

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ И АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С КРИПТАНДОМ[2.2.2]¹

© 2021 г. В. А. Исаева^а, *, Г. А. Гамов^а, В. А. Шарнин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 01.04.2021 г.

После доработки 25.05.2021 г.

Принята к публикации 27.05.2021 г.

Проведен анализ констант устойчивости моноядерного, протонированного и биядерного комплексов меди(II) с криптаном[2.2.2] и квантово-химические расчеты структуры криптанда[2.2.2], его протонированных форм и комплексов с ионом меди(II). Выявлено, что образование моноядерного криптата меди(II) связано со значительным сжатием макроцикла в направлении оси азот–азот, а биядерного – напротив, с растяжением полости. С привлечением литературных данных об устойчивости комплексов двухвалентных *d*-металлов с N-донорными лигандами рассмотрено соотношение криптанного и хелатного эффектов при образовании координационных соединений с макроциклическими лигандами и лигандами с открытой цепью. Показано, что при образовании комплексов криптанда[2.2.2] с ионами Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ хелатный эффект значительно превышает криптантный. Наличие криптанного эффекта сопоставлено с геометрическими размерами катиона и макроцикла.

Ключевые слова: макроцикл, DFT, медь(II), комплексообразование, константа устойчивости, моделирование

DOI: 10.31857/S0044457X2111009X

ВВЕДЕНИЕ

Основным свойством макроциклических соединений (краун-эфиров, криптанов, подантов) является их способность селективно образовывать комплексы с ионами металлов и нейтральными молекулами, что определяет их практическое применение [1–3]. Высокая селективность взаимодействия криптанда с металлом позволяет использовать криптаты для выделения неустойчивых химических соединений, для избирательных каталитических и различных межфазных процессов, а также как экстрагенты для металлов, высокоселективные сорбенты, ионофоры [4, 5].

Наиболее изученными являются комплексы криптанов с ионами щелочных и щелочноземельных металлов, что отражено в обзорной работе [6]. Имеется большое число работ, в которых исследована устойчивость криптантных комплексов серебра(I) в водных и водно-органических растворах [6]. Процессы комплексообразования криптанов с двухвалентными *d*-металлами ис-

следованы в меньшей степени и в основном представлены работами по установлению констант устойчивости комплексов состава 1 : 1 [6].

Для моноядерного комплекса меди(II) с криптаном[2.2.2] в работах [7, 8] определена его константа устойчивости в водном растворе, авторами [9–12] изучена устойчивость этого комплекса в некоторых индивидуальных органических растворителях. Возможность образования в растворе протонированного и биядерного комплексов меди(II) с криптаном[2.2.2] в литературе не рассмотрена, за исключением работы [11], в которой приведено значение константы устойчивости биядерного криптата меди(II) в безводном метанольном растворе.

Целью настоящей работы является анализ координационных равновесий в водных растворах меди(II) с криптаном[2.2.2] в условиях образования моноядерного, протонированного и биядерного криптантных комплексов. Для этого необходимо определить структурные характеристики образующихся комплексов, что позволит обсудить их стабильность с учетом соответствия ион-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X2111009X

ного радиуса меди(II) и размера макроциклической полости.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Геометрические параметры свободного криптанда[2.2.2], моно- и бипротонированного лигандов, моноядерного, протонированного и биядерного комплексов меди(II) с криптаном[2.2.2] оптимизированы при помощи программного обеспечения Firefly QC (версия 8.2.0) [13], частично основанного на коде GAMESS (US) [14] в рамках теории функционала плотности. Использован трехпараметрический функционал Беке–Ли–Янга–Парра B3LYP [15] и базисный набор 6-31G* [16]. С целью проверки достижения минимума потенциальной энергии проводили вычисление матриц вторых производных. Во всех случаях отмечалось отсутствие мнимых частот в расчетном колебательном спектре. Визуализацию молекулярных моделей осуществляли при помощи программного обеспечения ChemCraft [17]. В качестве исходной структуры криптанда[2.2.2] для последующей оптимизации использовали результаты расчетов Д. Шарапы [18]. Все расчеты проводили *in vacuo*.

