

Соловьев В. П., Внук Е. А., Раевский О. А.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ С НЕКОТОРЫМИ БЕНЗО-КРАУН-ЭФИРАМИ

Ранее приведены результаты калориметрического изучения комплексообразования CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с 18-краун-6, 15-краун-5(15К5) и 12-краун-4 (12К4), доказывающие влияние размера макроцикла и аниона соли Са на термодинамические величины комплексообразования [1, 2].

Изучению взаимодействия Са — макроцикл уделяется недостаточное внимание. В то время как термодинамические данные взаимодействия ка-

тион — макроцикл известны для ≥ 3000 систем [3], с Ca изучено взаимодействие ~ 40 макроциклических лигандов, а полные термодинамические данные ($\lg \beta$, ΔH и ΔS) известны лишь для ~ 20 систем. Практически отсутствуют данные для взаимодействия 12K4, 15K5 и их производных с солями Ca.

Настоящая работа посвящена изучению комплексообразования хлорида, нитрата и роданида кальция с бензо-12-краун-4 (B12K4), бензо-15-краун-5 (B15K5) и 2,3-(4'-ацетил)бензо-15-краун-5 (4AcB15K5) в EtOH при 298K методом растворной калориметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплоты реакций измеряли на калориметре LKB-2107/112 по методике смешения растворов реагентов (начальные концентрации солей — $0,008 \div 0,04$ M, лигандов — $0,002 \div 0,07$ M) и методом калориметрического титрования (концентрация титранта — $0,2 \div 0,4$ M, титруемого вещества — $0,01 \div 0,03$ M).

Расчет стехиометрии существующих в растворе химических компонентов, логарифмов констант равновесий и энтальпий комплексообразования проводили на ЭВМ Nord-10 по программе EQ на языке Фортран-77, алгоритм которой изложен в работе [4].

Квалификация и методики обезвоживания EtOH и осушки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ изложены ранее [2]. Качество безводных солей контролировали по теплотам растворения их в воде [1]. $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ получали из $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации ч. д. а. осушкой в аппарате Фишера под давлением ≈ 10 Па при трех температурах: 300 K в течение 3 ч, 350 K — 6 ч и при 380 K — 6 ч. Найдено: Cl 63,32%. CaCl_2 . Вычислено: Cl 63,89%. Найдено: C 15,51%. $\text{Ca}(\text{SCN})_2$. Вычислено: C 15,37%.

Промышленные образцы B12K4 и B15K5 использовали без дополнительной очистки. 4AcB15K5 синтезировали по методике [5]. Чистота B15K5 определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии и составила 99,66 мол.% основного вещества [6]. B12K4. Найдено: C 64,46; H 7,10%. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Вычислено: C 64,27; H 7,19%. B15K5. Найдено: C 62,24; H 7,41%. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Вычислено: C 62,67; H 7,51%. 4AcB15K5. Найдено: C 61,29; H 7,10%. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Вычислено: C 61,92; H 7,15%.]

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

По статистическим критериям (R -фактор [7] и анализ остатков [8]) наилучшее согласие с экспериментальными данными получено для следующих моделей равновесий: с CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ B12K4 образует комплекс с соотношением Ca : L, равным 1 : 1 и 1 : 2, B15K5 и 4AcB15K5 образует комплексы 1 : 1. Рассчитанные величины $\lg \beta$, ΔH и ΔS для реакций солей Ca с B12K4, B15K5 и 4AcB15K5 в EtOH при 298K представлены в таблице. В ней для сравнения приведены данные по комплексообразованию CaCl_2 с 12K4 и 15K5 в этаноле при 298K [2].

Из данных таблицы следует, что анион соли Ca в растворе оказывает влияние на термодинамические величины ее комплексообразования с макроциклическими лигандами. В случае $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ теплоты взаимодействия с L не удалось зафиксировать вследствие близких к нулю логарифмов констант равновесия или (и) энтальпий реакций. Это согласуется с тем, что для $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с B15K5 в метаноле комплексообразования не зафиксировано [9]. Влияние аниона соли на термодинамические величины комплексообразования Ca обусловлено тем, что анион X^- соли Ca косвенно (наличие в растворе частиц CaX^+ и CaX_2 наряду с CaL^{2+} или (и) непосредственно (образование частиц CaXL^+ и CaX_2L) влияет на комплексообразование [2]. Наши результаты по теплотам разбавления солей Ca в EtOH позволяют судить о том, что $\lg K$ образования частиц CaX^+ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$) в этаноле $\geq 2,5$. В работах по комплексообразованию макроциклических лигандов с солями щелочных и щелочноземельных металлов роль аниона, как правило, не учитывается [3]. Однако в [10—12] также отмечается влияние аниона соли на термодинамику комплексообразования.

Таким образом, полученные термодинамические характеристики, правильно отражая стехиометрию Ca : L, являются эффективными величинами: например, при образовании комплекса с соотношением Ca : L, равным 1 : 1, они соответствуют образованию в растворе форм CaL^{2+} , CaXL^+ , CaX_2L из Ca^{2+} , CaX^+ , CaX_2 .

