

СОЛЬВАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ЭФИРА 18-КРАУН-6 В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2024 г. И. А. Кузьмина^а, М. А. Кованова^{а, *}

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com

Поступила в редакцию 29.08.2023

После доработки 17.10.2023

Принята к публикации 19.10.2023

Методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии Гиббса сольватации эфира 18-краун-6 (18C6) в метаноле, этаноле, ацетонитриле и диметилсульфоксиде. Проведена оценка вкладов от универсального и специфического типов взаимодействия между молекулами 18C6 и молекулами растворителей в изменение энергий Гиббса сольватации макроцикла при замене спиртов на апротонные растворители.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, энергия Гиббса, сольватация, эфир 18-краун-6, неводные растворители.

DOI: 10.31857/S0044453724040118, EDN: QEVOEO

ВВЕДЕНИЕ

Макроциклические соединения широко используются в различных областях химии и технологии: в качестве катализаторов фазового переноса в органическом синтезе [1, 2], как нейтральные носители в ионных датчиках [3], для повышения селективности разделения при хроматографии, электрофорезе, мембранном переносе и экстракции растворителями катионов [4–8].

Краун-эфиры аналогичны некоторым биолигандам, способным избирательно взаимодействовать с ионами металлов путем включения их в полость молекулы [9]. Это взаимодействие аналогично процессу сольватации: молекула краун-эфира ведет себя как первая сольватная оболочка катиона [10]. Это свойство макроциклов дает возможность их практического применения в качестве моделей для исследования переноса ионов через мембраны в биологических системах [11], в качестве стационарной фазы в хроматографии [12] и в разработке волоконно-оптических химических датчиков [13]. Уникальные свойства краун-эфиров проявляются в полной мере, когда реакции с их участием проводятся

в среде неводного растворителя. Так, например, величина константы устойчивости коронатных комплексов в метаноле в 10^3 – 10^4 раз выше, чем в водном растворе [14].

Сольватное окружение краун-эфиров оказывает заметное влияние на их реакционную способность, так как растворитель является не только средой, но и непосредственным участником химической реакции [15]. Мерой энергии сольватации частицы (молекулы или иона) является стандартная молярная энергия Гиббса сольватации ($\Delta_{\text{sol}} G^0$), характеризующая перенос этой частицы из газовой фазы в раствор. Для оценки изменения сольватного состояния частицы (X) при ее переносе из одного растворителя (S_1) в другой (S_2) применяют стандартную молярную энергию Гиббса переноса частицы ($\Delta_{\text{tr}} G^0(X)_{S1-S2}$) [15].

В настоящее время накоплен значительный объем экспериментального материала, посвященный определению термодинамических характеристик сольватации краун-эфиров [15]. Сочетание экспериментальных и теоретических методов может обеспечить достижение

дальнейшего прогресса в исследовании, описании и, главное, понимании процессов, протекающих в жидкой фазе.

В настоящей работе методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии Гиббса сольватации ($\Delta_{\text{solv}} G^0_{\text{расч}}$) эфира 18-краун-6 (18C6) в метаноле (MeOH), этаноле (EtOH), ацетонитриле (AN) и диметилсульфоксиде (DMSO). Проведена оценка вкладов от универсального и специфического типов взаимодействия между компонентами раствора в изменение энергий Гиббса сольватации 18C6 при замене амфотерных растворителей на апротонные. Данная работа является продолжением цикла проводимых нами научных исследований, посвященных изучению процесса сольватации O- и N-донорных лигандов в неводных растворителях [16–30].

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты проводились с помощью программного пакета GAUSSIAN 03 [31] в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) в варианте B3LYP [32–34]. В данной работе использовались корреляционно-согласованные трехэкспонентные базисные наборы cc-pVTZ [35]. Визуализация равновесных оптимизированных структур молекулы 18C6 выполнена с помощью программы ChemCraft [36].

