

УДК 547.27

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МАКРОЦИКЛИЗАЦИИ 1,4-ДИТИИНА

© 2012 А.В. Ващенко^{1*}, С.Ю. Кузнецова², Л.А. Сомина²¹Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН²Иркутский государственный технический университет

Статья поступила 25 февраля 2011 г.

С доработки — 22 сентября 2011 г.

Методами неэмпирической квантовой химии изучено пространственное и электронное строение молекулы 1,4-дитиина. Расчеты проводились с учетом электронной корреляции методами MP2 и B3LYP в базисах 6-311++G(d,p) и 6-311G. Установлено, что макроциклизация 1,4-дитиина энергетически выгодна, добавление каждого последующего дитиинового кольца снижает относительную энергию системы $\approx 0,5 \div 2,3$ ккал/моль. Наиболее комфортным, с точки зрения внутреннего напряжения макроцикла, является цикл, состоящий из семи дитииновых колец. При увеличении числа колец, начиная с десяти, начинается фрагментация макроцикла на отдельные зоны, состоящие из 4, 5, 6 или 7 членных фрагментов. Формирование нанотрубки, собранной на основе 7-членного макроцикла энергетически выгодно. Внутренний диаметр такой нанотрубки составляет 6,9 Å.

Ключевые слова: 1,4-дитиин, B3LYP, макроциклизация, поликонденсация, нанотрубка.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к 1,4-дитиину возник достаточно давно. Первое сообщение о получении этого соединения относится к 1890 г. [1]. Леви назвал свое соединение "биофеном" и описал его физические и химические свойства. Однако, похоже, он имел дело с совершенно другим соединением, потому что более поздние работы приписывали этому соединению совершенно другие физико-химические и спектральные свойства [2, 3]. В настоящее время интерес к 1,4-дитиину и другим подобным соединениям связан с потенциальной возможностью использования таких молекул для получения наноразмерных макроциклов, представляющих интерес как для микроэлектроники, так и для фармакологии. Сегодня наиболее известными являются чисто углеродные нанотрубки, но существует перспектива построения наноразмерных трубок, включающих атомы серы.

Целью настоящей работы является теоретическая оценка построения наноразмерной трубки, включающей атомы серы, на основе 1,4-дитиина. Для решения поставленной задачи были проведены расчеты исходной молекулы 1,4-дитиина и ее *n*-конденсированных циклов. Расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian 98W [4] методами MP2 и B3LYP. Необходимо отметить, что изучение дитиина методами квантовой химии проводилось рядом авторов [5, 6], последним и, по-видимому, наиболее полным является исследование Vessally [7]. Способность различных циклических молекул к сопряжению и образованию макроколец была исследована Глейтером [8].

* E-mail: sasha@iriioch.irk.ru

Геометрические параметры 1,4-дитиина. Длины связи (Å), величина углов (град.), энергия (Хартри)

| Параметр | MP2/6-311++G(d,p) | B3LYP/6-311++G(d,p) | РСА* |
|-------------------------|-------------------|---------------------|------|
| C—S, Å | 1,762 | 1,779 | 1,78 |
| C=C, Å | 1,345 | 1,331 | 1,29 |
| ∠C=C—S, град. | 122,6 | 124,3 | 124 |
| ∠C—S—C, град. | 98,8 | 100,2 | 100 |
| $E_{\text{н}}$, Хартри | -949,677 | -951,257 | — |

* Данные [3].

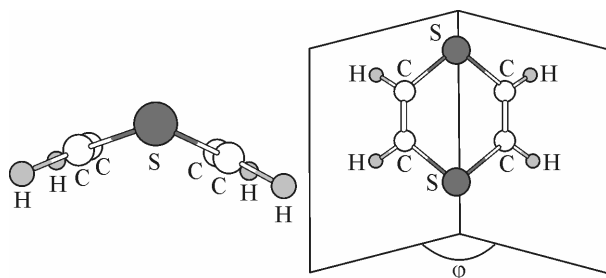
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрические параметры 1,4-дитиина, полученные в рамках квантово-химического расчета (MP2 и B3LYP в базисе 6-311++G(d,p)) хорошо согласуются с данными расчета [7] и рентгеноструктурного анализа [3]. Метод DFT дал меньшее расхождение с экспериментальными данными. В дальнейшем все расчеты проводились в рамках B3LYP, как более адекватно работающего для данных молекулярных систем и менее ресурсоемкого метода, когда речь заходит о больших полициклических молекулах. Расчет макроциклов и конденсированных систем без атомов водорода проводился в базисе 6-311G.

Оптимизация геометрических параметров 1,4-дитиина (B3LYP/6-311++G(d,p)) дает полную энергию системы равной -951,257 Хартри. Молекула имеет неплоскую структуру, предпочтительной является форма *ванны*, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа [3]. Длина связи C—S составляет 1,779 Å (РСА 1,78), длина C=C связи 1,331 Å (1,29). Углы C=C—S и C—S—C равны 124,3° (124°) и 100,2° (100°) соответственно (табл. 1).

