

УДК 541.8

## ПРЕДЕЛЬНАЯ МОЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ МАКРОЛИГАНДОВ В РАСТВОРАХ

© 2010 П. В. Ефимов, В. Ю. Холодова, И. Н. Вьюнник, А. М. Жолновач

Предложен теоретический расчет предельной молярной электрической проводимости ионных комплексов с краун-эфирами. Форму макрокомплексов предложено аппроксимировать трехосными эллипсоидами. Геометрические характеристики определены из литературных рентгеноструктурных данных или рассчитаны квантовохимически. Уравнение Стокса дополнено коэффициентом, учитывающим форму эллипсоида. Результаты сопоставлены с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** ионная предельная молярная электрическая проводимость, комплекс с краун-эфиром, эллипсоид.

Макролиганды (краун-эфиры, криптанды) находят широкое применение в различных химических процессах [1-9]. Одним из наиболее интересных свойств этих соединений является селективное комплексообразование с ионами щелочных металлов.

Во многих химических, биохимических, технологических процессах учитываются ионная подвижность комплексов макролигандов. Кроме того, для определения констант комплексообразования ион-макролиганд кондуктометрическим методом [10] необходимо знать величину ионной электрической проводимости комплексного иона.

Несмотря на значительное количество данных по константам комплексообразования [11,12], данных по ионной подвижности комплексных ионов очень мало [13-18]. В связи с этим возникает необходимость теоретического описания ионной подвижности комплексов.

Наиболее простой и широко используемой моделью предельной электрической ионной проводимости является модель Стокса, где ион характеризуется геометрическим параметром – радиусом. Данная модель оправдывает себя для достаточно крупных органических ионов.

Поэтому следует ожидать, что и в случае с комплексными ионами модель может оказаться полезной:

$$\lambda_0 = \frac{|z|eF}{6\pi\eta R}, \quad (1)$$

где  $|z|$  - абсолютный заряд иона;  $\lambda_0$  – предельная молярная ионная электрическая проводимость;  $\eta$  – вязкость растворителя;  $F$  – число Фарадея;  $R$  - значение радиуса Стокса сольватированного иона.

Однако, коронаты имеют явно несферическую форму, поэтому радиус Стокса для них является величиной подгоночной.

Другой предельный случай – плоский диск, где единственный параметр радиус диска  $R_d$ . Из решения гидродинамической задачи обтекания плоского диска следует, что предельная молярная электрическая проводимость будет равна

$$\lambda_0 = \frac{|z|eF}{12\eta R_d}, \quad (2)$$

где  $R_d$  – радиус диска. Эффективный радиус диска соотносится с радиусом Стокса следующим образом:

$$R_d = \frac{\pi}{2} R \quad (3)$$

Так, например, для комплексов с 18-краун-6-эфиром эффективный  $R_d$  составляет в среднем 6.2 Å. Как и в случае с радиусами Стокса для комплексов макролигандов радиусы дисков являются подгоночными величинами.

Более адекватным, на наш взгляд, является аппроксимация формы коронатов металлов трехосными эллипсоидами. Эллипсоидом называется поверхность второго порядка, которая определяется уравнением относительно  $x, y, z$ :

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad (4)$$

Величины  $a, b, c$  - полуоси эллипсоида.

В этом случае уравнение предельной молярной электрической проводимости будет выглядеть как

$$\lambda_0 = \frac{zeF}{6\pi\eta R_{ef}} \cdot k(a:b:c), \quad (5)$$

где  $R_{ef}$  – радиус сферы эквивалентной по объему коронату, а  $k(a:b:c)$  - поправочный коэффициент зависящий от соотношения осей эллипсоида.

