

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ 1-АЗА-18-КРАУН-6 В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ И ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Н.Н. Куранова¹, Т.Р. Усачева¹, А.С. Гущина¹, О.В. Крюкова¹, Н.В. Белова², Фам Тхи Лан³

¹Кафедра общей химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

²Кафедра физики, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр-т Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

³Институт материаловедения, Вьетнамская академия наук и технологий, 18 Хоанг Куок Вьет, Нгиа До Ханой, Вьетнам

E-mail: kuranova_nn@isuct.ru, oxt@isuct.ru, gushchina_as@isuct.ru, olakrukova30335@gmail.com, belova@isuct.ru, pflan@ims.vast.vn

Методом потенциометрического титрования определены константы протонирования 1-аза-18-краун-6 (1-аза18К6) в смешанных растворителях вода–этанол и вода–диметилсульфоксид при 298,15 К. Установлено, что увеличение содержания неводного компонента в водно-органических растворах способствует значительному снижению основных свойств 1-аза-18-краун-6. Такая же тенденция характерна для констант протонирования некоторых аминов в водно-этанольных растворах. Проведен анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса переноса реакции протонирования в смешанные растворы. Сольватационный вклад макроциклов в свободном и протонированном состоянии $\{\Delta_r G(HL) - \Delta_r G(L)\}$ изменяется симбатно с изменением энергии Гиббса сольватации протона. В растворителе вода-диметилсульфоксид снижению константы протонирования в значительной степени способствует усиление сольватации протона. Методами квантовой химии в рамках теории функционала плотности (B3LYP/cc-pVTZ) получены геометрические параметры 1-аза-18-краун-6 и его протонированной формы в свободном и сольватированном состоянии. Анализ распределения электронной плотности в изученных формах выполнен в рамках схемы NBO. В результате квантово-химических расчетов обнаружено, что для 1-аза18К6 существуют три устойчивых конформера, отличающихся расположением атома водорода, связанного с атомом N. Можно отметить, что протонирование 1-аза18К6 приводит к некоторому увеличению длин связей N-C и укорочению ближних к атому азота связей O-C, остальные межъядерные расстояния меняются незначительно. Значения $\Delta_r H_{298}^0$ протонирования составили -960,0 кДж/моль и -1185,7 кДж/моль; $\Delta_r G_{298}^0$ протонирования: -928,5 кДж/моль и -1154,1 кДж/моль в свободном состоянии в окружении молекул воды, соответственно. Отрицательные значения энергий Гиббса свидетельствуют о возможности самопроизвольного протекания процессов протонирования 1-аза18К6 в рассмотренных условиях, что не противоречит результатам потенциометрического титрования.

Ключевые слова: протонирование, бинарные водно-органические растворители, термодинамика, краун-эфиры, 1-аза-18-краун-6, квантовая химия, теория функционала плотности, геометрические параметры

Для цитирования:

Куранова Н.Н., Усачева Т.Р., Гущина А.С., Крюкова О.В., Белова Н.В., Фам Тхи Лан Термодинамические и структурные параметры протолитических равновесий 1-аза-18-краун-6 в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителях. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 4. С. 107–114. DOI: 10.6060/rcj.2025694.17.

For citation:

Kuranova N.N., Usacheva T.R., Gushchina A.S., Kryukova O.V., Belova N.V., Pham Thi Lan Thermodynamic and structural parameters of protolytic equilibria of 1-aza-18-crown-6 in water-ethanol and water-dimethylsulfoxide solvents. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 4. P. 107–114. DOI: 10.6060/rcj.2025694.17.

N.N. Kuranova¹, T.R. Usacheva¹, A.S. Gushchina¹, O.V. Kryukova¹, N.V. Belova², Pham Thi Lan³

E-mail: kuranova_nn@isuct.ru, oxt@isuct.ru, guschina_as@isuct.ru, olakrukova30335@gmail.com, be-
lova@isuct.ru, ptlan@ims.vast.vn

Keywords: protonation, binary aqueous–organic solvents, thermodynamics, crown ethers, 1-aza-18-crown-6, quantum chemistry, density functional theory, geometric parameters

Способность к селективному распознаванию ионов и молекул относится к основным свойствам краун-эфиров, лежит в основе реакций с их участием и широко используется на практике [1-7]. Они используются в качестве молекулярных хемосенсоров, катализаторов, стабилизаторов, контейнеров для транспортировки фармацевтических препаратов [6, 8-9]. Успехи синтеза дали возможность использовать в технологиях модифицированные краун-эфиры, в которых атомы кислорода краун-кольца, например, замещены атомами азота. К

