



УДК 541.49:543.257.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Парриев Н. А., Норов Ш. К.

Технологический институт пищевой и легкой промышленности, Бухара

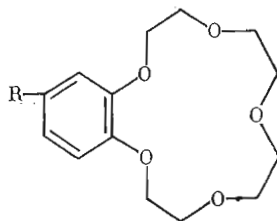
Ташмухамедов Б. А., Мамаджанов Л. М., Ташмухамедова А. Б.

Институт биохимии Академии наук УзССР, Ташкент

Кондуктометрическим методом изучено комплексообразование хлоридов щелочных металлов с диалкилпроизводными дибензо-18-краун-6, имеющими различную длину боковой цепи (от C_2H_5 до $n-C_8H_{17}$), и с циклополиэфирами, обладающими различными размерами полости (этилбензо-15-краун-5, диэтилдibenзо-18-краун-6, диэтилдibenзо-24-краун-8, диэтилдibenзо-30-краун-10) в метаноле. Рассчитаны константы устойчивости, эффективные радиусы по Стоксу и предельные подвижности комплексов. Найдено, что константы устойчивости уменьшаются с увеличением длины алкильных заместителей и размера полости полиэфира. Полученные результаты могут способствовать направленному синтезу эффективных ионофоров.

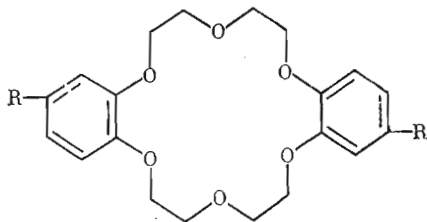
Большое количество работ посвящено исследованию зависимости комплексообразования макроциклических полиэфиров (состава, констант устойчивости и стоксовых радиусов комплексов) от размера внутренней полости полиэфира, природы аниона соли, растворителя, температуры и т. д. [1-4].

Настоящая работа является продолжением наших исследований [5-7] и посвящена систематическому исследованию комплексообразования ряда новых алкилпроизводных полиэфиров: 4-этилбензо-15-краун-5 (Iб), диалкилдibenзо-18-краун-6 (IIб) - (IIз), 4',4''- и 4',5''-диэтил-дibenзо-24-краун-8 (IIIб) и 4',4''- и 4',5''-диэтилдibenзо-30-краун-10 (IV) с хлоридами натрия, калия, рубидия и цезия кондуктометрическим методом.



(Iа) R = H
(Iб) R = Et

(IIа) R = H, (IIб) R = C_2H_5 , (IIв) R = $n-C_3H_7$, (IIг) R = $n-C_4H_9$, (IIд) R = $n-C_5H_{11}$, (IIе) R = $n-C_6H_{13}$, (IIж) R = $n-C_7H_{15}$, (IIз) R = $n-C_8H_{17}$



