

УДК (541.49 + 546.41) : (536.66 + 543.422.25)

СОЛОВЬЕВ В. П., КАЗАЧЕНКО В. П., ЗАВЕЛЬСКИЙ В. О.,
ГОВОРКОВА Л. В., РАЕВСКИЙ О. А.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИДА И НИТРАТА КАЛЬЦИЯ С 18-КРАУН-6 В ВОДЕ МЕТОДАМИ РАСТВОРНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ И ЯМР ^{43}Ca

Краун-эфирсы благодаря своей способности селективно связывать различные катионы, такие как Na^+ или K^+ , Mg^{2+} или Ca^{2+} и др., рассматриваются в качестве моделей биологических объектов [1—3]. В связи с этим представляют интерес данные о термодинамических и структурных свойствах комплексов краун-эфиров с солями металлов в водной среде. Для этих комплексов с солями кальция такие сведения практически отсутствуют. Предпринималась попытка изучить комплексообразование хлорида кальция с 18-краун-6 в воде методом титрационной калориметрии, однако теплового эффекта взаимодействия не обнаружили ввиду малой величины энтальпии и (или) константы взаимодействия [4]. Однако с помощью метода ЯМР ^{43}Ca , позволяющего наблюдать за нуклидом, непосредственно участвующим в комплексообразовании, нам удалось обнаружить взаимодействие 18-краун-6 с солями CaX_2 ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$) в воде. Это позволило вновь поставить вопрос о возможности калориметрического изучения реакции 18-краун-6 с CaX_2 .

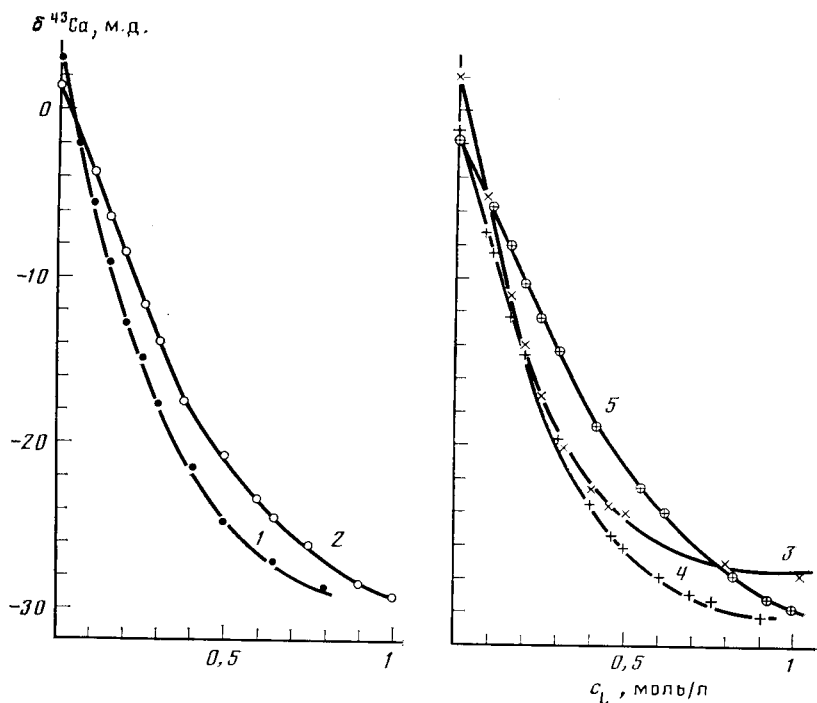
Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия 18-краун-6 с нитратом и хлоридом кальция в водной среде в широком интервале концентраций методами изотермической растворной калориметрии и ЯМР ^{43}Ca .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Калориметрические измерения выполняли на калориметре ЛКВ-2107/112 при 298,15 К в интервале концентраций солей кальция 0,01 — 0,03, лиганда — 0,01 — 0,05 моль/л. Теплоты разбавления реагентов определяли по разбавлению исходных растворов растворителем. Спектры ЯМР ^{43}Ca получали на импульсном фурье-спектрометре СХР-200 в поле $\approx 4,7$ Тл на частоте 13,46 МГц при температуре 291 К. В качестве внешнего эталона использовали 3,2 М раствор CaCl_2 в H_2O . Положительные значения хим. сдвига соответствовали сдвигу сигнала в слабое поле от эталона. Точность измерения хим. сдвига $\pm 0,3$ м.д. При съемке концентрационных зависимостей хим. сдвига δ ^{43}Ca концентрацию соли CaX_2 оставляли постоянной, а изменяли концентрацию лиганда 18-краун-6.