Известно, что атомы азота в структуре макроциклических лигандов обуславливают протекание реакций их протонирования. При исследовании комплексообразования органических и неорганических катионов с аза-замещенными макроцик-

лическими лигандами необходимо учитывать протекание протолитических равновесий макроциклов. Протонирование 1-аза18К6 в воде и метаноле (95%) исследовано в единичных работах [11, 12]. Авторами [13] определено протонное сродство 1-аза18К6 кинетическим методом, квантово-химически изучена структура протонированного 1-аза18К6. В литературе также представлены результаты исследования аналогов аза-краун-эфира – криптандов. Протолитические равновесия криптанда[2.2.2] в водных растворах изучены в [14-17]. Кроме того, имеются значения констант кислотно-основных равновесий криптанда[2.2.2] в 95% метаноле [14] и 100% метаноле [18]. Влияние растворителя вода–этанол на константы протонирования криптанда[2.2.2] было исследовано в работе [19] и установлено уменьшение ступенчатых констант протонирования криптанда[2.2.2] при переходе от воды к водно-этанольным растворителям.

В данной работе определены константы протонирования 1,4,7,10,13-пентаокса-16-азациклооктадекана в смешанных водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворах, проведен анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса протонирования. Структурная формула 1-аза18К6 представлена на рис. 1.

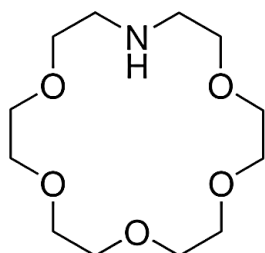


Рис. 1. Структурная формула 1-аза18К6
Fig. 1. Structural formula of 1-aza18C6

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали 1-аза18К6 (98,0 масс %, «BLDpharm»), хлорную кислоту марки “х.ч.” (производства Химреактивснаб), этиловый спирт (95 об. %, ООО «Константа-ФАРМ М»), ДМСО марки “х. ч.” (99,5%, АО ЭКОС-1) без дополнительной очистки. Остаточное количество воды в этаноле определяли гравиметрически и учитывали при приготовлении водно-этанольных растворителей. Смешанные растворители готовили на бидистиллированной воде весовым методом.

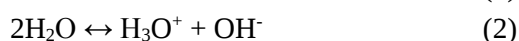
Для определения констант кислотно-основных равновесий использовали метод потенциометрического титрования. Значение э.д.с. электродной пары измеряли с точностью до 0,1 мВ с помощью

иономера лабораторного (И-160МИ, НПО «Измерительная техника ИТ»), с использованием стеклянного (ЭС 10603) и хлорсеребряного электродов. Работоспособность электродной пары проверяли калибровкой по образцовым буферным растворам в интервале рН от 1,68 до 9,18 (в водных растворах), а также по хлорной кислоте различной концентрации (в смешанных растворителях).

Титрование вели в герметичной термостатируемой ячейке при температуре $298,15 \pm 0,01$ К. Эксперимент проводили в отсутствие фонового электролита при малых концентрациях реагентов. В связи с тем, что ионная сила раствора в ячейке на конец титрования не превышала 0,03, полученные значения констант принимали за стандартные.

Для определения констант протонирования 1-аза18К6 в потенциометрическую ячейку помещали 10,00-15,00 мл водного или водно-органического раствора 1-аза18К6 с концентрацией $8 \cdot 10^{-4}$ – $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В качестве титранта использовали раствор хлорной кислоты с концентрацией $1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л в соответствующем растворителе.

Расчет констант проводили с использованием программного обеспечения KEV [20]. При компьютерной обработке кроме реакции протонирования 1-аза18К6 (1) учитывались также процессы автопротолиза воды (2), этанола, диметилсульфоксида [21-23]. Погрешности рассчитанных величин $\lg K$ представляют собой доверительный интервал с учетом критерия Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 для серии опытов (3-4) в каждом составе смешанного растворителя.



Квантово-химические расчеты выполнялись с использованием пакета программ GAUSSIAN 03 [24] в приближении теории функционала электронной плотности (DFT) в варианте B3LYP [25-27] с применением базисного набора cc-pVTZ [28]. Визуализация полученных структур выполнена с помощью программы ChemCraft [29]. Изучение строения молекул в сольватированном состоянии выполнено в рамках модели реактивного поля PCM модели SMD [30-31]. Для каждой из изученных молекулярных форм выполнялась полная оптимизация геометрических параметров. Соответствие оптимизированной геометрии минимуму на поверхности потенциальной энергии проверялось путем расчета частот колебаний. Для протонированной формы суммарный заряд был принят +1, а мультиплетность 1.

