

1098

Академия наук СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

УДК 541.5:548.31(043.4)

ГЛЕБОВ АНДРЕЙ СТЕПАНОВИЧ

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, КОНФОРМАЦИОННЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ, ГИДРАТАЦИЯ КРАУН-ЭФИРОВ
И ОСОБЕННОСТИ ИХ КОМПЛЕКСОБРАЗОВАНИЯ
С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.04 — Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1990

1990/10/10

Работа выполнена в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева.

Научные руководители: доктор физико-математических наук, профессор **Р. П. Озеров**; кандидат химических наук, доцент **А. А. Варнек**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, ведущий научный сотрудник **А. А. Левин**; кандидат химических наук, научный сотрудник **Т. В. Тимофеева**.

Ведущая организация — Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова.

Защита диссертации состоится 28 июля 1990 г. в 10 часов на заседании Специализированного совета К 002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Адрес: 117907, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31, ИОНХ АН СССР.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОХН АН СССР.

Автореферат разослан 24 июля 1990 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета К 002.37.01
кандидат химических наук

 **В. Г. ЖУКОВ**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Краун-эфиры (КЭ) известны как уникальные реагенты, способные селективно связывать катионы щелочных металлов. Задача отыскания связи между структурой КЭ и их свойствами привлекает внимание исследователей, так как ее решение позволило бы в перспективе выработать рекомендации для направленного поиска макроциклических реагентов с заданными характеристиками. В течение ряда лет для объяснения катионной селективности КЭ использовали модель структурного соответствия, основанную на сопоставлении размеров полости и комплексуемого катиона. Вместе с тем полученные в последнее время экспериментальные данные свидетельствуют о неадекватности этой модели. Оказалось, что наблюдаемые константы устойчивости металлокомплексов КЭ определяются совокупностью факторов: конформационными характеристиками и особенностями химических связей лиганда, типом катиона, противоиона, растворителя. Очевидно, что теоретический анализ процессов комплексобразования требует развития моделей, учитывающих перечисленные факторы, а также расчетных методов, адекватно описывающих взаимодействие между компонентами рассматриваемых систем. В этом плане достаточно привлекательной является модель термодинамического цикла, позволяющая представить свободную энергию комплексобразования в виде суммы вкладов, отвечающих отдельным "элементарным" взаимодействиям: десольватации катиона металла и реагента, конформационным изменениям реагента, образованию комплекса и его сольватация. Предпринимаемая ранее попытка априорного выделения отдельных взаимодействий, исходя из предположения о их определяющем вкладе в свободную энергию (ΔG) процесса, их анализ в рамках методов молекулярной ме-

каники или квантовой химии не всегда оказывались успешными. В связи с этим представляется актуальным дальнейшее развитие данной модели и прямая оценка энергетики различных взаимодействий с использованием молекулярной механики, квантовой химии, метода Монте-Карло для описания особенностей комплексообразования ряда краун-эфиров с катионами щелочных металлов.

Цель работы - развитие модели описания процессов комплексообразования краун-эфиров с катионами щелочных металлов в растворах, позволяющей учесть совокупность факторов, влияющих на устойчивость комплексов и анализ особенностей комплексообразования краун-эфиров с использованием методов молекулярной механики, квантовой химии, Монте-Карло и статистической обработки экспериментальных термодинамических и структурных данных.

Научная новизна. Получила дальнейшее развитие и доведена до численных оценок модель комплексообразования, основанная на представлении этого процесса в виде термодинамического цикла и позволяющая учесть совокупность факторов, влияющих на устойчивость металлокомплексов краун-эфиров. Проведен статистический анализ термодинамических экспериментальных данных, установлено наличие компенсационного эффекта в процессах комплексообразования КЭ. С использованием Кембриджского Банка структурных данных проанализированы стереохимические особенности металлокомплексов КЭ; показано, что КЭ можно условно разделить на конформационно "жесткие" и конформационно "гибкие" лиганды. Для расчета энергии ион-молекулярных взаимодействий построены атом-атомные потенциальные функции, включающие электростатические, невалентные и неаддитивные поляризационные компоненты и проведена параметризация этих функций. Проведены квантовохимические расчеты (ППШ/2) параметров электронной

структуры ряда КЭ и конформационное моделирование этих молекул и их комплексов с катионами щелочных металлов методами молекулярной механики. Для ряда КЭ построено распределение молекулярного электростатического потенциала. С использованием методов квантовой химии, молекулярной механики, Монте-Карло проведен анализ селективности комплексообразования 18-краун-6 в ряду катионов щелочных металлов, а также отдельных катионов в рядах КЭ, отличающихся размерами полости цикла или заместителями. Показано, что комплексообразование диалкилпроизводных дибензо-18-краун-6 относится к нехарактерным для КЭ энтропийно определяемым процессам. Дана интерпретация изменения термодинамических характеристик комплексообразования с участием алкил-производных КЭ.

Практическая ценность работы состоит в том, что развиваемый в диссертации подход позволяет найти связь между электронными, конформационными, сольватационными характеристиками КЭ и их комплексообразующей способностью и, следовательно, в перспективе может быть использован для направленного поиска реагентов с заданными свойствами.

Разработанный в диссертации пакет программ конформационного анализа комплексов с учетом внутри- и межмолекулярных (ион-молекулярных взаимодействий) используется в ряде научных центров, в том числе в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова АН СССР и Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова.