Поскольку соли кальция и 18-краун-6 гигроскопичны, для приготовления точных концентраций их предварительно обезвоживали. Кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ос.ч. 14-1» высушивали в токе сухого аргона при 575 К в течение 25—30 ч. Качество полученного реагента контролировали по энтальпии растворения CaCl_2 в воде до концентрации 0,05 моль/л, составившей при 298,15 К $-78,51 \pm 0,88$ кДж/моль, в то время как известная величина энтальпии равна $-79,8 \pm 1,0$ кДж/моль [5]. Кристаллогидрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.» с содержанием основного вещества 98,5% высушивали при 445 К в течение 18—20 ч, доводя образец до постоянного веса [6].

18-краун-6 получали из расплавленного при 315 К комплекса 18-краун-6- CH_3CN после удаления перегонкой ацетонитрила в вакууме



Зависимости хим. сдвига $\delta^{43}\text{Ca}$ от концентрации лиганда 18-краун-6 (c_L) при $c_{\text{CaCl}_2}^0 = 0,2$ (1), 0,5 моль/л (2), $c_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}^0 = 0,2$ (3), 0,3 (4), 0,5 моль/л (5)

10 Па. Содержание основного вещества в 18-краун-6·CH₃CN составляло 98,65%. В ИК спектре полученного твердого образца 18-краун-6 характеристические полосы воды и ацетонитрила ($\nu(\text{CN})$ 2250, 2293 и $\nu(\text{H}_2\text{O})$ 3470 см⁻¹) полностью отсутствовали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные результаты по взаимодействию нитрата и хлорида кальция с 18-краун-6 (L) представлены на рисунке и в табл. 1. Для анализа схемы комплексообразования, расчета констант равновесий, энтальпий и хим.сдвигов комплексов эти данные обрабатывали с привлечением программ EQ [7], FLEXI [8] и симплекс-метода [8] на языке ФОРТРАН на ЭВМ «Nord-10». С помощью указанных программ производили минимизацию функционала вида

$$\Phi = \min_{X_j, K_j} \sum_{i=1}^N (F_{\text{эксп } i} - Y_i \sum_{j=1}^M X_j c_{ij})^2, \quad (1)$$

где $F_{\text{эксп } i}$ — измеряемая теплота $Q_{\text{эксп } i}$, Y_i — объем V_i раствора и X_j — энтальпия ΔH_j комплексообразования в случае обработки калориметрических данных, $F_{\text{эксп } i}$ — измеряемый хим.сдвиг $\delta_{\text{эксп } i}$, $Y_i = 1/c_{\text{CaX}_2}^0$ и X_j — рассчитываемый хим.сдвиг δ_j в случае обработки данных ЯМР ⁴³Ca, N — число экспериментальных точек, c_{ij} — равновесная концентрация j -го компонента в i -м опыте, M — число компонентов, находящихся в равновесии в растворе. В случае минимизации функционала Φ по программам FLEXI и симплекс-метода в системе уравнений материального баланса концентрации c_{ij} для каждой i -й экспериментальной точки выражали через равновесные концентрации исходных реагентов (базисных частиц) c_{ib} и константы K_j . Указанную систему решали численным методом по программе Нелдера и Мида [8] относительно неизвестных c_{ib} . Остальные неизвестные c_{ij} ($j = 1, \dots, M$) в функционале (1) выражали через K_j и найденные величины c_{ib} .

Теплоты реакций комплексообразования солей кальция
с 18-краун-6 (L) в воде при 298,15 K *

Система CaCl ₂ + L			Система Ca(NO ₃) ₂ + L		
$c_{CaCl_2}^0 \cdot 10^2$, моль/л	$c_L^0 \cdot 10^2$, моль/л	$-Q_{эксп} \cdot 10^2$, Дж	$c_{Ca(NO_3)_2}^0 \cdot 10^2$, моль/л	$c_L \cdot 10^2$, моль/л	$-Q_{эксп} \cdot 10^2$, Дж
1,783	1,030	1,814	2,781	1,030	3,457
2,786	1,030	2,845	1,358	3,311	4,629
1,783	1,796	3,166	2,781	1,796	5,509
1,783	2,513	4,260	1,781	2,977	5,811
2,786	1,796	4,678	2,716	2,207	6,618
1,783	2,977	5,326	2,781	2,513	7,206
2,062	2,977	6,041	1,781	4,005	7,327
2,786	2,513	6,810	2,781	2,977	8,151
1,783	4,005	6,900	1,781	4,832	8,182
2,062	4,005	7,666	2,781	4,005	10,18
1,783	4,832	7,808	2,781	4,832	12,11
2,786	2,977	7,822			
2,062	4,832	8,908			
2,786	4,005	10,41			
2,786	4,832	12,33			

* Объем V реакционной смеси 4,040 мл; $Q_{эксп}$ — теплота взаимодействия соли кальция с 18-краун-6 в растворе V; $c_{CaX_2}^0$ ($X = NO_3^-, Cl^-$), c_L^0 — аналитические концентрации реагентов в растворе.