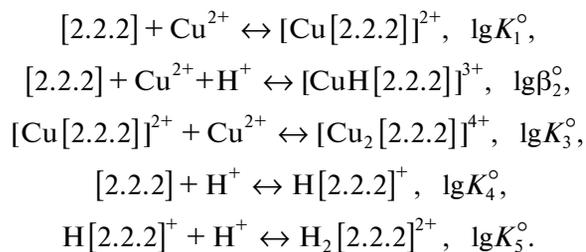
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Криптан[2.2.2] представляет собой трехмерный объемный аминоэфир, узловые атомы азота которого соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных атома кислорода:



Размер внутримолекулярной полости криптанда[2.2.2] подходит для размещения небольшого катиона меди(II) ($r = 0.73 \text{ \AA}$ [19]) с образованием в растворе комплекса мольного состава 1 : 1. В литературе константа устойчивости моноядерного комплекса меди(II) с криптаном[2.2.2] определена при хорошей сходимости результатов в работах [8] ($\lg K_1 = 7.1$, $\mu = 0.05(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) и [7] ($\lg K_1 = 6.81$, $\mu = 0.1(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$). Образование биядерного комплекса меди(II) с криптаном[2.2.2] с константой устойчивости $\lg K_3 = 4.56$ ($\mu = 0.05(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) установлено в метанольной среде [11]. Несмотря на отсутствие в литературе сведений о протонированном комплексе катиона меди(II) с криптаном[2.2.2], вероятность его формирования в растворе при постановке потенциометрического эксперимента нами не исключалась [20], поскольку известно, что с ионами *d*-металлов криптанды могут образовывать протонированные координационные соединения [7, 21]. Возможность образования билигандного комплекса меди(II) с криптаном[2.2.2] не рассматривалась в виду очевидных стерических препятствий. Комплексообразование сопровождается

реакциями протонирования лиганда, соответственно, общую схему равновесных процессов в растворе с участием катиона меди(II) и криптанда[2.2.2] можно представить в виде:



Константы протонирования криптанда[2.2.2]

в водном растворе ($\lg K_4^\circ = 9.87$, $\lg K_5^\circ = 7.23$) получены в работе [22]. Константы равновесия реакций образования моноядерного, протонированного и биядерного комплексов меди(II) с криптаном[2.2.2] в водном растворе ($\lg K_1^\circ = 6.68$, $\lg \beta_2^\circ = 14.65$, $\lg K_3^\circ = 3.42$) определены нами в работе [20].

С использованием значений констант равновесия реакций образования криптанов меди(II) и протонирования криптанда[2.2.2] построены диаграммы долевого распределения частиц в зависимости от pH раствора при различном соотношении $\text{Cu}^{2+} : [2.2.2]$. Как показывает рис. 1, в диапазоне значений pH ~ 6–7 в растворе преобладает протонированный криптан меди(II) вне зависимости от соотношения металл : лиганд. При сдвиге в щелочную область начинается накопление в растворе непротонированных форм криптанов меди(II). Количественное соотношение моноядерного и биядерного криптанов меди(II) в растворе определяется исходным мольным соотношением перхлората меди(II) и криптанда[2.2.2].

Представляет интерес проиллюстрировать соображения о возможности образования комплексов различного состава, приведенные выше, данными квантово-химических расчетов. Как следует из оптимизированной структуры свободного лиганда (рис. 2а), в полости молекулы могут разместиться два протона или два иона меди(II), несмотря на существенную разницу ионных радиусов (рис. 2, табл. 1). Протонирование лиганда (рис. 2б) вызывает сжатие молекулы криптанда[2.2.2] в направлении оси $\text{N}_{16}-\text{N}_{24}$, а также приводит к небольшому уменьшению расстояния между атомами кислорода $\text{O}_{4, 35, 38}$ и $\text{O}_{9, 49, 52}$. Однако при добавлении второго иона водорода (рис. 2в) необходимость размещения в полости криптанда[2.2.2] еще одной положительно заряженной частицы приводит к растягиванию молекулы вдоль оси $\text{N}_{16}-\text{N}_{24}$ за счет относительно сильного сжатия в поперечном сечении (укорачиваются расстояния $\text{O}_{4, 35, 38}$ и $\text{O}_{9, 49, 52}$). Аналогичной закономерности подчиняются изменения

геометрии лиганда при введении в полость ионов меди(II) (рис. 2г, 2д, 2ж): для $[\text{Cu}[\text{2.2.2}]]^{2+}$ характерно сильное сжатие вдоль оси $\text{N}_{16}-\text{N}_{24}$ при некотором растяжении в поперечных плоскостях, для $[\text{CuH}[\text{2.2.2}]]^{3+}$ – растяжение вдоль оси $\text{N}_{16}-\text{N}_{24}$, а для $[\text{Cu}_2[\text{2.2.2}]]^{4+}$ – еще более сильное растяжение в продольной плоскости и сжатие в поперечной. В последнем случае ионы меди сближаются друг с другом на расстояние до 2.70 Å.

