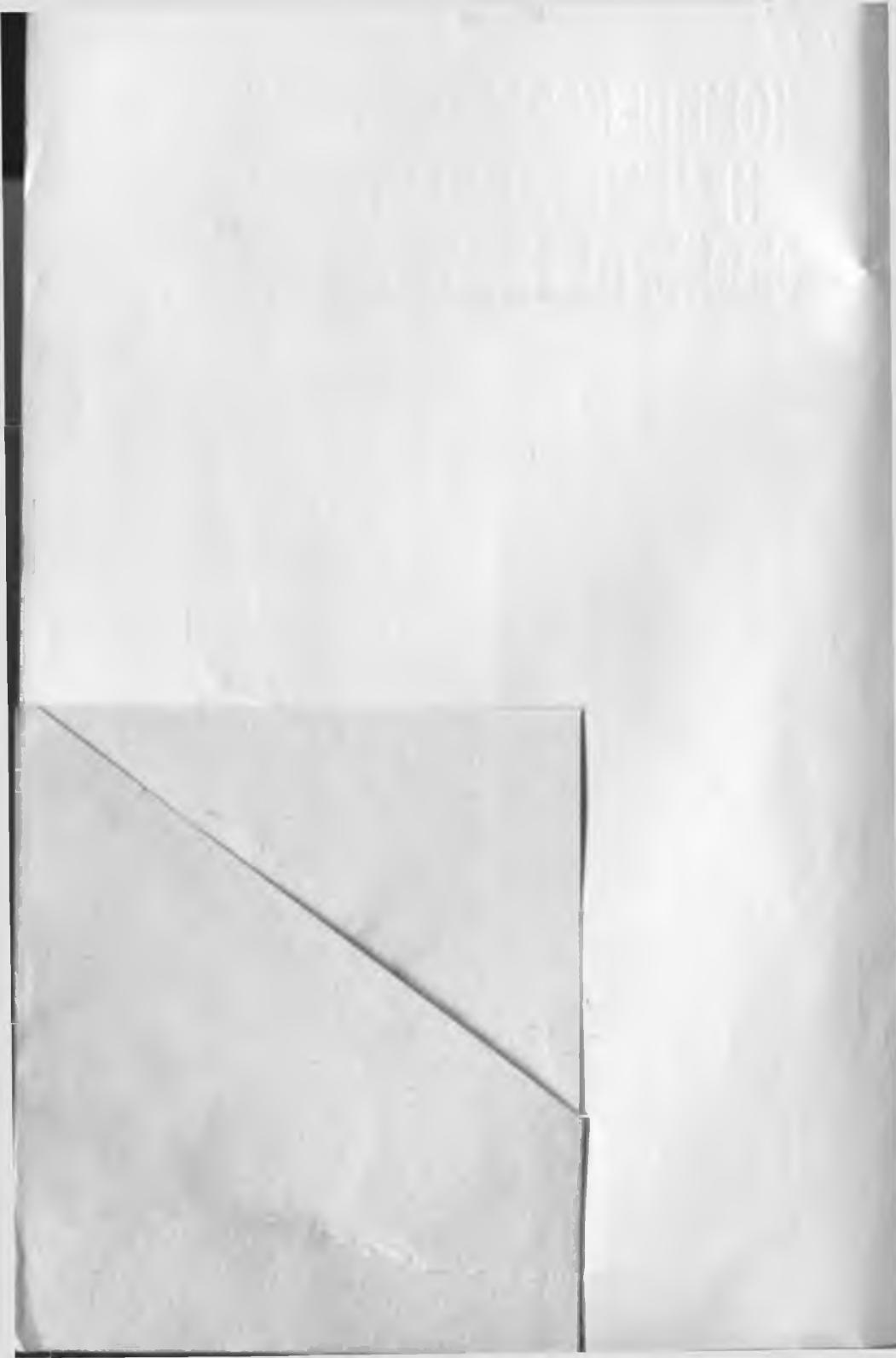




483

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ И МЕМБРАНОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КРАУН-ЭФИРОВ





МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УЗБЕКСКОЙ ССР

БУХАРСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ И ЛЕГКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

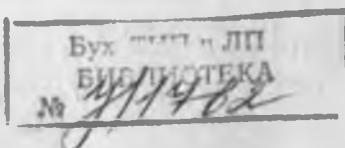
341
4-83

Ш. К. НОРОВ

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ И МЕМБРАНОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КРАУН-ЭФИРОВ

Под редакцией академика АН УзССР
Б. А. Ташмухамедова

ТАШКЕНТ
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ФАН» УЗБЕКСКОЙ ССР
1991



УДК 541.49:543.257.2

Норов III. К. Комплексообразующие и мембраноактивные свойства краун-эфиров. Ташкент: Фан, 1991. 104 с.

В монографии обобщены литературные данные и результаты собственных исследований авторов по комплексообразующим и мембраноактивным свойствам краун-эфиров (в основном полиоксамакроциклических соединений), к которым в последнее десятилетие проявляют все возрастающий интерес химики биофизики, биохимики, медики и технологи. Обсуждены вопросы термодинамики комплексообразования краун-эфиров в растворах, подробно проанализированы рентгеноструктурные данные по их металлокомплексам. Изучены возможности применения методов квантовой химии, молекулярной механики, Монте-Карло для исследования особенностей комплексообразования краун-эфиров с катионами металлов в растворах.

Для химиков, биофизиков, биохимиков, медиков, технологов, преподавателей, аспирантов и студентов.

Табл. 16. Ил. 31. Библиогр. 330.

Рецензенты:

докт. биол. наук П. Б. Усманов

докт. хим. наук М. Т. Тошев

Н $\frac{17(500.000-4104)}{m 355 (04)-91}$ 83-90

© Издательство «Фан» Узбекской ССР, 1991

ISBN 5-648-01316-7

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физико-химическим свойствам краун-эфиров и их соединений в литературе уделено большое внимание. Достаточно упомянуть известные монографии Ю. А. Овчинникова, В. Т. Иванова и А. М. Шкроба, К. Б. Яцимирского и Я. Д. Лампеки, М. Хираоки, обзоры R. M. Izatt, N. S. Poopia, Дж. Эйсмана, Пунгера, I. M. Keltgoff и др., затрагивающие различные аспекты химии макроциклов. Тем не менее эти обзорные работы на сегодняшний день нельзя считать исчерпывающими. Поток информации о свойствах краун-эфиров с каждым годом прогрессивно растет. Требуется ее обобщение, а в ряде случаев и переосмысление на новом уровне ранее известных результатов. Это стимулирует написание новых обзоров и монографий.

Предметом данной работы являются комплексообразующие и мембраноактивные свойства краун-эфиров (КЭ). Автор не ставит перед собой цели рассмотреть все проблемы, связанные с координационной химией макроциклических соединений, да и вряд ли это возможно сделать в рамках одной книги. Мы видим свою задачу в обсуждении ряда вопросов, обойденных вниманием в перечисленных выше монографиях и обзорах.

Все известные направления использования макроциклических соединений основаны на их уникальной способности к селективному комплексообразованию. Селективность комплексообразования зависит не только от числа и природы лигандных групп и геометрического соответствия размеров макроцикла и комплексирующего катиона, но в значительной мере определяется процессами десольватации катиона и краун-эфира, возможных конформационных изменений молекулы КЭ при комплексообразовании, энергией взаимодействия катион — макроцикл, энергией сольватации образовавшегося комплекса. Исследование методами молекулярной механики, квантовой химии и Монте-Карло возможных конформационных изменений молекул КЭ при комплексообразовании и энергии взаимодействия катион — макроцикл, а также эффектов гидратации макроциклических комплексов позволяет вскрыть

природу влияния различных факторов на устойчивость комплексов и избирательность комплексообразования.

Транспорт катионов через краунсодержащие мембранны представляет многостадийный процесс, включающий в числе основных стадий гетерогенную реакцию комплексообразования на границе раздела мембрана — водный раствор, экстракцию образовавшегося комплекса в фазе мембранны, транспорт катионного комплекса в фазе мембранны от одной границы раздела до другой. Исследование взаимосвязи комплексообразующих, экстракционных и мембраноактивных свойств краун-эфиров может внести определенный вклад в формирование представлений о причинах селективного функционирования биологических и ионоселективных мембран. Изучение свойств ионоселективных мембран на основе краун-эфиров открывает возможность разработки ионоселективных электродов (ИСЭ).

Автор допускает, что изложенный в книге материал не лишен недостатков и с благодарностью воспримет конструктивную критику.

Считаю своим приятным долгом поблагодарить академика АН УССР В. П. Кухаря, члена-корреспондента АН УзССР Н. А. Парниева, профессора Р. П. Озерова и профессора О. М. Петрухина за советы и полезное обсуждение полученных результатов, а также своих коллег М. Т. Гуламову, Р. Мухаммедову, Т. Н. Ниязхонова, У. М. Шодыева, без дружеской поддержки и помощи которых в оформлении книги вряд ли когда-либо была бы написана.

Разделы 1.2.1, 1.2.2, 1.3 и 1.4 написаны совместно с доцентом МХТИ им. Д. И. Менделеева А. А. Варнеком.

Глава 1. КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА КРАУН-ЭФИРОВ

1.1. Свойства, особенности строения и структура молекул краун-эфиров и их комплексов

Краун-эфиры образуют большую группу синтетических макроциклических соединений с 9—60 атомами в гетероцикле, включающем 3—20 атомов кислорода [1—5]. Синтез отдельных представителей циклополиэфиров осуществлялся в разное время различными группами исследователей [6, 7], но их способности образовывать комплексы и мембраноактивные свойства не были известны.

С. И. Pedersen [8—11] впервые установил, что относительно легкодоступные циклические полиэфиры являются комплексообразующими реагентами для катионов щелочных металлов и аммония. Ему же принадлежит приоритет синтеза впоследствии ставшего наиболее популярным соединения дibenзо-18-краун-6 и рациональная номенклатура соединений такого рода.

Характерная особенность строения краун-эфиров — наличие центральной гидрофильной полости с ориентированными внутрь язычками лигандных атомов кислорода и относительно подвижной «каркасной» структуры гидрофобной углеводородной наружной поверхности [1, 2, 12—15]. Комплексообразование краун-эфиров ионами металлов происходит вследствие электростатического взаимодействия между катионом металла и полярными эфирными группировками внутренней гидрофильной полости макроциклического полиэфира. Комpleксы краун-эфиров с ионами металлов имеют положительный заряд, причем во многих случаях стехиометрия комплексообразования мало зависит от природы связываемого иона. В таких комплексах ион металла в той или иной мере в зависимости от размера полости краун-эфира экранирован от взаимодействия с растворителем и анноном и обладает высокой гидрофильностью [16—18].

Краун-эфиры, содержащие в своем составе 5—10 лигандных атомов кислорода, образуют стабильные комплексы с катионами многих металлов; наиболее оптимальна для комплексообразования ионами щелочных металлов структура $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$. В большинстве случаев наблюдается соответствие кристаллографических радиусов комплексируемых катионов (r_m) и полостей

(r_L) краун-эфиров с числом лигандных атомов от 5 до 8, причем это соответствие оказывает влияние на термодинамические характеристики процесса образования комплекса.

Способность краун-эфиров к селективному комплексообразованию обусловлена в большой степени их богатыми конформационными возможностями [1—3, 19—20]. Возможность конформационных перестроек возрастает с увеличением размера полости краун-соединения от 15-краун-5 до 30-краун-10, который имеет самую гибкую конфигурацию [22, 23]. В процессе комплексообразования, как правило, нон в конечном счете оказывается заключенным во внутреннюю гидрофильную сферу молекулы ионофора; нередко высокая избирательность комплексообразования краун-эфира обусловлена образованием «сэндвичевых» комплексов состава краун-эфир (L): катион (M^+) 2:1, 3:2 и 3:1 [24—26].

Другое важное свойство краун-эфиров — липофильность не только свободных молекул, но и их металлокомплексов. Это свойство обеспечивается либо специфической ориентацией молекулы циклополиэфира вокруг иона, в результате чего она «окутывает» ион полярными группами (при такой конформации ориентированными наружу оказываются неполярные части молекулы), либо образованием сэндвичевых комплексов [27—30]. Гидрофобное окружение КЭ позволяет вследствие комплексирования ими катионов значительно повысить растворимость ионных соединений в малополярных растворителях (бензол, толуол, хлороформ и др.) и гидрофобной фазе биологических и ионоселективных мембран.

В молекулы циклополиэфиров, содержащие бензольные кольца, легко могут быть введены практически любые функциональные группы. Путем конструирования таким образом «каркаса» можно в широких пределах изменять как катионную избирательность, так и степень липофильности комплексов [1, 2]. Очевидно, введением в состав молекул одного и того же краун-соединения заместителей различной природы можно в достаточно широких пределах варьировать способность к комплексообразованию и, как следствие, ионную избирательность.

Обзор литературы [1—3, 12—15, 27, 30—32] показывает, что за последнее десятилетие заметно возросло число публикаций, посвященных практическому применению краун-эфиров. Потенциальные возможности их применения в технологии органического и неорганического синтеза, технологии экстракционного извлечения и разделения металлов, в создании ионоселективных электродов в мембранный технологии и аналитической химии, биохимии и биофизике основаны на фундаментальном свойстве КЭ к селективному комплексообразованию с катионами металлов и органическими катионами.

Уже в первых работах [12—14, 19—23], посвященных физико-химии комплексообразования КЭ, описана корреляция между селективностью комплексообразования и структурой этих соединений, что и предопределило развитие рентгеноструктурных иссле-

дований краун-эфиров и их комплексов. Опубликовано более 200 работ, посвященных рентгеноструктурному исследованию КЭ и их металлокомплексов. В это число не входят работы, в которых приведены структуры макроциклов, включающих гетероатомы N, S, P, бициклических и трициклических соединений. Подробное описание структурных особенностей ряда металлокомплексов краун-эфиров приведено в [1—3, 27, 31—36].

В последнем, насколько нам известно, обзоре [37], посвященном кристаллохимии краун-эфиров и их металлокомплексов, проведен глубокий статистический анализ особенностей координации катионов металлов КЭ на основе материалов Кембриджского банка структурных данных [38]. Приведены и подробно рассмотрены такие структурные особенности краун-эфиров и их комплексов, как размеры макроциклов, величины выхода кислородных атомов из среднеквадратичной плоскости макроцикла, расстояния от атомов кислорода до геометрического центра полости, диапазоны длин связей катион металла — атом кислорода макроцикла, расстояния катион — центр полости, выход катиона из плоскости макроцикла и др. [37].

Установлено [37], что длины связей C — C колеблются в пределах 1,47—1,53 Å и явно укорочены по сравнению с обычным значением длины связи C — C для алифатических соединений (1,54 Å) [27]. Длины связей C — O лежат в пределах 1,40—1,43 Å с средним значением 1,42 Å. Показано, что величины валентных углов O — C — C и C — O — C, как правило, близки к тетраэдрическим. Торсионные углы вокруг C — C-связей чаще всего принимают значения 65—75°, вокруг C — O-связей — 170—180° [37].

Экспериментальные данные (результаты рентгеноструктурного анализа) по кристаллохимии КЭ и их комплексов приведены в [49—55] — для 12-краун-4, [56—58] — для 15-краун-5, [59—67] — для 18-краун-6, [68—71] — для бензо-15-краун-5, [40—46] и [72—79] — для бензо-18-краун-6 и DB18K6, [80—85] — для дигидроклогексил-18-краун-6, [86—90] — для дibenzo-24-краун-8, [91—94] — для дibenzo-30-краун-10. Рассмотрены макроциклические комплексы с различными неорганическими и органическими анионами, кристаллосольваты. Поэтому здесь кратко охарактеризуем структуру металлокомплексов лишь бензо-краун-эфиров.

Бензо-15-краун-5 (B15K5) образует с NaI комплекс L·NaI·H₂O. Атомы кислорода в комплексе почти компланарны и образуют с катионом Na⁺ пентагональную пирамиду, в которой катионмещен от плоскости кислородных атомов на 0,75 Å по направлению к молекуле воды (рис. 1.1) [39—41]. Расстояния Na⁺...O находятся в пределах 2,35—2,43 Å и незначительно отличаются от суммы кристаллографического радиуса Na⁺ и ван-дер-ваальсового атома кислорода [1]. С KI B15K5 образует комплекс ML₂⁺, имеющий эндвищеву структуру (рис. 1.2). В кристалле 10 лигандных ато-

мов кислорода образуют пентагональную антипризму, в центре симметрии которой находится K^+ (расстояние $K^+...O$ в пределах 2,75—2,96 Å), не взаимодействующий с анионом I, который статистически распределен в пустотах кристаллической решетки.

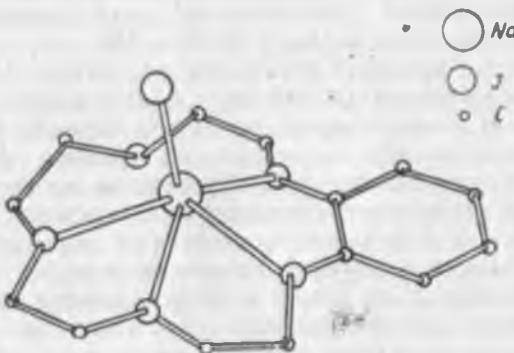
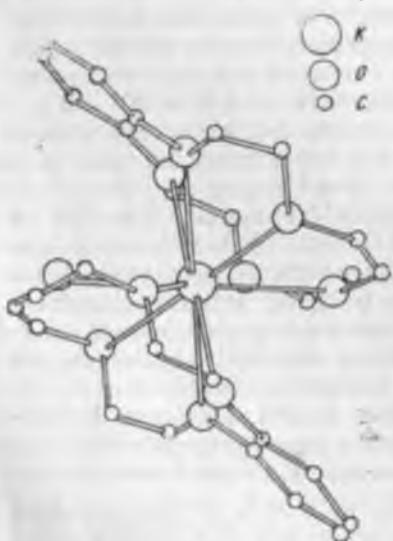


Рис. 1.1. Конформация комплекса в кристаллах соли $[Na : B15K5] \cdot J \cdot H_2O$ [40]

[24, 42]. Конформации B1K5 в рассмотренных комплексах имеют различия в торсионных углах вокруг связей $C_{10}...O$ и $C_{10}...O$.

Кристаллическая структура и конформация свободного ДБ18К6 и его комплекса с RbSCN приведены на рис. 1.3. С ДБ18К6 NaSCN



образует комплекс сходной структуры. В рассматриваемых комплексах Rb⁺ или Na⁺ координированы шестью атомами кислорода, находящимися в одной плоскости в виде правильных шестнугольников. Катионы Rb⁺ или Na⁺ находятся на равных расстояниях от каждого из 6 атомов кислорода и выходят из плоскости О-атомов на 0,94 или 0,54 Å соответственно. В кристаллах обоих комплексов роданид-ион образует контактную ионную пару с катионами Rb⁺ или Na⁺ путем

Рис. 1.2. Конформация комплекса в кристаллах соли $[K \cdot (B15K5)_2] \cdot J$ [42]

координирования атома азота (расстояние $Rb^+...N$ 2,94 Å, $Na^+...N$ 3,32 Å) [43—46].

Исключительную конформационную гибкость проявляют краун-эфиры с большими полостями — ДБ24К8 и ДБ30К10 (рис. 1.4).

Приведем ряд примеров. ДБ30К10 в комплексах с KI, KSCN, RhSCN окружает ион «подобно бороздкам теннисного мяча» [23], а в комплексе ДБ30К10 (NaSCN)₂ молекула КЭ более гибкая и

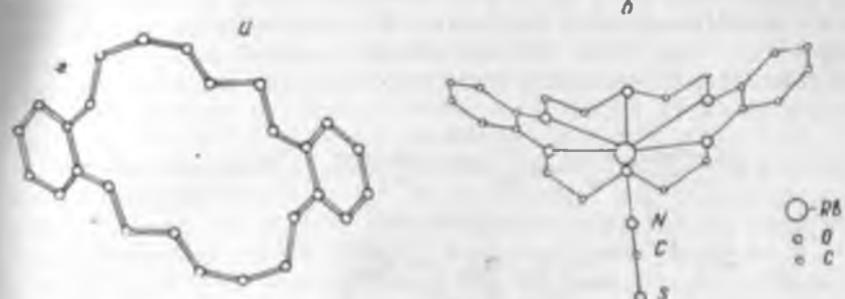


Рис. 1.3. Кристаллическая структура и конформация свободного ДБ18К6 (а) и его комплекса с PbSCN (б) [45]

координирована двумя ионами Na^+ . Макроцикл ДБ24К8 образует комплексы 1:1 с перхлоратом и пикратом бария. В первом из них

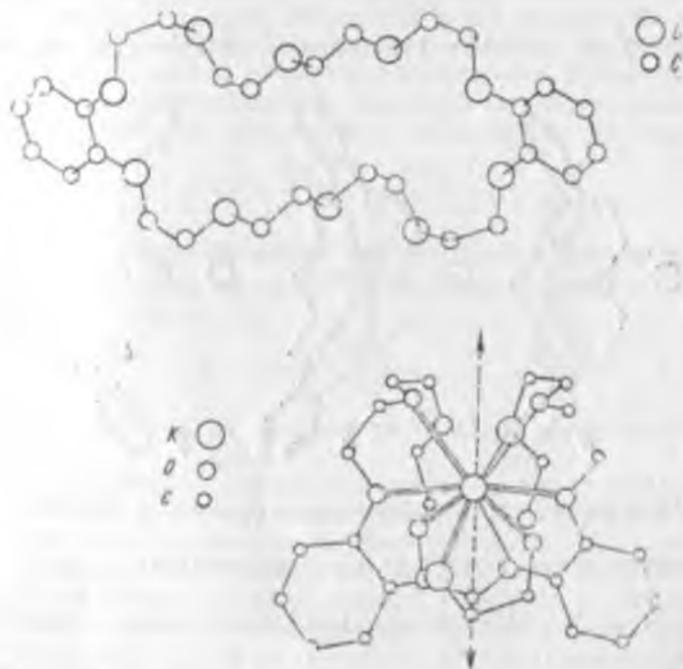


Рис. 1.4. Конформация свободного кристаллического ДБ30К10 и его комплекса в кристаллах соли $[\text{K}\cdot\text{ДБ30К10}]\cdot\text{J}$ [23]

лиганд «окружает» Ba^{2+} таким образом, что все эфирные кислоты взаимодействуют с катионом. Во втором комплексе лиганд

более плоский и только 5 из 8 донорных атомов координируют ион бария [37].

Анализ структурной информации по металлокомплексам краун-эфиров свидетельствует [37], что КЭ могут быть условно разделены на конформационно «жесткие» и конформационно «гибкие» лиганды. Для «жестких» КЭ характерно слабое изменение размеров полости макроцикла в металлокомplexах и симметрии мо-

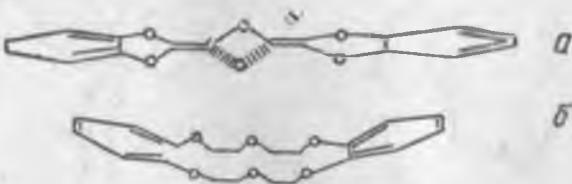


Рис. 1.5. Конформация свободной молекулы DB18K6 (а) и этой же молекулы в составе комплекса тозилата калия (б) по расчетам Грунвальда в среде каприловой кислоты [47]

лекулы при комплексообразовании. К «жестким», в частности, относятся 12-краун-4, бензо-13-краун-4, бензо-15-краун-5, дibenзо-18-краун-6. Для «гибких» (18-краун-6, ДЦГ-18-краун-6, DB24K8,

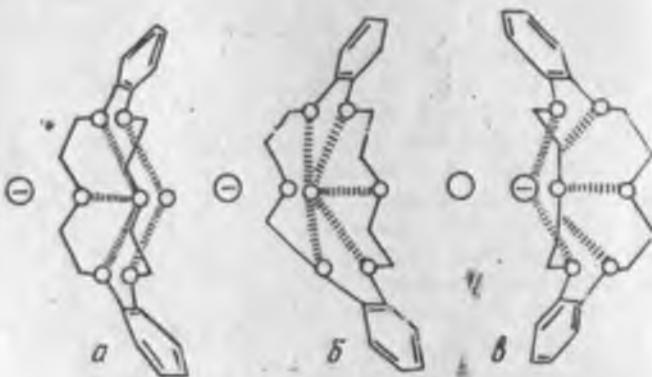


Рис. 1.6. Типы ионных пар комплекса тозилата калия с DB18K6 в растворе [47]:

а, б — лигандразделенные ионные пары, в — тесная ионная пара

DB30K10 и др.) характерно конформационное многообразие [1—4,37].