Апробация работы. Результаты диссертации докладывались на III Всесоюзной конференции молодых ученых по физической химии (Москва, 1966), IV Всесоюзном совещании по неорганической кристаллохимии (Бухара, 1986), VII Всесоюзном симпозиуме по межмолекулярному вза-

вмодействию и конформациям молекул (Пушино, 1986), IX Всесоюзном совещания по Физическим и математическим методам в координационной химии (Новосибирск, 1987), V Всесоюзном совещание по органической кристаллохимии (Черноголовка, 1987), региональной научно-технической конференции по органическим реагентам в неорганическом синтезе (Пермь, 1987), III Всесоюзной конференции по химии и биохимии макроциклических соединений (Иваново, 1988), международной конференции по жидкостной экстракции (Москва, 1988), IX Сагаморской конференции по распределению электронной плотности (Лузо, Португалия, 1988).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 19 печатных работ, в том числе 2 обзора и 5 статей.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных результатов работы, приложений, изложенных на 137 страницах машинописного текста, содержит 43 таблицы, 29 рисунков и список цитированной литературы из 220 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждается актуальность темы и формулируется цель диссертационной работы.

В первой главе проведен анализ термодинамических характеристик процессов комплексообразования КЭ и структуры их металлокомплексов.

В разделе 1.1 приведены результаты статистической обработки литературных данных по термодинамике комплексообразования КЭ с катионами металлов. Установлено наличие линейной корреляции между

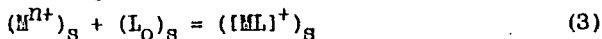
энтропийной и энтальпийной компонентами свободной энергии комплексообразования

$$TAS = \alpha \Delta H + (TAS)_0 \quad (1)$$

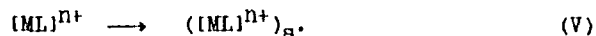
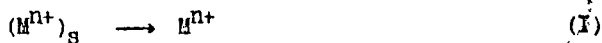
для процессов различных типов, проанализирована тенденция изменения параметров уравнения (1) от природы растворителя и конформационных особенностей лигандов. В зависимости от типа процесса величина α меняется в интервале 0.50-0.81. Так как во всех рассмотренных случаях $\alpha < 1$, тенденция изменения ΔG комплексообразования согласно (2) определяется изменением ΔH :

$$\delta(\Delta G) = (1-\alpha)\delta(\Delta H). \quad (2)$$

Раздел 1.2 посвящен обсуждению различных моделей процессов комплексообразования. Сопоставление экспериментальных данных показало, что модель структурного соответствия геометрических параметров полости макроцикла и катиона неадекватно отражает особенности комплексообразования КЭ. Термодинамические параметры процесса комплексообразования определяются совокупностью факторов (конформационные характеристики и электронная структура лиганда, тип катиона, растворителя, аниона) и определяемая экспериментально константа устойчивости интегрально отражает взаимное влияние этих факторов. Наиболее полно перечисленные факторы учитываются в модели, основанной на представлении процесса комплексообразования катиона M^+ с реагентом L_0 в растворителе S



совокупностью стадий



Перечисленные стадии отражают десольватацию катиона (I) и реагента (II), конформационные изменения реагента (III), взаимодействие катион - лиганд (IV), сольватацию образовавшегося комплекса (V). Свободная энергия комплексообразования в этом случае определяется суммой вкладов, соответствующих стадиям I-V.

В разделе 1.3 в рамках описанной модели проанализированы литературные данные по влиянию типа растворителя, аниона, заместителей на устойчивость металлокомплексов КЭ.

В разделе 1.4 с использованием информации Кембриджского Банка структурных данных проведен анализ структурных особенностей металлокомплексов КЭ. Результаты статистической обработки структурных данных о длинах связей, валентных и торсионных углах, размерах и планарности полости КЭ, длинах связи металл - кислород и величинах выхода металла из плоскости цикла обобщены в виде гистограмм и таблиц. Проведенный анализ свидетельствует, что краун- эфиры могут быть условно разделены на конформационно "жесткие" и конформационно "гибкие" лиганды. Для "жестких" КЭ характерно слабое изменение размеров полости макроцикла и симметрии молекулы в металлокомплексах. К "жестким", в частности, относятся 12-краун-4, дибензо-12-краун-4, бензо-15-краун-5, дибензо-18-краун-6. Для "гибких" (18-краун-6, дибензо-24-краун-8, дибензо-30-краун-10 и др.) краун-эфиров характерно конформационное многообразие. По-видимому, прямая переносимость структурных характеристик металлокомплексов КЭ из кристалла в раствор возможна лишь для "жестких" КЭ. Для "гибких" КЭ в растворах характерна множественность конформаций, и структурные данные в этом случае определяют набор возможных конформеров в растворе.

Во второй главе излагаются результаты конформационных и кван-

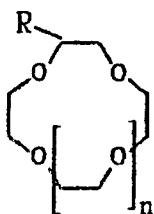
товохимических расчетов, а также распределение молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) ряда КЭ.

В разделе 2.1 обобщены литературные данные по конформационному анализу КЭ методами молекулярной механики.

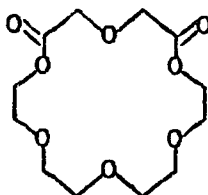
В разделе 2.2 приведены результаты молекулярно-механического моделирования соединений I-XX (рис.1) методом MM2.

Раздел 2.3 посвящен анализу литературных данных по квантово-химическим расчетам КЭ и их металлокомплексов.

