

УДК (547.898 + 547.26'118):(543.422.4 + 541.49 + 541.11)

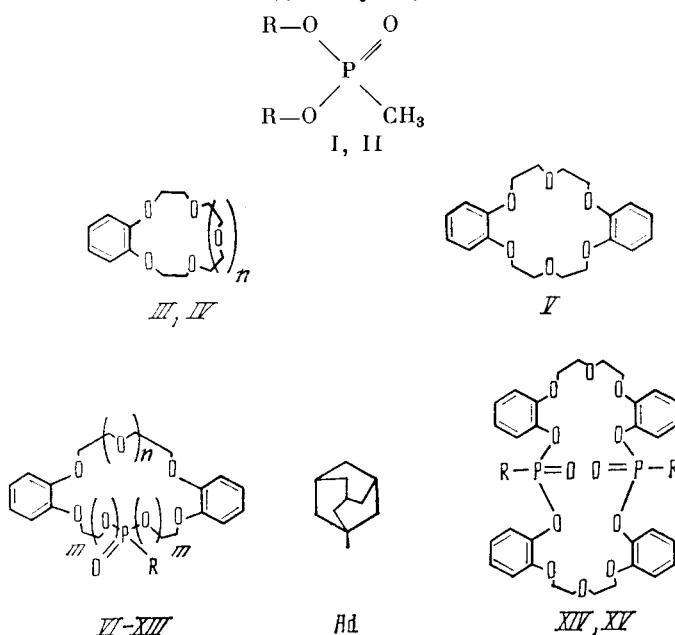
**СОЛОТНОВ А. Ф., СОЛОВЬЕВ В. П., ГОВОРКОВА Л. В.,
КУДРЯ Т. Н., ЧАЙКОВСКАЯ А. А., РАЕВСКИЙ О. А.**

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С СОЛЯМИ КАЛЬЦИЯ В АПЕТОНИТРИДЕ

Макроциклические лиганды представляют несомненный интерес с позиции их комплексообразующей способности. Именно на этом эффекте основано их применение в качестве катализаторов и экстрагирующих средств [1—3]. В последние годы возрос интерес и к биологической активности макроциклических производных: показано, что такие соединения обладают кардиотропными и психотропными свойствами [4—6]. И в этом случае активность связывают с образованием комплексов таких полидентатных лигандов с катионами металлов и (или) взаимодействием их с биологическими мембранами.

Комплексообразованию макроциклов с эндоциклическими фосфорсодержащими группами посвящен ряд работ, в которых изучено взаимодействие таких макроциклов с солями щелочных и щелочноземельных металлов [7—12], с перхлоратом серебра [13] и соединением европия [14]. Что касается бензо-краун-эфиров, то их взаимодействие с солями щелочных и щелочноземельных металлов достаточно полно изучено [15, 16], однако, как и в случае фосфорсодержащих макроциклов, практически отсутствуют термодинамические данные по комплексообразованию с солями кальция.

В настоящей работе представлены результаты изучения комплексообразования ряда фосфорсодержащих физиологически активных бензокраун-эфиров [17, 18] и их кислородсодержащих аналогов с роданидом и перхлоратом кальция в ацетонитриле методами ИК спектроскопии и растворной калориметрии. Использование этих двух методов позволило не только выявить взаимодействующие с кальцием электронодонор-



ные центры макроциклов, но и определить термодинамические характеристики комплексообразования. Структурные формулы изученных соединений могут быть представлены следующим образом (см. стр. 319), где $R = \text{CH}_3$ (I, VI, VIII, XIII, XIV), C_6H_5 (II), Ad (VII, IX, XII, XV), Ph (X), OPh (XI); $n = 0$ (III), 1 (IV, VI, VII), 2 (VIII, IX, X, XI, XII, XIII); $m = 0$ (VI, VII, VIII, IX, X, XI), 1 (XII, XIII).

ИК спектры поглощения растворов лигандов, солей кальция и их смесей в ацетонитриле регистрировали на спектрофотометре PE-283B в кюветах KBr и CaF_2 , толщиной 0,006, 0,05 и 0,287 см с разрешением $\pm 2 \text{ см}^{-1}$. Концентрации $\text{Ca}(\text{NCS})_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ и лигандов составляли 0,010—0,065, 0,008—0,070, 0,006—0,035 моль/л соответственно. Теплоты реакций измеряли на дифференциальном калориметре LKB-2107/112 по методике смешения растворов реагентов и в отдельных случаях — методом калориметрического титрования. Общие концентрации реагентов в калориметрии смешения составляли 0,005—0,05 для $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ и 0,003—0,08 моль/л для лигандов, концентрации титруемого раствора были равны 0,01—0,02, титранта 0,2—0,3 моль/л. Титрование проводили до достижения более чем двукратного превышения концентрации титранта в растворе над концентрацией титруемого вещества.

Расчет стехиометрии находящихся в равновесной системе комплексов, логарифмов констант равновесий, энталпий реакций и мольных экстинкций компонентов проводили с использованием ЭВМ «Nord-10» и программы EQ, алгоритм которой изложен в работах [19, 20]. По данным калориметрии (теплоты реакций, начальные концентрации реагентов и объемы растворов) рассчитывали энталпии и логарифмы констант равновесий. По данным спектрофотометрии (оптическая плотность растворов, соответствующая полосе поглощения $\nu(P=O)$, $\nu(\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C})$ или $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ связанного или (и) свободного лиганда, начальные концентрации реагентов и толщина слоя раствора) определяли константы равновесий и мольные экстинкции комплексов или (и) лиганда.