На структуру и конформацию комплексов краун-эфиров в растворе влияют катион — анионная поляризация, сольватация, структура и характер образующихся ионных пар катион металло-комплекса — анион.

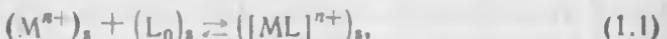
F. Ting, E. Grunwald [47] путем измерения дипольных момен-

тов (μ) комплекса тозилата калия (TsOK) с DB18K6 и свободного КЭ в растворе каприловой кислоты в рамках модели Бёттчера [48] вычислили конформацию DB18K6 и его комплекса. Оказалось, что конформация свободного DB18K6 в этом растворе подобна его конформации в кристалле, определенной в дифракционных экспериментах. В комплексе с TsOK·DB18K6 переходит в полярную конформацию (рис. 1.5). Расчеты по модели Бёттчера показали [47], что комплекс TsOK·DB18K6 в растворе представляет тестовую нонную пару с полярной конформацией КЭ (рис. 1.6).

По-видимому, прямая переносимость структурных характеристик металлокомплексов КЭ из кристалла в раствор возможна лишь для «жестких» КЭ. Для «гибких» в растворах характерна множественность конформаций, и структурные данные в этом случае определяют возможный набор конформеров в растворе [37].

1.2. Термодинамика комплексообразования

Реакция комплексообразования катиона M^{n+} с органическим реагентом (например, краун-эфиrom) L_0 в растворителе s



приводящая к образованию комплексов $(ML)_s$ (L-конформация лиганда в комплексе), является равновесным процессом [1, 2, 30–33]. Константа равновесия процесса — термодинамическая константа устойчивости комплексов определяется из выражения

$$K = \frac{\gamma_{ML}}{\gamma_M \cdot \gamma_L} \cdot \frac{[ML]}{[M][L]}, \quad (1.2)$$

где γ_{ML} , γ_M , γ_L — коэффициенты активности комплекса, катиона и реагента. На практике, однако, используют концентрационную константу устойчивости (β)

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]}, \quad (1.3)$$

поскольку коэффициенты активности каждого компонента обычно неизвестны.

Другими основными термодинамическими параметрами, характеризующими реакцию комплексообразования краун-эфиров с катионами, являются изменение свободной энергии (ΔG), энталпия (ΔH) и энтропия (ΔS). Изменение энталпии и энтропии в процессе комплексообразования — важный параметр, связанный с устойчивостью комплекса. Чем больше $|\Delta H|$ и ΔS реакции комплексообразования, тем более устойчив образовавшийся комплекс. Величина ΔH включает энергию связи катион — макроцикл, энергию сольватации исходных реагентов и образовавшегося комплекса. Величина ΔS определяется электростатическими факторами, числом продуктов реакции и природой краун-эфира (способностью молекулы к конформационным превращениям).

Наиболее полная подборка констант устойчивости, величин ΔH и ΔS реакций комплексообразования приведена в обзоре R. M. Izatt et al. [95].

Термодинамика процессов комплексообразования КЭ с катионами металлов подробно обсуждена в [1—4, 30—33, 108, 109]. В этих же работах рассмотрена особенность энергетики реакций комплексообразования КЭ — вклад энタルпийной и энтропийной составляющих в изменение энергии Гиббса реакции (1.1), что позволяет понять, какие эффекты (связевые или стохастические) обусловливают устойчивость комплексов. Детальное рассмотрение этого вопроса проведено V. Ione, T. Nakushi [110] путем статистического анализа термодинамических данных для металлокомплексов краун-эфиров со стехиометрией 1:1 и 1:2. Найдено, что между ΔH и $T\Delta S$ реакций комплексообразования КЭ зачастую имеет место линейная зависимость, что отражает частичную компенсацию энталпийной составляющей энергии Гиббса энтропийной. Последнее в литературе называют компенсационным эффектом [111], природа которого не всегда понята.

Вероятно, можно представить, что при комплексообразовании может фиксироваться вполне определенная конформация краун-эфира в комплексе, которая будет иметь меньше степеней свободы в сравнении со свободным КЭ. Это приведет к существенному вкладу в величину ΔG реакции комплексообразования.

Результаты исследования термодинамики реакций комплексообразования КЭ, приведенные в [29—33] и особенно в [110], свидетельствуют о доминирующем вкладе энталпийной составляющей в изменение ΔG этого процесса.

1.2.1. Модельные представления процесса комплексообразования краун-эфиров в растворах

В одной из первых работ [11] по комплексообразованию краун-эфиров на основании имевшегося на тот момент фактического материала было сформулировано простое правило для оценки устойчивости металлокомплексов КЭ: комплекс будет тем более устойчив, чем менее будут различаться геометрические размеры катиона и полости макроцикла. На основании двух различных моделей (Кори—Полинга—Колтана и Фишера—Хиртфельцера—Тейлора) C. J. Pedersen [10—13] оценил диаметр полости ряда КЭ. Сопоставление этих величин с кристаллографическим диаметром катионов [102] позволяет согласно [11] найти катионы, наилучшим образом подходящие данному макроциклу. Так, полизэфиру с полостью 12K₄ наилучшим образом соответствует по размерам (диаметру) катион Li^+ ; 15K₅ — катионы Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} ; 18K₆ — K^+ , Ba^{2+} , Rb^+ ; 21K₇ — Cs^+ . Селективность комплексообразования краун-эфиров с катионами металлов до недавнего времени, как правило, интерпретировали и прогнозировали [2], используя принцип геометрического соответствия, который углублялся и дополнялся с учетом стереоэлектронных характеристик ионов-комплекс-

Таблица 1.1

Ряды селективности краун-эфиров по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов

Краун-эфир	Растворитель	Ряд селективности	Источник
ББК5	H_2O MeOH PC MeCN ДМСО MeOH H_2O	Na > K Na > K > Cs Na > Li > K > Rb Na > K > Rb K > Li > Cs > Na Na > K > Rb Ba > Sr > Ca K > Li > Cs > Na > Li	[121] [122, 123] [124] [115] [125] [102, 13] [117] [113]
18K6	MeCN PC	K > Cs > Na > Li K > Na > Rb > Cs	[113, 119, 127] [118]
ДБ18К6	H_2O MeOH PC ДУСО ДМФ MeCN MeOH	K > Na > Rb > Cs K > Na > Rb K > Na > Rb > Cs > Li K > Rb > Cs > Na K > Na > Rb > Cs Na > K > Rb > Cs K > Rb > Cs > Na	[128] [108, 129] [130] [130] [131] [132] [102, 103]
1,13 ДБ24К8	PC MeOH ДМФ MeOH	Na > K > Rb > Cs Rb > K > Na Cs > Na Cs > Rb > K > Na	[134] [135] [136] [102, 104]
ДБ3/К10	MeOH	Cs > Rb > K > Na	[102, 104]
ДБ-4-метил-18К6	ДVF ИПС: вода (80 : 20) ИПС: вода (50 : 50)	K > Na > Rb K > Rb > Na K = Rb > Na	[96, 97] [96, 97] [95, 97]

Продолж. табл. 1.1

Часто-зрим.	Растворим.	Ряд солей в системе	Источник
ДБ-4-дииз-18К6	Д ^и Р ИПС : вода (80 : 20) ИПС : вода (50 : 50)	K > Na > Rb K > Rb > Na K > Rb > Na	[96, 97] [96, 97] [96, 97]
ДБ-4-дииз-18К6	ДМР ИПС : вода (80 : 20) ИПС : вода (50 : 50)	K > Na K > Na > Rb K > Rb > Na	[96, 97] [96, 97] [96, 97]
ДБ-4-дииз-18К6	ДМР ИПС : вода (80 : 20) ИПС : вода (50 : 50)	K > Na K > Rb > Na K > Na > Rb	[96, 97] [96, 97] [96, 97]
ДБ-4-дииз-18К6	ДМР ИПС : вода (80 : 20) ИПС : вода (50 : 50)	K > Na > Rb K > Rb > Na K > Rb > Na	[96, 97] [96, 97] [96, 97]
3', 3'-диэтил-ДБ1ЕК6	CH ₃ OH	K > Rb > Na > Cs	[102-104]
3'-амил-Б15К5	CH ₃ OH	Na > K > Rb	[102-104]
3', 3'-диэтил-ДБ24К6	CH ₃ OH	Cs > Rb > K > Na	[102]
3, 3-димин-ДБ3 К10	CH ₃ OH	Cs > Rb > K > Na	[102]

сообразователей и природы гетероатомов макроциклического кольца [3, 4].

Однако дальнейшие исследования [95] показали, что в целом эта модель неадекватно отражает экспериментально наблюдаемую селективность комплексообразования КЭ в растворах, что подтверждают данные табл. 1.1 и 1.2, полученные из эксперименталь-

Таблица 1.2

Ряды селективности краун-эфиров к катионам металлов

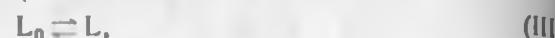
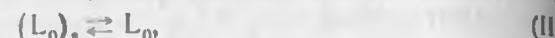
Катион	Раствори-тель	Ряд селективности	Литература
Li ⁺	MeCN	18K6 > 15K5 > 12K4	[115]
	MeCN	12K1 > 15K5 > 18K6 (ЯМР, анион ClO ₄ ⁻)	[113]
Li ⁺	Me ₂ CO	15K5 > 12K4 > 18K6	[113]
	Пиридин	15K5 > 12K4 > 18K6	[113]
Li ⁺	PC	15K5 > 18K6	[113]
	MeCN	15K5 > 18K6 > 12K4	[115, 124]
Na ⁺	MeOH	18K6 > 15K6 > 21K7 > 24K8 > 12K4	[114, 133]
	H ₂ O	18K6 > 15K5 > 12K4	[117]
Li ⁺	PC	18K6 > 15K5	[118]
	MeOH	ДБ11K6 > ДБ15K5 > ДБ24K8 > ДБ30K10	[112]
K ⁺	H ₂ O	18K6 > 15K5	[117]
	MeOH	18K6 > 21K7 > 24K8 > 15K5	[116]
Cs ⁺	MeCN	18K6 > 15K5	[126]
	MeOH	ДБ18K6 > ДБ30K10 > ДБ24K8 > ДБ15K5	[112]
Cs ⁺	H ₂ O	18K6 > 15K5	[117]
	MeOH	21K7 > 18K6 > 24K8 > 15K5	[113, 116]
Mg ²⁺	MeOH	ДБ30K10 > ДБ24K8 > ДБ18K6	[112]
	PC	12K4	[137]
Ca ²⁺	MeOH	18K6 > 21K7 > 24K8 > 15K5	[133]

ных значений констант устойчивости металлокомплексов краун-эфиров [95], включая собственные результаты [96, 97, 102—104].

Приведенные данные свидетельствуют об изменении и обращении селективности реакций комплексообразования КЭ с катионами металлов при переходе от одного растворителя к другому.

Недекватность описания моделью геометрического соответствия реальных физико-химических процессов связана, очевидно, с неучетом ряда факторов, влияющих на устойчивость комплексов — сольватирующей способности растворителя и размера солвата, природы аниона в соли иона-комплексообразователя и заместителей в бензольных ядрах или макроциклическом кольце КЭ и др. Представляется, что анализ процессов комплексообразования целесообразно проводить с использованием моделей, более полно отражающих реальный процесс комплексообразования.

В рамках одной из таких, по нашему мнению, моделей реакция комплексообразования КЭ с катионом представлена в виде гипотетических элементарных актов [138]:



отражающих десольватацию катиона (I) и лиганда (II), конформационные изменения ограничений реагента (L_0) — лиганд комплекса L (III), взаимодействие M^{n+} — лиганд (IV) и сольватацию образовавшегося комплекса (V). Энергия Гиббса реакции комплексообразования в этом случае определяется суммой энергетических эффектов соответствующих стадий

$$\Delta G = \sum_{i=1}^5 \Delta G_i. \quad (I.4)$$

Рассматриваемая модель, хотя и не совсем полно отражает реальные физико-химические процессы, протекающие при реакциях комплексообразования КЭ (например, не учитывает образование ассоциатов катион — КЭ — анион — растворитель в различных комбинациях, которые могут присутствовать в слабосольвирующих неполярных растворителях [139]), позволяет вскрыть влияние различных факторов на энергию Гиббса реакции (1.1) и, как следствие, на селективность комплексообразования КЭ.

В рамках принятой нами модели на устойчивость комплексов КЭ оказывают определяющее влияние природа растворителя, в котором происходит реакция комплексообразования, конформационные превращения КЭ (следовательно, и природа заместителей в макроциклическом или бензольных кольцах), природа катиона-комплексообразователя (т. е. энергетика взаимодействия катион — макроцикл).

1.2.2. Влияние растворителя и аниона на устойчивость металлокомплексов краун-эфиров

В рамках рассматриваемой модели [138] растворитель существенно влияет на энергетику десольватации катиона и свободной молекулы КЭ, а также сольватации образовавшегося комплекса. Определяющее влияние на характер комплексообразования КЭ и других нейтральных органических реагентов оказывает природа растворителя [139]. Так, в полярных протонных растворителях реализуется взаимодействие между катионом и КЭ и влиянием сольватированных анионов можно пренебречь. В аprotон-

ных растворителях, сольватирующих катионы и прямо не сольватирующих анионы, в реакцию комплексообразования с нейтральным лигандом могут вступать ионные пары с образованием комплексов $[ML]_s^+ \dots x^-$ и влияние природы аниона может быть существенным.

Данных о комплексном исследовании вклада энергетики каждого из перечисленных процессов в суммарный сольватационный эффект нами в литературе не обнаружено. Экспериментально наб-

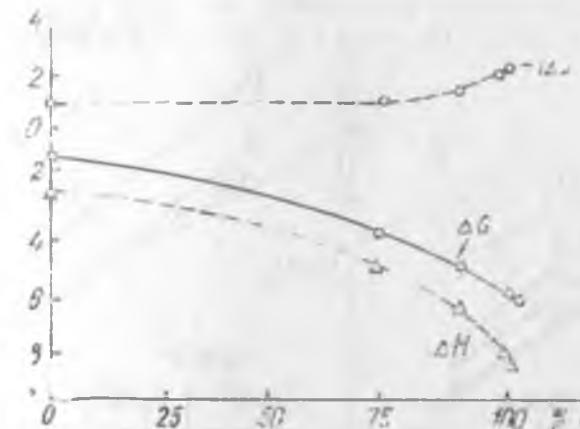


Рис. 1.7. Изменение ΔG , ΔH и $T\Delta S$ реакции комплексообразования $18K6$ с катионом Na^+ в зависимости от состава водно-метанольного раствора

людаемое увеличение устойчивости металлокомплексов КЭ при понижении полярности растворителя в некоторых работах связывают с понижением энергии десольватации катиона [15, 140], в других — с сольватацией образовавшегося комплекса [141].

Ю. А. Овчинников и др. [1] предполагают, что для комплексных катионов с большим эффективным радиусом (валиномициновые, ионактивные), в которых катион надежно экранирован от значимых взаимодействий с молекулами растворителя, существенное значение имеет сольватация свободной молекулы комплексона. Там же показано, что для комплексных катионов КЭ с относительно малыми радиусами, в которых катион доступен для электростатических взаимодействий с растворителем, энергия сольватации металлокомплексов существенно выше энергии сольватации свободных нейтральных молекул КЭ [рис. 1.7].

В [33] установлена линейная зависимость (рис. 1.8) между устойчивостью ($Ig\beta$) ряда комплексов $18K6$ в водно-метанольных растворах и величиной $(1 - 1/e)$, фигурирующей в формуле Борна [143] для свободной энергии десольватации иона

$$\Delta G = \frac{q^2}{2r} (1 - 1/e), \quad (1.5)$$



где q , r — заряд и кристаллографический радиус иона. Найденная зависимость позволила предположить авторам [33], что возрастание устойчивости комплексов обусловлено понижением энергии десольватации катиона.

Agostiano et al. [145], исследуя комплексообразование ДБ18К6 с катионами щелочных металлов в чистых алифатических спиртах, обнаружили отсутствие линейной зависимости между $\lg \beta$ и диэлектрической проницаемостью растворителей в рамках модели

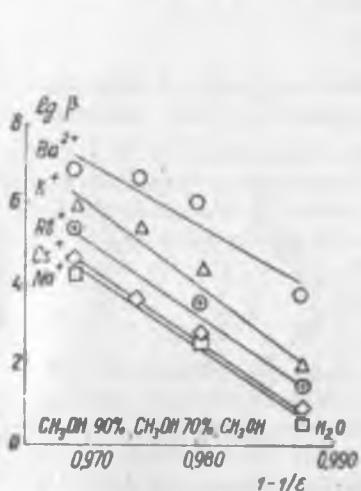


Рис. 1.8. Зависимость логарифма константы устойчивости комплексов 18K6 с рядом щелочных и щелочноземельных металлов от величины $(1-1/\epsilon)$ для водно-метанольных растворов [33]

Рис. 1.9. Зависимость $\lg \beta$ комплексов ДЦГ18К6 с катионами K^+ , Na^+ и Cs^+ от диэлектрической проницаемости ряда растворителей

Борна [143]. Установлена линейная эмпирическая зависимость между $\lg \beta$ и ϵ (рис. 1.9).

Приведем результаты нашего исследования [96, 97] влияния сольватирующей способности растворителя на устойчивость металлокомплексов КЭ. Ниже приведены константы устойчивости комплекса ДБ-4-метил-18К6 с KCl и KSCN в смеси ИПС:вода и в ДМФА, свидетельствующие о понижении устойчивости комплексов с возрастанием диэлектрической постоянной растворителя ИПС:вода:

Среда ДМФА (37,2) ИПС: вода	KCl	KSCN
23,5 (80 : 20)	2,84	2,51
28,5 (70 : 30)	2,45	2,55
35,5 (60 : 40)	2,24	2,30
42,5 (50 : 50)	2,18	2,21
48,5 (40 : 60)	1,90	2,12

Учитывая относительно малый эффективный радиус металлокомплексов КЭ, можно предположить, что электростатические взаимодействия металлокомплекс — растворитель значительны, поэтому энергия сольватации комплекса много больше энергии сольватации свободной молекулы КЭ.

ИПС и вода — полярные протонные растворители, одинаково эффективно сольватирующие как катионы, так и анионы [146], поэтому в смеси ИПС:вода влиянием на процесс комплексообразования (1.1) сольватированных анионов можно пренебречь.

На рис. 1.10, а приведена зависимость между $\lg \beta_{11}$ комплексов ДБ-4-метил-18К6 с KSCN и KCl в смеси ИПС:вода и выражением

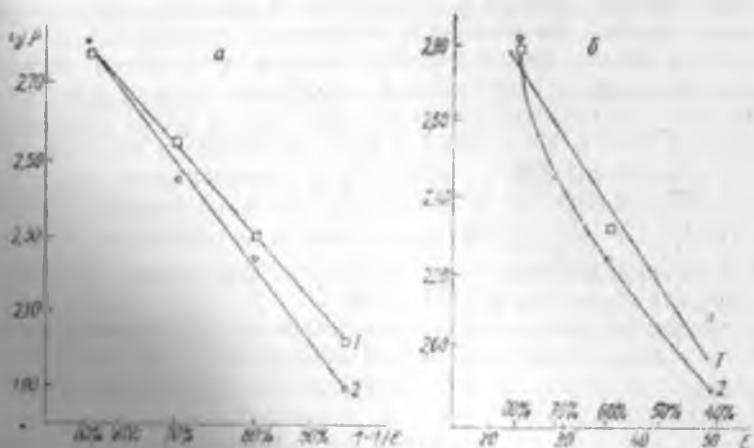


Рис. 1.10. Устойчивость комплексов ДБ-4-метил-18К6 с KSCN и KCl в смеси ИПС:вода при 25°C:

а — зависимость $\lg \beta$ от $1-1/\epsilon$, б — зависимость $\lg \beta$ от ϵ

($1-1/\epsilon$), фигурирующим в формуле Борна для свободной энергии десольватации иона. Для обоих комплексов эта зависимость линейная, т. е. возрастание устойчивости металлокомплекса при понижении полярности растворителя обусловлено понижением энергии десольватации катиона. Найденные зависимости $\lg \beta_{11}$ от ϵ указывают на то, что понижение полярности среды благоприятно оказывается на сольватации металлокомплекса, т. е. энергетически значима как десольватация катиона, так и сольватация образующегося металлокомплекса (рис. 1.10 а, б).

ДМФА относится к полярным аprotонным растворителям, хорошо сольватирующими катионы и прямо не сольватирующими анионы [146]. Поэтому вероятность образования ионных пар сольватированный металлокомплекс КЭ — «обнаженный» анион в ДМФА достаточно высока. Сравнение константы устойчивости комплекса KSCN в ДМФА и смеси ИПС:вода (60:40) с близкими значениями диэлектрической проницаемости позволяет предполо-

жить, что образование в ДМФА в отличие от смеси ИПС:вода ионных пар $(\text{Kl})^+ \dots \text{SCN}^-$ стабилизирует металлокомплекс.

Образование ионных ассоциатов в растворах аprotонных растворителей солями щелочных и щелочноземельных металлов установлено ИК-спектроскопически в метаметилсульфоне [149] и методом ЯМР-спектроскопии в эфирах [150]. Обнаружено [151—155] образование краун-эфирами комплексов с ионными ассоциатами (ионные пары, ионные тройники). Установлено, что, как правило, при комплексообразовании контактная или сольватно раздельная ионная пара переходит в краун раздельную, причем устойчивость образующихся макроциклических комплексов существенно зависит от способности аниона к образованию ионных ассоциатов со свободным и закомплексованным катионом.

Имеется много литературных данных о влиянии природы аниона на строение и устойчивость макроциклических комплексов и в полярных протонных растворителях. Так, в [156] отмечается, что роданиды Na^+ и K^+ с $18\text{K}\text{B}$ в воде, метаноле и этаноле образовывали комплексы ML^+ , тогда как с алcoxидами этих ионов комплексообразования не наблюдалось. Сильное влияние природы аниона (OH^- , Cl^- , NO_3^- , SCN^-) на состав и устойчивость комплексов КЭ с катионами щелочных и щелочноземельных металлов в воде и спиртах отражено в [157—160].

Как следует из приведенного рассмотрения экспериментальных данных по влиянию растворителя и аниона соли MX на устойчивость металлокомплексов КЭ, зависимость константы устойчивости от этих параметров сложна и неоднозначна.

Механизм влияния растворителя на устойчивость образующихся комплексов в рамках принятой в работе модели (см. 1.2.1) можно достаточно корректно установить, вычислив энергию сольватации КЭ и их металлокомплексов, например, методом Монте-Карло [161], и сравнив вычисленные значения ΔG_{II} и ΔG_{V} с энергиями сольватации катиона ΔG_1 , которые для ряда растворителей приведены, например, в [143, 162—164].

Установить влияние аниона на устойчивость макроциклических комплексов можно, применив комплекс спектральных методов с учетом сольватационных особенностей растворителя. Обобщенные рассмотренные экспериментальные данные, можно предположить, что с увеличением нуклеофильности аниона соли металла-комплексообразователя смещение катиона из среднеквадратичной плоскости КЭ будет возрастать. Это, очевидно, приведет к снижению устойчивости макроциклического комплекса.

1.2.3. Влияние заместителей

На устойчивость макроциклических комплексов существенно влияют заместители, введенные в макроциклические или конденсированные с ними бензольные или циклогексановые кольца. Это и понятно, если принять во внимание, что введение заместителей

в общем случае может создавать стерические препятствия взаимодействию катион—макроцикл или же изменять энергию этого взаимодействия.

В [165] изучено влияние электроотрицательности заместителей (NH_2 , CH_3 , CH_3CO , COH , COOH^- , Br^- , NO_2) в бензольных кольцах B15K5 и B18K6 на устойчивость образуемых нами комплексов с катионами щелочных металлов в ацетоне. Исследования показали, например, что устойчивость натривового комплекса $4'\text{-NH}_2\text{-B15K5}$ выше устойчивости комплекса $\text{Na}^+ [4'\text{-NO}_2\text{-B15K5}]$ в 22 раза, константы устойчивости комплексов $4'\text{-CH}_3\text{-B18K6}$ и $4'\text{-NO}_2\text{-B18K6}$

Таблица 1.3

Константы устойчивости ($\lg\beta$) комплексов хлоридов щелочных металлов с $3', 3''$ -диалкилпроизводными DB18K6 в метаноле при 25°C [102—104]

Краун-эфир	$[\text{NaL}]^+$	$[\text{KL}]^+$	$[\text{KL}_2]^+$	$[\text{RBL}]^+$	$[\text{RBL}_2]^+$	$[\text{CsL}]^+$	$[\text{CsL}_2]^+$
ДБ18К6	4,44	5,06	—	4,64	—	3,92	3,02
Диэтил-ДБ18К6	4,35	4,98	—	4,55	—	3,80	3,10
Дипропил-ДБ18К6	4,25	4,90	—	4,46	—	3,72	3,20
Дибутил-ДБ18К6	4,18	4,81	—	4,33	—	3,69	3,28
Диамил-ДБ18К6	4,15	4,70	—	4,31	—	3,52	3,40
Дигексила-ДБ18К6	4,10	—	3,58	—	3,42	3,44	3,34
Дигептил-ДБ18К6	4,08	—	3,63	—	3,56	3,35	3,26
Диоктил-ДБ18К6	4,01	—	3,80	—	3,70	3,22	3,18

-Б18К6 с ионом калия различаются в 6 раз. Установлено существенное изменение рядов селективности $4'$ -замещенных B15K5 и B18K6 по отношению к катионам щелочных металлов в зависимости от природы введенного заместителя. Найдено, что влияние заместителей на устойчивость макроциклических комплексов, образуемых $4'\text{-B15K5}$ и $4'\text{-B18K6}$, описывается корреляционным уравнением Гамметта.