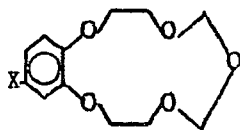
В разделе 2.4 приведены результаты квантовохимических расчетов соединений I-XX методом ППДП/2. При увеличении числа мономерных (-CH₂-CH₂-O-) звеньев в ряду 12-краун-4 (12К4), 15-краун-5 (15К5), 18-краун-6 (18К6) заряды на атомах практически не меняются и составляют -0.210 (O), 0.140 (C) и -0.170 - -0.180 (H). Это свидетельствует о высокой степени трансферабельности зарядового распределения (CH₂-CH₂-O)-фрагментов. Введение в 18К6 электроноакцепторных фенильной или метоксиметильной групп несколько увеличивает полярность связей в макроцикле: отрицательные заряды на атомах O и H и положительные заряды на атомах C увеличивается. При введении в макроцикл бензольных колец (соединения VII, IX), наблюдается слабое понижение отрицательных зарядов на катехольных кислородах (до -0.217). Присоединение алкильных заместителей (VIII, XX) не приводит к заметному изменению зарядового распределения в макроциклическом кольце. Введение электроотрицательных заместителей Cl и NO₂ в бензольные кольца дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) (X, XI) приводит к оттоку электронной плотности из полости, тогда как в 4',4"-диамино-ДБ18К6 (XIII) наблюдается увеличение отрицательных зарядов на катехольных кислородах до -0.213 и эфирных - до -0.224. Гидроксильная группа, введенная в макроциклическое кольцо ДБ18К6 (XIV), заметно изменяет заряды лишь на ближайших к заместителю атомах



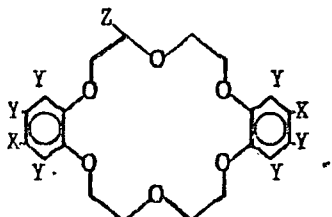
$n=1$ (I), 2(II), 3(III-V)
 $R = H$ (I-III), CH_2OCH_3 (IV), Ph (VI)



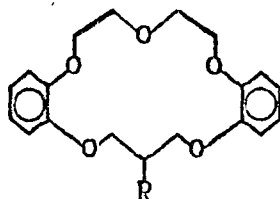
VI



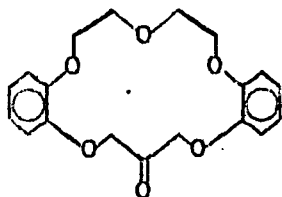
$X = H$ (VII), Et (VIII)



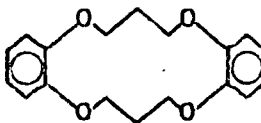
$X = H$ (IX), Cl (X), NO_2 (XI),
 NH_2 (XII), Cl (XIII), H (XIV)
 $Y = H$ (IX-XII), Cl (XIII), H (XIV),
 $Z = H$ (IX-XIII), OH (XIV).



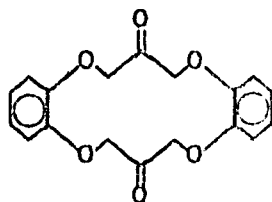
$R = H$ (XV), OH (XVI)



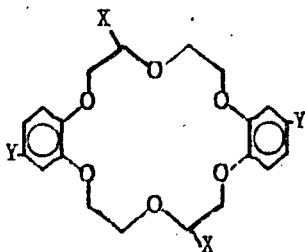
XVII



XVIII



XIX



$X = H$ (XX-XXVII), $Me-Oct(1n)$ (XXVIII-XXXV),
 $Me-Oct(out)$ (XXXVI-XLIII)
 $Y = Me-Oct$ (XX-XXVII), H (XXVIII-XLIII)

Рис. 1. Объекты исследования.

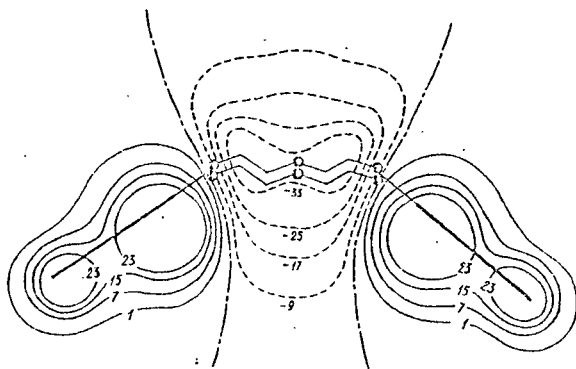


Рис. 2. Распределение МЭСП в дибензо-18-краун-6 в сечении, перпендикулярном плоскости цикла. Значения изолиний в ккал/моль.

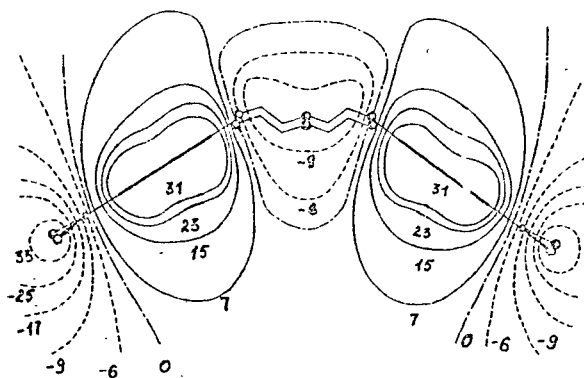


Рис. 3. Распределение МЭСП в 4',4''-динитро-дибензо-18-краун-6.

