

УДК 541.49:541.64

**СОЕДИНЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТА НИКЕЛЯ(II)
И КУКУРБИТ[8]УРИЛА: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПРОГНОЗ
СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗОВАНИЯ****Т.Н. Гришаева¹, А.Н. Маслий¹, В.В. Баковец², А.М. Кузнецов¹**¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: the_sky@inbox.ru

Статья поступила 25 ноября 2014 г.

В рамках теории функционала плотности исследована структура соединения включения на основе диметилглиоксимата Ni(II) и макроциклического нанокавитанда кукурбит[8]урилы, а также оценены термодинамические параметры его образования. На основе полученных результатов сделан прогноз принципиальной возможности синтеза такого соединения включения.

DOI: 10.15372/JSC20150801

Ключевые слова: теория функционала плотности, РСМ, функционал PBE, комплекс гость—хозяин, диметилглиоксимат, никель(II), кукурбит[8]урил, супрамолекулярные соединения.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений супрамолекулярной химии является изучение соединений включения типа гость—хозяин, в которых в качестве хозяина выступают макроциклические молекулы (кавитанды). В последние годы для синтеза соединений включения, помимо широко известных кавитандов, как краун-эфир, калексарены, циклодекстрины и др., довольно широко используются гомологи семейства кукурбит[*n*]урилов. Кукурбит[*n*]урилы (C_{6n}H_{6n}N_{4n}O_{2n}, СВ[*n*], *n* = 5—10) отличаются числом гликольурильных фрагментов (*n* — число фрагментов), попарно соединенных между собой двумя метиленовыми мостиками. На рис. 1 показана структура кукурбит[8]урилы и его основные размеры с учетом ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Порты кукурбит[*n*]урилов, образованные атомами кислорода карбонильных групп, обладают достаточно высоким отрицательным зарядом, что способствует образованию довольно прочных супрамолекулярных связей с гостевой молекулой. Помимо этого кукурбит[*n*]урилы обладают уникальной совокупностью свойств: жесткая высокосимметричная структура, гидрофобная полость достаточно крупных размеров, высокая термическая и химическая устойчивость. Наибольший интерес для практических целей представляет кукурбит[8]урил.

В 2001 г. исследовательской группой Кима впервые были получены соединения включения на основе комплексов Cu(II) и кукурбит[8]урилы [1]. С того времени произошел резкий скачок количества работ по синтезу соединений включения на основе кукурбит[*n*]урилов и различных комплексов переходных металлов [2—13]. Интерес к подобному роду соединений связан с рядом их полезных свойств. В частности, при включении в СВ[*n*] комплексов платины, палладия и золота, обладающих противораковым действием, значительно уменьшается токсичность этих

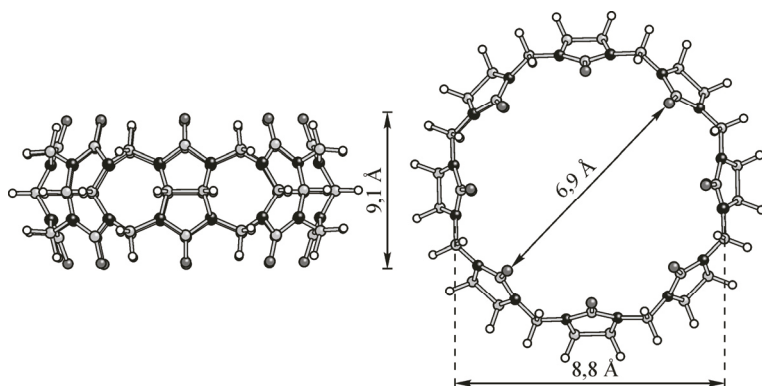


Рис. 1. Пространственная структура макроциклического кавитанда СВ[8] (вид сбоку и вид сверху) и его основные размеры

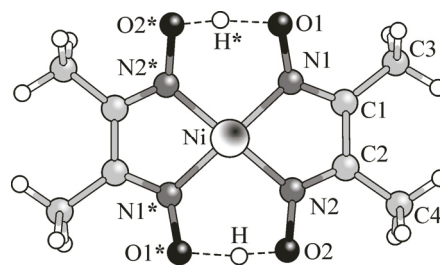
препаратов для человеческого организма [3, 5, 6]. Использование макроциклов в качестве контейнера позволило запатентовать новые эффективные лекарственные препараты, ранее запрещенные к применению из-за их высокой токсичности [14, 15]. В работах [2—13] отмечается, что у включенных в полость СВ[n] металлокомплексов наблюдается изменение не только геометрии, но и термической стабильности, магнитных, электрохимических и фотохимических свойств, реакционной способности. Соединения типа гость—хозяин на основе кукурбит[n]урилов и металлокомплексов перспективны для улавливания короткоживущих интермедиатов реакций, стабилизации неустойчивых степеней окисления металлов в комплексах, селективного молекулярного разделения смесей изомеров, растворения комплексов металла в реакционной массе. Все это с успехом может быть применено в биохимии, фармацевтике и катализе.

