

*В. П. Соловьев, Л. В. Говоркова, О. А. Раевский,
В. Е. Баулин, В. Х. Сюдюкова, Е. Н. Цветков*

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОДАНДЫ

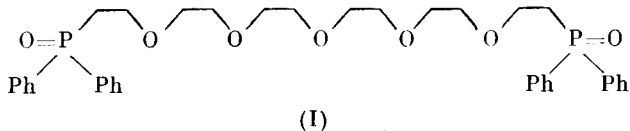
СООБЩЕНИЕ 6*. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 1,17-БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)-3,6,9,12,15- ПЕНТАОКСАГЕПТАДЕКАНА С СОЛЯМИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

1,17-Бис-(дифенилфосфинил)-3,6,9,12,15-пентаоксагептадекан в MeCN с солями щелочных и щелочноземельных металлов образует комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2 (M : L); для солей Li обнаружены комплексы состава 1 : 1 и 2 : 1. Наиболее устойчивым комплексом является комплекс BaL^{2+} , а наименее устойчивыми — комплексы NH_4L^+ и CaL^{2+} . Селективность по Li для изученного поданда существенно выше, чем у краун-эфиров.

Целенаправленный синтез полидентатных комплексообразователей невозможен без всестороннего изучения зависимости структура — свойство различными физико-химическими методами. Ранее была изучена комплексобразующая способность нециклических фосфорилсодержащих полиэфиров — подандов по отношению к катионам щелочных металлов в растворах ТГФ — $CHCl_3$ (4 : 1, объемн.) кондуктометрическим методом [1—3]. Показано, что фосфорилсодержащие поданды обладают высокой селективностью комплексобразования с катионом Li^+ . Устойчивость комплексов определяется строением концевой фрагмента и числом звеньев в полиэфирной цепи. Некоторые из изученных подандов по комплексобразующей способности по отношению к катиону Li^+ превышают такие краун-эфиры, как 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 [1, 2]. Ранее было исследо-

* Предыдущее сообщение см. [1].

вано [4] влияние длины полиэфирной цепи подандов с *o*-(дифенилфосфинил)фенильными группами на комплексобразование с солями Ca в этаноле методом растворной калориметрии. Термодинамические величины комплексообразования этих подандов сравнивали с соответствующими величинами поданда (I) с 2-(дифенилфосфинил)этильными концевыми группами.

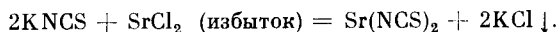


Оказалось, что для последнего при одинаковой длине олигооксиэтиленовой цепи значение константы стабильности комплекса с Ca^{2+} на порядок выше, чем для указанной группы подандов.

В настоящей работе методом калориметрического титрования в MeCN при 298 К изучены термодинамические характеристики комплексообразования поданда (I) не только с солями Ca, но и с солями остальных щелочноземельных металлов, аммония, Li, Na и K. Использование MeCN как растворителя вызвано хорошей растворимостью всех использованных солей. Кроме того, чтобы нивелировать проявляющееся влияние аниона соли на комплексообразование, изучали только роданиды металлов. Влияние на термодинамику комплексообразования растворителя и противоиона оценено на примере солей Ca.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения теплоты реакций проводили на калориметре ЛКВ-2107 при 298 К с использованием метода калориметрического титрования. Для всех катионов титрование проводили раствором соли раствора лиганда и наоборот. Общие концентрации реагентов в растворах составляли: для LiNCS 0,001—0,046 (здесь и далее концентрация в моль/л), LiClO_4 0,001—0,041, NaNCS 0,002—0,047, KNCS 0,001—0,055, KBPh_4 0,014—0,016, NH_4NCS 0,001—0,044, $\text{Mg}(\text{NCS})_2$ 0,001—0,027, $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ 0,002—0,63, CaCl_2 0,002—0,054, $\text{Sr}(\text{NCS})_2$ 0,0003—0,022, $\text{Ba}(\text{NCS})_2$ 0,003—0,018, для поданда (I) 0,0001—0,043. Расчеты стехиометрии комплексов, находящихся в равновесии с исходными реагентами, логарифмов констант равновесия и энтальпий комплексообразования выполнены на ЭВМ Nord-10. Алгоритмы расчетов и статистические критерии выбора модели равновесий в растворе, которая наилучшим образом согласуется с экспериментальными данными (теплоты реакций, общие концентрации реагентов и объемы растворов), изложены ранее [5, 6]. Для приготовления растворов реагентов MeCN и используемые соли предварительно обезвоживали. MeCN сушили над P_2O_5 с последующей перегонкой над CaH_2 [7]. Получение сухих KNCS, NaNCS, NH_4NCS и $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ ч. д. а. и контроль за содержанием в них воды проводили по [8], обезвоживание $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки ос. ч. и осушка этанола (ректификат) — по [9]. $\text{Mg}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки ч. перекристаллизовывали из MeCN и сушили 24 ч в пистолете Фишера при 384 К или 50 ч в вакууме (5 Па) при постепенном повышении температуры до 353 и 373 К соответственно. Контроль по ИК-спектрам и расчет по данным взвешивания показали, что обе соли после осушки получены и в дальнейшем использованы в форме моногидридов $\text{M}(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. LiNCS марки ч. перекристаллизовывали из MeCN и обезвоживали 10 сут при 5 Па со ступенчатым повышением температуры на 10 К до 383 К, чтобы избежать разложения соединения. $\text{Sr}(\text{NCS})_2$ получали из растворенных в сухом этаноле реагентов по реакции