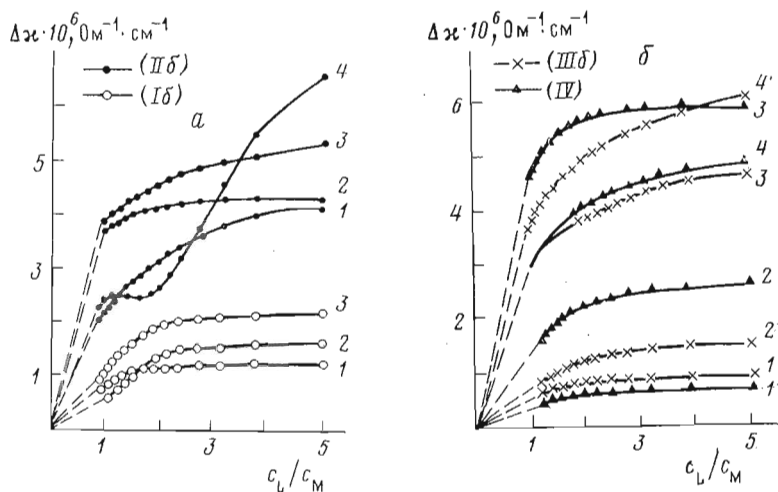
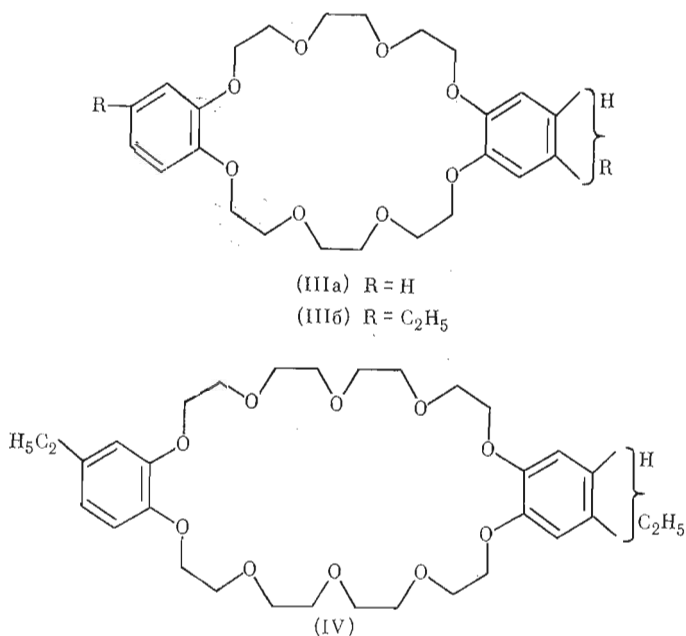


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности метанольных растворов полиэфиров (IIб), (Iб) (а), (IIIб) и (IV) (б) от соотношения общих концентраций полиэфира (c_L) и иона металла (c_M): 1 — NaCl, 2 — KCl, 3 — RbCl, 4 — CsCl



Исследование электропроводности метанольных растворов хлоридов щелочных металлов в присутствии макроциклических полиэфиров с различными размерами внутренней полости подтвердило установившееся мнение об определяющем влиянии соотношения размеров внутренней полости циклополиэфира и кристаллографического радиуса катиона на процесс комплексобразования [1, 2].

Анализ кривых ($\Delta\kappa - c_L/c_M$) титрования, приведенных на рис. 1, 2, позволяет сделать следующие выводы.

Полиэфир (Iб) с катионом натрия образует комплекс M^+L , а с катионами калия и рубидия — комплексы M^+L_2 . Наблюдаемое явление становится понятным, если учесть, что отношение кристаллографических радиусов ионов Na^+ , K^+ и Rb^+ к радиусу полости полиэфира (Iб) составляет соответственно 0,96; 1,35 и 1,48, т. е. катионы K^+ и Rb^+ в отличие от Na^+ не могут поместиться в полость полиэфира (Iб) и образуют лишь sandwich-подобные комплексы. Последнее было показано также calorиметрическим исследованием комплексобразования полиэфира (Iа) [8], размер полости которого (0,2 нм) сходен с размером полости полиэфира (Iб).

Кривая титрования метанольных растворов NaCl, KCl и RbCl, содержащих полиэфир (IIб), претерпевает излом при соотношении $c_L : c_M = 1$, что указывает на образование комплексов состава M^+L . Это находится в согласии с отношениями кристаллографических радиусов катионов к радиусу полости полиэфира (IIа) (0,28 нм), которые составляют 0,68; 1,0 и 1,06 для ионов Na^+ , K^+ и Rb^+ соответственно. Аналогичная кривая для метанольных растворов CsCl имеет достаточно четкие изломы при соотношениях $c_L : c_M$, близких к 1 и 2, что указывает на области доминирования комплексов состава Cs^+L и Cs^+L_2 (отношение соответствующих размеров пона цезия эфира (IIа) составляет 1,21).

