

УДК (541.49+541.11):547.898

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

© В.П. СОЛОВЬЕВ, Л.В. ГОВОРКОВА, О.А. РАЕВСКИЙ,
академик Н.С. ЗЕФИРОВ**ТЕРМОДИНАМИКА И СЕЛЕКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ДИБЕНЗО-24-КРАУН-8
С СОЛЯМИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Анализ известных данных по комплексообразованию катионов щелочных и щелочноземельных металлов с 1,13-дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8) [1–5] показывает, что наиболее детально изучено взаимодействие Cs^+ с ДБ24К8, так как, исходя из концепции соответствия диаметра катиона диаметру полости лиганда, предполагались высокие значения констант устойчивости комплексов этого лиганда с солями цезия. Однако для катионов Na^+ и Rb^+ значения констант устойчивости комплексов оказались не ниже, чем у катиона Cs^+ . Для калия эти значения в целом несколько ниже, а по литию имеется только одна работа [3] с оценочными данными, сопоставление с которыми было бы некорректно. Что касается термодинамических характеристик комплексообразования щелочноземельных металлов с ДБ24К8, то они практически не исследованы (для комплексов Mg^{2+} , Ca^{2+} [4], Sr^{2+} [3] и Ba^{2+} [3, 5] лишь оценены константы устойчивости в метаноле).

В настоящей работе изучены термодинамические характеристики комплексообразования дибензо-24-краун-8 с солями щелочноземельных металлов, а также с солями лития, натрия, калия и аммония методом калориметрического титрования в ацетонитриле при 298 К. Использование ацетонитрила в качестве растворителя вызвано тем, что в нем хорошо растворимы все изученные соли. Чтобы нивелировать проявляющееся влияние аниона соли на комплексообразование, изучались только роданиды металлов. Кроме анализа термодинамических величин, рассчитаны и сопоставлены селективности комплексообразования катионов металлов. Для оценки селективности предложено уравнение, позволяющее рассчитывать ее в условиях образования в растворе комплексов различной стехиометрии.

Измерения теплот реакций проводились на калориметре LKB-2107 при 298 К с использованием метода калориметрического титрования. Для всех катионов титрование проводилось как раствором соли раствора лиганда, так и наоборот. Общие концентрации реагентов в растворах составляли: для $LiClO_4$ 0,0012–0,038 (здесь и далее концентрация в моль/л), $NaNCS$ 0,0020–0,026, $KNCS$ 0,0014–0,022, NH_4NCS 0,0012–0,028, $Mg(NCS)_2$ 0,001–0,020, $Ca(NCS)_2$ 0,0017–0,019, $Sr(NCS)_2$ 0,0001–0,011, $Ba(NCS)_2$ 0,0001–0,029, для дибензо-24-краун-8 0,0010–0,024. Расчеты стехиометрии комплексов, находящихся в равновесии с исходными реагентами, логарифмов констант равновесий и энтальпий комплексообразования выполнены с использованием пакета программ СЕМ–EQU на компьютере IBM PC/AT. 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), детально изложены в [2]. Для приготовления растворов реагентов ацетонитрил и используемые соли были предварительно обезвожены. Ацетонитрил был осушен над P_2O_5 с последующей перегонкой

Таблица 1

Термодинамические характеристики комплексообразования солей щелочных и щелочноземельных металлов и аммония с дибензо-24-краун-8 в ацетонитриле при 298 К

Соль	Равновесие	$\lg \beta$	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль × К	ΔG , кДж/моль	$\frac{-\Delta H}{RT \ln 10}$	$\frac{\Delta S}{R \ln 10}$
LiClO ₄	1	1,72	-20,8	-37,0	-9,82	3,65	-1,93
	3	2,83	35,2	172,4	-16,15	-6,18	9,01
NaNCS	1	3,71	-22,0	-2,7	-21,19	3,85	-0,14
	3	5,00	-14,6	46,5	-28,52	2,57	2,43
KNCS	1	3,68	-20,7	0,9	-20,99	3,63	0,05
NH ₄ NCS	1	3,73	-20,5	2,6	-21,28	3,59	0,14
	2	5,89	-18,2	51,9	-33,63	3,18	2,71
Mg(NCS) ₂ *	—	—	—	—	—	—	—
Ca(NCS) ₂	1	4,15	-22,5	4,2	-23,70	3,93	0,22
Str(NCS) ₂	1	4,21	-32,6	-28,6	-24,05	5,71	-1,49
Ba(NCS) ₂	1	5,35	-42,2	-39,1	-30,54	7,39	-2,04

Примечание. Величины равновесных констант в л/моль. Равновесия: 1) M + L = ML; 2) M + 2L = ML₂; 3) 2M + L = M₂L. *Комплексообразование не зафиксировано.