Энергии протонирования оценивали как разность электронных энергий молекулярных форм $E_{(A)}$ и энергий их протонированных форм $E_{(AH)}$: $\Delta_r E = E_{(AH)} - E_{(A)}$. При этом принимали: $E_{H^+,0} = 0$, $E_{H^+,298} = E_{trans} = 3/2RT = 0,89$ ккал/моль, $H_{H^+,298}^0 = 5/2RT = 1,48$ ккал/моль, $S_{H^+,298}^0 = 26,0$ кал/(моль·К) [32], $G_{H^+,298}^0 = -6,27$ ккал/моль.

Величины $\Delta_r H_{298}^0$, $\Delta_r G_{298}^0$ рассчитывали по уравнениям (4) и (5)

$$\Delta_r H_{298}^0 = H_{AH,298}^0 - H_{A,298}^0 - 1,48, \text{ ккал/моль} \quad (4)$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = G_{AH,298}^0 - G_{A,298}^0 + 6,27, \text{ ккал/моль} \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены константы протонирования 1-аза18К6 в смешанных водно-этанольных растворах.

Таблица 1

Термодинамические параметры реакции протонирования 1-аза18К6 в растворах вода-этанол различного состава, T = 298,15 K

Table. 1. Thermodynamic parameters of 1-aza18C6 protonation in water-ethanol solutions of different compositions, T = 298.15 K

X_{EtOH} , мол. доли	0	0,1	0,2	0,4	0,88 (95 %)
$\lg K$	$8,30 \pm 0,88$ $9,41$ [11, 12]	$8,09 \pm 0,19$	$7,98 \pm 1,47$	$7,81 \pm 1,88$	$7,24 \pm 0,54$
ΔG^0 , кДж/моль	$-47,37 \pm 5,02$	$-46,18 \pm 1,08$	$-45,55 \pm 8,39$	$-44,58 \pm 10,72$	$-41,89 \pm 2,52$

В растворах с содержанием 0,1 и 0,88 мольных долей ДМСО константа протонирования составила $8,46 \pm 0,58$ и $8,08 \pm 0,14$ логарифмических единиц, соответственно. При содержании в растворе ДМСО в количестве 0,2 и 0,4 мольных долей обработка экспериментальных данных не позволила получить надежные результаты. В растворителях вода-этанол с аналогичным содержанием со-растворителя погрешность расчета констант протонирования также оказалась достаточно большой.

В литературе представлены константы протонирования 1-аза18К6 в водных растворах и метаноле (95%) - $\lg K_a = 9,41$ и $9,28$, соответственно [11, 12] (T = 298 K; на фоне перхлората тетраэтиламмония, $\mu = 0,1$ M). В водных растворах значение константы протонирования, определенной авторами [11, 12] выше полученных нами значений. Возможной причиной несоответствия может быть проведение экспериментов в [11] в атмосфере азота.

Увеличение содержания в растворе этанола приводит к снижению константы протонирования 1-аза18К6 (табл. 1). Такая же тенденция характерна для констант протонирования ряда аминов, например, пиридина [33], анилина [33], никотинамида [34], имидазола [35], криптанда[2.2.2] [19] в водно-этанольных растворах.

Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса переноса реакции протонирования 1-аза18К6 (L) из воды в водно-этанольные смеси (рис. 2) показал, что сольватационный вклад макроциклов в свободном и протонированном состоянии $\{\Delta_r G(HL) - \Delta_r G(L)\}$ изменяется

симбатно с изменением энергии Гиббса сольватации протона. Усиление сольватации протона в области составов растворителя от 0 до 0,4 мол. д. этанола превалирует над сольватационным вкладом $\{\Delta_r G(HL) - \Delta_r G(L)\}$. Аналогичное соотношение сольватационных вкладов было отмечено для реакции протонирования криптанда[2.2.2] в работе [19].

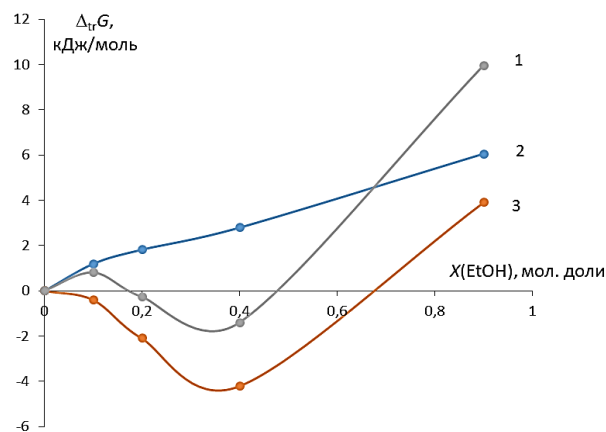


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса при переносе реакции протонирования 1-аза18К6 (2) из воды в водно-этанольные растворы и сольватации реагентов: протона (3) [36], $\{\Delta_r G(HL) - \Delta_r G(L)\}$ (1)