Учитывая, что в координации меди(II) могут принимать участие не только атомы азота, но и атомы кислорода лиганда, мы также оптимизировали альтернативную модель для комплекса состава $[\text{Cu}[\text{2.2.2}]]^{2+}$, в котором с катионом взаимодействуют атомы $\text{O}_{4, 35, 38}$. Однако полная энергия такого альтернативного комплекса (рис. 2е) выше, чем комплекса, в котором координация осуществляется через два атома азота (рис. 2г), причем различие составляет 0.337 атомных единиц энергии (–2908.212 по сравнению с –2907.875 а. е. э.). Таким образом, можно заключить, что выигрыш в энергии за счет образования большего количества координационных связей не компенсирует затраты на серьезное искажение структуры лиганда.

С другой стороны, выбирая между моделями моноядерного криптата меди(II) (рис. 2г и 2е), следует учитывать также особенности геометрии координационной сферы иона Cu^{2+} . Основное электронное состояние октаэдрического комплекса меди(II) дважды вырождено (${}^2E_{g, \text{терм}}$) [23], и координационный октаэдр может как удлиняться, так и сжиматься [23]. При этом, например, для кристаллического соединения гексаамминмеди(II) в кристалле характерно удлинение [24], а для гексааквакомплекса – как удлинение, так и сжатие в зависимости от того, на которой из двух разрыхляющих орбиталей ($d_{x^2-y^2}$ или d_{z^2}) будет локализована электронная дырка [25]. Это, в свою очередь, определяется особенностями внутреннего электрического поля, порождаемого окружением комплексного иона [25]. Согласно модели (рис. 2г), ион меди(II) находится практически точно в центре равностороннего треугольника, образованного атомами $\text{O}_{4, 35, 38}$, несколько выходя из его плоскости, а атомы азота $\text{N}_{16, 24}$ образуют с катионом металла почти прямую линию (телесный угол 179.9°). Можно предположить, что для криптата меди(II) реализуется как раз сжатие координационного октаэдра, причем с учетом расстояний $\text{Cu}-\text{O}$, равных 2.87 Å, имеет место не координация атомами кислорода в экваториальной плоскости, а электростатическое притяжение между частично отрицательно заряженными атомами $\text{O}_{4, 35, 38}$ и катионом. В альтернативной модели (рис. 2е) атом меди расположен внутри равнобедренного треугольника $\text{O}_{35}-\text{O}_4-\text{O}_{38}$,

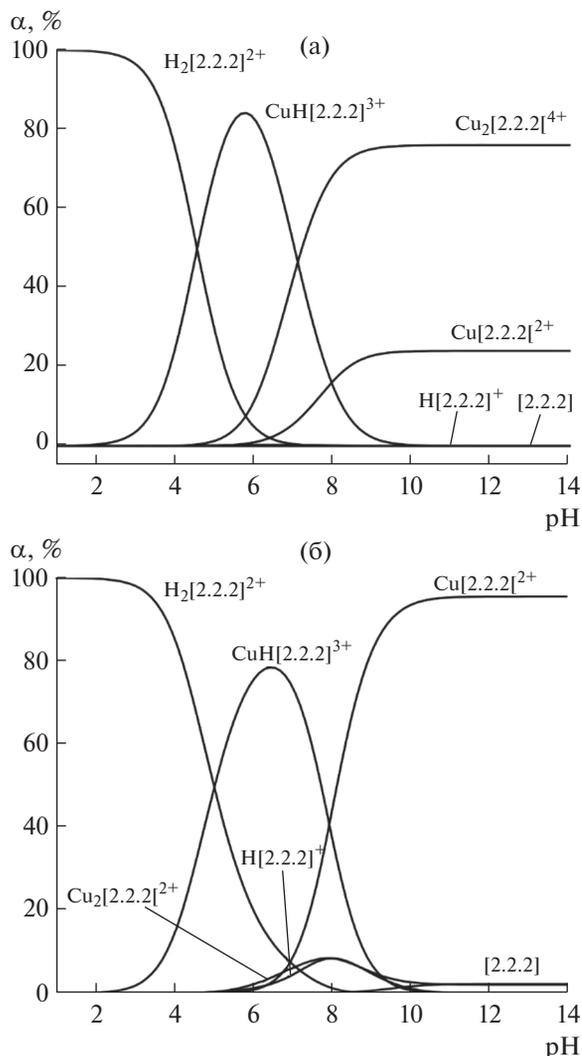


Рис. 1. Диаграмма долевого распределения частиц в зависимости от pH при мольном соотношении Cu^{2+} : криптант[2.2.2] = 2 : 1 (а), 1 : 1 (б).