цикла. Заряды на атомах дибензо-14-краун-4 (ДБ14К4) (XVIII) в целом выше, чем в ДБ18К6: -0.222 на кислородах и 0.155; 0.204 на углеродах, за исключением центрального атома пропиленового фрагмента, заряд на котором близок к нулю. В дибензо-16-краун-5 (ДБ16К5) (XV) одна из цепочек атомов, связывающих бензольные кольца соответствует таковой в ДБ18К6, а другая - аналог соответствующей цепочки в ДБ14К4. Близость параметров зарядового распределения, однако наблюдается лишь для последних; связи в большем из рассматриваемых фрагментов ДБ16К5 более поляризованы, чем в ДБ18К6, о чем свидетельствуют средние величины зарядов на атомах: -0.230 (O) и 0.174 (C). В кето- и дикето-краун-эфирах (VII, XVII, XIX) наблюдается уменьшение электронной плотности на атомах, находящихся в непосредственной близости к карбонильным группам.

В разделе 2.5 обсуждаются особенности распределения МЭСИ ДБ18К6 и его дихлоро- и динитро-производных. В ДБ18К6 линии нулевого потенциала в виде двухсторонней "воронки" разделяет область пространства, относящаяся к гидрофильной и гидрофобной частям молекулы (рис 2). Такая особенность распределения МЭСИ отражает механизм ион-молекулярного взаимодействия: катион, попадая в область "воронки", движется перпендикулярно к эквипотенциальным поверхностям к центру полости, где значение потенциала минимально. Введение в бензольные кольца электроно-акцепторных заместителей NO_2 и Cl приводит к оттоку электронной плотности из макроциклического кольца на периферию молекулы, следствием чего является понижение модуля потенциала в полости, а также одностороннему (в случае Cl -заместителей) или двухстороннему (в случае NO_2 -заместителей) замыканию "воронки" нулевого потенциала (рис.3). Последнее свидетельствует о возможном увеличении активационного барьера при взаимодействии динитро- и дихлоро-ДБ18К6 с ионом-комплекссообразователем пс

сравнению с незамещенным ДБ18К6, что и наблюдается экспериментально для динитрозамещенного реагента.

В третьей главе приведено описание используемых для анализа ион-молекулярных взаимодействий потенциальных функций и их параметризации, а также описание пакета программ конформационных расчетов и результатов молекулярно-механического моделирования комплексов ряда краун-эфиров с катионами щелочных металлов.

Для расчетов энергии ион-молекулярных взаимодействий (ΔE) многоэлектронных систем А...В был использован модифицированный нами метод Клавери, согласно которому ΔE определяется в виде

$$\Delta E = E_{эс} + E_{пл} + E_{нв} \quad (4)$$

Электростатическая составляющая ΔE определена в приближении точечных зарядов

$$E_{эс} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{Q_i Q_j}{R_{ij}}, \quad (5)$$

где R_{ij} - расстояние между атомами i и j , а заряды на атомах Q_i принимались пропорциональными зарядам q_i , получаемым в квантовохимических расчетах методом ПИДЛ/2

$$Q_i = kq_i. \quad (6)$$

Неаддитивная поляризационная составляющая представлена в виде

$$E_{пл} = -\frac{1}{2} \sum_{i \in A} \alpha_i \varepsilon_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{j \in B} \alpha_j \varepsilon_j^2. \quad (7)$$

Атомные поляризуемости α_i рассчитываются по аддитивной схеме из экспериментальных значений поляризуемостей химических связей, напряженность (ε_i) электрического поля В на i -том атоме А в приближении точечных зарядов с модификацией расстояний между центрами i и j

$$r_{ij} = r_{ij} + 0.5D(W_i + W_j), \quad (8)$$

где W_i - ван-дер-Ваальсов радиус i -го атома, D - параметр метода.

Для расчета энергии невалентных взаимодействий использованы потенциальные функции типа "exp-6"

$$E_{1j} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} K_{1ij} \left(\frac{-A}{Z_{1j}^6} + V_{1j} \exp(-\alpha Z_{1j}^*) \right), \quad (9)$$

где предекспоненциальный множитель V_{1j} является функцией Q_1 и Q_j , а приведенное расстояние Z_{1j} определено в виде

$$Z_{1j} = \frac{R_{1j} + F(\bar{w}_1 + \bar{w}_j)}{2\sqrt{\bar{w}_1 \bar{w}_j}}. \quad (10)$$

Расчет Z_{1j}^* в (9) проводится с $F=0$. Модификация межатомных расстояний согласно (8) и (10) проводилась для того, чтобы обеспечить достижение конечного предела энергетических характеристик при $R_{1j} \rightarrow 0$.

Параметризация силового поля (4-10) проводилась таким образом, чтобы воспроизвести фрагменты поверхности потенциальной энергии (ППЭ) взаимодействия в системах $M^+ \cdot H_2O$ ($M^+ = Li^+, Na^+, K^+$) и $M^+ \cdot (CH_3)_2O$ ($M^+ = Li^+, Na^+$), полученные Клемента в прецизионных квантовохимических расчетах. Для катионов Rb^+ и Cs^+ были использованы данные о геометрии и энергетике их моногидратов. Процедуру определения параметров проводили МНК в несколько этапов с использованием разработанной автором программы. На первом этапе в областях пространства, где можно пренебречь короткодействующими невалентными взаимодействиями, определяли параметры электростатической и поляризационной компоненты ΔE . Было реализовано два варианта независимого определения этих параметров: либо k в (6) подбиралось таким образом, чтобы воспроизвести распределение МЭСП, полученное в эмпирических квантовохимических расчетах для ряда кислородосодержащих соединений (схема I), либо D в (8) определялась так, чтобы воспроизвести поляризационную энергию в системе $H^+ \cdot H_2O$ (схема II). На втором этапе с известными величинами k и D определяли па-

параметры потенциала невалентных взаимодействий. Показано, что данные потенциальные функции хорошо воспроизводят не только элементы ПЭ в системах $H_2O \cdots M^+$ и $(CH_3)_2O \cdots M^+$, но и экспериментально определенные энергетические характеристики гидратов катионов щелочных металлов.