Fig. 2. Change in Gibbs energy during the transfer of the protonation reaction of 1-aza18C6 (2) from water to water-ethanol solutions and solvation of the reagents: proton (3) [36], $\{\Delta_r G(HL) - \Delta_r G(L)\}$ (1)

Дальнейшие добавки этанола приводят к ослаблению сольватации протона, и в растворителе состава 0,95 мол. д. этанола его вклад в изменение

энергии Гиббса протонирования меньше, чем сольватационный вклад $\{\Delta_{\pi}G(\text{HL}) - \Delta_{\pi}G(\text{L})\}$.

В противоположность водно-этанольным растворителям, в растворителе вода-диметилсульфоксид снижению константы протонирования в значительной степени способствует усиление сольватации протона (рис. 3).

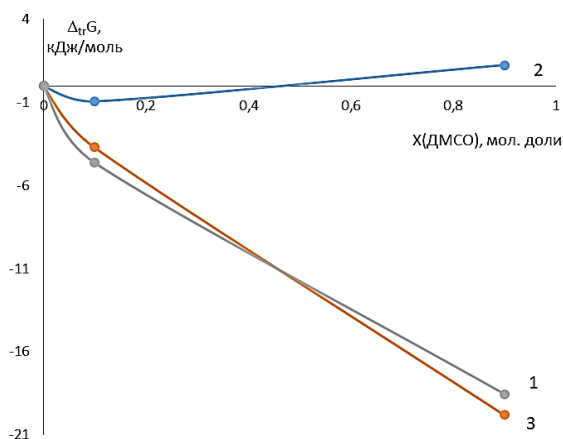


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса при переносе реакции протонирования 1-аза18К6 (2) из воды в водно-диметилсульфоксидные растворы и сольватации реагентов: протона (3) [36], $\{\Delta_{\pi}G(\text{HL}) - \Delta_{\pi}G(\text{L})\}$ (1)

Fig. 3. Change in Gibbs energy during the transfer of the protonation reaction of 1-aza18K6 (2) from water to aqueous dimethyl sulfoxide solutions and solvation of the reagents: proton (3) [36], $\{\Delta_{\pi}G(\text{HL}) - \Delta_{\pi}G(\text{L})\}$ (1)

В результате квантово-химических расчетов установлено, что для 1-аза18К6 существуют три устойчивых конформера, отличающихся расположением атома водорода, связанного с атомом N. В табл. 2 приведены геометрические параметры конформера 1-аза18К6, отвечающего глобальному минимуму на ППЭ и его протонированной формы Н1-аза18К6⁺ в свободном состоянии, а также в водной среде (нумерация атомов приводится на рис. 4). Можно отметить, что протонирование 1-аза18К6 приводит к некоторому увеличению длин связей N-C и укорочению ближних к атому азота связей O-C, остальные межъядерные расстояния меняются незначительно. Перенос молекулы 1-аза18К6 в водную среду приводит также к увеличению $r(\text{N}-\text{C})$, некоторому уменьшению $r(\text{C}-\text{C})$ и увеличению $r(\text{O}-\text{C})$. В случае протонированной формы перенос в среду растворителя приводит к уменьшению расстояний N-C и увеличению $r(\text{O}-\text{C})$. При этом общей тенденции изменения межъядерных расстояний между атомами углерода и водорода в молекулярных формах как в свободном состоянии, так и в окружении молекул воды не выявлено. В табл. 2 также приведены индексы Вайберга, которые явля-

ются характеристикой порядков связей. Можно отметить, что все связи в цикле соответствуют представлениям о простых одинарных связях. Отметим, что протонирование приводит к некоторому уменьшению размера полости макроцикла (так, $r(\text{N12}-\text{O6})$ изменяется от 6,538 Å до 6,014 Å. Перенос из свободного состояния в среду растворителя способствует увеличению полости цикла.

В табл. 3 приведены величины натуральных зарядов на атомах макроцикла. Для всех атомов макроцикла, включая атомы углерода, наблюдается отрицательный заряд. Наибольшие величины зарядов характерны для атомов N и O. Интересно отметить, что достаточно высокие отрицательные заряды обнаружены для атомов углерода C11 и C13, связанных с атомом азота. Перенос молекул в среду растворителя приводит, в целом, к увеличению зарядов на атомах макроцикла. Исключение составляет только атом N в протонированной форме. В случае Н1-аза18К6⁺ перенос в среду растворителя снижает заряд на атоме азота.