Данная работа посвящена квантово-химическому прогнозу возможности образования супрамолекулярной системы, формируемой в результате включения диметилглиоксимата никеля(II) ($[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$) в полость макроциклического нанокавитанда кукурбит[8]урила (СВ[8]). Это соединение включения представляет интерес для создания каталитически активных систем металлокомплексов и металлокластеров на носителе СВ[8] по типу известных систем на оксидных носителях SiO_2 и Al_2O_3 [16]. После успешного синтеза наночастиц меди [17], а также {никель/углерод} [18] возможность отжига комплексов никеля в полости СВ[8] представляется одним из наиболее вероятных способов получения металлических нанопроволок в каналах сотовых структур СВ[8]. Так, в работе [19] было исследовано восстановление водородом ацетилацетонатного комплекса $\text{Cu}(\text{II})$, сорбированного кукурбит[8]урилом. Однако подобным исследованиям предшествует синтез самого соединения включения, который зачастую является довольно трудоемким и ресурсоемким процессом. В связи с этим экспериментаторы возлагают большие надежды на методы квантовой химии, которые хорошо зарекомендовали себя в качестве мощного инструмента для прогнозирования возможной структуры и свойств новых соединений. С помощью квантово-химического моделирования представляется возможным исследовать механизмы фиксации комплекса внутри кавитанда, изменение его состава, например, изменение координационного числа, а также принципиальную термодинамическую возможность формирования соединения включения. Все это, безусловно, представляет значительный интерес не только с точки зрения теории комплексообразования, но и возможности получить представление о строении гипотетического соединения включения еще до попытки его синтеза. Примеры квантово-химического моделирования некоторых процессов с участием кукурбит[n]урилов можно найти в наших ранних публикациях [20—25].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Квантово-химические расчеты проводились с помощью высокоэффективного программного пакета PRIRODA [26] на уровне теории функционала плотности с функционалом PBE [27]. Для всех атомов использовали полный трехкратно расщепленный (triple-zeta) атомный базисный набор TZ [28], специально оптимизированный для данного функционала. Этот базис включает в себя поляризационные атомные орбитали, содержащие диффузные компоненты гауссовых

Рис. 2. Оптимизированная на уровне PBE/3Z структура комплекса [Ni(dmg)₂].
Геометрические параметры приведены в табл. 1



функций. Системы с открытой электронной оболочкой рассчитывали в рамках неограниченной версии метода PBE. Полную газофазную оптимизацию всех систем проводили без каких-либо ограничений по симметрии. После оптимизации геометрии проводили расчет частот нормальных колебаний макромолекулы. Отсутствие мнимых значений частот в колебательном спектре свидетельствовало о том, что оптимизированные структуры соответствуют минимумам на многомерной поверхности потенциальной энергии. На основе проведенного термодинамического анализа были получены полные энтропии систем, а также термальные поправки к энергии, с помощью которых рассчитывали полные энтальпии и свободные энергии Гиббса.

Поскольку программный пакет PRIRODA не предусматривает возможность проведения квантово-химических расчетов с учетом влияния растворителя, нами использовался следующий подход к решению этой проблемы. При фиксированной геометрии участвующих в реакции частиц, предварительно оптимизированных с помощью программы PRIRODA, проводили расчет свободной энергии их гидратации с помощью программного пакета GAUSSIAN 03 [29] в рамках модели поляризуемого континуума PCM (Polarizable Continuum Model [30—32]) со статической диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 78,4$ для водного раствора. Эти расчеты проводили на уровне теории функционала плотности в версии B3LYP [33, 34] с использованием стандартного валентно-расщепленного базисного набора атомных орбиталей 6-31G(d,p).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структуры соединения включения комплекса [Ni(dmg)₂] в полость СВ[8].