Ясно, что в работе [165] влияние заместителей на устойчивость макроциклических комплексов связывают с изменением энергии электростатического взаимодействия катион — макроцикл при переходе от одного замещенного КЭ к другому.

R. M. Izatt [33], исследуя селективность комплексообразования замещенных бензо-краун-эфиров, также приходит к выводу об изменении энергии взаимодействия катион — макроцикл в зависимости от природы введенных заместителей.

Влияние алкильных заместителей на устойчивость комплексов КЭ с катионами щелочных металлов исследовано нами [96, 97, 102—104]. Найдено [102—104], что при увеличении длины алкильных цепей в $3', 3''$ -диалкилпроизводных ДБ18К6 (табл. 1.3) устойчивость комплексов Na^+ в метаноле последовательно понижается при переходе от ДБ18К6 к диоктил-ДБ18К6, в случае комплексов K^+ и Rb^+ устойчивость комплексов $[\text{ML}]^+$ понижается от ДБ18К6

жить, что образование в ДМФА в отличие от смеси ИПС : вода ионных пар $(KL)^+$... SCN стабилизирует металлокомплекс.

Образование ионных ассоциатов в растворах аprotонных растворителей солями щелочных и щелочноземельных металлов установлено ИК-спектроскопически в метаметилсульфоне [149] и методом ЯМР-спектроскопии в эфирах [150]. Обнаружено [151—155] образование краун-эфирами комплексов с ионными ассоциатами (ионные пары, ионные тройники). Установлено, что, как правило, при комплексообразовании контактная или сольватно раздельная ионная пара переходит в краун раздельную, причем устойчивость образующихся макроциклических комплексов существенно зависит от способности аниона к образованию ионных ассоциатов со свободным и закомплексованным катионом.

Имеется много литературных данных о влиянии природы аниона на строение и устойчивость макроциклических комплексов и в полярных протонных растворителях. Так, в [156] отмечается, что роданиды Na^+ и K^+ с $18\text{K}6$ в воде, метаноле и этаноле образовывали комплексы ML^+ , тогда как с алcoxидами этих ионов комплексообразования не наблюдалось. Сильное влияние природы аниона (OH^- , Cl^- , NO_3^- , SCN^-) на состав и устойчивость комплексов КЭ с катионами щелочных и щелочноземельных металлов в воде и спиртах отражено в [157—160].

Как следует из приведенного рассмотрения экспериментальных данных по влиянию растворителя и аниона соли $M\text{X}$ на устойчивость металлокомплексов КЭ, зависимость константы устойчивости от этих параметров сложна и неоднозначна.

Механизм влияния растворителя на устойчивость образующихся комплексов в рамках принятой в работе модели (см. 1.2.1) можно достаточно корректно установить, вычислив энергию сольватации КЭ и их металлокомплексов, например, методом Монте-Карло [161], и сравнив вычисленные значения ΔG_{II} и ΔG_{V} с энергиями сольватации катиона ΔG_i , которые для ряда растворителей приведены, например, в [143, 162—164].

Установить влияние аниона на устойчивость макроциклических комплексов можно, применив комплекс спектральных методов с учетом сольватационных особенностей растворителя. Обобщив рассмотренные экспериментальные данные, можно предположить, что с увеличением нуклеофильности аниона соли металла-комплексообразователя смещение катиона из среднеквадратичной плоскости КЭ будет возрастать. Это, очевидно, приведет к снижению устойчивости макроциклического комплекса.

1.2.3. Влияние заместителей

На устойчивость макроциклических комплексов существенно влияют заместители, введенные в макроциклические или конденсированные с ними бензольные или циклогексановые кольца. Это и понятно, если принять во внимание, что введение заместителей

в общем случае может создавать стерические препятствия взаимодействию катион—макроцикл или же изменять энергию этого взаимодействия.

В [165] изучено влияние электроотрицательности заместителей (NH_2 , CH_3 , CH_3CO , COH^- , Br^- , NO_2^-) в бензольных кольцах Б15К5 и Б18К6 на устойчивость образуемых ими комплексов с катионами щелочных металлов в ацетоне. Исследования показали, например, что устойчивость натриевого комплекса $4\text{-NH}_2\text{-Б15К5}$ выше устойчивости комплекса $\text{Na}^+ [4'\text{-NO}_2\text{-Б15К5}]$ в 22 раза, константы устойчивости комплексов $4'\text{-CH}_3\text{-Б18К6}$ и $4'\text{-NO}_2\text{-Б18К6}$

Таблица 1.3

Константы устойчивости ($\lg\beta$) комплексов хлоридов щелочных металлов с $3'$, $3''$ -диалкилпроизводными ДБ18К6 в метаноле при 25°C [102—104]

Краун-эфир	$ \text{NaL} ^+$	$ \text{KL} ^+$	$ \text{Kl}_{\text{sh}} ^{+}$	$ \text{RbL} ^+$	$ \text{RbL}_{\text{sh}} ^{+}$	$ \text{CsL} ^+$	$ \text{CsL}_{\text{sh}} ^{+}$
ДБ18К6	4.44	5.06	—	4.64	—	3.92	3.02
Дигидро-ДБ18К6	4.35	4.98	—	4.55	—	3.80	3.10
Дипропил-ДБ18К6	4.25	4.90	—	4.46	—	3.72	3.20
Дибутил-ДБ18К6	4.18	4.81	—	4.33	—	3.69	3.28
Диамил-ДБ18К6	4.15	4.70	—	4.31	—	3.52	3.40
Дигексил-ДБ18К6	4.10	—	3.58	—	3.42	3.44	3.34
Дигептил-ДБ18К6	4.08	—	3.61	—	3.56	3.35	3.26
Диоктил-ДБ18К6	4.01	—	3.81	—	3.70	3.22	3.18

-Б18К6 с ионом калия различаются в 6 раз. Установлено существенное изменение рядов селективности $4'$ -замещенных Б15К5 и Б18К6 по отношению к катионам щелочных металлов в зависимости от природы введенного заместителя. Найдено, что влияние заместителей на устойчивость макроциклических комплексов, образуемых Б15К5 и Б18К6, описывается корреляционным уравнением Гамметта.

Ясно, что в работе [165] влияние заместителей на устойчивость макроциклических комплексов связывают с изменением энергии электростатического взаимодействия катион — макроцикл при переходе от одного замещенного КЭ к другому.

R. M. Izatt [33], исследуя селективность комплексообразования замещенных бензо-краун-эфиров, также приходит к выводу об изменении энергии взаимодействия катион — макроцикл в зависимости от природы введенных заместителей.

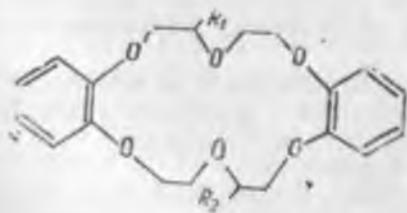
Влияние алкильных заместителей на устойчивость комплексов КЭ с катионами щелочных металлов исследовано нами [96, 97, 102—104]. Найдено [102—104], что при увеличении длины алкильных цепей в $3'$, $3''$ -диалкилпроизводных ДБ18К6 (табл. 1.3) устойчивость комплексов Na^+ в метаноле последовательно понижается при переходе от ДБ18К6 к диоктил-ДБ18К6, в случае комплексов K^+ и Rb^+ устойчивость комплексов $[\text{ML}]^+$ понижается от ДБ18К6

до диамил-ДБ18К6. С дигексил-, дигептил- и диоктил-ДБ18К6 катионы K^+ и Rb^+ образуют комплексы состава $[ML]_+$, устойчивость которых несколько возрастает в этом ряду. Катион Cs^+ с лигандами производными ДБ18К6 образует комплексы состава как $[ML]_+$, так и $[ML_2]_+$ (см. табл. 1.3). Константа устойчивости комплексов Cs^+ состава $[ML]_+$ с рассматриваемыми лигандами производными по мере увеличения числа CH_2 -групп последовательно уменьшается. Константа устойчивости комплексов $[CsL_2]_+$ несколько возрастает в ряду ДБ18К6-диамил-ДБ18К6, дальнейшее увеличение длины радикалов приводит к снижению устойчивости комплексов $[CsL_2]_+$.

Наблюдаемое уменьшение констант устойчивости комплексов состава $[ML]_+$, образование комплексов состава $[ML_2]_+$ и уменьшение их устойчивости с увеличением числа CH_2 -групп в алкильных заместителях бензольных колец ДБ18К6 в предварительном порядке объяснено нами [102, 103] возрастанием стерических эффектов, препятствующих взаимодействию донорных атомов ДБ18К6 с катионами.

Уменьшение устойчивости комплексов щелочных металлов в метаноле при введении алкильных заместителей в макроциклические или бензольные кольца отражено в [166–168]. В аprotонных растворителях наблюдается обратный эффект — увеличение константы устойчивости комплексов алкилзамещенных КЭ. Так, по данным [165], устойчивость в ацетоне комплексов K^+ и Na^+ с метил-Б18К6 больше, чем с Б18К6.

В развитие работ [102–104] нами проведено исследование комплексообразования ионов натрия, калия и рубидия с алкилированными в макроциклическое кольцо (4,13)-производными ДБ18К6 в неводных растворах [96, 97]:



- 1 — R_1-CH_3 ; R_2-H
- 2 — $R_1-C_2H_5$; R_2-H
- 3 — $R_1-C_4H_9$; R_2-H
- 4 — $R_1-C_6H_{13}$; R_2-H
- 5 — $R_1-C_8H_{17}$; R_2

Как следует из данных табл. 1.4, увеличение числа CH_2 -групп в углеводородных заместителях ДБ18К6 вызывает понижение устойчивости образуемых комплексов со всеми исследованными катионами и во всех изученных растворителях (за исключением комплексов ДБ-4-гексил-18К6). Отметим, что о понижении констант устойчивости катионов щелочных металлов с производными Б18К6 и ДБ18К6 при введении алкильных заместителей свидетельствуют также данные, приведенные для дibenzo-6,10 (7,9)-диметил-18-краун-6 [166], 8,15-диметил- и 8,11,15- trimetil-benzo-

-18-краун-6 [167, 168]. Полученные результаты объяснены возрастанием стерических затруднений с увеличением CH_2 -групп алкильных заместителей КЭ при взаимодействиях катион — макроцикл или же изменением конформационной жесткости КЭ [167]. Такое объяснение данных табл. 1.4, на первый взгляд, может быть очевидным и правдоподобным, но не является обоснованным и исчерпывающим.

В рамках развивающейся в настоящей работе модели из [138] реакция комплексообразования КЭ L с катионом металла M^+ достаточно корректно может быть представлена в виде гипотетических элементарных процессов десольватации катиона (I) и КЭ

Таблица 1.4

Константы устойчивости ($\lg\beta$) комплексов ДБ18К6 и его производных с роданидами K^+ , Na^+ и Rb^+ в ДМФ и с хлоридами этих же катионов в смеси ИПС:вода при 25°C [96, 97]

Краун-эфир	Диметилформамид			ИПС:вода (10: 0)			ИПС:вода (50:50)		
	K^+	Na^+	Rb^+	K^+	Na^+	Rb^+	K^+	Na^+	Rb^+
	ДБ18К6	3,18 2,90	2,84 2,56	2,65 -	2,95 2,82	2,23 1,85	2,15 2,05	2,28 2,19	1,78 1,46
1	2,78	2,47	2,40	2,78	1,80	1,90	2,05	1,26	1,34
2	2,69	2,14	—	2,58	1,80	1,74	1,82	1,00	1,22
3	2,75	2,32	—	2,64	1,88	2,02	1,96	1,40	1,38
4	1,85	1,35	1,40	1,90	1,14	1,45	1,48	1,14	1,10

(II), возможных конформационных изменений молекулы КЭ при комплексообразовании (III), взаимодействия катиона и КЭ (IV), сольватации образовавшегося комплекса (V). В общем случае свободная энергия ΔG комплексообразования определяется суммой энергетических вкладов каждой стадии $\Delta G = \sum \Delta G_i$. Определенная экспериментально константа устойчивости (β) — величина интегральная, отражающая совокупность стадий (I)–(V).

Обоснованная интерпретация полученных данных и прогнозирование устойчивости металлокомплексов производных ДБ18К6 при введении заместителей в макроциклическое кольцо возможна, если провести конформационное исследование изменения геометрии молекулы ДБ18К6 при алкилировании его макроциклического кольца, квантово-химический расчет изменения зарядового распределения в макроциклическом кольце ДБ18К6 при его алкилировании и энергии взаимодействия макроцикла — катион, исследование энергетических эффектов сольватации образующихся комплексов методом Монте-Карло.

Результаты молекулярно-механических и квантово-химических расчетов молекулы ДБ18К6 при введении алкильных заместителей

в макроциклическое кольцо и расчеты сольватационных эффектов методом Монте-Карло приведены в разделе I.6. Здесь же ограничимся качественным рассмотрением совокупности стадий (I)–(V) процесса комплексообразования.

Селективность КЭ L_i и L_j к данному катиону M^+ (δG_{ij}) с учетом уравнения (1.4) определим по разности свободных энергий комплексообразования данного катиона с КЭ L_i и L_j :

$$\delta G_{ij} = (\Delta G_i - \Delta G_j)_{ij} = (\delta G_{II})_{ij} + (\delta G_{III})_{ij} + (\delta G_{IV})_{ij} + (\delta G_V)_{ij}. \quad (1.6)$$

Величина $(\delta G_{II})_{ij}$ в (1.6) есть разность свободных энергий сольватации свободных КЭ L_i и L_j ; $(\delta G_{III})_{ij}$ — разность свободных энергий конформационных переходов свободный КЭ ($L_{0,i}$, $L_{0,j}$) — лиганд металлокомплекса (L_i , L_j); слагаемые $(\delta G_{IV})_{ij}$ и $(\delta G_V)_{ij}$ определяют различие свободных энергий взаимодействия катион — лиганд и сольватации комплексов для лиганда L_i и L_j .

Очевидно, что при оценке рассматриваемой селективности комплексообразования одного и того же катиона с различными лигандами $(\delta G_i)_{ij} = 0$. Должна быть близкой к нулю и величина $(\delta G_{III})_{ij}$, так как ДБ18К6 — конформационно жесткий реагент и алкилирование не должно существенно изменять энергию конформационных переходов.

Можно предположить по аналогии с [169], что зарядовое распределение в макроциклическом кольце ДБ18К6 и энергия взаимодействия катион — макроцикл изменяются незначительно при введении алкильных заместителей, т. е. $(\delta G_{IV})_{ij} \approx 0$. Из сказанного следует, что различие в энергиях комплексообразования $(\delta G_{II})_{ij}$ исследуемых КЭ с одним и тем же катионом обусловлено различием в энергиях стадий (II) и (V).

В работе [1] показано, что энергия сольватации в полярных растворителях комплексных катионов КЭ с небольшим эффективным радиусом существенно выше энергии сольватации свободных нейтральных молекул КЭ. Это дает основание полагать, что $(\delta G_{II})_{ij} \ll (\delta G_V)_{ij}$, т. е. причина наблюдаемого понижения устойчивости рассматриваемых комплексов катионов K^+ , Na^+ и Rb^+ с алкилпроизводными ДБ18К6 с увеличением CH_2 -групп связана с изменением энергии сольватации металлокомплексов при переходе от ДБ18К6 к его алкилпроизводным.

Качественное рассмотрение влияния заместителей в бензольных или макроциклическом кольцах ароматических КЭ на комплексообразующую способность показывает, что введение заместителей изменяет как селективность комплексообразования, так и липофильность образующихся металлокомплексов, что само по себе важно для анализа в теории и применения КЭ на практике. Однако традиционное представление о механизме влияния электронодонорных или электроноакцепторных заместителей на комплексообразующую способность КЭ не всегда адекватно отражает экспериментально обнаруженные свойства.

1.3. Электронная структура, конформационные характеристики и особенности сольватации

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, корректная интерпретация и прогнозирование селективности комплексообразования КЭ возможны, если провести конформационное исследование изменения геометрии молекулы КЭ при комплексообразовании, квантово-химический расчет изменения зарядового распределения и энергии взаимодействия катион — макроцикл КЭ, исследование энергетических эффектов сольватации макроциклических комплексов. Поэтому представляется необходимым кратко рассмотреть результаты применения названных методов при исследовании процессов комплексообразования КЭ.

1.3.1. Квантово-химические расчеты

В одной из первых работ по исследованию электронной структуры КЭ и их комплексов был проведен квантово-химический расчет двух конформаций 12K4 и его литиевого комплекса [170]. Показано, что для свободного КЭ устойчива альтернатив-

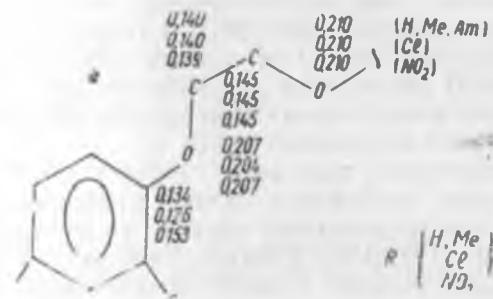


Рис. 1.11. Зарядовое распределение в ДБ18К6 и его замещенных

ной конформацией, а для его литиевого комплекса — максицентратной, т. е. установлено конформационное превращение 12K4 при комплексообразовании.

В серии работ [171–173] по эмпирическим расчетам 12K4, тетрааза-12K4 и их металлокомплексов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов В. М. Роде et al. установлено линейную зависимость величины торсионного угла OCCO или ONNO от размера комплексируемого катиона, что также свидетельствует о конформационной гибкости этих КЭ.

Влияние природы заместителей на зарядовое распределение различных КЭ описано в [174–177]. Эффективные заряды на атомах 18K6, рассчитанные квантово-химическим методом ППДП/2, составили — 0,210 е[−] на атоме кислорода, по 0,140 е[−]

на атомах углерода и по $-0,02$ е⁻ на атомах водорода. Бензольные кольца, по данным [175—177], в ДБ18К несколько уменьшают в сравнении с 18К6 заряд на связанных с ними атомах кислорода, но не меняют заряд на удаленном атоме кислорода. Аналогичное влияние оказывают электроотрицательные заместители Cl и NO₂ в бензольных кольцах ДБ16К6 (рис. 1.11). В [169, 178] показано, что алкильные заместители практически не оказывают влияния на зарядовое распределение в макроциклическом кольце ДБ18К6 (см. рис. 1.11). В [175—177] показано, что при увеличении размеров макроцикла в ряду 12К4, 15К5, 18К6 заряды на атомах водорода, кислорода и углерода остаются практически неизменными.

1.3.2. Распределение электростатического потенциала

Согласно [179] любой реальный объект (атом, ион, молекула, кристалл) можно представить как находящуюся во взаимодействии систему зарядов, включающую атомные ядра и определенным образом распределенную электронную плотность. Такая система в каждой точке пространства создает электрическое поле, характеризующееся электростатическим потенциалом (ЭСП). Пространственное распределение ЭСП в молекулах называют молекулярным электростатическим потенциалом (МЭСП). Представление о МЭСП эффективно используется для анализа ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий, в исследованиях механизмов химических реакций [180].

Известны различные варианты расчета МЭСП, наиболее простые из которых основаны в рамках приближения ИО ЛКАО и на использовании формальных зарядов на атомах в рассматриваемой молекуле [179, 180]. Обычно пространственное распределение МЭСП представляют в виде эквипотенциальных кривых, соединяющих точки с одинаковым значением потенциала [176]. Изолинии отрицательных значений потенциала принято изображать штриховыми, положительных — сплошными и нулевых — штрих-пунктирными линиями (рис. 1.12).

За последние годы вышло много работ, посвященных рассмотрению распределения МЭСП в КЭ (см. [3, 180]). Одной из первых советских работ, посвященных анализу распределения МЭСП в молекулах КЭ, насколько нам известно, является сообщение Варнека с сотр. [176]. В [175, 176, 178, 182—184] анализируется распределение МЭСП 12К4, 15К5, 18К6, ДБ18К6, алкилзамещенных ДБ18К6, построенное по данным полуэмпирических расчетов методом ППДП/2.

Электростатический потенциал КЭ имеет ряд характерных особенностей, рассмотрение которых проведем на конкретных примерах. Полученное нами [169, 178] в приближении точечных зарядов распределение МЭСП в сечении, перпендикулярном среднейквадратичной плоскости цикла ДБ18К6, приведено на рис. 1.12.

Линия нулевого потенциала в виде «двухсторонней воронки» разделяет области пространства, относящиеся к гидрофобной и гидрофильной частям молекулы. Видно, что в области бензольных колец потенциал принимает положительные значения, свидетельствуя об энергетической невыгодности взаимодействия электрофильной частицы с данными фрагментами молекулы. Такая особенность распределения МЭСП отражает механизм ион-молекулярного

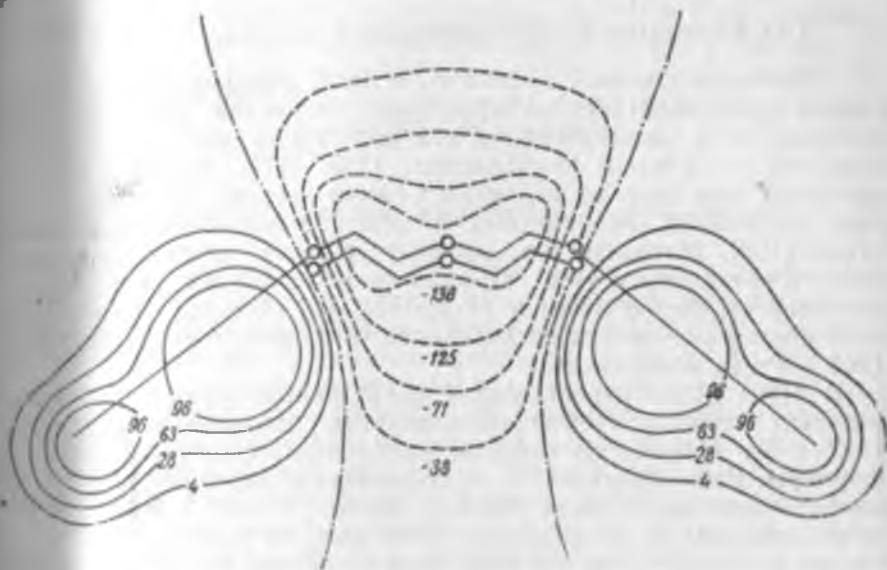


Рис. 182. Распределение МЭСП в молекуле ДБ18К6 и 3',3''-диамил-ДБ18К6 в сечении, перпендикулярном плоскости цикла (значения изолиний в кДж/моль)

взаимодействия $M^+ - DB18K6$: катион, попадая на край «воронки», движется перпендикулярно эквипотенциальным кривым к центру полости, где значение потенциала минимально.

В [183—185] показано, что изменение зарядового распределения в молекулах КЭ, обусловленное влиянием заместителей, приводит к соответствующим изменениям МЭСП. Так, введение в бензольные кольца электронно-акцепторных заместителей NO_2 и Cl вызывало отток электронной плотности из макроциклического кольца на периферию молекулы. Последнее, по мнению авторов [183—185], свидетельствует о возможном увеличении активационного барьера при взаимодействии динитро- и дихлоро-ДБ18К6 с ионом-комплексообразователем в сравнении с незамещенным ДБ18К6.

Проведенный нами [169, 178] методом ППДП/2 расчет распределения МЭСП производных ДБ18К6, алкилированных (от C_2H_5 до $C_{17}H_{35}$) в макроциклическое кольцо или бензольные ядра,

показал, что распределение МЭСП в молекулах названных производных практически не отличается от его распределения в молекуле DB18K6 (см. рис. 1.12). Таким образом, введение алкильных заместителей практически не изменяет зарядовое распределение (см. рис. 1.11 и 1.12) и электронное строение молекулы DB18K6 (см. рис. 1.12) и, как следствие, не сказывается на механизме ион-молекулярного взаимодействия.

