

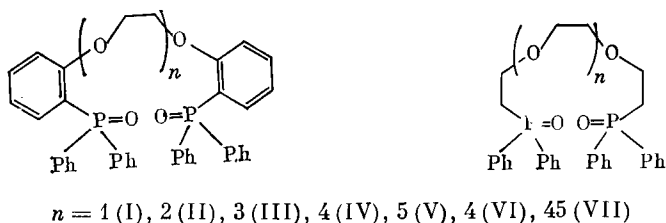
Соловьев В. П., Говоркова Л. В., Раевский О. А.,
Баулин В. Е., Сюдюкова В. Х., Цветков Е. Н.

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОДАНДЫ*

СООБЩЕНИЕ 4. ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ХЛОРИДОМ КАЛЬЦИЯ В СПИРТЕ ПРИ 298 К МЕТОДОМ РАСТВОРНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Разомкнутые аналоги краун-эфиров, так называемые поданды [2], являются более доступными веществами, чем соответствующие макроциклические соединения, и в ряде случаев обладают достаточно высокой комплексообразующей способностью [3]. Для образования прочных комплексов с солями металлов, а также для проявления селективности большое значение имеет способность полидентатного лиганда к формированию псевдоциклических структур, в которых осуществляется кооперативное взаимодействие донорных центров с катионом металла. При этом важное значение имеет длина олигоэтиленгликолевой цепи и строение концевых групп [3]. Последний фактор имеет весьма существенное значение как для эффективности, так и селективности комплексообразования. Поскольку фосфорильная группа обладает высокой координирующей способностью, фосфорсодержащие поданды представляют значительный интерес. Их преимуществом является возможность путем введения различных заместителей к атому Р изменять донорные свойства фосфорильной группы и тем самым ее способность к координации с катионом металла, что открывает возможность для модификации комплексообразующих и селективных свойств подандов.

Среди изучаемых нами лигандов высокой комплексообразующей способностью по отношению к катионам щелочных металлов обладают ациклические нейтральные комплексообразователи с *o*-(дифенилфосфинил)фенильными концевыми группами. В некоторых случаях они превосходят такие сильные комплексообразователи, как 18-краун и дибензо-18-краун-6 [4—6]. В то же время сведения о комплексообразующей способности изучаемых лигандов с солями щелочно-земельных металлов отсутствовали. В настоящей работе предпринято термодинамическое исследование комплексообразования подандов с *o*-(дифенилфосфинил)фенильными (I)—(V) и с 2-(дифенилфосфинил)этильными (VI) и (VII) концевыми группами с CaCl_2 в спирте при 298 К



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплоты реакций измеряли на калориметре ЛКВ-2107/112 при 298 К. Использовали метод растворной калориметрии (смешение растворов, как в [7], и калориметрическое титрование). Общие концентрации реагентов в методе смешения растворов составляли 0,002—0,050 М для солей Са и 0,004—0,040 М для лигандов. Концентрации титруемого вещества составляли 0,012—0,050 М, титранта — 0,150—0,420 М. Титрование проводили до достижения более чем двукратного избытка концентрации ти-

* Предыдущее сообщение см. [1].

транта над концентрацией титруемого вещества. Расчеты стехиометрии комплексов, находящихся в равновесии с исходными реагентами, логарифмов констант равновесий и энтальпий комплексообразования выполнены на ЭВМ «Nord-10». Алгоритмы расчетов и статистические критерии выбора модели равновесий в растворе, которая наилучшим образом согласуется с экспериментальными данными (теплоты реакций, общие концентрации реагентов и объемы растворов), изложены в [7–9].

Методики обезвоживания кристаллогидратов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (о. с. ч. 14-1) и растворителя — спирта (ректификат) описаны в [7, 10].

Синтез подандов, очистка и их идентификация изложены ранее [5, 11].

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

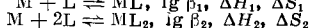
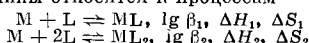
В таблице представлены стехиометрия комплексов, логарифмы полных (общих) констант устойчивости, энтальпии и энтропии комплексообразования подандов (I)–(VII) с CaCl_2 и в случае поданда (III) также с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в спирте при 298 К. Все изученные поданды с Ca^{2+} в присутствии хлорид-иона способны образовывать комплексы с соотношением катион : лиганд 1 : 1 и 1 : 2.

