

COMPUTATIONAL STUDY OF O-CARBORANE – CUCURBIT[N]URIL INCLUSION COMPLEXES

Polyakova V.A., Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan
Pustolaikina I.A. Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan

The chemistry of host–guest molecular complexes has garnered considerable attention in recent years. These supramolecular systems exhibit a range of unique properties, including interaction selectivity, reversible binding capabilities, and structural adaptability. Such features make them highly promising candidates for applications in molecular recognition, targeted drug delivery, chemical sensing, and catalysis [1]. Besides conventional host molecules such as cyclodextrins and crown ethers [3-4], a new class of macrocyclic compounds—cucurbiturils—has recently gained significant attention due to its exceptional binding selectivity, remarkable chemical stability across a wide pH range, and distinctive cavity architecture [5].

Cucurbit[n]urils ($n = 5–8, 10$) are a family of macrocyclic molecules composed of glycoluril units linked by methylene bridges to form a rigid barrel-shaped cavity with a hydrophobic interior and polar carbonyl portals (Figure 1) [6].

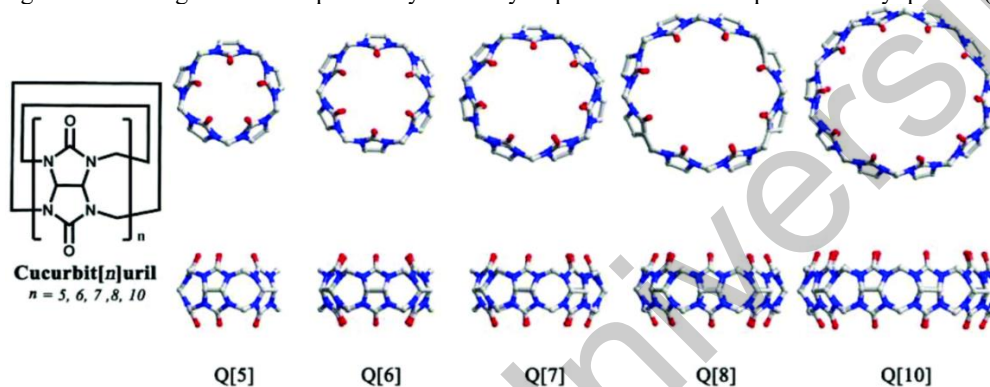


Figure 1 Molecular structures of cucurbit[n = 5–8, 10]urils [6]

The study of cucurbit[n]urils (Q[n]s) began in 1905, when Behrend and coworkers [7] synthesized a white solid later identified as Q[6], although its exact structure and composition remained unknown at the time. It was not until 1980 that Freeman and coworkers [8] returned to this compound and successfully elucidated the structure of Q[6] using X-ray crystallography. Following this breakthrough, Q[6] found applications in the coordination of metal ions and the encapsulation of small guest molecules. The field experienced a significant surge of interest after Kim and Day reported the synthesis of various Q[n] homologues in 2000 and 2001 [9-10], paving the way for extensive research in diverse fields such as molecular sensing, catalysis, targeted drug delivery, nanotechnology, and the development of stimuli-responsive materials.

Typical cucurbit[n]uril homologues consist of n glycoluril units linked by $2n$ methylene bridges (Figure 1), forming macrocyclic structures with variable-sized hydrophobic cavities. These cavities are flanked by two polar portals with carbonyl groups possessing a negative electrostatic potential, while the outer surface of the molecule carries a positive electrostatic potential. Due to this unique architecture, Q[n] are able to encapsulate hydrophobic guests of appropriate sizes, coordinate metal ions in their portals, and interact with electronegative species through their outer surfaces. As a result, numerous Q[n]-based complexes have been described, incorporating a wide range of metal ions, anions, and charged organic molecules.