Учитывая решение задачи гидродинамического обтекания трехосного эллипсоида [19] коэффициент  $k(a:b:c)$  рассчитывают по следующим формулам:

$$k(a:b:c) = 2\pi R_{ef} \left( \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_3} \right), \quad (6)$$

$$R_{ef} = \sqrt[3]{abc}, \quad (7)$$

$$K_1 = \frac{16\pi}{\chi + a^2\alpha}, \quad K_2 = \frac{16\pi}{\chi + b^2\beta}, \quad K_3 = \frac{16\pi}{\chi + c^2\gamma}, \quad (8,9,10)$$

$$\chi = abc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{\Delta}, \quad (11)$$

$$\alpha = abc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2 + \lambda)\Delta}, \quad \beta = abc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(b^2 + \lambda)\Delta}, \quad \gamma = abc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(c^2 + \lambda)\Delta}, \quad (12,13,14)$$

$$\Delta = \sqrt{(a^2 + \lambda) \cdot (b^2 + \lambda) \cdot (c^2 + \lambda)} \quad (15)$$

Расчет поправочного коэффициента возможен только численным методом. Значения поправочного коэффициента для некоторых соотношений осей приведены в табл. 1 (величина полуоси  $c$  принята равной единице).

**Таблица 1.** Значения поправочного коэффициента  $k(a:b:c)$  для некоторых соотношений осей эллипсоида ( $a \geq b \geq c = 1$ )

$a$	$b$	$k$	$a$	$b$	$k$	$a$	$b$	$k$
1	1	1	9	1	0.6715	8	4	0.7694
2	1	0.9579	10	1	0.6481	5	5	0.8174
3	1	0.8988	2	2	0.9597	6	6	0.7832
4	1	0.8457	4	2	0.8849	7	7	0.7539
5	1	0.8002	3	3	0.9053	8	8	0.7284
6	1	0.7611	8	3	0.7706	9	9	0.7060
7	1	0.7272	4	4	0.8576	10	9	0.6955
8	1	0.6976	6	4	0.8121	10	10	0.6860

Аппроксимация комплексов макролигандов эллипсоидами предполагает определение величин трех полуосей ( $a \geq b \geq c$ ) (рис.1).

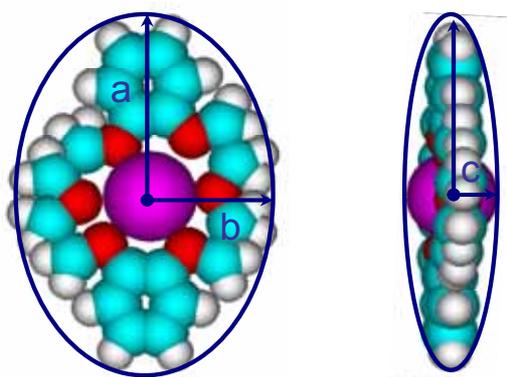


Рис. 1. Аппроксимация формы короната трехосным эллипсоидом (на примере KDB18C6<sup>+</sup>)

Размеры полуосей  $a$  и  $b$  эллипсоидов для некоторых комплексов определяли геометрическими расчетами из данных межатомных расстояний, углов связей и ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Межатомные расстояния и углы определялись либо из рентгеноструктурных данных [20], либо рассчитывались (HyperChem, метод AM1). Значение третьей полуоси вычисляли из величины объема комплекса

$$V = \frac{4\pi}{3} abc = \frac{4\pi}{3} R_{ef}^3 \quad (16)$$

Объем комплекса определялся из величин ван-дер-ваальсовых объемов и рассчитывали с помощью программы HyperChem. Пример расчета геометрических характеристик приведен в табл.2.

