

УДК 539.192+541.49+543.2+577.3+
+577.17.578.088.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, Ю. А. КРУГЛЯК,
А. Ю. ПОСУДИЕВСКИЙ

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МЕМБРАНО-АКТИВНОГО КОМПЛЕКСОНА 12-КОРОНЫ-4 И ЕГО МОНОПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМЫ

Макроциклические полиэферы (МЦПЭ) — один из наиболее изученных классов мембрано-активных комплексонов ⁽¹⁾. Они характеризуются наличием гидрофильной полости, образованной электронодонорными атомами, и гидрофобной внешней оболочкой. Такое редкое сочетание противоположных свойств привело к использованию МЦПЭ, с одной стороны, как высокоэффективных и селективных полидентатных лигандов при комплексообразовании с протоном ^(2, 3) и ионами щелочных, щелочноземельных и некоторых других металлов ^(4, 5), с другой стороны, как моделей переносчиков ионов в биологических системах ⁽⁶⁾, в частности, через двухслойные фосфолипидные мембраны ⁽⁷⁾.

Одним из факторов, определяющих ионную селективность МЦПЭ, является характер взаимодействия иона с электронодонорными атомами внутренней полости эфира ⁽⁸⁾, которая во многом подобна сольватной оболочке иона в растворе. Фактически единственное отличие состоит в том, что электронодонорные атомы внутренней полости весьма жестко фиксированы в пространстве гидрофобным каркасом. Взаимодействие протона и ионов щелочных и щелочноземельных металлов с первичной сольватной оболочкой и с мембрано-активным комплексом по существу имеет одинаковую природу и современный расчет этого взаимодействия основан на квантовомеханической орбитальной модели, первоначально предложенной для первичных ионных сольватов ⁽⁹⁻¹¹⁾. В этой модели, наряду с основным электростатическим вкладом в энергию взаимодействия иона с ближайшими лигандами, учитывается также ковалентная составляющая связывания. Теоретическое исследование комплексообразующих свойств МЦПЭ до сих пор не проводилось. С этой целью как первый шаг нами выполнен квантовомеханический расчет одного из типичных комплексонов класса

МЦПЭ — 12-короны-4 $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_4$ и его монопротонированной

формы.

Квантовомеханический расчет 12-короны-4 и ее комплекса с протоном проводился методом ППДП/2 с использованием стандартных значений параметров гампльтонана ⁽¹²⁾. В случае протона учитывалась акцепторная орбиталь 1s, которая обеспечивает его взаимодействие с неподеленными парами атомов кислорода.

Молекула 12-короны-4 изображена на рис. 1. Для длин связей и углов между связями приняты следующие значения: $R(\text{C}-\text{H})=1,08$, $R(\text{C}-\text{C})=$
 $=R(\text{C}-\text{O})=1,4$ А, $\angle \text{HCH} < \angle \text{HCC} = \angle \text{HCO} = 110^\circ$, $\angle \text{CCO} = 120^\circ$. Они получены усреднением рентгеноструктурных данных по коронам с 5, 6, 8 и

10 атомами кислорода (¹³). Рентгеноструктурное исследование самой 12-короны-4 не проводилось. Согласно тем же данным (¹³), атомы кислорода располагались в одной плоскости (*xy*). Выбранная нами для расчета конформация 12-короны-4 имеет симметрию *C_{4h}*.

При расчете потенциальной поверхности взаимодействия 12-короны-4 с протоном учитывалась возможность нецентрального положения Н⁺ в полости молекулы. В соответствии с этим энергия комплекса рассчитыва-