Кривые титрования смеси полиэфиров (IIIб) хлоридами Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ имеют по два выраженных прямолинейных участка с изломами при соотношениях $c_L : c_M$, близких к 1, т. е. эфиры (IIIб) образуют с этими ионами в исследованном концентрационном диапазоне только комплексы состава M^+L . Отношения кристаллографических радиусов катионов Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ к радиусу полости полиэфира (IIIа) (0,44 нм) составляют соответственно 0,43; 0,60; 0,68 и 0,78, т. е. радиус полости краун-эфира значительно больше размеров изученных катионов [2].

Термодинамическое исследование реакций комплексообразования полиэфира (IIIа) с вышеприведенными катионами в различных растворителях позволило квалифицировать структуру этого полиэфира как «очень гибкую» и, как следствие, склонную к образованию устойчивых комплексов с относительно небольшими катионами щелочных металлов [9]. Принимая во внимание то, что размеры полости эфира (IIIб) незначительно отличаются от размеров эфира (IIIа), образование комплексов состава 1:1 в нашем случае, когда размеры катионов много меньше размеров полости полиэфира, что должно ослаблять ион-дипольное взаимодействие, также можно, видимо, объяснить вышеприведенными соображениями.

Анализируемые кривые $\Delta\chi - c_L/c_M$ при применении в качестве лиганда полиэфира (IV) имеют излом при соотношениях $c_L : c_M$, близких к 1, что указывает на образование этим лигандом с хлоридами исследованных щелочных металлов комплексов состава M^+L . Отношение радиусов катионов Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ к радиусу полости полиэфира (IV) составляют 0,24; 0,33; 0,37 и 0,42 соответственно. Образование комплексов M^+L полиэфиром (IV) с относительно большим размером полости обусловлено свободной и гибкой структурой этого лиганда, позволяющей ему значительно перестраивать свою конформацию при комплексообразовании [1, 10].

Исследование изменения электропроводности метанольных растворов хлоридов щелочных металлов в присутствии диалкилпроизводных (IIб) — (IIз) показало, что ионы натрия образуют со всеми исследованными полиэфирными комплексы состава Na^+L , устойчивость которых монотонно уменьшается по мере роста алкильной цепи, ионы калия и рубидия с полиэфирными (IIб) — (IIд) образуют комплексы состава M^+L , а с полиэфирными (IIе) — (IIз) — комплексы состава M^+L_2 , ионы цезия со всеми полиэфирными в исследованном концентрационном диапазоне образуют два комплекса Cs^+L и Cs^+L_2 (на рис. 2 в качестве примера приведены кривые титрования растворов KCl).

В табл. 1 и 2 приведены значения констант устойчивости, предельных подвижностей и стоксовых радиусов комплексных соединений хлоридов натрия, калия, рубидия и цезия с изученными краун-соединениями. Рассмотрение этих данных показывает, что наблюдается монотонное уменьшение величин констант устойчивости, предельных подвижностей и увели-

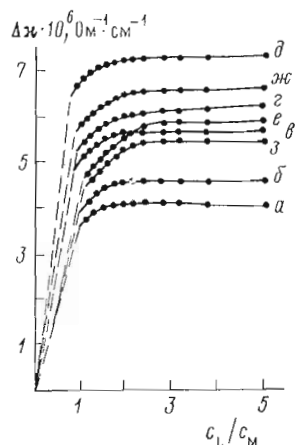


Рис. 2. Кривые титрования метанольных растворов диалкилпроизводных (IIа) — (IIз) раствором KCl

Константы устойчивости комплексов краун-эфиров с ионами щелочных металлов в метаноле при 25° С *

