

УДК (541.49 + 541.11) : 547.898

© 1990 г.

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

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РОДАНИДОВ МЕГАЛЛОВ И АММОНИЯ С 2,3-БЕНЗО-(4'-ФЕНИЛАЦЕТИЛ)-15-КРАУН-5, 2,3-БЕНЗО-(4'-ДИФЕНИЛАЦЕТИЛ)-15-КРАУН-5 И 2,3-БЕНЗО- (4'-ДИФЕНИЛАЦЕТИЛ)-12-КРАУН-4 В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Методом калориметрического титрования изучено комплексообразование роданидов натрия, калия, кальция и аммония с производными бензо-краун-эфиров: 2,3-бензо-(4'-фенилацетил)-15-краун-5 (I), 2,3-бензо-(4'-дифенилацетил)-15-краун-5 (II) и 2,3-бензо-(4'-дифенилацетил)-12-краун-4 (III) в ацетонитриле при 298 К. Определены стехиометрия комплексов (металл : лиганд), логарифмы ступенчатых констант равновесия, энтальпии и энтропии комплексообразования. Проанализировано влияние размера макроцикла и заместителей в бензольном кольце на термодинамические параметры и селективность реакций комплексообразования.

В настоящее время в литературе появляется довольно много публикаций по комплексообразованию катионов щелочных и щелочноземельных металлов с макроциклическими соединениями. Однако, число полных термодинамических данных, включающих кроме констант равновесия, энтальпии и энтропии, ограничено. Так, в наиболее полном обзоре [1] табулированы известные термодинамические данные по взаимодействию катион—макроцикл только для 260 лигандов из 2000 моно- и бициклических полиэфиров [2], а для щелочных и щелочноземельных катионов полные термодинамические данные известны нам менее чем для 50 циклических полиэфиров и 400 равновесий. Для изученных в настоящей работе производных бензо-12-краун-4 и бензо-15-краун-5 с заместителями в бензольном кольце термодинамические характеристики реакций комплексообразования в литературе отсутствуют, хотя именно в таких системах можно проанализировать влияние заместителей на изменения термодинамических параметров. Кроме того, изученные лиганды являются физиологически активными веществами [3].

В данной работе получены и проанализированы термодинамические характеристики комплексообразования роданидов натрия, калия, кальция и аммония с лигандами I—III в ацетонитриле (AN) при 298 К.

Теплоты реакций измеряли на калориметре LKB-2107/112 при температуре 298,15 К с использованием метода калориметрического титрования. Концентрация титруемого раствора (лиганда) составляла 0,01—0,04 моль/л, титранта (соли) — 0,2—0,5 моль/л. Титрование продолжали до достижения не менее, чем двухкратного избытка титранта. Средние термодинамические характеристики рассчитывали по результатам 2—5 титрований.

Стехиометрию комплексов, находящихся в равновесии с исходными реагентами, логарифмы констант равновесия и энтальпии комплексообразования рассчитывали по программам на языке ФОРТРАН, в которых было использовано несколько алгоритмов: модифицированный метод Ньютона [4], симплекс-метод [5] и метод Монте—Карло [6] (табл. 1). Это явилось дополнительным критерием правильности установленной модели равновесий и корректности расчета термодинамических величин. Проверляли следующие модели равновесий комплексообразования: в растворе образуется только один комплекс с соотношением металла : лиганд =

Термодинамические параметры комплексообразования роданидов натрия, калия, аммония и кальция с бензо-краун-эфирами в ацетонитриле при 298 К