над гидридом кальция [6]. Получение сухих роданидов калия, натрия, аммония и кальция квалификации ч.д.а. и контроль за содержанием в них воды описаны в [7]. Перхлорат лития LiClO₄ приготовлен и осушен по методике [8]. Роданиды Mg(NCS)₂ · 4H₂O и Ba(NCS)₂ · 2H₂O марки ч. были перекристаллизованы из ацетонитрила и обезвожены по методике [9]. Контроль по ИК-спектрам и расчет по данным взвешивания показали, что обе соли после осушки получены и в дальнейшем использованы в форме моногидратов M(NCS)₂ · H₂O. Роданид стронция синтезирован и очищен по методике [9]. Сведения по очистке дибензо-24-краун-8 квалификации ч. изложены ранее [10].

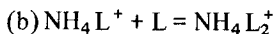
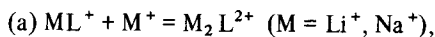
В табл. 1 представлены данные по стехиометрии комплексов (M:L), логарифмы полных констант равновесий ($\lg \beta$), энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) и энергии Гиббса (ΔG) комплексообразования солей лития, натрия, калия, аммония и щелочноземельных металлов с дибензо-24-краун-8 в ацетонитриле при 298 К. Там же приведены энтальпийные и энтропийные вклады в логарифмы ступенчатых констант устойчивости в соответствии с формулой для изотермы реакции

$$\lg \beta = -\Delta H/RT \ln 10 + \Delta S/R \ln 10.$$

Математическое моделирование равновесий в растворах [2] на основе данных калориметрического титрования показало, что со всеми указанными в табл. 1 катионами (за исключением магния) ДБ24К8 образует в ацетонитриле комплексы состава 1:1 (M:L). В случае роданида магния комплексообразование не обнаружено, так как не удалось зафиксировать теплоты взаимодействия. Кроме того, для роданидов лития и натрия найдены комплексы состава 2:1, а для роданида аммония — 1:2. Если для роданидов лития и аммония образуется комплекс иной, чем 1:1 (стехиометрия ранее не описана), то для роданида натрия в присутствии ДБ24К8 было обнаружено образование комплекса 2:1 методом ²³Na ЯМР в нитрометане [11]. Таким образом, благодаря наличию большого числа координационных центров и конформационной подвижности, ДБ24К8 способен образовывать комплексы различных составов, причем для катионов Li⁺, Na⁺ с малыми радиусами (0,060 и 0,095 нм соответственно) возможны биядерные комплексы, а к многоатомному катиону NH₄⁺ — наибольшее-

му среди изученных катионов (радиуса 0,148 нм) – возможно присоединение двух лигандов.

Анализ термодинамических характеристик комплексообразования катионов металлов в ацетонитриле показал, что по величинам констант стабильности комплексов состава 1:1 одновалентные катионы можно расположить в ряд $\text{NH}_4^+ = \text{Na}^+ = \text{K}^+ > \text{Li}^+$, а катионы щелочноземельных металлов в ряд $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$. Таким образом, за исключением Li^+ и Ba^{2+} наблюдается очень небольшое различие в устойчивости комплексов изученных металлов. Для ступенчатых процессов



значения констант $\lg K_a \sim 1,2$ и $\lg K_b \sim 2,2$ невысоки и существенно ниже соответствующих величин $\lg K_1$. Среди рассматриваемых катионов наиболее устойчивым является комплекс BaL^{2+} ($\lg K_1$ 5,35), а наименее устойчивыми – комплексы лития.

Величины энтальпий ΔH_1 , характеризующие прочность комплексов состава 1:1, практически совпадают для щелочных катионов и NH_4^+ . В случае щелочноземельных катионов значения энтальпий ΔH_1 равномерно возрастают в ряду $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. Кроме того, прочность комплекса CaL^{2+} не отличается от таковой для щелочных катионов. Для ступенчатых процессов (1) и (2) величины энтальпий ΔH_a и ΔH_b положительны, т.е. присоединение второго катиона металла, как и второго лиганда, к комплексу ML^+ является эндотермическим процессом, что затрудняет образование сложных комплексов.

