

УДК 541.11 : 547.898

СОЛОВЬЕВ В. П., ВНУК Е. А., РАЕВСКИЙ О. А.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА И НИТРАТА КАЛЬЦИЯ С 15-КРАУН-5 И 12-КРАУН-4

Изучение биологических процессов, протекающих с участием кальция, становится предметом все возрастающего внимания [1]. Ионы кальция в биосистемах связываются с различными лигандами. Весьма ограниченный характер исследования закономерностей взаимодействия кальция с различными электронодонорными центрами делает актуальным изучение строения комплексов и термодинамических характеристик реакций комплексообразования этого иона с полидентатными лигандами. Таковыми являются краун-эфиры, которые уже применяются в качестве модельных соединений биологических комплексообразователей благодаря сходству строения и способности селективно связывать различные катионы, в том числе и такие, которые химически сходны между собой, например Na^+ и K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} [2]. Кроме того, сами краун-эфиры проявляют физиологическое действие. Так, установлено, что 15-краун-5 является блокатром кальциевых каналов [3]. Термодинамические данные, полученные по системам соль биометалла — краун-эфир, возможно, помогут понять физиологическое действие краун-эфиров. В то же время в таких лигандах имеется несколько формально одинаковых электронодонорных центров, изучение характера кооперативного взаимодействия которых с кальцием должно способствовать лучшему пониманию процессов комплексообразования.

В предыдущей работе нами приведены результаты калориметрического изучения комплексообразования хлорида и нитрата кальция с 18-краун-6 в этаноле при 298 К, демонстрирующие влияние аниона на термодинамические характеристики комплексообразования [4]. В настоящей работе анализируются калориметрические данные по комплексообразованию этих же солей с 15-краун-5 и 12-краун-4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики обезвоживания этанола марки «ректификат» и кристаллогидратов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.» с содержанием основного вещества $\geq 98,5$ мас. % и $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ос.ч. 14-1» изложены ранее [4]. Качество безводных солей контролировали по теплотам растворения в воде, определяемым на калориметре ДАК-1-1А. Энтальпия растворения $\Delta H_{\text{раств}}^{298 \text{ К}}(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{тв}) + 1105\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{раствор})$ составила $-17,44 \pm 0,80$ кДж/моль, рассчитанная по справочным данным [5] $-18,2 \pm 1,2$ кДж/моль. Энтальпия растворения $\Delta H_{\text{раств}}^{298 \text{ К}}(\text{CaCl}_2(\text{тв}) + 1105\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{раствор})$ составила $-78,51 \pm 0,88$ кДж/моль, рассчитанная по данным [5] $-79,8 \pm 1,0$ кДж/моль. Лиганд 15-краун-5 с содержанием основного вещества ≥ 91 мас. % и воды $\sim 0,2$ мас. % выдерживали над молекулярными ситами 3 Å в течение 48 ч или над P_2O_5 в течение нескольких часов и дважды перегоняли в вакууме 10 Па. Проведен элементный анализ 15-краун-5 на С и Н. Найдено, %: С 54,4; Н 8,8. Вычислено, %: С 54,5; Н 9,2. Свежеперегнаный 12-краун-4 использовали без дальнейшей очистки.

Теплоты реакций измеряли на калориметре LKB-2107-112 по методике смешивания растворов реагентов. Калориметр состоит из двух сосудов