Рассматривали пять моделей равновесий с образованием как единственного комплекса с соотношением металл : лиганд, равным 1 : 1, 1 : 2 или 2 : 1, так и двух комплексов — 1 : 1 и 1 : 2 или 1 : 1 и 2 : 1.

Среди указанных моделей равновесий согласие расчетных величин X_j и K_j с экспериментальными данными $F_{эксп i}$ определяли по величине фактора Гамильтона (R -фактор) [9] и по методу анализа остатков [10] в координатах $(F_{эксп i} - F_i)$ от F_i , где $F_i = Y_i \sum_{j=1}^M X_j c_{ij}$. Обработку данных ЯМР ^{43}Ca выполняли для коэффициента насыщения $S = c_{Ca(L)^{2+}} / c_{CaX_2}^0$ в рекомендуемом диапазоне S от 0,2 до 0,8 [9, с. 109]. По всем указанным выше критериям наилучшее согласие с экспериментом дала модель взаимодействия CaX_2 с 18-краун-6 с образованием в растворе единственного комплекса с соотношением кальций: 18-краун-6, равным 1 : 1. Рассчитанные хим.сдвиги и термодинамические величины комплексообразования приведены в табл. 2, где $\lg K$ и $\lg K_T$ — логарифмы концентрационных и термодинамических констант равновесия. Величины $\lg K$ по калориметрическим и ЯМР ^{43}Ca данным оценены двумя методами: обработка калориметрических данных без учета влияния ионной силы (вариант расчета I, табл. 2) позволила определить концентрационные константы $\lg K$, а с учетом ионной силы (вариант расчета II) оценить термодинамические константы равновесий $\lg K_T$. В варианте расчета II логарифмы коэффициентов активности $\lg \gamma_j$ вычисляли по расширенной форме уравнения Дебая — Хюккеля:

$$\lg \gamma_j = - \frac{AZ_j^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_j \sqrt{I}} + CI. \quad (2)$$

Здесь Z_j — заряд j -го иона; для водных растворов $A = 0,5092$, $B = 0,3286$ [11], $C = 0,2$ [12], I — ионная сила ($I < 0,1$), $a_{Ca^{2+}} = 5,18 \text{ \AA}$ [11], a_L — в интервале от 10 до 10,5 \AA , параметр $a_{Ca(L)^{2+}} = 10,64 \text{ \AA}$ уточняли в процессе минимизации функционала (I) наряду с X_j и K_j . В методе ЯМР ^{43}Ca использовали высокие концентрации солей CaX_2 (табл. 2)

Энтальпии, энтропии, логарифмы констант равновесия и хим. сдвиги комплексообразования 18-краун-6 с нитратом и хлоридом кальция в воде

${}^0\text{CaX}_2$, моль/л	Вариант расчета	ΔH , кДж/моль	$\lg K$, л/моль	ΔS , Дж/моль·К	R-фактор, %
Калориметрический метод					
Ca(NO ₃) ₂ 0,013–0,027	I	-2,91±0,36	1,18±0,10	12,8±1,2	2,30
	II	-2,91±0,40	1,26±0,11	14,4±1,4	2,44
CaCl ₂ 0,018–0,028	I	-9,44±2,18	0,46±0,12	-22,9±7,3	1,95
	II	-9,55±2,20	0,53±0,12	-21,9±7,4	2,75
Метод ЯМР ⁴³Ca					
Ca(NO ₃) ₂	0,2	-33,4±1,6	0,95±0,08	1,58	1,10±0,16
	0,3	-35,2±1,3	0,92±0,07	1,19	
	0,5	-38,7±0,9	0,73±0,05	0,78	
CaCl ₂	0,2	-38,2±1,1	0,75±0,05	1,35	0,67±0,14
	0,5	-36,3±1,4	0,87±0,08	1,10	

для получения удовлетворительного значения отношения сигнал : шум, так как естественное содержание ⁴³Ca мало (0,145 ат. %).