Краун-эфир	Na+	K+	Rb+	Cs+
(IIa)	4,37	5,00	4,58	3,66 (3,21)
(IIб)	4,33	4,96	4,53	3,62 (3,24)
(IIв)	4,25	4,88	4,49	3,51 (3,31)
(IIг)	4,22	4,86	4,44	3,48 (3,36)
(IIд)	4,19	4,83	4,41	3,45 (3,40)
(IIе)	4,12	(3,46)	(3,46)	3,38 (3,37)
(IIж)	4,09	(3,71)	(3,56)	3,35 (3,31)
(IIз)	4,05	(3,79)	(3,65)	3,30 (3,24)
(Iб)	3,89	(3,63)	(3,58)	— (—)
(IIIб)	3,85	4,22	4,35	4,42 (—)
(IV)	3,53	4,44	4,51	4,58 (—)

* Приведены значения $\lg K_1$ (в скобках — $\lg K_2$).

Таблица 2

Предельные подвижности и эффективные радиусы по Стоксу комплексов краун-эфиров с ионами щелочных металлов в метаноле при 25° С

Краун-эфир	Катионы									
	Na+		K+		Rb+		Cs+(M+L)		Cs+(M+L ₂)	
	U^0 , см ² ·ом ⁻¹ · ·моль ⁻¹	r_s , нм	U^0 , см ² ·ом ⁻¹ · ·моль ⁻¹	r_s , нм	U^0 , см ² ·ом ⁻¹ · ·моль ⁻¹	r_s , нм	U^0 , см ² ·ом ⁻¹ · ·моль ⁻¹	r_s , нм	U^0 , см ² ·ом ⁻¹ · ·моль ⁻¹	r_s , нм
(IIa)	37,31	0,409	32,53	0,469	36,63	0,416	37,89	0,403	22,84	0,668
(IIб)	34,43	0,443	29,66	0,514	36,51	0,418	34,84	0,438	21,06	0,721
(IIв)	34,09	0,447	24,49	0,623	34,61	0,441	31,95	0,475	19,00	0,802
(IIг)	30,39	0,502	21,68	0,703	29,59	0,515	30,51	0,500	18,97	0,804
(IIд)	30,22	0,505	15,96	0,956	28,67	0,532	29,24	0,522	18,72	0,874
(IIе)	29,07	0,525	14,77	1,035	23,65	0,645	26,69	0,571	17,05	0,894
(IIж)	26,76	0,570	10,03	1,523	15,34	0,994	24,86	0,613	15,44	0,988
(IIз)	25,12	0,608	9,91	1,542	12,23	1,249	23,59	0,647	14,40	1,060
(Iб)	39,86	0,383	16,81	0,908	23,29	0,655	—	—	—	—
(IIIб)	29,16	0,524	27,08	0,564	26,92	0,568	27,24	0,561	—	—
(IV)	23,51	0,550	20,93	0,730	20,74	0,737	22,41	0,682	—	—

чение значений стоксовых радиусов комплексов иона натрия по мере увеличения длины алкильных цепей у производных (II) и при увеличении радиуса полости полиэфиров от (I) до (IV). Это обстоятельство можно, по-видимому, объяснить стерическими факторами в случае увеличения числа NH_2 -групп и ослаблением ион-дипольного взаимодействия при увеличении размеров полости полиэфира. Аналогичное изменение названных величин обнаруживается для комплексов состава $\text{M}+\text{L}$ с ионами натрия, рубидия и цезия, за исключением комплексов с эфиром (IV) в качестве лиганда. Значительное увеличение констант устойчивости катионов с полиэфиром (IV) ($r_{\text{M}} < r_{\text{L}}$) обусловлено, по-видимому, малой энергией конформации этого полиэфира, позволяющей ему достаточно прочно «обертывать» комплексируемый катион с образованием устойчивой конформации типа «бороздки теннисного мяча» [1, 10]. Это предположение согласуется с ранее проведенными исследованиями избирательности мембран, модифицированных краун-соединениями [6, 7].

