08

Расчет колебательных инфракрасных спектров бис-аддукта $C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2$

© R. Abbas[1,2], С.Г. Изотова[1], Н.А. Чарыков[1,3], В.В. Кузнецов[3,¶], В.П. Герман[1]

[1] Каф. физической химии СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия
[2] Каф. чистых препаратов Аль-Баат, Сирийская Республика
[3] Каф. физической химии СПбГЭТУ (ЛЭТИ), Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: vvkuznetsov@inbox.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.
В окончательной редакции 28 октября 2024 г.
Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Аддукт C_{60} с лизином синтезирован с использованием гетерогенной жидкофазной некаталитической реакции. Идентификация проведена методами высокоэффективной жидкостной хроматографии, электронной и инфракрасной спектроскопии и комплексного термического анализа. Определена формула синтезированного кристаллогидрата: $C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O$. Хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных по волновым числам валентных колебаний OH-групп (3460 и 3446 cm^{-1}) и деформационных колебаний COH (1446 и 1441 cm^{-1}) позволило сделать вывод о предпочтительном связывании лизин–фуллерен в ε-NH_2 положении.

Ключевые слова: $C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2$, колебательный спектр, жидкостная хроматография, теория функционала плотности.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59566.6375PA

1. Введение

Одним из важных соединений C_{60} с аминокислотами являются аддукты C_{60} и лизина, которые были синтезированы ранее с использованием различных методов [1–4]. Изучение природы связи между молекулами C_{60} и лизина представляет не только теоретический интерес, но и позволяет определить природу биологических и молекулярно-специфических взаимодействий. Одним из способов решения подобной задачи является применение методов квантовой химии [5–8], в частности, квантово-химический расчет инфракрасных (ИК) спектров аддуктов и последующее сопоставление с экспериментальными ИК-характеристиками.

2. Экспериментальная часть

Методика синтеза. Лизин ($C_6H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$) (3,9 g) и гидроксид натрия (15.8 g) растворяли в 54 ml воды, к полученному раствору добавляли 267 ml этанола. Затем готовили раствор фуллерена C_{60} (7.6 g) в о-ксилоле (130 ml). Полученные растворы объединяли и перемешивали в течение 7 дней при комнатной температуре. Далее „о-ксилольную“ фазу отделяли от „водно-спиртовой“ фазы. Для выделения аддукта фуллерена C_{60} с лизином к „водно-спиртовой фазе“ добавляли метанол, процедуру рекристаллизации повторяли 3 раза. Полученную смесь сушили при температуре 60°C в течение 8 h.

Идентификацию состава смеси осуществляли с использованием комплекса физико-химических методов: элементный анализ (анализатор CHN-628C (LECO)]; ВЭЖХ (хроматограф Hitachi Chromaster, элюент — смесь ацетонитрил/о-ксилол, колонна — C8-18, спектрофотометрическое детектирование на длине волны 330 nm, хроматографическая чистота аддукта $P \approx 98.2 \pm 0.3$ mass.%); электронная спектроскопия (спектрофотометр SPECORD M-32, длина волны $\lambda = 200-1100$ nm); термический анализ (анализатор NETZSCH STA 449 F3, открытый объем, атмосфера — воздух, скорость нагрева — 10 K/min, интервал температур 25–1100°C); ИК-Фурье-спектроскопия (спектрофотометр Shimadzu IRTracer-100 FTIR, волновое число $\tilde{\nu} = 400-4000\,cm^{-1}$, таблетки KBr). Таким образом, экспериментально подтвержден состав аддукта: $C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O$.