Состав комплексов, участвующих в равновесии, рассчитывали для ряда возможных моделей CaX_nL_m (X — анион, L — лиганд, $n = 0, 1, 2$; $m = 0, 1, 2, 3, 4$) и с учетом различного числа и комбинаций комплексов в растворе. Среди оцененных моделей соответствующей реальному равновесию в растворе считали ту, которая наилучшим образом согласовывалась с экспериментальными данными по статистическим критериям (фактор Гамильтона [21] и анализ остатков [22]).

Фосфорсодержащие макроциклические соединения и модельные фосфонаты синтезированы в [7]. Бензо-краун-эфиры марки «х.ч.» перекристаллизовывали из ацетона и сушили в вакууме ($p \sim 5 \text{ Па}$) до постоянной массы. Тиоцианат и перхлорат кальция дважды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме ($p \sim 5 \text{ Па}$): $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ при постепенном нагревании от 354 до 383 К в течение 50 ч, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ при 483 К в течение 60 ч. Ацетонитрил очищали по методике [23].

При разделении перекрывающихся полос в ИК спектрах проводили их аппроксимацию гауссовыми и лоренцевыми контурами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК спектры растворов. Ввиду большого числа функциональных групп в молекулах соединений I—XV их ИК спектры в средней области содержат много полос поглощения различной интенсивности. Однако имеющийся обширный материал [24—28] по ИК спектрам подобных соединений позволяет с достаточной определенностью выделить довольно узкие интервалы волновых чисел, в которых проявляются полосы поглощения, связанные с колебаниями атомов, входящих в электронодонорные группы: $\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{P}=\text{O}$. Так, в спектрах соединений II—XV в области 1175—1225 cm^{-1} проявляются полосы поглощения средней интенсивности, которые, согласно [24, 25], можно уверенно связать с колебаниями $\nu_{as}(\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C})$. В области 1100—1150 cm^{-1} для лигандов III—XV наблюдаются интенсивные полосы, связанные с колебаниями $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ и яв-

Частоты валентных колебаний (см^{-1}) в области ИК спектра 1000–1300 см^{-1}
для растворов лигандов и их смесей с солями кальция в ацетонитриле

Соединение	$\nu_{as}(\text{C—O—C})$		$\nu_{as}(\text{Cap—O—C})$			$\nu(\text{P=O})$		
	L	L+Ca(NCS) ₂	L	L+Ca(NCS) ₂	L+Ca(ClO ₄) ₂	L	L+Ca(NCS) ₂	L+Ca(ClO ₄) ₂
I						1254	1220	
II						1266	1240	
III	1144							
	1120	1124	1200	1188	1188			
	1114	1097						
IV	1126							
	1107	1107	1224	1190	1190			
	1096	1096						
V	1126	1126	1224	1200	1200			
		1107						
		1096	1096					
VI	1114	1114	1205	1197	1197	1265		1250
			1186				1231	1231
VII	1114	1114	1205	1197	1197	1263		1250
			1186				1231	1231
VIII	1115	1115	1206	1200	1200	1268	1266	1266
			1186	1179	1179			
IX	1114	1114	1206	1197	1197	1261		1250
			1186				1231	1231
X	1118	1112	1210	1197	1197	1270	1267	1267
			1182	1178	1178			
XI	1117	1111	1220	1216	1216	1262	1260	1259
			1184	1179	1179			
XII	1116	1116	1208	1198	1198	1267		1250
			1188				1231	1231
XIII	1128	1128	1223	1217	1217	1258	1255	1255
XIV	1112	1112	1203	1203	1203	1266		1250
			1185	1185	1185		1231	1231
XV	1112	1112	1203	1197	1197	1265		1250
			1187				1231	1231

ляющиеся чувствительными к конформационному состоянию фрагментов COCCOC [26, 27]. Что касается валентных колебаний фосфорильной группы, их полосы поглощения, проявляясь в области 1220–1270 см^{-1} для фосфонатов [28], в случае соединений VI–XV накладываются на полосы поглощения $\nu_s(\text{Cap—O—C})$. Однако в отличие от последнего колебания, являющегося весьма нечувствительным к межмолекулярным взаимодействиям [26], частоты и интенсивности полос поглощения $\nu(\text{P=O})$ подвержены сильному влиянию среды и фазового состояния и на основе этого признака могут быть идентифицированы с достаточной определенностью. Отнесение полос поглощения $\nu(\text{P=O})$, $\nu_{as}(\text{Cap—O—C})$, $\nu_{as}(\text{C—O—C})$ в спектрах соединений I–XV представлено в табл. 1.

Добавление в ацетонитрильные растворы лигандов I–XV солей кальция приводит в большинстве случаев к заметным изменениям спектров в средней области. Эти изменения различны для модельных фосфорсодержащих соединений I–II, бензо-краун-эфиров III–V и фосфорсодержащих макроциклических соединений VI–XV и заслуживают отдельного обсуждения.

В случае соединений I–II интенсивные полосы поглощения в области 1250–1270 см^{-1} , отнесенные к колебаниям $\nu(\text{P=O})$, при комплексообразовании заметно (на 25–35 см^{-1}) смещаются в сторону меньших значений волновых чисел с существенным увеличением интегральной интенсивности. Тем самым спектральные данные по модельным соединениям свидетельствуют о возможности участия фосфорильной группы в комплексообразовании с кальцием в случае соединений VI–XV.

