

УДК (541.49 + 541.11):547.898

СТРАХОВА Н. Н., СОЛОВЬЕВ В. П., РАЕВСКИЙ О. А.

## СРАВНЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ БЕНЗО-15-КРАУН-5 И БЕНЗО-12-КРАУН-4 С РОДАНИДАМИ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Наиболее интересные свойства макроциклических полиэфиров в основном связаны со способностью этих соединений к образованию комплексов с катионами [1]. Изучается их физиологическая активность [2—4], при этом установлено, что для бензо-15-краун-5 (Б15К5) и бензо-12-краун-4 (Б12К4) она имеет противоположное действие: Б15К5 вызывает тонические судороги, а Б12К4 может их предупреждать [5]. Логично предполагать, что характер комплексобразования этих лигандов с катионами может существенно различаться. В связи с этим в настоящей работе проведено термодинамическое исследование комплексобразования указанных лигандов с ионами  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  в условиях одинакового аниона (роданида) и одной и той же среды (ацетонитрил) при 298 К.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения теплот реакций проводили на калориметрах ЛКВ-2107/112 и ДАК1-1А при 298,15 К. Для определения теплот реакций использовали метод растворной калориметрии (смешение растворов и калориметрическое титрование). Общие концентрации реагентов в методе смешения растворов составляли 0,002—0,03 для солей и 0,001—0,05 моль/л для лигандов. Концентрации титруемого раствора составляли 0,01—0,04, титранта 0,2—0,5 моль/л. Титрование продолжалось до достижения не менее чем двукратного избытка концентрации титранта над концентрацией титруемого вещества.

Расчеты стехиометрии комплексов, находящихся в равновесии с исходными реагентами, логарифмов констант равновесий и энтальпий комплексобразования проводили на ЭВМ «Nord-10». Эти расчеты и статистические критерии выбора модели равновесий в растворе, которая наилучшим образом согласуется с экспериментальными данными (теплоты реакций, начальные концентрации реагентов и объемы растворов), изложены ранее [6, 7].

Для приготовления растворов реагентов ацетонитрил и используемые роданиды металлов и аммония предварительно обезвоживали. Ацетонитрил очищали над  $\text{P}_2\text{O}_5$  по методике [8]. Содержание воды в ацетонитриле контролировали по ИК спектрам в области  $\nu(\text{OH})$  3450—3600  $\text{cm}^{-1}$ . Роданиды кальция, лития, натрия, калия квалификации «ч.д.а.» обезвоживали в вакууме 5 Па в течение 60 ч, постепенно повышая температуру от 293 до 363 К. Роданид аммония сушили в вакууме 5 Па в течение 48 ч при 298 К. Степень обезвоживания контролировали по данным элементного анализа на углерод, водород и азот.

Промышленные образцы Б15К5 и Б12К4 использовали без дополнительной очистки. Чистота Б15К5 была определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии и составила 99,66 мол.% основного вещества [9]. Дополнительно лиганды были проанализированы на содержание углерода и водорода.

Найдено, %: С 64,27; Н 7,19. Для  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (Б12К4) вычислено, %: С 64,46; Н 7,10.

Найдено, %: С 62,67; Н 7,15. Для  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$  (Б15К5) вычислено, %: С 62,24; Н 7,41.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены константы равновесий, энтальпии и энтропии комплексообразования роданидов лития, натрия, калия, кальция и аммония с B15K5 и B12K4 в ацетонитриле при температуре 298,15 К. Данных по комплексообразованию с B12K4 в литературе не обнаружено, для B15K5 имеются разрозненные сведения по комплексообразованию с Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, а с Li<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup> они практически отсутствуют. Наши результаты хорошо согласуются с опубликованными данными по изучению равновесий в ацетонитриле: методом ЯМР оценены lg K<sub>1</sub> и lg K<sub>2</sub> взаимодействия NH<sub>4</sub>X с B15K5, равные 2,30 для комплекса состава 1 : 1 (катион : лиганд) и 2,00 — для комплекса состава 1 : 2 [10]; определенные методом полярографии для комплексов NaClO<sub>4</sub> и KNCS с B15K5 (1 : 1) lg K составили 4,55 и 3,40 соответственно [11].