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали хлориды щелочных металлов квалификации х.ч. или о.с.ч. Степень чистоты метанола и электропроводность метанольных растворов определяли кондуктометрически при температуре

$25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ в ячейке с пластинчатыми платиновыми электродами по методике [11]. В ходе эксперимента $1,5$ мл метанольного раствора, содержащего $2,0 \cdot 10^{-4}$ М хлорид металла и $1,0 \cdot 10^{-3}$ М полиэфир, титровали в измерительной ячейке $2 \cdot 10^{-4}$ М метанольным раствором хлорида металла. При титровании соотношение $c_L : c_M$ постепенно изменялось от $5 : 1$ до $5 : 6$; объем раствора в ячейке возрастал от $1,5$ до $8,8$ мл; концентрация хлорида металла оставалась постоянной, а концентрация полиэфира уменьшалась с $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $1,7 \cdot 10^{-4}$ М. Электропроводность ячейки при этом (см. рисунки) практически не изменялась до достижения соотношения $c_L : c_M = 1 : 1$.

Дальнейшее титрование вследствие достижения соотношения $c_L : c_M \leq 1$ вызывало появление свободных катионов и приводило к резкому увеличению электропроводности. При изучении комплексообразования хлорида цезия в ряде случаев электропроводность изменялась ступенчато — при достижении соотношения $c_L : c_M = 2 : 1$ и $1 : 1$. Величину изменения удельной электропроводности ($\Delta\kappa$) при титровании, необходимую для дальнейших расчетов и построения графиков (см., например, рис. 1, 2), вычисляли из соотношения

$$\Delta\kappa = \kappa - \kappa_n,$$

где κ — удельная электропроводность $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора хлорида металла, κ_n — удельная электропроводность раствора, где $c_L : c_M = 1 : 1$.

Концентрационные константы устойчивости комплексов состава M^+L и M^+L_2 в предположении полной диссоциации хлоридов металлов в метаноле определяли согласно работе [11] по уравнению

$$K = \frac{[M^+L]}{[M^+][L]} = \frac{\frac{\Delta\kappa}{\delta} \cdot 10^3}{\left(c_M - \frac{\Delta\kappa}{\delta} \cdot 10^3\right) \left(c_L - \frac{\Delta\kappa}{\delta} \cdot 10^3\right)}, \quad (1)$$

где

$$\delta = \frac{(\Delta\kappa)_{\text{макс}}}{c_M} \cdot 10^3 = (U_{M^+}^0 - U_{M^+L}^0) (1 - B \sqrt{c_M});$$

$(\Delta\kappa)_{\text{макс}}$ — значение $\Delta\kappa$, отвечающее высоте плато на экспериментальных кривых $\Delta\kappa - c_L/c_M$ (см. рисунки); $U_{M^+}^0$, $U_{M^+L}^0$ — предельные подвижности свободного и закомплексованного катиона; B — коэффициент из уравнения Онзагера [12] (при 25°C для метанола $B = 0,856 \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2}$).

Найденные по значениям $(\Delta\kappa)_{\text{макс}}$, согласно методике [11], величины δ использовали для расчета предельных подвижностей $U_{M^+L}^0$ и стоксовых радиусов r_s комплексных катионов в метаноле по уравнениям

$$U_{M^+L}^0 = U_{M^+}^0 - \frac{\delta}{(1 - B \sqrt{c_M})}, \quad (2)$$

$$r_s(\lambda) = \frac{0,819}{\eta U_{M^+L}^0}, \quad (3)$$

где η — вязкость растворителя (CH_3OH) (η при 25°C $5,36 \cdot 10^{-4}$ Па·с).

Относительная ошибка $\Delta K/K$ от погрешности в определении концентрации комплексона $\Delta c/c_L$ при $c_L/c_M = 1$, определенная по уравнениям

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta c_L \cdot c_L}{1 - \frac{\Delta\kappa}{\delta c_L}}, \quad (4)$$

$$1 - \frac{\Delta\kappa}{\delta c_L} = \frac{\sqrt{1 + 4K \cdot c_M} - 1}{2K \cdot c_M} \quad (5)$$

при степени чистоты препаратов $99,6 - 99,8\%$ не превышает 2% .