На рис. 2 показана структура комплекса диметилглиоксимата никеля(II) [Ni(dmg)₂], полученная в результате газофазной оптимизации геометрии, а в табл. 1 приведены его основные геометрические характеристики в сопоставлении с экспериментальными данными PCA [35]. Комплекс

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные на уровне PBE/3Z геометрические параметры комплекса [Ni(dmg)₂]
в газовой фазе в сопоставлении с экспериментальными данными PCA [35]

Параметр*	Расчет	Эксп.	Параметр*	Расчет	Эксп.	Параметр*	Расчет	Эксп.
Длина связи, Å								
$R(\text{Ni}-\text{N1})$	1,89	1,90	$R(\text{N2}-\text{C2})$	1,31	1,25	$R(\text{O1}-\text{O2}^*)$	2,46	2,44
$R(\text{Ni}-\text{N2})$	1,87	1,87	$R(\text{C1}-\text{C2})$	1,46	1,53	$R(\text{O1}^*-\text{O2})$	2,46	2,44
$R(\text{N1}-\text{O1})$	1,31	1,38	$R(\text{C1}-\text{C3})$	1,49	1,46	$R(\text{O1}-\text{H}^*)$	1,36	—
$R(\text{N2}-\text{O2})$	1,35	1,37	$R(\text{C2}-\text{C4})$	1,49	1,51	$R(\text{O2}^*-\text{H}^*)$	1,11	—
$R(\text{N1}-\text{C1})$	1,32	1,20						
Валентный угол, град.								
$\angle \text{N1}-\text{Ni}-\text{N2}$	82,5	80	$\angle \text{N2}-\text{C2}-\text{C1}$	112,8	113	$\angle \text{N1}-\text{O1}-\text{O2}^*$	98,7	102
$\angle \text{N2}-\text{Ni}-\text{N1}^*$	97,3	100	$\angle \text{C1}-\text{C2}-\text{C4}$	126,2	121	$\angle \text{N2}-\text{O2}-\text{O1}^*$	96,7	98
$\angle \text{Ni}-\text{N1}-\text{C1}$	115,6	121	$\angle \text{C2}-\text{C1}-\text{C3}$	126,7	124	$\angle \text{N1}-\text{O1}-\text{H}^*$	103,1	—
$\angle \text{Ni}-\text{N2}-\text{C2}$	116,4	117	$\angle \text{Ni}-\text{N1}-\text{O1}$	123,3	118	$\angle \text{N2}-\text{O2}-\text{H}$	102,1	—
$\angle \text{N1}-\text{C1}-\text{C2}$	112,7	109	$\angle \text{Ni}-\text{N2}-\text{O2}$	124,1	122			

* Обозначения параметров соответствуют обозначению атомов на рис. 2.

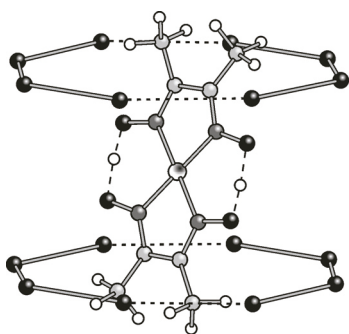


Рис. 3. Оптимизированная на уровне PBE/3Z структура соединения включения $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]@\text{CB}[8]$.

В СВ[8] для упрощения показаны только 16 портовых атомов кислорода. Основные геометрические параметры приведены в табл. 2

содержит два пятичленных хелатных цикла и стабилизирован еще двумя шестичленными циклами, которые образованы за счет внутримолекулярных водородных связей между двумя координированными диметилглиоксимат-ионами. Сопоставление расчетных газофазных геометрических параметров с экспериментальными, полученными для кристалла, строго говоря, следует считать условным, учитывая возможное влияние электростатического потенциала кристаллического окружения комплекса на его геометрические параметры. Тем не менее, как видно из табл. 1, в целом наблюдается разумное согласие теоретических и экспериментальных значений. Наиболее близки к эксперименту длины связи между центральным атомом Ni и донорными атомами N двух идентичных по геометрическим параметрам диметилглиоксимат-лигандов.

Длины $R(\text{O}1\dots\text{O}2^*)$ и $R(\text{O}2\dots\text{O}1^*)$ двух симметрично расположенных внутримолекулярных водородных связей в комплексе составляют 2,46 Å, что очень близко к экспериментальному значению 2,44 Å. Расстояния атомов водорода, образующих водородные связи, до атомов кислорода неодинаковы и равны 1,36 и 1,1 Å, причем последнее заметно больше длины обычной ковалентной OH-связи (например, 0,957 Å в молекуле H_2O). Поэтому на рис. 2 обе связи этих атомов H показаны точечной линией, как это принято для изображения водородных связей.