**Константы равновесия, энтальпии и энтропии комплексообразования роданидов металлов и аммония с бензо-12-краун-4 и бензо-15-краун-5 в ацетонитриле при 298 К \***

Катион	Со- став комп- лекса M : L	Бензо-12-краун-4			Бензо-15-краун-5		
		lg K **	—ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/ /(моль· ·К)	lg K **	—ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/ /(моль· ·К)
Li <sup>+</sup>	1 : 1	1,05±0,09	18,6±3,0	—42±6	3,20±0,15	17,5±0,7	3±4
	1 : 2	1,75±0,11	—16,4±3,0	88±10			
Na <sup>+</sup>	1 : 1	1,88±0,18	17,8±1,8	—24±7	4,02±0,12	23,5±1,2	—2±5
	1 : 2	2,62±0,19	19,8±2,0	—16±8			
K <sup>+</sup>	1 : 1	1,76±0,02	18,1±0,3	—27±4	3,58±0,14	25,5±0,5	—17±3
	1 : 2	1,08±0,06	11,7±2,1	—19±7			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1 : 1	1,60±0,19	10,4±2,3	—4±8	2,16±0,15	19,2±1,5	—23±6
	1 : 2	1,55±0,25	2,0±3,2	23±12			
Ca <sup>2+</sup>	1 : 1	3,23±0,15	22,6±0,5	—14±3	4,20±0,28	26,5±2,5	—8±9
	1 : 2	1,55±0,51	3,0±2,0	20±12			

\* Термодинамические величины относятся к процессам: M+L<sub>2</sub>⇌ML, lg K<sub>1</sub>, ΔH<sub>1</sub>, ΔS<sub>1</sub>; ML+L⇌ML<sub>2</sub>, lg K<sub>2</sub>, ΔH<sub>2</sub>, ΔS<sub>2</sub>.

\*\* Размерность K — л/моль.

Для B12K4 со всеми катионами обнаружены комплексы составов 1 : 1 и 1 : 2, причем комплексы Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> состава 1 : 2 имеют величины lg K<sub>2</sub> выше, чем lg K<sub>1</sub>. В случае же B15K5 lg K<sub>1</sub> существенно выше lg K<sub>2</sub>, а комплексы Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> состава 1 : 2 не зафиксированы. Добавление одного электронодонорного центра в составе группы —CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>— при переходе от B12K4 к B15K5 приводит к увеличению констант комплексообразования K<sub>1</sub> со щелочными металлами на два порядка, а с Ca<sup>2+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> — на порядок.

Энтальпии комплексообразования —ΔH<sub>1</sub> B15K5 с рассматриваемыми солями по сравнению с B12K4 увеличились на 4—9 кДж/моль, за исключением Li<sup>+</sup>, энтальпия комплексообразования которого в пределах погрешности не изменилась.

Из уравнения изотермы химической реакции

$$\lg K = - \frac{\Delta H}{RT \ln 10} + \frac{\Delta S}{R \ln 10}$$

и данных таблицы следует, что возрастание lg K<sub>1</sub> при переходе от B12K4 к B15K5 обусловлено в равной степени изменением энтальпии (прочности) и энтропии (структурных изменений) комплексообразования. Указанное возрастание энтальпии комплексообразования с B15K5 можно объяснить вкладом во взаимодействие дополнительного относительно B12K4 электронодонорного центра и незначительным вкладом процессов сольватации. Это может быть связано с тем, что разность в энтальпиях реакций с одним

и тем же катионом в ацетонитриле приблизительно равна разности в энтальпиях реакций этих лигандов в газовой фазе, что может быть выражено разностью уравнений (1) и (2):

$$\Delta H_{\text{Sol}}^{L_1} = \Delta H_g^{L_1} + \Delta H_{\text{solv}}^M + \Delta H_{\text{solv}}^{L_1} - \Delta H_{\text{solv}}^{ML_1}, \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{Sol}}^{L_2} = \Delta H_g^{L_2} + \Delta H_{\text{solv}}^M + \Delta H_{\text{solv}}^{L_2} - \Delta H_{\text{solv}}^{ML_2}, \quad (2)$$