In 2002 Blanch and coworkers [11] demonstrated that o-carborane can be deeply encapsulated in the cucurbit[7]uril cavity, forming a stable complex characterized by a pronounced chemical shift in NMR spectroscopy, indicating strong and specific host-guest interactions. This system can be viewed as a molecular analogue of a ball bearing, in which the carborane is free to rotate within the cucurbituril cavity. This behavior opens up possibilities for the development of dynamic nanostructures, sensors, and molecular machines. Furthermore, the complex exhibits remarkable stability under acidic conditions and a strong selectivity for cucurbit[7]uril over other homologues, highlighting the potential of carborane as a highly specific guest for the targeted synthesis and functionalization of cucurbiturils. In this study, we investigated the complexation of cucurbit[5-8]urils with o-carborane using computational chemistry tools, specifically the semiempirical PM7 method implemented in the Gaussian 16 software package.

o-Carborane, formally known as 1,2-dicarbado-dodecaborane(12), is a highly stable organoboron compound with the formula $C_2H_{12}B_{10}$. It has a nearly spherical icosahedral cluster structure with C_{2v} symmetry, where two carbon atoms replace the boron atoms in the closo-dodecaborane framework (Figure 2).

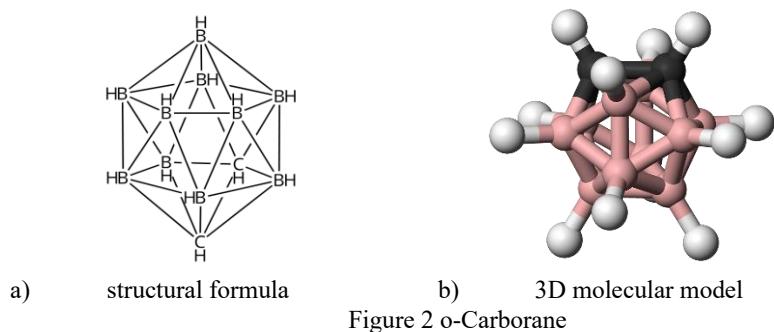


Figure 2 o-Carborane

This unique geometry of o-carborane provides exceptional thermal and chemical stability with a melting point of about 320 °C and resistance to decomposition under harsh conditions. o-Carborane is insoluble in water but exhibits limited solubility in organic solvents such as chloroform and DMSO. Its electron-deficient framework and ability to undergo substitution reactions make it a versatile building block in coordination chemistry, materials science, and medicinal chemistry. In particular, o-carborane has been used as a bulk ligand scaffold in organophosphorus compounds, facilitating the development of heat-resistant polymers and boron neutron capture therapy agents.

At the beginning of our computational study, we optimized the geometry of o-carborane and cucurbit[5-8]urils using the semiempirical PM7 method. The resulting structures were then used for semiempirical modeling of inclusion complexes between cucurbit[5-8]urils and o-carborane (Figure 3).

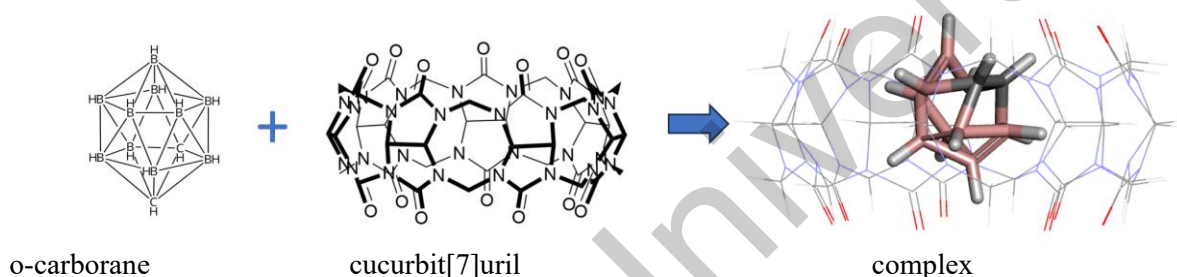


Figure 3 Scheme of complex formation between o-carborane and cucurbit[7]uril

Next, we estimated the complexation energy using the following formula:

$$\Delta E_{\text{comp}} = E_{\text{total}}(\text{complex}) - (E_{\text{total}}(\text{o-carborane}) + E_{\text{total}}(\text{cucurbituril})), \quad (1)$$

according to which the complexation energy is equal to the difference between the total energy of the complex and the sum of the total energies of o-carborane and cucurbituril (Table 1).