Для анализа геометрии и энергетике комплексов была разработана программа, позволяющая проводить расчеты в приближении супермолекулы с учетом как внутри-, так и межмолекулярных взаимодействий. В расчетах внутримолекулярных взаимодействий использовались потенциалы Эллинджера, межмолекулярных взаимодействий - потенциалы Клавери, ион-молекулярных - потенциалы (4-10). Для оптимизации энергии был использован метод Ньютона-Рафсона с модификацией гессиана и коррекцией шага. Предусмотрена возможность расчета различных геометрических характеристик рассматриваемых систем (параметры среднеквадратичных плоскостей, углы между векторами и/или плоскостями, координаты центроидов и др.). Программа написана на языке ФОРТРАН-4 и Ассемблер и включает ~11500 операторов. Для систем, включающих до 20 молекул и 100 атомов программа занимает 170К оперативной памяти.

Разработана также программа, позволяющая осуществить сканирование энергии ион-молекулярного или межмолекулярного взаимодействия вдоль выбранного направления, построения 2D-энергетических карт и поиск оптимальной геометрии комплекса в приближении конформационно "замороженных" реагентов.

В разделе 3.4 приведены результаты конформационных расчетов комплексов $12K4$, $18K6$ и $ДВ18K6$ с катионами щелочных металлов. Показано, что использование потенциальных функций (4-10) в комбинации с потенциалами Эллинджера позволяет получить геометрические параметры комплексов, близкие к экспериментальным (табл. 1).

Таблица 1. Структурные параметры металлокомплексов 18К6 (D_{3d}), все величины в Å.

	Расстояние металл-кислород		выход металла из плоскости цикла		Размеры полости цикла (0...0)	
	1	2	1	2	1	2
Na ⁺	2,64	2,62-2,91	0,0	0,06	5,28	5,33-5,60
K ⁺	2,75	2,77-2,83	0,01	0,00	5,50	5,52-5,55
Rb ⁺	2,98-3,01	2,93-3,15	1,09	1,19	5,57	5,48-5,64
Cs ⁺	3,19-3,23	3,04-3,15	1,57	1,44	5,59	5,53-5,66

1 - расчет, 2 - эксперимент

Четвертая глава посвящена анализу селективности комплексообразования КЭ с металлами. В качестве критерия селективности принимается разность свободных энергий δG_{1j} процессов типа (3), при этом различаются случаи взаимодействия реагента L с катионами M_1^+ и M_j^+ (селективность в ряду катионов) и взаимодействие катиона M^+ с реагентами L_1 и L_j (селективность в ряду лигандов). В рамках принятой модели величины δG_{1j} могут быть представлены в виде суммы слагаемых, отвечающих стадиям (I)-(V) процесса (3).

В разделе 4.1 приведены результаты анализа селективности 18К6 с катионами щелочных металлов в воде методами молекулярной механики с использованием разработанной автором программы. Предполагалось, что в силу наличия компенсационного эффекта тенденция в изменениях энергии различных взаимодействий соответствует тенденции изменения свободных энергий. Гидратная оболочка комплекса моделировалась двумя молекулами воды первой координационной сферы катиона; для оценки энергий дегидратации катионов были использованы как литературные данные, так и рассчитанные энергии образования гекса-

Таблица 2. К анализу селективности комплексообразования
18К6 в воде

Критерий селективности	Ряд селективности
E_{IV}	$Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$
E_{III}	$Rb^+ \approx Cs^+ > K^+ > Na^+$
$E_I + E_{IV}$	$Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$
$E_I + E_{III} + E_{IV}$	$K^+ > Na^+ > Rb^+ > Cs^+$
$\Delta E = E_I + E_{III} + E_{IV} + E_V$	$K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+$
экспериментальные данные	$K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+$

гидратов катионов. Для выяснения факторов, определяющих селективность краун-эфира были рассмотрены энергетические составляющие, соответствующие отдельным стадиям (I)-(V) и их комбинациям (табл.2). Полученные результаты показывают, что экспериментальный ряд селективности воспроизводится лишь при учете энергетики всех стадий процесса комплексообразования; априорное выделение одной или нескольких стадий может привести к существенным ошибкам.

В разделе 4.2 изменение комплексообразующей способности по отношению к катионам рассмотрено в двух рядах реагентов:

а) краун-эфирах, различающихся размерами полости цикла; б) замещенных аналогах данного краун-эфира.