Для бензо-краун-эфиров III–V комплексообразование с кальцием в ацетонитриле приводит к спектральным изменениям в областях проявления как $\nu_{as}(\text{Cap—O—C})$, так и $\nu_{as}(\text{C—O—C})$. Но эти изменения различны

Таблица 2

Константы, энталпии и энтропии комплексообразования, состав и мольные экстинкции комплексов, образующихся при взаимодействии $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ с фосфорсодержащими макроциклическими и модельными лигандами в CH_3CN при 298 К

Лиганд	M : L	lg β *		—ΔH, Дж/моль	ΔS, Дж/моль· К	ε, л/моль·см	R-фактор, %	
		ИК	K				ИК	K
I	0 : 1	—	—	15,3±4,1 32,1±3,2	—5,4 -8,3	329±45 690 3380	10,0	2,5
	1 : 1	2,69±0,69	2,4±1,4					
	1 : 2	4,30±0,70	5,19±0,45					
	1 : 4	6,04±0,82	7,5±1,1					
II	0 : 1	—	—	8,5±1,1 31,3±8,2	15,2 -29,7	464±50 725±57 990±100	1,6	4,7
	1 : 1	1,92±0,10	2,29±0,56					
	1 : 2	3,84±0,15	3,93±0,24					
III	0 : 1	—	—	23,0±1,7 25,5±3,1	-15,5 6,0	219±27 547±61 540±200	1,9	2,5
	1 : 1	2,57±0,34	3,22±0,16					
	1 : 2	4,46±0,89	4,78±0,48					
IV	1 : 1	3,91±0,25	4,18±0,25	26,0±3,0	-7,2	227±4	1,7	2,8
V	1 : 1	4,2				725±66	9,6	—
VI	1 : 1	2,44±0,41	2,53±0,85	13,4±5,3	3,5	520±180	4,4	8,0
	1 : 2	4,79±0,64	4,8	22	18	670±140		
VII	1 : 1	3,14±0,19	3,03±0,47	9,9±0,2	24,8	441±12	2,1	1,5
	1 : 2	5,96±0,67	5,14±0,21	25,2±2,5	13,9	665±13		
VIII	0 : 1	—	—	17,2±0,9 34,6±1,0	-19,7 -28,1	313±14 431±41 574±92	3,0	2,4
	1 : 1	1,66±0,38	1,98±0,10					
	1 : 2	3,87±0,80	4,59±0,05					
IX	1 : 1	2,47±0,45	2,75±0,36	6,4±1,4	31,3	278±22	4,2	9,5
	1 : 2	4,84±0,63	4,50±0,27			834±210		
X	0 : 1	—	—	6	20	910 850 1240	2,9	8,4
	1 : 1	2,1	2,1					
	1 : 2	5,4	5,6					
XI	0 : 1	—	—	7,7±0,5	17,8	328±47 213±13	2,6	5,2
	1 : 1	2,74±0,60	2,28±0,14					
	1 : 2	3,6	3,4					
XII	1 : 1	2,32±0,50	3,29±0,93	9,3±0,8	31,8	323±62	9,1	6,7
	1 : 2	4,24±0,37	5	16	40	1500		

* β — полная (общая) константа устойчивости комплексов: $\text{Ca}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons \text{CaL}^{2+}$, β_1 ; $\text{Ca}^{2+} + 2\text{L} \rightleftharpoons \text{CaL}_2^{2+}$, β_2 ; $\text{Ca}^{2+} + 4\text{L} \rightleftharpoons \text{CaL}_4^{2+}$, β_4 . Размерность концентраций в константах равновесий моль/л. ИК — метод ИК спектрофотометрии, K — метод растворной калориметрии.

по своему характеру. Так, если в области 1175—1225 cm^{-1} вместо одной полосы $\nu_{as}(\text{C}_{ap}-\text{O}-\text{C})$ в спектрах каждого лиганда появляется только одна полоса в спектре комплекса, то в области 1090—1150 cm^{-1} изменение спектров существенно сложнее. Связано это, вероятно, с различным конформационным состоянием фрагментов COCCOC в молекулах лигандов и их комплексов. Известно, что в свободном бензо-15-краун-5 указанные фрагменты имеют конформации *транс* — *гош* — *транс*, *транс* — *гош* — *гош* (1), *транс* — *гош* — *гош* (2) [29]. Согласно этим данным, им соответствуют полосы поглощения $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ с максимумами 1096, 1107 и 1126 cm^{-1} . Комплексообразование с кальцием приводит к исчезновению полосы 1126 cm^{-1} . Полосы 1096 и 1107 cm^{-1} сохраняются в спектре, однако относительные интенсивности их существенно изменяются. Данные рентгеноструктурного анализа бензо-15-краун-5 и его комплекса с роданидом кальция свидетельствуют об уменьшении конформационной неоднородности фрагментов COCCOC в комплексе по сравнению с лигандом [30]. Аналогичная ситуация реализуется и в случае бензо-12-краун-4.