Катион	Равно- вес *	lg K	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$-\Delta H/RT \ln 10$	$\Delta S/R \ln 10$
<b>III</b>						
Na <sup>+</sup>	1	0,89	-15,1	-33,6	2,64	-1,75
	2	2,43	-27,8	-46,7	4,87	-2,44
K <sup>+</sup>	1	1,18	-16,7	-33,4	2,93	-1,75
	2	1,21	-27,4	-68,7	4,80	-3,59
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	0,69	-19,8	-53,2	3,47	-2,78
	2	2,12	8,6	69,4	-1,51	3,63
Ca <sup>2+</sup>	1	1,90	-30	-64,2	5,26	-3,36
<b>I</b>						
Na <sup>+</sup>	1	3,70	-19,6	5,1	3,43	0,27
K <sup>+</sup>	1	2,88	-22,1	-19,0	3,87	-0,99
	2	2,98	-31,3	-47,9	5,48	-2,50
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	2,26	-20,0	-23,8	3,50	-1,24
	2	2,27	-26,3	-44,7	4,61	-2,34
Ca <sup>2+</sup>	1	3,98	-18,2	15,2	3,19	0,79
<b>II</b>						
Na <sup>+</sup>	1	3,58	-21,0	-1,9	3,68	-0,1
K <sup>+</sup>	1	2,82	-22,5	-21,5	3,94	-1,12
	2	3,14	-34,2	-54,6	5,99	-2,85
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1	1,90	-19,0	-27,4	3,33	-1,43
	2	2,66	-34,9	-66,1	6,11	-3,45
Ca <sup>2+</sup>	1	2,32	-42	-96,4	7,36	-5,04
	2	1,61	37	154,9	-6,48	8,09

\* Термодинамические параметры относятся к равновесиям  $M+L \rightleftharpoons ML$  (1) и  $ML+L \rightleftharpoons ML_2$  (2).

= 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1, 2 : 3 или 1 : 4; возможны два комплекса 1 : 1 и 1 : 2 или 1 : 1 и 2 : 1. Наилучшее согласие модели с экспериментом определяли по величине фактора Гамильтона ( $R$ -фактор) [7] и по графику зависимости остатков ( $Q_{\text{эксп } i} - Q_i$ ) от расчетных значений  $Q_i$  [8].

Для приготовления растворов реагентов использовали предварительно обезвоженные вещества. Ацетонитрил осушали над  $P_2O_5$  по методике [9]. Роданиды калия, натрия и кальция квалификации «ч.д.а.» обезвоживали в вакууме 5 Па в течение 60 ч, постепенно повышая температуру от 293 до 363 К; роданид кальция дополнительно осушали в течение 12 ч в вакууме при 383 К. Роданид аммония сушили в вакууме 5 Па в течение 48 ч при 298 К. Содержание воды в АН и солях контролировали по ИК спектрам в области  $\nu(\text{OH}^-) = 3450\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ . Степень обезвоживания солей контролировали также по данным элементного анализа на углерод, водород и азот. Был проведен элементный анализ лигандов I—III на углерод и водород.

Найдено, %: С 68,66; Н 6,95. Для  $C_{22}H_{26}O_6$  (I) вычислено, %: С 68,38; Н 6,78.

Найдено, %: С 72,85; Н 6,76. Для  $C_{28}H_{30}O_6$  (II) вычислено, %: С 72,71; Н 6,54.

Найдено, %: С 74,59; Н 6,54. Для  $C_{26}H_{26}O_5$  (III) вычислено, %: С 74,62; Н 6,26.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ионы  $K^+$  и  $NH_4^+$  со всеми изучаемыми лигандами образуют комплексы с соотношением  $M : L = 1 : 1$  и  $1 : 2$ , причем устойчивость комплексов состава 1 : 2 выше, чем устойчивость комплексов состава 1 : 1 (табл. 1). Сходство в характере комплексообразования  $K^+$  и  $NH_4^+$ , по-видимому, можно объяснить близкими размерами ионных радиусов катионов [10]. При изучении комплексообразования  $Ca^{2+}$  и  $Na^+$  с I удалось обнаружить

только комплексы состава 1 : 1; для  $\text{Na}^+$  с III и  $\text{Ca}^{2+}$  с II были зафиксированы комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2. При расчете термодинамических параметров комплексообразования  $\text{Ca}^{2+}$  с III возникли некоторые затруднения при выборе модели равновесий. Проверляли модели состава 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 2 : 3 в различном сочетании. В качестве наиболее приемлемой была выбрана модель, включающая комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2. Но расчетные величины  $\lg K_2$  и  $\Delta H_2$  имели большие дисперсии и поэтому нами не приведены в табл. 1.