1.3.3. Исследования методами молекулярной механики

Конформационный анализ свободных молекул или их комплексов представляет собой процедуру получения потенциальной поверхности и нахождение на ней минимумов энергии, которые отвечают устойчивым конформерам [186, 187]. Он основан на представлении энергии молекулы суммой энергий связевых, угловых, торсонных, невалентных и электростатических взаимодействий [188]. Методические вопросы расчета конформационной энергии приведены в [188]. Применительно к КЭ и их комплексам эти вопросы рассмотрены в [174, 175, 183], поэтому охарактеризуем кратко результаты исследования конформационных особенностей КЭ и их комплексов.

В [189] путем сопоставления проведенных молекулярно-механических расчетов с экспериментальными данными по структуре 18K6 и его комплексов найдены идеальные алмазоподобные конформеры. Ими оказались C_1 - и D_{3d} -конформеры 18K6, другие его конформации неустойчивы. Между тем в [190—192] более устойчивой признана C_1 -конформация 18K6, которая реализуется в кристаллах свободного КЭ, а в [193, 194] устойчива D_{3d} -конформация. Расчет энергий этих конформеров показал [190—194], что они различаются между собой незначительно — не более чем на ~ 15 кДж/моль. Принимая во внимание последнее, авторы [194] высказали предположение о совместном присутствии в растворах обоих конформеров, что подтвердили измерениями дипольного момента 18K6 в циклогексане при различных температурах.

Результаты конформационных расчетов DB18K6 и его металлокомплексов приведены в [189]. Найдено, что введение бензольных колец существенно ограничивает конформационную подвижность молекулы DB18K6 в сравнении с незамещенным 18K6. Между тем рентгеноструктурный анализ свободной молекулы DB18K6 показал [195], что в кристалле реализуется центросимметричная C_1 -конформация. Последнее свидетельствует о том, что не всегда расчетные методы адекватно отражают реальную конформацию КЭ или его комплекса.

В [196—198] рассматривается один из вариантов молекулярно-механического расчета (метод «штрафных» функций [196]) радиуса катионов, комплексирование которых сопряжено с минимальными затратами конформационной энергии молекулой макроциклического соединения. Как следствие, метод позволяет уста-

навливать селективность КЭ к тому или иному катиону в рамках модели геометрического соответствия. Критерием селективности в этом случае выступает энергия конформационных превращений лиганда при комплексообразовании [197–199].

Отметим, что рассматриваемый подход позволил констатировать селективность 12K4 к Li^+ , 15K5 — к Na^+ , 18K6 — к K^+ и 19K7 — к Ba^{2+} [197–199].

Однако представляется, что предположение [197, 198] о взаимной компенсации энергий десольватации катиона и лиганда к энергии взаимодействия катион — макроцикл не совсем корректно и трудно представить реализацию этого предположения при протекании реальных физико-химических процессов.

1.3.4. Особенности сольватации краун-эфиров и их комплексов

В расчетах структуры и энергетики различных взаимодействий в водных и неводных растворах широко используется метод математического моделирования Монте-Карло [161–200]. Метод позволяет вычислить средние статистические значения физических величин, т. е. термодинамические параметры системы [161]. Сущность, достоинства, ограничения и методические вопросы метода изложены в [161, 200–202] и выходят за рамки настоящей работы. Здесь же отметим, что метод Монте-Карло, как правило, используется для исследования эффектов гидратации, так как изучение сольватационных эффектов с участием других растворителей связано с методическими ограничениями [200–202].

Впервые в отечественной литературе, насколько нам известно, применение метода Монте-Карло к исследованию эффектов гидратации макроциклических соединений и их комплексов на примере изучения комплексообразования иона калия с валиномицином в воде и на границе раздела мембрana — вода приведено В. Е. Хоторским с сотр. [202–205].

Вкратце рассмотрим работы, в которых методом Монте-Карло изучалась гидратация КЭ. G. Wipff et al. [207] провели расчет энергии гидратации (E_h) различных конформеров молекулы 18-краун-6. Исследовалась 3 конформации КЭ: C_1 — характерная для незакомплексованной молекулы 18K6, D_3 -конформация в комплексах с калием и рядом других катионов и «натриевая» несимметричная C_1 -конформация. Расчет выявил (табл. 1.5) большое различие в энергиях гидратации различных конформеров. Наиболее гидратированы конформеры C_1 (−227 кДж/моль) и D_3 (−220 кДж/моль), наименее — конформация C_1 (−123 кДж/моль). Причина столь существенного различия гидратационных энергий — различная доступность атомов кислорода различных конформеров 18K6 для протонов воды. Показано [207], что наибольший вклад в величину E_h вносят молекулы воды, непосредственно связанные с атомами кислорода. Вклад других молекул воды ближайшего

окружения, а также молекул воды, входящих во вторую координированную сферу, существенно ниже.

Необходимо отметить, что природа растворителя и его сольватационная способность существенно влияют на конформационно-равновесие КЭ. Теоретический расчет влияния сольватационных эффектов на конформационное равновесие КЭ выполнен в [207—209]. Установлено, например, что наиболее стабильная для 18КЭ

Таблица 1

Число молекул воды различных гидратных оболочек и их вклад в энергию гидратации 18КЭ [207]

Оболочка	C_1		D_{3d}		C_1	
	N_k	$E_{k, k}$	N_k	$E_{k, k}$	N_k	$E_{k, k}$
S_0	61	-18,5	5,5	-39,1	3,0	-33,5
S_1	105	-5,3	14,5	-5,9	98	-6,8
S_2	25,4	-1,9	2,7	-8,0	16,1	-4,3

Здесь N_k — усредненное число молекул воды в k -й оболочке; $E_{k, k}$ — вклад в энергию гидратации КЭ молекул воды k -ой оболочки; S_0 — молекулы воды, непосредственно связанные с атомами кислорода КЭ; S_1 — молекулы воды первой гидратной сферы, не координирующие атомы кислорода макроцикла; S_2 — молекулы воды второй гидратной оболочки.

в свободном состоянии C_1 -конформация в полярных растворителях переходит в D_{3d} , C_1 и другие конформации, которые сольватированы гораздо эффективнее [208].

1.4. Представления о природе селективности комплексообразования краун-эфиров

Представление процесса комплексообразования КЭ с катионом металла совокупностью гипотетических элементарных актов десольватации катиона (I) и КЭ (II), конформационных изменений молекулы КЭ при комплексообразовании (III), электростатического взаимодействия между катионом металла и макроциклом КЭ (IV) и сольватацией образовавшегося комплекса (V) (см. 1.3.1) позволяет селективность КЭ L к катионам M_l^+ и M'_l , K_{2L} , и L , — к катиону M^+ определить разностью соответствующих гиббсовских энергий комплексообразования:

$$\delta G_{ij} = \Delta G_i - \Delta G_j = (\delta G_i)_{ij} + (\delta G_{ii})_{ij} + (\delta G_{iv})_{ij} + (\delta G_v)_{ij}, \quad (1.7)$$

$$\delta G_{ij} = \Delta G_i - \Delta G_j = (\delta G_{ii})_{ij} + (\delta G_{iv})_{ij} + (\delta G_{v})_{ij} + (\delta G_{iv})_{ij}. \quad (1.8)$$

В выражениях (1.7) и (1.8) первые слагаемые отражают разности гиббсовых энергий десольватации катионов (1.7) или сольватации

бодных КЭ (1.8). Величина $(\delta G_{III})_{II}$ есть разница в энергиях конформационных превращений свободный КЭ — лиганд металлокомплекса. Слагаемые $(\delta G_{IV})_{II}$ и $(\delta G_V)_{II}$ определяют различие гибкостных энергий взаимодействия катиона — макроцикла и сольватации комплексов.

Рассмотрим основные, на наш взгляд, работы, посвященные теоретическому исследованию селективности комплексообразования КЭ. При качественном объяснении экспериментально наблюдаемой селективности комплексообразования макроциклических комплексов (валиномицин, нактины) Ю. А. Овчинников с сотр. [1] предположили изостерность комплексов макроциклических молекул с металлами, т. е. имели в виду полное экранирование катиона от взаимодействия с растворителем гидрофобной «шубой» периферийной части макроциклов. В этом случае металлокомpleксы независимо от природы иона-комплексообразователя должны сольватироваться одинаково. Это допущение позволило авторам [1] сделать вывод: селективность КЭ к катионам M_i^+ и M_j^+ определяется разностью энергий десольватации этих катионов, а селективность КЭ L_i и L_j к данному катиону M^+ — разностью свободных энергий конформационных превращений L_i и L_j при комплексообразовании (δG_{III}) . Изостерный эффект, между тем, реализуется для металлокомплексов циклических антибиотиков и криптоандов, где достигается достаточно полное экранирование катиона от молекул растворителя, в комплексах же КЭ катион в большинстве случаев доступен молекулам растворителя. Поэтому селективность комплексообразования КЭ должна зависеть по крайней мере от природы растворителя и аннона.

Некоторые исследователи [196—198] полагают, что входящие в уравнение (1.8) с разными знаками слагаемые δG_I , δG_{II} , δG_V взаимно компенсируют друг друга, а селективность определяется лишь конформационными особенностями лигандов. Представляется, что принятое допущение не совсем корректно и совпадение в некоторых случаях теоретических рядов селективности [196] с экспериментальными данными [95] может быть случайным.

Не совпадает с экспериментально наблюдаемой селективностью комплексообразования выбор в качестве параметра селективности суммы $(\delta G_I + \delta G_{III} + \delta G_{II})$. Молекулярно-механические расчеты [192] $^{18}K_6$ и его комплексов в рамках этой модели показали их несогласованность с экспериментальными данными [36, 95].

Попытка проанализировать все слагаемые уравнения (1.7) в рамках метода ППДП/2 предпринята в [211, 212]. Гидратная оболочка катиона моделировалась четырьмя или шестью молекулами воды, комплекса — двумя молекулами воды, координирующими катион в аксинальных положениях. Расчеты, проведенные для $^{18}K_6$ [211] и 2,3-бензо-8,11,15-триметил- $^{18}K_6$ [212], воспроизвели наблюдаемую для этих лигандов К/Na-селективность.

Анализ селективности $^{18}K_6$ с катионами Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+

в воде посвящена работа [184]. Расчет энергии ион-молекулярных взаимодействий проводился квантово-химически. Расчет конформационных энергий лиганда выполнен по методике Н. Аллендженера [188] с использованием данных о координационных полиэдрах Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , известных из структурных исследований комплексов 18К6 с тиоцианатами этих металлов [195]. Оценка составляющих δG_i проводилась с использованием экспериментальных данных об энергиях гидратации катионов [163]. Исходя из анализа структурных данных [37] предполагалось [184], что ион K^+ , локализованный точно в центре полости цикла, координирует две молекулы воды в апикальных положениях. Ионы Rb^+ и Cs^+ , несколько выходящие из полости КЭ 18К6, координируют асимметрично расположенные относительно среднеквадратичной плоскости КЭ молекулы воды, ион Na^+ в комплексе с 18К6 координирует одну молекулу воды.

Для выяснения факторов, определяющих селективность комплексообразования 18К6, рассмотрена каждая стадия реакции комплексообразования (1.7) в отдельности и в определенных комбинациях [184]:

Критерий селективности	Ряд селективности
E_{IV}	$\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$
E_{III}	$\text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+$
$E_I + E_{IV}$	$\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$
$E_I + E_{III} + E_{IV}$	$\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$
$E_I + E_{III} + E_{IV} + E_V$	$\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$
Эксперимент [15]	$\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+$

Показано, что выбор в качестве критерия селективности суммы энергии дегидратации катиона (δG_I) и энергии взаимодействия катион — макроцикл (δG_{IV}) не описывает экспериментально наблюдаемую селективность комплексообразования 18К6. Не приводит к успеху и попытка [184] избежать учета энергетики сольватации макроциклического комплекса, даже если учтены конформационные изменения КЭ и в качестве критерия селективности принята сумма ($\delta G_{II} + \delta G_{III} + \delta G_{IV}$) — расчетные ряды селективности даже в этом случае редко совпадали с экспериментально наблюдаемой селективностью 18К6.

Рассмотренные результаты показывают, что при анализе и прогнозировании селективности комплексообразования КЭ необходимо учитывать вклад каждой стадии процесса комплексообразования в энергетический баланс. Априорное выделение одной из нескольких стадий процесса может привести к существенным ошибкам.

1.5. Анализ комплексообразования 3', 3"-диалкилпроизводных дibenзо-18-краун-6 с катионами щелочных металлов

Экспериментально наблюдаемое (см. табл. 1.3) понижение устойчивости комплексов ионов Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ с увеличением

числа CH_2 -звеньев в 3',3''-диалкил-ДБ18К6 и образование комплексов состава ML_2 с K^+ и Rb^+ для дигексил-, дигептил-, диоктил-ДБ18К6 может быть объяснено стерическими препятствиями алкильных радикалов во взаимодействиях металлов — лиганд [102—104]. Ясно, что такое объяснение не является исчерпывающим. В целях интерпретации результатов [102—103] изучения комплексообразующих свойств 3',3''-диалкилпроизводных ДБ18К6 на ионно-молекулярном уровне нами проведено исследование названных объектов методами квантовой химии, молекулярной механики и Монте-Карло [169, 178, 214].

Конформационный анализ диалкилпроизводных ДБ18К6 осуществляли методом молекулярной механики — по программе MM2 [188], реализующей метод эмпирического силового поля в параметризации Аллинджера. В расчетах были использованы экспериментальные данные о структуре комплексов ДБ18К6 с ионами металлов [37]. Анализ конформации по 19 структурам металлокомплексов ДБ18К6, содержащейся в Кембриджском банке структурных данных [37], показал, что ДБ18К6 — конформационно жесткий лиганд — геометрия молекулы в комплексах с различными металлами практически неизменна. Это позволило использовать структурные данные по ДБ18К6 для моделирования его диалкилизированных. Для устранения эффектов искажения структуры лиганда, обусловленных влиянием кристаллического окружения, координаты атомов С и Н уточнялись в конформационном расчете при фиксированных положениях атомов кислорода, определяющих координационный полиэдр металла.

Равновесную геометрию диметил- и диэтил производных ДБ18К6 определяли варьированием координат всех атомов С и Н при фиксированном каркасе кислородных атомов. В конформационных расчетах диалкил производных ДБ18К6 с более длинными алкильными цепями для достижения сходимости фиксировали предварительно установленные координаты атомов ДБ18К6 и этиленовых фрагментов.

Рассмотрим процесс конформационного моделирования диалкил производных ДБ18К6 более детально. В случае диметилзамещенных, принимая во внимание SP^2 -гибридизацию атомов углерода бензольных колец (C_6), атом углерода метильных групп располагали в плоскости бензольных колец. Для этильных радикалов были проведены два различных расчета, где в качестве начального приближения различные атомы водорода метильных групп замещали на атом углерода этильного фрагмента. Полученная при оптимизации структура с минимальной энергией (табл. 1.6) была использована как основа для дальнейшего моделирования углеводородных цепей. Для выявления возможных конформеров других 3',3''-диалкил производных ДБ18К6 в качестве начального приближения рассматривали все возможные варианты положения присоединяемого углерода метильной группы: транс (T), гош-

(G⁺) и гош- (G⁻). Конформацию, соответствующую минимальному значению энергии напряжения, использовали в качестве исходной для дальнейшего наращивания цепи. Результаты проведенных расчетов показывают, что оптимальная конформаци

Таблица 16

Конформационные энергии и торсионные углы в дигидрил-ДБ18К6

Алильный радикал	Конформация углеводородной цепи	Торсионный угол вокруг связи C _н —C _{п—1}	Конформационная энергия, кДж/моль
Метил	T	180	136,9
Этил	T G ⁺	95	142,3
	T G ⁻	-14,0	144,9
Пропил	T G ⁺ G ⁻	-65,0	192,2
	T G ⁺ T	-179,0	193,4
Бутил	T G ⁺ G ⁻ T	173	196,1
	T G ⁺ G ⁻ G ⁺	6	203,1
	T G ⁺ G ⁻ G ⁻	-62,5	198,5
	T G ⁻ G ⁻ T	173	199,3
	T T G ⁻ T	180	202,6
	T G ⁻ G ⁻ G ⁺	-62	200,5
	T G ⁻ T G ⁻	-6	210,2
Амил	T G ⁺ G ⁻ T T	-179	199,3
	T G ⁺ G ⁻ T G ⁺	66,5	208,5
	T G ⁺ G ⁻ T G ⁻	-66,8	205,6
Гексил	T G ⁺ G ⁻ T T T	179,5	204,7
	T G ⁺ G ⁻ T T G ⁺	64,9	209,7
	T G ⁺ G ⁻ T T G ⁻	-65,2	210,6
Гептил	T G ⁺ G ⁻ T T T T	180	209,7
	T G ⁺ G ⁻ T T T G ⁺	60	217,3
	T G ⁺ G ⁻ T T T G ⁻	60	216,9
Октил	T G ⁺ G ⁻ T T T T T	180	215,2

углеводородных радикалов — цепочка, атомы углерода в которой (начиная с пропильного радикала) находятся в транс-положениях относительно предыдущих. Как видно из рис. 1.13, в этом случае углеводородный радикал в ДБ18К6 не создает стерических препятствий для комплексирования иона. Вместе с тем различия в энергии напряжения найденных конформеров данной молекулы

малы и лишь в редких случаях превышают 6,3 кДж/моль, что свидетельствует о возможной реализации в растворе набора конформеров.

Поскольку принятая тактика расчетов не позволяет выявить все возможные варианты положения углеводородных цепей, дополнительно для диамил-ДБ18К6 была проведена серия расчетов, в которых в качестве начального приближения были выбраны различные варианты взаимного расположения углеродных атомов (см. табл. 1.6). Расчет показал, что при «загибании» алкильной цепи к полости макроцикла энергия напряжения возрастает, что свидетельствует об отсутствии стерических затруднений со стороны алкильных радикалов при комплексообразовании с катионами металлов. Вместе с тем (см. рис. 1.13) алкильные цепи могут без существенных энергетических затрат вращаться вдоль связи $C_6-C_{\text{алк}}$ и ориентироваться относительно плоскости кислородных атомов как по одну сторону с бензольными кольцами (*in*-ориентация), так и в противоположной (*out*-ориентация).

Полученная в конформационных расчетах геометрия диалкилпроизводных ДБ18К6 была использована в квантово-химических расчетах и в расчетах энергии взаимодействия (ΔE) исследуемых КЭ с катионами щелочных металлов. Квантово-химические расчеты ДБ18К6 и диамил-ДБ18К6 методом ШПДП/2 показали, что присоединение алкильных радикалов практически не изменяет зарядовое распределение в бензольных и макроциклическом кольцах (см. рис. 1.11).

Энергию взаимодействия и равновесные положения катионов относительно среднеквадратичной плоскости кислородных атомов лиганда (Z) определяли сканированием ΔE вдоль оси симметрии КЭ. Расчеты проводили для *in*- и *out*-конформеров диалкилпроизводных ДБ18К6. Полученные таким образом энергии взаимодействия катионов Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ с диамил-ДБ18К6, а также расстояния Z сведены в табл. 1.7. Расчет показал, что для ионов Na^+ , K^+ , Rb^+ имеется один минимум на потенциальной кривой (рис. 1.14), глубина и положение которого практически не меняются при изменении длины углеводородной цепи и положения цепи относительно полости цикла. Потенциальная кривая боль-

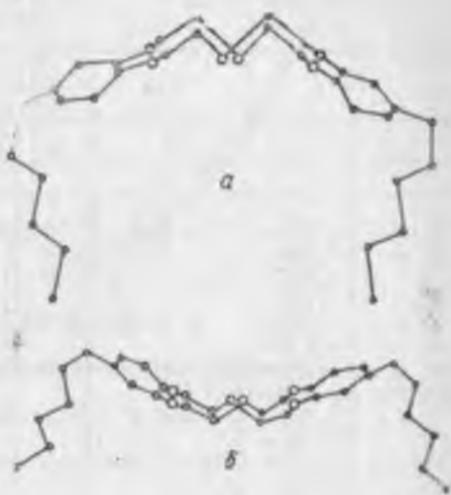


Рис. 1.13. Конформации *in*- (a) и *out*- (b) 3',3"-дигексил-ДБ18К6

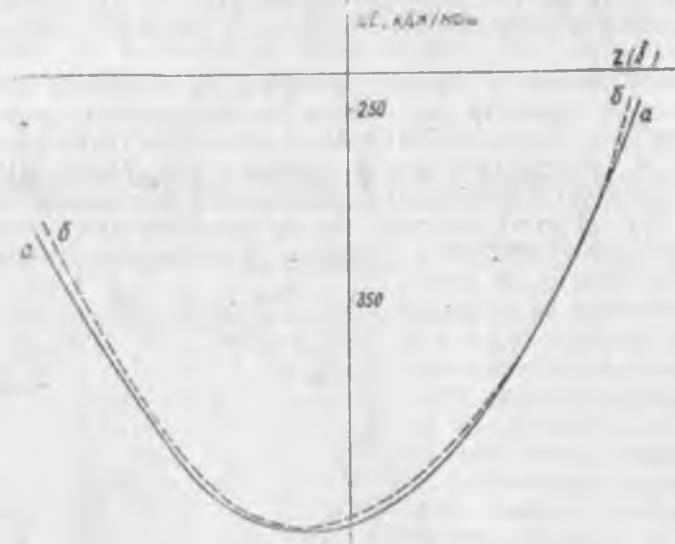


Рис. 1.14. Потенциальная кривая взаимодействия иона K^+ с 3',3"-дипропил-ДБ18К6 (а) и ДБ18К6 (б)

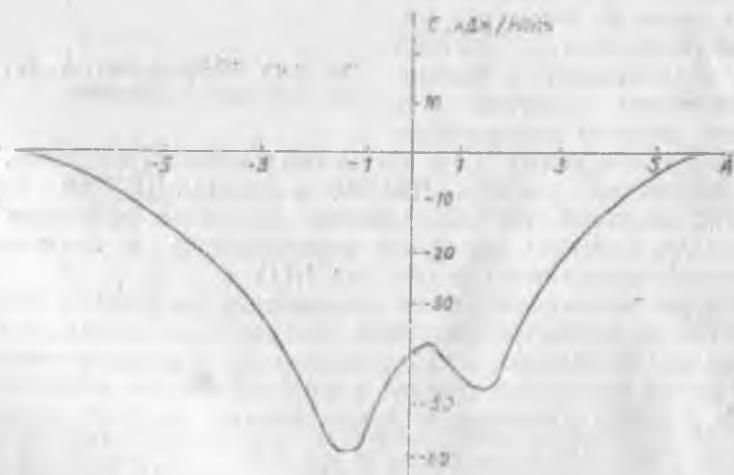


Рис. 1.15. Потенциальная кривая взаимодействия иона Cs^+ с 3',3"-дигексил-ДБ18К6

шего по размерам катиона Cs^+ характеризуется двумя различными по глубине минимумами (рис. 1.15), величины которых не зависят от длины и положения углеводородных радикалов. Более глубокие минимумы смещены внутрь «чаши», образованной макроциклическим и бензольными кольцами, однако локализация Cs^+ вне «чаши» также возможна. Катионы Na^+ , K^+ , Rb^+ локализуются внутри «чаши» (см. табл. 1.7). Это согласуется с выводами о

Таблица 1.7

Энергия взаимодействия (ΔE , кДж/моль) и выход катионов (Z , Å) из плоскости кислородных атомов краун-эфиров 3', 3"-диалкилпроизводных ДБ18К6

Алкильный радикал ДБ18К6	Na^+		K^+		Rb^+		Cs^+	
	ΔE	Z (Å)						
Н	377,5	-0,10	341,5	-0,21	316,8	-0,67	-252,2	-1,39
Метил	374,7	-0,10	340,1	-0,24	316,6	-0,70	-258,2	-1,40
Этил	376,8	-0,10	342,3	-0,26	308,9	-0,71	-252,5	-1,19
Пропил	376,3	-0,10	341,8	-0,26	308,3	-0,70	-259,9	-1,40
Бутил	372,3	-0,10	337,9	-0,26	314,8	-0,71	-257,0	-1,40
Амил	376,5	-0,10	341,6	-0,24	308,1	-0,70	-259,6	-1,18
Гексил (-115)	378,0	0,10	344,6	-0,27	310,1	-0,70	-261,3	-1,40
Гексил (64)	377,6	-0,10	343,3	-0,24	311,8	-0,72	-260,1	-1,41
							-255,3	-1,18

положении катиона в комплексе тозилата калия с ДБ18К6 в растворах [47], сделанными на основании анализа дипольного момента комплекса в рамках модели Бёттчера [48]. Результаты, приведенные в табл. 1.7, показывают, что экспериментально наблюдаемое снижение констант устойчивости комплексов при увеличении длины алкильных цепей в ДБ18К6 невозможно объяснить исходя из рассмотрения лишь взаимодействия металл — лиганд. Действительно, величина ΔE для Na^+ , K^+ , Rb^+ практически не зависит от длины радикала, а для Cs^+ , в зависимости от ориентации углеводородной цепи, она может быть как больше, так и меньше энергии взаимодействия с ДБ18К6. Кроме того, непонятно, каким образом можно объяснить тенденцию КЭ к образованию «сэндвичей» [102]. Так как равновесные расстояния металл — лиганд для всех исследуемых ионов практически не меняются при изменении числа CH_2 -групп углеводородного заместителя (см. табл. 1.7).