где  $\Delta H_{\text{Sol}}^{L_1}$ ,  $\Delta H_{\text{Sol}}^{L_2}$ ,  $\Delta H_g^{L_1}$ ,  $\Delta H_g^{L_2}$  — энтальпии реакций лигандов  $L_1$  и  $L_2$  в растворе и газовой фазе;  $\Delta H_{\text{solv}}^{L_1}$ ,  $\Delta H_{\text{solv}}^{L_2}$ ,  $\Delta H_{\text{solv}}^M$ ,  $\Delta H_{\text{solv}}^{ML_1}$ ,  $\Delta H_{\text{solv}}^{ML_2}$  — энтальпии сольватации лигандов, металла и комплексов. Это заключение достаточно обосновано, так как ацетонитрил является слабо сольватирующим растворителем по сравнению с диметилсульфоксидом, диметилформамидом, ацетоном, пропиленкарбонатом, широко используемыми в изучении комплексообразования [12]. Участие в комплексообразовании дополнительного электронодонорного центра подтверждается тем, что в отличие от B12K4 B15K5 преимущественно образует комплексы состава 1 : 1 со всеми рассматриваемыми катионами, за исключением  $\text{NH}_4^+$ , т. е. для заполнения координационной сферы катионов достаточно одной молекулы лиганда. Учитывая сказанное и соотношения (1) и (2), можно предположить, что в ацетонитриле каждый участвующий во взаимодействии со сферическим катионом электронодонорный центр бензо-краун-эфира вносит вклад в энтальпию взаимодействия с указанными ионами металлов примерно 5 кДж/моль.

В соответствии с концепцией, взаимосвязывающей устойчивость комплекса со степенью соответствия диаметра катиона диаметру полости краун-эфира [10], максимум  $\lg K$  должен наблюдаться для  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ , имеющих близкие диаметры, приблизительно равные диаметру полости B15K5. Аналогично для B12K4 максимальная величина  $\lg K$  должна наблюдаться для  $\text{Li}^+$ . Однако из полученных данных следует, что для  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  наблюдаются высокие значения  $\lg K_1$  для обоих бензо-краун-эфиров, а катионы с меньшим ( $\text{Li}^+$ ) и с большими радиусами ( $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ ) [13] имеют меньшие значения  $\lg K$ . Очевидно, эта простая концепция является весьма приближенной даже в ряду родственных катионов (в данном случае  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ).

Таким образом, сравнивая комплексообразующую способность B12K4 и B15K5, можно сделать вывод, что B12K4 в большей степени, чем B15K5, склонен образовывать комплексы состава 1 : 2 и является значительно более слабым комплексообразователем, чем B15K5, и оба лиганда с рассматриваемыми катионами в присутствии роданид-иона в ацетонитриле образуют существенно более устойчивые комплексы с  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ , чем с  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. Н. Мембраноактивные комплексоны. М.: Наука. 1974.
2. Кобрин В. Н., Лапик А. С., Долгих М. П. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1985. № 2. С. 117.
3. Brown G. R., Foubister A. J. // J. Med. Chem. 1983. V. 26. No. 4. P. 590.
4. Yagi K., Garcia V., Rivas M. E. et al. // J. Inclusion Phenom. 1984. V. 2. No. 1—2. P. 179.
5. Lukojanov N. V., Vankin G. I., Panarin V. A., Raevsky O. A. // Proc. XI Internat. Symp. Macrocyclic Chemistry. Florence. 1—4 Sept. 1986. P. 163.
6. Новиков В. П., Игнатьева Т. И., Раевский О. А. // Ж. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 6. С. 1474.
7. Раевский О. А., Соловьев В. П., Говоркова Л. В., Внук В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 3. С. 594.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 439.
9. Соловьев В. Н., Говоркова Л. В., Раевский О. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 3. С. 691.
10. Izatt R. M., Bradshaw J. S., Nielsen S. A. et al. // Chem. Rev. 1985. V. 85. No. 4. P. 271.
11. Hofmanova A., Koryta J., Brezina M., Mittal M. L. // Inorg. chim. Acta. 1978. V. 28. No. 2. P. 73.
12. Rounaghi G., Popov A. I. // Polyhedron. 1986. V. 5. No. 12. P. 1935.
13. Marcus Y. // J. Sol. Chem. 1983. V. 12. No. 4. P. 271.

Институт физиологически активных веществ АН СССР

Поступила в редакцию  
19.VIII.1987