Известно, что устойчивость калиевых и натриевых комплексов в метаноле с краун-эфирами $(-CH_2-CH_2-O)_n$ максимальна для $n=6$ (т.е. для 18-краун-6). Для интерпретации экспериментальных данных были привлечены результаты расчетов гидратации натриевых и калиевых комплексов 12К4 и 18К6 методом Монте-Карло, проведенных В.Е.Хуторским (ИБОХ АН УССР). Анализ энергетики различных взаимодействий в рамках принятой модели показал, что вследствие частичной компенсации энергии сольватационных эффектов, критерием устойчивости комп-

лекса является взаимодействие катион - лиганд. Поскольку эта величина растет с увеличением числа донорных атомов КЭ, устойчивость Na^+ , K^+ -комплексов в ряду 12К4 - 18К6 увеличивается. При дальнейшем увеличении числа $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})$ -звеньев энергия взаимодействия катион - КЭ, по-видимому, увеличивается, однако вследствие эффекта "окутывания" катиона, лиганд экранирует его от растворителя. В результате уменьшается энергия сольватации комплекса и как следствие - понижается устойчивость комплексов.

На основании сопоставления результатов молекулярно-механических расчетов металлокомплексов III-V и VII-XX с константами устойчивости этих комплексов в различных растворителях показано, что энергия ион-молекулярного взаимодействия (E_{ML}) может быть использована в качестве критерия комплексообразования в ряду реагентов с подобным строением полости цикла в случаях, когда влияние заместителей приводит к существенным изменениям (>5 ккал/моль) величинам E_{ML} . В случае меньших изменений E_{ML} учет влияния растворителя может привести к некорректным результатам.

Раздел 4.3 посвящен анализу комплексообразования диалкилпроизводных ДБ18К6 (ДАДБ18К6), алкилированных как в бензольные, так и в макроциклическое кольцо, с катионами щелочных металлов. Из литературных данных известно, что устойчивость металлокомплексов в метаноле последовательно уменьшается при увеличении размеров углеводородной цепи. Для интерпретации экспериментальных данных было осуществлено конформационное моделирование этих КЭ, молекулярно-механические расчеты их металлокомплексов, а также анализ гидратации металлокомплексов диалкилпроизводных ДБ18К6 методом Монте-Карло. Конформационное моделирование ДАДБ18К6 (XX-XLIII) проводилось на основе C_2 конформера ДБ18К6. Было показано, что наиболее энергетически выгодным является трансoidное расположение метилено-

Таблица 3. Энергия E_{ML} взаимодействия (ккал/моль) катион K^+ -краун-эфир и равновесное расстояние R_0 (Å) между катионом и средне-квадратичной плоскостью кислородных атомов 4',4"-диалкил-ДБ18К6.

краун-эфир	E_{ML}	R_0
ДБ18К6	-81.9	-0.25
диметил-ДБ18К6	-81.2	-0.24
дипропил-ДБ18К6	-81.6	-0.25
дигексил-ДБ18К6	-82.3	-0.27
ДБ-диметил-18К6 (in)	-80.4	-0.31
ДБ-диметил-18К6 (out)	-82.7	-0.09
ДБ-дипропил-18К6 (in)	-81.5	-0.31
ДБ-дипропил-18К6 (out)	-82.8	-0.06
ДБ-дигексил-18К6 (in)	-81.1	-0.30
ДБ-дигексил-18К6 (out)	-83.0	-0.07

вых звеньев в углеводородных цепях. В краун-эфирах, алкилированных в бензольное кольцо, возможно свободное вращение углеводородных связей вокруг связей $C_{бенз}-C_{алк}$, тогда как в реагентах, алкилированных по макроциклическому кольцу, найдены оптические изомеры с цепями, ориентированными как вдоль бензольных колец (in), так и в противоположном направлении (out).

Анализ селективности комплексообразования этих реагентов проведен в рамках развиваемой модели. Как свидетельствует структурные данные и проведенные расчеты, ДБ18К6 является конформационно жестким реагентом, поэтому различие в конформационных энергиях свободного реагента и лиганда в комплексе близко к нулю. Энергия взаимодействия катион - КЭ при наращивании цепей меняется незначительно (табл.3). Анализ литературных данных свидетельствует о том, что энергия сольватации комплексов КЭ в полных протонных растворителях существенно выше энергии сольватации нейтральных молекул.

Таблица 4. Энергетические и структурные параметры гидратированных комплексов диалкилпроизводных ДБ18К6 с катионом калия.

	ДБ18К6(L)	4,4'-диалкил-ДБ18К6			ДБ-3,12-диалкил-18К6	
		Pr ₂ -L	Hex ₂ -L	Oct ₂ -L	Bu ₂ -L	Oct ₂ -L
N _{H₂O}	138	129	113	138	134	139
E _{MW}	-68.1	-95.2	-98.3	-92.3	-109.4	-113.4
E _{LW}	-24.7	-27.0	-27.0	-27.0	-29.7	-32.3
E _{ML}	-86.6	-84.4	-83.2	-86.4	-84.9	-83.8
E _{WW}	-1071.0	-948.3	-806.4	-975.9	-917.7	-922.7
R(Å)	0.281	0.400	0.220	0.542	0.390	0.099

Примечание: N_{H₂O} - число молекул воды, включаемое в расчет, E_{MW}, E_{LW}, E_{ML}, E_{WW} - энергия взаимодействия (ккал/моль) катион комплекса - вода, КЭ - вода, катион - макроцикл и вода - вода соответственно; R (Å) - выход катиона в Å из плоскости кислородных атомов.

Следовательно стадия V сольватации комплекса определяет изменение энергии процесса.

