

В.П. СОЛОВЬЕВ, Н.Н. СТРАХОВА,  
О.А. РАЕВСКИЙ, В.Е. ЗУБАРЕВА, И.И. БУЛГАК

## ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ БЕНЗОКРАУН-ЭФИРОВ

(Представлено академиком Ю.А. Золотовым 12 VII 1988)

Важные свойства макроциклических полиэфиров связаны с их способностью образовывать прочные комплексы с катионами и электроноакцепторными молекулами и проявлять высокую селективность [1]. Комплексообразующая способность бензо-12-краун-4 и бензо-15-краун-5 и их производных мало изучена вследствие пониженных равновесных констант с катионами металлов в полярных средах и усложнения стехиометрии комплексов из-за недостаточного числа координационных центров лигандов и конкуренции аниона и молекул растворителя за заполнение координационной сферы катиона. Тем не менее такие малые макроциклы нередко являются физиологически активными [2–5].

С целью выявления закономерностей комплексообразования малых макроциклических лигандов в настоящей работе нами проведено калориметрическое изучение комплексообразования ацетилбензо-12-краун-4 (АцБ12К4), ацетилбензо-15-краун-5 (АцБ15К5) и бензоилбензо-15-краун-5 (ББ15К5) с роданидами натрия, калия, аммония и кальция в условиях одинакового аниона и одной и той же среды при температуре 298 К. Ставилась задача оценки стехиометрии комплексов и величин констант равновесий, энтальпий и энтропий комплексообразования.

Расчеты стехиометрии комплексов, находящихся в равновесии с исходными реагентами, логарифмов констант равновесий и энтальпий комплексообразования проводились на ЭВМ Nord-10 с использованием разработанных нами программ (ФОРТРАН) по расчету равновесий в растворах. Эти расчеты и статистические критерии выбора модели равновесий в растворе, которая наилучшим образом согласуется с экспериментальными данными (теплоты реакций, начальные концентрации реагентов и объемы растворов), изложены ранее [6, 7]. Дополнительным критерием правильности установленной модели равновесий в растворе и корректности расчета термодинамических параметров комплексообразования является использование при обработке экспериментальных данных нескольких алгоритмов решения обратной равносложной задачи [8]: модифицированный метод Ньютона [6], симплекс-метод (за основу взят алгоритм Нелдера–Мида [9]) и метод Монте-Карло (за основу взят алгоритм [10]).

Измерения теплот реакций проводились на калориметре ЛКВ-2107/112 методом калориметрического титрования. Концентрации титруемых лигандов составляли 0,015–0,035, титранта (растворов солей) 0,15–0,40 моль/л. Для приготовления растворов реагентов ацетонитрил и используемые соли предварительно обезвоживали. Ацетонитрил очищали над  $P_2O_5$  по методике [11]. Роданиды калия, натрия и кальция квалификации "чда" обезвоживали в вакууме 5 Па в течение 60 ч, постепенно повышая температуру от 293 до 363 К. Роданид аммония сушили в вакууме 5 Па в течение 48 ч при 298 К. Содержание воды в ацетонитриле и солях контролировали по ИК-спектрам в области  $\nu_{OH} = 3450\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ . Кроме этого идентификацию и степень обезвоживания солей контролировали по данным элементного анализа на углерод, водород, азот. Лиганды были проанализированы на содержание углерода и водорода.

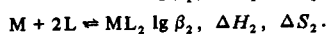
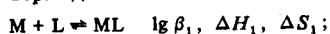
В табл. 1 представлены данные по стехиометрии комплексов (отношение  $M : L$ ), константам устойчивости комплексов ( $\lg \beta$ ), энтальпиям ( $\Delta H$ ) и энтропиям

Таблица 1

Константы равновесия, энтальпии и энтропии комплексообразования роданидов металлов и аммония с АцБ12К4, АцБ15К5 и ББ15К5 в ацетонитриле при 298 К \*

