

### 53. РОЛЬ АНИОНА В СИСТЕМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАТИОН-АНИОН-ЛИГАНД-РАСТВОРИТЕЛЬ ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ С КРАУН-ЭФИРАМИ

Е.А. Вчук, В.П. Соловьев, Л.В. Говоркова, О.А. Развский  
(Черноголовка)

Методом растворной калориметрии изучено взаимодействие и рассчитаны величины  $\Delta H$ ,  $\lg K$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  комплексообразования краун-эфиров 18-краун-6, 15-краун-5(1,4), 12-краун-4, их 2,3-бензо-аналогов и 2,3-(4'-ацетил)бензо- $L_4$  с  $CaX_2$  ( $X=Cl, I, NO_3, NCS, ClO_4$ ) при 298 К в EtOH при концентрациях 0,005 - 0,04 М.

Как правило, в системах катион-анион-лиганд-растворитель (M-X-L-S) акцент делается только на M-L - взаимодействие. На примере изученных реакций комплексообразования в системе взаимодействия (M-X-L-S) показана большая роль взаимодействия кальций-анион (влияние аниона) на теплоты и величины  $\Delta H$ ,  $\lg K$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  комплексообразования кальция с макроциклическими лигандами.

Возможны два механизма влияния противоиона на комплексообразование: непосредственное (образование  $CaX_nL_m$  - частиц наряду с  $CaL_m^{2+}$ , где  $n, m = 1, 2$ ) и косвенное (присутствие в растворе частиц  $CaX^+$  и  $CaX_2$  в сравнимых количествах с  $Ca^{2+}$ ). В связи с этим в растворителях, в которых соли диссоциируют неполностью и (или) образуют ионные пары, анализ селективности и поиск закономерностей в ряду катионов при комплексообразовании с данным лигандом в общем случае необходимо проводить при одинаковом противоионе. Для учета всех форм  $MX_n$  и  $MX_nL_m$ , где  $n, m = 0, 1, 2, \dots$ . Проведенная таким образом работа показала, что при уменьшении размера макроцикла в ряду незамещенных краун-эфиров, с одной стороны, и их

бензо-аналогов - с другой, происходит, как правило, уменьшение величин  $-\Delta H$  и  $\lg K$ . То же наблюдается при введении бензольных колец в макроциклический остов. Зафиксирована также корреляция между энтальпией и энтропией комплексообразования.