Для фосфорсодержащих макроциклов VI—XV ИК спектры наиболее сложные. Так, для соединений VI, VII, IX, XII, XIV, XV добавление в ацетонитрильные растворы солей кальция приводит к уменьшению ин-

Таблица 3

Состав, константы образования и мольные экстинкции комплексов, образующихся при взаимодействии $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ с фосфорсодержащими макроциклическими и модельными лигандами в CH_3CN при 298 К (метод ИК спектрофотометрии)

Лиганд	M : L	$\lg \beta$	ϵ , моль \cdot см	R-фактор, %
III	0 : 1	—	239 \pm 33	6,0
	1 : 1	2,91 \pm 0,76	575 \pm 54	
	1 : 2	5,8 \pm 1,0	622 \pm 73	
IV	1 : 1	3,64 \pm 0,29	266 \pm 8	2,1
	1 : 2	5,2 \pm 1,1	330 \pm 100	
V	0 : 1	—	98 \pm 31	4,5
	1 : 1	4,6 \pm 1,5	742 \pm 23	
VI	1 : 1	3,02 \pm 0,33	542 \pm 33	1,6
	1 : 2	5,74 \pm 0,56	678 \pm 31	
VII	0 : 1	—	290 \pm 91	3,4
	1 : 1	3,6 \pm 1,5	406 \pm 29	
	1 : 2	6,1 \pm 1,3	848 \pm 93	
VIII	0 : 1	—	310 \pm 16	3,0
	1 : 1	2,07 \pm 0,61	424 \pm 47	
	1 : 2	4,4 \pm 1,2	514 \pm 79	
IX	0 : 1	—	566 \pm 46	2,3
	1 : 1	2,83 \pm 0,47	1014 \pm 22	
	1 : 2	4,07 \pm 0,23	500	
X	0 : 1	—	234 \pm 7	2,7
	1 : 1	2,0	609 \pm 73	
	1 : 2	4,3	623 \pm 71	
XI	0 : 1	—	375 \pm 51	2,3
	1 : 1	2,5	472	
	1 : 2	5	—	
XII	1 : 1	3,24 \pm 0,47	383 \pm 21	5,7
	1 : 2	5,31 \pm 0,11	1700	

тенсивности полос $\nu(\text{P=O})$ и появлению новых полос при меньших значениях волновых чисел. Необходимо отметить, что добавление роданида и перхлората кальция сопровождается различными изменениями в этой области спектров: если в случае $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ появляется только одна полоса поглощения при 1231 см^{-1} , то в случае $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ — две: при 1231 и 1250 см^{-1} . Это является основанием для предположения, что при добавлении перхлората кальция образуются в заметных количествах комплексы разных типов. Для лигандов VIII, X, XI, XIII добавление солей кальция не приводит к существенным изменениям в этой области ИК спектров растворов.

Помимо изменения ИК спектров в области $\nu(\text{P=O})$ наблюдаются также изменения положений и интенсивностей полос поглощения ν_{as} ($\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}-\text{C}$) 1170 — 1230 см^{-1} , что также может быть связано с участием анизольных атомов кислорода в комплексообразовании с кальцием. Что касается возможности координации металлом эфирных атомов кислорода фосфорсодержащих макроциклов, суждения об этом только на основании ИК спектров сделаны в данном случае быть не могут ввиду отсутствия заметных изменений в области 1090 — 1150 см^{-1} , где проявляются колебания $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$.

Аналитическими признаками комплексообразования лигандов III—XV могут служить изменения ИК спектров в областях 900 — 1000 см^{-1} , обусловленные колебаниями $\tau(\text{CH}_2)$ и $\rho(\text{CH}_3)$, и 730 — 800 см^{-1} , где проявляются валентные колебания $\text{Ph}-\text{O}$, смешанные с колебаниями бензольного кольца [25].

Термодинамические характеристики комплексообразования. Установленные изменения ИК спектров ацетонитрильных растворов лигандов при добавлении солей кальция позволяют предполагать образование в заметных количествах комплексов указанных соединений. Качественную

оценку констант комплексообразования проводили методом ИК спектрофотометрии, а в случае изучения взаимодействия лигандов с роданидом кальция — методом растворной калориметрии, позволившим оценить также энタルпию и энтропию комплексообразования. Полученные обоими методами величины логарифмов констант комплексообразования совпадают в пределах стандартных отклонений (табл. 2). Однако следует отметить, что значения $\lg \beta$, полученные калориметрическим методом, несколько выше, чем оцененные методом ИК спектрофотометрии. Возможно, это связано с различным характером систематических погрешностей методов: в первом случае измеряется интегральное свойство системы (теплота всех реакций), во втором — дифференциальное свойство (оптическая плотность при определенном значении волнового числа). Рассчитанные термодинамические характеристики комплексообразования роданида и перхлората кальция с лигандами I—XV в ацетонитриле при 298 К представлены в табл. 2, 3. Все изученные лиганды способны связывать ионы кальция. Фосфорсодержащие модельные и макроциклические лиганды кроме простых комплексов с соотношением $\text{Ca}^{2+} : L = 1 : 1$ образуют и комплексы состава $1 : 2$, а для лиганда I зафиксирован комплекс более сложного состава $1 : 4$, что вполне соответствует данным [31]. Бензо-краун-эфиры также образуют комплексы составов $1 : 1$ и $1 : 2$, за исключением соединений IV и V, для которых с роданидом кальция комплексов состава $1 : 2$ не обнаружено. Величины логарифмов констант устойчивости комплексов $\lg \beta_1$ состава $1 : 1$ в зависимости от лиганда изменяются в широком интервале от 1,7 до 4,6, для комплексов состава $1 : 2$ величины $\lg \beta_2$ лежат в интервале 2,0—6,0. Соответствующие величины энталпий и энтропий комплексообразования с роданидом кальция изменяются в следующих интервалах: $-\Delta H_1 = 6,0\text{--}26,0$, $-\Delta H_2 = 4\text{--}35$ кДж/моль, $\Delta S_1 = -26 \div +31$, $\Delta S_2 = -30 \div +9$ Дж/моль. Фосфорсодержащие лиганды по комплексообразующей способности с кальцием в общем уступают бензо-краун-эфирам и в ацетонитрильных растворах по величинам $\lg \beta_1$ являются средними комплексообразователями.