3. Расчетная часть

Квантово-химические расчеты геометрической оптимизации и колебательных спектров выполнены в программном комплексе Gaussian 09 [9] с использованием метода теории функционала плотности (DFT) и гибридного (обменно-корреляционного) функционала B3LYP. В качестве базовых использовали набор Pople: 6-31G (d, p), поскольку он способен хорошо воспроизводить экспериментальные структуры сложных

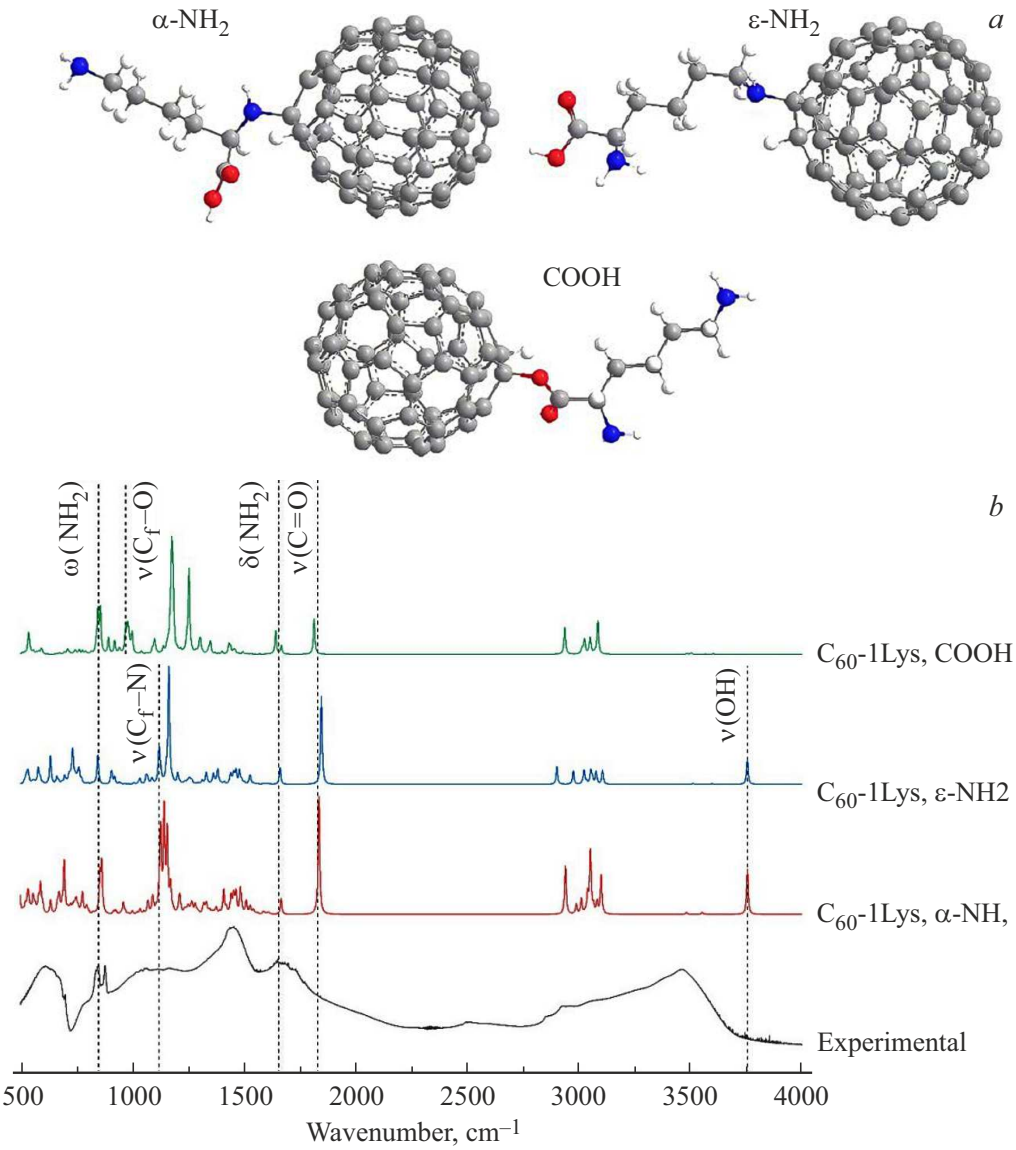


Рис. 1. *a*) Геометрическая оптимизация в зависимости от варианта связывания посредством α-NH_2-, ε-NH_2-, COOH-групп и *b*) сравнение теоретического расчета с экспериментальными данными по ИК-спектрам моно-аддукта фуллерен — одна молекула лизина.

органических молекул [10,11]. Формирование входных данных и анализ выходных файлов осуществляли с помощью программы визуализации GaussView 5.0 [12]. Значения волновых чисел колебаний корректировали с использованием соответствующих коэффициентов корреляции [13].