Table 1 - Complex formation energy for the complexes between cucurbit[5-8]urils and o-carborane. Calculation method PM7, vacuum

Macromolecule	$E_{\text{total}}(\text{complex})$, A.U.	$E_{\text{total}}(\text{cucurbituril})$, A.U.	$E_{\text{total}}(\text{o-carborane})$, A.U.	ΔE_{comp} , A.U.	ΔE_{comp} , kcal/mol
cucurbit[5]uril	-0.096367	-0.351580	-0.045375	0.300588	188.6219759
cucurbit[6]uril	-0.527115	-0.402709		-0.079031	-49.59274281
cucurbit[7]uril	-0.595346	-0.457632		-0.092339	-57.94364589
cucurbit[8]uril	-0.673260	-0.543794		-0.084091	-52.76794341

As can be seen from the data presented in Table 1, the best complexation energy is observed for the o-carborane complex with cucurbit[7]uril. For this case, the complexation energy was -57.94 kcal/mol, which is 5 kcal/mol lower than in the case of cucurbit[8]uril and 8 kcal/mol lower than in the case of cucurbit[6]uril. Complexation with cucurbit[5]uril has a positive complexation energy, indicating the absence of effective interaction between the "guest" and "host" molecules in this case. It may be due to the discrepancy between the size of the cavity of cucurbit[5]uril and the size of the o-carborane molecule - the cavity of cucurbit[5]uril is too small to accommodate the carborane molecule (Figure 4). In the case of cucurbit[8]uril we observe the opposite picture - the cavity of cucurbit[8]uril is too large and the o-carborane molecule "falls" through cucurbit[8]uril.