Увеличение размера фосфорсодержащего макроцикла, сопровождающееся увеличением числа эфирных групп $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ в нем, при прочих равных условиях приводит к существенному уменьшению оценок констант комплексообразования с роданидом кальция: соответственно 3,14; 2,47; 2,32 ($\lg \beta_1$) и 5,96; 4,84; 4,24 ($\lg \beta_2$) в ряду лигандов VII, IX и XII, 2,44; 1,66 ($\lg \beta_1$) и 4,79; 3,87 ($\lg \beta_2$) для лигандов VI и VIII. Однако энталпии комплексообразования $-\Delta H_1$ и $-\Delta H_2$ при этом либо не меняются в пределах стандартных отклонений (для лигандов с адамантильным заместителем при фосфоре), либо возрастают (для лигандов с метильным заместителем при фосфоре). Такие изменения констант и энталпий при комплексообразовании с увеличением числа электронодонорных центров в лигандах указывают на существенный вклад энтропии ΔS_1 и ΔS_2 , что свидетельствует о структурных изменениях в растворе, происходящих при комплексообразовании.

В работе [15] проанализирована корреляция между ΔH и ΔS комплексообразования краун-эфиров с ионами металлов. Для макроциклических фосфорсодержащих соединений VI—XII и модельных лигандов I—II также наблюдается линейная корреляция между энталпией и энтропией образования комплексов $1 : 1$ с роданидом кальция:

$$\Delta H \text{ (кДж/моль)} = 13,1 - 0,68 T \Delta S, \quad N = 9, \quad s = 2,0, \\ R = 0,885. \quad (1)$$

Здесь N — число точек, s — стандартное отклонение, R — коэффициент корреляции. При исключении из этого ряда лигандов X и XI корреляционная связь между ΔH и ΔS существенно возрастает:

$$\Delta H \text{ (кДж/моль)} = 13,6 - 0,63 T \Delta S, \quad N = 7, \quad s = 1,5, \quad R = 0,938.$$

По-видимому, это связано с недостаточной точностью определения термодинамических характеристик для лигандов X и XI, обусловленной слаб-

быми изменениями в ИК спектрах и низкими значениями энталпий комплексообразования.

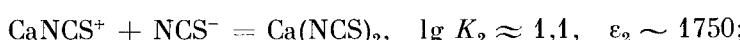
Макроциклы с метильными и адамантильными заместителями при атоме фосфора образуют две группы по величинам ΔS_1 и по соотношению между ΔH_1 и ΔS_1 . Лиганды с адамантильным заместителем обладают большими значениями ΔS_1 и меньшими значениями $-\Delta H_1$ относительно лигандов с метильным заместителем. Поскольку для лигандов с метильным заместителем энтропия ΔS_1 отрицательна или близка к нулю, комплексообразование для них обусловлено относительно высокими значениями $-\Delta H_1$. Для лигандов с адамантильным заместителем энтропия комплексообразования ΔS_1 положительна, а энталпия $-\Delta H_1$ имеет меньшие значения, чем для лигандов с метильным заместителем. Следовательно, более высокие значения констант комплексообразования $\lg \beta_1$ адамантилсодержащих лигандов обусловлены энтропийным вкладом.

Для фосфорсодержащих лигандов с одинаковым макроциклическим остовом при взаимодействии с роданидом или перхлоратом кальция константа комплексообразования $\lg \beta_1$ в определенной степени пропорциональна энталпии образования заместителя при фосфорильной группе $-\Delta H_f^0$ (298,15 K, RH, г), где R = Ph, Me, OPh, Ad. (Величины $-\Delta H_f^0$ взяты из работы [32].) Эта закономерность наблюдается в ряду 17-членных (VIII–XI) и 14-членных (VI и VII) макроциклов. Отмеченная зависимость справедлива и для $-\Delta H_1$, так как уравнение (1) связано с известным соотношением $-RT \ln K = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$. Значительное влияние заместителя при R=O-группе на комплексообразование фосфорсодержащих лигандов подтверждает вывод, сделанный на основе анализа ИК спектров: наиболее сильным комплексообразующим центром этих лигандов является атом кислорода фосфорильной группы. Дополнительным существенным подтверждением этого является тот факт, что бензо-краун-эфиры II, IV не подчиняются указанной корреляции (1) и для них характерны более высокие значения энталпии $-\Delta H_1$.

Значения логарифмов констант устойчивости комплексов состава 1 : 1 пикрата кальция с лигандами VIII–XI в среде хлористый метилен + + ацетонитрил (2 об. %) получены методом растворимости без учета образования комплексов 1 : 2 [7]. Тем не менее эти данные не противоречат выводу о характере влияния заместителя при R=O-группе на комплексообразующую способность лигандов VIII–XI.