На следующем этапе нами была рассчитана структура аддукта, получаемого в результате включения комплекса $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ в полость кавитанда СВ[8]. В качестве стартовых было выбрано несколько ориентаций комплекса внутри полости (как симметричные относительно главной оси симметрии макроциклической молекулы, так и несимметричные). В частности, рассматривались структуры, в которых комплекс никеля ориентирован вдоль главной оси симметрии и под некоторым углом к ней. Также рассматривали вариант, в котором диметилглиоксимат Ni(II) целиком располагался в полости СВ[8] параллельно плоскостям его порталов. В результате оптимизации геометрии стартовых структур оказалось, что энергетически наиболее вероятно расположение комплекса $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ в полости СВ[8] под углом $\sim 80^\circ$ к главной оси симметрии макроцикла (рис. 3). Основные геометрические параметры соединения включения $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]@\text{CB}[8]$ представлены в табл. 2 в сравнении с таковыми для изолированного комплекса и более сложного соединения включения, о котором будет сказано ниже. Видно, что ос-

Т а б л и ц а 2

Основные геометрические характеристики комплекса $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ и соединений включения $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]@\text{CB}[8]$ и $\{[\text{Ni}(\text{dmg})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6\}@\text{CB}[8]$, рассчитанные на уровне PBE/3Z (R , Å, \angle , град.)

Соединение	$R(\text{Ni}-\text{N}1)$	$R(\text{Ni}-\text{N}2)$	$R(\text{Ni}-\text{N}1^*)$	$R(\text{Ni}-\text{N}2^*)$	$R(\text{O}1-\text{O}2^*)$	$R(\text{O}-\text{H}^*)$	$R(\text{O}2-\text{H})$	$\angle \text{N}1-\text{Ni}-\text{N}2$	$\angle \text{N}2-\text{Ni}-\text{N}1^*$	$A_{\text{max}}/B_{\text{max}}$
$[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$	1,89	1,87	1,89	1,87	2,46	1,36	1,11	82,5	97,3	—
$[\text{Ni}(\text{dmg})_2]@\text{CB}[8]$	1,89	1,88	1,89	1,88	2,44	1,30	1,14	82,6	97,4	0,15/0,18
$\{[\text{Ni}(\text{dmg})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6\}@\text{CB}[8]$	1,89	1,89	1,89	1,89	2,45	1,33	1,12	82,0	97,1	0,50/0,65

* Обозначения параметров соответствуют обозначению атомов на рис. 2.

новые геометрические параметры комплекса при включении его в полость макроцикла изменяются незначительно. Фиксация комплекса в полости кавитанда осуществляется за счет электростатического взаимодействия всех двенадцати атомов Н четырех метильных групп двух диметилглиоксиматов с порталными атомами О кавитанда, несущими отрицательные эффективные заряды.

Следует отметить, что при включении диметилглиоксимата никеля в полость СВ[8] сама молекула СВ[8] подвергается деформации. По результатам наших расчетов макромолекула СВ[8], имеющая в исходном состоянии круглое сечение (центры порталных атомов кислорода лежат на окружности), под влиянием включенного комплекса приобретает овальную форму. Проведенный анализ геометрической структуры показал, что максимальное растяжение окружности макроцикла (A_{\max}) составляет приблизительно $0,15 \text{ \AA}$, а максимальное сжатие (B_{\max}) — около $0,18 \text{ \AA}$ (см. табл. 2). За степень искажения принимали разницу расстояний между противоположными атомами углерода СН-групп СВ[8] для макроцикла с гостевой молекулой и без нее. Подобная деформация обычно характерна для соединений включения кукурбит[n]урилов при сопоставимых ван-дер-ваальсовых размерах гостя и полости хозяина [36].

Далее моделировали системы, в которых помимо металлокомплекса в полости макроцикла находится некоторое количество молекул воды. Учитывая тот факт, что молекулы воды, образующиеся в процессе синтеза кукурбит[n]урилов, остаются в полости кавитанда, в том числе и после его кристаллизации [37, 38], любой процесс включения гостевых молекул в полость макроциклов необходимо рассматривать как конкурентный процесс частичного или полного замещения молекул воды, находящихся внутри полости СВ[n]. Энергетический эффект процесса включения зависит от относительной энергии взаимодействия гостевой молекулы и вытесняемых молекул воды с внутренней поверхностью полости кавитанда. Кроме того, присутствие молекул воды в области порталов макроцикла, установленное по данным рентгеноструктурного анализа соединений включения на основе металлокомплекса и кукурбит[n]урилов [1, 2], может свидетельствовать и о значительной роли молекул воды в процессе закрепления металлокомплексов внутри макроцикла. На основании вышесказанного в расчетную схему рассмотренной системы $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]@\text{CB}[8]$ были включены несколько молекул воды. Оказалось, что максимальное количество молекул H_2O , которые могут быть размещены в полости СВ[8] совместно с комплексом $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$, равно шести. Молекулы воды образуют сетку водородных связей и являются посредниками в образовании связей между включенным комплексом и макроциклом. Оптимизированная система состава $\{[\text{Ni}(\text{dmg})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6\}@\text{CB}[8]$ показана на рис. 4, а ее основные геометрические характеристики приведены в табл. 2.

