

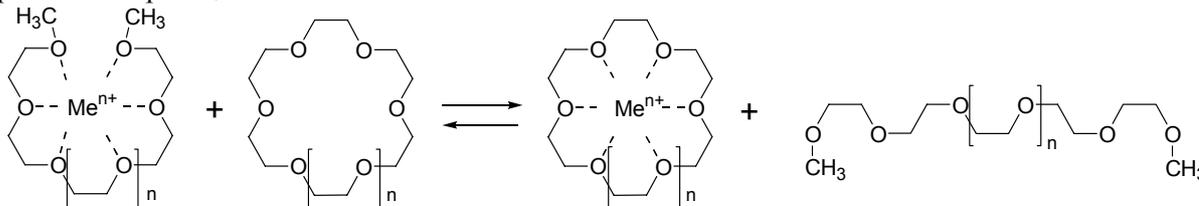
УДК 541.8

**КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА**© 2008 И. С. Зайцева<sup>1</sup>, П. В. Ефимов, В. Ю. Холодова, А. М. Жолновач

На основании литературных данных констант комплексообразования ионов с краун-эфирами и глимами в растворах рассчитаны значения величины макроциклического эффекта (МЭ). Показано, что МЭ зависит от соотношения геометрических характеристик лигандов и ионов. Предложено эмпирическое уравнение, позволяющее делать количественную оценку макроциклического эффекта.

Современную химию уже невозможно представить без применения макроциклических лигандов. Прежде всего, можно отметить наиболее широко используемые краун-эфиры [1]. Интерес к краун-эфирам (и к другим макроциклическим соединениям) обусловлен образованием высокоустойчивых комплексов (в особенности, с ионами щелочных, щелочноземельных металлов), а также из-за их высокой селективности по отношению к ионам металлов.

Сравнение прочности комплексов катионов с краун-эфирами и с их нециклическими аналогами - эфирами этиленгликоля показывает, что устойчивость комплексов циклических лигандов может на несколько порядков превышать устойчивость комплексов с нециклическими аналогами. Данное явление было названо по аналогии с хелатным эффектом макроциклическим эффектом [1]. Количественно макроциклический эффект может характеризоваться константой равновесия реакции:



Очевидно, что макроциклический эффект (величины констант реакции) будет равен отношению константы комплексообразования иона с макроциклическим лигандом ( $K_{\text{цикл}}$ ) к константе комплексообразования иона с нециклическим аналогом ( $K_{\text{нецикл}}$ ).

Традиционно рассматриваются десятичные логарифмы констант комплексообразования, поэтому в дальнейшем величиной макроциклического эффекта будем считать

$$\lg K_{\text{ME}} = \lg \frac{K_{\text{цикл}}}{K_{\text{нецикл}}} \quad (1)$$

Термодинамические функции образования комплексов в растворе можно представить в виде

$$\Delta Y = -\Delta Y_{\text{SI}} - \Delta Y_{\text{SL}} + \Delta Y_{\text{C}} + \Delta Y_{\text{CV}} + \Delta Y_{\text{SC}}, \quad (2)$$

где  $Y \equiv G, H, S$ , индексы SL, SI, SC – сольватация лиганда, иона и комплекса, соответственно, CV – образование комплекса в вакууме, C – конформационные изменения.

Только первый член ур. 2 не оказывает влияния на макроциклический эффект. Все же остальные, в особенности, составляющие, обусловленные конформационными изменениями, вносят свой вклад в макроциклический эффект.

В качестве объектов сравнения циклических и нециклических аналогов наиболее подходящими являются краун-эфиры и соответствующие метильные эфиры полиэтиленгликолей (глимы). У глимов в меньшей степени выражено влияние концевых групп, чем, например, у полиэтиленгликолей, что позволяет с достаточной уверенностью отнести  $\lg K_{\text{ME}}$  именно к макроциклическому эффекту.