Энергии Гиббса сольватации молекулы 18C6 рассчитывались в рамках самосогласованной модели реактивного поля растворителя (SCRF). В настоящей работе была использована модель поляризованного континуума (PCM – Polarized Continuum Model [37]), в которой форма диэлектрической полости, образуемой молекулами растворителя, определяется пересечением нескольких сфер с радиусами, соответствующими эффективным радиусам атомов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулы растворителей, содержащие полярные связи O–H и C–H, способны к образованию водородных связей (ВС, Н-связь). Краун-эфиры, находясь в среде таких растворителей, могут вступать в специфические взаимодействия с их молекулами, превышающие по энергии универсальные взаимодействия со средой [38]. В ряде работ [38–40], посвященных изучению процессов сольватации и комплексообразования

эфира 18-краун-6 в спиртах, рассматривается возможность образования водородных связей между атомами кислорода макроцикла и атомами водорода гидроксильных групп растворителей. В [29] установлено, что в метаноле молекула макроцикла участвует в образовании 6 ВС «O(18C6)–H(MeOH)». В этаноле возможно образование 4–5 Н-связей «O(18C6)–H(EtOH)» [27], причем в их образовании участвуют не только отдельные молекулы EtOH, но и молекулы спирта, связанные между собой. Однако авторы [38] отмечают, что вклад специфических взаимодействий в общую энергию сольватации краун-эфиров в протонодонорных средах неоднозначен. В случае осуществления процесса сольватации 18C6 в MeOH водородные связи между молекулами метилового спирта оказываются энергетически более выгодными, чем связи MeOH–18C6 [38].

В работах [27, 29] установлено, что взаимодействия молекулы 18C6 с молекулами ацетонитрила и диметилсульфоксида посредством водородного связывания не происходит.

К другому виду специфических межмолекулярных взаимодействий «растворенное вещество – растворитель» относятся электронные донорно-акцепторные взаимодействия, способные в ряде случаев приводить к образованию ЭДА-комплексов. В работе [29] установлено наличие ЭДА-взаимодействий между атомами кислорода краун-кольца и атомом углерода метильной группы молекулы ацетонитрила по типу «кислота Льюиса – основание Льюиса». Констатируется, что в первой сольватной оболочке 18C6 две молекулы ацетонитрила образуют ЭДА-связи с атомами кислорода макрокольца.

В литературе отсутствуют данные о наличии донорно-акцепторных взаимодействий 18C6–DMSO. В работе [18] выдвинуто предположение о том, что сольватация краун-эфира диметилсульфоксидом может осуществляться за счет электростатического взаимодействия между атомами серы молекул растворителя и атомами кислорода молекул макроцикла.

Чтобы оценить вклады от универсального и специфического типов взаимодействия между компонентами раствора в изменение энергии Гиббса сольватации 18C6 при замене амфотерных растворителей (MeOH, EtOH) на основные (AN, DMSO), проведено сопоставление значений $\Delta_{\text{г}} G^0(18\text{C6})_{\text{экср}}$ и $\Delta_{\text{г}} G^0(18\text{C6})_{\text{расч}}$ (табл. 1).

Таблица 1. Энергии Гиббса сольватации и переноса 18С6, кДж/моль

Растворитель (S)/ S1→S2	$\Delta_{\text{solv}} G^0_{\text{расч}}^a$	$\Delta_{\text{tr}} G^0_{\text{эксп}}^b$	$\Delta_{\text{tr}} G^0_{\text{расч; унив}}^b$	$\Delta_{\text{tr}} G^0_{\text{расч; спец}}^g$
MeOH	–108.5	—	—	—
EtOH	–99.6	—	—	—
AN	–58.1	—	—	—
DMSO	–43.3	—	—	—
MeOH→AN	—	–10.7±0.9 [23]	50.4	–61.1
EtOH→DMSO	—	2.1±1.5 [26]	56.3	–54.2

^a Рассчитаны в соответствии с сольватационно-термодинамическим подходом [15]: $\Delta_{\text{solv}} G^0(18\text{C}6) = G^0(18\text{C}6)_\text{с} - G^0(18\text{C}6)_\text{газ. фаза}$, погрешность расчетного метода составила ± 0.5 кДж моль^{–1}.

^b Определены методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами.

^в Рассчитаны по уравнению (1).

^г Рассчитаны по уравнению (2).

Величины $\Delta_{\text{tr}} G^0(18\text{C}6)_{\text{эксп}}$ были получены в работах [23, 26] методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами. Они учитывают как универсальные, так и специфические типы взаимодействия «растворенное вещество – растворитель». Значения $\Delta_{\text{tr}} G^0(18\text{C}6)_{\text{расч; унив}}$ рассчитаны по формуле (1) с привлечением значений $\Delta_{\text{solv}} G^0(18\text{C}6)_{\text{расч}}$ (табл. 1), полученных из квантово-химических расчетов с использованием модели самосогласованного реактивного поля [37], и учитывают только универсальную составляющую сольватации молекулы:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{tr}} G^0(18\text{C}6)_{\text{расч; унив; S1} \rightarrow \text{S2}} = \\ = \Delta_{\text{solv}} G^0(18\text{C}6)_{\text{расч; S2}} - \Delta_{\text{solv}} G^0(18\text{C}6)_{\text{расч; S1}}, \end{aligned} \quad (1)$$

где S₁ – MeOH (EtOH); S₂ – AN (DMSO).