Для определения угла складчатости (ϕ) (рис. 1) было рассчитано усредненное значение угла между плоскостями, образуемыми S—C=C скелетом (с левой и правой стороны относительно линии, соединяющей атомы серы) и плоскостями образуемыми H—C=C атомами, также с левой и правой стороны. Такое усреднение необходимо для более точного определения угла ϕ . Угол между плоскостями образованными только тяжелыми атомами составляет 145°; угол между плоскостями с учетом ориентации атомов водорода 128°. Таким образом, усредненный угол ϕ составляет 136,5°, что хорошо согласуется с данными РСА (137°).

Расчеты показали, что присоединение к 1,4-дитиину каждого последующего дитиинового фрагмента приводит к общему понижению энергии системы, что свидетельствует об энергетической выгоды процесса макроциклизации дитииновых колец (табл. 2). Сначала был проведен расчет усредненной энергии, приходящейся на один дитииновый фрагмент ($E_n = E_{\text{полн}}/n$, где n — число дитииновых колец). Это значение составляет ≈ -872 Хартри для $n = 5 \div 14$. Для более точной оценки была рассчитана относительная энергия стабилизации ($\Delta E = E_n - E_{n-1}$). Энергия 5-членного кольца была принята за стартовое значение, и изменение энергии системы последовательно оценивалось по мере увеличения числа дитииновых колец в макроцикле. Так, 6-членный цикл на -2,26 ккал/моль более выгоден чем 5-членный. Семь колец в макроцикле да-



ют выигрыш в энергии еще на -0,49 ккал/моль по сравнению с шестью. Так как 7-членный макроцикл является оптимальным с энергетической точки зрения, что обусловлено комфортными углами складчатости в каждом от-

Рис. 1. Вид молекулы 1,4-дитиина; ϕ — угол складчатости

Т а б л и ц а 2

Зависимость энергии системы от числа сопряженных дитииновых колец (B3LYP/6-311G)

| n , число дитииновых колец | $E_{\text{полн}}$, Хартри | $E_{\text{полн}}/n$, Хартри | $\Delta E = E_n - E_{n-1}$, ккал/моль |
|------------------------------|----------------------------|------------------------------|--|
| 1 | -951,257 | — | — |
| 3 | -2625,437 | — | — |
| 5 | -4362,702123 | -872,5404246 | 0 |
| 6 | -5235,2641782 | -872,5440297 | -2,262 |
| 7 | -6107,8136147 | -872,5448021 | -0,485 |
| 8 | -6980,3555171 | -872,5444396 | +0,227 |
| 10 | -8725,4604838 | -872,546048 | -1,009 |
| 14 | -12215,6632495 | -872,547375 | -0,832 |
| 28 | -16067,853 | — | — |

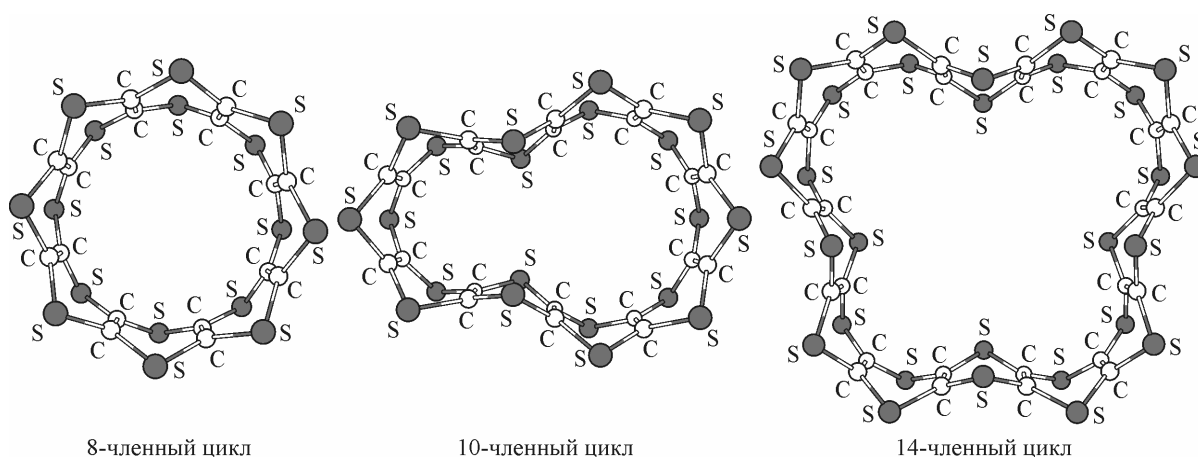


Рис. 2. Фрагментация макроцикла на отдельные области в зависимости от числа дитииновых колец

дельном дитиинном фрагменте, то при переходе к 8-членному макрокольцу мы получаем изменение знака относительной энергии $\Delta E = +0,227$ ккал/моль. Это обусловлено уменьшением угла складчатости и возникновением напряжений в системе, которые по мере увеличения значения n снимаются за счет фрагментации макроцикла. Так, $\Delta E_{10-8} = -1,01$ ккал/моль и $\Delta E_{14-10} = -0,83$ ккал/моль (см. табл. 2).