Что касается энтропии комплексообразования, то за исключением лития прослеживается энтальпийно-энтропийный компенсационный эффект, проявляющийся в том, что энтропия ΔS_1 комплексов состава 1:1 пропорциональна энтальпии ΔH_1 :

$$T\Delta S_1 = 13,2 + 0,61\Delta H_1, \quad N = 6, \quad SD = 1,4, \quad R = 0,974.$$

Селективные комплексообразующие свойства обычно оценивают по значениям отношения констант устойчивости комплексов состава 1:1. Такое приближение, когда не учитываются комплексы другой стехиометрии, не всегда корректно [9]. Для оценки селективности представляется полезным расширить уравнение, используемое в распознавании субстрат-рецепторных комплексов. Согласно [12] степень распознавания можно охарактеризовать следующим образом. В условиях равновесия при образовании комплексов A_0 с B_i состава 1:1 вероятность правильного распознавания (P_f) определяется соотношением

$$P_f = \frac{[\text{A}_0\text{B}_0]}{[\text{A}_0\text{B}_0] + \sum_{i=1}^n [\text{A}_0\text{B}_i]} = \frac{[\text{B}_0] \cdot K_{00}}{[\text{B}_0] \cdot K_{00} + \sum_{i=1}^n [\text{B}_i] \cdot K_{0i}}$$

где B_0 – "правильный" субстрат, K_{00} – константа устойчивости комплекса с "правильным" субстратом; $[\text{A}_0]$, $[\text{B}_i]$, $[\text{A}_0\text{B}_i]$ – концентрации реагентов и комплексов. Таким образом, распознавание будет тем точнее (т.е. различие в концентрациях A_0B_0 и A_0B_i значительнее), чем больше отношение констант связывания K_{00} и K_{0i} . Обобщая это уравнение на случай комплексообразования ряда металлов с одним лигандом в растворе, можно получить характеристику для оценки селективности металла M_k при образовании в растворе комплексов различной стехиометрии:

$$\text{Sel}(\text{M}_k) = \frac{\sum_{i=1}^n v_{ik} \cdot C_i}{\sum_{k=1}^m \sum_{i=1}^n v_{ik} \cdot C_i} = \frac{\sum_{i=1}^n v_{ik} \cdot \exp(\ln \beta_i + \sum_{j=1}^m v_{ij} \cdot \ln C_j)}{\sum_{k=1}^m \sum_{i=1}^n v_{ik} \cdot \exp(\ln \beta_i + \sum_{j=1}^m v_{ij} \cdot \ln C_j)}$$

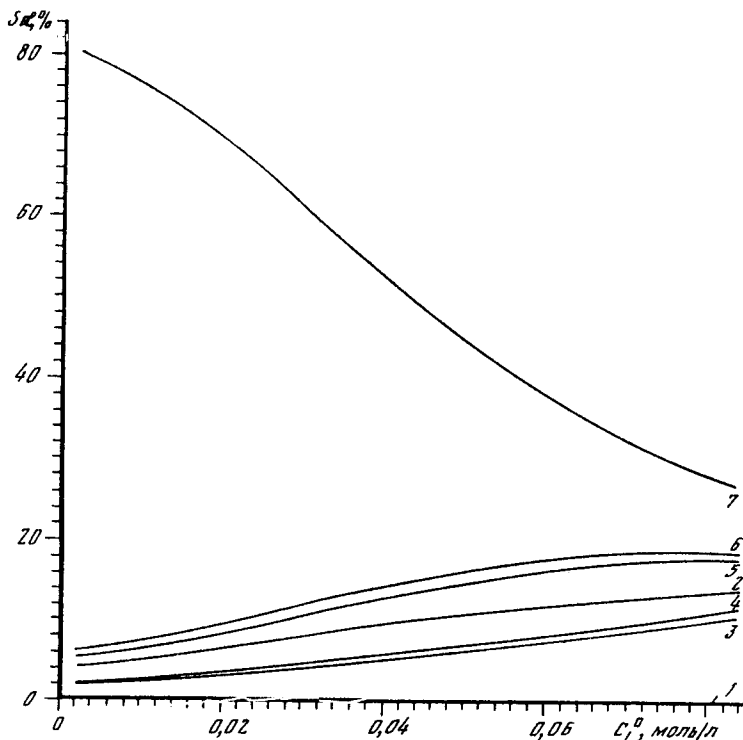


Рис. 1. Зависимость функции селективности (в %) катионов Li^+ (1), Na^+ (2), K^+ (3), NH_4^+ (4), Ca^{2+} (5), Sr^{2+} (6) и Ba^{2+} (7) от общей концентрации лиганда ДБ24К8