Из рис. 4 видно, что на каждом из двух порталов СВ[8] располагается по три молекулы воды, причем их ориентация в пространстве одинакова на обоих порталах. Три молекулы воды объединены между собой посредством водородных связей, образующих тример $(\text{H}_2\text{O})_3$. Одна из молекул воды этого тримера одновременно образует водородные связи с карбоксильным атомом кислорода макроцикла и группой N—O металлокомплекса, в то время как другая молекула воды образует две водородные связи с карбоксильными атомами кислорода кукурбит[8]урила. Эти две молекулы между собой связаны посредством водородных связей с третьей, центральной, молекулой воды в тримере $(\text{H}_2\text{O})_3$.

Анализ рис. 3 и 4 и данных в табл. 2 показывает, что положение комплекса диметилглиоксимата никеля в полости СВ[8] и его основные геометрические характеристики в присутствии молекул воды изменяются незначительно. Однако стоит обратить внимание на тот факт, что в структуре, показанной на рис. 4, атом Ni уже не

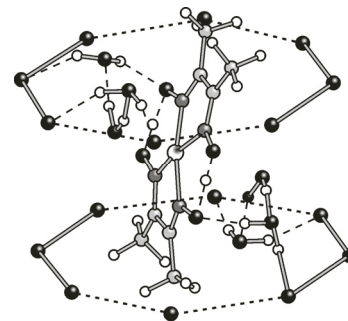


Рис. 4. Оптимизированная на уровне PBE/3Z структура соединения включения $\{[\text{Ni}(\text{dmg})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6\}@\text{CB}[8]$. В СВ[8] для упрощения показаны только 16 порталных атомов кислорода. Основные геометрические параметры приведены в табл. 2

лежит в одной плоскости с четырьмя атомами N: двугранный угол $\angle N1-N2-N1^*-Ni$ составляет $8,5^\circ$ (см. обозначения атомов на рис. 2). Столь незначительное искажение обусловлено асимметричным расположением молекул воды в области обоих порталов кавитанда относительно центрального иона никеля.

В отличие от диметилглиоксимата никеля, геометрия СВ[8] изменяется более существенно. При закреплении $[Ni(dmg)_2]$ шестью молекулами H_2O (см. рис. 3) деформация кукурбит[8]урилла становится более значительной (см. табл. 2), максимальное растяжение (A_{max}) $\sim 0,5 \text{ \AA}$, а максимальное сжатие (B_{max}) $\sim 0,65 \text{ \AA}$.

Оптимизированные структуры комплекса $[Ni(dmg)_2]$ и соединения включения $\{[Ni(dmg)_2] \cdot (H_2O)_6\} @CB[8]$ используют в следующем разделе для оценки термодинамических параметров образования этого соединения в водном растворе.

Расчет термодинамических параметров формирования соединения включения комплекса $[Ni(dmg)_2]$ в полость СВ[8]. Вполне очевидно, что процесс образования соединения включения $\{[Ni(dmg)_2] \cdot (H_2O)_6\} @CB[8]$ сопровождается полным или частичным вытеснением молекул воды, которые присутствуют в полости кавитанда СВ[8] при его синтезе в водном растворе.

Ранее нами было исследовано структурирование воды в гомологах семейства СВ[n] [22, 23]. Так, в работе [22] подобная задача была решена для кавитанда СВ[6], который образуется в наибольшем количестве при синтезе кукурбит[n]урилов. Методом последовательного включения молекул воды с помощью квантово-химических расчетов было установлено, что внутри этого кавитанда молекулы воды присутствуют в виде водно-молекулярного кластера $(H_2O)_6$, образованного за счет водородных связей. Попытки включения последующих молекул H_2O приводили к тому, что они не входили в полость СВ[6], а ориентировались на порталых атомах кислорода во внешней области кавитанда.

В данной работе для установления максимального числа молекул в полости СВ[8] нами был использован тот же алгоритм, что и в работах [22, 23]. Не останавливаясь на деталях расчетов, отметим, что максимальное число молекул воды в полости СВ[8] оказывается равным 10. Эти молекулы образуют водный кластер $(H_2O)_{10}$, который напоминает своей формой правильную пятиугольную призму, в вершинах которой располагаются молекулы воды (рис. 5). Кластер фиксируется в полости СВ[8] с помощью водородных связей, образованных между молекулами воды верхнего и нижнего пятичленных циклов с порталыми атомами кислорода СВ[8].