Вначале нами была смоделирована структура моноаддукта, состоящего из одной молекулы фуллерена и одной молекулы лизина. Мы предполагали, что водород, отщепленный от функциональной группы, присоединяется к соседнему атому углерода фуллеренового кора. Геометрически оптимизированные структуры с возможностью связывания через α-NH_2-, ε-NH_2- и COOH-группы представлены на рис. 1. Среди основных отличий в ИК-спектрах аддуктов с составом „фуллерен — одна молекула лизина“ (рис. 1) — отсутствие валентного колебания гидроксильной группы при координации через группу COOH и ее присутствие при координации через аминогруппу ($\sim 3750\,\mathrm{cm}^{-1}$). Наблюдается различное число колебаний аминогрупп: два асимметричных валентных и два симметричных валентных колебания в случае связывания COOH-группы, и три колебания при связывании лизина с фуллереном через аминогруппу: симметричные валентные колебания NH_2, асимметричные NH_2 и NH. Интенсивность этих колебаний незначительна, и поэтому они не могут быть использованы для подтверждения типа координации при анализе экспериментального ИК-спектра. Рассчитанные нами волновые числа валентных колебаний, отвечающих образованию связей в моноаддуктах составили значения: $1129\,\mathrm{cm}^{-1}$ (C–N) при обра-

Энергии и распределение основных полос в теоретических ИК-спектрах предложенных структур аддукта $C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2$ в дополнение к экспериментальному ИК-спектру синтезированного аддукта

Тип координации		Энергия, kJ/mole	Соотнесение, cm^{-1}					
			$\tilde{\omega}(NH_2)$	$\tilde{\nu}(C_f{-}N)$	$\tilde{\nu}(C_f{-}N)$	$\tilde{\delta}(COH)$	$\tilde{\nu}(OH)$	$\tilde{\nu}(C_f{-}H)$
ε-NH_2	*cis*, 5-6	– 8612140	869, 847 m	–	1133, 1116 w	1442, 1441 s	3446, 3444 br s	3055, 3053 vw
	trans, 5-6	– 8612144	849, 847 m	–	1129, 1120 w	1441, 1440 s	3449, 3446 br s	3033, 3029 vw
	cis, 6-6	– 8612307	850, 849 m	–	1135, 1134 w	1442, 1441 s	3446, 3445 br s	3061, 3059 vw
	trans, 6-6	– 8612297	849, 848 m	–	1138, 1123 w	1442, 1441 s	3446, 3445 br s	3033, 3032 vw
α-NH_2	*cis*, 5-6	– 8612216	888, 870 m	–	1130, 1122 w	1291, 1288 s	3793, 3789 br s	3036, 3025 vw
	trans, 5-6	– 8612216	858, 849 m	–	1124, 1116 w	1292, 1291 s	3796, 3795 br s	3036, 3026 vw
	cis, 6-6	– 8612346	869, 859 m	–	1127, 1122 w	1292, 1291 s	3788, 3741 br s	3062, 3061 vw
	trans, 6-6	– 8612361	859, 851 m	–	1128, 1123 w	1291, 1290 s	3796, 3795 br s	3050, 3039 vw
COOH	*cis*, 5-6	– 8612153	858, 857 m	983, 978 w	–	–	–	3066, 3038 vw
	trans, 5-6	– 8612155	863, 859 m	985, 984 w	–	–	–	3064, 3063 vw
	cis, 6-6	– 8612308	861, 860 m	989, 988 w	–	–	–	3069, 3068 vw
	trans, 6-6	– 8612291	862, 857 m	995, 975 w	–	–	–	3051, 3050 vw
эксперимент		–	847	–	–	1446	3460	–

Обозначения: $C_f{-}X$ — связь фуллеренового кора C_{60} с атомом X лизина; s — сильный, m — средней силы, wv — слабый, vwv — очень слабый, br — широкий пики; $\tilde{\nu}$ — валентные, $\tilde{\delta}$ — деформационные; $\tilde{\omega}$ —- веерные колебания.