причем расстояния $\text{Cu}-\text{O}$ (2.02–2.20 Å) существенно меньше, чем в модели (рис. 2г). В качестве второго аксиального лиганда вместо N_{24} выступает атом кислорода O_{49} , однако угол $\text{N}_{16}\text{CuO}_{49}$ составляет уже 158°. Таким образом, координационный полиэдр иона меди(II) в альтернативной структуре значительно отличается от октаэдра, вытянутого/сплюсненного из-за эффекта Яна–Теллера, характерного для комплексов меди с малыми молекулами [24, 25].

Следует отметить также, что дополнительную координацию иона меди(II) внутри криптанда молекулами растворителя мы считаем маловероятной, несмотря на то, что присоединение одной молекулы растворителя (тетрагидрофурана) было отмечено, например, для криптатов[2.2.2] лантанидов(II) [26]. Для ионов *f*-металлов характерно

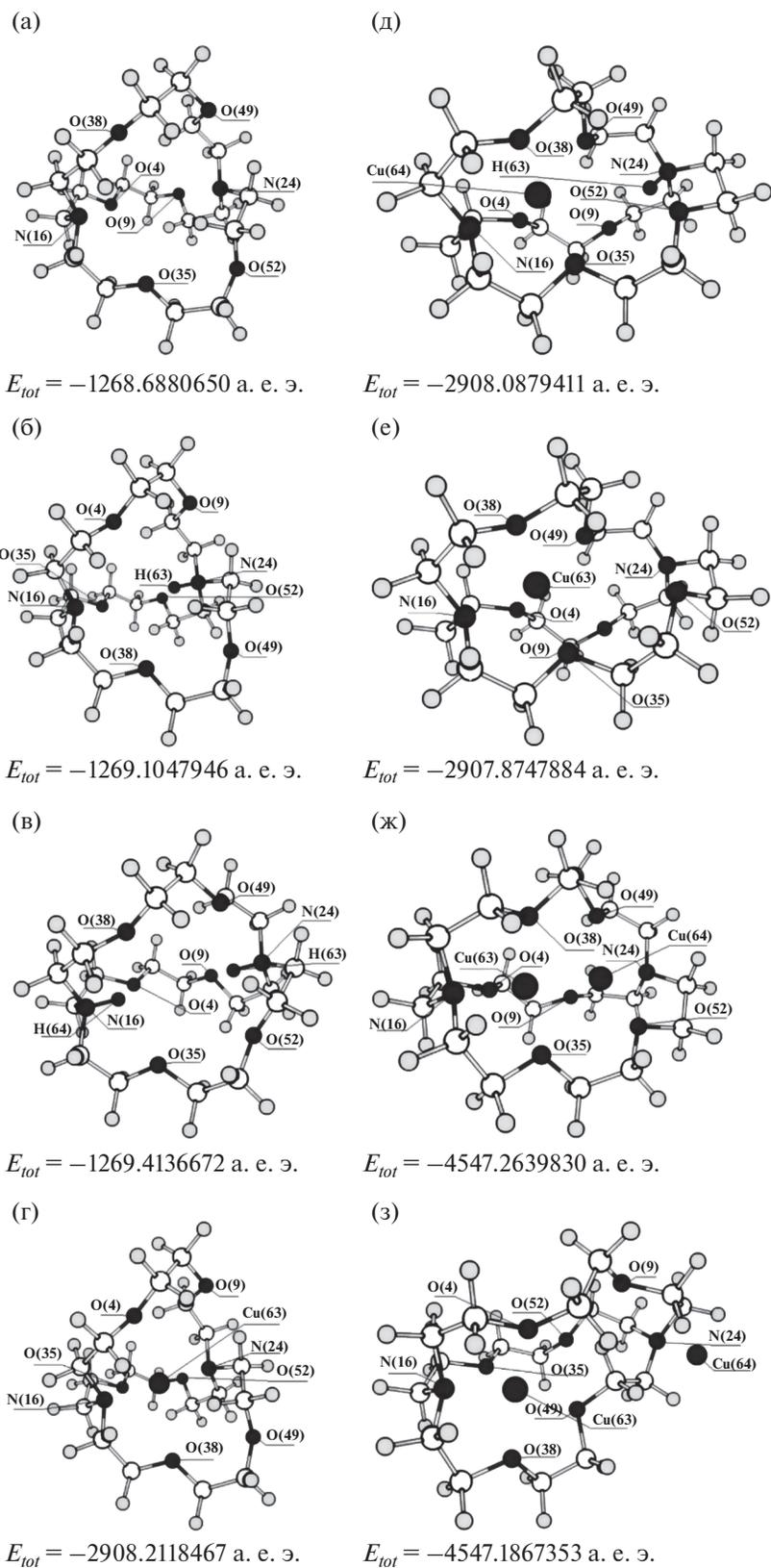


Рис. 2. Оптимизированные геометрические модели свободного криптанда[2.2.2] (а), $\text{H}[2.2.2]^+$ (б), $\text{H}_2[2.2.2]^{2+}$ (в), $[\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}$ (г), $[\text{CuH}[2.2.2]]^{3+}$ (д), $[\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}$ (альтернативная модель) (е), $[\text{Cu}_2[2.2.2]]^{4+}$ (ж), $[\text{Cu}_2[2.2.2]]^{4+}$ (альтернативная модель) (з).

Таблица 1. Основные расстояния (d , Å) для свободного криптанда[2.2.2], протонированного и его комплексов с ионом Cu(II)

d , Å	N ₁₆ –N ₂₄	O ₄ –O ₃₅ , O ₃₅ –O ₃₈ , O ₃₈ –O ₄	O ₉ –O ₄₉ , O ₄₉ –O ₅₂ , O ₅₂ –O ₉	N ₁₆ –H, N ₂₄ –H	N ₁₆ –Cu, N ₂₄ –Cu	O ₄ –Cu, O ₃₅ –Cu, O ₃₈ –Cu	O ₉ –Cu, O ₄₉ –Cu, O ₅₂ –Cu
[2.2.2]	5.17	4.75	5.23	–	–	–	–
H[2.2.2] ⁺	4.75	4.70	5.20	1.03	–	–	–
H ₂ [2.2.2] ²⁺	5.98	4.07	4.14	1.03	–	–	–
[Cu[2.2.2]] ²⁺	4.11	4.83	5.37	–	2.07, 2.05	2.87	3.75
[Cu[2.2.2]] ²⁺ (альтернативная)	6.46	3.41, 3.42, 3.88	3.49, 3.28, 4.11	–	2.12, 4.39	2.10, 2.20, 2.02	3.46, 2.03, 3.81
[CuH[2.2.2]] ³⁺	6.38	3.37, 3.45, 3.83	3.49, 3.28, 4.11	1.04	2.12	2.05, 2.27, 1.98	3.51, 2.15, 3.88
