

УДК 541.49: 541.64

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ВОДЫ  
В ПОЛОСТИ КУКУРБИТ[6]УРИЛА**© 2009 А.Н. Маслий<sup>1\*</sup>, Т.Н. Гришаева<sup>1</sup>, Ан.М. Кузнецов<sup>1</sup>, В.В. Баковец<sup>2</sup><sup>1</sup>Казанский государственный технологический университет<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 23 августа 2008 г.

С помощью высокоэффективного квантово-химического программного пакета PRIRODA методом функционала плотности с использованием функционала PBE и атомного базиса TZ исследовано структурирование воды в полости кукурбит[6]урилы. Рассчитаны структурные и энергетические характеристики образования небольших кластеров воды в полости кавитанда. Установлено, что максимально возможное количество молекул в полости равно шести.

**Ключевые слова:** кукурбит[6]урил, кавитанд, метод функционала плотности PBE, кластеры воды, структура воды.

**ВВЕДЕНИЕ**

Для супрамолекулярной химии значительный интерес представляют органические макроциклические кавитанды кукурбит[*n*]урилы СВ[*n*], имеющие состав (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> (*n* = 5—10). Особенности их синтеза, строения и химических свойств, а также возможные области практического применения довольно подробно описаны в ряде обзоров [1—6].

Синтез кукурбитурилов проводят в кислой среде по реакции формальдегида с гликольурилом. В результате реакции образуются макроциклы с числом гликольурильных звеньев от пяти до десяти (СВ[5]—СВ[10]). В работе [7] детально был 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 концентрации реагентов и от температуры). Главным результатом этих исследований является то, что выход кукурбит[6]урилы доминирует над всеми остальными формами при любых условиях синтеза. Это было обосновано термодинамическим анализом формирования гомологов СВ[*n*] [8].

Как отмечается в обзоре [6], кукурбит[*n*]урилы за счет достаточно жесткой полости с максимальным внутренним диаметром до 10 Å способны включать "гостей" — небольшие органические молекулы или ионы. На рис. 1 в качестве примера приведена структура кукурбит[6]урилы (СВ[6]).

Способность кукурбит[*n*]урилов включать в свою полость гостевые молекулы зависит не только от размеров полости, но и специфики взаимодействия этих молекул с порталами и стенками кавитанда. Вполне очевидно, что в водных растворах кукурбитурилов процесс вхождения гостя следует рассматривать как реакцию замещения. Иными словами, входящая молекула вытесняет несколько или все молекулы воды, находящиеся внутри полости, а энергетический эффект вхождения гостя зависит от относительной энергии взаимодействия этой молекулы и вытесняемых молекул воды с внутренней поверхностью полости кавитанда.

\* E-mail: masliy@kstu.ru

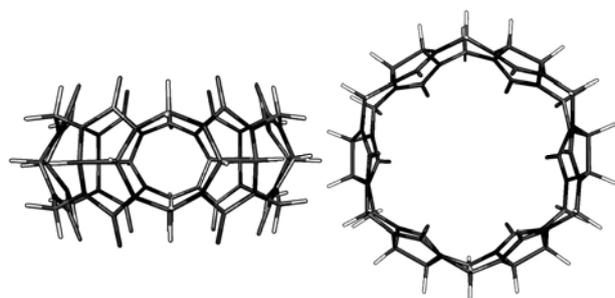


Рис. 1. Структура макромолекулы кукурбит[6]ури-  
ла (вид сбоку и сверху)

В данной работе нами предпринята попытка квантово-химического моделирования процесса структурирования воды в полости кукурбитурилов, а также оценки энергетических эффектов структурирования. Мы ограничились решением этой проблемы на примере кукурбит[6]урила как гомолога, имеющего наибольший выход в процессе синтеза кукурбит[ $n$ ]урилов. В супрамолекулярной химии квантово-химические методы широко используются в исследовании структурных и термодинамических особенностей формирования, а также реакционной способности супрамолекулярных систем. Например, в работах [ 7, 9—15 ] квантово-химические подходы использовались как для исследования термодинамических особенностей формирования кукурбитурилов, так и механизмов реакций с их участием. Не анализируя результаты этих работ, отметим только, что квантово-химические методы можно рассматривать как мощный инструмент для прогнозирования некоторых свойств и особенностей молекулярных систем, которые не всегда можно выяснить на экспериментальном уровне. Проблема исследования структурирования воды в полости кавитанда относится именно к таким проблемам, которые в настоящее время можно решить только в рамках квантово-химического моделирования.

#### МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Квантово-химические расчеты проводили с помощью высокоэффективного программного пакета PRIRODA [ 16 ] на уровне теории функционала плотности с использованием функционала PBE [ 17 ]. Для всех атомов использовали полный электронно-коррелированный TZ базисный набор, специально оптимизированный для данного функционала [ 18 ]. Предварительно была выполнена полная оптимизация геометрии кукурбит[6]урила без ограничений как по структуре (никакие атомы в системах не фиксировались), так и по симметрии. После оптимизации геометрии был проведен расчет частот нормальных колебаний макромолекулы. Отсутствие мнимых значений частот в колебательном спектре свидетельствовало о том, что оптимизированная структура соответствует минимуму полной энергии. Дальнейшие расчеты взаимодействия молекул воды с полостью кукурбит[6]урила проводили с полной оптимизацией геометрии всей молекулярной системы. Иными словами, учитывали возможную структурную релаксацию кавитанда под влиянием кластеров воды внутри его полости.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Алгоритм поиска оптимальных положений небольших водных кластеров в полости кукурбит[6]урила состоял в следующем. На первом этапе в полость помещали молекулу воды в нескольких различных положениях как в самой полости кавитанда, так и в окрестности одного из его порталов. В результате оптимизации геометрии все стартовые положения привели к одному и тому же оптимизированному положению молекулы (рис. 2, А). В этом энергетически наиболее выгодном положении молекула  $H_2O$  локализуется в области одного из порталов, образованного шестью атомами кислорода за счет двух водородных связей с порталными атомами кислорода. Дальнейшая процедура заключалась в последовательном добавлении молекул  $H_2O$  к образовавшейся исходной структуре.

Присоединение второй молекулы  $H_2O$  показало наличие нескольких структур с близкими значениями полной энергии: 6 положений на одном портале, аналогичных положению первой молекулы  $H_2O$ , 2 симметричных положения на другом портале, также аналогичных положению первой молекулы. Однако энергетически наиболее выгодной оказалась структура, показанная на рис. 2, В, в которой обе молекулы  $H_2O$  образуют линейный димер с водородной связью. При