где C_i — концентрация комплекса, в состав которого входит металл M_k , ν_{ik} — стехиометрический коэффициент при металле M_k в i -м комплексе, n — число комплексов металла M_k с лигандом, m — число металлов, участвующих в комплексообразовании с лигандом, C_j — концентрация j -го базисного компонента, ν_{ij} — стехиометрический коэффициент при j -м базисном компоненте в i -ой реакции, β_i — полная константа образования i -го комплекса из базисных компонентов C_j , $j = 1, 2, \dots, m$.

Из последнего соотношения следует, что селективность к металлу M_k тем выше, чем больше различных комплексов он образует с лигандом, чем выше константы образования этих комплексов и чем большее число ионов металла M_k связывает одна молекула лиганда (образование полиядерных комплексов). Например, последнее обстоятельство обуславливает высокую селективность некоторых подандов по отношению к литию [9]. Очевидно, что характеристика селективности не является абсолютной, а зависит от общих концентраций реагентов, но изменяется в ограниченном диапазоне от 0 до 1. Следовательно, чем ближе величина $\text{Sel}(M_k)$ к 1, тем выше селективность к металлу M_k . Рис. 1 иллюстрирует зависимость функции селективности Sel от концентрации ДБ24К8 для смеси изученных катионов в растворе. При концентрациях лиганда менее $0,01M$ селективность ДБ24К8 к катиону бария составляет около 0,8.

Таким образом, дибензо-24-краун-8 в ацетонитриле с солями аммония, щелочных и щелочноземельных металлов образует комплексы составов 1:1 (M:L). Для солей лития и натрия обнаружены комплексы составов 1:1 и 2:1, для аммония —

1:1 и 1:2. Среди изученных катионов наиболее устойчивым комплексом является комплекс BaL^{2+} , а для Mg^{2+} комплексообразование не зафиксировано. На основе предложенной функции селективности показано, что дибензо-24-краун-8 проявляет высокую селективность к барию.

Институт физиологически активных веществ
Российской Академии наук
Черноголовка Московской обл.

Поступило
17 III 1992

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tawarah K.M., Mized S.A.* – J. Solut. Chem., 1989, vol. 18, № 4, p. 387–401.
2. *Соловьев В.П., Внук Е.А., Страхова Н.Н., Раевский О.А.* Итоги науки и техники. Химическая термодинамика и равновесия. М.: ВИНТИ, 1991, т. 7. 373 с.
3. *Blasius E., Rausch R.A., Andreetti G.D. et al.* – Chem. Ber., 1984, Bd. 117, № 3, S. 1113–1127.
4. *Chen L., Bos M., Grootenhuis P.D.J., Christenhusz A.* – Anal. Chim. Acta, 1987, vol. 201, p. 117–125.
5. *Izatt R.M., Clark G.A., Lamb J.D. et al.* – Thermochim. Acta, 1986, vol. 97, p. 115–126.
6. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 439 с.
7. *Соловьев В.П., Страхова Н.Н., Раевский О.А.* – Изв. АН СССР. Сер. хим., 1988, № 10, с. 2400–2402.
8. *Евреинов В.И., Вострокнутова З.Н., Парнатольский Б.Л. и др.* – Коорд. химия, 1991, № 8, с. 1045.
9. *Соловьев В.П., Говоркова Л.В., Раевский О.А. и др.* – Изв. АН СССР. Сер. хим., 1991, № 3, с. 575–581.
10. *Раевский О.А., Соловьев В.П., Говоркова Л.В.* – ЖОХ, 1985, т. 55, № 6, с. 1381–1384.
11. *Stover H.D.H., Detellier C.* – J. Phys. Chem., 1989, vol. 93, № 8, p. 3174–3178.
12. *Hayward R.C.* – Chem. Soc. Rev., 1983, vol. 12, № 3, p. 285–308.