[Cu ₂ [2.2.2]] ⁴⁺	6.84	3.42, 3.64, 3.46	3.25, 3.72, 3.45	–	2.07, 2.08	2.10, 2.00, 2.00	2.15, 1.99, 1.97
[Cu ₂ [2.2.2]] ⁴⁺ (альтернативная)	7.27	3.64	3.98, 2.84, 3.34	–	2.04, 2.06	2.21, 2.17, 1.98	–

большее координационное число (9), у них больше ионный радиус (например, 1.31 Å у Eu²⁺ [27]), что допускает больше свободы в размещении лиганда, в том числе за пределами полости макроцикла.

Участие атомов кислорода криптанда[2.2.2] в координации иона Cu²⁺, исходя из квантово-химических расчетов, отмечено при образовании комплексных частиц с двумя катионами внутри полости, т.е. протонированного и биядерного криптатов меди(II) (рис. 2д, 2ж).

Для комплекса состава [Cu₂[2.2.2]]⁴⁺ была также рассмотрена альтернативная модель. Согласно этой модели, один катион размещается внутри полости криптанда[2.2.2], а второй располагается снаружи (рис. 2з). В этом случае альтернативная модель энергетически на 0.077 а. е. э. менее выгодна (–4547.187 по сравнению с –4547.264 а. е. э.). Однако малое расстояние (2.70 Å) между положительными двухзарядными ионами требует для их расположения в полости лиганда крайне эффективной делокализации избыточного заряда, что, по-видимому, труднодостижимо для комплекса [Cu₂[2.2.2]]⁴⁺. Таким образом, альтернативная модель, в которой один катион экранирован от другого, все же может быть более предпочтительной. В любом случае следует ожидать существенно более низкого значения константы присоединения второго иона металла по сравнению с lgK₁^o либо из-за сильного электростатического отталкивания катионов внутри полости, либо из-за наружной координации, в которой криптатный эффект будет отсутствовать. Экспериментально

определенные значения lgK₁^o и lgK₃^o [20] показывают, что образование биядерного криптата меди(II) характеризуется ступенчатой константой устойчивости, в два раза меньшей, чем константа устойчивости моноядерного комплекса.