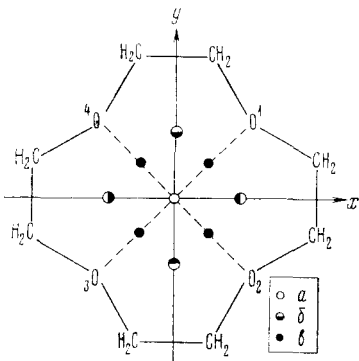


Рис. 1

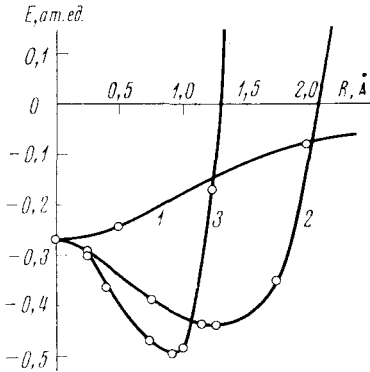


Рис. 2

Рис. 1. Нумерация атомов кислорода и выбор системы координат при расчете 12-короны-4. Сечение потенциальной поверхности взаимодействия 12-короны-4 с протоном плоскостью *z*=0 имеет локальный максимум (а), седловые точки (б), абсолютные минимумы (в)

Рис. 2. Сечения потенциальной поверхности взаимодействия 12-короны-4 с протоном в направлениях *R*=*R_z* (1), *R_x*(*R_y*) (2) и *R_{xy}* (3). За ноль отсчета энергии принята энергия молекулы 12-короны-4, равная -143,0342 ат. ед.

лась в зависимости от расстояния иона до центра короны в направлениях оси *z* (*R_z*), оси *x* (*R_x*) и биссектрисы квадранта плоскости *xy* (*R_{xy}*). Результаты расчета энергии представлены в табл. 1. Потенциальная гиперповерхность взаимодействия 12-короны-4 с протоном имеет сложную форму. Ее сечение плоскостью *z*=0 имеет: 1) невырожденный локальный максимум в центре короны, 2) четырехкратно вырожденный минимум (седловая точка) в направлениях от центра короны к серединам четырех связей С—С, 3) четырехкратно вырожденный абсолютный минимум в направлениях от центра короны к четырем атомам кислорода. Вдоль оси *z* энергия минимальна в центре короны. Соответствующие сечения потенциальной поверх-

Таблица 1

Потенциальная поверхность взаимодействия 12-короны-4 с протоном, ат. ед. (точки минимума энергии помечены звездочкой)

<i>R_x</i> , Å	- <i>E</i>	<i>R_z</i> , Å	- <i>E</i>	<i>R_{xy}</i> , Å	- <i>E</i>
0	143,3047	0 *	143,3047	0	143,3047
0,25	143,3258	0,01	143,3046 ₉	0,25	143,3280
0,75	143,4239	0,50	143,2775	0,50	143,3971
1,15	143,4682	1,00	143,2146	0,75	143,4906
1,23	143,4700	2,00	143,1148	0,90	143,5257
1,26 *	143,4701 ₄	∞	143,0342	0,92 ₆ *	143,5267 ₉
1,29	143,4699			0,94	143,5265
1,75	143,3862			1,00	143,5165
2,25	142,7449			1,50	141,6592
∞	143,0342			1,98	-∞

ности изображены на рис. 2. Координаты максимума и минимумов в плоскости xu приведены в табл. 2.

Согласно результатам расчета, равновесное расстояние между протоном и атомом кислорода имеет разумное значение, равное 1,05 Å. Протон может находиться в любом из четырех абсолютных минимумов, из которых каждые два соседние минимума разделены барьером с высотой в 1,5 эв, а высота барьера между противоположающимися минимумами составляет 6,0 эв.

Таблица 2

Расстояния минимумов (Å) потенциальной поверхности взаимодействия 12-короны-4 с протоном до центра короны и до ближайших атомов кислорода и углерода

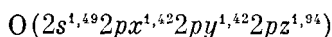
Тип минимума	До центра короны	До ближайшего атома	
		углерода	кислорода
1	0	2,70	1,98
2	1,26	1,52	1,41
3	0,93	1,96	1,05

Расчет в приближении ППДП/2 дает верхнюю оценку энергетического эффекта, например, энергии связи или высоты барьера. При меньшей высоте барьера протон будет туннельно совершать приблизительно круговое движение по всей полости короны, что должно проявляться в спектре п.м.р. протонированных форм корон.

