

# XVI



**МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД  
ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ**

**ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**

**ХИМИЧЕСКАЯ НАУКА:  
ВАЖНЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ  
И ПЕРСПЕКТИВЫ**

**ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ**

**ХИМИЯ И БИЗНЕС**

**ИСТОРИЯ И ДОСТИЖЕНИЯ  
ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ХИМИИ**

## Влияние растворителя на комплексообразование краун-эфиров

В. П. Соловьев<sup>а</sup>, Н. Н. Страхова<sup>а</sup>, О. А. Раевский<sup>а</sup>,  
В. Рюдигер<sup>б</sup>, Г.-Й. Шнайдер<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка  
<sup>б</sup>Саарлэнд Университет, Саарбрюкен, ФРГ

Систематическое всестороннее изучение комплексообразования солей калия с 18-краун-6 (18К6) в различных индивидуальных растворителях и их смесях показало, что константа устойчивости  $K$  комплекса  $(K^+)18K6$  изменяется на несколько порядков в зависимости от растворителя, а энтальпия — в несколько раз. Определенные калориметрическим методом термодинамические величины комплексообразования ( $\lg K$ ,  $\Delta G_{ML}$ ,  $\Delta H_{ML}$ ,  $\Delta S_{ML}$ ) были сопоставлены с большим набором доступных свойств растворителей. Примечательным результатом является то, что вполне удовлетворительное описание влияния растворителя получено с помощью единственного параметра  $\Delta G_t^\circ$  — стандартной энергии Гиббса переноса катиона металла из воды в данный растворитель. Анализ литературных данных о комплексообразовании некоторых других катионов и макроциклических лигандов, включая криптанд 222, обнаружил, что изменения логарифма константы и  $\Delta G_{ML}$  комплексообразования в ряду растворителей по существу также являются линейной функцией свободной энергии  $\Delta G_t^\circ$  катиона. Параметры, характеризующие полярность растворителей, чрезвычайно плохие дескрипторы для описания влияния среды.

Показано, что энтальпия реакций  $\Delta H_{ML}$  изменяется в зависимости от растворителя еще больше, чем  $\Delta G_{ML}$ , без существенной корреляции с какими-либо известными параметрами растворителей или с  $\Delta G_{ML}$ . Исключение составляет корреляция  $\Delta H_{ML}$  с индексом полярности растворителя  $\pi^*$ , если растворитель MeCN исключить из рассмотрения. Для бинарных смесей диоксан-вода величина свободной энергии  $\Delta G_{ML}$  и даже энтальпия комплексообразования  $\Delta H_{ML}$  хорошо коррелируют с объемным процентным содержанием воды или с соответствующим параметром сольвофобности Абрахама Sp.