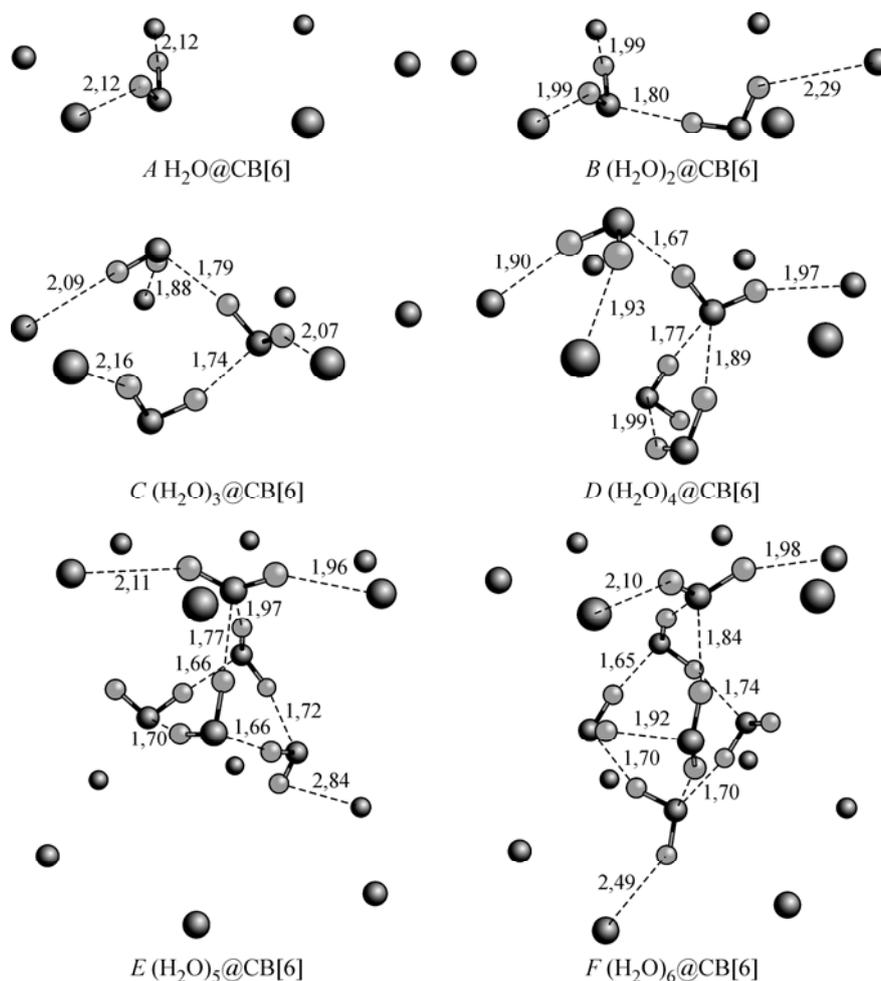


Рис. 2. Оптимизированные структуры водно-молекулярных кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_n$  внутри полости кукурбит[6]урила, полученные методом функционала плотности РВЕ/TZ.

В целях упрощения для структур  $A$ — $D$  показаны только 6 атомов кислорода верхнего портала кавитанда, а для структур  $E$  и  $F$  — 6 атомов верхнего и 6 атомов нижнего порталов

этом вторая молекула располагается симметричным образом в портале с образованием дополнительной связи между одним из ее водородных атомов и атомом кислорода карбонильной группы.

В случае третьей молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  энергетически наиболее выгодным оказалось ее присоединение ко второй молекуле также с образованием водородной связи. Из рис. 2,  $C$  видно, что образующийся тример  $(\text{H}_2\text{O})_3$  является раскрытым (в отличие от изолированного циклического газофазного тримера), а также довольно асимметричным, что объясняется тенденцией водородных атомов молекул воды к связыванию с атомами кислорода портала. Характерной особенностью структуры сформировавшегося кластера  $(\text{H}_2\text{O})_3$  является то, что в отличие от структур  $A$  и  $B$  (см. рис. 2) первая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  оказывается развернутой, а все ее атомы выходят за пределы не только полости кавитанда, но и области портала. Несмотря на такие структурные изменения, нами была продолжена процедура исследования присоединения четвертой и последующих молекул воды, причем их добавление осуществлялось внутрь полости кавитанда.

Нетрудно видеть (см. рис. 2,  $D$ ), что четвертая молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , как и третья, образует водородную связь со второй молекулой. При этом образуется структура, в которой третья и четвертая молекулы оказываются совершенно не связанными с атомами внутренней поверхности кавитанда. Из этого рисунка также видно, что в кластере  $(\text{H}_2\text{O})_4$  вторая, третья и четвертая молекулы воды образуют циклический тример с несколько различающимися по длине водородными связями.

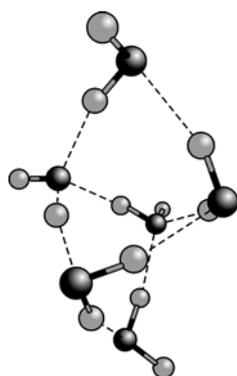


Рис. 3. Оптимизированная структура "cage" водно-молекулярного кластера  $(\text{H}_2\text{O})_6$  в газовой фазе