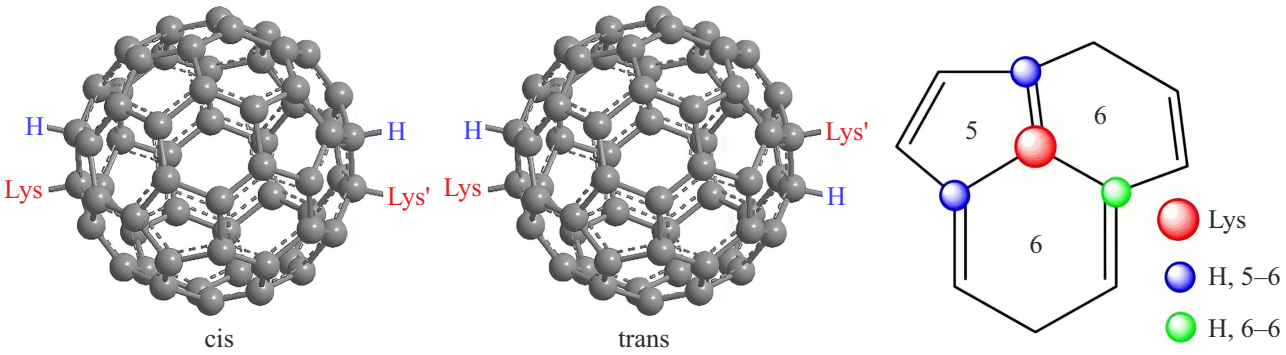


Рис. 2. Варианты *cis*- и *trans*-присоединения двух лизиновых групп (Lys, Lys') и водорода к фуллереновому кору.