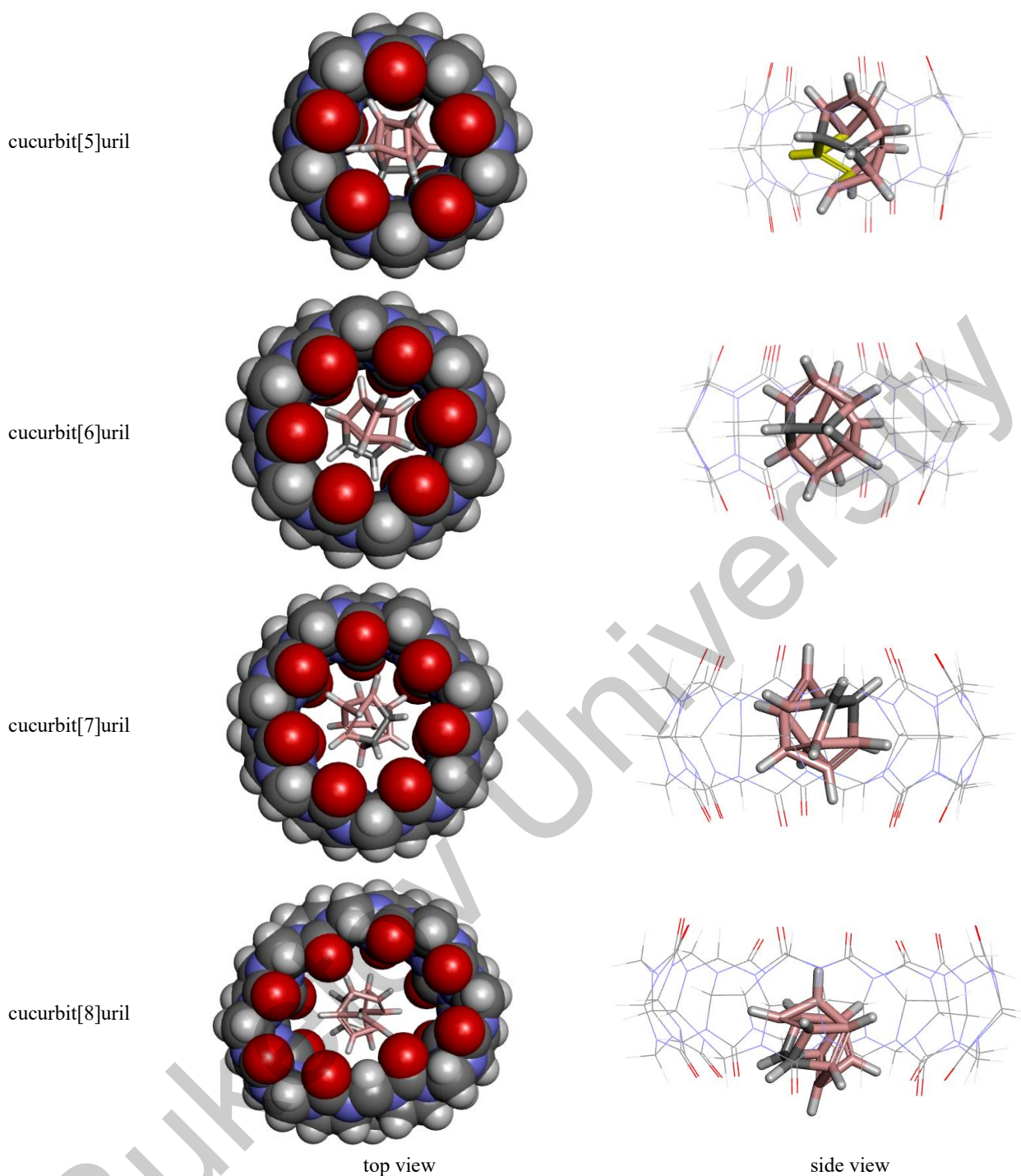


Figure 4 Molecular models of complexes between cucurbit[5-8]urils and o-carborane

It should be noted that the efficiency of binding o-carborane with cucurbit[7]uril is confirmed by the experimental data of Blanch and coworkers [11], who succeeded in synthesizing a complex of o-carborane only with cucurbit[7]uril. In cases with other cucurbiturils, they did not observe the formation of a complex with o-carborane.

References

1. Khan S. B., Lee S. L. Supramolecular chemistry: Host-guest molecular complexes // *Molecules*. – 2021. – T. 26. – №. 13. – C. 3995.
2. Hu Q. D., Tang G. P., Chu P. K. Cyclodextrin-based host-guest supramolecular nanoparticles for delivery: from design to applications // *Accounts of chemical research*. – 2014. – T. 47. – №. 7. – C. 2017-2025.
3. Duan Z., Duan Z., Xu F., Huang X., Qian Y., Li H., Tian W. Crown Ether-Based Supramolecular Polymers: From Synthesis to Self-Assembly // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2022. – T. 43. – №. 14. – C. 2100775.
4. Kim K. (ed.). Cucurbiturils and related macrocycles. – Royal Society of Chemistry, 2019. – T. 28.

5. Lin R. L., Liu J.X., Chen K. Redshaw C. Supramolecular chemistry of substituted cucurbit [n] urils // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2020. – Т. 7. – №. 17. – С. 3217-3246.
6. Behrend R., Meyer E., Rusche F. Condensation products of glycoluril and formaldehyde // *Liebigs Ann. Chem.* – 1905. – 339. – 1–37
7. Freeman W.A., Mock W.L., Shih N.-Y. Cucurbituril // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – 103. – 7367–7368
8. Kim J., Jung I.S., Kim S.Y., Lee E., Kang J.K., Sakamoto S., Yamaguchi K., Kim K. New cucurbituril homologues: syntheses, isolation, characterization, and X-ray crystal structures of cucurbit[n]uril (n = 5, 7, and 8) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – 122. – 540–541
9. Day A.I., Arnold A.P., Blanch R.J., Snushall B. Controlling factors in the synthesis of cucurbituril and its homologues // *J. Org. Chem.* – 2001. – 66. – 8094–8100
10. Blanch R.J., Sleeman A.J., White T.J., Arnold A.P., Day A.I. Cucurbit [7] uril and o-carborane self-assemble to form a molecular ball bearing // *Nano Letters*. – 2002. – Т. 2. – №. 2. – С. 147-149.