Роль аниона при взаимодействиях в системе Ca^{2+} —лиганд (I–XV)—анион (NCS^- , ClO_4^-) в ацетонитриле. Замена роданид-иона на перхлорат-ион приводит к закономерному возрастанию констант комплексообразования с проявлением тенденции к образованию комплексов стехиометрии 1 : 2 (табл. 2, 3). Влияние аниона может быть обусловлено присутствием в растворе наряду с Ca^{2+} ассоциатов CaX^+ и CaX_2 ($X = \text{NCS}^-$, ClO_4^-), которые могут повлиять на термодинамические величины комплексообразования косвенно (ассоциат не входит в состав комплексов) или непосредственно (ассоциат входит в состав комплексов). Как правило, при комплексообразовании макроциклических лигандов с ионами металлов влияние аниона соли не учитывается [16]. Но в ряде работ [33–36] показано существенное влияние природы аниона и процессов диссоциации соли на комплексообразование катионов с органическими молекулами.

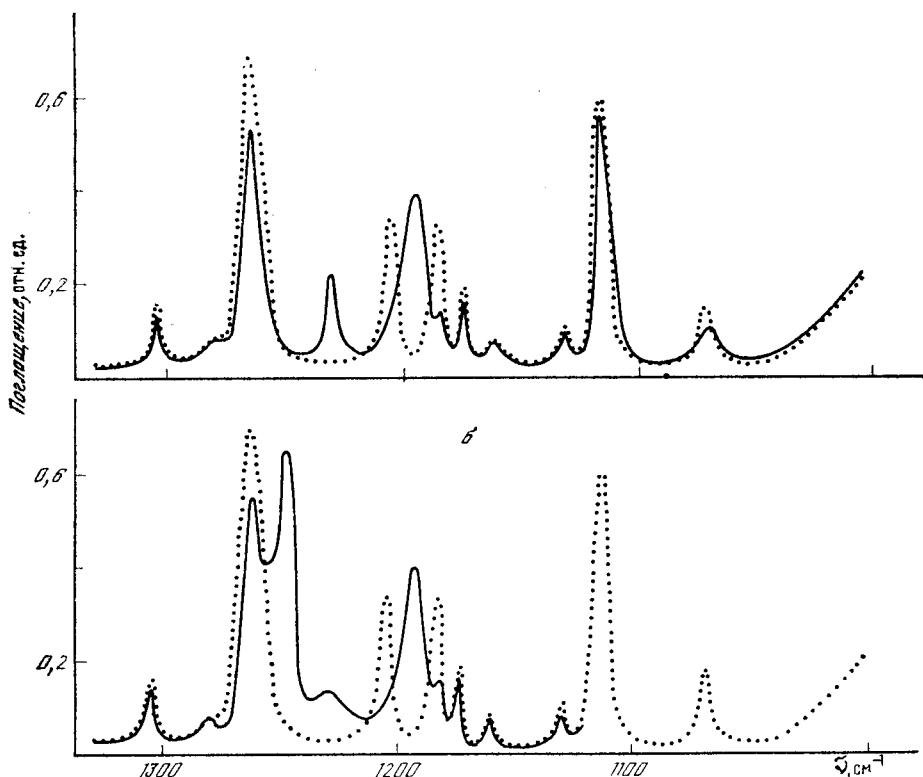
Для обсуждения конкретной схемы комплексообразования было проведено исследование ассоциаций роданида и перхлората кальция в ацетонитриле методом ИК спектрофотометрии. В данной части работы использовали подход к оценке ассоциации солей, предложенный в работах [37, 38]. По полосам валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ 2070 cm^{-1} и $\nu(\text{ClO}_4)$ 645 и 1154 cm^{-1} рассчитаны логарифмы констант равновесий и молярные коэффициенты экстинкций ассоциатов ($\varepsilon_L = 1360 \pm 200$):



Из этих данных очевидно, что в ацетонитрильном растворе в использованном интервале концентраций роданид кальция существует в форме частиц CaNCS^+ , $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ и Ca^{2+} с преобладанием частиц CaNCS^+ . В отличие от роданида для перхлората кальция превалирующими формами в ацетонитриле являются Ca^{2+} в равновесии с CaClO_4^+ . Форма $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ не зафиксирована. Эти данные согласуются с имеющимися результатами по диссоциации $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ в диметилформамиде, в котором эта соль существует в виде ионных пар $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{NCS}^-$ и тройников $-\text{SCN} \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{NCS}^-$ [37]. Что же касается $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, то в этом случае можно использовать данные [38], согласно которым для склонного к ассоциации перхлората магния в ацетонитриле основной формой является ионная пара $\text{Mg} \cdot \text{ClO}_4^+$.

Использование значений логарифмов констант ассоциаций солей $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ и $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ в расчетах по комплексообразованию привело к воз-

a



ИК спектры растворов лиганда IX (точки) и смесей (сплошная) с $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ (а) и $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ (б) в ацетонитриле

можности оценить в комплексах не только стехиометрию металла : лиганд, но и долю участия в них указанных частиц Ca^{2+} , CaX^+ , CaX_2 . Расчеты выполняли на примере комплексообразования роданида и перхлората кальция с бензо-15-краун-5 и с фосфоросодержащим лигандом IX. Выбор этих систем определялся тем, что они, являясь типичными представителями среди изученных соединений III—XV, обладают и своими особенностями. Бензо-краун-эфир IV с $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ образует комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2, с $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ не обнаружен комплекс состава 1 : 2, а в случае лиганда IX в ИК спектре в присутствии перхлората кальция наблюдается дополнительная полоса при 1250 cm^{-1} , которой нет в присутствии $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ (рисунок).