На основании литературных данных [2-7] были рассчитаны значения  $\lg K_{\text{ME}}$  для различных ионов в ряде растворителей (табл. 1).

По всей видимости, макроциклический эффект более выражен в полярных растворителях (пропиленкарбонат, метанол), чем в малополярных, что возможно связано с различной кон-

<sup>1</sup>Харьковская национальная академия городского хозяйства

формацией глина в растворителях. Однако, выборка по растворителям недостаточна для более определенных выводов.

**Таблица 1.** Значения разности логарифмов констант комплексообразования ионов с  $3N_O$ -краун-  $N_O$  и глим-  $N_O$  при  $25^\circ\text{C}$ , где  $N_O$  -число кислородных атомов

Метанол					
$N_O$	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
5	-	2.05	1.71	-	0.73
6	-	2.92	3.87	-	2.78
7	-	0.94	2.08	-	2.84
8	-	0.35	0.61	-	1.74
ТГФ- $\text{CHCl}_3$ (4:1 по объему)					
$N_O$	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
4	0.3	1.4	0.7	0.9	0.7
5	1.4	1.5	1.8	1.8	1.4
6	2.3	2.6	1.4	1.0	1.1
7*	1.0	0.4	0.7	1.0	1.1
8*	0.4	0.8	0.4	0.5	0.9
Пропиленкарбонат					
$N_O$	$\text{La}^{3+}$	$\text{Pr}^{3+}$	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Tb}^{3+}$
4	1.08	1.63	0.90	0.92	1.25
5	1.33	1.57	1.38	2.31	3.30
6	3.45	3.41	-	3.05	2.80
7	0.93	1.03	1.06	0.62	-
$N_O$	$\text{Dy}^{3+}$	$\text{Er}^{3+}$	$\text{Yb}^{3+}$	$\text{Lu}^{3+}$	$\text{Ag}^+$
4	1.55	1.15	0.38	0.59	1.15
5	1.91	3.77	3.55	3.78	2.31
6	-	3.04	-	3.06	2.42
7	-	0.79	-	1.19	-

\* Дибензо- $3N_O$ -краун-  $N_O$

Зависимость  $\lg K_{\text{ME}}$  от числа кислородных атомов ( $N_O$ ) имеет явный экстремальный характер. Для ионов лантаноидов по сравнению с ионами щелочных металлов различие в константах комплексообразования как с краун-эфирами, так и с глинами составляет 2-3 порядка. В то же время величины макроциклического эффекта для ионов этих групп различаются в значительно меньшей степени. Большее различие  $\lg K_{\text{ME}}$  наблюдается в зависимости от выбора лигандов. Экстремум на зависимости  $\lg K_{\text{ME}}(N_O)$  находится в районе 5-6 кислородных атомов, что видимо, связано геометрическими особенностями соответствия лигандов и иона. Предполагая, что величина  $\lg K_{\text{ME}}$  положительна и определяется абсолютным отклонением реального размера полости от оптимального для данного иона, для которого величина макроциклического эффекта принимает максимальное значение ( $\lg K_{\text{ME}}^{\text{max}}$ ).

Исходя из этого, зависимость  $\lg K_{\text{ME}}(N_O)$  была аппроксимирована эмпирическим уравнением вида

$$\lg K_{\text{ME}} = \lg K_{\text{ME}}^{\text{max}} \cdot \exp\left(-\left(\frac{N_O - N_{O(\text{eff})}}{A}\right)^2\right), \quad (3)$$

где  $N_{O(\text{eff})}$  – эффективное число атомов кислорода в цикле.

Зависимость размеров полости от числа кислородных атомов может быть аппроксимирована линейной зависимостью из данных модельных представлений Кори-Колтона-Полинга [1] о размерах полости краун-эфиров. Простое преобразование полученной линейной зависимости приводит к виду

$$N_{O(\text{eff})}^{\text{ККП}} = 2.34 \cdot R + 3, \quad (4)$$

где  $R$  – радиус полости выраженный в ангстремах.