Из данных табл. 1 для верхней оценки протонного сродства 12-короны-4 получается значение $P=13,4$ эв: поскольку в короне-4 содержится четыре протоноакцепторных атома кислорода, ее сродство к протону должно быть больше сродства к протону отдельного фрагмента короны, моделью которого могут служить молекулы окиси этилена ($P=7,95$ эв (¹⁴)) или диметилового эфира ($P=8,1$ эв (¹⁵)).

Вертикальный потенциал ионизации короны-4 получается равным $I=12,4$ эв, а сродство к электрону — резко отрицательным ($A=-4,9$ эв), что свидетельствует о практической невозможности проявления короной-4 электроноакцепторных свойств и характеризует ее как сравнительно слабый донор электронов.

Орбитальная заселенность атомов кислорода в свободном состоянии короны



указывает на то, что в рассматриваемой конформации валентные орбитали каждого атома кислорода гибридизованы приблизительно тригонально (sp^2), почти чистая неподеленная пара электронов направлена перпендикулярно плоскости короны и не участвует в связывании протона, поскольку протон находится в плоскости короны, связь же его с атомами кислорода осуществляется за счет неподеленных гибридных орбиталей кислорода, направленных внутрь полости короны.

Для качественной интерпретации природы связи между протоном и атомами кислорода обратимся к распределению заряда в полости монопротонированной формы короны. В приближении ППДП/2 заряды на атомах переоцениваются, но качественная картина в целом получается верной. Расчет показывает, что в равновесном состоянии протон связан с ближайшим атомом кислорода ковалентной связью ($Q(H)=+0,305$, $Q(O_1)=-0,074$), в то время как связь его с тремя другими атомами кислорода носит преимущественно ионный характер ($Q(O_2)=-0,282$, $Q(O_3)=-0,285$ при заряде на атоме кислорода в свободной короне $Q(O)=-0,273$). На это же с очевидностью указывает заселенность перекрывающих акцепторной орбитали протона $1s$ с валентными орбиталями атомов кислорода:

	2s	2px	2py	2pz
O ₁	0,385	-0,847	-0,000	0
O ₂	0,047	0,027	0,080	0
O ₃	0,014	0,015	-0,000	0

При отклонении от положения равновесия связь протона с ближайшим атомом кислорода становится все более ионной. В случае нахождения протона в локальном максимуме или в седловой точке или в их окрестностях связь его со всеми атомами кислорода преимущественно ионная.

Институт физической химии
Академии наук УССР

Поступило
15 IV 1975

Институт теоретической физики
Академии наук УССР
Киев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Овчинников, В. Т. Иванов, А. М. Шкроб, Мембрано-активные комплексоны, М., «Наука», 1974. ² E. Shchori, J. Jagur-Grodzinski, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 7957 (1972). ³ R. M. Izatt, B. L. Haymore, J. J. Christensen, Chem. Commun., 1972, 1308. ⁴ C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., v. 89, 7017 (1967). ⁵ J. J. Christensen, D. J. Eatough, R. M. Izatt, Chem. Rev., v. 74, 351 (1974). ⁶ R. M. Izatt, J. H. Rytting et al., Science, v. 164, 443 (1969). ⁷ G. Eisenman, S. M. Ciani, G. Szabo, Fed. Proc. Federat. Am. Soc. Exp. Biol., v. 27, 1289 (1968). ⁸ J. M. Lehn, Structure and Bonding, v. 16, 1 (1973). ⁹ Н. А. Измайлов, Ю. А. Кругляк, ДАН, т. 134, 1390 (1960). ¹⁰ Ю. А. Кругляк, Тр. хим. ф-та и Н.-и. ин-та хим. Харьковского гос. ун-та, т. 19, 172 (1963). ¹¹ V. M. Pinchuk, Yu. A. Kruglyak, M. D. Dolgushin, Preprint-ITP-128E, Kiev, 1974. ¹² J. A. Pople, D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, N. Y., 1970. ¹³ M. R. Truter, Structure and Bonding, v. 16, 71 (1973). ¹⁴ J. L. Beauchamp, Ann. Rev. Phys. Chem., v. 22, 527 (1971). ¹⁵ M. A. Haney, J. L. Franklin, J. Phys. Chem., v. 73, 4328 (1969).