Из фильтрата, содержащего $\text{Sr}(\text{NCS})_2$, отогнали спирт; осадок высушили и растворили в сухом MeCN, отфильтровали от нерастворимого в MeCN остатка SrCl_2 , MeCN отогнали, осадок выдержали над P_2O_5 и осушили при 5 Па при постепенном повышении температуры через 10 К в течение 10 сут до 373 К. На всех стадиях синтеза содержание ионов Cl^- , NCS^- , K^+ и Sr^{2+} в растворах и осадках контролировали качественными реакциями с реагентами AgNO_3 , FeCl_3 , HClO_4 и H_2SO_4 соответственно. Контроль за содержанием воды осуществляли по ИК-спектрам в области $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Следует отметить высокую гигроскопичность $\text{Sr}(\text{NCS})_2$.

Сведения по синтезу поданда (I) изложены ранее [10].

Термодинамические характеристики комплексообразования солей щелочных и щелочноземельных металлов и аммония с 1,17-бис(дифенилфосфинил)-3,6,9,12,15-пентаоксагептадеканом в ацетонитриле при 298 К

Соль	Равно- весие *	lg K **	ΔH кДж/моль	ΔS Дж/ (моль·К)	ΔG кДж/моль	$-\Delta H/RT \ln 10$	$\Delta S/R \ln 10$
LiNCS	1	3,5	-22,9	-9,8	-20,0	4,01	-0,51
	3	2,5	-40,1	14,0	-14,3	1,77	0,73
LiClO ₄	1	4,36	-29,2	-14,5	-24,9	5,12	-0,76
	3	2,70	-17,3	-6,3	-15,4	3,03	-0,33
NaNCS	1	3,82	-27,0	-17,4	-21,8	4,73	-0,91
	1	2,75	-25,8	-33,9	-15,7	4,52	-1,77
KBPh ₄	1	3,17	-21,3	-10,8	-18,1	3,73	-0,56
	1	2,65	-39,6	-82,1	-15,1	6,94	-4,29
NH ₄ NCS	2	1,29	27,8	117,9	-7,4	-4,87	6,16
	1	3,33	-22,9	-13,1	-19,0	4,01	-0,68
Mg(NCS) ₂	2	1,49	-26	-59	-8,5	4,6	-3,1
	1	2,65	-71,3	-188	-15,1	12,5	-9,84
Ca(NCS) ₂	2	0,85					
	1	2,70	-28,0	-42,2	-15,4	4,90	-2,20
Ca(NCS) ₂ ***	2	1,27	-22,4	99,4	-7,2	-3,92	5,19
	1	2,85	-28,0	-39,3	-16,3	4,90	-2,06
CaCl ₂ ***	2	0,70	27,5	106	-4,0	-4,82	5,52
	1	4,23	-49,6	-85,4	-24,1	8,69	-4,46
Sr(NCS) ₂	2	1,83	-22,4	-40,1	-10,4	3,92	-2,09
	1	5,0	-56,4	-93,4	-28,5	9,88	-4,88
Ba(NCS) ₂	2	2,0	-17,8	-21,4	-11,4	3,12	-1,12

* Равновесия: 1. M+L=ML; 2. ML+L=ML₂; 3. ML+M=M₂L.