Для смешивания реагентов, каждый из которых имеет два отделения. Термостатированные при 293 К растворы соли объемом V_1 и лиганда объемом V_2 (2—4 мл) заливали соответственно в два отделения реакционного сосуда. Второй сосуд сравнения заполняли соответствующими объемами одного из реагентов (V_1 или V_2) и растворителя (V_2 или V_1). Таким способом теплота разбавления одного из реагентов учитывалась автоматически. Теплоту разбавления второго реагента определяли в отдельном опыте по разбавлению его раствора растворителем. После ~ 1 ч термостатирования при 298,15 К микрокалориметр приводился во вращение, вследствие чего жидкости в отделениях сосуда смешивались. Калориметрический сигнал, пропорциональный разности тепловыделений в сосудах, регистрировался самописцем ВД12-743Е, интегральный сигнал которого $\Sigma_{\text{экср}}$ пропорционален теплоте $Q_{\text{экср}}$. Коэффициент пропорциональности k определяли следующим образом. Через встроенный внутрь реакционного сосуда джоуль-калибратор с известным электросопротивлением R пропускали известный ток I в течение времени t и регистрировали интегральный сигнал калибровки Σ_k . Теплоты опыта рассчитывали по формуле $Q_{\text{экср}} = k \Sigma_{\text{экср}} = I^2 R t (\Sigma_{\text{экср}} / \Sigma_k)$. Погрешности в измерении теплоты составляли $\sim \pm 1\%$ при соблюдении условия $\Sigma_k \approx \Sigma_{\text{экср}}$. Калориметры были проверены по раствору КСl в воде (процесс $\text{КСl} + 500 \text{H}_2\text{O}$ при 298,15 К) [4]. Погрешность в приготовлении начальных концентраций реагентов не более $\pm 0,2\%$, в определении объемов реагентов менее $\pm 1,0\%$. Стандартные отклонения термодинамических характеристик рассчитывали по методу [6]. Помимо расчета стандартных отклонений σ_{y_i} искомых параметров $y_i = \Delta H_1, \lg K_1, \Delta H_2, \lg K_2$ анализировали влияние погрешностей δ_{x_k} при определении независимых параметров $x_k = c_{\text{сах}_k}^0, c_1^0, V$ и $Q_{\text{экср}}$ на оценки искомых величин y_i , т. е. проводился анализ устойчивости решения и влияния систематических погрешностей. Метод основан на законе сложения ошибок:

$$\delta_{y_i} = [(\partial y_i / \partial x_1)^2 \cdot \delta x_1^2 + (\partial y_i / \partial x_2)^2 \cdot \delta x_2^2 + \dots]^{1/2}.$$

Вычисление необходимых производных $\partial y_i / \partial x_k$ проводили по методу дифференцирования переопределенной системы неявных функций:

$$Q_{\text{экср}j} - Q_j(x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, N,$$

где N — число экспериментальных точек. Рассчитанные таким методом погрешности искомых параметров δ_{y_i} , обусловленные погрешностями δ_{x_k} , для логарифмов констант равновесий составили ± 13 , для энтальпий $\pm 5\%$.

Расчет стехиометрии присутствующих в равновесной системе химических компонентов, констант равновесия K_i и энтальпий комплексообразования ΔH_i проводили с использованием ЭВМ «Nord-10» и программы на языке ФОРТРАН-77 EQ [7]. Расчеты проведены с использованием трех типов уравнений, основанных, во-первых, на связи аналога измеряемой теплоты Q с искомыми величинами ΔH_i и K_i через концентрации c_i существующих в растворе химических компонентов:

$$Q = Q_0 + V \sum_{i=1}^s \Delta H_i c_i (K_1, K_2, \dots, K_s), \quad (4)$$

где Q_0 — постоянный вклад в Q , независимый от изучаемых равновесий (например, теплота разбавления); во-вторых, на законе сохранения массы вещества в форме уравнений материального баланса и, в-третьих, на законе действующих масс, выраженном в форме Бринкли [8]. С использованием упомянутых трех соотношений искомые энтальпии ΔH_i и константы K_i рассчитывали по методу наименьших квадратов путем минимизации функционала