При включении в полость криптанда[2.2.2] протонов не наблюдается столь сильного отличия в ступенчатых константах протонирования по первой и второй ступеням. Кроме того, протонирование криптанда[2.2.2] характеризуется константами, идентичными константам протонирования этилендиамина (lgK^o(HEn⁺) = 9.91, lgK^o(H₂En²⁺) = 7.05 [28]). Это может свидетельствовать об отсутствии взаимного влияния двух протонов, находящихся внутри полости макроцикла на расстоянии 3.92 Å друг от друга.

С учетом структурных характеристик криптатов меди(II) можно сравнить константы устойчивости комплексов Cu²⁺ с криптандом[2.2.2] и другими N-донорными лигандами с целью рассмотрения влияния различных факторов на устойчивость комплексов, а также оценить криптатный эффект либо отсутствие такового при координации иона металла макроциклом.

При образовании биядерного и протонированного криптата меди(II) координация катиона металла осуществляется посредством одного атома азота, поэтому значения ступенчатых констант образования [Cu₂[2.2.2]]⁴⁺ (lgK₃^o = 3.42) и [CuH[2.2.2]]³⁺ ((lgK₂^o = lgβ₂^o – lgK₄^o = 14.65 – 9.87 = 4.78) соизмеримы с константой устойчивости моноаммиаката меди(II) (lgK^o = 4.03 [29]). Коор-

Таблица 2. Константы устойчивости комплексов *d*-металлов с N-донорными лигандами, *T* = 298 К

M^{2+}	<i>r</i> , Å [19]	$\lg K (\mu)$				
		$[MeNH_3]^{2+}$	$[Me(NH_3)_2]^{2+}$	$[MeEn]^{2+}$	$[Me[2.2]]^{2+}$	$[Me[2.2.2]]^{2+}$
Co^{2+}	0.65	1.99(0.0) [31]	3.50 (0.0) [31]	5.89 (0.1) [36]	3.25 (0.1) [42]	2.8 (0.05) [8]
Ni^{2+}	0.69	2.70 (0.0) [32]	4.82 (0.0) [32]	7.36 (0.0) [37]	3.43 (0.1) [42]	4.4 (0.05) [8]
Cu^{2+}	0.73	4.03 (0.0) [29]	7.42 (0.0) [29]	10.42 (0.0) [38]	6.18 (0.1) [30]	6.68 (0.0)
Zn^{2+}	0.74	2.35 (0.1) [33]	4.80 (0.1) [33]	5.84 (0.3) [39]	3.0 (0.05) [8]	2.8 (0.05) [8]
Cd^{2+}	0.95	2.66 (0.1) [33]	4.75 (0.1) [33]	5.45 (0.2) [40]	5.31 (0.1) [30]	7.10 (0.1) [7]
Hg^{2+}	1.02	8.8 (2.0) [34]	17.5 (2.0) [34]	14.3 (0.1) [41]	–	18.2 (0.1) [30]
Pb^{2+}	1.19	1.55 (5.0) [35]	–	5.05 (0.1) [35]	6.90 (0.1) [30]	12.72 (0.1) [7]

динация меди(II) макроциклом через атом азота в обоих комплексах дополняется донорно-акцепторными связями с атомами кислорода, что способствует стабилизации комплексов. Однако наличие второго катиона в полости макроцикла при ступенчатом образовании $[Cu_2[2.2.2]]^{4+}$ и $[CuH[2.2.2]]^{3+}$ оказывает обратный эффект. Вероятно, меньшее отрицательное влияние на устойчивость комплекса наличия протона, чем двухзарядного катиона Cu^{2+} , определяет большее значение константы устойчивости протонированного криптата меди(II) по сравнению с биядерным комплексом.

Образование моноядерного криптатного комплекса связано с участием двух атомов азота лиганда и вхождением иона металла внутрь макроцикла (рис. 2г), что предполагает дополнительную стабилизацию комплексной частицы за счет пространственного удерживания иона металла стенками трехмерной полости. Действительно, константа устойчивости моноядерного комплекса меди(II) с криптаном[2.2.2] выше, чем с его моноциклическим аналогом диаза-краун-эфиром[2.2] [30]. Для прочих двухвалентных *d*-металлов в большинстве случаев их комплексы с диаза-краун-эфиром[2.2] также менее стабильны по сравнению с комплексами с криптаном[2.2.2] (табл. 2). Однако выигрыш в устойчивости комплекса от пространственного удерживания катиона во внутримолекулярной полости криптанда[2.2.2] для многих металлов незначителен. Известно, что криптатный эффект будет проявляться при топологическом соответствии размера катиона величине полости криптанда. Структура криптанда[2.2.2] не позволяет макроциклу оптимально подстроиться под размер катиона при координации иона металла с малым радиусом. При вхождении таких катионов внутрь полости она сжимается вдоль оси азот–азот и растягивается в поперечных плоскостях (рис. 2г), что требует дополнительных затрат энергии на организацию структуры, а это сказывается на устойчивости