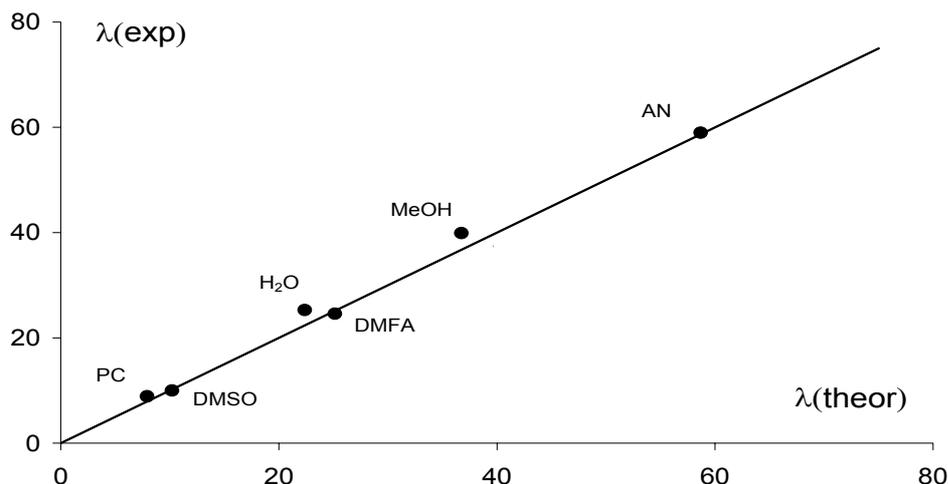
Таблица 2. Геометрические параметры коронатов калия с соответствующими краун-эфирами

краун-эфир	$R_{ef}, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$k$
18-краун-6	4.01	5.84	5.84	1.89	0.901
дибензо-18-краун-6	4.31	8.35	5.61	1.86	0.863
дибензо-24-краун-8	4.64	8.75	6.31	1.81	0.848

Следует отметить, что для комплексов, в которых размер полости краун-эфира не соответствует оптимально размеру иона, геометрия определяется неоднозначно.

Используя полученные геометрические характеристики и значения поправочного коэффициента с учетом данных по вязкости, были рассчитаны значения предельных молярных электрических проводимостей коронатов в соответствующих растворителях. К сожалению, надежных экспериментальных данных предельной молярной электрической проводимости крайне мало, в особенности для температур отличных от 25 °С. На рис. 2 представлено сравнение экспериментальных и рассчитанных данных для комплекса иона калия с 18-краун-6 в различных растворителях.

Расчетные и экспериментальные данные хорошо коррелируют. Однако, специфика координации краун-эфирами ионов металлов такова, что не позволяет полностью исключить взаимодействие ион – растворитель. В то же время, предлагаемый подход предполагает постоянство произведения Писаржевского-Вальдена ( $\lambda_0 \eta$ ) и не может учитывать этой специфики.



**Рис. 2.** Сравнение рассчитанных  $\lambda(\text{theor})$  и экспериментальных  $\lambda(\text{exp})$  предельных молярных электрических проводимостей  $\text{K18C6}^+$  в различных растворителях при 25 °C. Линия соответствует  $\lambda(\text{theor}) = \lambda(\text{exp})$ .

Тем не менее, подобные расчеты позволяют оценивать величину предельной молярной электрической проводимости ионных комплексов с макролигандами. Учет формы макролигандов позволяет уточнить величину рассчитываемой ионной подвижности, в рассматриваемых здесь случаях на 10-15%. Данный подход легко может быть применен и для расчета коэффициентов диффузии макрокомплексов, макролигандов и других частиц, форма которых может быть аппроксимирована трехосным эллипсоидом.