** Величины равновесных констант в л/моль.

*** В этаноле.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены данные по стехиометрии комплексов (M : L), логарифмы ступенчатых констант равновесий (lg K), энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) и энергии Гиббса (ΔG) комплексообразования солей Li, Na, K, аммония и щелочноземельных металлов с 1,17-бис(дифенилфосфинил)-3,6,9,12,15-пентаоксагептадеканом в MeCN и в случае солей Ca в EtOH при 298 К. Там же приведены энтальпийные и энтропийные вклады в логарифмы ступенчатых констант устойчивости в соответствии с формулой для изотермы реакции $\lg K = -\Delta H/RT \ln 10 + \Delta S/R \ln 10$.

Математическое моделирование равновесий в растворах на основе данных калориметрического титрования показало, что со всеми указанными в табл. 1 катионами поданд (I) образует в MeCN комплексы состава 1 : 1. Кроме того, для роданидов K, аммония и щелочноземельных металлов обнаружено существование в растворе комплексов состава 1 : 2. Это позволяет предположить, что не все электронодонорные центры (два атома O фосфорильных групп и пять эфирных атомов O) лиганда участвуют во взаимодействии с катионами металлов. Стехиометрия комплекса Li в представленном ряду катионов оказалась неожиданной: наряду с комплексом состава 1 : 1, литий образует вместо комплекса состава 1 : 2 комплекс — 2 : 1 (M : L). То же было обнаружено при взаимодействии поданда (I) и с перхлоратом Li. Это возможно, если учесть, что Li⁺ обладает малым радиусом и низкими координационными числами по сравнению

с остальными щелочными катионами и аммонием (т. е. взаимодействует с небольшим числом электронодонорных атомов лиганда), а поданд (I) симметричен, т. е. два катиона Li могут присоединиться к двум одинаковым конечным группам (I). Ион Mg обладает близким к Li⁺ радиусом, но высокими, в отличие от последнего, координационными числами, и уже такой особенности не проявляет.

Анализ термодинамических характеристик комплексообразования роданидов металлов в MeCN показал, что по величинам констант стабильности комплексов состава 1 : 1 одновалентные катионы можно расположить в ряд $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$, а катионы щелочноземельных металлов — в ряд $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ (1), причем устойчивость комплексов в ряду (1) равномерно уменьшается. Для процесса $\text{ML}^{n+} + \text{L} = \text{ML}_2^{n+}$ значения ступенчатой константы K_2 невысоки у K⁺ и NH₄⁺, а у щелочноземельных катионов в среднем на два порядка ниже соответствующих величин K_1 , поэтому ряд (1) справедлив и для величин $\lg K_2$. Среди рассматриваемых катионов наиболее устойчивым является комплекс BaL²⁺ ($\lg K_1 = 5,0$), а наименее устойчивыми — комплексы NH₄L⁺ и CaL²⁺ ($\lg K_1 = 2,65$). Среди комплексов более высокой стехиометрии, чем 1 : 1, наиболее устойчивыми являются комплексы Li₂L²⁺ ($\lg K_3 = 2,5$) и BaL₂⁺ ($\lg K_2 = 2,0$).

Величины энтальпий — ΔH_1 , характеризующие прочность комплексов состава 1 : 1, уменьшаются в рядах $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$ и $\text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ соответственно для роданидов щелочных и щелочноземельных катионов. Для процессов образования комплексов $\text{ML}^{n+} + \text{L} = \text{ML}_2^{n+}$ ($n = 1, 2$) и $\text{LiL}^+ + \text{Li}^+ = \text{Li}_2\text{L}^{2+}$ стехиометрии 1 : 2 и 2 : 1, характеризуемых соответственно — ΔH_2 и — ΔH_3 , имеет место обращение указанных выше рядов прочности: $\text{Li}^+ > \text{NH}_4^+$ и $\text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ (см. табл. 1). Таким образом, чем прочнее связь катиона с первой присоединенной молекулой лиганда, тем меньше теплота (— ΔH) присоединения второй молекулы. Кроме того, в целом значения — ΔH_2 (— ΔH_3) существенно ниже значений — ΔH_1 . Заметно выше среднего значения величина — ΔH_1 (71,3 кДж/моль) наблюдается в случае катиона Ca²⁺, низкие значения (22,9 кДж/моль) зафиксированы для катионов Li⁺ и Mg²⁺. Для последнего величина 26,0 кДж/моль самая высокая среди полученных значений — ΔH_2 .