В табл. 4 приведены энергии граничных орбиталей исследованных молекулярных форм. Можно отметить, что протонирование резко снижает энергии как высшей занятой (ВЗМО), так и низшей свободной (НСМО) молекулярных орбиталей в свободном состоянии, что может свидетельствовать об усилении окислительной способности протонированной формы. Присутствие растворителя не приводит к изменению данной тенденции, хотя она становится менее выраженной. Как в случае 1-аза18К6, так и для протонированной формы, перенос в водную среду приводит к увеличению «энергетической щели» между граничными орбиталями, что косвенно указывает на увеличение энергии активации молекул.

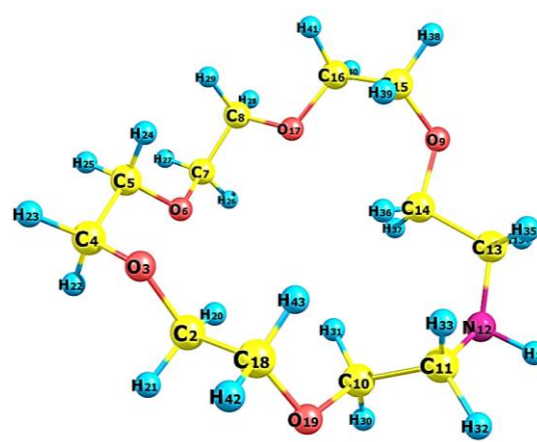


Рис. 4. Строение молекулы 1-аза18К6 по данным квантово-химических расчетов

Fig. 4. The structure of the 1-aza18K6 molecule according to quantum chemical calculations

Таблица 2

Величины межъядерных расстояний для оптимизированных (B3LYP/cc-pVTZ) структур (r_e , Å) и индексы Вайберга (Q)

Table 2. The values of internuclear distances for optimized (B3LYP/cc-pVTZ) structures (r_e , Å) and Weiberg indices (Q)

	Длина связи				Индекс Вайберга			
	1-аза 18K6	1-аза 18K6 (вода)	H1-аза 18K6 ⁺	H1-аза 18K6 ⁺ (вода)	1-аза 18K6	1-аза 18K6 (вода)	H1-аза 18K6 ⁺	H1-аза 18K6 ⁺ (вода)
N12-C11	1,463	1,470	1,525	1,513	1,00	1,00	0,90	0,92
C11-C10	1,531	1,526	1,533	1,527	1,00	1,00	0,99	1,00
C10-O19	1,423	1,434	1,400	1,421	0,92	0,91	0,97	0,93
O19-C18	1,420	1,427	1,437	1,432	0,93	0,92	0,90	0,91
C18-C2	1,522	1,520	1,532	1,520	1,00	1,00	1,00	1,00
C2-O3	1,424	1,427	1,415	1,426	0,92	0,92	0,94	0,92
O3-C4	1,415	1,430	1,423	1,430	0,93	0,91	0,92	0,91
C4-C5	1,518	1,512	1,517	1,513	1,01	1,02	1,01	1,02
C5-O6	1,417	1,425	1,422	1,425	0,93	0,91	0,92	0,91
O6-C7	1,414	1,426	1,415	1,425	0,93	0,92	0,93	0,92
C7-C8	1,519	1,515	1,518	1,515	1,00	1,01	1,01	1,01
C8-O17	1,411	1,423	1,421	1,424	0,93	0,91	0,91	0,91
O17-C16	1,416	1,423	1,418	1,424	0,93	0,91	0,93	0,91
C16-C15	1,516	1,512	1,513	1,511	1,01	1,02	1,02	1,02
C15-O9	1,416	1,430	1,432	1,430	0,93	0,91	0,90	0,91
O9-C14	1,426	1,432	1,403	1,424	0,92	0,91	0,96	0,93
C14-C13	1,530	1,524	1,524	1,521	1,00	1,00	1,00	1,01
C13-N12	1,460	1,468	1,515	1,503	1,00	1,00	0,91	0,93

Таблица 3

Величины натуральных атомных зарядов (NPA, e)

Table 3. Natural atomic charge values (NPA, e)