**Термодинамические характеристики комплексообразования солей кальция
с бензо-12-краун-4, бензо-15-краун-5 и 4-ацетилбензо-15-краун-5
в этаноле при 298 К**

Соль	Лиганд	Состав комплекса Ca : L	lg β *	$-\Delta H$ *, кДж/моль	$-\Delta S$ *, Дж/(моль·К)
CaCl ₂	Б12К4	1 : 1	0,4±0,2	22±5	66±17
		1 : 2	2,0±0,5	2±2	-32±12
Ca(SCN) ₂	Б12К4	1 : 1	0,4±0,2	21±5	63±17
		1 : 2	1,8±0,5	3±2	-24±12
CaCl ₂	Б15К5	1 : 1	1,23±0,09	13,9±1,5	23±5
Ca(SCN) ₂	Б15К5	1 : 1	1,16±0,10	16,0±2,0	31±7
CaCl ₂	4АцБ15К5	1 : 1	0,5	7	14
CaCl ₂ **	12К4	1 : 1	1,85±0,08	28,1±1,7	59±6
CaCl ₂ **	15К5	1 : 1	2,46±0,07	26,8±0,7	43±3

* Указаны логарифмы констант, энтальпии и энтропии образования комплексов с соотношением Ca : L, равным 1 : 1 (β_1 , л/моль), 1 : 2 (β_2 , л²/моль²).

** Данные [2].

Из данных в таблице следует, что если введение заместителей в макроцикл 15К5 с образованием Б15К5 и 4АцБ15К5 не приводит к изменению стехиометрии комплекса, то при переходе от 12К4 к Б12К4 наряду с комплексом с соотношением Ca : L, равным 1 : 1, образуется и комплекс 1 : 2. В случае CaCl₂ при переходе от 12К4 и 15К5 соответственно к Б12К4 и Б15К5 lg β_1 уменьшается на $\approx 1,2$. Таким образом, введение в макроцикл бензольных колец снижает способность краун-эфира к комплексообразованию, что связано как с уменьшением электронодонорной способности атомов О кольца, так и с увеличением жесткости макроцикла.

Введение ацетильной группы в бензольное кольцо Б15К5 с образованием 4АцБ15К5 приводит к тому, что с CaCl₂ lg β_1 уменьшается с 1,23 до 0,5, а $-\Delta H$ уменьшается в 2 раза. Этот результат согласуется с данными по комплексообразованию K⁺ при 298К в MeOH: переход от Б18К6 к 4АцБ18К6 сопровождается уменьшением lg β_1 с 5,2 до 4,93 [13].

С уменьшением размера цикла при переходе от Б15К5 к Б12К4 уменьшается величина lg β_1 и образование комплексов становится менее выгодным. Эта закономерность для Ca наблюдается и в ряду 18К6, 15К5 и 12К4 [2].

; ВЫВОДЫ

1. Введение бензольных колец в макроциклический остов 12-краун-4 и 15-краун-5 эфиров приводит к существенному снижению комплексообразующей способности полученных бензолигандов с солями Ca, причем в случае первого эфира наряду с комплексом Ca соотношения Ca : L 1 : 1 образуется и комплекс состава 1 : 2.

2. Показано существенное влияние аниона соли Ca на комплексообразование ее с краун-эфирами. В отличие от солей CaCl₂ и Ca(SCN)₂ теплоты комплексообразования Ca(NO₃)₂ с изученными бензо-краун-эфирами не зафиксированы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев В. П., Раевский О. А., Зубарева В. Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1754.
2. Раевский О. А., Соловьев В. П., Говоркова Л. В., Внук Е. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 594; Соловьев В. П., Казаченко В. П., Завельский В. О. и др. // Координац. химия. 1987. Т. 13. С. 909; Внук Е. А., Соловьев В. П., Говоркова Л. В., Раевский О. А. В кн.: Тез. VI Всесоюз. совещ. по химии неводн. растворов неорган. и комплекс. соедин. Ростов-на-Дону: АН СССР, 1987. С. 41.
3. Izatt R. M., Bradshaw J. S., Nielson S. A. et al. // Chem. Rev. 1985. V. 85. № 4. P. 271.

4. *Новиков В. П., Игнатъева Т. И., Раевский О. А.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. С. 1474.
5. *Ташмухамедова А. К., Сайфуллина Н. Ж.* // Биоорган. химия. 1980. Т. 6. № 2. С. 281.
6. *Соловьев В. П., Говоркова Л. В., Раевский О. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 691.
7. *Хартли Ф., Бергес К., Олкок Р.* Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. С. 86.
8. *Себер Дж.* Линейный регрессионный анализ. М.: Мир, 1980. С. 160.
9. *Buschmann H.-J.* // Chem. Ber. 1985. V. 118. S. 2476.
10. *Синяевская Э. И.* // Координац. химия. 1986. Т. 12. С. 1155.
11. *Zavada J., Pechanec V., Zajiček J. et al.* // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1985. V. 50. P. 1184.
12. *Chantooni M. K., Kolthoff I. M., Roland G.* // Austral. J. Chem. 1983. V. 36. P. 1753.
13. *Georgion P., Richardson C. H., Simmons K. et al.* // Inorg. chim. acta. 1982. V. 66. P. 1.

Институт физиологически активных веществ
Академии наук СССР, Черноголовка

Поступило
25.III.1987