для учета и удаленных гидратных слоев. Энергия взаимодействия комплекса KL^+ с водой составляет — 388,5 кДж/моль. Доминик Таблица

Энергетические и структурные параметры гидратированных комплексов диалкилапроизводных ДБ18К6 с катионами калия и натрия

Показатель	Комплексы K^+ с лигандами					Комплекс Na^+ с лигандами	
	ДБ18К6	$\Sigma^{+}H_2O^-$ ДБ18К6 (лн.)	$\Sigma^{+}OCl^-$ ДБ18К6 (оцн.)	$\Sigma^{+}H_2O^-$ ДБ18К6 (ла.)	$\Sigma^{+}OCl^-$ ДБ18К6 (ла.)	ДБ18К6	$\Sigma^{+}H_2O^-$ ДБ18К6 (ла.)
N_{H_2O}	138	129	138	113	131	138	113
E_{Mw}	-285,1	-398,6	-425,8	-411,6	-386,4	-512,5	-513,3
E_{Lw}	-103,4	-133,0	-103,4	-113,0	-113,0	-77,0	-100,9
E_{ML}	-362,6	-353,4	-353,4	-348,3	-361,7	-408,2	-407,4
$Z\text{\AA}$	-0,281	-0,470	-0,542	-0,022	-0,616	-0,1	-0,1
N_1	9(1)	13(1)	10(1)	13(1)	11(1)	9(1)	10(1)
N_2	11(1)	12(1)	9(2)	12(2)	12(2)	11(2)	9(2)
R_1	3,25	2,86	2,79	2,88	3,19	2,54	2,30
R_2	3,05	3,16	3,00	2,81	2,89	2,45	2,41
R_3	7,61	8,56	9,95	8,21	8,58	8,36	8,97
R_4	8,39	9,00	8,99	11,28	8,17	8,19	8,28
E_{w}	-4486,6	-3970,4	-4266,8	-3376,2	-4085,8	-4346,3	-3429,4

Примечание. Здесь N_{H_2O} — число молекул воды, включаемое в расчеты; E_{Mw} , E_{Lw} , E_{ML} , E_w — энергия взаимодействия (кДж/моль) катиона комплекса — вода, КЭ — вода, катион — КЭ, вода — вода; $Z(\text{A})$ — смешение катиона, в \AA , из плоскости кислородных атомов КЭ; N_1 , N_2 — число молекул воды, энергия взаимодействия которых с комплексом ниже —7,5 кДж/моль и локализованных с оцн- и лп-сторонами КЭ (в скобках приведено число молекул воды, связанных с катионом металлокомплекса).

R_1 , R_2 — максимальное расстояние (\AA) от катиона до молекул воды, энергия взаимодействия с комплексом для которых не выше —7,5 кДж/моль с оцн- и лп-сторонами КЭ; R_3 , R_4 — минимальное расстояние (\AA) до молекул воды гидратной оболочки с оцн- и лп-сторонами КЭ.

рующая часть этой величины приходится на ион K^+ (—285,1 кДж/моль, табл. 1.8). Энергия взаимодействия ион K^+ — КЭ составляет —326,6 кДж/моль. Из анализа равновесных конфигураций

следует, что в системе выделяется около 20 молекул воды, энергия взаимодействия с комплексом которых лежит ниже $-7,5$ кДж/моль — средней кинетической энергии поступательных и вращательных движений молекул воды при температуре 298 К. В дальнейшем будем пользоваться этим критерием для оценки структурообразования воды вокруг комплексов. Девять молекул водылокализуются с out-стороны комплекса, 11 — с in-стороны (см. рис. 1.16). Наиболее эффективно с катионом взаимодействуют две молекулы воды, располагающиеся по разные стороны от макроряда. Расстояние от атомов кислорода этих молекул до иона K^+ составляет $3,1$ и $3,3$ Å, энергия взаимодействия с комплексом — 11 и -12 кДж/моль с in- и out-сторон комплекса. Остальные молекулы

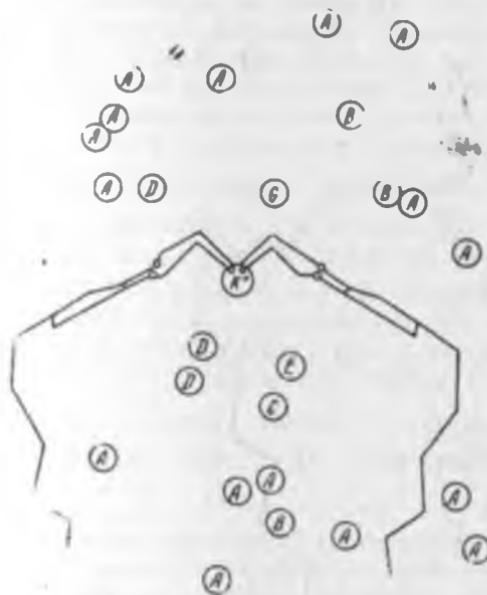


Рис. 1.17. Гидратная оболочка калиевого комплекса 3',3"-дигексил-ДБ18К6 (in-ориентация углеводородных цепей)

молекулы воды, составляющие гидратную оболочку комплекса, существенно слабее взаимодействуют с комплексом (энергия выше $-25,1$ кДж/моль, см. рис. 1.16) и располагаются на расстоянии $\sim 4,4$ – $7,6$ Å с out-стороны комплекса и $4,0$ – $8,4$ Å — с in-стороны. Катион несколько сдвинут от среднеквадратичной плоскости кислородных атомов в сторону «чаши» КЭ — среднее расстояние от плоскости до катиона равно $\sim 0,28$ Å.

K^+ — дигексил-ДБ18К6 — 113 H_2O (in-ориентация цепей), ячейка $24 \times 20 \times 12$ Å (рис. 1.17)

для учета и удаленных гидратных слоев. Энергия взаимодействия комплекса KL^+ с водой составляет — 388,5 кДж/моль. Домини-

Таблица 1.8

Энергетические и структурные параметры гидратированных комплексов дигидроксипроизводных ДБ18К6 с катионами калия и натрия

Показатель	Комплексы K^+ с лигандами					Комплексы Na^+ с лигандами	
	ДБ18К6	$\eta^{\circ}, \eta^{\circ} - H_2O$ ДБ18К6 (лн.)	$\eta^{\circ}, \eta^{\circ} - OEt_4$ -ДБ18К6 (лн.)	$\eta^{\circ}, \eta^{\circ} - Hg_2$ -ДБ18К6 (лн.)	$\eta^{\circ}, \eta^{\circ} - OEt_4$ -ДБ18К6 (лн.)	ДБ18К6	$\eta^{\circ}, \eta^{\circ} - Hg_2$ ДБ18К6 (лн.)
N_{H_2O}	138	129	138	113	131	138	113
E_{Mw}	—285,1	—398,6	—425,8	—411,6	—386,4	—512,5	—513,3
E_{Lw}	—103,4	—133,0	—103,4	—113,0	—113,0	—77,0	—100,9
E_{ML}	—362,6	—353,4	—353,4	—348,3	—361,7	—408,2	—407,4
$Z\text{Å}$	—0,281	—0,470	—0,542	—0,022	—0,616	—0,1	—0,1
N_1	9(1)	13(1)	10(1)	13(1)	11(1)	9(1)	10(1)
N_2	11(1)	12(1)	9(2)	12(2)	12(2)	11(2)	9(2)
R_1'	3,25	2,86	2,79	2,88	3,19	2,54	2,31
R_2'	3,05	3,16	3,00	2,81	2,89	2,45	2,41
R_1	7,61	8,56	9,95	8,21	8,58	8,36	8,97
R_2	8,39	9,00	8,99	11,28	8,17	8,19	8,28
Ew	—4486,6	—3970,4	—4266,8	—3376,2	—4085,8	—4346,3	—3429,4

Примечание. Здесь N_{H_2O} — число молекул воды, включаемое в газ-четы; E_{Mw} , E_{Lw} , E_{ML} , E_{ew} — энергии взаимодействия (кДж/моль) катиона комплекса — вода, КЭ — вода, катион — КЭ, вода — вода; $Z(\text{Å})$ — смещение катиона, в Å, из плоскости кислородных атомов КЭ; N_1 , N_2 — число молекул воды, энергия взаимодействия которых с комплексом ниже —7,5 кДж/моль и локализованных с out- и in-стороны КЭ (в скобках приведено число молекул воды, связанных с катионом металлокомплекса).

R_1 , R_2 — максимальное расстояние (Å) от катиона до молекул воды, энергия взаимодействия с комплексом для которых не выше 7,5 кДж/моль с out- и in-стороны КЭ; R_1 , R_2 — минимальное расстояние (Å) до молекул воды гидратной оболочки с out- и in-стороны КЭ.

рующая часть этой величины приходится на ион K^+ (—285,1 кДж/моль, табл. 1.8). Энергия взаимодействия ион K^+ — КЭ составляет —326,6 кДж/моль. Из анализа равновесных конфигураций

следует, что в системе выделяется около 20 молекул воды, энергия взаимодействия с комплексом которых лежит ниже $-7,5$ кДж/моль — средней кинетической энергии поступательных и вращательных движений молекул воды при температуре 298 К. В дальнейшем будем пользоваться этим критерием для оценки структурообразования воды вокруг комплексов. Девять молекул воды локализуются с out-стороны комплекса, 11 — с in-стороне (см. рис. 1.16). Наиболее эффективно с катионом взаимодействуют две молекулы воды, располагающиеся по разные стороны от макроцикла. Расстояние от атомов кислорода этих молекул до иона K^+ составляет $3,1$ и $3,3 \text{ \AA}$, энергия взаимодействия с комплексом — -11 и -12 кДж/моль с in- и out-сторон комплекса. Остальные моле-

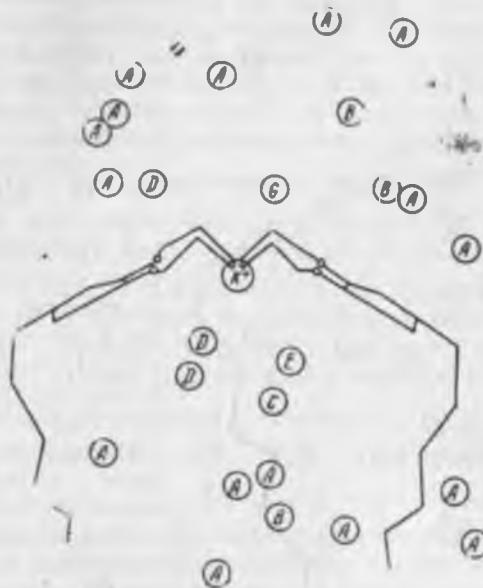


Рис. 1.17. Гидратная оболочка калиевого комплекса 3',3''-дигексил-ДБ18К6 (in-ориентация углеводородных цепей)

кулы воды, составляющие гидратную оболочку комплекса, существенно слабее взаимодействуют с комплексом (энергия выше $-25,1$ кДж/моль, см. рис. 1.16) и располагаются на расстоянии $\sim 4,4 \div 7,6 \text{ \AA}$ с out-стороны комплекса и $4,0 \div 8,4 \text{ \AA}$ — с in-стороны. Катион несколько сдвинут от среднеквадратичной плоскости кислородных атомов в сторону «чаши» КЭ — среднее расстояние от плоскости до катиона равно $\sim 0,28 \text{ \AA}$. $K^+ — \text{дигексил-ДБ18К6} — 113 \text{ H}_2\text{O}$ (in-ориентация цепей), ячейка $24 \times 20 \times 12 \text{ \AA}$ (рис. 1.17)

С комплексом контактирует 52,9 молекулы воды, из которых 25,7 находятся в контакте с алкильными радикалами. Таким образом, и в данном случае в гидратном слое полярной части комплекса находится существенно меньше молекул воды, чем их введено в рассмотрение. Поскольку полярная часть вносит доминирующий вклад в энергию взаимодействия комплекса с водой, то и в данном случае можно считать, что рассмотрено достаточное количество молекул воды для корректного учета энергетических эффектов гидратации. Энергия взаимодействия комплекс — вода составляет — 524,6 кДж/моль, что по абсолютной величине на 136,1 кДж/моль больше, чем для взаимодействия K^+ —ДБ18Кб.

Взаимодействие иона K^+ с КЭ, по сравнению с взаимодействием комплекс — вода, изменяется незначительно, всего на 14,2 кДж/моль (см. табл. 1.8). Как и в случае ДБ18Кб, доминирующая часть энергии взаимодействия комплекс — вода приходится на катион (411,6 кДж/моль). Система содержит 25 молекул воды (существенно больше, чем в предыдущем случае), энергия взаимодействия которых с комплексом лежит ниже — 7,5 кДж/моль; 13 из них локализуется с out-стороны крауна, 12 — с in-стороны (см. рис. 1.17). Наиболее сильно с ионом калия комплекса KI^+ связано три молеку-

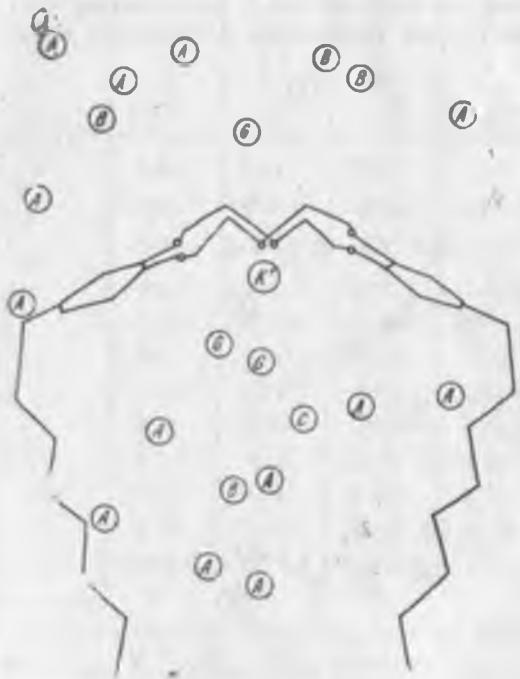


Рис. 1.18. Равновесная конфигурация молекул воды вокруг калиевого комплекса 3',3''-диоктил-ДБ18Кб с out-ориентацией углеводородных цепей

лы воды, одна с out-стороны, две с in-стороны КЭ. Первая молекула воды локализуется от иона K^+ на расстоянии 2,9 Å и взаимодействует с комплексом с энергией ~ —13 кДж/моль, две другие — с комплексом с энергией ~ —8, —10 кДж/моль и локализуются на расстоянии ~ 2,8 и 3,3 Å от катиона. Более удаленные из гидратной оболочки молекулы воды локализуются от катиона на расстоянии 4,0–8,2 Å с out-стороны и 4,1–11,3 Å с in-стороны КЭ. Гидратная оболочка комплекса по сравнению

с предыдущим случаем насыщена большим числом низкоэнергетических молекул воды.

K^+ — диоктил-ДБ18К6 — 131 H_2O (in-ориентация цепей), ячейка $1,19 \times 28,5 \times 12,1 \text{ \AA}$ (рис. 1.18)

Непосредственно с комплексом контактирует 54,3 молекулы воды. В контакте с радикалами бензольных колец макроциклического комплекса находится 26,6 молекулы воды. Энергия взаимодействия комплекса с водой равна —499,5 кДж/моль, катиона с водой — 386,4 кДж/моль. В этом случае эти величины также существенно превышают энергию взаимодействия калиевого комплекса ДБ18К6 с водой, в то время как энергия взаимодействия K^+ — краун-эфир практически не меняется (см. табл. 1.8). Гидратную оболочку комплекса формируют 23 молекулы воды, 11 из которых локализуются с out-стороны. Как и в предыдущем случае, с ионом K^+ связывается 3 молекулы воды, две из которых расположены в «чаше» КЭ. Энергия взаимодействия этих молекул с комплексом —58,6—54,4 кДж/моль, расстояние от катиона $\sim 2,9\text{--}3,0 \text{ \AA}$. Энергия взаимодействия с комплексом молекулы воды с out-стороны —54,4 кДж/моль, расстояние от катиона $\sim 3,2 \text{ \AA}$. Остальные молекулы воды локализуются на расстоянии $\sim 4,7\text{--}8,2 \text{ \AA}$ с in-стороны и $5,3\text{--}8,6 \text{ \AA}$ — с out-стороны. Как и в предыдущем случае, число низкоэнергетических молекул воды в гидратной оболочке комплекса больше, чем у калиевого комплекса ДБ18К6. Ион K^+ также расположен в «чаше» КЭ на расстоянии 0,6 \AA от плоскости кислородных атомов.

K^+ — Oct₂ — ДБ18К6 — 138 H_2O (out-ориентация), ячейка $24 \times 22 \times 12 \text{ \AA}$

Структурные и энергетические параметры гидратации близки к тем, которые получены в предыдущем случае. Рассмотрим лишь основные отличия. Взаимодействие катиона металлокомплекса с водой (—423,7 кДж/моль) несколько усиливается.

В гидратной оболочке локализуется 19 молекул воды, 10 из которых располагаются с out-стороны. Молекула воды, связанная с катионом с out-стороны, располагается от него на расстоянии $2,8 \text{ \AA}$ и взаимодействует с ним с энергией $\sim -54,4 \text{ кДж/моль}$. Две другие молекулы воды, связанные с катионом с in-стороны, локализуются на расстоянии 3,3 и $3,0 \text{ \AA}$ и взаимодействуют с энергией $\sim -54,4$ и $-50,2 \text{ кДж/моль}$. Остальные молекулы воды гидратной оболочки локализуются от катиона на расстоянии $5,2\text{--}9,0 \text{ \AA}$ с out-стороны и $\sim 4,8\text{--}10,0 \text{ \AA}$ с противоположной. Среднее расстояние от плоскости кислородных атомов до иона K^+ , расположенного в «чаше» КЭ, несколько больше — $0,5 \text{ \AA}$.

Na^+ — ДБ18К6 — 138 H_2O . Параметры ячейки $24 \times 18 \times 12 \text{ \AA}$

Энергия взаимодействия иона Na^+ металлокомплекса с водой составляет $-512,5$ кДж/моль, что на $54,3$ кДж/моль ниже, для калиевого комплекса ДБ18К6. Энергия взаимодействия лиганда с водой изменяется незначительно (см. табл. 1.8). Энергия взаимодействия ион Na^+ — КЭ ($-408,2$ кДж/моль) заметно ниже по сравнению с взаимодействием ион K^+ — ДБ18К6. Гидратная оболочка комплекса состоит из 20 молекул воды, 11 из которых локализуются с *in*-стороны комплекса (рис. 1.19). С катионом связано 3 молекулы воды, две из которых располагаются в «чаше»

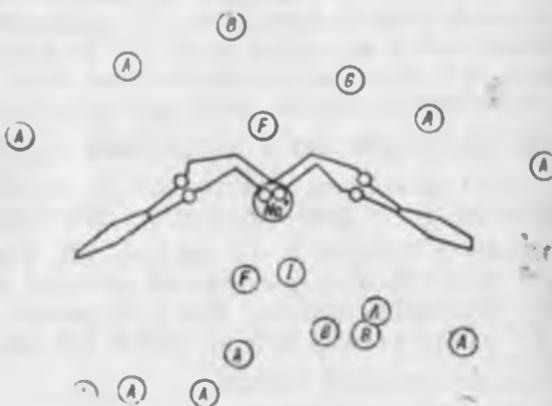


Рис. 1.19. Гидратная оболочка натриевого комплекса ДБ18К6

КЭ. Молекула воды, локализующая с *out*-стороны КЭ, находится на расстоянии $\sim 2,5 \text{ \AA}$ от катиона и взаимодействует с комплексом с энергией $-74,7$ кДж/моль. Две другие молекулы расположены на расстоянии $2,5$ — $2,8 \text{ \AA}$ от Na^+ ; энергия взаимодействия с комплексом $\sim -79,5$ — $-74,4$ кДж/моль. Молекулы воды из более удаленных гидратных слоев (см. рис. 1.19) взаимодействуют с комплексом гораздо слабее, чем непосредственно координированные катионом, и располагаются от иона Na^+ на расстоянии $\sim 4,5$ — $8,4 \text{ \AA}$ с *out*-стороны и $\sim 4,7$ — $8,2 \text{ \AA}$ с *in*-стороны (см. табл. 1.8).

Na^+ — дигексил-ДБ18К6 — 113 H_2O (*in*-ориентация цепей), ячейка $24 \times 20 \times 22 \text{ \AA}$ (рис. 1.20).

Энергии взаимодействия ион Na^+ — вода, КЭ — вода и Na^+ — КЭ по сравнению с предыдущим случаем изменяются не-

существенно (см. табл. 1.8). С катионом также связано три молекулы воды, две из которых располагаются в «чаше». Расстояние от этих молекул воды до иона Na^+ ~ 2,4–2,8 Å, энергия их взаимодействия с комплексом ~ –79,5–58,6 кДж/моль. Расстояние от третьей молекулы воды до катиона ~ 2,3 Å, энергия взаимодействия с комплексом ~ –83,7 кДж/моль. Остальные молекулы воды из гидратной оболочки комплекса располагаются на расстоянии ~ 4,4–9,0 Å с out-стороны и 4,2–8,3 Å с in-стороны.

Результаты расчетов (см. табл. 1.8) свидетельствуют, что рассмотренные диалкилзамещенные комплексы существенно сильнее

взаимодействуют с молекулами воды, чем комплекс DB18K6. Изменение взаимодействия полностью определяется усилением взаимодействия катиона металлокомплекса ML^+ с водой, энергия взаимодействия рассмотренных КЭ с катионом изменяется несущественно. В большинстве случаев взаимодействие комплексов с водой усиливается при увеличении длины алкильного радикала. Правомерен вопрос: не связаны ли выявленные эффекты с погрешностями методики расчета — влиянием границ рассмотренных ячеек или их различными размерами. Первое предположение отклоняется

потому, что основной вклад в энергию взаимодействия вода — комплекс вносит ограниченное число молекул воды, локализующихся в гидратной оболочке комплекса вдали от границ ячеек (см. рис. 1.17—1.20). Для проверки второго предположения мы рассчитывали энергию взаимодействия комплекс — вода внутри одинаковой ячейки (с размерами $16 \times 14 \times 12$ Å), включенной в каждую из рассмотренных. Выяснили, что полученные закономерности не меняются.

Проанализируем причину усиления взаимодействия с водой катиона K^+ или Na^+ в комплексах диалкил-DB18K6. На первый взгляд это взаимодействие должно быть более слабым, поскольку в результате увеличения исключенного объема молекул в поле

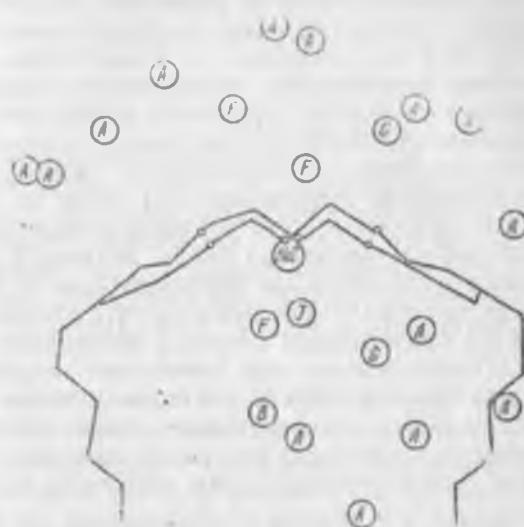


Рис. 1.20. Равновесная конфигурация молекул воды вокруг натриевого комплекса 3'-дигексил-ДБ18К6 с in-ориентацией углеводородных цепей

действия катиона металлокомплекса должно оказаться меньше молекул воды. Однако из анализа равновесных конфигураций следует, что гидратные оболочки металлокомплексов диалкил-ДБ18К6 расширяются и содержат большее число низкоэнергетических молекул воды. По-видимому, причина более эффективной гидратации алкилированных комплексов — нарушения, вносимые в оптимальную структуру воды протяженными радикалами КЭ. В самом деле, ослабление взаимодействия вода — вода, препятствующее реализации наиболее эффективных взаимодействий ион — вода, должно приводить к усилению последних, что и подтверждается расчетами (см. табл. 1.8).