Известно, что при комплексообразовании полидентатных лигандов проявляется энтальпийно-энтропийный компенсационный эффект [11], который и нами зафиксирован в случае взаимодействия ряда подандов с солями Ca [4]. Даже качественный анализ данных (табл. 1) показывает, что величины энтропии ΔS_1 и ΔS_2 можно расположить в ряды, обратные обнаруженным для — ΔH_1 и — ΔH_2 . Это свидетельствует о проявлении компенсационного эффекта и в нашем случае. Количественно он может быть охарактеризован корреляционными уравнениями с достаточно высокими статистическими критериями:

$$T\Delta S_1 = 18,5 + 0,96\Delta H_1, N = 8, sd = 5,1, R = 0,965,$$

$$T\Delta S_2 = 9,9 + 0,95\Delta H_2, N = 5, sd = 2,9, R = 0,993.$$

Селективные комплексообразующие свойства поданда (I) с изученными катионами обычно оценивают по значениям отношения $K_1^{\text{ML}}/K_1^{\text{M}^2\text{L}}$ констант устойчивости комплексов состава 1 : 1 (табл. 2). Это возможно, если пренебречь в первом приближении связыванием катионов в комплексы более высокой стехиометрии (1 : 2 и 2 : 1), так как их ступенчатые константы на 1—2 порядка ниже соответствующих величин K_1 . Очевидно, что чем больше отношение констант, тем предпочтительнее комплексообразование первого катиона относительно второго при их равных начальных концентрациях. Величины селективности и значения $\lg K_1$ (табл. 1 и 2) позволяют составить из катионов ряд стабильности комплексов

Селективность комплексообразования роданидов металлов и аммония с подандом (I) в ацетонитриле *

M'	M'						
	Na+	K+	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
Li ⁺	0,48	5,62	7,08	1,48	7,08	0,19	0,03
Na ⁺		11,75	14,79	3,09	14,79	0,39	0,07
K ⁺			1,26	0,26	1,26	0,03	0,006
NH ₄ ⁺				0,21	1,00	0,03	0,005
Mg ²⁺					4,79	0,13	0,02
Ca ²⁺						0,03	0,005
Sr ²⁺							0,17

* При расчете селективностей предполагается образование комплексов только состава 1:1 и равенство начальных концентраций солей.

$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Na^+ > Li^+ > Mg^{2+} > K^+ > NH_4^+ \approx Ca^{2+}$, в котором чем левее находится катион, тем выше его селективность относительно последующих. Исходя из полученных результатов следует отметить среди родственных катионов высокую Ba^{2+}/Ca^{2+} - и Ba^{2+}/Mg^{2+} - и достаточно заметную Na^+/K^+ - и Mg^{2+}/Ca^{2+} -селективности. В общем же случае, когда в растворе образуются комплексы различной стехиометрии поданда (I) с несколькими катионами, а также при разных общих концентрациях реагентов, необходимо сопоставлять равновесные концентрации образующихся компонентов, так как упрощенный подход не корректен. На рис. 1