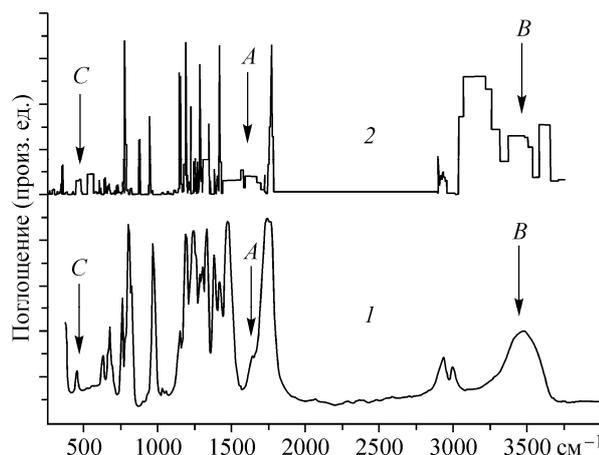


Рис. 4. ИК спектры кукурбит[6]урилы: 1 — экспериментальный и 2 — расчетный

Присоединение пятой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к образованию внутри полости кластера  $(\text{H}_2\text{O})_5$ , в котором вторая, третья, четвертая и пятая молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  связаны в циклический тетрамер, образующий две водородные связи с первой молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 2, *E*). На данном этапе наблюдаются кардинальные структурные изменения. За счет участия второй молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в замкнутом цикле с третьей, четвертой и пятой молекулами она полностью "проваливается" из области портала в полость кавитанда. При этом образующийся тетрамер оказывается почти в центре полости, а первая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  снова локализуется в области портала, образуя две водородные связи с двумя атомами кислорода портала.

И, наконец, присоединение шестой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к формированию структуры, приведенной на рис. 2, *F*. Эта молекула образует три водородные связи с тетрамером в полости кавитанда. Довольно большое расстояние ее водородного атома до ближайшего атома кислорода противоположного портала ( $2,49 \text{ \AA}$ ) свидетельствует о том, что эта молекула воды практически не связана с атомами портала. Из рис. 2 видно, что все молекулы воды кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_n$  не связаны с атомами полости кукурбит[6]урилы, а фиксация кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_5$  и  $(\text{H}_2\text{O})_6$  внутри полости осуществляется исключительно за счет слабых водородных связей между одной из молекул воды с атомами кислорода одного из порталов. Попытка включения седьмой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  привела к структуре, в которой эта молекула оказалась за пределами портала.

Таким образом, нами установлено, что в полости кукурбит[6]урилы молекулы воды структурированы в водно-молекулярный кластер  $(\text{H}_2\text{O})_6$ . Следует отметить, что число молекул в кластере (6) определяется не количеством гликольурильных мономеров (6) в макроцикле кукурбит[6]урилы, а размерами внутренней полости этого кавитанда.

На рис. 3 показана структура изолированного газофазного кластера  $(\text{H}_2\text{O})_6$ , полученная нами в результате полной оптимизации геометрии при стартовой геометрии, отвечающей геометрии кластера  $(\text{H}_2\text{O})_6$ , сформированного в полости кукурбит[6]урилы (см. рис. 2, *F*). Эта структура полностью совпадает со структурой, которую в ряде работ по квантово-химическому исследованию стабильности кластеров воды принято считать одной из возможных структур газофазного кластера  $(\text{H}_2\text{O})_6$  (структура "cage") [19—29]. Отметим, что в некоторых из этих работ [21, 24, 25] показано, что структура "cage" является наиболее стабильной формой газофазных кластеров состава  $(\text{H}_2\text{O})_6$ , что согласуется с экспериментальными данными [24, 30, 31].

На рис. 4 представлены экспериментальный и рассчитанный ИК спектры поглощения кавитанда СВ[6], насыщенного водой. Как видно, совпадение спектров достаточно хорошее, что свидетельствует о высокой достоверности результатов квантово-химических расчетов с использованием пакета программ PRIRODA. Стрелками *A* обозначены деформационные колебания молекулярно адсорбированной воды ( $1600\text{—}1650 \text{ см}^{-1}$ ). Стрелками *B* обозначены валент-

## Изменение полной энергии (ккал/моль) для модельных реакций включения молекул воды в полость кукурбит[6]урилы

<i>n</i>	I	II	III	IV	V	VI	<i>n</i>	I	II	III	IV	V	VI
1	-8,11	-8,11	—	-8,11	—	0	4	-15,46	-45,41	-33,49	-11,92	-20,36	13,13
2	-12,81	-20,92	-6,00	-14,92	-4,72	1,28	5	-11,11	-56,52	-43,66	-12,86	-36,49	7,17
3	-9,03	-29,95	-19,90	-10,06	-10,84	9,06	6	-6,52	-63,04	-49,68	-13,36	-42,82	6,86