По ур. 3 из данных табл.1 были определены неизвестные параметры. Рассчитанные значения  $\lg K_{ME}^{max}$  лежат в пределах 3-5 лог. ед. для полярных растворителей и 1-2.5 для систем в ТГФ-СНCl<sub>3</sub>. Причем для последних наблюдается обратная зависимость от ионных радиусов. Величина А в среднем равна 1.2, и какой-либо зависимости от ионных радиусов не наблюдается. Рассчитанные значения  $N_{O(eff)}$  приведены в сравнении с величинами  $N_{O(eff)}^{KKП}$ , вычисленными по ур. 4, в предположении, что радиус полости в точности соответствует радиусу иона.

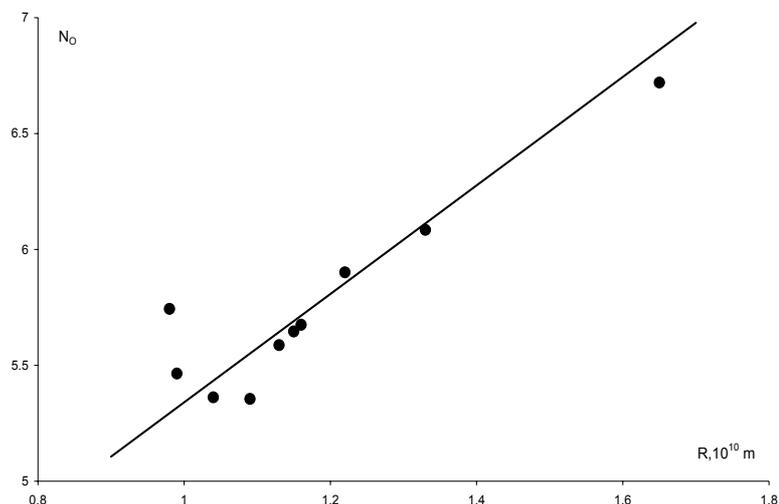


Рис. 1. Зависимость эффективного числа атомов кислорода от радиуса иона.

Как видно из рисунка, за исключением ионов с относительно малым радиусом, размер полости играет определяющую роль в количественной оценке макроциклического эффекта. Таким образом, можно предположить, что величину макроциклического эффекта определяет соответствие геометрических характеристик катиона и лиганда. Для оценки значения  $\lg K_{ME}$  была использована усредненная зависимость

$$\lg K_{ME} = (4 \pm 1) \cdot \exp\left(-\left(\frac{N_o - 2.34 \cdot R - 3}{1.2}\right)^2\right). \quad (5)$$

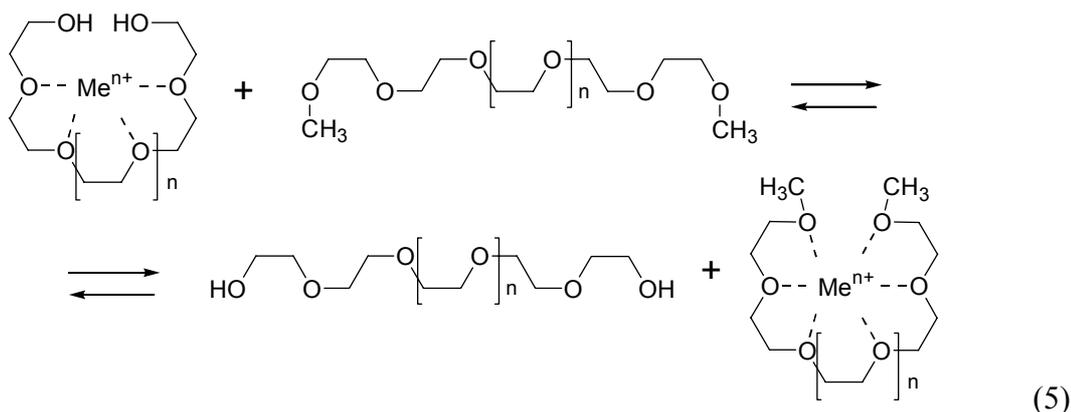
Результаты вычислений в сравнении с расчетами, полученными из литературных данных [2-9], приведены в табл. 2.