Атом	1-аза18K6	1-аза18K6 (вода)	H1-аза18K6 ⁺	H1-аза18K6 ⁺ (вода)
N12	-0,645	-0,669	-0,504	-0,499
C11	-0,215	-0,220	-0,203	-0,209
C10	-0,037	-0,045	-0,064	-0,060
O19	-0,554	-0,585	-0,528	-0,567
C18	-0,043	-0,054	-0,045	-0,054
C2	-0,056	-0,061	-0,064	-0,063
O3	-0,559	-0,590	-0,551	-0,588
C4	-0,044	-0,056	-0,048	-0,055
C5	-0,063	-0,072	-0,068	-0,074
O6	-0,547	-0,584	-0,559	-0,583
C7	-0,046	-0,056	-0,045	-0,055
C8	-0,060	-0,071	-0,064	-0,071
O17	-0,549	-0,587	-0,568	-0,588
C16	-0,056	-0,063	-0,068	-0,068
C15	-0,060	-0,062	-0,048	-0,055
O9	-0,551	-0,593	-0,538	-0,576
C14	-0,041	-0,048	-0,064	-0,064
C13	-0,205	-0,212	-0,189	-0,191

Таблица 4

Энергии граничных орбиталей исследованных молекулярных форм
Table 4. Energies of frontier orbitals of the studied molecular forms

	E(B3MO), эВ	E(HCMO), эВ	$\Delta E = E(\text{HCMO}) - E(\text{B3MO}), \text{эВ}$
1-аза18К6	-6,08	0,69	6,79
1-аза18К6 (вода)	-6,24	1,01	7,25
H1-аза18К6 ⁺	-9,50	-4,37	5,13
H1-аза18К6 ⁺ (вода)	-7,15	0,53	7,68

Ранее кинетическим методом определено протонное сродство 1-аза18К6 (250 ккал/моль, 1046 кДж/моль) [13]. Это значение значительно выше, чем у диэтанолamina (228 ккал/моль, 953,952 кДж/моль) или для 18К6 (231 ккал/моль, 966,504 кДж/моль).

На основании полуэмпирических расчетов (PM3) авторами [13] делается вывод о значительном (вплоть до образования внутримолекулярных водородных связей) сокращении размеров макрополости 1-аза18К6 при протонировании, что, по их мнению, и обосновывает его необычно высокую основность. Расчеты, выполненные на более высоком теоретическом уровне, не обнаруживают значительных изменений как в величинах межъядерных расстояний, так и в размерах полости при протонировании.

Полученные в данной работе в результате квантово-химических расчетов значения $\Delta_r H^0_{298}$

протонирования составили -960,0 кДж/моль и -1185,7 кДж/моль в свободном состоянии и в растворителе, соответственно. Величины $\Delta_r G^0_{298}$ протонирования составляют -928,5 кДж/моль и -1154,1 кДж/моль, соответственно, в свободном состоянии и в окружении молекул воды. Отрицательные значения энергий Гиббса свидетельствуют о возможности самопроизвольного протекания процессов протонирования 1-аза18К6 в рассмотренных условиях, что не противоречит результатам потенциометрического титрования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России (FZZW-2023-0008).

ЛИТЕРАТУРА

1. Педерсен Ч.И., Френслорф Х.К. // *Усп. химии*. 1973. Т. 43. № 3. С. 492-509.
2. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. Перевод с англ. В.Г. Карцева, И.К. Якущенко; под ред. Н.М. Эмануэля. М.: Мир. 1986. 363 с.
3. Махлярчук В.В., Затонский С.В. // *Усп. химии*. 1992. Т. 61. № 5. С. 883-909. DOI: 10.1070/RC1992v061n05ABEH000958.
4. Харитонов С.В. // *Усп. химии*. 2007. Т. 76. № 4. С. 398-432. DOI: 10.1070/RC2007v076n04ABEH003670.
5. Абрамов А.А. // *Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2000. Т. 41. № 1. С. 3-15.
6. Усачева Т.Р., Романенко Ю.Е., Смирнов Е.П., Ануфриков Ю.А., Шашерина А.Ю., Куранова Н.Н., Фам Тхи Лан, Гушчина А.С. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 4. С. 96-102. DOI: 10.6060/rcj.2024684.12.
7. Глушко В.Н., Блохина Л.И., Садовская Н.Ю., Чигорина Е.А., Ковтун И.Д., Ретивов В.М. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 101-109. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6755.
8. Hof F., Craig S.L., Nuckolls C., Rebek J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. P. 1488-1508. DOI: 10.1002/1521-3773(20020503)41:9<1488::AID-ANIE1488>3.0.CO;2-G.
9. Vedernikov A.I., Lobova N.A., Aleksandrova N.A., Gromov S.P. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2015. V. 64. N 10. P. 2459-2472. DOI: 10.1007/s11172-015-1178-x.
10. Усачева Т.Р., Куранова Н.Н., Кабирзода Д.Н., Крюкова О.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 10. С. 105-113. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.7061.