Для регистрации изменения электропроводности использовали мост переменного тока Р5021 в сочетании с нуль-индикатором Ф582 и звуковым генератором ГЗ-33.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Poonia N. S., Bajaj A. V.* Chem. Revs, 1979, v. 79, № 5, p. 389-445.
2. *Kappenstein Ch.* Bull. Soc. chim. France, 1974, № 1-2, p. 89-109.
3. *Lamb J. D., Izatt R. M., Swain C. S., Christensen J. J.* J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 2, p. 475-479.
4. *Takeda Y., Yano H., Ishbashi M., Isozumi H.* Bull. Chem. Soc. Jap., 1980, v. 53, № 1, p. 72-76.
5. *Ташмухамедова А. К., Сайфуллина Н. Ж., Стемпневская П. А., Абдуллаева Р. А.* Биоорг. химия, 1978, т. 4, № 9, с. 1232-1236.
6. *Норов Ш. К., Ташмухамедова А. К., Сайфуллина Н. Ж.* Ж. аналит. химии, 1982, т. 37, № 2, с. 222-225.
7. *Ташмухамедов Б. А., Шкинев А. В., Гегельганс А. Ш., Мирходжаев У. З., Замараева М. В., Мамаджанов Л. М., Ташмухамедова А. К.* Матер. I Всес. биофиз. съезда. М., 1982, с. 215.
8. *Izatt R. M., Terry R. E., Nelson D. P., Chan Y., Eatough D. J., Bradshaw J. S., Hansen L. D., Christensen J. J.* J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, № 24, p. 7626-7630.
9. *Takeda Y., Yano H.* Bull. Chem. Soc. Jap., 1980, v. 53, № 6, p. 1720-1722.
10. *Овчинников Ю. А., Навоиов В. Т., Шкроб А. М.* Мембрано-активные комплексы. М.: Наука, 1974, с. 203-204.
11. *Андреев Н. М., Маленков Г. Г., Шкроб А. М., Шелякин М. М.* Молекулярн. биология, 1971, т. 5, № 4, с. 614-622.
12. *Rechberger P., Linert F.* Comput. and Cem., 1980, v. 4, № 2, p. 61-68.

Поступила в редакцию
8.II.1983

A STUDY ON COMPLEXING OF SOME MACROCYCLIC POLYETHERS WITH
ALKALI CHLORIDES

PARPIEV N. A., NOROV Sh. K., TASHMUKHAMEDOV B. A.,
MAMADJANOV L. M., TASHMUKHAMEDOVA A. K.

*Technological Institute of Food and Light Industry, Bukhara;
Institute of Biochemistry, Academy of Sciences of the Uzbek SSR, Tashkent*

Complexing of alkaline metal chlorides with dialkyl derivatives of dibenzo-18-crown-6, possessing side chains of different length (from C_2H_5 an $n-C_8H_{17}$) and cyclo-polyethers of varying macrocycle cavity (ethyl-benzo-15-crown-5, diethyl-dibenzo-18-crown-6, diethyl-dibenzo-24-crown-8, diethyl-dibenzo-30-crown-10) was studied in methanol using a conductometric method. The stability constants, Stokes radii and maximal mobilities of the complexes were calculated. The stability constants were found to decrease on increasing the alkyl substituent chain length or the size of the polyether cavity. The results obtained may facilitate the synthesis of effective ionophores.

Технический редактор Кузьмишкина Е. С.

Сдано в набор 20.07.83 Подписано к печати 12.09.83 Т-015140 Формат бумаги 70×108^{1/4}:
Высокая печать Усл. печ. л. 12,6 Усл. кр.-отт. 11,0 тыс. Уч.-изд. л. 13,8 Бум. л. 4,5
Тираж 870 экз. Зак. 2993

Издательство «Наука», 103717, ГСП, Москва, Н-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Шубинский пер., 10