комплекса. Катионы меди(II), никеля(II), кобальта(II), цинка(II) вследствие своего малого размера образуют с криптаном[2.2.2] комплексы, которые характеризуются меньшими константами устойчивости, чем у соответствующих биаммиачных комплексов (табл. 2), что демонстрирует не только отсутствие выигрыша в стабилизации указанных криптатных комплексов за счет удерживания стенками полости, но и отсутствие хелатного эффекта. Для криптатных комплексов меди(II), так же как и для комплексов кобальта(II), цинка(II), никеля(II) с криптаном[2.2.2], наблюдается более низкая устойчивость (на 3 и более лог. ед. (табл. 2)) по сравнению с комплексами этих металлов с этилендиамином (En), подвижная структура которого легко образует хелатный цикл.

Если рассмотреть устойчивость комплексов с ионами двухвалентных кадмия и свинца, то они, имея наименьшую стабильность комплексов с нециклическими аминами ($\lg K: [PbEn]^{2+} < [CdEn]^{2+} < [ZnEn]^{2+} \leq [CoEn]^{2+} < [NiEn]^{2+} < [CuEn]^{2+} < [HgEn]^{2+}$), демонстрируют высокую устойчивость криптатных комплексов ($\lg K: [Zn[2.2.2]]^{2+} = [Co[2.2.2]]^{2+} < [Ni[2.2.2]]^{2+} < [Cu[2.2.2]]^{2+} < [Cd[2.2.2]]^{2+} < [Pb[2.2.2]]^{2+} < [Hg[2.2.2]]^{2+}$) (табл. 2). Радиусы ионов Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} больше соответствуют размеру полости криптанда[2.2.2]. Следовательно, эти ионы получают значительный выигрыш в устойчивости при координировании макроциклом за счет криптатного эффекта по сравнению с ионами с малым радиусом. Криптатный эффект максимально проявляется при включении в полость криптанда[2.2.2] иона Pb^{2+} , для которого наблюдается наилучшее в рассматриваемом ряду металлов соответствие геометрических размеров катиона и макроцикла, о чем свидетельствует разница 7.6 лог. ед. в константах устойчивости криптатного и этилендиаминового комплексов свинца(II).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сопоставлении констант устойчивости комплексов *d*-металлов с различными N-донорными лигандами выявлено, что затраты энергии на искажение полости макроцикла с двумя донорными атомами азота при координировании ионов малого радиуса не позволяют проявиться хелатному эффекту и нивелируют криптантный эффект. При помощи квантово-химических расчетов продемонстрирована возможность вхождения в координационную полость макроцикла одновременно двух протонов или двух катионов меди(II). Установлено, что в зависимости от количества катионов, образующих комплекс, криптант[2.2.2] может как сжиматься (один ион Cu^{2+}), так и растягиваться (два иона Cu^{2+}) в направлении оси азот–азот.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование координации иона меди(II) криптантом[2.2.2] проведено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZZW-2020-0009). Квантово-химические расчеты выполнены при поддержке Совета по грантам при Президенте РФ (проект № 14.Z56.20.2026-МК).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Декартовы координаты оптимизированных структур (рис. 2а–2з). Для удобства различения координат, относящихся к разным моделям, приведены трехмерные структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хираока М. Краун-соединения. М.: Мир, 1986. 363 с.
2. Сафиуллина А.М., Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 430. [Safiullina A.M., Ivanets D.V., Kudryavtsev E.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 536. <https://doi.org/10.1134/S0036023619040181> <https://doi.org/10.1134/S0044457X19040184>
3. Цивадзе А.Ю., Чернядьев А.Ю. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1469. [Tsvadze A.Y., Chernyad'ev A.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1662. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110194> <https://doi.org/10.31857/S0044457X20110197>
4. Lehn J.M. // Struct. Bond. 1973. V. 16. P. 1. <https://doi.org/10.1007/BFb0004364>
5. Lehn J. M. // Pure Appl. Chem. 1980. V. 52. № 10. P. 2303. <https://doi.org/10.1351/pac198052102303>
6. Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A. et al. // Chem. Rev. 1985. V. 85. № 4. P. 271. <https://doi.org/10.1021/cr00068a003>
7. Amaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J. // Helv. Chim. Acta. 1977. V. 60. № 8. P. 2633. <https://doi.org/10.1002/hlca.19770600815>
8. Buschman H.J., Cleve E., Schollmeyer E. // J. Coord. Chem. 1997. V. 42. P. 127. <https://doi.org/10.1080/00958979708045285>
9. Lewandowski A., Malinska J. // New J. Chem. 1996. V. 20. № 6. P. 653.
10. Arnaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 21. P. 5641. <https://doi.org/10.1021/ja00385a014>
11. Spiess B., Arnaud-Neu F., Schwing-Weill M.J. // Helv. Chim. Acta. 1979. V. 62. № 5. P. 1531. <https://doi.org/10.1002/hlca.19790620518>
12. Bessiere J., Lejaille M. // Anal. Lett. 1979. V. 12. № 7. P. 753. <https://doi.org/10.1080/00032717908059756>
13. Granovsky A.A. Firefly version 8, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
14. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
15. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
16. Rassolov V.A., Ratner M.A., Pople J.A. et al. // J. Comp. Chem. 2001. V. 22. P. 976. <https://doi.org/10.1002/jcc.1058>
17. Zhurko G.A., Zhurko D.A. <http://www.chemcraft-prog.com/index.html>
18. <https://figshare.com/articles/dataset/Cryptand-222/6790061>
19. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Мн.: Современная школа, 2005. 608 с.
20. Исаева В.А., Кипятков К.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. С. 758. <https://doi.org/10.31857/S0044453721050162> [Isaeva V.A., Kipyatkov K.A., Gamov G.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 5. P. 968. <https://elib.belstu.by/handle/123456789/29978> <https://doi.org/10.31857/S0044453721050162>
21. Anderegg G. // Helv. Chim. Acta. 1981. V. 64. № 6. P. 1790. <https://doi.org/10.1002/hlca.19810640608>
22. Исаева В.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 4. С. 600. [Isaeva V.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 4. P. 710. <https://doi.org/10.1134/S0036024418040088> <https://doi.org/10.7868/S0044453718040131>
23. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. С. 453.
24. Woidy P., Meng W., Kraus F. // Z. Naturforsch. 2014. V. 69b. P. 1. <https://doi.org/10.5560/ZNB.2014-3291>
25. Aramburu J.A., Bhowmik A., Garcia-Lastra J.M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 3088. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10441>