ӨЖ 546.244

КЕЙБІР s-f ЭЛЕМЕНТТЕРІ ТЕЛЛУР ОКСОҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ, РЕНТГЕНДІК ЖӘНЕ ТЕРМОХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ

Рустембеков К.Т., академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан
Давлетярова Б.С., академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан
Тойбек, академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан

Сирек жер элементтерінің (СЖЭ) оттекті қосылыстары, атап айтқанда теллуридтері, олардың тұрақты кристалдық құрылымдары, жоғары термиялық тұрақтылығы және жартылай өткізгіш қасиеттері арқасында функционалды материалдар ретінде зерттеушілердің көп назарын аударуда. Олар микро- және оптоэлектроникада, термоэлектрлік түрлендіргіштерде және сенсорлық құрылғыларда перспективалы қолдануға ие [1,2]. Сілтілік (Na, K) және сілтілік жер металдарының (Ca, Mg) катиондарын қамтитын күрделі теллуридтер, мысалы, перовскитке ұқсас құрылымдарды түзіп, электрлік және оптикалық қасиеттерді реттеуге мүмкіндік береді [3, 4]. Алайда, магний сияқты кіші радиусты катиондарды немесе итрий сияқты ауыр СЖЭ-терді қамтитын қосылыстар жүйелі зерттелмеген.

Бұл жұмыс Tm^{3+} және Yb^{3+} иондары бар екі жаңа қосылысты – $TmMgTeO_{4.5}$ және $YbKTeO_4$ – синтездеуге және олардың фазалық тазалығын рентгенфазалық талдау әдісімен зерттеуге арналған.

Қосылыстарды синтездеу үшін «анализ үшін таза» маркалы бастапқы заттар: Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , TeO_2 , $MgCO_3$ және K_2CO_3 қолданылды. Бастапқы заттар әр түрлі гигроскопиялықтыққа ие болғандықтан, оларды ыдырау температурасына дейін алдын ала күйдіру жүргізілді. Әрбір қосылыс үшін бастапқы заттардың стехиометриялық мөлшерлері аналитикалық таразыда төртінші ондық белгіге дейінгі дәлдікпен өлшенді. Стехиометриялық қоспалар ағат келіде 30 минут бойы мұқият үгітілді және біртектілікке жеткенше араластырылды.

Алынған біртекті қоспалар алунд тигельдерге салынып, ауа атмосферасында селитті пеште көп кезеңді термиялық өңдеуден өткізілді. Күйдіру режимі зиянды ыдырау өнімдерін болдырмау және тепе-теңдік фазасын түзу үшін таңдалды. Термиялық өңдеу тәртібі келесідей болды:

1. $MgCO_3 > 300^\circ C$, K_2CO_3 ыдырауын қамтамасыз ету үшін $400^\circ C$ температурада 10 сағат бойы алдын ала күйдіру. Бастапқы фазалық түзілу үшін $800^\circ C$ температурада 10 сағат бойы күйдіру.
2. Кристалдануды аяқтау және фазалық біртектілікті арттыру үшін $1000^\circ C$ температурада 15 сағат бойы күйдіру.
3. Кәдімгі жағдайда тұрақты қосылыс алу үшін $400^\circ C$ -та 10 сағат күйдіру

Әрбір термиялық өңдеу кезеңінен кейін үлгілер пештен шығарылып, табиғи түрде бөлме температурасына дейін салқындалды. Фазалық біртектілікті жақсарту және агрегаттануды бұзу мақсатымен үлгілер ағат келіде қайтадан ұнтақталып, араластырылды.

Алынған ұнтақтардың фазалық тазалығын және кристалдық құрылымдарын анықтау үшін рентгенфазалық талдау (РФА) жүргізілді. Талдау ДРОН-2.0 дифрактометрінде жүргізіліп, $CuK\alpha$ -сәулелену көзі (Ni-фильтр, 30 кВ кернеу, 10 мА ток) қолданылды. Сканерлеу 2 град/мин жылдамдықпен 2 θ бұрышының 10° -тан 90° -қа дейінгі аралығында жүргізілді. Дифракциялық максимумдардың қарқындылығы салыстырмалы 100 баллдық шкала бойынша бағаланды. Әрбір сынама үшін рентгенограмманы индирлеу гомология әдісі арқылы жүргізілді [5]. Пикнометрлік тығыздықтарын анықтауда индифферентті сұйық ретінде тетрабромэтан қолданылып, белгілі әдісі [6] бойынша анықталды.