REFERENCES

1. Pedersen C.I., Frensdorf H.K. // *Russ. Chem. Rev.* 1973. V. 43. N 3. P. 492-509. (in Russian).
2. Hiraoka M. Crown compounds. Properties and applications. Translation from English V.G. Kartseva, I.K. Yakushchenko; edited by N.M. Emanuel. M.: Mir. 1986. 363 p. (in Russian).
3. Makhlyarchuk V.V., Zatonsky S.V. // *Russ. Chem. Rev.* 1992. V. 61. N 5. P. 883-909. DOI: 10.1070/RC1992v061n05ABEH000958 (in Russian).
4. Kharitonov S.V. // *Russ. Chem. Rev.* 2007. V. 76. N 4. P. 361-395. DOI: 10.1070/RC2007v076n04ABEH003670.
5. Abramov A.A. // *Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry*. 2000. V. 41. N 1. P. 3-15. (in Russian).
6. Usacheva T.R., Romanenko Yu.E., Smirnov E.P., Anufrikov Yu.A., Shasherina A.Yu., Kuranova N.N., Pham Thi Lan, Gushchina A.S. // *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 4. P. 96-102. DOI: 10.6060/rcj.2024684.12.
7. Glushko V.N., Blokhina L.I., Sadovskaya N.Yu., Chigorina E.A., Kovtun I.D., Retivov V.M. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 101-109. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6755.
8. Hof F., Craig S.L., Nuckolls C., Rebek J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. P. 1488-1508. DOI: 10.1002/1521-3773(20020503)41:9<1488::AID-ANIE1488>3.0.CO;2-G.
9. Vedernikov A.I., Lobova N.A., Aleksandrova N.A., Gromov S.P. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2015. V. 64. N 10. P. 2459-2472. DOI: 10.1007/s11172-015-1178-x.
10. Usacheva T.R., Kuranova N.N., Kabirzoda D.N., Kryukova O.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 10. P. 105-113. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.7061.