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные значения  $\lg K_{ME}$  в метаноле

$N_o$	ион	эксперимент	расчет
6	Ca <sup>2+</sup>	1.6-2.2	2.5-4.1
6	Sr <sup>2+</sup>	2.8-3.3	3.0-5.0
5	Ba <sup>2+</sup>	2.35	0.9-1.4
6	Ba <sup>2+</sup>	4.8-5.0	2.8-4.6
6	Ba <sup>2+</sup>	4.6 (ацетон)	2.8-4.6
5	Tl <sup>+</sup>	1.6	0.7-1.1
6	Tl <sup>+</sup>	3.4	2.5-4.2
5	Pb <sup>2+</sup>	1.3	1.3-2.2
6	Pb <sup>2+</sup>	5.3	3.0-5.0

Как видно из табл. 2, ур. 5 может быть использовано для оценки макроциклического эффекта в полярных растворителях.

В случае замены глимов, например, более распространенными полиэтиленгликолями, необходимо также учитывать эффект влияния концевых групп, количественной оценкой которого может служить константа реакции



$$\lg K_{EG} = \lg K_{\text{глим}} - \lg K_{\text{ПЭГ}} \quad (6)$$

Таким образом, например, для сравнения комплексообразующих способностей краун-эфира и соответствующего полиэтиленгликоля необходимо учитывать две составляющие: макроциклический эффект и влияние концевых групп. К сожалению, данных по системам с индивидуальными полиэтиленгликолями недостаточно, чтобы произвести количественную оценку влияния концевых групп. В табл. 3 приведены величины, рассчитанные по ур. 6 из имеющихся литературных данных [9,10]

Таблица 3. Влияние концевых групп  $\lg K_{EG}$

№	ион	растворитель	$\lg K_{EG}$
5	$Pb^{2+}$	метанол	0.19
6	$Pb^{2+}$	метанол	4.2
6	$Ba^{2+}$	90% метанол 10% вода	-1.12

Учитывая относительную дешевизну и меньшую токсичность разомкнутых аналогов краун-эфиров, оценка макроциклического эффекта может способствовать оптимальному выбору систем катион – макролиганд.

### Литература

1. Хираока М. Краун-соединения-М. : Мир, 1986 -363с.
2. Izatt R et al. Chem. Rev. 1991. V.91 No 8. P. 1721
3. Евреинов В.И. и др. Ж. неорг. химии 1993. Т. 38. С.1519
4. Truong N., Norris A., Buncler E. Inorg. Chem. Acta. 1991. V. 184. P. 59
5. Haymore B., Lamb J., Izatt R. Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 1598
6. Frensdorff J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 600
7. Chaput G., Jeavinet G., Juillard J. Can. J. Chem. 1975 V. 53. P. 2240
8. Gilkerson W., Jackson M. J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 1218
9. Buschmann H. Inorg.Chim.Acta 1992, v.195, p.51
10. Buschmann H. Inorg.Chim.Acta 1985, v.98, p.43

Поступила в редакцию 17 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). Zaitseva I. S., Efimov P. V., Holodova V. Yu. Zholnovach A. M. Quantitative estimation of macrocyclic effect.

The values of macrocyclic effect were calculated based on literature data about complexation constants of ions with crown-ethers and polyethylene glycoles or glymes. The macrocyclic effect was shown to depend on the interrelation between molecular geometry of ligands and the ion radii. An empiric equation was proposed that allows the quantitative estimation of macrocyclic effect.