точно не вычисляются, а используются параметры, которые калибруются так, чтобы получить наилучшее согласование рассчитанных и экспериментальных свойств или достичь совпадения результатов, полученных по *ab initio* расчету. Чаще всего в полуэмпирических методах используют валентное приближение, согласно которому при задании МО в ЛКАО учитывают только электроны валентной оболочки. Внутренние электроны считаются локализованными на соответствующих атомных орбиталях и образуют неполяризуемый каркас. Конечно, результаты полуэмпирических расчетов не способны достаточно точно отображать все химические и физические свойства молекул, поскольку подбор параметров осуществляется по одному или нескольким свойствам.

В связи с этим существует ряд методик параметризации, которые удовлетворительно описывают определенное свойство или группу свойств вещества.

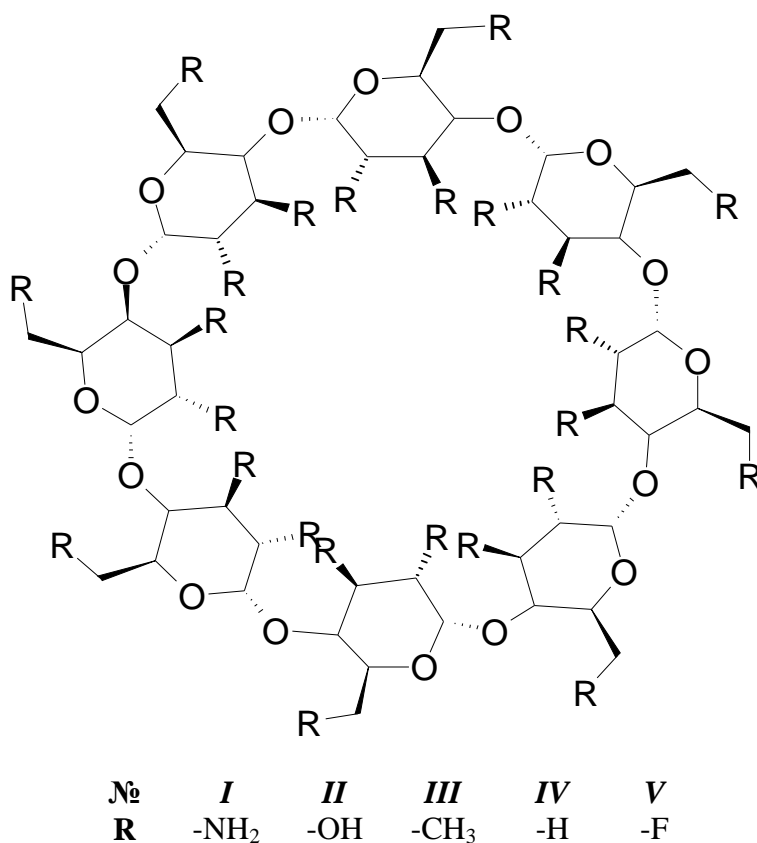
На втором этапе расчетов использовали полуэмпирический метод РМЗ [13, 14] (Parameterized Model Revision 3), который базируется на решении уравнения Хартри-Фока в следующем приближении:

- базис состоит из линейной комбинации  $s$  и  $p$  одноэлектронных атомных орбиталей слейтеровского типа для валентных электронов;
- основные электроны отдельно не рассматриваются, а только изменяют эффективные заряды ядер. Так, ядро атома углерода имеет эффективный заряд +4;
- большое количество двухэлектронных кулоновских и обменных интегралов учитывается в виде параметров.

Основные отличия метода РМЗ от других заключаются в разной параметризации. Метод параметризовался для наилучшего совпадения расчетных и экспериментальных теплот образования молекул. РМЗ хорошо зарекомендовал себя при оптимизации пространственного строения систем и при расчете теплот образования. Хорошо воспроизводятся спектры рассчитанных соединений. Полагают, что метод РМЗ удовлетворительно описывает водородную связь.

Все расчеты в данной работе проводились методами молекулярной механики ММ+ и полуэмпирическим методом РМЗ с использованием программного пакета HyperChem 6.03 Pro в операционной системе Windows XP. Расчеты выполнялись на компьютерах: Pentium-1600МГц/256Мб, Athlon 3000+ /1004Мб.

Сразу же отметим, что объектами нашего исследования были производные  $\gamma$ -циклодекстрина (см. рисунок).



**Рисунок.** Молекула “хозяина” с соответствующими заместителями, образующая комплекс с фуллереном C<sub>60</sub>.

### Результаты исследования и их обсуждение

В результате проведенного исследования было установлено, что стерическая энергия комплексов между C<sub>60</sub> и производными  $\gamma$ -циклодекстрина зависит от природы заместителя R в цикле последнего.