Расчеты логарифмов констант комплексообразования с учетом ассоциации солей кальция показали (табл. 4), что роданид кальция с бензо-15-краун-5 образует комплексные частицы как содержащие, так и не содержащие в своем составе анион, которые располагаются в следующем порядке по концентрационному вкладу в состав комплексов 1 : 1 : $\text{CaXL}^+ >$

Таблица 4

Логарифмы констант комплексообразования и мольные экстинкции комплексов, рассчитанные по данным ИК спектрофотометрии для ряда моделей равновесий в растворе CH_3CN при 298 К с учетом и без учета ассоциации $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ и $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$

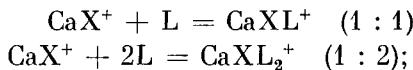
Система	Модели равновесий в растворе	$\lg \beta$	ε , л/моль·см	R-фактор, %	v^{**} , cm^{-1}
$\text{Ca}(\text{NCS})_2 + \text{IV}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{L} = \text{CaL}^{2+}$ $\text{Ca}^{2+} + \text{X}^- = \text{CaX}^+$ $\text{Ca}^{2+} + 2\text{X}^- = \text{CaX}_2$ $\text{Ca}^{2+} + \text{L} = \text{CaL}_2^{2+}$ $\text{Ca}^{2+} + \text{X}^- + \text{L} = \text{CaXL}^+$ $\text{Ca}^{2+} + 2\text{X}^- + \text{L} = \text{CaX}_2\text{L}$	$3,91 \pm 0,25$ 3,8 * 4,9 * $3,79 \pm 0,55$ $7,58 \pm 0,99$ 9 ± 3	228 ± 4 2200 200 260	1,7 1,4	1190
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + \text{IV}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{L} = \text{CaL}^{2+}$ $\text{Ca}^{2+} + 2\text{L} = \text{CaL}_2^{2+}$ $\text{Ca}^{2+} + \text{X}^- = \text{CaX}^+$ $\text{Ca}^{2+} + \text{L} = \text{CaL}_2^{2+}$ $\text{Ca}^{2+} + \text{X}^- + \text{L} = \text{CaXL}^+$ $\text{Ca}^{2+} + 2\text{L} = \text{CaL}_2^{2+}$	$3,64 \pm 0,29$ $5,2 \pm 1,1$ 1,4 * 4,0 5,8 6,8	266 ± 8 330 ± 100 260 ± 110 273 ± 90 278 ± 60	2,1 2,0	1190
$\text{Ca}(\text{NCS})_2 + \text{IX}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{L} = \text{CaL}^{2+}$ $\text{Ca}^{2+} + 2\text{L} = \text{CaL}_2^{2+}$ $\text{Ca}^{2+} + \text{X}^- = \text{CaX}^+$ $\text{Ca}^{2+} + 2\text{X}^- = \text{CaX}_2$ $\text{Ca}^{2+} + \text{X}^- + \text{L} = \text{CaXL}^+$ $\text{Ca}^{2+} + \text{X}^- + 2\text{L} = \text{CaXL}_2^{2+}$ $\text{Ca}^{2+} + 2\text{L} = \text{CaL}_2^{2+}$	$2,47 \pm 0,45$ $4,84 \pm 0,63$ 3,8 4,9 5,7 8,3 4,8	280 ± 22 830 ± 210 288 677 1200	4,2 4,0	1231
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + \text{IX}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{L} = \text{CaL}^{2+}$ $\text{Ca}^{2+} + 2\text{L} = \text{CaL}_2^{2+}$ $\text{Ca}^{2+} + \text{X}^- = \text{CaX}^+$ $\text{Ca}^{2+} + \text{L} = \text{CaL}_2^{2+}$ $\text{Ca}^{2+} + 2\text{L} = \text{CaL}_2^{2+}$	$2,83 \pm 0,47$ $4,07 \pm 0,23$ 1,4 $2,98 \pm 0,18$ $3,86 \pm 0,31$	566 ± 46 1014 ± 22 677 460 ± 49 1039 ± 33	2,3 1,4	1250

* В расчетах логарифмов констант равновесий константы ассоциации $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ и $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ не варьировались.

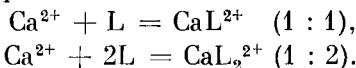
** v — аналитическая полоса связанного лиганда, по которой проводился расчет логарифмов констант равновесий.

$> \text{CaX}_2\text{L} > \text{CaL}^{2+}$. В случае перхлората кальция концентрации образующихся комплексов с данным лигандом представлены последовательностью $\text{CaXL}^+ > \text{CaL}^{2+} > \text{CaL}_2^{2+}$, включающей уже комплекс 1 : 2. Для фосфорсодержащего лиганда IX с $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ в равновесии обнаружены формы $\text{CaXL}^+ \approx \text{CaXL}_2^{2+} > \text{CaL}_2^{2+}$, а с $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ расчеты позволили установить только $\text{CaL}^{2+} > \text{CaL}_2^{2+}$. Учет ассоциации солей приводит к уменьшению R-фактора (табл. 2—4), что можно рассматривать как довод в пользу более точного описания равновесий в растворах. Таким образом, термодинамические величины комплексообразования, приведенные в табл. 2, 3, соответствуют в основном следующим процессам:

в случае $\text{X} = \text{NCS}^-$



в случае $\text{X} = \text{ClO}_4^-$



Из анализа ИК спектров лигандов и их комплексов следует, что в процессе комплексообразования происходит конформационная перестройка лигандов с изменением положения полос колебаний атомов, участвующих в комплексообразовании.