Таким образом, из расчетов следует, что растворитель вносит стабилизирующий вклад в образование комплексов 3',3"-диалкил-ДБ18К6 по сравнению с комплексами ДБ18К6, что на первый взгляд противоречит экспериментальным данным [102]. Каков же в этом случае причины уменьшения стабильности комплексов диалкил-ДБ18К6? По-видимому, корректная интерпретация экспериментально обнаруженного нами [102] понижения констант устойчивости невозможна без учета гидрофобных взаимодействий [218] в системе. Эти взаимодействия обычно наблюдаются в полярных растворителях (вода, метанол и др.) для молекул с объемными гидрофобными фрагментами и появляются в ассоциации этих молекул таким образом, что уменьшают попарность контакта их гидрофобных частей с растворителем [219].

Предположим, что вследствие гидрофобных взаимодействий часть молекул КЭ в растворе попарно ассоциирована. Это подтверждается проведенными нами криоскопическими исследованиями метанольных растворов дигексил- и диоктил-ДБ18К6. Тогда при взаимодействии ионов щелочных металлов с ассоциатами (димерами) КЭ возможно образование двух типов комплексов ML_2^+ и ML^+ по схеме:



Вероятность реализации одного из этих вариантов определяется величиной энергии Гиббса процесса

$$\Delta G_1 = \Delta G_{ML}, \quad (1.11)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_{ML} - \Delta G_{acc}, \quad (1.12)$$

где ΔG_{acc} — энергия ассоциации КЭ. Очевидно, что для комплексов катионов Na^+ , K^+ , Rb^+ с ДБ18К6 выполняется неравенство $|\Delta G_{ML}| > |\Delta G_{ML_2}|$. Действительно, эти катионы в комплексах $[M^+, DB18K6]$ локализуются на небольшом расстоянии от центра макроцикла с близкими к оптимальным связями металла — кислород (см. табл. 1.8). Присоединение второго лиганда приводит к асимметричной системе с неравноценными связями M^+ —

что энергетически менее выгодно, чем образование двух комплексов ML^+ . Катион и такой системе оказывается более экранирован от растворителя, чем в комплекс ML^+ , что препятствует образованию оптимальных контактов с донорными атомами растворителя. Поэтому в отсутствие значимых гидрофобных взаимодействий комплексы состава ML^+ , катионы Na^+ , K^+ , Rb^+ с макроциклическими полостями $DB18K6$ не образуют. Если же между молекулами K^+ осуществляется взаимодействие, способствующее ассоциации, то для того чтобы образовались комплексы ML^+ , необходимо затратить энергию $|\Delta G_{acc}|$. Очевидно, что в этом случае комплексы ML^+ будут образовываться, если затраты на диссоциацию димеров K^+ не превысят разность между удвоенной энергией образования комплексов ML^+ и энергией образования комплекса ML^+ . Таким образом, неравенство

$$|\Delta G_{acc}| < 2 |\Delta G_{ML} - \Delta G_{ML^+}| \quad (1.13)$$

определяет условие образования комплексов ML^+ .

Нарастание длины алкильных цепей в алкилпроизводных $DB18K6$ увеличивает $|\Delta G_{acc}|$, что приводит к уменьшению $|\Delta G_2|$ и, как следствие, устойчивости комплексов состава ML^+ . При дальнейшем нарастании цепей $|\Delta G_{acc}|$ может достигнуть достаточно большого значения, что приводит к обращению неравенства (1.12). В этом случае $|\Delta G_1| > |\Delta G_2|$, т. е. должны образоваться комплексы состава ML^+ .

В рамках развиваемой модели несложно объяснить отсутствие комплексов ML^+ для натрия. Энергия взаимодействия иона Na^+ с $DB18K6$ и его диалкилзамещенными аналогами существенно превышает соответствующие величины для ионов Rb^+ и K^+ , выход катиона Na^+ ($\sim 0,10 \text{ \AA}$) из плоскости кислородных атомов лиганда мал по сравнению с выходом иона K^+ ($\sim 0,28 \text{ \AA}$) и особенно Rb^+ ($\sim 0,70 \text{ \AA}$). Это обстоятельство свидетельствует о том, что разность $2 |\Delta G_{ML} - \Delta G_{ML^+}|$ для комплексов Na^+ будет существенно выше, чем для комплексов K^+ и Rb^+ и достаточно велика по сравнению с $|\Delta G_{acc}|$, т. е. образование комплексов Na^+ можно интерпретировать как выполнение неравенства (1.13) для всех диалкилзамещенных $DB18K6$.

1.6. Анализ комплексообразования производных $DB18K6$, алкилированных в макроциклическое кольцо

УФ-спектроскопическое исследование [96, 97] комплексообразования дibenzo-4-алкил- $18K6$ и дibenzo-4,13-диалкил- $18K6$ в неводных растворах показало, что увеличение CH_2 -групп в углеродных заместителях макроциклического кольца $DB18K6$ обуславливает понижение устойчивости комплексов с катионами

щелочных металлов (см. табл. 1.4). В результате качественного анализа совокупности стадий (I)–(V) реакции комплексообразования предположили, что причина понижения устойчивости комплексов катионов Na^+ , K^+ , Rb^+ с алкилированными в макроциклическом кольце производными ДБ18К6 с увеличением CH_2 -групп алкильных заместителей связана с изменением энергии сolvатации металлокомплексов при переходе от ДБ18К6 к его алкильным производным. В целях интерпретации представленных в табл. 1.4 данных [96, 97] по комплексообразующим свойствам алкилированных макроциклическое кольцо производных ДБ18К6 на ионно-молекулярном уровне приведем результаты исследования [178, 220] изменения геометрии энергии взаимодействия катион — макроцикл и сольватационных эффектов при введении алкильных заместителей, проведенного методами молекулярной механики, квантовой химии и Монте-Карло.

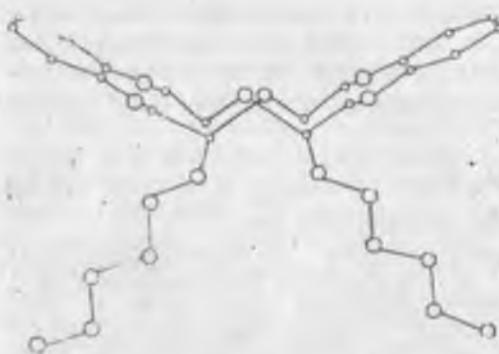
Рис. 1.21. Конформация свободной молекулы дibenzo-4,13-дигексил-18-краун-6 с in-ориентацией углеводородных цепей

Анализ [183] структуры металлокомплексов ДБ18К6 по Кембриджскому банку структурных данных [37] показал, что этот КЭ — конформационно жесткий лиганд и геометрия его молекулы в комплексах с различными металлами практически не изменяется. Это дает возможность использовать структурные данные [37] по ДБ18К6 для моделирования его производных, алкилированных макроциклическое кольцо. Расчеты осуществлены А. А. Варнеком с использованием экспериментальных данных по структуре металлокомплексов по программе MM2, реализующей метод эмпирического силового поля Аллинджа [188].

Геометрические параметры наиболее устойчивых конформеров и их конформационные энергии приведены в табл. 1.9. Приведенные результаты расчетов свидетельствуют (рис. 1.21) об отсутствии загибания алкильных цепей в макроциклическую полость вплоть до ДБ-диоктил-18К6, аналогично диалкил-ДБ18К6.

Полученные результаты представляют существенный интерес, так как качественно свидетельствуют об отсутствии стericических затруднений углеводородных цепей в полости макроцикла производных ДБ18К6 при их реакциях комплексообразования с катионами металлов.

Расчет энергии взаимодействия (ΔE) катиона калия — макроцикл и равновесного положения (R_0) катиона K^+ относительно



равноквадратичной плоскости кислородных атомов молекул КЭ проведен для in- и out-конформеров дibenzo-диалкил-18К6 сканированием ΔE вдоль оси симметрии КЭ [220]. Полученные энергии взаимодействия и расстояния R_0 сведены в табл. 1.10. Приведенные результаты показывают, что экспериментально наблюдаемое (см. табл. 1.4) понижение устойчивости калиевых комплексов с алкилированными в макроциклическое кольцо производными ДБ18К6 при увеличении длины алкильных цепей невозможно

Таблица 1.9

Конформационные энергии и геометрические параметры устойчивых конформеров дibenzo-диалкил-18-краун-6 [178, 220]

Алкильный радикал		Конформация углеводородной цепи	Торсионный угол C_n-C_{n+1}	Конформационная энергия, кДж/моль
Метил	in-	G—	-53,9°	194,3
	out-	T	178,0°	198,0
Этил	in-	G—G—	-73,0°	206,4
	out-	T G—	-5,2°	209,3
Пропил	in-	G—G—T	179,4°	210,5
	out-	T G—T	173,0°	212,7
Бутил	in-	G—G—T T	180°	216,0
	out-	T G—T T	180°	216,0
Амил	in-	G—G—T T T	180°	221,1
	out-	T G—T T T	180°	220,6
Гексил	in-	G—G—T T T T	180°	226,1
	out-	T G—T T T T	180°	225,7
Октил	in-	G—G—T T T T T	180°	236,5
	out-	T G—T T T T T	180°	235,7

объяснить лишь исходя из энергетики взаимодействия катион — макроцикл. Действительно, величина ΔE практически не зависит от длины цепи алкильного радикала. Некоторое изменение равновесных расстояний (R_0) между катионом K^+ и среднеквадратичной плоскостью кислородных атомов алкилированных производных ДБ18К6 в сравнении с незамещенным краун-эфиром может вызвать изменение энергии сольватации металлокомплексов дibenzo-алкил-18К6 в сравнении с таковой для комплексов ДБ18К6.

Представление процесса комплексообразования совокупностью стадий (I)–(V) позволяет понять причины наблюдаемого уменьшения констант устойчивости комплексов при возрастании длины алкильных цепей заместителей ДБ18К6. Очевидно, что при оцен-

ке селективности комплексообразования одного и того же катиона с различными лигандами $\delta E_{\text{I}} = 0$. Близка к нулю и величина δE_{II} , так как ДБ18К6 — конформационно жесткий реагент. Как показали приведенные выше расчеты, энергия взаимодействия катион — лиганд также меняется незначительно при изменении длины алкильных цепей, поэтому можно принять $\delta E_{\text{IV}} \approx 0$. Из сказанного следует, что различие в энергиях комплексообразования исследуемых КЭ обусловлено различием в энергиях стадий II и V, т. е. наблюдаемое [96, 97] понижение устойчивости металлокомплексов алкилированных в макроциклическое кольцо произ-

Таблица 1.10

Энергии ΔE взаимодействия катион калия — макроцикл и равновесные расстояния R_0 между катионом и среднеквадратичной плоскостью кислородных атомов краун-эфиров — производных ДБ18К6, алкилированных в макроциклическое кольцо [178, 220]

Краун-эфир	$\Delta E, \text{кДж/моль}$	$R_0, \text{ \AA}$
ДБ18К6	-342,9	-0,25
ДБ-Me ₃ -18К6 (in-)	-336,6	-0,31
ДБ-Me ₂ -18К6 (out-)	-346,2	-0,09
ДБ-Pr ₂ -18К6 (in-)	-341,2	-0,31
ДБ-Pr ₂ -18К6 (out-)	-346,7	-0,16
ДБ-Am ₂ -18-6 (in-)	-34,4	-0,30
ДБ-Am ₂ -18К6 (out-)	-347,5	-0,07
ДБ-Hx ₂ -18К6 (in-)	-339,5	-0,31
ДБ-Hx ₂ -18К6 (out-)	-347,5	-0,07

водных ДБ18К6 связано с эффектами сольватации комплексов при десольватации свободных КЭ.

Как показано в предыдущем разделе, для комплексных катионов КЭ с относительно небольшим радиусом энергия сольватации в полярных растворителях существенно выше, чем для нейтрального свободного КЭ. Это дает основание полагать, что причина наблюдаемого (см. табл. 1.4) изменения устойчивости рассматриваемых комплексов, вероятно, связана с эффектами сольватации образующихся комплексов. Для проверки этой гипотезы методом Монте-Карло проведено исследование процесса гидратации калиевых комплексов ДБ18К6, дибензо-4,13-дибутил-18-краун-6 (ДБ-Bг₂-18К6) и дибензо-4,13-диоктил-18-краун-6 (ДБ-Oct₂-18К6). Предполагалось, что качественные выводы из результатов, полученных для водных растворов, справедливы при рассмотрении процессов, происходящих в смеси изопропиловый спирт — вода.

Как известно [34], молекула ДБ18К6 в комплексах с металлами имеет форму «чаши», образованной полостью КЭ и наклоненными к ней бензольными кольцами. Рассмотрены КЭ с орнита-

цией алкильных цепей в направлении бензольных колец ДБ18К6 (*in*-ориентация). Методические вопросы расчетов сольватационных эффектов, выполненных В. Е. Хугорским, охарактеризованы в предыдущем разделе. Там же приведены результаты расчетов энергетики взаимодействий в системе ион K^+ — ДБ18К6 — вода и структура гидратной оболочки комплекса $K^+\cdot DB18K6\cdot H_2O$. Поэтому рассмотрим подробней результаты расчетов калиевых комплексов дibenzo-алкил-18K6.

Система ион K^+ — ДБ-Рг₂-18K6 — 134 H_2O , ячейка $16\times 16\times 24 \text{ \AA}$

С комплексом контактирует 62,4 молекулы воды, из них 30 — с алкильными радикалами. Энергия взаимодействия комплекса с водой ($-582,4 \text{ кДж/моль}$) по абсолютной величине заметно

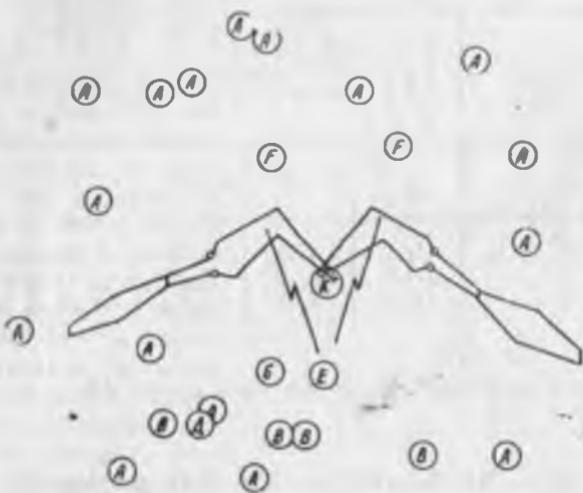


Рис. 1.22. Равновесная конфигурация молекул воды вокруг калиевого комплекса дibenzo-4,13-дibутил-18-краун-6

больше, чем в случае комплексов с алкилированными в бензольные кольца производными ДБ18К6 [214], что определяется усилением взаимодействия иона калия металлокомплекса с водой (см. табл. 1.10).

Гидратную оболочку комплекса формируют 25 молекул воды, 12 из которых располагаются с *out*-стороны КЭ (рис. 1.22). В отличие от системы с ДБ18К6 в качестве лиганда с ионом K^+ связано 4 молекулы воды — по две с обеих сторон КЭ. Энергия взаимодействия с комплексом молекул воды, локализованных с *in*-стороны — $\sim -58,6$ — $41,8 \text{ кДж/моль}$, их расстояние от K^+ — $3,0$; $2,7 \text{ \AA}$. Молекулы воды, локализующиеся с *out*-стороны КЭ, взаимодействуют с комплексом с энергией $\sim -50,2$ — $46,1 \text{ кДж/моль}$ и находятся от катиона на расстоянии $\sim 3,0$; $3,1 \text{ \AA}$. Энергия остальных молекул воды гидратной оболочки лежит выше

~—33,5 кДж/моль. Эти молекулы воды локализуются на расстоянии 4,4÷8,7 Å с in-стороны и 5,3÷9,4 Å с out-стороны. Катион локализуется в «чаше» КЭ на расстоянии 0,39 Å от плоскости лородных атомов (табл. 1.11).

Таблица

Энергетические и структурные характеристики гидратированных комплексов дibenzo-3,12-диалкил-дibenzo-18-краун-6 с катионом K⁺

Краун-эфир	N _{H₂O}	E _{in_w}	E _{1_w}	E _{ML}	R _o (Å)	R ₁ (Å)	R ₂ (Å)	R ₃ (Å)	R ₄ (Å)
ДБ18К6	128	-285,1	-13,4	-362,6	-0,281				
ДБ-Pr ₂ -18К6	14	-458,0	-124,3	-55,4	-0,291				
ДБ-Oct ₂ -18К6	139	-474,8	-15,2	-50,8	-0,199				

Краун-эфир	N _{H₂O}	R' ₁ (Å)	R' ₂ (Å)	R ₁ (Å)	R ₂ (Å)	R ₃ (Å)	R ₄ (Å)
ЛБ18К6	11(1)	3,25	3,75	7,61	8,39	-449,6	
ДБ-Pr ₂ -18К6	13(2)	2,97	2,75	9,41	8,67	-394,7	
ДБ-Oct ₂ -18К6	12(-)	3,09	2,80	9,22	9,79	-395,7	

Примечание. Обозначения те же, что и в табл. 1.8.

Система K⁺ — ДБ-Oct₂-18К6 — 139 H₂O, ячейка 16 × 16 × 26,5 Å

В контакте с комплексом 65,3 молекулы воды, с алкильными радикалами — 33,8. Взаимодействие комплекса с водой еще усиливается (—610,4 кДж/моль). Энергия взаимодействия тиона металлокомплекса с водой максимальна в сравнении с рассмотренными выше случаями (см. табл. 1.11) и приближена к энергии взаимодействия свободного иона K⁺ с водой (—518,3 кДж/моль), рассчитанной по той же методике.

Гидратная оболочка комплекса состоит из 28 молекул (максимальное число из всех рассмотренных случаев), 16 из которых локализуется с out-стороны (рис. 1.23). Как и в предыдущем случае с ионом K⁺ связывается по две молекулы с каждой стороны макроцикла. Молекулы воды, локализующиеся с каждой стороны, взаимодействуют с комплексом с энергией ~—37,7 кДж/моль и располагаются от катиона на расстоянии 2,8 Å. Эти же величины для молекул, локализующихся с out-сторонами, составляют ~—58,6; —50,2 кДж/моль и 3,1 Å. Более

денные гидратные слои располагаются на расстоянии $5,0 \div 9,8 \text{ \AA}$ с *in*-стороны и $5,0 \div 9,2 \text{ \AA}$ с *out*-стороны.

Из расчетов следует, что растворитель, как и в предыдущем случае, вносит стабилизирующий вклад в образование комплексов калия с алкилированными в макроциклическое кольцо производными ДБ18К6 по сравнению с незамещенным КЭ. Рассмотренные калиевые комплексы диалкилизамещенных ДБ18К6 существенно сильнее взаимодействуют (табл. 1.11) с водной фазой, чем комплекс $[\text{K}\cdot\text{ДБ18К6}]^+$. Изменение взаимодействия полностью определяется усилением взаимодействия катиона с водой, энергия взаимодействия КЭ с катионом изменяется несущественно [214].

Взаимодействие комплексов с водой усиливается при увеличении числа CH_2 -групп алкильного радикала ДБ-алкил-18К6.

Проанализируем причину усиления взаимодействия с водой катиона в алкилированных комплексах. На первый взгляд это взаимодействие должно быть более слабым, поскольку в результате увеличения исключенного объема молекул воды в поле действия катиона должно оказаться меньшее число молекул воды. Однако из анализа равновесных конфигураций следует, что гидратные оболочки алкилпроизводных ДБ18К6 являются более протяженными, причем содержат большее число низкоэнергетических молекул воды. По-видимому, более эффективной

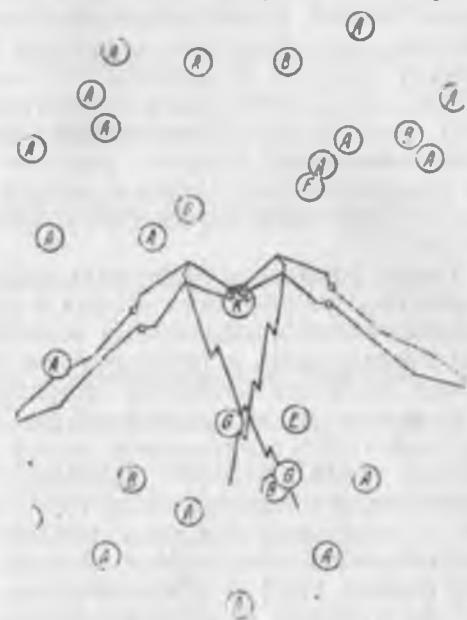


Рис. 1.23. Гидратная оболочка калиевого комплекса дibenzo-4,13-диоктил-18-краун-6

гидратации алкилированных комплексов — нарушения, вносимые в оптимальную структуру воды протяженными радикалами КЭ. В самом деле, ослабление взаимодействия вода — вода, препятствующее реализации наиболее эффективных взаимодействий ион — вода, должно приводить к усилению последних, что и подтверждается расчетами.

Вероятно, усиление взаимодействия молекул воды с катионом металлокомплекса приводит к дополнительному структурированию гидратной оболочки и, как следствие, к увеличению ΔS° комплексообразования и понижению устойчивости комплексов с увеличением CH_2 -групп в алкилпроизводных ДБ18К6.

1.7. Анализ комплексообразования краун-эфиров с различным числом атомов кислорода в макроциклическом кольце

В 1.2.1 было показано, что модель геометрического соответствия размеров связываемого катиона и макроциклической полости КЭ не всегда адекватно отражает экспериментальные ряды селективности одного и того же КЭ к различным катионам и, наоборот, селективности отдельных КЭ к определенному катиону. Нарушение корреляции между геометрическим соответствием катион—макроцикл и экспериментально наблюдаемой селективностью в основном проявлялось в различных растворителях и при замене аниона в соли иона-комплексообразователя, что связано с неучетом ряда факторов, влияющих на устойчивость комплексов. Поэтому природа селективности комплексообразования алкил-производных ДБ18К6 была рассмотрена с использованием модели [138], более полно учитывающей перечисленные факторы, путем конформационного анализа, квантово-химических расчетов энергии взаимодействия катион — макроцикл и расчетов энергетических и структурных параметров сольватации образующихся комплексов.

Анализ комплексообразующих свойств «гибких» КЭ с большим количеством кислородных атомов в макроцикле и, как следствие, с богатыми конформационными возможностями (ДБ24К8, ДБ30К10 и их производные) в теоретическом описании перечисленными методами встречает известные методнические трудности. Принимая во внимание то, что сравнительное изучение комплексообразующих свойств КЭ с различным числом кислородных атомов в макроцикле (Б15К5, ДБ18К6, ДБ24К8, ДБ30К10 и их 3',3"-диэтил-производные) проведено нами [102] в одном и том же растворителе с хлоридами щелочных металлов, качественно проанализируем изменение этих свойств с использованием развиваемой в работе модели [138] и с привлечением экспериментальных данных [37] по структуре их металлокомплексов.

Как показало проведенное нами кондуктометрическое исследование [102] метанольных растворов хлоридов щелочных металлов в присутствии макроциклических полизэфиров с полостью 15К5, 18К6, 24К8 и 30К10, 4-этил-Б15К5 с хлоридом натрия образует комплекс 1:1, с хлоридами калия и рубидия — комплексы состава $ML^+, 3',3''\text{-диэтил-ДБ18К6}$ с хлоридами Na^+ , K^+ , Rb^+ образует комплекс $[ML]^+$, с CsCl — как $[ML]^+$, так и $[ML_2]^+$. 3',3''-диэтилпроизводные ДБ24К8 и ДБ30К10 со всеми исследованными ионами образуют комплексы состава ML^+ . Состав образующихся комплексов, на наш взгляд, достаточно корректно интерпретируется моделью геометрического соответствия с учетом того обстоятельства, что конформационная «гибкость» ДБ24К8 и ДБ30К10 позволяет им значительно перестраивать свою конформацию и образовывать комплексы состава ML^+ .

Константы устойчивости образующихся макроциклических комплексов приведены в табл. 1.12.