Таким образом, основываясь на этих данных и результатах, описанных в предыдущем разделе, формирование соединения включения $\{[Ni(dmg)_2] \cdot (H_2O)_6\} @CB[8]_{(aq)}$ в водном растворе можно описать следующим уравнением:

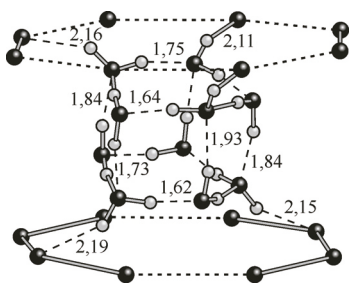


Как видно, этот процесс сопровождается вытеснением четырех молекул воды из полости СВ[8] и их выходом в объем раствора.

Свободную энергию Гиббса этой реакции можно рассчитать из соотношения

$$\Delta G_{(aq)}^0 = \sum G_{(aq)}^0(\text{prod}) - \sum G_{(aq)}^0(\text{react}) + nRT \ln([H_2O]). \quad (2)$$

Здесь первые две суммы представляют собой суммарные полные свободные энергии Гиббса



продуктов и исходных реагентов реакции (1), которые получаются из квантово-химической процедуры термодинамического анализа при температуре 298,15 К и давлении 1 атм. Третье слагаемое в выражении (2) обусловлено тем, что при расчете ΔG^0 реакции в растворе концентрации всех реагентов и продуктов при стандартных условиях должны составлять 1 моль/л, в то время как

Рис. 5. Оптимизированная на уровне PBE/3Z структура соединения включения $(H_2O)_{10} @CB[8]$

концентрация воды в жидкой воде [H₂O] при стандартной температуре и давлении равна 55,34 моль/л [39]. Коэффициент n — число молей H₂O в правой части уравнения (1). В нашем случае n равно четырем, а соответствующая поправка составляет 9,50 ккал/моль.

Полную свободную энергию Гиббса частицы A в водном растворе можно представить как

$$G^0(A_{(aq)}) = G^0(A_{(gas)}) + \Delta_{\text{hyd}}G^0(A) + \Delta G^{0 \rightarrow *}. \quad (3)$$

Такой прием ранее использовался, например, в работе [40]. В выражении (3) первое слагаемое — энергия частицы в газовой фазе, второе слагаемое представляет собой стандартную свободную энергию гидратации частицы, а поправка $\Delta G^{0 \rightarrow *}$ связана с различием стандартных состояний в газовой фазе и в растворе. В газовой фазе в качестве стандартного состояния идеального газа принято давление 1 атм. (24,46 л/моль), а в растворе стандартной является концентрация 1 М (1 моль/л). Таким образом, изменение свободной энергии Гиббса одного моля идеального газа (24,46 л/моль) при переходе в 1 М раствор (1 моль/л) можно рассчитать по следующей формуле (см., например, [41, 42]):

$$\Delta G^{0 \rightarrow *} = -T\Delta S^{0 \rightarrow *} = RT \ln(V_0/V^*) = RT \ln(24,46) = 1,89 \text{ ккал/моль} \quad (T = 298,15 \text{ К}). \quad (4)$$

По аналогии с (2), учитывая, что $\Delta S^{0 \rightarrow *} = -\Delta G^{0 \rightarrow *}/T$, можно записать выражение для энтропии реакции в растворе:

$$\Delta S_{(aq)}^0 = \sum S_{(aq)}^0(\text{prod}) - \sum S_{(aq)}^0(\text{react}) - nR \ln([\text{H}_2\text{O}]), \quad (5)$$

а энтальпия реакции ΔH^0 связана с ΔG^0 и ΔS^0 формулой Гиббса—Гельмгольца: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$.

Свободная энергия гидратации $\Delta_{\text{hyd}}G^0$ исходных реагентов и продуктов реакции (1), как уже отмечалось в методическом разделе, рассчитывались нами в модели РСМ на уровне метода B3LYP в атомном базисе 6-31G(d,p) при фиксированной геометрии частиц, полученной в результате оптимизации методом РВЕ с помощью программного пакета PRIRODA. Следует отметить, что рассчитанное значение энергии гидратации отдельной молекулы воды в воде (−6,04 ккал/моль) хорошо согласуется с известным экспериментальным значением −6,3 ккал/моль [43].