$$\Phi = \sum_{j=1}^N (Q_{\text{экср}j} - Q)^2, \quad (2)$$

где N — число экспериментальных точек, Q_j — теплота, рассчитанная по уравнению (1) для заданной модели равновесий в растворе. Минимум функционала (2) определяли для разных моделей комплексообразования с образованием в растворе одного комплекса с соотношением металл : лиганд 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1, а также двух комплексов — 1 : 1 и 1 : 2 или 1 : 1 и 2 : 1. Среди этих пяти моделей равновесий наилучшее согласие с экспериментом определяли по величине фактора Гамильтона [6] (R -фактор) и графику зависимости остатков ($Q_{\text{эксп } j} - Q_j$) от расчетных значений Q_j [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные результаты по изучению взаимодействия нитрата и хлорида кальция с 15-краун-5 и 12-краун-4 представлены в табл. 1, в которой $Q_{\text{эксп}}$ — тепловой эффект взаимодействия соли кальция с лигандом в растворе объемом V , $c_{\text{CaX}_2}^0$ ($X = \text{NO}_3, \text{Cl}$), $c_{15\text{К}5}^0$ и $c_{12\text{К}4}^0$ — начальные аналитические концентрации реагентов в растворе.

По статистическим критериям (R -фактор и анализ остатков; см. Экспериментальную часть) для четырех изученных систем наилучшее согласие с экспериментальными данными, приведенными в табл. 1, получено для модели взаимодействия с образованием в растворе комплексов с соотношением кальций : лиганд, равным 1 : 1.

Таблица 1

Теплоты реакций комплексообразования солей кальция с 15-краун-5 и 12-краун-4 в этаноле при 298 К (объем реакционной смеси 6,0 мл)

CaCl ₂ +15-краун-5			Ca(NO ₃) ₂ +15-краун-5		
$c_{\text{CaCl}_2}^0 \cdot 10^2$, моль/л	$c_{15\text{К}5}^0 \cdot 10^2$, моль/л	$-Q_{\text{эксп}}$, Дж	$c_{\text{Ca(NO}_3)_2}^0 \cdot 10^2$, моль/л	$c_{15\text{К}5}^0 \cdot 10^2$, моль/л	$-Q_{\text{эксп}}$, Дж
2,010	2,152	2,241	2,988	3,039	1,544
1,001	1,591	1,230	1,992	4,052	1,343
3,437	1,318	1,767	2,334	3,039	1,317
2,680	1,435	1,835	2,988	2,152	1,187
1,334	1,061	1,115	2,988	1,591	0,941
2,750	1,061	1,401	1,707	2,273	0,889
2,010	1,591	1,811	2,106	1,319	0,641
1,149	2,273	1,436	1,264	1,591	0,577
1,149	5,651	1,743	0,842	2,121	0,505
0,667	5,274	1,067	0,858	5,651	0,632
1,001	3,956	1,541	1,149	1,448	0,530
2,904	2,260	2,808	1,981	1,448	0,753
0,678	6,592	0,966			
1,429	0,377	0,434			
0,772	1,931	1,004			
1,544	0,966	1,130			

CaCl ₂ +12-краун-4			Ca(NO ₃) ₂ +12-краун-4		
$c_{\text{CaCl}_2}^0 \cdot 10^2$, моль/л	$c_{12\text{К}4}^0 \cdot 10^2$, моль/л	$-Q_{\text{эксп}}$, Дж	$c_{\text{Ca(NO}_3)_2}^0 \cdot 10^2$, моль/л	$c_{12\text{К}4}^0 \cdot 10^2$, моль/л	$-Q_{\text{эксп}}$, Дж
2,942	1,253	1,234	1,981	3,328	0,726
2,168	1,670	1,350	1,433	2,633	0,461
3,922	1,410	1,578	1,149	2,114	0,337
1,961	2,819	1,858	2,002	0,835	0,208
2,168	2,819	1,990	1,532	2,219	0,448
2,033	3,328	2,090	2,002	1,410	0,327
4,335	2,219	2,486	1,981	1,253	0,302
1,158	1,253	0,698	2,641	2,219	0,636
			2,264	2,853	0,700
			1,136	1,670	0,208
			1,704	1,253	0,316

Термодинамические характеристики равновесий для реакций CaX_2 ($\text{X}=\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$) с макроциклическими полиэфирами при 298 К