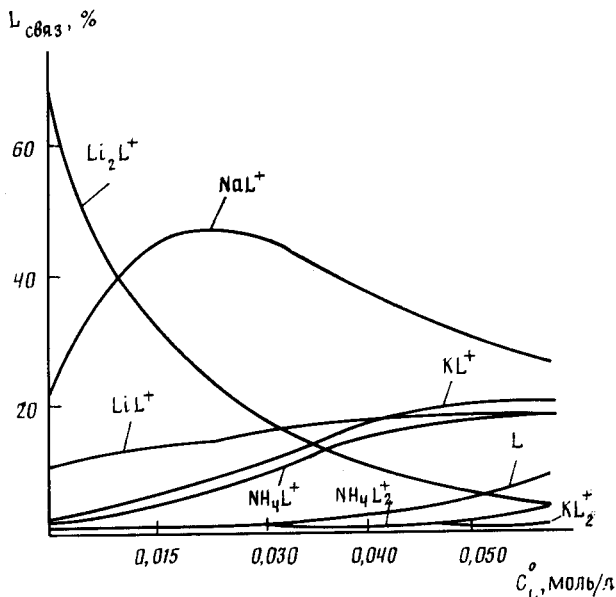


Рис. 1. Зависимость количества поданда (%), связанного однозарядными катионами, от его общей концентрации (C_L^0). L — % свободного поданда в растворе, Li_2L^+ , LiL^+ , NaL^+ , KL_2^+ , KL^+ , $NH_4L_2^+$, NH_4L^+ — % лиганда, входящего в состав соответствующего комплекса

и 2 представлены графики зависимости количества лиганда (в %), связанного различными катионами, от изменения его общей концентрации при постоянных общих концентрациях солей в случае их смесей. При очень низкой общей концентрации лиганда соотношения (в молях) связанных щелочноземельных катионов соответствуют упрощенному подходу. При

высоких концентрациях лиганда ($>0,06$ моль/л) селективность практически исчезает, так как концентрации связанных катионов выравниваются (рис. 2). Для щелочных же металлов картина разительно отличается: при очень низкой концентрации лиганда вследствие образования комплекса Li_2L^{2+} наблюдается высокая селективность по Li, при средних концентрациях ($\approx 0,03$ моль/л) она сравнивается с селективностью по Na, а при более высоких — практически нивелируется.

По комплексообразующей способности с исследованными катионами поданд (I) уступает краун-эфирам [12]. Исключение составляет только Li.

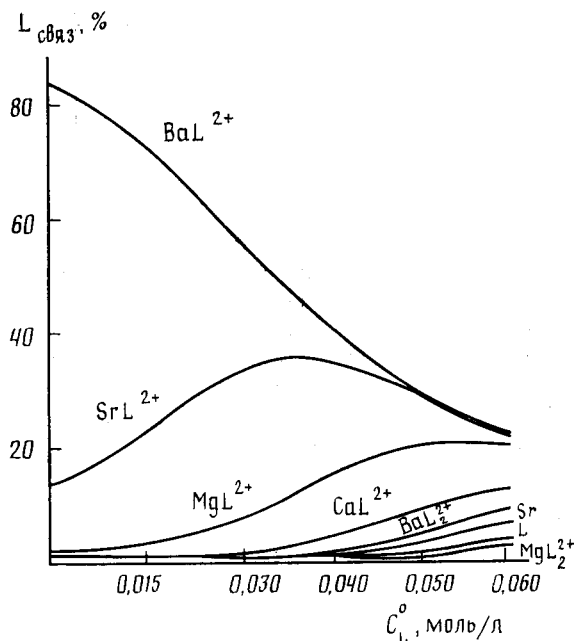


Рис. 2. Зависимость количества поданда (%), связанного двузарядными катионами, от его общей концентрации (C_L^0). L — % свободного поданда в растворе, MgL^{2+} , MgL_2^{2+} , CaL^{2+} , SrL_2^{2+} , SrL^{2+} , BaL_2^{2+} , BaL^{2+} — % лиганда, входящего в состав соответствующего комплекса

В табл. 3 приведены известные термодинамические характеристики комплексообразования солей Li с краун-эфирами в MeCN при 298 К [13—15]. Сопоставление этих данных с полученными нами (табл. 1) показывает, что как устойчивость ($\lg K_1$), так и прочность ($-\Delta H_1$) комплексов Li с подандом (I) выше, чем с краун-эфирами.

Влияние растворителя (переход от EtOH к MeCN) рассмотрено на примере взаимодействия роданида Ca. В обоих случаях стехиометрия комплексов одинакова, более того, величины $\lg K_1$ практически равны, а значение $\lg K_2$ заметно уменьшается. Вызывает удивление возрастание теплоты реакции $-\Delta H_1$ в 2,5 раза и уменьшение энтропии ΔS_1 в 4,5 раза. Кроме того, в MeCN не удалось оценить ΔH_2 . Возможно, это связано с большим различием в сольватации реагентов и комплексов в этих растворителях.