Впервые для изученных фосфорсодержащих лигандов с солями кальция наряду с константами получены энталпии и энтропии комплексообразования. Установлено, что равновесные константы комплексообразования фосфорсодержащих макроциклов с солями кальция выше, чем у модельных соединений $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{Me}$, $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{Me}$ и, как правило, ниже, чем у бензо-краун-эфиров $\text{B}12\text{K}4$, $\text{B}15\text{K}5$, $\text{D}\text{B}18\text{K}6$; фосфорсодержащие модель-

ные и макроциклические лиганды кроме простых комплексов состава $\text{Ca}^{2+} : \text{L}$, равного 1 : 1, образуют комплексы 1 : 2.

Обнаружено существенное влияние природы аниона на состав и стехиометрию образующихся комплексов в растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сайто Т. // Кагаку кеяку. 1982. Т. 30. № 1. С. 25.
2. Лукьяненко Н. Г., Богатский А. В., Кириченко Н. Н. // Ж. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30. № 5. С. 571.
3. Ласкорин Б. Н., Якшин В. В. // Ж. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30. № 5. С. 579.
4. Hiraoka M. Crown Compounds, their Characteristic and Application. Tokyo: Kon-dasha Ltd. 1982.
5. Shankarangrayan P. C., Copalakrishnan C., Nazimunden S. K. et al. // Curr. Sci. 1979. V. 48. No. 15. P. 682.
6. Лукьяненко Н. Г., Богатский А. В., Ярошевко И. М. и др. // Фармакология и токсикология. 1984. № 5. С. 29.
7. Чайковская А. А., Кудря Т. Н., Пинчук А. М. // Ж. общ. химии. 1987. Т. 57. № 3. С. 671.
8. Яцимирский К. Б., Синявская Э. И., Кудря Т. Н. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 1. С. 100.
9. Яцимирский К. Б., Бударин Л. И., Штепанек А. С. и др. // Теор. эксперим. химия. 1976. Т. 12. № 3. С. 421.
10. Бидзилия В. А., Головкова Л. П., Яцимирский К. Б. и др. // Теор. эксперим. химия. 1982. Т. 18. № 1. С. 65.
11. Яцимирский К. Б., Кабачник М. И., Синявская Э. И. и др. // Ж. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 7. С. 1788.
12. Бидзилия В. А., Головкова Л. П., Яцимирский К. Б. // Ж. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 5. С. 1235.
13. Яцимирский К. Б., Бидзилия В. А., Таланова Г. Г. и др. // Теор. эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 4. С. 505.
14. Яцимирский К. Б., Бидзилия В. А., Головкова Л. П., Штепанек А. С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 5. С. 1142.
15. Inoue Y., Hakushi T. // Perkin Trans. II. 1985. Pt. 2. No. 7. P. 935.
16. Izatt R. M., Brackshaw J. S., Steven A. N. et al. // Chem. Rev. 1985. V. 85. No. 4. P. 271.
17. Лукоянов Н. В., Раевский О. А., Штепанек А. С., Кудря Т. Н. // Биол. мембранны. 1984. Т. 1. № 4. С. 379.
18. Лукоянов Н. В., Ванькин Г. И., Журавлева Л. В., Раевский О. А. // Биол. мембранны. 1985. Т. 2. № 1. С. 71.
19. Новиков В. П., Раевский О. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 6. С. 1336.
20. Игнатьева Т. И., Новиков В. П., Крон Т. Е., Раевский О. А. // Ж. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 2. С. 378.
21. Хартли Ф., Бердес К., Оклок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир. 1983. С. 86.
22. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ. М.: Мир, 1980. С. 160.
23. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. С. 439.
24. Marjit D., Bischuij P. K., Banerjee S. B. // Indian. J. Phys. 1972. V. 46. P. 49.
25. Новиков В. П., Ярков А. В., Солотнов А. Ф., Раевский О. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 4. С. 1047.
26. Ogawa J., Ohta M., Sakaribara M. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V. 41. No. 3. P. 650.
27. Fonassier M., Lasseques J. C. // J. chim. phys. 1978. V. 75. No. 9. P. 865.
28. Karayannis N. M., Mikulski C. M., Goland L. S., Pytlewski L. L. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40. No. 8. P. 1513.
29. Hanson I. R. // Acta crystallogr. 1978. V. 34B. P. 1026.
30. Owen J. D. // Dalton Trans. 1978. No. 10. P. 1418.
31. Karayannis N. M., Owens C., Pytlewski L. L. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. P. 2059.
32. Стапл Р., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
33. Синявская Э. И. // Коорд. химия. 1986. Т. 12. № 9. С. 1155.
34. Chantoni M. K., Kolthoff I. M., Roland G. // Austral. J. Chem. 1983. V. 36. No. 9. P. 1753.
35. Pechanec V., Kocian O., Halaska V., Pankova M. // Collect. Czech. Chem. Comm. 1981. V. 46. P. 2166.
36. Zawada J., Pechanec V., Zajicek J. et al. // Collect. Czech. Chem. Comm. 1985. V. 50. No. 5. P. 1184.
37. Перельгин И. С., Осипов В. С., Грязнов С. И. // Ж. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2455.
38. Перельгин И. С., Климчук М. А. // Ж. физ. химии. 1973. Т. 47. № 8. С. 2025, 2486.