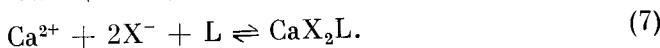
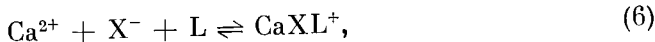
Реагенты		Растворитель	$-\Delta H$, кДж/моль	$\lg K$, л/моль	ΔS , Дж/моль·К	$-\Delta G$, кДж/моль	R-фактор, %	Литература
18K6	CaCl_2	EtOH	$35,48 \pm 0,52$	$4,13 \pm 0,20$	$-39,9 \pm 4,0$	$23,6 \pm 1,2$	1,5	[4]
18K6	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	EtOH	$21,44 \pm 0,23$	$5,09 \pm 0,87$	$+25,6 \pm 16,7$	$29,1 \pm 5,0$	1,4	[4]
18K6	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	MeOH	$11,51 \pm 0,30$	$3,86 \pm 0,02$	$+35,4 \pm 1,4$	$22,03 \pm 0,12$	3,1	[10]
15K5	CaCl_2	EtOH	$26,75 \pm 0,74$	$2,46 \pm 0,07$	$-42,6 \pm 2,8$	$14,04 \pm 0,40$	2,7	наст. работа
15K5	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	EtOH	$14,67 \pm 0,81$	$2,06 \pm 0,09$	$-9,8 \pm 3,5$	$11,76 \pm 0,52$	2,7	»
15K5	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	MeOH	$6,07 \pm 0,59$	$2,18 \pm 0,05$	$+21,3 \pm 3,0$	$12,44 \pm 0,29$	1,8	[10]
12K4	CaCl_2	EtOH	$28,1 \pm 1,7$	$1,85 \pm 0,08$	$-58,8 \pm 5,9$	$10,56 \pm 0,46$	5,5	наст. работа
12K4	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	EtOH	$21,1 \pm 6,8$	$1,16 \pm 0,21$	-48 ± 26	$6,6 \pm 1,2$	5,5	»

Рассчитанные термодинамические величины ΔH , ΔS , ΔG , $\lg K$ для реакций комплексообразования (модель $\text{Ca}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons \text{CaL}^{2+}$) нитрата и хлорида кальция с 15-краун-5 и 12-краун-4 приведены в табл. 2. В ней для сравнения указаны данные по комплексообразованию солей кальция с 18-краун-6 в метаноле [10] и этаноле [4] и с 15-краун-5 в метаноле [10].

Экспериментальные теплоты и все термодинамические величины, приведенные в табл. 1 и 2, зависят от типа аниона используемого для реакции соли кальция. Для одних и тех же концентраций солей в этаноле экспериментальные теплоты взаимодействия 18-краун-6, 15-краун-5 и 12-краун-4 с хлоридом кальция в 1,5—3 раза больше, чем соответствующие величины в случае нитрата кальция, и с уменьшением размера макроцикла это различие резко возрастает. Энтальпии комплексообразования — ΔH хлорида кальция с указанными макроциклами в 1,5—2 раза больше, чем в случае нитрата кальция. За исключением 18-краун-6 эта закономерность наблюдается и для энергии Гиббса, а потому и для логарифмов констант равновесия. Столь существенное влияние аниона соли на термодинамические величины комплексообразования доказывает то, что анион косвенно (наличие в растворе частиц CaX^+ и CaX_2 наряду с CaL^{2+}) или непосредственно (образование частиц CaXL^+ и CaX_2L , $\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}$) влияет на комплексообразование. В этаноле (по крайней мере для CaCl_2) в сравнимых количествах должны присутствовать частицы CaX^+ и Ca^{2+} , поскольку при 298 К в метаноле, характеризующемся большей, чем у этанола, диэлектрической константой, концентрации CaCl^+ и Ca^{2+} приблизительно равны между собой при $c_{\text{CaCl}_2}^0 \approx 0,01$ моль/л, так как константа реакции $\text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CaCl}^+$ равна 299 ± 8 [11]. Ионы щелочноземельных металлов ведут себя весьма анионофильно по отношению к противоиону X^- даже в присутствии хелатирующего лиганда [12], поэтому в этаноле кроме CaL^{2+} могут образовываться частицы CaXL^+ и CaX_2L . Таким образом, в этаноле наряду с реакциями ассоциации соли