Примечание. **I** — последовательное включение молекул воды:  $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}@\text{CB}[6] + \text{H}_2\text{O} = (\text{H}_2\text{O})_n@\text{CB}[6]$ . **II** — включение  $n$  газофазных молекул воды:  $\text{CB}[6] + n\text{H}_2\text{O} = (\text{H}_2\text{O})_n@\text{CB}[6]$ . **III** — образование газофазного кластера воды:  $n\text{H}_2\text{O} = (\text{H}_2\text{O})_n$ . **IV** — включение газофазного кластера воды:  $\text{CB}[6] + (\text{H}_2\text{O})_n = (\text{H}_2\text{O})_n@\text{CB}[6]$ . **V** — образование газофазного кластера воды со структурой, формирующейся в полости  $\text{CB}[6]$ :  $n\text{H}_2\text{O} = (\text{H}_2\text{O})_n^{\text{CB}[6]}$ . **VI** — перестройка газофазного кластера воды  $(\text{H}_2\text{O})_n$  к его структуре в полости  $\text{CB}[6]$ :  $(\text{H}_2\text{O})_n = (\text{H}_2\text{O})_n^{\text{CB}[6]}$ .

ные колебания групп ОН молекул воды, участвующих ( $3450 \text{ см}^{-1}$ ) и не участвующих ( $3700\text{—}3795 \text{ см}^{-1}$ ) в водородной связи [32]. Стрелками  $C$  обозначены крутильные колебания молекул воды ( $400\text{—}500 \text{ см}^{-1}$ ), ограниченные взаимодействиями с соседними атомами [32]. Этих полос поглощения нет в расчетном спектре безводного  $\text{CB}[6]$ . Остальные полосы поглощения относятся к колебательному спектру кукурбит[6]урилы с некоторыми частотными отклонениями и перераспределением интенсивности полос.

В таблице приведены изменения полной энергии модельных реакций включения молекул воды в полость кукурбит[6]урилы. Видно, что энергия последовательного включения молекул воды в полость кавитанда изменяется немонотонно (**I**), что вполне коррелирует с числом и характером межмолекулярных связей, образуемых в кластере воды при добавлении каждой последующей молекулы (см. рис. 2). Однако зависимость энергии включения  $n$  газофазных молекул воды (**II**) уже изменяется монотонно, что свидетельствует об увеличении стабильности кластера воды внутри кавитанда с увеличением числа молекул воды. В колонках **III** и **IV** приведены энергии образования газофазных кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_n$  и энергии их включения (из газовой фазы) в полость кавитанда. Последние величины отличаются несущественно для всех кластеров, причем для  $n = 2$  и  $6$  они имеют наиболее отрицательные значения. Данные, приведенные в колонках **V** и **VI**, характеризуют структурные “напряжения”, связанные с некоторыми структурными отличиями изолированных кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_n$  и внутри полости кавитанда. Так, например, энергия перестройки кластера с ростом числа  $n$  сначала увеличивается, а затем снова уменьшается до минимального значения при  $n = 6$ .

С учетом геометрических параметров молекулы кукурбит[6]урилы, а также значений ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода, азота и углерода, нетрудно оценить объем полости кавитанда. Полученное нами значение составляет около  $245 \text{ \AA}^3$ . Используя справочное значение мольного объема воды при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , равное  $18,08 \text{ см}^3/\text{моль}$ , можно оценить максимальное число молекул воды, которые могут быть включены в полость кукурбит[6]урилы. По нашим оценкам, это число равно 8, что несколько больше значения 6, полученного на основе квантово-химического моделирования. Анализ структуры  $(\text{H}_2\text{O})_6@\text{CB}[6]$ , представленной в виде атомных ван-дер-ваальсовых сфер (рис. 5), показывает, что внутри полости, содержащей кластер  $(\text{H}_2\text{O})_6$ , действительно имеются пустоты, однако их размеры не достаточны для включения дополнительных молекул воды. Это объясняется спецификой структурирования воды в полости кавитанда, что приводит к уменьшению плотности воды в полости кукурбит[6]урилы по сравнению с плотностью жидкой воды.