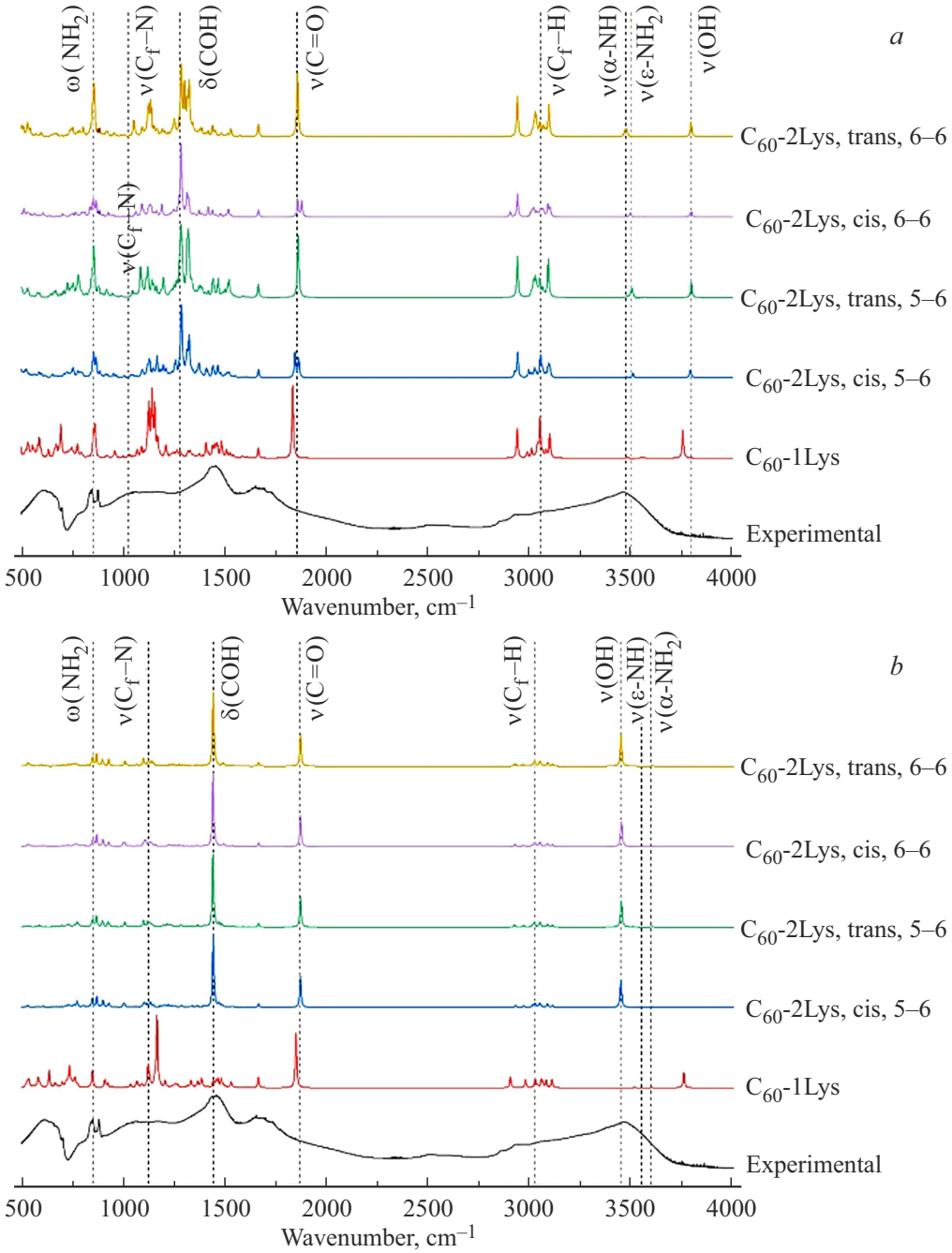


Рис. 3. Расчетные и экспериментальные данные по ИК-спектрам бис-аддукта C_{60} с двумя молекулами лизина при образовании связи посредством *a*) α-NH_2-группы, *b*) ε-NH_2-группы, *c*) OH-группы.

зовании связи через α-NH_2-группу, 1122 cm^{-1} (C–N) — через ε-NH_2-группу, 972 cm^{-1} (C–O) — через COOH-группу.

В основу построения композиционной модели бис-аддукта (рис. 2 и 3, таблица), легло предположение о присоединение двух молекул лизина с противоположных сторон фуллеренового ядра под углом 180° между ними (условно в „пара-положении“).

Были предложены варианты образования связей между молекулами фуллерена и лизина с помощью α-NH_2-, ε-NH_2-групп или COOH в *cis*- и *trans*-положениях. Водород, отщепленный от аминокислоты при образовании связи с фуллереном, присоединялся к соседнему атому фуллеренового ядра либо между пентагоном (5) и гексагоном (6) (5-6, синие шары), либо между двумя гексагонами (6-6, зеленый шар). Варианты *cis*- и *trans*-присоединения лизина и водорода к фуллерену показаны на рис. 2. При образовании связи через группу α-NH_2 в колебательных спектрах нами рассмотрены колебания, соответствующие основным характеристическим груп-