26. *Huh D.N., Kotyk C.M., Gembicky M. et al.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 8664.
<https://doi.org/10.1039/c7cc04396a>
27. *Lin C., Yang S., Lin J., Yang C.* // Appl. Sci. 2017. V. 7. P. 30.
<https://doi.org/10.3390/app7010030>
28. *Пятачков А.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 11. С. 1329.
29. *Мухеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 8. С. 1330.
30. *Anderegg G.* // Helv. Chim. Acta. 1975. V. 58. № 4. P. 1218.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19750580427>
31. *Schwarzenbach G.* // Helv. Chim. Acta. 1952. V. 35. № 7. P. 2344.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19520350721>
32. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Ко-орд. химия. 1985. Т. 11. № 5. С. 666.
33. *Doi K., Tanaka M.* // Anal. Chim. Acta. 1974. V. 71. № 2. P. 464.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)85454-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)85454-4)
34. *Bjerrum J.* // Coord. Chem. Rev. 1989. V. 94. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0010-8545\(89\)80042-6](https://doi.org/10.1016/0010-8545(89)80042-6)
35. *Mulla F., Marsicano F., Nakani B., Hancock R.D.* // In-org. Chem. 1985. V. 24. P. 3076.
<https://doi.org/10.1021/ic00213a042>
36. *Nakon R., Martell A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. № 4. P. 1365.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80338-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80338-5)
37. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Ко-орд. химия. 1989. Т. 15. № 11. С. 1576.
38. *Мухеев С.В., Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорма-нов В.А.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 9. С. 1502.
39. *Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Исаева В.А., Шорма-нов В.А.* // Коорд. химия. 1993. Т. 19. № 9. С. 691.
40. *Vaidyan A.V., Bhattacharya P.K.* // Indian J. Chem. 1996. V. 35A. № 10. P. 839.
<http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/41475>
41. *Paoletti P.* // Pure Appl. Chem. 1984. V. 56. № 4. P. 491.
<https://doi.org/10.1351/pac198456040491>
42. *Luboch E., Cygan A., Biernat J.F.* // Inorg. Chim. Acta. 1983. V. 68. P. 201.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)88961-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)88961-6)