при добавлении лиганда могут возникать дополнительно три равновесия:



Для анализа равновесной системы в этом случае алгоритм EQ, в котором измеряемое свойство рассматривается только как функция состояния, был расширен на ряд случаев калориметрии, когда измеряемое свойст-

во — теплота Q — является не функцией состояния системы, а фиксирует изменение состояния равновесия, например, при добавлении лиганда в раствор диссоциирующей соли, как в случае протекания конкурентных реакций (3)—(7), или при разбавлении раствора соли. Для подобных случаев аналог измеряемого свойства можно выразить в форме уравнения

$$Q = Q_0 + V_k \sum_{i=1}^{s_k} \Delta H_i c_{i_k} (K_1, \dots, K_{s_k}) - V_n \sum_{i=1}^{s_n} \Delta H_i c_{i_n} (K_1, \dots, K_{s_n}), \quad (8)$$

в котором индексы «н» и «к» относятся соответственно к начальному и конечному состояниям системы.

Этот подход позволил произвести примерную оценку констант реакции (3), исходя из данных по теплотам разбавления солей: $\lg K \sim 3$ для $X = \text{NO}_3$, $\lg K \sim 2,5$ для $X = \text{Cl}$, т. е. в этаноле равновесие (3) смещено вправо в интервале используемых концентраций солей. Различные комбинации реакций (3)—(7), которые учитывались в расчетах, не дали лучшего согласования с экспериментом, нежели простая исходная модель равновесия (5), но расчеты свидетельствуют в пользу существования в растворе также равновесия (6). Таким образом, влияние аниона соли на термодинамические характеристики комплексообразования кальция с макроциклами обусловлено высокой концентрацией частиц CaX^+ в растворе и образованием комплексов CaXL^+ наряду с CaL^{2+} .

Сопоставление термодинамических величин ΔH , ΔS и $\lg K$ (табл. 2), характеризующих комплексообразование CaX_2 ($X = \text{NO}_3, \text{Cl}$) с краун-эфирами в этаноле, позволяет проследить следующие закономерности. С уменьшением размера полости макроцикла снижается комплексообразующая способность лиганда, характеризуемая величинами $\lg K$. При этом уменьшение величин $\lg K$ значительно существеннее при переходе от 18-краун-6 к 15-краун-5, чем при переходе от 15-краун-5 к 12-краун-4. Уменьшение значений $\lg K$ в этом ряду лигандов обусловлено в большей степени увеличением отрицательного вклада энтропии комплексообразования в изотерму реакции $\lg K = (-\Delta H + T\Delta S)/RT \ln 10$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Calcium in Biology/Ed. Spiro T. G. N. Y.—Toronto—Singapore: John Wiley & Sons. 1983. 300 P.
2. Poonia N. S. // J. Sci. and Ind. Res. 1978. V. 37. No. 4. P. 202.
3. Богатский А. В. // Биоорганическая химия. 1983. Т. 9. № 11. С. 1445.
4. Раевский О. А., Соловьев В. П., Говоркова Л. В., Внук Е. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 3. С. 594; Соловьев В. П., Раевский О. А., Зубарева В. Е. Там же. 1986. № 8. С. 1754.
5. Термические константы веществ. Справочник/ Под ред. Глушко В. П. М.: ВИНТИ. 1979. Вып. 9. С. 92.
6. Хартали Ф., Бергес К., Олкок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир. 1983. С. 79.
7. Новиков В. П., Раевский О. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 6. С. 1336.
8. Brinkley S. R. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. No. 2. P. 107.
9. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ. М.: Мир. 1980. С. 160.
10. Lamb J. D., Izatt R. M., Swain C. S., Christensen J. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. No. 2. P. 475.
11. Hidekazu D., Matsuda A., Kitagawa T. // Bunseki Kagaku. 1984. V. 33. No. 12. P. 511E.
12. Poonia N. S. // Current Science. 1981. V. 50. No. 20. P. 881.

Институт физиологически
активных веществ АН СССР

Поступила в редакцию
16.VII.1986