Показано, что в ряду заместителей – F, – H, – Me, – OH, – NH<sub>2</sub> устойчивость комплексов увеличивается с ростом донорности заместителя. Как видно из таблицы самый устойчивый комплекс фуллерена с соединением *I*, в то время как комплекс C<sub>60</sub> с циклодекстрином *V* характеризуется наименьшим значением константы устойчивости. Это объясняется электронной природой самого фуллерена C<sub>60</sub>, который ведет себя как сильный акцептор, тогда как фтор-производная  $\gamma$ -циклодекстрина сама является доста-

точно сильной электронодонорной молекулой и выступает конкурентом по отношению к  $C_{60}$  в реакциях комплексообразования.

**Таблица.** Термодинамические свойства ( $K_{ass}$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$ ) комплексов фуллерена  $C_{60}$  с производными  $\gamma$ -циклодекстрина

Соединение	$K_{устойчивость}$ л/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta F$ , кДж/моль
<i>I</i>	118,0	– 10,8	– 21,1
<i>II</i>	41,0	– 8,5	– 20,0
<i>III</i>	6,8	– 4,4	– 18,9
<i>IV</i>	4,3	– 3,3	– 18,3
<i>V</i>	3,7	– 2,9	– 18,1

Реакция образования комплексов, как это видно из значений изобарно-изотермического потенциала, во всех случаях протекает самопроизвольно (термодинамически разрешенный процесс) и характеризуется обратимостью при нагревании, что особенно важно при разложении этих комплексов на индивидуальные вещества, например, при хроматографическом выделении и разделении фуллеренов.

Такой подход является уникальным для проектирования технологической линии по синтезу фуллеренов, их выделения из фуллереновой сажи, последующего разделения и очистки.

### Выводы

В результате исследований найдено, что:

- стабильность комплексов фуллерена  $C_{60}$  с производными  $\gamma$ -циклодекстрина зависит от электронной природы заместителя **R** в цикле последнего: чем больше донорность заместителя, тем выше константа устойчивости комплекса в целом;
- образование комплексов типа “гость-хозяин” характеризуется отрицательными значениями свободных энергий Гиббса, что предусматривает самопроизвольное протекание комплексообразования;
- при незначительном нагревании реакция обратимая, что позволяет разложить комплексы на исходные вещества.

### Литература

1.  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene / H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Smally // Nature – 1985. – V. 318. – P. 162 – 163.
2. Solid  $C_{60}$ : a New Form of Carbon / W. Kratschmer, I.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman // Nature. – 1990. – V. 347. – P. 354 – 358.
3. McLafferty F.W. Increased Transition Temperature in Superconducting  $Na_2CsC_{60}$  by Intercalation of Ammonia // Ace. Chem. Res. – 1992. – V. 25. – P. 97 – 176.
4. Bohmer V. Calixarenes, Macrocycles with (Almost) Unlimited Possibilities // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1995. – V. 34. – P. 713 – 745.
5. Ikeda A., Shinkai S. Novel Cavity Design Using Calix[n]arene Skeletons: Toward Molecular Recognition and Metal Binding // Chem. Rev. – 1997. – V. 97, № 5. – P. 1713 – 1734.
6. Atwood J.L., Koutsantonis G.A., Raston C.L. Purification of C-60 and C-70 by Selective Complexation with Calixarenes // Nature – 1994. – V. 368. – P. 229 – 231.
7. Suzuki T., Nakashima K., Shinkai S. Inclusion of [60]Fullerene in a Homooxalix[3]arene-Based Dimeric Capsule Cross-Linked by a  $Pd^{II}$ -Pyridine Interaction // Chem. Lett. – 1994. – V. 368. – P. 699 – 702.

8. Shinkai S., Ikeda A. Novel interaction of calixarene  $\pi$ -systems with metal ions and fullerenes // *Pure & Appl. Chem.* – 1999. – V. 71, № 2. – P. 275 – 280.
9. Enhancement of Water Solubility of Fullerene by Cogrounding with Mixture of Cycloamyloses, Novel Cyclic  $\alpha$ -1,4-Glucans, *via* Solid–Solid Mechanochemical Reaction / T. Andersson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerstrom // *Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1992. – V. 23. – P. 604 – 606.
10. A Gas Phase Container for  $C_{60}$ ; a  $\gamma$ -Cyclodextrin Dimer / T. Andereson, G. Westman, G. Stenhagen, M.Sundahl, O.Wennerstrom // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – V. 35. – P. 597 – 600.
11. A Water-Soluble  $\beta$ -Cyclodextrin Derivative Possessing a Fullerene Tether as an Efficient Photodriven DNA-Cleavage Reagent / Yu Liu, Yan-Li Zhao, Yong Chen, Peng Liang, Li Li // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – V. 46. – P. 2507 – 2511.
12. Influence of Metal Complexes on the Formation of  $\gamma$ -Cyclodextrin-Bicapped  $C_{60}^{n-}$  (n:1 and 2) in Aqueous Solution / S. Tikekuma, H. Takekuma, T. Matsumoto, Z. Yoshid // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. – P. 1043 – 1046.
13. Grotendorst J. Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry // *Julich, NIC Series* – 2000. – V. 1 – P. 257 – 277.
14. 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.