Расчеты изменений энергии Гиббса сольватации 18С6 при замене MeOH на AN и EtOH на DMSO, учитывающих только специфический тип взаимодействия «растворенное вещество – растворитель», проводились в соответствии с уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{tr}} G^0(18\text{C}6)_{\text{эксп}} = \\ = \Delta_{\text{tr}} G^0(18\text{C}6)_{\text{расч; спец}} + \Delta_{\text{solv}} G^0(18\text{C}6)_{\text{расч; унив}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Согласно данным, представленным в табл. 1, замена метанола на ацетонитрил приводит

к упрочнению сольватов «18С6–растворитель». Сопоставление величин $\Delta_{\text{tr}} G^0(18\text{C}6)_{\text{MeOH} \rightarrow \text{AN}}$, полученных экспериментальным и расчетным методами, показывает, что преобладающим вкладом в общую энергию Гиббса переноса макроцикла при смене состава растворителя MeOH→AN является вклад от специфического типа взаимодействий «растворитель – растворенное вещество». Это может быть обусловлено повышением энергии специфических взаимодействий макроцикла со средой (энергия донорно-акцепторных взаимодействий в 5–10 раз выше энергии Н-связи).

Замена этанола на диметилсульфоксид не приводит к заметным изменениям в сольватном состоянии 18С6 (табл. 1). Максимальное изменение энергии Гиббса сольватации краун-эфира при его переносе из EtOH в DMSO составляет ~ 2 кДж моль^{–1}, что соизмеримо с погрешностью определения $\Delta_{\text{tr}} G^0(18\text{C}6)_{\text{эксп}}$. Сопоставление величин $\Delta_{\text{tr}} G^0(18\text{C}6)_{\text{EtOH} \rightarrow \text{DMSO}}$, полученных экспериментальным и расчетным методами, показывает, что вклады от универсального и специфического типов взаимодействия в общую энергию Гиббса переноса макроцикла примерно одинаковы. Можно предположить, что, как и в случае осуществления процесса сольватации 18С6 в MeOH [38], водородные связи между молекулами этилового спирта оказываются энергетически более выгодными, чем связи EtOH–18С6, поэтому замена этанола на диметилсульфоксид не приводит к существенным изменениям энергии взаимодействия «18-краун-6–растворитель».

Полученные результаты подтверждают выдвинутое в [18] предположение о том, что сольватация 18C6 в DMSO осуществляется посредством сил Ван-дер-Ваальса.