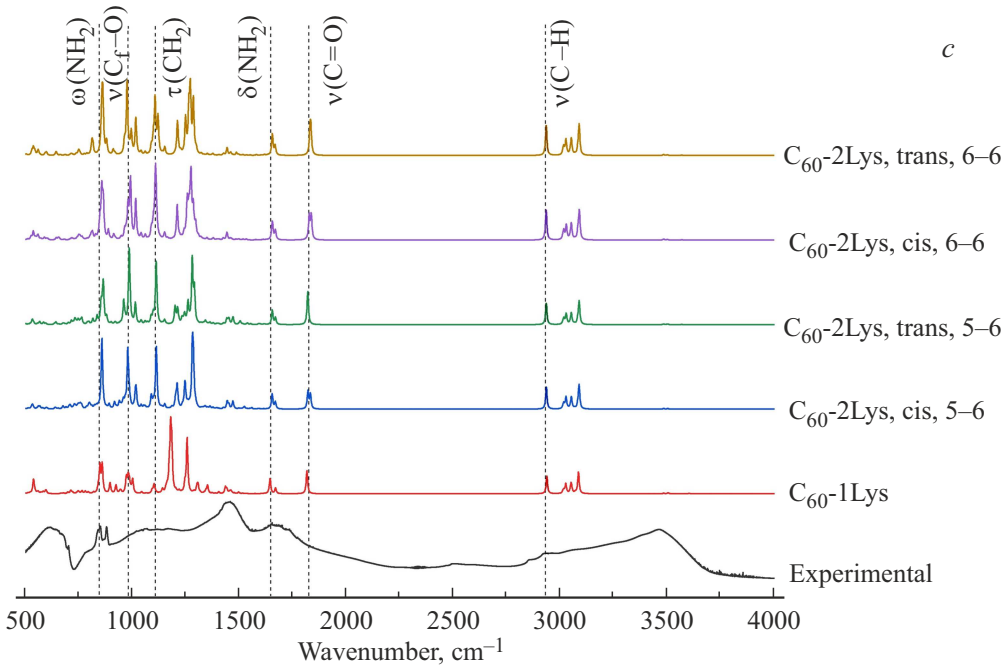


Рис. 3 (*продолжение*).

пам. Характеристики этих колебаний представлены в таблице и на рис. 3. Симметричные и асимметричные валентные колебания ε-NH_2-группы лежат в диапазоне 3460–3570 cm^{-1}, валентное колебание OH-группы отвечает значениям $\sim 3795\,cm^{-1}$, тогда как в экспериментальном спектре имеется широкий интенсивный пик, который, скорее всего, является результатом наложения симметричных и асимметричных валентных колебаний воды и валентных колебаний OH-группы при более низких значениях ($\sim 3460\,cm^{-1}$). В области $\tilde{\nu} < 2000\,cm^{-1}$ рассчитанный ИК-спектр показывает интенсивное валентное колебание C=O при $\tilde{\nu} \approx 1860\,cm^{-1}$ или его расщепление с уменьшением интенсивности, характерное для *cis*-координации. Колебание связи фуллеренового кора с атомом азота C_f–N ($\sim 1130\,cm^{-1}$) имеет незначительную интенсивность и расположено среди других колебаний лизинового и фуллеренового кора и не идентифицируется в экспериментальном спектре. Волновые числа веерных колебаний ε, ε'-NH_2 ($\sim 860\,cm^{-1}$) близки к экспериментально полученным значениям ($\sim 847\,cm^{-1}$). Согласно расчетам, координаты деформационных колебаний группы COH ($\sim 1291\,cm^{-1}$) сильно смещены относительно экспериментально наблюдаемого широкого пика, отвечающего волновым числам около $1446\,cm^{-1}$. Когда в бис-аддукте реализуется связь через группу COOH, в расчетных спектрах отсутствуют валентные OH колебания и деформационные колебания групп COH. Отсутствие этих колебаний в теоретических спектрах и, наоборот, наличие последних в экспериментальных исключает возможность такого варианта связывания. При расчете было определено, что валентное колебание C_f–H отвечает $\tilde{\nu} \approx 3050\,cm^{-1}$, и его интенсивность невелика. В диапазоне 750–1300 cm^{-1} наблюдается серия высокоинтенсивных пиков характерных колебаний $\{\nu(C_{Lys}{-}O), \delta(C_f{-}H), \tau(CH_2), \omega(NH_2)\}$, которые, однако, отсутствуют в экспериментальном спектре. Можно различить сильное валентное колебание C=O ($\sim 1825\,cm^{-1}$) и веерные колебания α, α-NH_2 и ε, ε-NH_2-групп ($\sim 860\,cm^{-1}$). Рассмотренный тип связывания не оказывает существенного влияния на волновое число веерных колебаний групп NH_2. Наилучшее соответствие экспериментальным спектрам демонстрируют теоретически рассчитанные спектры для варианта координации связи фуллерен–лизин через ε-NH_2-группу (таблица и рис. 3). Положения близко расположенных пиков очень низкой интенсивности: валентных колебаний ε-NH ($\sim 3506\,cm^{-1}$), валентных симметричных и асимметричных колебаний α-NH_2-группы ($\sim 3601\,cm^{-1}$) и валентных колебаний высокой интенсивности OH-групп ($\sim 3447\,cm^{-1}$) вполне согласуются с экспериментальным значением ($\sim 3460\,cm^{-1}$). Следует отметить, что расчетные и экспериментальные волновые числа близки и составляют ~ 1441 и $\sim 1446\,cm^{-1}$ соответственно, которые мы отнесли к деформационным колебаниям группы COH. Некоторое несоответствие между экспериментом и расчетом в положении валентных колебаний C=O, скорее всего, вызвано наличием возможных слабых межчастичных взаимодействий между концевыми группами COOH с другими молекулами аддуктов (по типу водородных связей). В области веерных колебаний α, α-NH_2-групп значения $\tilde{\nu}$ — близки к веерным колебаниям ε, ε-NH_2 (при реализации α-связывания). Оба колебания характеризуются наибольшей интенсивностью: одновременное веерное колебание обеих α-NH_2 групп