Поданды (I)–(V), содержащие конформационно-жесткие *o*-(дифенил-фосфинил)фенильные концевые фрагменты и различное число эфирных атомов O, проявляют тенденцию к образованию комплексов состава 1 : 2, несмотря на то, что среди них соединения (III)–(V) обладают достаточным числом электронодонорных центров для заполнения координационной сферы Ca^{2+} . Это проявляется в том, что для лигандов (I)–(IV) константа равновесия $\text{M} + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}$ имеет низкие значения ($\lg \beta \lesssim 1,5$), а для лигандов (I), (III) логарифм ступенчатой константы $\lg K_2$ в 1,5–2 раза превышает $\lg K_1$. По-видимому, определяющую роль в комплексообразовании лигандов (I)–(V) с CaCl_2 играет фосфорилсодержащий концевой фрагмент, жесткая структура которого в определенной степени затрудняет участие в координации всех атомов O с катионом металла, причем наиболее заметно эта тенденция наблюдается при образовании комплексов состава 1 : 1. Лиганд (VI), у которого бензольное кольцо

Константы равновесия, энтальпии и энтропии комплексообразования фосфорсодержащих подандов (I)–(VII) с CaCl_2 в этаноле при 298 К

Лиганд	Состав комплекса, $\text{Ca}^{2+} : \text{L}$	$\lg \beta^*$	$-\Delta H^*$, кДж/моль	ΔS^* , Дж/(моль · К)	РФ, %
(I)	1 : 1	$1,35 \pm 0,15$	$21,2 \pm 2,3$	-45 ± 8	2,5
	1 : 2	$3,46 \pm 0,18$	$18,4 \pm 2,1$	5 ± 8	
(II)	1 : 1	$1,44 \pm 0,12$	$14,0 \pm 2,0$	-19 ± 7	4,3
	1 : 2	$2,51 \pm 0,40$	$6,3 \pm 2,0$	27 ± 10	
(III)	1 : 1	$\sim 0,9$	~ 12	~ -23	4,6
	1 : 2	$3,25 \pm 0,20$	$20,0 \pm 3,0$	~ -5	
(III) **	1 : 1	0,5	2	3	19
	1 : 2	2,9	10	22	
(IV)	1 : 1	$\sim 1,6$	~ 2	~ 24	7,6
	1 : 2	$\sim 2,6$	~ 1	~ 46	
(V)	1 : 1	$2,02 \pm 0,06$	$9,4 \pm 0,8$	7 ± 3	3,0
	1 : 2	$3,81 \pm 0,15$	$7,5 \pm 1,5$	48 ± 6	
(VI)	1 : 1	$2,85 \pm 0,10$	$28,0 \pm 1,5$	-39 ± 5	5,4
	1 : 2	$3,55 \pm 0,15$	$\sim 0,5$	~ 66	
(VII)	1 : 1	$2,82 \pm 0,30$	$33,4 \pm 4,5$	-58 ± 16	5,7
	1 : 2	$\sim 4,2$	~ 3	~ 70	

* Термодинамические величины относятся к процессам



Размерность β_1 — л/моль, β_2 — л²/моль². РФ — фактор Гамильтона — критерий согласия модели равновесий с экспериментом [8, 9].