Таким образом, методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии Гиббса сольватации эфира 18-краун-6 в метаноле, этаноле, ацетонитриле и диметилсульфоксиде. На основании полученных значений $\Delta_{\text{sol}} G^0(18C6)$ рассчитаны энергии Гиббса переноса 18C6 из MeOH в AN и из EtOH в DMSO. Проведено сравнение расчетных и экспериментально полученных величин $\Delta_{\text{tr}} G^0(18C6)_{S1 \rightarrow S2}$. Установлено, что преобладающим вкладом в общую энергию Гиббса переноса макроцикла при смене состава растворителя MeOH→AN является вклад от специфического типа взаимодействий «растворитель — растворенное вещество». При замене EtOH на DMSO соотношение универсальных и специфических типов взаимодействий в изменение устойчивости образующихся сольватов примерно одинаково.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liotta C.L., Burgess E.M., Ray C.C. et al. // *Preprints Am. Chem. Soc. Div. Petro. Chem.* 1985. V. 30. P. 367.
2. Chandler K., Culp C.W., Lamb D.R. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. № 8. P. 3252. DOI: 10.1021/ie970741h
3. Oosaki S., Kawai Y., Yajima S., Kimura K. // *Anal. Sci.* 2004. V. 20. P. 1165. DOI: 10.2116/analsci.20.1165
4. Richens D.A., Simpson D., Peterson S. et al. // *J. Chromatogr. A.* 2003. V. 1016. № 2. P. 155. DOI: 10.1016/S0021-9673(03)01330-X
5. Kudo Y., Usami J., Katsuta S., Takeda Y. // *Talanta.* 2004. V. 62. № 4. P. 701. DOI: 10.1016/j.talanta.2003.09.022
6. Takayanagi T. // *Anal. Sci.* 2004. V. 20. P. 255. DOI: 10.2116/analsci.20.255
7. Saari-Nordhaus R., Anderson J.M.Jr. // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1039. № 1–2. P. 123. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.02.004
8. Pavithran R., Reddy M.L.P. // *Radiochim. Acta.* 2004. V. 92. № 1. P. 31. DOI: 10.1524/ract.92.1.31.25407
9. Davis F., Higson S. *Macrocycles: Construction, Chemistry and Nanotechnology Applications.* First ed. John Wiley & Sons Ltd, 2011.
10. Lewandowski A., Malinska J. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993. V. 89. P. 2015. DOI: 10.1039/FT9938902015
11. Izatt R.M., Rytting J.H., Nelson D.P. et al. // *Science.* 1969. V. 164. № 3878. P. 443. DOI: 10.1126/science.164.3878.443
12. Kaneda T., Hirose K., Misumi S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. P. 742. DOI: 10.1021/ja00184a058
13. Blair T.L., Cynkowski T., Bachas L.G. // *Anal. Chem.* 1993. V. 65. P. 945. DOI: 10.1021/ac00055a018
14. Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A. et al. // *Chem. Rev.* 1985. V. 85. № 4. P. 271. DOI: 10.1021/cr00068a003
15. Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А. и др. *Комплексообразование в неводных средах: сольватационный подход к описанию роли растворителя.* М.: Ленанд, 2019. 304 с.
16. Голиков А.Н., Кузьмина И.А., Шарнин В.А. // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 12. С. 2298.
17. Голиков А.Н., Кузьмина И.А., Шарнин В.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2007. Т. 50. № 9. С. 38.
18. Кузьмина И.А., Шарнин В.А. // *Журн. общ. химии.* 2011. Т. 81. № 11. С. 1865.
19. Усачева Т.Р., Гамов Г.А., Куранова Н.Н. и др. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. № 7. С. 59. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6842j
20. Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Шарнин В.А., Волкова М.А. // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 7. С. 1090. DOI: 10.7868/S0044453713070194
21. Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Волкова М.А., Ситникова К.А. // *Там же.* 2013. Т. 87. № 12. С. 2055. DOI: 10.7868/S0044453713120133
22. Кузьмина И.А., Волкова М.А., Ситникова К.А., Шарнин В.А. // *Там же.* 2014. Т. 88. № 1. С. 46. DOI: 10.7868/S004445371401018X
23. Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Кузьмина К.И. и др. // *Там же.* 2015. Т. 89. № 1. С. 73. DOI: 10.7868/S0044453715010136
24. Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Ситникова К.А. и др. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. № 10. С. 38.

25. Волкова М.А., Кузьмина К.И., Белова Н.В., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 10. С. 1666.
DOI: 10.1134/S0044453718100370
26. Kuz'mina I.A., Volkova M.A., Kuz'mina K.I. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 276. P. 78.
DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.097
27. Волкова М.А., Кузьмина И.А., Одинцова Е.Г., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 8. С. 1199.
DOI: 10.1134/S0044453719080326
28. Волкова М.А., Кузьмина И.А., Фам Т.Л. и др. // Там же. 2020. Т. 94. № 10. С. 1520.
DOI: 10.31857/S0044453720100301
29. Kuz'mina I.A., Volkova (Kovanova) M.A., Odintsova E.G., Sharnin V.A. // J. Mol. Liq. 2021. V. 325. P. 115191.
DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115191
30. Кузьмина И.А., Кованова М.А., Перова С.О. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 8. С. 1084–1086.
DOI: 10.31857/S0044453723080125
31. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.03 – Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 2003.
32. Becke A.D. // J. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
33. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 98. № 45. P. 11623.
DOI: 10.1021/j100096a001
34. Hertwig R.H., Koch W. // J. Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. № 5. P. 345.
DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00207-8
35. Dunning T.H.Jr. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 2. P. 1007.
DOI: 10.1063/1.456153
36. Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft version 1.6 (build 312) ed. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>
37. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B. et al. // J. Chem. Phys. 1996. V. 100. № 40. P. 16098.
DOI: 10.1021/jp960488j
38. Barannikov V.P., Guseynov S.S., Vyugin A.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 3. P. 153.
DOI: 10.1023/A:1014729400394
39. Jóźwiak M., Warczakowska A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 121. № 2. P. 765.
DOI: 10.1007/s10973-015-4573-5
40. Jóźwiak M. // J. Solution Chem. 2017. V. 46. № 1. P. 234.
DOI: 10.1007/s10953-016-0557-8