Для анализа процессов сольватации методом Монте-Карло моделировались водные растворы калиевых и натриевых комплексов ДБ18К6 и его диалкилпроизводных. При этом предполагалось, что координирующие характеристики воды и метанола близки. Расчеты показали, что объемные алкильные радикалы разрушают систему водородных связей между молекулами воды, что приводит к увеличению энергии взаимодействия вода катион (табл.4), таким образом энтальпия гидратации в этих системах понижается. На основании полученных результатов было высказано предположение, что причиной уменьшения устойчивости комплексов является уменьшение энтропии системы, вследствие

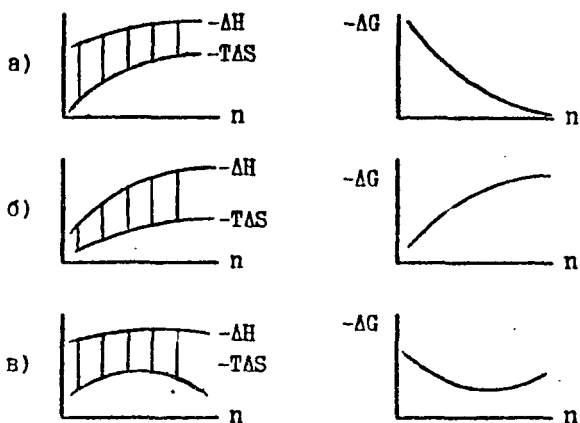


Рис. 4. Различные варианты изменения термодинамических характеристик комплексообразования алкил-производных краун-эфиров с катионами щелочных металлов в зависимости от числа метиленовых звеньев (n) углеводородных цепей.

дополнительного структурирования молекул растворителя. Это предположение нашло впоследствии экспериментальное подтверждение в работах, сделанных проф. А.Ю.Цивадзе и др. в ИОНХ АН СССР.

Найденная расчетным путем тенденция изменения термодинамических параметров комплексообразования позволяет проанализировать совокупность процессов, происходящих с участием алкилпроизводных краун-эфиров. Рассмотрим три варианта изменения свободной энергии процесса, соответствующих уменьшению ΔH и ΔS при увеличении числа n метиленовых звеньев (рис.4). В случае, если на данном интервале изменения n градиент $\Delta H(n)$ меньше, чем градиент $T\Delta S(n)$ (рис.4а), то свободная энергия монотонно увеличивается и устойчивость комплексов падает; в обратном случае $\Delta G(n)$ монотонно уменьшается и устойчивость комплексов возрастает (рис.4б). Если же на данном интервале изменения числа CH_2 -звеньев имеет место как тот, так и

другой вариант, кривая зависимости $\Delta G(n)$ имеет немонотонный характер (рис.4в). Как показал анализ литературных данных все эти случаи реализуются на практике.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Развита модель теоретического описания комплексообразующих свойств краун-эфиров с учетом особенностей электронного и пространственного строения реагентов, а также специфики сольватационных эффектов.

2. Проведен статистический анализ термодинамических характеристик комплексообразования краун-эфиров с катионами металлов. Найдена линейная корреляция между энтальпийными и энтропийными вкладами в свободную энергию комплексообразования ("компенсационный эффект") для процессов различного типа. Установлено, что тенденция изменения свободной энергии в целом определяется изменением энтальпийной составляющей.

3. С привлечением Кембриджского Банка Структурных данных проведен статистический анализ пространственных характеристик краун-эфиров и их металлокомплексов. Показано, что краун-эфиры могут быть условно разделены на конформационно "жесткие" и "гибкие" лиганды. Прямое перенесение структурных характеристик металлокомплексов КЭ из кристалла в раствор возможно для "жестких" КЭ; для "гибких" КЭ структурные данные определяют возможный набор конформеров, имеющих в растворах.

4. Построены потенциальные функции для расчетов энергии ион-молекулярных взаимодействий, включающие электростатические, поляризационные и ван-дер-Ваальсовы компоненты и осуществлена параметризация этих функций. Показано, что использование данных потен-

циальных функций позволяет удовлетворительно воспроизводить структурные параметры комплексов КЭ с катионами щелочных металлов.

Разработан пакет программа, позволяющая осуществлять молекулярно-механические расчеты сложных нон-молекулярных систем в приближении супермолекулы.

5. Методами молекулярной механики проведен детальный конформационный анализ 43 краун-эфиров и их комплексов с катионами щелочных металлов.

Методом ПШП/2 получены параметры электронной структуры исследованных краун-эфиров. Проанализировано влияние заместителей на зарядовое распределение КЭ.

Построены распределения молекулярного электростатического потенциала дибензо-18-краун-6 и его аналогов, проанализированы возможности использования МЭСП в исследованиях механизмов процессов комплексообразования.

6. Анализ селективности комплексообразования проведен как в рядах катионов, так и в рядах реагентов. В первом случае на примере взаимодействия 18-краун-6 с катионами щелочных металлов в воде установлено, что экспериментально наблюдаемый ряд селективности воспроизводится лишь при учете всех компонентов энергии комплексообразования: дегидратации катионов, конформационных превращений краун-эфира, взаимодействия катион-лиганд, гидратации комплекса.

Показано, что увеличение устойчивости Na^+ -, K^+ -комплексов в метаноле краун-эфиров при переходе от 12-краун-4 к 18-краун-6 связано с увеличением энергии взаимодействия катион-лиганд, а дальнейшее уменьшение константы устойчивости при увеличении размеров полости - с понижением энергии сольватации комплексов.

Выработаны рекомендации использования энергии взаимодействия катион - лиганд в качестве критерия селективности краун-эфиров с

подобным строением полости цикла.