В связи с тем, что в континуальном приближении, каковым является используемая нами модель РСМ, растворитель рассматривается бесструктурно, энтропии частицы в газовой фазе и в растворе практически неразличимы. Поэтому при расчете ΔS^0 по соотношению (5) вместо $S_{(aq)}^0$ нами использовались газофазные энтропии частиц $S_{(g)}^0$.

С учетом приведенных выше соотношений, а также данных в табл. 3 для реакции (1) получаются следующие стандартные термодинамические параметры:

$$\Delta G^0 = -1,16 \text{ ккал/моль}, \Delta H^0 = 17,32 \text{ ккал/моль}, \Delta S^0 = 62 \text{ кал/К} \cdot \text{моль}. \quad (6)$$

Как видно из этих результатов, образование супрамолекулы $\{[\text{Ni}(\text{dmg})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6\} @ \text{CB}[8]$ сопровождается положительным значением изменения энтропии. Это обусловлено деструктурированием водно-молекулярного кластера (H₂O)₁₀ в полости кавитанда и выходом четырех молекул в объем раствора, что приводит к возрастанию степени беспорядка в системе. Положительное значение ΔH^0 свидетельствуют об эндотермическом характере реакции (1), а неболь-

Т а б л и ц а 3

Газофазные полные свободные энергии Гиббса, энергии гидратации и газофазные энтропии частиц, входящих в уравнение (1), полученные из расчета методом функционала плотности (см. текст)

Соединение	$G_{(g)}^0$, Хартри	$\Delta_{\text{hyd}}G^0$, ккал/моль	$S_{(g)}^0$, кал/К·моль
[Ni(dmg) ₂]	−2340,492197	+1,01	136,8
[(H ₂ O) ₁₀]@CB[8]	−5573,286916	−74,07	475,8
{[Ni(dmg) ₂]·(H ₂ O) ₆ }@CB[8]	−7608,230292	−85,70	520,5
H ₂ O	−76,375263	−6,04	46,5

шое отрицательное значение ΔG^0 в совокупности с положительной величиной энтропии реакции ΔS^0 — об обратимом характере реакции. Иными словами, с ростом температуры возрастает по абсолютной величине отрицательное значение ΔG^0 ($\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$), что приводит к повышению термодинамической вероятности самопроизвольного протекания реакции (1). И наоборот, с понижением температуры значение ΔG^0 при $T < \Delta H^0/\Delta S^0$ приобретает положительное значение, что способствует самопроизвольному протеканию обратной реакции. Полученные нами результаты можно рассматривать как квантово-химический прогноз возможности синтеза соединения включения состава $\{[\text{Ni}(\text{dmg})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6\}@\text{CB}[8]$ при температуре 25 °С и выше. Эти количественные результаты позволяют сделать только качественные выводы о термодинамической возможности протекания рассматриваемой реакции. Тем не менее, можно полагать, что использованные нами подходы могут быть успешно применены для прогнозирования и других реакций с образованием соединений включения, актуальных для супрамолекулярной химии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного квантово-химического исследования супрамолекулярной системы включения диметилглиоксимат Ni(II)/макроциклический кавитанд CB[8] показано, что фиксация комплекса $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ в полости CB[8] осуществляется с помощью шести молекул H_2O , остающихся в полости после включения в нее комплекса. Эти молекулы (три на верхнем и три на нижнем кислородных порталах) образуют два линейных тримера $(\text{H}_2\text{O})_3$, каждый из которых связан водородными связями как с комплексом, так и с кислородными атомами порталов, несущими существенный отрицательный заряд. Помимо этих взаимодействий дополнительный вклад в связывание вносит электростатическое взаимодействие между положительными зарядами на атомах Н метильных групп диметилглиоксимата и отрицательными зарядами порталных атомов О.