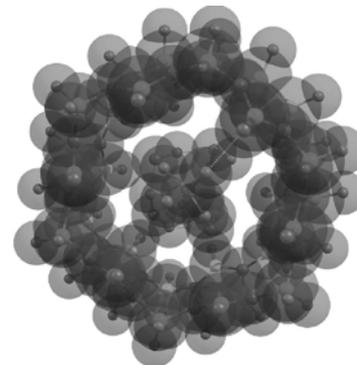


Рис. 5. Изображение структуры  $(\text{H}_2\text{O})_6@\text{CB}[6]$  в виде ван-дер-ваальсовых атомных сфер

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как уже отмечалось ранее, в водных растворах вхождение гостевой молекулы (или иона) в полость кавитанда связано с вытеснением всех или нескольких молекул воды из полости. Проведенные нами модельные расчеты показали, что молекулы воды в полости кукурбит[6]урилы подвержены структурированию, что обусловлено их слабым взаимодействием с этой макромолекулой. С энергетической точки зрения это означает возможность довольно свободного вхождения любой гостевой молекулы (или иона) в полость кавитанда. Следует отметить, что при квантово-химическом моделировании таких процессов включения гостя из водных растворов необходимо учитывать в расчетной схеме и молекулы воды (по крайней мере, несколько молекул), которые за счет водородных связей могут оказать заметное влияние на расчеты структурных характеристик соединений включения.

Авторы благодарны д.х.н. В.П. Федину за обсуждение полученных результатов, а также Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 08-03-00861-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cintas P.* // *J. Incl. 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. Incl. 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. *Баковец В.В.* // *Журн. физ. химии.* – 2007. – **81**, № 10. – С. 1.
9. *Oh K.S., Yoon J., Kim K.S.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – **105**. – P. 9726.
10. *Pichierrri F.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – **390**. – P. 214.
11. *Jeon W.S., Moon K., Park S.H. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2005. – **127**. – P. 12984.
12. *Pichierrri F.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – **403**. – P. 252.
13. *Pichierrri F.* // *J. Mol. Struct.: Theochem.* – 2006. – **390**. – P. 151.
14. *Маслий А.Н., Гришаева Т.Н., Кузнецов А.М., Баковец В.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 3. – С. 593.
15. *Bakovets V.V., Masliy A.N., Kuznetsov A.M.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – **112**. – P. 12010.
16. *Laikov D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – **281**. – P. 151.
17. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**. – P. 3865.
18. *Laikov D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – **416**. – P. 116.
19. *Tsai C.J., Jordan K.D.* // *Ibid.* – 1993. – **213**. – P. 181.
20. *Laasonen K., Parrinello M., Car R. et al.* // *Ibid.* – **207**. – P. 208.
21. *Kim K., Jordan K.D., Zwieter T.S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1994. – **116**. – P. 11568.
22. *Lee C., Chen H., Fitzgerald G.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – **98**. – P. 4472.
23. *Estrin D.A., Paglieri L., Corongiu G., Clementi E.* // *J. Phys. Chem.* – 1996. – **100**. – P. 8701.
24. *Liu K., Brown M.G., Carter C. et al.* // *Nature (London).* – 1996. – **381**. – P. 501.
25. *Kim J., Kim K.S.* // *J. Chem. Phys.* – 1998. – **109**. – P. 5886.
26. *Kryachko E.S.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – **314**. – P. 353.
27. *Lee H.M., Suh S.B., Lee J.Y. et al.* // *J. Chem. Phys.* – 2000. – **112**. – P. 9759.
28. *Xantheas S.S., Burnham C.J., Harrison R.J.* // *Ibid.* – 2002. – **116**. – P. 1493.
29. *Su J.T., Xu X., Goddard W.A. III* // *J. Phys. Chem.* – 2004. – **108A**. – P. 10518.
30. *Liu K., Brown M.G., Saykally R.J.* // *Ibid.* – 1997. – **101**. – P. 8995.
31. *Fajardo M.E., Tam S.* // *J. Chem. Phys.* – 2001. – **115**. – P. 6807.
32. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.