

ДИЗАЙН КОМПЛЕКСІВ ФУЛЕРЕНІВ C₆₀ ТА C₇₀ З КАЛІКС[М]АРЕНАМИ

Михайленко О.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
alexm@univ.kiev.ua

Каліксарени, нарівні з циклодекстринами [1] та краун-етерами [2], належать до сполук, що можуть утворювати комплекси з фулеренами за типом “гість-хазяїн” [3]. Фулериени мають сферичну структуру із зовнішньою поверхнею π -електронів, а каліксарени – порожнинну структуру з внутрішньою поверхнею π -електронів. Внаслідок таких особливостей будови зазначених сполук, між ними можливе комплексоутворення за рахунок взаємодії між поверхнями їхніх π -електронів [3].

Проведено дизайн комплексів C₆₀ з калікс[3,4,5,6,7,8]аренами методом РМЗ. Оскільки вищі каліксарени характеризуються лабільністю конформації “конус”, то її стабілізація відбувається у результаті взаємодії з фулеренами – тоді говорять про конфігурацію каліксарену. Найкраще взаємодіють з C₆₀ калікс[4,5]арени. Саме розміри їх “конусів” найліпше підходять до розміру сферичного C₆₀. Крім того, відзначаються гарним зв’язуванням каліксарени з розмірами циклу 7 та 8. Їхня чаша значно краще “поглинає” фулерен, ніж каліксарени середніх розмірів. Характерно, що зв’язування посилюється у випадку утворення комплексів типу 1:2 чи навіть 1:3. Таке явище характерне і для C₇₀. На відміну від C₆₀, фулерен C₇₀, з одного боку, характеризується меншою стабільністю структури, а з іншого боку – досить гарним комплексоутворенням з калікс[6,7]аренами. Як і було передбачено, не слід очікувати комплексів з нижчими каліксаренами, наприклад калікс[3,4]аренами, у зв’язку з несумісністю розміру сфери фулерену з розміром чаші каліксарену. Стабільність комплексів каліксаренів з фулереном C₇₀ нижча, ніж для комплексів з C₆₀. Очевидно, тут важливу роль відіграє геометрія фулерену. У зв’язку з тим, що C₇₀ є еліпсоїдом, у комплексі він може розміщуватися різними способами, зокрема під певним кутом його головної осі до осі каліксарену.

В розрахунках варіювалися також замісники в *para*-положенні ароматичного ядра (H, Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu, Ar, -CH₂OH та ін.), замісники по нижньому ободу (H, -COCH₃, -COCH₂CH₃, -CH₂COOCH₃ тощо) каліксарену, а також важлива роль приділялася звичайним каліксаренам, тіакаліксаренам та гомооксакаліксаренам. У ряду *para*-замісників H, Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu, Ar стійкість комплексів збільшується, а варіація замісників по нижньому ободу каліксарену практично не змінює його здатності до комплексоутворення.

Детальніший аналіз зв’язування фулеренів з каліксаренами та експериментальне підтвердження проведених розрахунків описане у роботах [4, 5].



- Li N.-Q., Li M.-X., Luo H.-X., Liu T., Wei M. A. Study on the Electrochemistry of Supramolecular Complexes of Fullerenes with Cyclodextrins and Calixarenes // *Peop.Rep.China. Proceedings - Electrochemical Society.* – 2000. – P. 2000-2010.
- Zhong Z., Ikeda A., Ayabe M., Shinkai S., Sakamoto S., Yamaguchi K Metal-Mediated Self-Assembly of Pyridylcalixarenes: Prevention of Intramolecular Metal Chelation Is Essential in Constructing Molecular Capsules // *J.Org.Chem.* – 2001. – Vol. 66. – № 3. – P. 1002-1008.
- Konishi T., Ikeda A., Kishida T., Rasmussen Brian S., Fujitsuka M., Ito O., Shinkai S. Photo-induced Electron Transfer between C₆₀-pendant Calixarene and Captured Electron Donor: Improvement of Electron-transfer Efficiency by Applying Host-Guest Chemistry // *J.Phys.Chem.* – 2002. – Vol. A 106. – № 43. – P. 10254-10260.
- Михайленко О.В. Фулериени, нанотрубки і нанокільця: стереохімія та спосіб кодування (номенклатура). Комплекси фулеренів з каліксаренами: Дис...канд. хім. наук: 02.00.03. – К., 2005. – 138 с.
- Михайленко О.В., Касьян О.В., Кальченко В.І., Корнілов М.Ю. Комплекси фулеренів C₆₀ і C₇₀ з похідними тіакалікс[4]арену // *Нанорозмірні системи: електронна, атомна будова і властивості “НАНСИС 2004”.* – Київ. – 2004. – С. 341.