В данном случае высокие концентрации CaX₂ не позволяли использовать уравнение (2) для оценки $\lg K_T$ вследствие больших значений ионной силы. Но когда лиганд является электротейтральным, термодинамическую константу равновесия можно оценить экстраполяцией зависимости $\lg K = f(I)$ к бесконечному разбавлению [13]. Из данных табл. 2 следует, что с возрастанием ионной силы при комплексообразовании 18-краун-6 с Ca(NO₃)₂ $\lg K$ уменьшается, а с CaCl₂ он возрастает. Линейная экстраполяция логарифмов концентрационных констант $\lg K$, определенных методом ЯМР ⁴³Ca, на нулевую ионную силу, рассчитываемую по формуле $I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M |Z_j| c_j$ [9, с. 22], дает следующую оценку логарифмов термодинамических констант равновесия: $\lg K_T = 1,1 \pm 0,16$ для комплексообразования 18-краун-6 с Ca(NO₃)₂ и $0,67 \pm 0,14$ с CaCl₂. Таким образом, полученные по данным метода ЯМР ⁴³Ca величины $\lg K_T$ в пределах погрешностей определения совпадают с величинами $\lg K_T$ и $\lg K$, полученными калориметрическим методом, т. е. оба метода дали одинаковые оценки термодинамических констант комплексообразования нитрата и хлорида кальция с 18-краун-6 в воде.

Анализируя результаты исследования взаимодействия солей кальция с 18-краун-6, необходимо прежде всего подчеркнуть, что замена NO₃⁻ на Cl⁻ в соли кальция привела к изменению всех термодинамических величин комплексообразования, а также хим.сдвигов комплексов. Эти выводы представляются важными, поскольку во многих калориметрических исследованиях комплексообразования краун-эфиров с солями различных металлов влияние природы аниона на термодинамические характеристики реакций не учитывали [4, 14–19]. В данном случае влияние аниона на комплексообразование можно объяснить присутствием в воде частиц CaX⁺ и CaX₂, которые, очевидно, влияют на комплексообразование Ca²⁺ с 18-краун-6. Константа равновесия $K = [\text{CaX}^+]/([\text{Ca}^{2+}][\text{X}^-])$ в воде для нитрата кальция составляет $1,91 \pm 0,5$, для хлорида кальция $1,04 \pm 0,08$ [20], а константа $K = [\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]/([\text{Ca}^{2+}][\text{NO}_3^-]^2)$ составляет $4,0 \pm 2,0$ [21], что свидетельствует о заметной концентрации частиц CaX⁺ и CaX₂ в растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лукоянов Н. В., Ванькин Г. И., Журавлева Л. В. и др.* // Биологические мембраны. 1985. Т. 2. № 1. С. 71.
2. *Лукоянов Н. В., Раевский О. А., Штенпанек А. С., Кудря Т. Н.* // Биологические мембраны. 1984. Т. 1. № 4. С. 379.
3. *Roopia N. S.* // J. Sci. Ind. Res. 1978. V. 37. No. 4. P. 202.
4. *Izatt R. M., Terry R. E., Haymore B. L. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. No. 24. P. 7620.
5. Термические константы веществ. Справочник. № 9./Под ред. *Глушко В. П.* М.: ВИНТИ. 1979. С. 92.
6. *Карякин Ю. В., Ангелов И. И.* Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. С. 148.
7. *Новиков В. П., Раевский О. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 6. С. 1336.
8. *Химмельблау Д. М.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир. 1975. С. 448.
9. *Хартали Ф., Бергес К., Олжок Р.* Равновесия в растворах. М.: Мир. 1983. С. 22.
10. *Себер Дж.* Линейный регрессионный анализ. М.: Мир. 1980. С. 160.
11. *Farmer R. M., Henbel P.-H. C., Popov A. I.* // J. Solut. Chem. 1981. V. 10. No. 8. P. 523.
12. *Eatough D. J., Christensen J. J., Izatt R. M.* // Thermochem. Acta. 1972. V. 3. No. 3. P. 249.
13. *Россомти Ф., Россомти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: Мир. 1965. С. 48.
14. *Christensen J. J., Izatt R. M.* Handbook of Metal Ligand Heats and Related Thermodynamic Quantities. N. Y.: Marcel Dekker Inc., 1983. P. 183.
15. *Izatt R. M., Terry R. E., Nelson D. P. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. No. 24. P. 7626.
16. *Izatt R. M., Nelson D. P., Rytting J. H. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. No. 7. P. 1619.
17. *Izatt R. M., Lamb J. D., Maas G. E. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. No. 7. P. 2365.
18. *Bradshaw J. S., Maas G. E., Lamb J. D. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. No. 2. P. 467.
19. *Lamb J. D., Izatt R. M., Swain C. S., Christensen J. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. No. 2. P. 475.
20. *Аллахвердов Г. Р.* // Ж. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 72.
21. *Linder P. W., Murray K.* // Talanta. 1982. V. 29. No. 5. P. 377.

Институт физиологически активных
веществ АН СССР

Поступила в редакцию
25.XI.1985