** Взаимодействие лиганда (III) с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

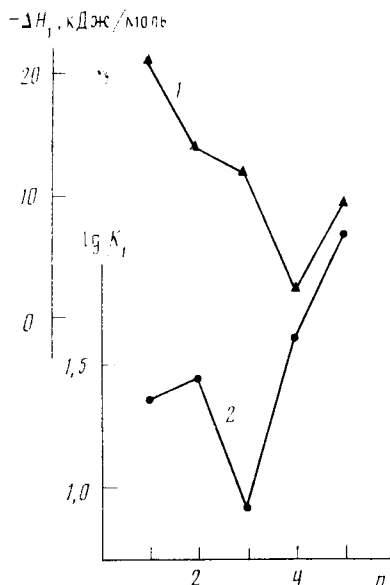


Рис. 1

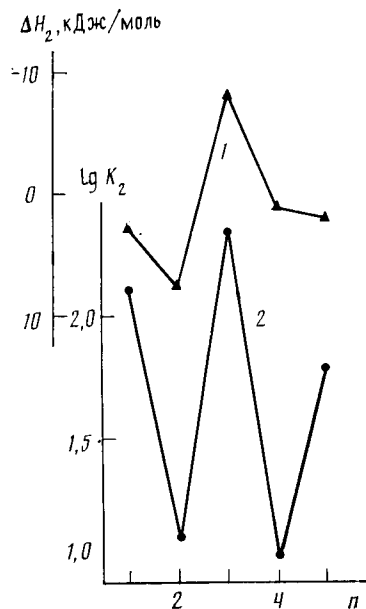


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость энтальпии ΔH_1 (1) процесса комплексообразования $M + L \rightleftharpoons ML$ и $\lg K_1$ (2) от числа оксиэтиленовых звеньев n в ряду лигандов (I)–(V)

Рис. 2. Зависимость энтальпии ΔH_2 (1) процесса комплексообразования $ML + L \rightleftharpoons ML_2$ и $\lg K_2$ (2) от числа оксиэтиленовых звеньев n в ряду лигандов (I)–(V)

заменено конформационно-подвижным диметиленовым фрагментом, обладает более высокой комплексообразующей способностью, чем лиганд (IV). Вероятно, в этом случае более гибкая структура лиганда (VI) допускает большую степень участия в процессе комплексообразования эфирных атомов O. Возможно, свою роль сыграло и увеличение основности концевых атомов O лиганда (VI) по сравнению с лигандом (IV).

При последовательном увеличении длины цепи на группу CH_2CH_2O в ряду лигандов (I)–(V) не наблюдается монотонного изменения энтальпии и энтропии комплексообразования, т. е. введение лишь одной дополнительной группы CH_2CH_2O приводит к существенным структурным и энергетическим изменениям в процессе комплексообразования. Однако наблюдаются закономерные изменения логарифмов констант равновесий и энтальпий комплексообразования при увеличении длины олигоэтиленгликолевой цепи. В зависимости от длины полиэфирной цепи для лигандов (I)–(V) происходят колебания величин $\lg K_1$ и $-\Delta H_i$ ($i = 1, 2$). Для процесса $M + L \rightleftharpoons ML$ эти колебания ($\lg K_1$ и $-\Delta H_i$) находятся в противофазе (рис. 1): возрастание константы комплексообразования в большинстве случаев сопровождается уменьшением энтальпии процесса и максимальные значения $\lg K_1$ наблюдаются для подандов (II) и (IV) с нечетным числом эфирных атомов O. Для процесса $ML + L \rightleftharpoons ML_2$ в зависимости от числа эфирных атомов O происходит синфазное изменение величин $\lg K_2$ и $-\Delta H_2$ (рис. 2) и максимальные значения логарифмов ступенчатых констант $\lg K_2$ наблюдаются в случае лигандов (I), (III), (V) с четным числом эфирных атомов O.

Ранее [12] была проанализирована корреляция между ΔH и ΔS комплексообразования краун-эфиров и подобных им лигандов с ионами металлов в растворах. В случае подандов (I)–(VII) такая приблизительно-

ная корреляция также наблюдается как для равновесия $M + L \rightleftharpoons ML$

$$\begin{aligned} T\Delta S_1 &= 6,1 + 0,74\Delta H_1 \\ N &= 7, \quad R = 0,93, \quad sd = 3,4 \end{aligned} \quad (1)$$

так и для равновесия $ML + L \rightleftharpoons ML_2$

$$\begin{aligned} T\Delta S_2 &= 9,8 + 0,84\Delta H_2 \\ N &= 7, \quad R = 0,97, \quad sd = 3,1 \end{aligned} \quad (2)$$