при 849 cm^{-1} и совместное колебание групп α-NH_2 и крутильных колебаний COH-группы при 867 cm^{-1}. Валентные колебания C_f–N в области 1123–1138 cm^{-1} характеризуются низкой интенсивностью. Присоединение водорода, отщепленного от лизина, в *trans*-положение является несколько более энергетически предпочтительным. Из сравнения экспериментальных и расчетных спектров можно сделать вывод в пользу образования связи фуллерен–лизин именно через ε-NH_2-группу в месте контакта двух гексагонов.

Заключение

Результаты проведенного квантово-механического моделирования колебательного спектра бис-аддукта фуллерена C_{60} и лизина в целом подтверждаются экспериментально полученным инфракрасным спектром.

Финансирование работы

Исследования были поддержаны грантом Российского научного фонда № 23-23-00064, https://rscf.ru/project/23-23-00064/.

Конфликт интересов

Авторы подтверждают отсутствие конфликта интересов.

Список литературы

[1] M.I. Lelet, K.N. Semenov, E.V. Andrusenko, N.A. Charykov, I.V. Murin. J. Chem. Thermodyn. **115**, 7 (2017). https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.07.017
[2] K.N. Semenov; N.A. Charykov, G.O. Iurev, N.M. Ivanova, V.A. Keskinov, D.G. Letenko, V.N. Postnov, V.V. Sharoyko, N.A. Kulenova, I.V. Prikhodko, I.V. Murin. J. Mol. Liq. (2016). https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.003
[3] M. Kumar, G. Sharma, R. Kumar, B. Singh, O.P. Katare, K. Raza. ACS Biomater. Sci. Eng. **4**, *6*, 2134 (2018). https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b01031
[4] T.A. Strom, A.R. Barron. Chem. Commun. **46**, *26*, 4764 (2010). https://doi.org/10.1039/c003019h
[5] V.B. Luzhkov, A.I. Kotelnikov. Tetrahedron Lett. **56**, *44*, 6008 (2015). https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.09.049
[6] S. Adhikari, A. Ghosh, S. Mandal, S. Guria, P.P. Banerjee, A. Chatterjee, D. Das. Org. Biomol. Chem. **14**, *45*, 10688 (2016). https://doi.org/10.1039/C6OB01704E
[7] Т.Ю. Долинина, В.Б. Лужков. Изв. РАН: сер. хим. **61**, *8*, 1614 (2012). [T.Y. Dolinina, V.B. Luzhkov. Rus. Chem. Bull. **61**, *8*, 1631 (2012).]
[8] A. de Leon, A.F. Jalbout, V.A. Basiuk. Chem. Phys. Lett. 452, *4–6*, 306 (2008). https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.12.065
[9] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. Gaussian 09. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA (2009).
[10] S. Zheng, H. Phillips, E. Geva, B.D. Dunietz. J. Am. Chem. Soc. **134**, *16*, 6944 (2012). https://doi.org/10.1021/ja301442v
[11] G.O. Iurev, M.I. Lelet, E.I. Pochkaeva, A.V. Petrov, K.N. Semenov, N.A. Charykov, N.E. Podolsky, L.L. Dulneva, V.V. Sharoyko, I.V. Murin. J. Chem. Thermodyn. **127**, 39 (2018). https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.07.007
[12] R.D. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam. GaussView 5.0. Semichem, Inc: Wallingford, CT, USA (2008).
[13] R.D. Johnson. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database: NIST Standard Reference Database Number 101. Release 21, August 2020. http://cccbdb.nist.gov/. DOI: 10.18434/T47C7Z

Редактор Е.В. Толстякова