11. Byriel K., Dunster K.R., Gahan L.R., Kennard C.H.L., Latten J.L., Swann I.L. // *Inorg. Chim. Acta*. 1993. V. 205. P. 191-198. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)85538-3.
12. Byriel K., Dunster K.R., Gahan L.R., Kennard C.H.L., Latten J.L., Swann I.L. // *Polyhedron*. 1992. V.11. N 10. P. 1205-1212. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)86930-2.
13. Julian R.R., Beauchamp J.L. // *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 2002. V. 13. P. 493-498. DOI: 10.1016/S1044-0305(02)00368-9.
14. Lehn J.M., Sauvage J.P. // *J. American Chem. Soc.* 1975. V. 97. N 23. P. 6700-6707. DOI: 10.1021/ja00856a018.
15. Cox B.G., Schneider H. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*. 1979. N 9. P. 1293-1297. DOI: 10.1039/P29790001293.
16. Anderegg G. // *J. Helv. Chim. Acta*. 1981. V. 64. Iss. 6. P. 1790-1795. DOI: 10.1002/hlca.19810640608.
17. Loyola V.M., Pizer R., Wilkins R.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 7185-7188. DOI: 10.1021/ja00464a014.
18. Arnaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. N 21. P. 5641-5645. DOI: 10.1021/ja00385a014.
19. Исаева В.А., Шарнин В.А. // *Журн. физич. химии*. 2018. Т. 92. № 4. С. 600-603. DOI: 10.7868/S0044453718040131.
- Isaeva V.A., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 92. N 4. P. 710-713. DOI: 10.1134/S0036024418040088.
20. Meshkov A.N., Gamov G.A. // *Talanta*. 2019. V. 198. P. 200-205. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.01.107.
21. Woolley E.M., Hurkot D.G., Hepler L.G. // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. N 22. P. 3908-3913. DOI: 10.1021/j100716a011.
22. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) метода анализа. М.: Химия. 1970. 472 с.
23. Фялков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 240 с.
24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A. Gaussian 03 (Revision A.1). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003. 3 p.
25. Becke A.D. // *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* 1988. V. 38. N 6. P. 3098-3100. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
26. Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. N 45. P. 11623-11627. DOI: 10.1021/j100096a001.
27. Hertwig R.H., Koch W. // *J. Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 268. N 5-7. P. 345-351. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00207-8.
28. Dunning T.H. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. N 2. P. 1007-1023. DOI: 10.1063/1.456153.
29. Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft version 1.6 (build 312) ed. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.
30. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. N 40. P. 16098-16104. DOI: 10.1021/jp960488j.
31. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // *J. Phys. Chem. B*. 2009. V. 113. N 18. P. 6378-6396. DOI: 10.1021/jp810292n.
32. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа. 1973. 480 с.
33. Niazi M.S.K., Mollin J. // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1987. V. 60. N 7. P. 2605-2610. DOI: 10.1246/bcsj.60.2605.
34. Sharnin V.A., Dushina S.V., Grazhdan K.V., Gamov G.A. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2015. V. 82. P. 116-124. DOI: 10.1016/j.jct.2014.11.004.
35. Буду Г.В., Тхоряк А.П. // *Журн. неорг. химии*. 1980. Т. 25. № 4. С. 1006-1008.
36. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. N 3. P. 819-852. DOI: 10.1021/cr980144k.
- Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 10. P. 105-113. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.7061.
11. Byriel K., Dunster K.R., Gahan L.R., Kennard C.H.L., Latten J.L., Swann I.L. // *Inorg. Chim. Acta*. 1993. V. 205. P. 191-198. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)85538-3.
12. Byriel K., Dunster K.R., Gahan L.R., Kennard C.H.L., Latten J.L., Swann I.L. // *Polyhedron*. 1992. V.11. N 10. P. 1205-1212. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)86930-2.
13. Julian R.R., Beauchamp J.L. // *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 2002. V. 13. P. 493-498. DOI: 10.1016/S1044-0305(02)00368-9.
14. Lehn J.M., Sauvage J.P. // *J. American Chem. Soc.* 1975. V. 97. N 23. P. 6700-6707. DOI: 10.1021/ja00856a018.
15. Cox B.G., Schneider H. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*. 1979. N 9. P. 1293-1297. DOI: 10.1039/P29790001293.
16. Anderegg G. // *J. Helv. Chim. Acta*. 1981. V. 64. N 6. P. 1790-1795. DOI: 10.1002/hlca.19810640608.
17. Loyola V.M., Pizer R., Wilkins R.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 7185-7188. DOI: 10.1021/ja00464a014.
18. Arnaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. N 21. P. 5641-5645. DOI: 10.1021/ja00385a014.
19. Isaeva V.A., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 92. N 4. P. 710-713. DOI: 10.1134/S0036024418040088.
20. Meshkov A.N., Gamov G.A. // *Talanta*. 2019. V. 198. P. 200-205. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.01.107.
21. Woolley E.M., Hurkot D.G., Hepler L.G. // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. N 22. P. 3908-3913. DOI: 10.1021/j100716a011.
22. Kreshkov A.P. Fundamentals of analytical chemistry. Physicochemical (instrumental) methods of analysis. M.: Khimiya. 1970. 472 p. (in Russian).
23. Fialkov Yu.Ya. Solvent as a means of controlling a chemical process. L.: Khimiya. 1990. 240 p. (in Russian).
24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A. Gaussian 03 (Revision A.1). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003. 3 p.
25. Becke A.D. // *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* 1988. V. 38. N 6. P. 3098-3100. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
26. Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. N 45. P. 11623-11627. DOI: 10.1021/j100096a001.
27. Hertwig R.H., Koch W. // *J. Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 268. N 5-7. P. 345-351. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00207-8.
28. Dunning T.H. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. N 2. P. 1007-1023. DOI: 10.1063/1.456153.
29. Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft version 1.6 (build 312) ed. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.
30. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. N 40. P. 16098-16104. DOI: 10.1021/jp960488j.
31. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // *J. Phys. Chem. B*. 2009. V. 113. N 18. P. 6378-6396. DOI: 10.1021/jp810292n.
32. Smirnova N.A. Methods of statistical thermodynamics in physical chemistry. M.: Vysshaya shkola. 1973. 480 p. (in Russian).
33. Niazi M.S.K., Mollin J. // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1987. V. 60. N 7. P. 2605-2610. DOI: 10.1246/bcsj.60.2605.
34. Sharnin V.A., Dushina S.V., Grazhdan K.V., Gamov G.A. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2015. V. 82. P. 116-124. DOI: 10.1016/j.jct.2014.11.004.
35. Budu G.V., Tkhoryak A.P. // *Zhurn. neorg. Khimii*. 1980. V. 25. N 4. P. 1006-1008. (in Russian).
36. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. N 3. P. 819-852. DOI: 10.1021/cr980144k.

Поступила в редакцию (Received) 02.06.2025

Принята к опубликованию (Accepted) 11.10.2025