Таким образом, в ряду подандов (I)—(VII) наблюдается энтальпийно-энтропийный компенсационный эффект, а коэффициенты приведенных уравнений могут, по-видимому, характеризовать отличие данного ряда лигандов от ряда краун-эфиров, криптандов и антибиотиков [12]. Учитывая знак энтальпий и энтропий процессов (см. таблицу), из уравнений (1) и (2) следует, что высокие значения $\lg K_1$ обусловлены в большей степени энтальпийным вкладом, а высокие значения $\lg K_2$ — энтропийным вкладом согласно уравнению изотермы реакции

$$\lg K_i = (-\Delta H_i + T\Delta S_i)/RT \ln 10; \quad i = 1, 2$$

По способности связывать CaCl_2 изученные поданды существенно уступают сильным комплексообразователям среди краун-эфиров (ср. взаимодействие 18-краун-6 с CaCl_2 в спирте, $\lg K = 4,13$, [7], в метаноле $\lg K = 3,86$ [13]) и, по нашим данным, находятся на уровне 12-краун-4, бензо-15-краун-5 (поданды (I)—(V)) и 15-краун-5 (поданды (VI) и (VII)), для которых в спирте $\lg K = 1,85$; 1,23 и 2,46 соответственно.

Анион соли кальция влияет на термодинамические характеристики комплексообразования (см. взаимодействие лиганда (III) с CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), поэтому изучение равновесий выполнено в условиях одного и того же противоиона — хлорид-иона. Влияние аниона может быть обусловлено присутствием в растворе наряду с Ca^{2+} ассоциатов CaX^+ и CaX_2 (X^- — анион), которые могут входить или не входить в состав комплексов, но оказывают влияние на термодинамику комплексообразования [7, 14, 15].

ВЫВОДЫ

1. Методом растворной калориметрии показано, что поданды с жесткими *o*-(дифенилфосфинил)фенильными концевыми группами с CaCl_2 в спирте образуют комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2.

2. Величины ступенчатых констант устойчивости комплексов состава 1 : 2, как правило, превышают константы устойчивости комплексов 1 : 1.

3. Высокие значения ступенчатых констант устойчивости обусловлены в большей степени энтальпийным вкладом для комплексов состава 1 : 1 и энтропийным вкладом для комплексов состава 1 : 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евреинов В. И., Вострокнутова Э. Н., Бовин А. Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 1. С. 60.
2. Gokel G. M., Korzeniowski S. M. *Macrocyclic Polyether Synthesis*. Berlin: Heidelberg; N. Y.: Springer-Verlag, 1982. P. 8.
3. Tumbler B., Maas G., Vogtle F. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 10. P. 2588.
4. Сяндюкова В. Х., Баулин В. Е., Евреинов В. И., Цветков Е. Н. // Тез. II Всесоюз. конф. по химии макроциклов. Одесса: АН СССР, АН УССР, 1984. С. 55.
5. Баулин В. Е., Сяндюкова В. Х., Евреинов В. И., Цветков Е. Н. // Тез. VIII Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений. Казань, 1985. Ч. 2. С. 140.
6. Евреинов В. И., Вострокнутова Э. Н., Баулин В. Е. и др. // Тез. XVI Всесоюз. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Красноярск, 1987. С. 320.
7. Раевский О. А., Соловьев В. П., Говоркова Л. В., Внук Е. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 3. С. 594.

8. Новиков В. П., Игнатьева Т. И., Раевский О. А. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 6. С. 1474.
9. Новиков В. П., Раевский О. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 6. С. 1336.
10. Соловьев В. П., Раевский О. А., Зубарева В. Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 8. С. 1754.
11. Баулин В. Е., Сюдюкова В. Х., Цветков Е. Н. // Журн. общей химии. 1987. Т. 57. № 11. С. 2456.
12. Inoue Y., Nakushi T. // J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2. 1985. № 7. P. 935.
13. Izatt B. M., Bradshaw J. S., Steven A. N. et al. // Chem. Rev. 1985. V. 85. № 4. P. 271.
14. Синяевская Э. И. // Координац. химия. 1986. Т. 12. № 9. С. 1155.
15. Chantooni M. K., Kolthoff I. M., Roland G. // Austral. J. Chem. 1983. V. 36. № 9. P. 1753.

Институт физиологически активных веществ
Академии наук СССР, Черноголовка

Поступило
21.1.1988