### Литература

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 363 с
2. Коновалов А.И. Супрамолекулярные системы в химии и биологии // Известия РАН. Серия химическая. – 2004. – № 7. – С. 10 – 12.
3. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами: Монография. – К.: Наукова думка, 1985. – 256 с. 2. Encyclopedia of Supramolecular Chemistry / J.L. Atwood, J.W. Steed. - CRC Press, 2004. – 1648 с.
4. Норов Ш.К. Комплексообразующие и мембраноактивные свойства краун-эфиров. – Ташкент: Фан, 1991. – 104 с.
5. Ташмухамедов Б.А., Гагельганс А.И., Ташмухамедова А.К. Синтез, мембраноактивные свойства и биологические эффекты краун-эфиров. – Ташкент: Фан, 1987. – 264 с.
6. Овчинников Ю.А., Иванов В.Т., Шкроб А.М. Мембрано-активные комплексоны: Монография. – М.: Наука, 1974. – 463 с.
7. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. Комплексообразование в неводных растворах: Монография. - М.: Наука, 1989. – 256 с.
8. Грагеров И.П. Краун-соединения в органическом синтезе: Монография. – К.: Наукова думка, 1994. – 343 с.
9. Химия комплексов «гость — хозяин». Синтез, структуры и применения.: Пер. с англ./ Под ред. Ф. Фегтле, Э. Вебер. - М.: Мир, 1988. - 511 с.
10. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах: Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах: Пер. с нем. – М.-Л.: Химия, 1964. – 379 с
11. Константы устойчивости комплексов металлов с биолигандами: Справочник / Яцимирский К.Б., Крисс Е.Е., Гвяздовская В.Л. – К.: Наукова думка, 1979. – 228 с.
12. Izatt R.M., Pawlak K., Bradshaw J.S., Bruening R.L. Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations and Anions // Chemical Reviews – 1991. – Vol. 91. – № 8. – P. 1721-2085.

13. Yasuyuki Takeda. A conductance study of alkali metal ion-18-crown-6 complexes in N,N-dimethylformamide // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1981. - Vol. 54. – P. 3133-3136.
14. Yasuyuki Takeda. A conductance study of 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6 complexes with  $K^+$  in various solvents // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1983. - Vol. 56. – P. 866-868.
15. Yasuyuki Takeda. A conductance study of benzo-18-crown-6 and its analogs-alkali metal ion complexes in various solvents // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1985. - Vol. 58. – P. 1259-1261.
16. Yasuyuki Takeda, Hisao Yano, Masayuki Ishibashi, Hiroshi Isozumi. A conductance study of alkali metal ion-15-crown-5, 18-crown-6 and dibenzo-24-crown-8 complexes in propylene carbonate // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1980. - Vol. 53. – P. 72-76.
17. Yasuyuki Takeda, Koji Katsuta, Yoshihisa Inoue, Tadao Hakushi. A conductance study of 1:1 complexes of 15-crown-5, 16-crown-5 and benzo-15-crown-5 with alkali metal ions in nonaqueous solvents // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1988. - Vol. 61. – P. 627-632.
18. Yasuyuki Takeda, Osamu Arima. Temperature dependence of Walden product of 18-crown-6- $K^+$  complex in water // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1985. - Vol. 58. – P. 3403-3404.
19. Хаппель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. – М.: Мир, 1976. – 631 с.
20. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами: Монография. – М.: Наука, 1991. – 397 с.

*Поступила в редакцию 17 августа 2010 г.*

П. В. Єфімов, В. Ю. Холодова, І. М. В'юнник, А. М. Жолновач. Гранична молярна електрична провідність іонних комплексів макролігандів у розчинах.

Запропоновано теоретичний розрахунок граничної молярної електричної провідності іонних комплексів с краун-ефірами. Форма макрокомплексів аппроксимується трьохвісними еліпсоїдами. Геометричні характеристики визначено з літературних рентгеноструктурних даних або розраховано квантовохімічно. Рівняння Стокса доповнено коефіцієнтом форми еліпсоїда. Розрахунки співставлено з експериментальними даними.

**Ключові слова:** іонна гранична молярна електрична провідність, комплекси з краун-ефіром, еліпсоїд.

P. V. Efimov, V. Yu. Kholodova, I. M. Vyunnik, A. M. Zholnovach. The limiting molar conductivity of the ionic complexes of macroligands in solutions.

The most simple and widely used model of limiting electric ionic conductivity is Stokes' model. However complexes have obviously non-spherical shape, more adequate is the approximation of macrocomplexes metals shape as triaxial ellipsoids. The sizes of ellipsoid axes were defined from geometrical characteristics of complexes. The values of limiting molar electric conductivity of complexes with correction factor depending on the ratio of ellipsoid axes have been calculated. The calculation is compared to experimental data.

**Key words:** ionic limiting molar conductivity, crown-ethers complexes, ellipsoid.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 932. Chemical Series. Issue 19(42).