

XVI



**МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД
ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ**

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

**ХИМИЧЕСКАЯ НАУКА:
ВАЖНЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ
И ПЕРСПЕКТИВЫ**

ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ХИМИЯ И БИЗНЕС

**ИСТОРИЯ И ДОСТИЖЕНИЯ
ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ХИМИИ**

Стерические и стереоэлектронные эффекты в комплексах аза-краун-эфиров

В. П. Соловьев, Н. Н. Страхова, В. П. Казаченко,
А. Ф. Солотнов, В. Е. Баулин, О. А. Раевский^а,
В. Рюдигер, Ф. Эблингер, Г.-Й. Шнайдер^б

^аИнститут физиологически активных веществ РАН, Черноголовка
^бСаарлэнд Университет, Саарбрюкен, ФРГ

Для равновесий комплексообразования катионов калия и натрия с 18-тью разнообразными краун-эфирами, содержащими различное число атомов азота, их местоположение и заместители, определены константы стабильности и изменения энтальпии методом калориметрического титрования, подтвержденные избранными потенциометрическими и ЯМР титрованиями. Данные, главным образом, полученные в метаноле с солями калия, сравниваются с литературными данными. Сопоставление показывает разительное различие между краун-эфирами, в которых все координационные центры — атомы кислорода, и их аналогами — макроциклами с группами NH. Напротив, измеренные величины свободной энергии комплексообразования аза-краун-эфиров, содержащих алкильные группы при азоте, также как и криптанда [2.2.2], весьма близки к величинам свободной энергии, предсказываемой на основе числа и электроно-донорной способности координирующих атомов лиганда. Это объяснено на основе расчетов методом молекулярной механики, которые показывают, что NH-содержащие краун-эфиры преобладают в конформациях с аксиально расположенными свободными электронными парами при атомах азота, вследствие их электростатического отталкивающего взаимодействия с атомами кислорода макроциклического лиганда. Замена атомов водорода NH-групп алкильными группами вынуждает свободные электронные пары к повороту в экваториальное положение, таким образом, допуская лучшую предорганизацию для комплексообразования, что подтверждается экспериментом. В соответствии с этими аргументами величины констант устойчивости $\lg K$, за некоторыми исключениями, имеют наибольший вклад от ΔH , нежели от $T\Delta S$. Калориметрические данные показывают линейную изоравновесную корреляцию между $T\Delta S$ и ΔH , с угловым коэффициентом, характерным для комплексов других краун-эфиров и криптан-дов.