Константы  $K_1$  комплексообразования изучаемых катионов с I и II на 1,5—2,5 порядка превышают значения соответствующих констант комплексообразования с лигандом III. Это, вероятно, свидетельствует об участии в комплексообразовании дополнительного электронодонорного центра в составе группы  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$  макроцикла, а не  $\text{C}=\text{O}$ -группы

Таблица 2

Селективность комплексообразования катионов с лигандами I—III (M : L = 1 : 1)

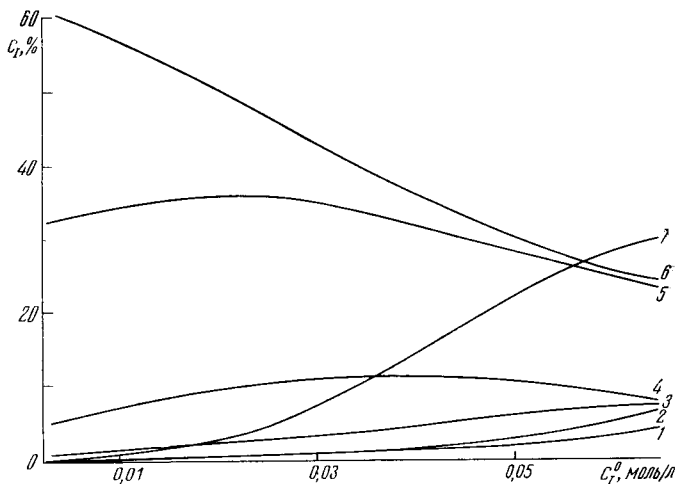
Лиганд	$K_{\text{Ca}^{2+}}/K_{\text{Na}^+}$	$K_{\text{Ca}^{2+}}/K_{\text{K}^+}$	$K_{\text{Ca}^{2+}}/K_{\text{NH}_4^+}$	$K_{\text{Na}^+}/K_{\text{K}^+}$	$K_{\text{Na}^+}/K_{\text{NH}_4^+}$	$K_{\text{K}^+}/K_{\text{NH}_4^+}$
I	1,9	12,6	52,5	6,6	27,5	4,2
II	0,05	0,3	2,6	5,7	47,9	8,3
III	10,2	5,2	16,2	0,5	1,6	3,1

заместителя в бензольном кольце. С лигандом III наибольшее значение  $\lg K_1$  получено для комплекса  $\text{Ca}^{2+}$ , а  $\lg K_2$  — для  $\text{Na}^+$ . Аналогичная картина наблюдалась при комплексообразовании этих металлов с бензо-12-краун-4 [11], но комплексы с III менее устойчивы. Комплексообразующая способность лиганда I выше, чем II, хотя значения  $\lg K_2$  для  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  с II имеют большую величину, чем с I. Комплексы металлов с бензо-15-краун-5 [11] прочнее, чем с его производными I, II. Это вполне соответствует тому, что электроноакцепторные  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}-$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCO}-$  группы понижают электронодонорные свойства O макроциклов, участвующих в комплексообразовании.

При комплексообразовании с III  $-\Delta H_1$  и  $-\Delta S_1$  возрастают в ряду  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Ca}^{2+}$ . Поскольку  $\Delta H_2$  и  $\Delta S_2$  для реакции  $\text{NH}_4^+$  с III положительны, в этом случае значительную роль играют структурные изменения, и вклад энтропийного фактора в константу устойчивости является определяющим. Величины  $-\Delta H_1$  для изученных реакций комплексообразования катионов с I близки между собой; энтропия  $\Delta S_1$  положительна для реакции  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^{2+}$  с I.

Основной вклад в константу равновесия  $K_1$  (табл. 1) вносит энтальпийный фактор (энергия взаимодействия катион — лиганд). Энтропия комплексообразования  $\text{Na}^+$  с II достаточно близка к нулю, для  $\text{Ca}^{2+}$  с II  $-\Delta H_1$  и  $-\Delta S_1$  имеют высокие значения, а  $\Delta H_2$  и  $\Delta S_2$  положительны, т. е. на устойчивость комплекса состава 1 : 1, в основном, влияет энтальпийный фактор, а на устойчивость комплекса состава 1 : 2 — энтропийный (фактор структурных изменений при образовании комплексов).