Увеличение числа колец в макроцикле, начиная с десяти, приводит к фрагментации макроцикла на отдельные зоны, состоящие из 4-, 5-, 6- или 7-членных фрагментов (рис. 2). Таким образом, размер макроцикла, сохраняющий форму кольца, составляет 5—9 дитииновых фрагментов. Количество колец менее семи приводит к небольшим стерическим напряжениям в каждом отдельно взятом цикле, и как следствие, напряжение возникает и в макроцикле, что энергетически не так выгодно, как ненапряженный макроцикл.

На основе 7-членного макроцикла была сформирована наноразмерная трубка из 28 дитииновых колец (рис. 3).

Значения длин связей и углов приведены в табл. 3 для внутреннего коль-

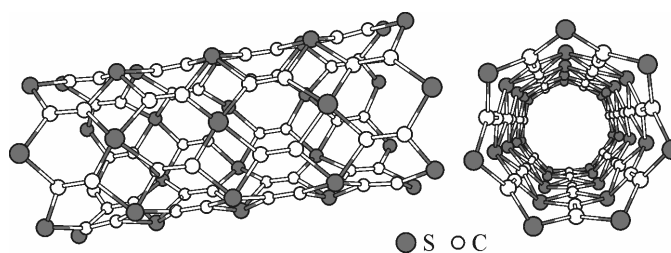
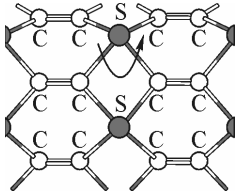
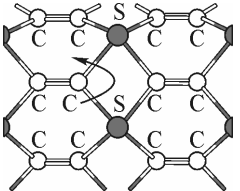


Рис. 3. Дитииновая нанотрубка

Геометрические параметры дитиинового нанотрубки

| Тип связи или угла | Длина связи (Å) и значение угла, (град.) | Тип связи или угла | Длина связи (Å) и значение угла, (град.) |
|---|---|--|---|
| C=C | 1,31 | S—C | 1,998 |
|  | 79,7 |  | 100,1 |

ца, чтобы избежать влияния краевых эффектов. Значения этих параметров лежат в пределах обычных ковалентных длин связи. Несколько завышенной выглядит длина S—C связи. Обычно она лежит в пределах 1,78—1,88 Å, расчет дает значение 1,998 Å. Возможно, формирование конденсированного цикла приводит к некоторому удлинению этой связи. Внутренний диаметр дитиинового нанотрубки составляет 6,9 Å.

Соединение атома серы с четырьмя углеродными атомами создает пирамидальную структуру. В вершине каждой пирамиды находится атом серы, а основание формируют атомы углерода. При этом высота пирамиды составляет $\approx 0,56$ Å. Такая структура позволяет комфортно расположиться неподеленной электронной паре атома серы в вершине пирамиды и ориентироваться по нормали к боковой поверхности нанотрубки, что будет обеспечивать чрезвычайно интересные физико-химические свойства такой системы. Дитииновые макроциклы создают достаточно жесткую конструкцию, а наличие угла складчатости дает системе широкие возможности к деформации без нарушения целостности связей. Способность таких нанотрубок к поглощению механической энергии будет гораздо выше по сравнению с графеновыми, а наличие неподеленных электронных пар, ориентированных по нормали к внешней поверхности нанотрубки, будет обеспечивать высокие реакционные свойства таких соединений.

Таким образом, согласно квантово-химическим расчетам процесс циклизации и поликонденсации дитииновых колец является энергетически выгодным, что делает теоретически возможным синтезирование наноразмерных циклов и нанотрубок, базирующихся на дитииновом фрагменте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lewi L.E. // Chem. News. – 1890. – **62**. – P. 342.
2. Parham W.E., Wynberg H., Ramp F.L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – **75**. – P. 5.
3. Howell P.A., Curtis R.M., Lipscomb W.N. // Acta Crystallogr. – 1954. – **7**. – P. 6.
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 98W, Pittsburgh PA, Gaussian Inc., 1998.
5. Hennig H., Schumer F., Reinhold J. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2006. – **110**, N 5. – P. 2039.
6. Gahungu G., Zhang B., Zhang J.P. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**, N 34. – P. 16852.
7. Vessally E. // Bull. Chem. Soc. Ethiop. – 2008. – **22**, N 3. – P. 465.
8. Gleiter R., Esser B., Kornmayer S.C. // Acc. Chem. Research. – 2009. – **42**, N 8. – P. 1108.