МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ $Me^+@C_{60}$ С ВОДНЫМ ОКРУЖЕНИЕМ

Т.Ю. Долинина, Н.С. Русова, В. Б. Лужков

Отдел кинетики химических и биологических процессов, Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка.

Методами теоретической химии рассчитаны электронное строение и свободные энергии гидратации (ΔG_s) фуллерена C_{60} и эндоэдральных металлофуллеренов $Me^+@C_{60}$ (Me^+= Li^+, K^+). Принципиальное существование эндометаллофуллеренов этого типа, а именно – $Li^+@C_{60}$, было экспериментально показано в 2010 г. Расчеты методом функционала плотности с использованием континуальной модели воды показали, что в водном окружении равновесное положение K^+ лежит в центре внутренней полости, для Li^+ – сдвинуто к оболочке фуллерена на 0.14 нм. Смещение Li^+ стабилизируется за счет взаимодействий как с фуллереном, так и с растворителем. ΔG_s равновесных структур обоих эндометаллофуллеренов имеют очень близкие значения. В частности, значения ΔG_s для $K^+@C_{60}$ лежат в диапазоне от –124 до –149 кДж·моль$^{-1}$ в зависимости от выбора базисных функций и функционала плотности. Расчет молекулярной динамики (TIP3P H_2O, потенциалы молекулярной механики OPLS, водная сфера радиусом 1.9 нм) показал, что радиальные функции распределения плотности воды вокруг C_{60} и $Me^+@C_{60}$ близки между собой, в то время как ориентация диполей воды вокруг эндометаллофуллеренов в большей степени соответствует картине гидратации изолированного иона металла.

В работе далее были установлены термодинамические характеристики взаимодействия фуллерена C_{60} и эндоэдрического металлофуллерена $K^+@C_{60}$ с водной средой. Для оценки свободной энергии гидратации $\Delta G_s(C_{60})$, которая экспериментально неизвестна, был рассмотрен замкнутый термодинамический цикл, включающий мутации $K^+@C_{60}$ в C_{60} и переходы фуллеренов между водной и в газовой фазами. Свободные энергии соответствующих процессов рассчитаны из траекторий молекулярной динамики фуллеренов методом Беннетта и по теории функционала плотности с учетом влияния растворителя.