Как следует из табл. 1 природа аниона влияет на значения термодинамических величин комплексообразования, что видно из сравнения полученных данных для следующих пар солей: $LiNCS$ и $LiClO_4$, $KNCS$ и $KBPh_4$ в MeCN, а также $Ca(NCS)_2$ и $CaCl_2$ в этаноле. Это наблюдалось во всем исследуемом диапазоне концентраций реагентов. Возможны следующие факторы влияния противоиона: различная степень диссоциации солей в системах с разными анионами; участие аниона наряду с лигандом в координации

**Термодинамические характеристики комплексообразования солей лития
с краун-эфирами в ацетонитриле при 298 К**

Соль	Лиганд	Равно- ве- сие *	lg K **	ΔH кДж/моль	ΔS Дж/ (моль·К)	Метод	Лит. данные
LiClO ₄	12K4	1	4,27	-16,32	27,0	ЯМР+КАЛОР	[13]
LiNCS	B12K4	1	1,05	-18,6	-42,3	КАЛОР	[14, 15]
		2	1,75	16,4	88,5		
LiClO ₄	15K5	1	>4	-21,3	>6,3	ЯМР+КАЛОР	[13]
LiNCS	B15K5	1	3,20	-17,5	2,6	КАЛОР	[14, 15]
LiClO ₄	18K6	1	2,34	0	44,8	ЯМР+КАЛОР	[13]
LiNCS	B18K6	1	1,8	5,5	52,6	КАЛОР	[15]

* Равновесия: 1. M+L=ML; 2. ML+L=ML₂.

** Величины равновесных констант в л/моль.

нации с катионами; эффекты сольватации при образовании сольватноразделенных ионных пар, тройников и т. п. Таким образом, для растворителей, в которых могут проявляться указанные процессы, анализ селективности и поиск закономерностей в ряду катионов при комплексообразовании с лигандом в общем случае необходимо проводить при одинаковом противоионе и (или) с учетом вкладов всех перечисленных факторов. Поскольку методы для суммирования влияния всех этих факторов нами не обнаружены, пока не представляется возможным детально проанализировать участие аниона, поэтому комплексообразование нами было изучено при одинаковом противоионе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Евреинов В. И., Баулин В. Е., Вострокнутова З. Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 9. С. 1990.
- Евреинов В. И., Вострокнутова З. Н., Баулин В. Е. и др. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. Вып. 1. С. 73.
- Евреинов В. И., Вострокнутова З. Н., Баулин В. Е. и др. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. Вып. 1. С. 67.
- Соловьев В. П., Говоркова Л. В., Раевский О. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 4. С. 814.
- Соловьев В. П., Внук Е. А., Раевский О. А. // Координац. химия. 1988. Т. 14. № 10. С. 1372.
- Соловьев В. П., Казаченко В. П., Завельский В. О. и др. // Координац. химия. 1987. Т. 13. № 7. С. 909.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 439.
- Соловьев В. П., Страхова Н. Н., Раевский О. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 10. С. 2400.
- Раевский О. А., Соловьев В. П., Говоркова Л. В., Внук Е. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 3. С. 594.
- Баулин В. Е., Сюндюкова В. Х., Евреинов В. И., Цветков Е. Н. // Тез. XVI Все-союз. конф. по химии фосфорорганических соединений. Казань, 1985. Ч. 2. С. 140.
- Inoue Y., Hakushi T. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1985. Pt. 2, № 7. P. 935.
- Izait R. M., Bradshaw J. S., Nielsen S. A. et al. // Chem. Revs. 1985. V. 85. № 4. P. 271.; Buschmann H. J. // Stereochemistry of organometallic and inorganic compounds. V. 2: Stereochemical and Stereophysical Behaviour of Macrocycles / Ed. Bernal I. Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo: Elsevier, 1987. P. 103.
- Smetana A. J., Popov A. I. // J. Solut. Chem. 1980. V. 9. № 3. P. 183.
- Страхова Н. Н., Соловьев В. П., Раевский О. А. // Координац. химия. 1989. Т. 15. № 4. С. 483.
- Solovyyov V. P., Strakhova N. N., Raevsky O. A. // XIII Int. Symp. on Macrocyclic Chemistry. Hamburg, 1988. September 4—8. Frankfurt am Main: Gesellschaft Deutscher Chemiker, 1988. P. 296.

Институт физиологически активных веществ
Академии наук СССР, ЧерноголовкаПоступило
2.1.1990