Селективность комплексообразования катионов с лигандами I—III оценивали по отношению констант устойчивости комплексов различных катионов с одним и тем же лигандом  $K_{\text{M}^n\text{L}}/K_{\text{M}'^n\text{L}}$  при одинаковых начальных концентрациях солей и при образовании в растворе комплексов одного и того же состава, например 1 : 1. Наличие комплексов более сложного состава не учитывали (табл. 2). В случае же, если в растворе одновременно образуются комплексы с различными катионами различной стехиометрии, указанное простое отношение констант для оценки селективности справедливо лишь при очень низких концентрациях лиганда (рисунок). В растворе, содержащем смесь  $\text{NaNCS}$ ,  $\text{KNCS}$ ,  $\text{NH}_4\text{NCS}$ ,  $\text{Ca}(\text{NCS})_2$  и лиганд I, в условиях равенства начальных концентраций солей при низких концентрациях лиганда I для комплексов состава 1 : 1 картина распределения комп-



Зависимость количества свободного лиганда I (1) и связанного в комплексах  $\text{NH}_4\text{L}_2^+$  (2),  $\text{NH}_4\text{L}^+$  (3),  $\text{KL}^+$  (4),  $\text{NaL}^+$  (5),  $\text{CaL}_2^+$  (6),  $\text{KL}_2^+$  (7) от исходной концентрации  $c_1^0$  при  $c_{\text{MNCs}} = 0,02$  моль/л

лексов вполне соответствует приведенным в табл. 2 коэффициентам селективности. Так, при  $c_L^0 < 0,01$  моль/л 61% лиганда связан в комплекс  $\text{CaL}_2^+$ , 32% — в комплекс  $\text{NaL}^+$ , 5% — в комплекс  $\text{KL}^+$  и 1,2% — в комплекс  $\text{NH}_4\text{L}^+$ . Однако, при увеличении общей концентрации лиганда доля связанного различными катионами лиганда изменяется и не соответствует коэффициентам селективности (табл. 2). Например, при  $c_L^0 \sim 0,06$  моль/л практически равны между собой концентрации комплексов  $\text{CaL}_2^+$  и  $\text{NaL}^+$  и для них доля связанного лиганда ниже, чем для комплекса  $\text{KL}_2^+$ . Таким образом, для оценки селективности данного лиганда по отношению к какому-либо катиону в многокомпонентных системах необходимо учитывать все равновесия в растворе и общую концентрацию каждого компонента.

В целом, полученные в данной работе термодинамические характеристики комплексообразования ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  с тремя замещенными бензо-краун-эфиров позволили установить существенное влияние на характер комплексообразования не только размеров макроциклического остова, но и заместителей в бензольном кольце. В этом отношении примечательны изменения термодинамических характеристик комплексообразования  $\text{Ca}^{2+}$  с I и II: при существенно большей энтальпии комплексообразования с II константа связывания за счет большой отрицательной энтропии оказалась существенно меньшей, чем с I. Особенно интересны эти изменения в связи с разной биологической активностью лигандов I и II [3].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Izatt R. M., Bradshaw J. S., Nielsen S. A. et al. // Chem. Rev. 1985. V. 85. No. 4. P. 271.
2. Stereochemistry of organometallic and inorganic compounds. V. 2: Stereochemical and Stereophysical Behaviour of Macrocycles / Ed. Bernal I. Amsterdam — Oxford — N. Y. — Tokyo: Elsevier, 1987. 246 P.
3. Ванькин Г. И., Лукьянов П. В., Галенко Т. Г., Раевский О. А. // Хим.-фармацевт. ж. 1988. № 8. С. 962.
4. Новиков В. П., Игнатъева Т. И., Раевский О. А. // Ж. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 6. С. 1474.
5. Химмельблау Д. М. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 448 с.
6. Conley W. // Int. J. Math. Educ. Sci. Technol. 1981. V. 12. P. 609.
7. Хартли Ф., Бергес К., Олжок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. С. 79.
8. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ. М.: Мир, 1980. С. 160.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 439.
10. Marcus Y. // J. Solut. Chem. 1983. V. 12. No. 4. P. 271.
11. Страхова Н. Н., Соловьев В. П., Раевский О. А. // Коорд. химия. 1989. Т. 15. № 4. С. 483.

Институт физиологически  
активных веществ АН СССР  
Институт химии АН МССР

Поступила в редакцию  
01.06.89