

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ И КУКУРБИТ[*n*]УРИЛОВ: ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Гришаева Т.Н., Маслий А.Н., Кузнецов А.М.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Россия, 420015 Казань, ул. К. Маркса, 68,
e-mail: grishaeva_tatiana@inbox.ru*

Важной особенностью кукурбит[*n*]урилов ($C_{6n}H_{6n}N_{4n}O_{2n}$, СВ[*n*], $n=5-10$) является их способность к образованию супрамолекулярных соединений включения по механизму «гость-хозяин». На примере ряда гостевых металлокомплексов предложена методика квантово-химического прогнозирования образования их соединений включения в СВ[*n*]¹. Показано, что для корректной оценки энергетики образования подобных соединений в водных растворах необходим учет структурирования воды в полостях кавитандов. Установлено структурирование воды в СВ[*n*] в форме кластеров $(H_2O)_m$ ². Исследования структуры соединений включения на основе металлокомплексов и СВ[*n*] выявили ключевую роль молекул воды в фиксации комплексов в полостях кавитандов за счет сетки водородных связей молекул воды с лигандами комплексов и порталными атомами кислорода³. Предложено рассматривать реакцию включения комплекса в СВ[*n*] как реакцию замещения, в которой гостевой комплекс вытесняет полностью или частично молекулы воды, “предсуществующие” внутри кавитанда, находящегося в водном растворе. Количественные оценки свободной энергии Гиббса такой реакции позволяют прогнозировать термодинамическую возможность формирования соединения включения. Известно, что включение комплексов в СВ[*n*] может приводить к изменению их физико-химических характеристик, а также реакционной способности. Одной из важных характеристик комплекса является его стандартный электродный потенциал. В данной работе была впервые предпринята попытка модельного расчета редокс-потенциала $Fe(III)@CB[n]/Fe(II)@CB[n]$ ($n=6-8$) в сравнении с экспериментальным потенциалом $Fe(III)/Fe(II)$ в объеме водного раствора.

Литература

1. Гришаева Т.Н., Маслий А.Н., Кузнецов А.М., Квантовая химия супрамолекулярных систем на основе кукурбит[*n*]урилов. – М.: Лепант, 2018. – 208с.
2. Grishaeva T.N., Masliy A.N., Kuznetsov A.M., Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2017, 89, Issues 3-4, 299.
3. Masliy A.N., Grishaeva T.N., Kuznetsov A.M., International Journal of Quantum Chemistry, 2019, 119, Issue 9, pp: e25877 <https://doi.org/10.1002/qua.25877>.