Ряды селективности рассматриваемых краун-эфиров по отношению к катионам щелочных металлов в метаноле:



Селективность по отношению к определенному катиону:



Таблица 1.12

Константы устойчивости комплексов в метаноле при 25°C. Приведены значения $\lg \beta_{111}$, в скобках — значения $\lg \beta_{12}$

Краун-эфир	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
3'-этил-Б15К5	3,84	(3,61)	(3,56)	—
3', 3''-диэтил-ДБ18К6	4,35	4,98	4,55	3,80 (3,10)
3', 3''-диэтил-ДБ24К8	3,82	4,24	4,35	4,42
3', 3''-диэтил-ДБ30К10	3,51	4,48	4,52	4,58

Большую устойчивость комплекса 3-этил-Б15К5 состава NaL^+ с ионом Na^+ в сравнении с устойчивостью комплексов $[\text{ML}_2]^+$ ионов K^+ и Rb^+ можно, на наш взгляд, объяснить весьма просто. Очевидно, десольватация двух молекул КЭ, протекающая при образовании комплексов $[\text{ML}_2]^+$, требует больших энергетических затрат, нежели одной молекулы при образовании комплекса $[\text{NaL}]^+$. Далее. Конформации Б15К5 и его натрневого комплекса практически одинаковы, тогда как в комплексах ML_2^+ с K^+ и Rb^+ молекула КЭ претерпевает значительные конформационные изменения [40—42]. Различия в энергиях сольватации образующихся комплексов NaL^+ и ML_2^+ не определены.

Конформации ДБ18К6 в его комплексах M^+ с ионами Na^+ , K^+ , Rb^+ практически одинаковы [37, 178] и почти совпадают с конформацией свободного КЭ [34, 37]. Столь незначительная способность молекулы ДБ18К6 к конформационным превращениям (конформационная жесткость) позволяет предположить, что структура образуемых им комплексов в растворах пренебрежимо отличается от структуры соответствующих кристаллических комплексов. По этой причине ДБ18К6 и его производные (в частности 3',3"-диэтил-ДБ18К6) наилучшим образом удовлетворяют геометрического соответствия. Большая устойчивость RbL^+ в сравнении с NaL^+ обусловлена, вероятно, еще и особенностями структуры этих комплексов, которые отличаются большей доступностью Na^+ для взаимодействия с анионом и молекулами растворителя [43—46].

Свободные полиэфиры ДБ30К10 отличаются свободной и гибкой структурой и склонны к конформационным превращениям при комплексообразовании. При комплексообразовании эти КЭ легко меняют свою конформацию и комплексируют катионы K^+ , Cs^+ , Rb^+ с образованием структуры, близкой к конформации типа «бороздкотеннисного мяча» ионактивных комплексов (см. рис. 1.4) [1, 2, 23, 91—94]. В комплексах $[M \cdot DB30K10]^+ \cdot X^-$ катион надежно экранирован от взаимодействия с анионом и растворителем. Эти обстоятельства, видимо, и обуславливают образование диэтил-ДБ30К10 с катионами K^+ , Rb^+ , Cs^+ достаточно прочных комплексов с близкими значениями констант устойчивости (см. табл. 1.12).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроф А. М. Мембреноактивные комплексоны. М.: Мир, 1986. 463 с.
2. Хираока М. Краун-соединения. М.: Мир, 1986. 363 с.
3. Яцимирский К. Б., Лампека Я. Д. Физико-химия комплексов металлов с макроциклами. Киев: Наукова думка, 1984. 256 с.
4. Дзюлько В. М. Макрогетероциклические лиганды//ВХО им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30. № 5. С. 482—485.
5. Богатский А. В., Лукьяненко Н. Г., Кириченко Т. И. Краун-эфиры и криптанды//ВХО им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30. № 5. С. 487—499.
6. Busch D. H., Thompson M. L. Reaction of coordinated ligands. IX. Utilization of the template hypothesis to synthesize macrocyclic ligands in situ//J. Amer. chem. Soc. 1964. V. 86. N 8. P. 3651—3657.
7. Ackman R. G., Brown W. H., Wright G. F. The Condensation of Methyl ketones with Furan//J. Org. chem. 1955. V. 20. N 9. P. 1147—1151.
8. Pedersen C. J. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts//J. Amer. chem. Soc. 1967. V. 89. N 10. P. 2495—2499.
9. Pedersen C. J. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts//J. Amer. chem. Soc. 1967. V. 89. N 26. P. 7017.
10. Pedersen C. J. Crystalline salt Complexes of Macrocyclic Polyethers//J. Amer. chem. Soc. 1970. V. 92. N 2. P. 386—391.
11. Pedersen C. J. New Macrocyclic Polyethers//J. Amer. chem. Soc. 1970. V. 92. N 2. P. 391—394.
12. Pedersen C. J., Frensdorff H.K. Macrocyclic Polyethers and Complexes//Angew. chem. Intern. Ed. 1972. V. 11. N 1. P. 16—21.

- 3 Педдерсен К. Д., Френсдорф Х. К. Макроциклические полиэфиры и их комплексы//Усп. химии, 1973. Т. 42. № 3. С. 492—509.
14. Truter M. R. Effects of cations of Groups a and A on crown ethers// Metal-Ligand interaction in organic chemistry and Biochemistry//Dordrecht—Holland, 1977. P. 317—335.
15. Hancock R. D., Thom V. J. Macroyclic effect in transition metal ion complexes of a mixed (nitrogen, oxygen) donor macrocycle//J. Amer. chem. Soc. 1982. V. 104, N 1. P. 291—292.
16. Bush M. A., Mary K., Truter M. R. Crystal structure of complexes between alkali—metal salts and cyclic poly ethers past (II) complex formed from sodium froneide and 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-diene (Dibenzo-18-crown-6)//J. Amer. Chem. Soc. (B). 1971. P. 1440.
17. Truter M. R. Effects of cations of groups IA and 2A on crown ethers// Metal—Ligand Interactions Org. chem. and Biochem./Dordrecht—Boston, 1977. P. 317—335.
18. Wong K. H., Bourgoin M., Smid Y. Spectrophotometric detection of ion pair—crown ether complexes of alcali picrates//J. Amer. Soc. Che. Commun. 1974. N 4. P. 715—716.
19. Lehn J. M. Design of Organic Complexing Agents Strategies towards Properties/Structure—Bonding, 1973. V. 16. P. 1—46.
20. Truter M. R. Structures of Organic Complexes with Alcali Metal Ions// Structure—Bonding, 1973. V. 16. P. 113.
21. Dale I., Kristiansen P. O. Macrocyclic oligo—ethers Related to Ethylene oxide//Acta Chem. Scand. 1972. V. 26, N 4. P. 1471—1478.
22. Busch D. H., Cairns C. Charter one ligands designed for inclusion complexes: From template reactions for macrocyclic ligand synthesis to superstructured ligands for dioxygen and substrate binding synthesis of macrocycles the design of selective complexing agents//Progress in macrocyclic chem. Izatt R. M., Christensen J. J. 1987. P. 1—51.
23. Bush M. A., Truter M. R. Crystal structures of complexes between Alcali-Metal salts and cyclic Polyethers. Part III. Aguо-(2,3-Benzо-1,4,7,10,13-Pentaoxacyclo[6.2.1]undec-2-ene) sodium Iodide//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972. V. 3. P. 345.
24. Mallinson P. R., Truter M. R. Crystal structures of complexes between Alkali—metal salts and cyclic polyethers. Part V. The 1; 2 Complex formed between potassium iodide and 2,3,5,6,8,9,11,12-octahydro-1,4,7,10,13-benzopentaoxacyclopentadecin (Benzо-15-crown-5)//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972. N 12. P. 1818—1823.
25. Mallinson P. R. Crystal structures of Complexes between Alkali-Metal salts and Cyclic Po'yethers Part VIII. Complexes Formed by Calcium Thiocyanate with (7R, 9R, 18S, 20S)—6,7,9,10,17,18,20,21-octahydro-7,9,18,20-tetramethylbenzo (b, k) (1,4,7,20,13,16) Hexaoxacyclooctadecin (Tetramethylbenzo-18-crown-6, Isomer F) and Its (18R, 20R) Isomer (Isomer G)// J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1975. N 4. P. 261.
26. Fenton D. E., Mercer M., Truter M. R. The Crystal Structure of a Model Carrier Complex Formed between Sodium Bromide and 2,3,11,12-Dicyclohexyl-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadeca-2,11-dene (Dicyclohexyl-18-crown-6-)/Biochem. Biophys. Res. Commun. 1972. V. 48, N 1. P. 10—15
27. Roonaia N. S., Bajaj A. V. Coordination chemistry of Alcali and Alcaline Earth Cations//Chem. Rev. 1979. V. 79, N 5. P. 389—438.
28. Roonaia N. S. Crowns antibiotics: Complexation with alkali and alcaline earth cations//J. Sci. and Ind. Res. 1978. V. 37, N 4. P. 202—205.
29. Lamb J. D., Izatt R. M., Swain E. A., Christensen J. J. A Systematic study of the effect of macrocyclic size and donor atom type on the IgK, H and T S of reactions at 25°C in methanol of mono- and divalent cations with crown ethers//J. Amer. chem. Soc. 1980. V. 102, N 2. P. 475—479.
30. Coordination chemistry of Macroyclic Compounds/Ed. by G. A. Nelson. New York, London: Plenum Press. 1979. 664 p.

31. Lamb J. D. Izatt R. M. Thermodynamics and kinetics of cation macrocycle interaction//In Coord. Chem. Macrocycl. Comp. Part 2. 1979. P. 180.
32. McBridge D. W., Izatt M. R., Lamb J. D. Cation transport in liquid membranes mediated by Macrocyclic crown ethers and cryptand compounds//Inclusion compounds. 1984. V. 3. P. 571.
33. Izatt R. M. Cation selectivities show by cyclic Polythers and Their derivatives. Metall-Ligand Interaction in organic chemistry and Biochemistry. Dordrecht—Holland. 1977. P. 337.
34. Dallely N. K. Structural studies of synthetic macrocyclic molecules and Their cation complexes//Acad. Press. New York, 1978. P. 200.
35. Poonia N. S. Chapter three multidentate macroolecules: Principles of Complexation with alkali and alkaline earth cations//Progress in macrocyclic chemistry//Ed. by Izatt R. M., Christensen J. J. Pergamon Press. 1979. V. 1. P. 115—155.
36. Dietrich B. Macrocyclic ligands Coordination chemistry of alkali and alkaline earth cations with chem. Ed. 1985. P. 954.
37. Басаков А. А., Варнек А. А., Цирельсон В. Г., Озеров Р. П. Программа расчета молекулярного электростатического потенциала на основе прямого интегрирования уравнения Пуассона//Ж. структ. химии. 1984. А. 25. № 4. С. 135—136.
38. Allen F. H., Bellard S., Brice M. D. et al. The Cambridge Crystallographic Data cent: Computer-Based Search Retrieval Analysis and Display of Information//Acta Cryst. 1979. B. 35. P. 2331—2339.
39. Bhadwat V. W., Manchar H., Poonia N. S. On Pronounced anionphilicity of calcium the first example of exclusive anionsolvent environment around calcium ion in a crown ether Product Ca (Picrate)2(benzo-15-crown-5). 3H₂O //Inorg. Nucl. chem. Lett. 1980. V. 16. P. 289—292.
40. Bush M., Truter M. R. Crystal Structures of Complexes between Alkali-Metal salts and Cyclic Polyethers. Part. III. Agujo-(2,3-Benzo-1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadeca-2-ene) Sodium Iodide//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972 V. 3. P. 341.
41. Owen I. D. Crystal structures of the Benzo-15-crown-5 Complexes Bis(isothiocyanate) (2,3,5,6,8,9,11,12-O₂ hydro-1,4,7,10,13-Benzo-pentaoxa-cyclopentadecin)-magnesium—Calcium. Methanol (II) and calcium Hydrate//J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1978. N 10. P. 1418—1423.
42. Bhagwat V., Monahar H., Poonia N. S. Effect of cheating anions on metal-crown interaction. Part III. X-Ray Structure of Potassium Picrate complex of benzo-15-crown-5. //Inorg. Nuck. chem. Lett. 1981. V. 17. P. 207—210.
43. Moody D. J., Ryan R. R. Di(benzo-15-crown-5)sodium/tetrachlorodioxouranate, C₂₈H₄₀C₄Na₂O₁₂U₂/Cryst. Struct. Comm. 1979. V. 8. P. 933—936.
44. Bush M. A., Truter M. R. Crystal Structures of comp'xs between Alkali-Metal Salts and cyclic Polyethers. Part II.—Complex Formed from Sodium Bromide and 2,11,12-Benzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11. Diene (Di Benzo-18-Crown-6)//J. Chem. Soc. 1971. P. 1440.
45. Hulgenfeld R. D. Crystals Structures of Complexes RbSCN & NaSCN with DB18C6//Angew. Chem. 1981. v. 20. p. 1045.
46. Dunitz J. D., Doblen M., Seiler P. Puizacerley Crustall Structure analyses of 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane and its complexes with alkali thiocyanates//Acta. Cryst. sect. 1970 V. 30. P. 2333.
47. Ting-Po L., Grunwald E. Molecular Structure of ion Pairs from Electric dipole moment's complexing of potassium P-Toluensulfonate and Lithium chloride with macrocyclic polyethers in octanoic Acid//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. N 9. P. 2878—2884.
48. Bottecher C. F. I. Theory of Electric Polarization Elsevier Amsterdam. 1952. 372 p.
49. Van Remoortere F. P., Boer F. P. Cyclomer Complexes. Crystal Structure of a 2; 1 Pentahydrate Complex of 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecane with Sodium chloride [Na+(C₈H₁₆O₄)₂] [Cl⁻·5H₂O]//Inorg. chem. 1974. V. 13. N 9. P. 2071—2078.

50. Boer F. P., Neuman M. A., Steiner E. C. Cyclomer Complexes. II. Crystal Structure of a 2:1 Octahydrate complex of 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecane with Sodium Hydroxide//Inorg. Chem. 1974. V. 13, N 12. P. 2826—2834.
51. Neuman M. A., Steiner E. C., Boer F. P. Cyclomer Complexes. IV. Crystal Structure of a 1:1 Hexahydrate Complex of Magnesium chloride with 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecane//Inorg. chem. 1975. V. 14, N 4. P. 734—740.
52. Mason E. B., Eick H. A. Structure of a 1:2 Complex of Sodium Perchlorate and 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecane (12-crown-4)//Acta Cryst. sect. B. 1982. V. 38. P. 1821—1823.
53. Groth P. On the Crystal Structure of the (1:1) Complex between Lithium Thiocyanate and 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecane at Room Temperature//Acta chem. Scand. A. 1981. V. 35. N 6. P. 463—465.
54. Power P. P., Xiao Jie X. Mononuclear Lithium Amides using a crown Ether: X-Ray Crystal Structure of Lithium bis ((trimethylsilyl) amide 12-crown-4 [LiN(SiMe₃)₃]·12 crown-4]//J. Chem. Soc. chem. Comm. 1984. N 5. P. 358—359.
55. Groth P. Crystal Conformation of 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecane at —150°C//Acta chem. Scand. A. 1978. V. 32. N 3. P. 279—280.
56. Cambillau C., Bram G., Corset J., Riche C. Complexes formes par addition d'éthenescouronnes aux enolates de Na⁺ et K⁺ de l'acetylacetate d'éthyle: Structures cristallines et système d'équilibres en solution dans le THF et le DMSO//Canad. J. chem. 1982. V. 60. P. 2554—2565.
57. Feneau-Dupont J., Arte E., Declercq J. P. Complexe 2:1 Penta-oxa-1,4,7,10,13 Cyclopentadecane-Bromure de Baryum Hydrate//Acta Crystall. 1979. B. 35. P. 1217—1220.
58. Arte E., Feneau-Dupont J., Declercq J. P. Complexe 1:1 Penta-oxa-1,4,7,10,13-Cyclopentadecane-Bromure de Cuivre (II) Hydrate//Acta. Cryst. 1979. B. 35. P. 1215—1217.
59. Groth P. Crystal Structure Analyses of 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane and its Complexes with Lithium Perchlorate Dihydrate and Lithium Thiocyanate Dihydrate at —150°C//Acta. chem. Scand. A. 1982. V. 36, N 2. P. 109—115.
60. Dobler M., Dunitz J. D., Seiler P. Hydrated Sodium Thiocyanate Complex of 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane//Acta Crystallogr. 1974. V. 30, N 11. P. 274.
61. Ziolo R. F., Günther W. H. H., Troup J. M., Planar, Pleated and Saddle-Shaped structures of the Phthalocyanine Dianion in TWO Novel multidentate Oxygen-Donor Complexes of Dipotassium Phthalocyanine//J. Amer. Chem. Soc. 1981 V. 103. P. 4629—4630.
62. Cambillau C., Bram I., Corset G. J. Enolates de L'acetylacetate D'éthyle. Structure et reactivite dy sel de potassium en presence D'ether couronne et de Cryptand//Tetrahedron. 1978. V. 34. N 17. P. 2675—2685.
63. Nagano O. Structure of the Potassium Molybdate complex of 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane (18-crown-6)//Acta. Cryst. 1979. B. 35. P. 465—467.
64. Seiler P., Dobler M., Dunitz J. D. Potassium Thiocyanate complex of 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane//Acta. Cryst. 1974. B. 30. P. 2744—2745.
65. Dobler M., Phizackerley R. M. Rubidium Thiocyanate complex of 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane//Acta. Crystallogr. 1974. B. 30. N 11. P. 2746—2748.
66. Dobler M., Phizackerley R. M. Caesium Thiocyanate complex of 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane//Acta. Cryst. 1974. B. 30. P. 2748—2750.
67. Maverick E., Seiler P., Dunitz J. D., Bernd W. 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane crystal structure of 100K//Acta. Crystallogr. sect. B. 1980. V. 36. P. 615—620.

68. Ward D. L., Popov A. I. The sodium Picrate Benzo-15-crown-5 complex $\text{Na}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7^- \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8$ //Acta. Cryst. sect. C. 1984. V. 40. P. 238—241.
69. Mallinson P. R. Crystal Structure of 17R, 9R, 18S, 20S)-6,7,9,10,17,18,20,21-Octahydro-7,9,18,20-Tetramethyl dibenzo (b, k) (1,4,7,10,13,16)-Hexaoxa-cyclooctadecin (Tetramethyl dibenzo-18-crown-6, Isomer F)//J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1975. N 4. P. 266—269.
70. Owen I. D. Crystal Structures of the Benzo-15-crown-5 Complexes Bis-iso-hiocyanate (2,3,5,6,8,9,11,12-Octahydro-1,4,7,10,13-Benzopentaoxacyclopentadecin) — Magnesium — Calcium — Methanol (II) an Calcium Hydrate//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978. N 10. P. 418.
71. Hanson I. R. The Structure of Benzo-15-crown-5 (6,7,9,10,12,13,15,16-Octahydrobenzo [1,4,7,10,13] Pentaoxacyclopentadecin) at -150°C //Acta. Cryst. 1978. B. 34. P. 1026—1028.
72. Hasek I. B., Huml K. The Crystal and molecular Structure of the complex Formed by Rubidium Thiocyanate and Benzo-1,4,7,10,13,16-Hexaoxa-cyclooctadecane (Benzo-18-crown-6)//Acta. Cryst. 1978. B. 34. P. 1812—1814.
73. Hughes D. L., Mortimer C. L., Truter M. R. The Crystal Structures of the Complexes Formed by Benzo-18-Crown-6 with Barium Perchlorate and with Strontium Perchlorate, Bis(sphenchioratobisaguo) (6,7,9,10,12,13,15,16,18,19 decahydro benzo (b) — 1,4,7,10,13,16 hexaoxa-cyclooctadecin)-barium and Trisaguo 16,7,9,10,12,13,15,16,18,19 decahydrobenzo[b]-1,4,7,10,13,16 hexaoxa-cyclooctadecen) strontium D perchlorate//Inorg. Chim. Acta. 1978. V. 29. P. 43—55.
74. Миськин М. Г., Гловяк Т., Телятник А. И. и др. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса дibenzo-18-корона-6 с семигидратом нодида калия//Кристаллография. 1980. Т. 25. Вып. 4 С. 866—870.
75. Ziolo R. F., Günter W. H. N. Synthesis and Structural characterizaton of Novel Multi-Macrocyclic Polyether Aikani Metal Phthalocyanine complexes//Second. Symp. Macr. Comp. 1978. P 15.
76. Mallinson P. R. Crystal Structures of Complexes between Alkali—Metal salts and Cyclic Polyethers. Part VIII. Complexes Formed by Calcium Thiocyanate with (7r, 9r, 18, S, 20S)-6,7,9,10,17,18,20,21-Octahydro-7,9,18,20, Tetramethyl dibenzo (b, k) 11,4,7,10,13,16 Hexaoxa-cyclooctadecin (Tetramethyl dibenzo-18-crown-6, Isomer F) and Its (18R, 20R) Isomer G)//J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1975. Part II. N 4. P. 262.
77. Priggle D. B., Truter M. R. Crys al structures of complexes between alkali-metal salts and cyclic polyethers. Part I. Complex formed between rubidium sodium isothiocyanate and 2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxa-cyclo-octadeco-2,11 diene (dibenzo-18-C-6)//J. Chem. Soc. (B). 1970. P. 1544.
78. Bowsher B. R., Rest A. I., Main B. G. Template synthesis and ionophorous properties of substituted crown ethers towards alkali Metal ions//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. N 7. P. 1421—1425.
79. Mashiko T., Reed C. A., Hallier K. J. Nature of Iron (I) and Iron (o) Tetraphenylporphyrin Complexes. Synthesis and Molecular Structure of (Dibenzo-18-crown-6) bis (tetrahydrofuran) Sodium (meso-Tetraphenylporphinate) ferrato and Bis(tris(tetrahydrofuran)) Sodium / (meso-Tetraphenylporphinate) ferrato//Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 3192—3198.
80. Menger B. M., Truter M. R. Crystal Structures of Complexes between Alkali—metal salts and Cyclic Polyethers. Part VI. Complex formed between Dicyclohexyl-18-crown-6, Isomer B. (Perhydrobenzo (b, k) (1,4,7,10,13,16)-hexaoxa-cyclooctadecin) and Sodium Bromide//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. N 21. P. 2215—2220.
81. Краснова Н. В., Симонов Ю. А., Бельский В. К. и др. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса цис-, син-, цис-2,5,8,15,18,21-гексаоксагрициклико (20,4,0,0,9,14)-гексакосана (дициклогексил-18-крун-6) состава (K)Д₁₈Г-6, Au(CN)₆//Докл. АН ССР. 1984. Т. 276. С. 607—611.
82. Dallely N. K., George R. D. Ba(SCN)₂(H₂O) complex of the cis-syn-cis Isomer of 2,5,8,15,18,21-Hexaoxa-tricyclo (20,4,0,0,9,14) hexacosane (di-

- cyclohexyl-18-crown-6) // J. Heterocycl. Chem. 1984. V. 21. P. 497—499.
83. Dunitz J., Seilen P. Calcium Thiocyanate Complex of 1,4,7,10,13,16-Hexaoxaoclooctadecane // Acta. Cryst. 1974. V. 30. P. 2750.
84. Краснова Н.Ф., Дворкин А.А., Симонов Ю.А., Абашкин В.М., Якшин В. В. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса нитрата стронция с цис-, син-, цис-дциклогексил-18-краун-6 // Кристаллография. 1985. Т. 30. Вып. 1. С. 86—90.
85. Дворкин А.А., Краснова Н.Ф., Симонов Ю.А., Абашкин В.М., Якшин В. В., Малиновский Т. Н. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса дигидрата нитрата церия (IV) с дциклогексил-18-краун-6 (изомер A) // Кристаллография. 1984. Т. 29. Вып. 3. С. 471—475.
86. Hughes D. L. Crystal Structures of Complexes between Alkali—metal salts and Cyclic Polyethers. Part IX. Complex formed between Dibenzo-24-crown-8(6,7,9,10,12,13,20,21,23,24,26,27-Dodecahydrodibenzo (b, n) (1,4,7,10,13,16,19,22)-octaoxacyclotetrasolin) and two molecules of Sodium o-Nitrophenoate // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. N 22. P. 2374—2378.
87. Merger M., Truter M. R. Crystal structures of complexes Between Alkali—metal Salts and Cyclic Polyethers. Part VII. Complex formed between Dibenzo-24-crown-8 (6,7,9,10,12,13,20,21,23,24,26,27-Dodecahydrodibenzo (b, n)-1,4,7,10,13,16,19,22-Octaoxacyclotetrasolin) and Two molecules of Potassium Isothiocyanate // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1973. P. 2469—2473.
88. Hughes D. L., Mortimer G. L., Truter M. R. The Crystal Structure of a Complex between Barium Perchlorate and Dibenzo-24-crown-8: Bis-perchlorato (6,7,9,10,12,13,20,21,23,24,26,27-dodecahydrodibenzo (b, h)-1,4,7,10,13,16,19,20)-octaoxacyclotetrasolin) barium // Acta Cryst. B. 1978. V. 34. P. 800—807.
89. Hughes D. L., Wingfield J. N. Crystal Structure of a Complex showing simultaneous Water—Barium Ion Co-ordination to 6,7,9,10,12,13,20,21,23,24,26,27-Dodecahydrodibenzo (b, n) (1,4,7,10,13,16,19,22) octaoxacyclotetrasolin (Dibenzo-24-crown-8) // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1977. N 22. P. 804—805.
90. Hanson I. R., Hughes D. L., Truter M. R. Crystal and molecular structure of 6,7,9,10,12,13,20,21,23,24,26,27-Dodecahydrodibenzo (b, n) (1,4,7,10,13,16,19,22) octaoxacyclotetrasolin (Dibenzo-24-crown-8) // J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 1976. N 8. P. 972—976.
91. Bush M. A., Truter M. R. Crystal Structures of complexes between Alkali—metal salts and Cyclic Polyethers Part IV. Crystal Structures of Dubeno-crown-10 (2,3,17,18-dibenzo-1,4,7,10,13,16,19,22,25,28-decaoxacyclotriaconta-2,17-diene) and of its Complex with Potassium Iodide // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1972. N 3. P. 345—350.
92. Owen J. D., Truter M. R. Crystal Structures of complexes between Alkali—metal Salts and Cyclic Polyethers. Part 10. Complex formed between 6,7,9,10,12,13,15,16,23,24,26,27,29,30,32,33-Hexadecahydrodibenzo (b, g) (1,4,7,10,13,16,19,22,25,28) decaoxacyclotriacontin (dibenzo-30-crown-10) and Two molecules of sodium Isothiocyanate // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1—79. N 10. P. 1831—1835.
93. Hasek I., Huml K., Hlavata D. The Structure of a complex between Rubidium Thiocyanate, Water and Dibenzo-(b, g) (1,4,7,10,13,16,19,22,25,28) decaoxacyclotriacontane (Dibenzo-30-crown-10) // Acta Cryst. sect. B. 1979. V. 35. P. 330—334.
94. Owen J. D., Truter M. R., Wingfield J. N. Reaction between Dibenzo-30-crown-10 and Potassium Thiocyanate; structures of the 1:1 Complexes, Anhydrous and monohydrated $[K(C_{28}H_{40}O_{10})]^+ \cdot SCN^-$ and $[K(C_{28}H_{40}O_{10})]^+ \cdot SCN^- \cdot H_2O$ // Acta. Cryst. Sect C. 1984. V. 40. P. 1515—1520.
95. Izatt R. M., Bradshaw J. S., Nielsen S. A., Laub J. D., Christensen J. J. Thermodynamic and Kinetic Data for Cation—Macrocyclic interaction // Chem. Rev. 1985. V. 85. P. 271—339.
96. Норов Ш. Ш., Гуламова М. Т., Цивадзе А. Ю., Качкурова И. Я., Парниев Н. А. Комплексообразующие свойства алкилпроизводных дibenzo-18-краун-6 // Докл. АН УзССР. 1989. № 10. С. 38—41.