Показано, что экспериментально наблюдаемое понижение устойчивости диаллил-замещенных дибензо-18-краун-6 при увеличении размеров радикала связано с понижением энтропии системы вследствие дополнительного структурирования молекул растворителя. Это предположение нашло впоследствии экспериментальное подтверждение.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ

В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Глебов А.С., Мамедъяров Д.Ю., Варнек А.А. Квантовохимический анализ селективности комплексообразования некоторых краун-эфиров// III Всесоюзная конференция молодых ученых по физической химии: Тез.докл.- Москва, 1986, с.90.
2. Варнек А.А., Глебов А.С., Озеров Р.П. Кристаллохимия, электронное строение и селективность комплексообразования краун-эфиров// IV Всесоюзное совещание по неорганической кристаллохимии.: Тез.докл.- Бухара, 1986, с.130.
3. Варнек А.А., Глебов А.С., Колычева Н.В., Петрухин О.М., Озеров Р.П. Конформационные особенности, электронная структура и распределение электростатического потенциала дибензо-18-краун-6// Физические и математические методы в координационной химии. Тез.докл. IX Всесоюзного совещания.- Новосибирск, 1987, т.1, с.71.
4. Варнек А.А., Глебов А.С., Петрухин О.М., Озеров Р.П. К вопросу о переносимости структурных характеристик комплексов краун-эфиров с металлами из кристалла в раствор// V Всесоюзное совещание по органической кристаллохимии: Тез.докл. - Черноголовка, 1987, с.207.
5. Глебов А.С., Варнек А.А. Анализ влияния заместителей на комп-

лексообразующую способность краун-эфиров методами квантовой химии и молекулярной механики// Органические реагенты в неорганическом синтезе. Тез.докл. региональной научно-технической конференции.- Пермь, 1987, с.20.

6. Варнек А.А., Глебов А.С., Колычева Н.В., Петрухин О.М., Озеров Р.П. Конформационные особенности, электронная структура и анализ сольватации и комплексообразования краун-эфиров// VII Всесоюзный симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: Тез. докл.- Пушкино, 1986, с.141.
7. Варнек А.А., Норов Ш.К., Хуторский В.Е., Глебов А.С., Петрухин О.М. Конформационные особенности, электронное строение и комплексообразующая способность алкилпроизводных ряда краун-эфиров// III Всесоюзная конференция по химии и биохимии макроциклических соединений: Тез.докл.- Иваново, 1988, с.36.
8. Варнек А.А., Стрельцова Н.Р., Глебов А.С., Озеров Р.П. Анализ структурных особенностей металлокомплексов краун-эфиров на основе информации, содержащейся в Кембриджском банке данных// там же, с.38.
9. Варнек А.А., Мясоедова Т.Г., Иконников М.Ю., Глебов А.С. Влияние природы заместителей дибензо-18-краун-6 на его комплексообразующую способность// там же, с.87.
10. Варнек А.А., Хуторский В.Е., Каменчук А.А., Глебов А.С., Норов Ш.К., Гуламова М.Т., Кухарь В.П. Влияние сольватационных эффектов на устойчивость комплексов диалкилдибензо-18-краун-6 с калием// Докл. АН СССР, 1988, т.301, №4, с.917-920.
11. Varnek A.A., Petruhin O.M., Glebov A.S., Ozerov R.P. Electronic structure, conformational features and extraction features of crown-ethers// International solvent extraction conference.- Moscow, 1988, v.1, p.264-267 (Preprints).

12. Varnek A.A., Glebov A.S., Kuznetsov A.N. Electronic structure, electrostatic potential and complexation ability of some neutral agents// IX Sagamore conference on electron densities: Abstract.- Luso, Portugal, 1988, p.15.
13. Варнек А.А., Глебов А.С., Петрухин О.М., Колычева Н.В., Озеров Р.П. Селективность реакций комплексообразования 18-краун-6 с щелочными металлами// Координационная химия, 1989, т.15, №5, с.600-606.
14. Варнек А.А., Глебов А.С., Норов Ш.К., Петрухин О.М., Озеров Р.П. Исследование комплексообразования диалкилпроизводных дибензо-18-краун-6 с щелочными металлами методами молекулярной механики и квантовой химии// Координационная химия, 1989, т.15, №6, с.740-746.
15. Варнек А.А., Хуторский В.Е., Глебов А.С. Комплексообразующие свойства краун-эфиров/ Моск.хим.-технол.ин-т.- М., 1989.- 108 с.- Деп. в ВИНИТИ 10.05.89, №2993-В-89.
16. Варнек А.А., Глебов А.С., Норов Ш.К., Петрухин О.М., Гуламова М.Т., Паршиев Н.А. Конформационный анализ диалкилпроизводных дибензо-18-краун-6// Докл. АН УзССР, 1989, №2, с.40-44.
17. Варнек А.А., Глебов А.С., Петрухин О.М., Норов Ш.К., Гуламова М.Т., Паршиев Н.А. Анализ кон-момолекулярных взаимодействий в системе краун-эфир - катион щелочного металла// Докл. АН УзССР, 1989, №3, с.42-44.
18. Стрельцова Н.Р., Варнек А.А., Глебов А.С., Бельский В.К. Кристаллохимия краун-эфиров и их металлокомплексов// Проблемы кристаллохимии.- М., Наука, 1989, с.47-84.
19. Varnek A.A., Glebov A.S., Kuznetsov A.N. Charge density distribution, electrostatic potential and complex formation ability of some neutral agents// Portugal.Phys., 1988, p.59-61.

Алекс