Проведенный термодинамический анализ включения диметилглиоксимата Ni(II) в CB[8] с учетом влияния диэлектрической среды (водный раствор) показал, что этот процесс имеет эндотермический характер с небольшим отрицательным значением свободной энергии Гиббса реакции. Положительное значение энтропии реакции позволяет сделать вывод о том, что повышение температуры должно способствовать увеличению термодинамической вероятности рассматриваемой реакции. Таким образом, проведенные расчеты *a priori* предсказывают принципиальную возможность синтеза соединения включения на основе диметилглиоксимата Ni(II) и кавитанда CB[8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim S.-Y., Jung I.-S., Lee E. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – **40**, N 11. – P. 2119.
2. Митькина Т.В., Наумов Д.Ю., Герасько О.А. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2004. – **11**. – С. 2414.
3. Wheate N.J., Day A.I., Blanch R.J. et al. // *Chem. Commun.* – 2004. – P. 1424.
4. Mitkina T.V., Sokolov M.N., Naumov D.Y. et al. // *Inorg. Chem.* – 2006. – **45**, N 17. – P. 6950.
5. Bali M.S., Buck D.P., Coe A.J. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2006. – P. 5337.
6. Wheate N.J., Buck D.P., Day A.I. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2006. – P. 451.
7. Трипольская А.А., Майничева Е.А., Герасько О.А. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 3. – С. 588.
8. Трипольская А.А., Герасько О.А., Наумов Д.Ю. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 5. – С. 1006.
9. Mitkina T.V., Zakharchuk N.F., Naumov D.Y. et al. // *Inorg. Chem.* – 2008. – **47**, N 15. – P. 6748.
10. Hart S.L., Haines R.I., Decken A. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – **362**. – P. 4145.
11. Коваленко Е.А., Митькина Т.В., Герасько О.А. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2010. – **11**. – С. 2019.
12. Коваленко Е.А., Митькина Т.В., Герасько О.А. и др. // *Координац. химия.* – 2011. – **37**, № 2. – С. 1.
13. Надолинный В.А., Берёзин А.С., Баковец В.В. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2013. – **54**, Прилож. 1. – С. S94.
14. Kim K., Jeon Y.J., Kim S.-Y. et al. Postech Foundation, S. Korea, PCT Int. Appl. – 2002. – **42**.
15. Wheate N.J., Day A.I., Blanch R.J. et al. UNISEARCH Limited, Australia, PCT Int. Appl. – 2005. – **63**.
16. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы: новое поколение катализаторов. – М.: Мир, 1989.
17. Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kozhevnikov V.M. et al. // *Appl. Catal., A: General.* – 2005. – **296**. – P. 70.

18. *Sunny V., Kumar D.S., Yoshida Y. et al.* // Carbon. – 2010. – **48**, N 5. – P. 1643.
19. *Баковец В.В., Надолинный В.А., Эренбург С.Б., Кузнецов А.М., Долговесова И.П.* // Журн. неорган. химии. – 2010. – **55**, № 12. – С. 2011.
20. *Маслий А.Н., Гришаева Т.Н., Кузнецов А.М., Баковец В.В.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 593.
21. *Vakovets V.V., Masliy A.N., Kuznetsov A.M.* // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**, N 38. – P. 12010.
22. *Маслий А.Н., Гришаева Т.Н., Кузнецов А.М., Баковец В.В.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 3. – С. 413.
23. *Гришаева Т.Н., Маслий А.Н., Баковец В.В., Кузнецов А.М.* // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2010. – № 12. – С. 394.
24. *Гришаева Т.Н., Маслий А.Н., Баковец В.В., Кузнецов А.М.* // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – № 6. – С. 7.
25. *Гришаева Т.Н., Маслий А.Н., Баковец В.В., Кузнецов А.М.* // Журн. неорган. химии. – 2010. – **55**, № 10. – С. 1689.
26. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. – 1997. – **281**, N 1-3. – P. 151.
27. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865.
28. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. – 2005. – **416**, N 1-3. – P. 116.
29. Gaussian 03, Revision C.01, *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
30. *Cancès M.T., Mennucci B., Tomasi J.* // J. Chem. Phys. – 1997. – **107**. – P. 3032.
31. *Cossi M., Barone V., Mennucci B., Tomasi J.* // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **286**. – P. 253.
32. *Mennucci B., Tomasi J.* // J. Chem. Phys. – 1997. – **106**. – P. 5151.
33. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648.
34. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**. – P. 785.
35. *Codycki L.E., Rundle R.E.* // Acta Crystallogr. – 1953. – **6**. – P. 487.
36. *Самсоненко Д.Г., Вировец А.В., Липовски Я. и др.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 715.
37. *Day A., Arnold A.P., Blanch R.J. et al.* // J. Org. Chem. – 2001. – **66**. – P. 8094.
38. *Lagoga J., Mukhopadhyay P., Chakrabarti S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – **44**. – P. 4844.
39. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеоиздат, 1975.
40. *Liptak M.D., Shields G.C.* // Int. J. Quant. Chem. – 2001. – **85**. – P. 727.
41. *Kelly C.P., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // J. Chem. Theory Comput. – 2005. – **1**. – P. 1133.
42. *Kelly C.P., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**. – P. 16066.
43. *Cabani S., Gianni P., Mollica V. et al.* // J. Solut. Chem. – 1981. – **10**. – P. 563.