Катион	Состав комплекса М : L	$\lg \beta$	$-\Delta H$	$\Delta S$	$\frac{-\Delta H}{RT \ln 10}$	$\frac{\Delta S}{R \ln 10}$
Ацетилбензо-12-краун-4						
Na <sup>+</sup>	1 : 1	1,7 ± 0,2	18 ± 2	-28 ± 11	3,15	-1,45
	1 : 2	3,57 ± 0,20	45 ± 5	-83 ± 17	7,88	-4,31
K <sup>+</sup>	1 : 1	0,8	21	-55	3,68	-2,87
	1 : 2	2,3	40	-90	7,00	-4,70
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1 : 1	1,05	12	-20	2,10	-1,04
	1 : 2	2,53	15	-2	2,63	-0,10
Ca <sup>2+</sup>	1 : 1	2,18 ± 0,08	29 ± 1	-57 ± 4	5,15	-2,97
	1 : 2	-	-	-	-	-
Ацетилбензо-15-краун-5						
Na <sup>+</sup>	1 : 1	3,72 ± 0,03	20,1 ± 0,1	4 ± 1	3,52	0,2
	1 : 2	-	-	-	-	-
K <sup>+</sup>	1 : 1	2,86 ± 0,12	22,5 ± 0,3	-21 ± 2	3,94	-1,08
	1 : 2	5,82 ± 0,05	53,8 ± 0,5	-69 ± 2	9,42	-3,60
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1 : 1	2,14 ± 0,06	21,6 ± 0,8	-31 ± 3	3,78	-1,64
	1 : 2	4,58 ± 0,04	45,0 ± 1,0	-63 ± 3	7,88	-3,30
Ca <sup>2+</sup>	1 : 1	3,80 ± 0,10	21,0 ± 1,0	2 ± 4	3,68	0,12
	1 : 2	-	-	-	-	-
Бензоилбензо-15-краун-5						
Na <sup>+</sup>	1 : 1	3,60 ± 0,15	20,4 ± 0,2	1 ± 3	3,57	0,03
	1 : 2	4,15	0	79	0	4,15
K <sup>+</sup>	1 : 1	3,32 ± 0,06	23,6 ± 0,2	-16 ± 1	4,13	-0,81
	1 : 2	5,98 ± 0,05	51,6 ± 0,4	-59 ± 2	9,04	-3,06
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1 : 1	2,07 ± 0,07	22,6 ± 0,8	-36 ± 3	3,96	-1,89
	1 : 2	4,35 ± 0,05	45,2 ± 1,1	-68 ± 4	7,92	-3,57
Ca <sup>2+</sup>	1 : 1	4,20 ± 0,20	21,0 ± 2,0	10 ± 4	3,68	0,52
	1 : 2	-	-	-	-	-

\* Термодинамические величины относятся к процессам:



Размерность  $\beta_1$  в л/моль,  $\beta_2$  в л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>,  $\Delta H$  - кДж/моль,  $\Delta S$  - Дж/(моль · К)

( $\Delta S$ ) комплексообразования роданидов натрия, калия, аммония и кальция с АцБ12К4, АцБ15К5 и ББ15К5 в ацетонитриле при 298 К.

Для всех изученных лигандов обнаружено существование комплексов двух составов 1 : 1 и 1 : 2. Исключения наблюдаются только для Na<sup>+</sup> с АцБ15К5, для которого не обнаружено комплекса состава 1 : 2 и для Ca<sup>2+</sup>, для которого с указанными лигандами характерно образование комплексов 1 : 1.

Анализируя термодинамические величины  $\lg \beta_i$ ,  $\Delta H_i$  и  $\Delta S_i$  ( $i = 1, 2$ ) изученных катионов с АцБ15К5, ББ15К5 и АцБ12К4 и учитывая ранее полученные результаты по комплексообразованию тех же солей с бензо-15-краун-5 (Б15К5) и бензо-12-краун-4 (Б12К4) [12], по комплексообразующей способности эти лиганды мож-

но расположить в следующий ряд  $\text{AcB12K4} < \text{B12K4} < \text{AcB15K5} < \text{BB15K5} < \text{B15K5}$  с увеличением  $\lg \beta_1$  и  $\lg \beta_2$  в этом ряду на 2–2,5 и 2–3,5 порядка соответственно. При этом для Ac-производных возрастание величин констант комплексообразования происходит на 1,5–2 порядка. Прочность комплексов, характеризующая  $-\Delta H$ , также возрастает, за исключением комплексов состава 1 : 1 для  $\text{Ca}(\text{NCS})_2$  и  $\text{KNCS}$ , для которых  $-\Delta H$  существенно уменьшается. Энтропия комплексообразования для указанного ряда лигандов также закономерно возрастает для всех изученных солей.

Рассматривая комплексообразование  $\text{AcB15K5}$  и  $\text{BB15K5}$  с роданидами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , можно отметить практическое совпадение термодинамических величин комплексообразования в пределах их стандартных отклонений, за исключением  $\text{KNCS}$  в величинах  $\lg \beta_1$  и  $\text{NANCS}$ , для которого с  $\text{BB15K5}$  кроме комплекса состава 1 : 1 обнаружен комплекс состава 1 : 2. Относительно исходного  $\text{B15K5}$  термодинамические величины для  $\text{AcB15K5}$  и  $\text{BB15K5}$  понижаются. Уменьшение констант устойчивости комплексов 1 : 1 носит закономерный характер: наблюдается линейная корреляция между логарифмами констант незамещенного лиганда ( $\lg \beta_1^{\text{B15K5}}$ ) и его Ac- и бензоил – производными ( $\lg \beta_1^{\text{R-B15K5}}$ ) для всех изученных солей

$$\lg \beta_1^{\text{R-B15K5}} = 0,27 + 0,84 \lg \beta_1^{\text{B15K5}}$$

$$N = 8, R = 0,999, SD = 0,046, F = 867, F_{\text{табл}} = 18,5.$$

В ряду изученных катионов самые высокие значения  $\lg \beta_i$  получены для комплексов роданидов кальция и натрия с каждым лигандом, причем с  $\text{AcB15K5}$   $\lg \beta_1$  для этих двух солей практически одинаковы. По величинам  $\lg \beta_1$  роданиды можно расположить в ряд:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ .

Что касается энтальпии комплексообразования, то при небольшом интервале изменений величин энтальпий (от  $-17$  до  $-26$  кДж/моль) в зависимости от типа катиона, наблюдаются несколько более высокие значения  $-\Delta H_1$  для  $\text{Ca}(\text{NCS})_2$  и  $\text{KNCS}$ . Тем самым вклад величин энтальпий в логарифм констант комплексообразования (табл. 1) в соответствии с изотермой химической реакции

$$\lg \beta = \frac{-\Delta H}{RT \ln 10} + \frac{\Delta S}{R \ln 10}$$

в зависимости от типа катиона варьируется незначительно.

Для каждого лиганда в ряду изученных роданидов величина энтропии комплексообразования  $\Delta S$  существенно различается. Так для  $\text{B15K5}$  и его производных вклад  $\Delta S_1$  в  $\lg \beta_1$  близок к нулю или положителен для  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , а для  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ , различается примерно в 1,5 раза, отрицателен и определяет понижение  $\lg \beta_1$ . Исходя из этого, можно предположить, что для концепции, связывающей устойчивость комплекса со степенью соответствия диаметра катиона диаметру полости краун-эфира [13], определяющим является энтропийный фактор. Для  $\text{B12K4}$  и  $\text{AcB12K4}$  закономерность в величинах  $\Delta S_1$  в ряду роданидов та же ( $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ ) с тем исключением, что все значения отрицательны.

Представленные в данной работе результаты изучения термодинамики комплексообразования ацетил- и бензоилпроизводных бензо-12-краун-4 и бензо-15-краун-5 вместе с полученными ранее данными для этих макроциклов позволяют предполагать, что отличительной особенностью этих малых макроциклических лигандов является способность к образованию комплексов не только состава 1 : 1, но и состава 1 : 2. Выявленные закономерные понижения комплексообразующей способности лигандов при введении карбонилсодержащего заместителя в бензольное кольцо макроцикла, позволяют отнести наблюдаемые изменения за счет эффекта уменьшения электронодонорных свойств эфирных атомов кислорода макроциклов.

С позиций проблемы молекулярного распознавания несомненный интерес представляет обнаруженное понижение устойчивости комплексов при переходе от Б15К5 и его производных к Б12К4 и АцБ12К4, обусловленное, главным образом не изменением прочности комплексов, а энтропийными факторами.

Институт физиологически активных веществ  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.  
Институт химии  
Академии наук МССР  
Кишинев

Поступило  
29 VII 1988

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Cram D.J., Trueblood K.N.* – Topics in Current Chem., 1981, vol. 98, p. 43–108.
2. *Кобрина В.Н., Лапик А.С., Долгих М.П.* – Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1985, № 2, с. 117–120.
3. *Brown G.R., Foubister A.J.* – J. Med. Chem., 1983, vol. 26, № 4, p. 590.
4. *Yagi K., Garcia V., Rivas M.E. et al.* – J. Inclusion Phenom., 1984, vol. 2, № 1/2, p. 179.
5. *Lukojanov N.V., Vankin G.I., Panarin V.A., Raevsky O.A.* – Proc. XI Intern. symp. on macrocyclic chemistry. Florence, 1–4 Sept., 1986, p. 163.
6. *Новиков В.П., Игнатьева Т.И., Раевский О.А.* – ЖНХ, 1986, т. 31, № 6, с. 1474.
7. *Раевский О.А., Соловьев В.П., Говоркова Л.В., Внук Е.А.* – Изв. АН СССР. Сер. хим., 1987, № 3, с. 594.
8. Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. 192 с.
9. *Химмельблау Д.М.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 448 с.
10. *Conley W.* – Int. J. Math. Educ. Sci. Technol., 1981, vol. 12, p. 609.
11. *Гордон А., Фрод Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 439 с.
12. *Страхова Н.Н., Соловьев В.П., Раевский О.А.* Тез. докл. VII Всес. совещ. по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений. М.: Наука, 1987, с. 40.
13. *Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A. et al.* – Chem. Rev., 1985, vol. 85, № 4, p. 271.