97. Норов Ш. К. Взаимосвязь комплексообразующих и мембрано-активных свойств краун-эфиров// III Всесоюзн. конф. по химии и биохимии макроциклических соединений. Тез. докл. Иваново, 1988. Ч. I. С. 89.
98. Эндрю Л., Кафер З. Молекулярные комплексы. М.: Мир, 1967. 208 с.
99. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. Л. Химия, 1985. 248 с.
100. Россоти Ф. Россоти Х. Определение констант устойчивости в некоторых других констант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965. 564 с.
101. Андреев И. М., Маленков Г. Г., Шкроф А. М., Шенякин М. М. Кондуктометрическое исследование комплексов циклических депептидов с ионами щелочных металлов// Молекулярн. биология. 1971. Т. 6. С. 614—623.
102. Норов Ш. К., Парниев Н. Л., Ташмухамедов Б. А., Мамаджанов Л. М. Исследование комплексообразования макроциклических полизифиров с хлоридами щелочных металлов// Биоорг. химия. 1983. Т. 9. № 10. С. 1429—1434.
103. Taschmakhamedova A. K., Norov Sh. K., Mamadjanov L. M. On Macrocycl Compounds// Posters ans Lecture abstracts of 3-rd Europ Symp. Stirling Scotland, 1984. B. 35.
104. Norov Dh. K. in: International Symp. on Electroanalysis and Sensors Cardiff, Wales, 1987. F. 9.
105. Izatt R. M., Terry R. E., Hansen L. D., Auondet A. G., Bradshaw J. S., Dallely N. K., Jensen T. E. and Christensen J. J. A Calorimetric Titration study of uni- and Bivalent metal ion Interaction with several Thia Derivatives of 9-crown-3, 12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6, 24-crown-8 and with several oxatiapentadecanes in water or water-methanol sovents at 25°C//Inorg. Chimica Acta. 1978. N 30. P. 1.
106. Davidson R. B., Izatt R. M., Christensen J. J. Stability Constants, Enthalpies, and Entropies for metal Ion-Lariat Ether Interactions in Methanol solution//J. Org. chem. 1984. V. 49. P. 5080—5084.
107. Izatt R. M., Lamb I. D., Assay R. E., Maas G. E., Bradshaw J. S., Christensen J. J. Unusual stability scharacteristics in Methanol of the Complexes of a New Pyridine—Substituted Cyclic Polyether-Ester Compound with Na⁺, K⁺, Ag⁺ and Ba²⁺-Comparison with Oxygen, Sulphur, and Nitrogen Analogues//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 6134—6136.
108. Christensen J. J., Eatough D. J., Izatt R. M. The sintesis and ion bining of synthetic multidentate macrocyclic compounds//Chem Rev. 1974. V. 74. P. 351.
109. Koltgoff I. M. Application of macrocyclic compounds in chemical analysis. Anal. Chem. 1979. V. 51. N 5. P. 1R.
110. Lone Y., Hakushi T. Enthalpy—Entropy compensation in complexation of cations with crown ethers and related ligands//J. Chem. Soc. Perkin Trans 2. 1985. P. 935.
111. Розен А. М., Денисов Д. А. О природе изокинетической зависимости// Ж. физ. химии. 1975. Т. 59. Вып. 1. С. 56—60.
112. Ванштейн Б. К., Фрадкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 2. 359 с.
113. Smetana A. J., Poroch A. I. Lithium-nuclear megnetic resonance and calorimetric study of lithium crown com rexes in various solvent//J. Solution chem. 1980. V. 9. P. 183.
114. Massaux J., Desreux L., Duyckaerts G. Electrochemical studies on Alcaly metal complexes with the small macrocycle 1,4,7,10-tetraoxacyclobutane. Polarographic and Potentiometric determination on the stability constants in Propylene carbonate//J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980. P. 865.
115. Hopkins H. P., Norman A. B. Conductance and infrared studies on acetonitrile solut ions containing crown ethers and Alcali metal salts// J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 309.

- [116] Lamb I. D., Izatt R. M., Swain S. W., Christensen J. J. A systematic study of the effect of macrocycle ring size and donor atom type on the ΔG° , H° and $T\Delta S^\circ$ of reactions at 25°C in methanol of mono- and divalent cations with crown ethers//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. N 2. P. 475.
- [117] Izatt R. M., Terry R. E., Nelson P. P., Chan V., Eatough D. J., Bradshaw J. S., Hausen L. D., Christensen J. J. Calorimetric Titration study of the Interaction of several Univalent and Bivalent Cations with 15-crown-5, 18-crown-6, and two Isomers of Dicyclohexa-18-crown-6 in Aqueous solution at 25°C and MU-0.1//J. Amer. Chem. 1976. V. 98. P. 7620.
- [118] Takeda V., Yano H., Ishibashi M. 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. V. 53. P. 72.
- [119] Lin J. D., Popov A. I. Nuclear Magnetic Resonance studies of some Sodium Ion Complexes with Crown Ethers and [2] Cryptands in Various solvents//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3773—3777.
- [120] Takeda I., Emura H., Yamamura S., Okahara M. Contribution of lipophilicity to the performance of crown Ethers. Effect Bulk and shape of the Lipophilic substituents (UEN)_n//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 5150.
- [121] Cygan A., Biernat J. F., Chandzynski H. Macrocyclic polyiminoether Lewis bases. Part III. Electrophilic behavior of macrocyclic polyethers//Pol. J. Chem. 1979. V. 53. P. 929—933.
- [122] Parsons D. G., Truter M. R., Wriggfield J. N. Methylsubstituted Macrocyclic «Crown» Polyethers and their Complexation//Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 47. P. 81—86.
- [123] Takeda Y. Conductance study of Alkali Metal Ion-Benzo-15-crown-5 Complexes in Propylene carbonate//Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982. V. 55. P. 2040—2041.
- [124] Takeda Y. A. Complex Formation of Alkali Metal Ion-Benzo-15-Crown-5 in MeOH//Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. V. 54. P. 1832—1836.
- [125] Mandoline L., Masci B. Template Effects. The Effect of Alkali Metal Ions on the Formation of Benzo-3x-crown-x Ethers over a Wide Range of Ring Sizes//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 108—174.
- [126] Takeda Y., Matsumoto Y. Thermodynamic study on solvent extraction of 18C6 alkali metal ion complexes and tetra alkyl ammonium ions with picrat anions into benzene//Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987. V. 60. N 7. P. 2313—2317.
- [127] Takeda Y. A Conductance study of 18-Crown-6 and Dibenzo-18-crown-6 complexes with K⁺ in Various solvents//Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. V. 56. P. 866—868.
- [128] Schori E., Nal N., Jagur-Grodzinski J. Stability Constants of complexes of a Series of Metal Cations with 6,7,9,10,17,18,20,21-Octahydro-dibenzo (b,k) (1,4,7,10,13,16) hexa-oxacyclo-octadecin (Dibenzo-18-crown-6) in Aqueous solutions//J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975. N 22. P. 2381—2386.
- [129] Kolthoff I. M., Chantoni M. K. Transfer activity coefficients in various solvents of several univalent cations complexe with Dibenzo-18-crown-6//Anal. Chem. 1980. V. 52. P. 1039.
- [130] Matsaura N., Umemoto K., Takeda Y., Sasaki A. Formal ion constants of dibenzo-18-crown-6 complexes with alkali metal ions in LiClO₄, DMF and PC at 25°C//Bull. Chem. Soc. Jpn. 1976. V. 49. P. 1246.
- [131] Srivaniit C., Zink J. I., Dechter J. J. A Thallium NMR Determination of Polyether Cation selectivity sequences and their solvent Dependences//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 5876—5881.
- [132] Hoimanova A., Koryta I., Brezine M., Mittal M. Electrohomid reduction of monovalent cation complexes of macrocyclic ionophores. I. Crown Polyether Complexes//Inorg. Chim. acta. 1978. V. 28. P. 73.
- [133] Gokel G. W., Goli D. M., Minganti C., Echegoyen L. Classification of the hole-size cation-diameter relationship in crown ethers and

- a new method for determining calcium cation homogeneous equilibrium binding constants//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 67—86.
134. Takeda Y., Yano H. A conductance study of the complexation reaction of dibenzo-24-crown-8 with alkali metal ions in propylene carbonate and methanol//Bull. chem. Soc. Jap. 1980. V. 53. N 6. P. 1720.
 135. Wingfield I. N. The synthesis and complexation of two 24-crown-8 cyclic polyethers//Inorg. Chim. acta, 1980. V. 45. P. 157.
 136. Shamisur M., Rounaghi G., Popov A. I. Sodium-23, cesium-133 and Thallium-205 imr study of sodium, cesium and Thallium complexes with large crown ethers in monoaqueous solutions//J. Solution. Chem. 1989. V. 9. P. 701.
 137. Massaux I., Roland G., Desreux L. F. A systematic study of the effect of macrocycle ring size and donor atom type on the $\log K$, ΔH , ΔS , of reaction at 25°C in methanol of mono- and divalent cations with crown ethers//Inorg. Chim. acta. 1982. V. 60. P. 129.
 138. Дашевский В. Г., Баранов А. П., Кабачник М. И. Пространственные аспекты образования хелатных комплексов металлов//Успехи химии. 1983. Т. 52. № 2. С. 268.
 139. Jackman L. M., Lange B. C. Structure and reactivity of Alcall—metal enolates//Tetrahedron. 1977. V. 33. P. 2737.
 140. Jr. McBride D. W., Izatt R. M., Lamb J. D., Christensen J. J. Cation transport in liquid membranes mediated by macrocyclic crown ether and cryptand Compounds//Inclusion Compounds Academic Press. 1984. V. 3. P. 571—628.
 141. Yasuyuki T., Yoshiko O., Sadatoshi A. Behavior of benzo-18-crown-6 Complexes with alkali metal ions in Various nonaqueous solvents//Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 57. N 12. P. 3381.
 142. Warshel A. Calculations of Processes in solutions//J. Phys. Chem. 1979. V. 83. N 12. P. 1640.
 143. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 327 с.
 144. Abraham A., Liszi F. Salvatation and Hydratation in Water-organic Solvents//J. Amer. Soc. 1979. V. 101. P. 874.
 145. Agostiano A., Gaselli M., Della Monica M. A polarographic investigation on the Equilibrium constants of crown complexes in alcohol solutions//J. Electroanal. Chem. 1976. V. 74. P. 95.
 146. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
 147. Matsaura N., Umemoto K., Takeda Y., Sasaki A. Formation constants of d benzo-18-crown-6 complexes with alkali metal ions in DMSO, DMF and PC at 24°C //Bull. Chem. Soc. Jap. 1976. V. 49. P. 1246.
 148. Chantooni M. K., Kolthoff I. M., Roland G. Transfer activity coefficient between some dipolar aprotic solvent and alcohols of salts composed of Various anions and potassium complexed with bis (4'4'15')-t-butylbenzo-18-crown-6 aust//J. Chem. 1983. V. 36. P. 1753.
 149. Перельгин И. С., Клиничук М. А., Валеева А. А. Межмолекулярные, ион-молекулярные и межионные взаимодействия в растворах солей щелочных и щелочноземельных элементов в тетрацетиленсульфоне. Ж. Физ. химии. 1987. Т. 61. № 3. С. 671.
 150. Jakman L. M., Szevereny N. H. Studies in nuclear resonance spectroscopy. 14 characterization and structures of lithioisobutyrophenone aggregates in ether soivents//J. Am. chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4954.
 151. Раевский О. А., Ткачев В. В., Атовмян Л. О., Зубарева В. Е. Булгок Н. И., Батыр Д. Г. Комплексы бензо-12-краун-4 и 2,3-(4'-ацил)-бензо-12-краун-4 с некоторыми солями кальция//Координ. химия. 1988. Т. 14. Вып. 12. С. 1697—1704.
 152. Chen C., Wallace W., Eyring E. M., Petrussi E. M. Molecular dynamics of naclou complexes with 18-crown-6 in 1,2-dimethoxyethane//J. Phys. chem. 1984. V. 88. N 22. P. 5445.

153. Wong K. H., Konnizer G., Smid I. Binding of cyclic polyethers to ion Pairs of carboanion alealy salts//J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 666.
 154. Takaki U., Hogen Esch T., Smid I. Complexes of macrocyclic polyethers and ion Pairs//J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 6760.
 155. Takaki U., Hogen Esch T. E., Smid I. Complexes of macrocyclic Polyethers and ion Pairs//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 6760—6766.
 156. Zanaeva I., Rechane V., Kociam D. O. The effect of counter ion on alcali ion-crown complexes for mation: A Near-Paradox in dissociating solvent//Collect. czechoslov. chem. comm. 1983. V. 48. P. 2509.
 157. Zavada I., Rechane V., Zajicek I., Stilor I., Vitek A. Effect of salt concentrationan counteration on stability of alcali ion-18-crown-6 complexes in aqueous and methanolic solution: A conflicting evideance from potentiometric and sodium-23 nmr study//Collect. Czechoslov. chem. comm. 1985. V. 50. P. 1184.
 158. Раевский О. А. Проблема распознавания в химии//Теорет. экспер. химия. 1986. № 4. С. 450.
 159. Rodriguez A., Bovenkamp I. W., Lacroix B. V., Bannard A. B., Buchanan G. W. Complexes of 18-crown-6 macrocycle ethers obtained from etheral seivents complexes of potassium and sodium salts wiis host: guest ration of 1:2 and 1:3//Can. J. Chem. 1986. V. 64. P. 808.
 160. Fraser M. E., Fortier S., Rodriguez A., Bovenkamp W. J. The crystal structures of the 1:2 host: guest complexes of dicyclohexano-18-crown-6 (isomers A and B (with sodium and potassium phenoxide//Can. J. Chem. 1986. V. 64. P. 816—823.
 161. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М.: Мир, 1978. 410 с.
 162. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
 163. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов/Пер. с англ. под ред. А. Н. Фрумкина. М.: ИЛ, 1963. 646 с.
 164. Измайлова Н. А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966. 575 с.
 165. Ungaro R., Haj E. L., Smid I. Substituent Effects of the stability of cation complexes of 4'-substituted monobenzo crown ethers//J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 5198.
 166. Parsons D. G., Truter M. R., Wingfield J. N. Methyl substituted macrocyclic crown polyethers and their complexation//Inorg. Chim. acta. 1980. V. 47. P. 81.
 167. Louis R., Arnaud-Neu F., Weiss R., Schwing-Well M. J. Stability and spray structure of New Pentadentate macrocyclic complexes. Complexes of 1-oxa 7,10-diaza 4,13-dithia cyclopentadecae with some metals//Inorg. Nucl. chem. Lett. 1977. V. 13. P. 31—35.
 168. Kimura E. Distinctive coordination chemistry and biological relevance of Complexes with macrocyclic oxopolyamines//J. Coord. chem. 1986. V. 15, N 1. P. 1—28.
 169. Варнак А. А., Норов Ш. К., Глебов А. С., Петрухин О. М., Озеров Р. П. Исследование комплексообразования диалкилпроизводных водных ДБ18К6 с щелочными металлами методами молекулярной механики и квантовой химии//Координ. химия. 1989. Т. 15. Вып. 6. С. 1186.
 170. Pullman A., Giesner-Prette C., Kruglyak V. V. Cation Finding to crown ethers: ab initio model stuov//Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. P. 156—160.
 171. Rode S. M., Hannongbua S. V. Quantum chemical calculations on structure and bonding of macrocyclic complexes of Li(I) and na(I)//Inorg. Chim. acta.— 1985.— V. 96.— P. 91.
 172. Reibnegger G., Rode B. M. Quantum chemical calculations on the macrocyclic Effect//Inorg. Chim. ac'a. 1983. V. 72. P. 47.
 173. Hannongbua S. V., Rode B. M. Quantum-chemical investigations on the interaction of Alcali Earth-metal ions with Macrocyclic compounds//Inorg. Chem. 1985. V. 24, N 16. P. 2577.

174. Богатский А. В., Кругляк Ю. А., Лукьяненко И. Г. Ретические аспекты функционирования краун-эфиров//ХII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Рефераты докладов. С. 434—435.
175. Кругляк Н. Е., Кузьмин В. Е., Юданова И. В., Ронк И. Р. Тригуб Л. П. Анализ электронных и конформационных факторов комплексообразования 12-краун-4 методами ППДП и ААПФ//II Всесоюз. конф. по химии макроциклов: Тез. докл. Одесса, 1984. С. 93.
176. Варнек А. А., Озерова Н. Р., Озеров Р. П. Анализ процесса комплексообразования краун-эфиров на основе распределения статического потенциала//Тр. МХТИ. 1984. Вып. 134. С. 77—88.
177. Варнек А. А., Озерова Н. Р., Озеров Р. П., Загорец П. А. Анализ процесса комплексообразования краун-эфиров на основе распределения электростатического потенциала//Координ. химия. 1986. Т. 12. С. 1560—1603.
178. Варнек А. А., Норов Ш. К., Глебов А., Хуторский В. Е., Петрухин О. М. Конформационные особенности, электронное строение и комплексообразующая способность алкилпропионовых ряда краун-эфиров//III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроциклических соединений: Тез. докл. Иваново, 1988. Ч. I. С. 37.
179. Полузмпирические методы расчета электронной структуры. Ред. Д. С. гал. М.: Мир, 1980. Т. 1, 2.
180. Scrocco E., Tomasi J. Electronic molecular structure/reactivity/termolecular forces: an Euristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials//ADV Quant. chem. 1978. V. 11. P. 115.
181. Hori K., Yamaba H., Yamaba I. Theoretical study on the nature of the interaction between crown ethers and alkali cations. Relation of interaction energy and ion selectivity//Tetrahedron. 1983. V. 39, N 1. P. 67.
182. Ткачев В. В., Варнек А. А., Атовмян Л. О. Кристаллическая структура, электронное строение и распределение электростатического потенциала в кристалле (18-краун-6)-Ca(NO₃)₂//VIII Симп. по межмолекул. взаимодействию: Тез. докл. Пущино, 1986. 140 с.
183. Стрельцова Н. Р., Бельский В. К., Булычев Б. М., Варнек А. А., Ганин Ю. Г., Озеров Р. П. Закономерности изменений конформации краун-эфира в процессе комплексообразования с хлоридами металлов//VIII Симп. по межмолекул. взаимодействию: Тез. докл. Пущино, 1986. 142 с.
184. Варнек А. А., Глебов А. С., Колычева Н. В., Петрухин О. М., Озеров Р. П. Конформационные особенности, электронная структура и распределение электростатического потенциала диалкилпропионовых дibenzo-18-краун-6//Физические методы в координационной химии: Тез. докл. 9-го всесоюзн. совещания. Новосибирск, 1987. С. 71.
185. Мясоедова Т. Г., Иконников М. Ю., Глебов А. С., Варнек А. А. Влияние природы заместителей дibenzo-18-краун-6 на комплексообразующую способность//III Всесоюз. конф. по химии макроциклических соединений: Тез. докл. Иваново, 1988. Ч. I. С. 87.
186. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения. Лекул. М.: Высшая школа, 1979. 407 с.
187. Шевченко С. М. Молекула в пространстве. Л.: Химия, 1986. 145 с.
188. Буркерт Я., Алленджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 364 с.
189. Miterwijk I. W., Harkema E. A. The number of ideal hingson Diamend Lattice: application to crown-ethers//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1983. V. 12. P. 1843—1855.
190. Цивадзе А. Ю., Генералова Н. Н., Пятова Е. П. Исследование конформационных изменений 18-краун-6 (18 K6) в комплексах лития, натрия и калия методами колебательной спектроскопии//Ж. Неорг. химии. 1986. Т. 31. С. 17—24.
191. Верхивкер Г. М. Конформационная изомеризация макрогетероциклических соединений при взаимодействии с ионами щелочных металлов: Автореф. дис. — канд. хим. наук. Одесса, 1986. 16 с.
- Wipf G., Weiner P., Kollman P. A Molecular mechanics study of 18-crown-6 and its alkali complexes: an analysis of structural flexibility, ligand and the macrocyclic effect//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 104, N 2. P. 3249.
- Dobler M. 18-crown-6; NUR ein einfaches molekule//Chimia. 1984. Bd. 38, № 12. S. 415.
- Perrin K., Decoret G., Bentholon G., Lamas-Torre K. Conformation in different Physical states and molecular catalyst properties am 18-crown-6//Nouveau Journal de chimie. 1983. V. 7, N 4. P. 263.
- Dunitz J. D., Dobler M., Seiler P. Phizadkerley crystal structure analyses of 1,4,7,10,13,16-hexaoxaocyclododecane and its complexes with thiocyanate//Acta Cryst. 1974. V. B30. P. 2733.
- Дашевский В. Г., Баранов А. П., Медведь Т. Я., Кабачник М. И. Применение штрафных функций для изучения селективности образования металло-хелатных комплексов//Докл. АН СССР. 1983. Т. 270, № 2. С. 355—359.
- Кузьмин Б. Е., Тригуб Л. П., Богатский А. В. О возможном подходе к количественной характеристике формы макроциклов//Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 4. С. 898.
- Тригуб Л. П. Конформации и пространственные факторы селективности краун-эфиров: Автореф. дис...канд. хим. наук. Одесса, 1986. 18 с.
- Стрельцова И. Р., Ивакин Л. В., Стороженко П. А., Булычев Б. М., Бельский В. К. Необычная конформация 18-краун-6 в комплексы MgCl₂ 18-краун-6 с семикоординационным ионом магния//Докл. АН СССР. 1986. Т. 291, № 6. С. 1373—1376.
- Шейхет И. И., Симкин Б. Е. Расчет структуры и энергетики водного раствора метана методом Монте-Карло. Влияние граничных условий//Ж. Структурной химии. 1987. Т. 28. С. 76—80.
- Giometti E., Barsotti R., From I., Watts O. Study of the structure of molecular complexes X. Y., condinations number for selected ion Pairs in water//Theor. chim. acta. 1976. V. 43. P. 101.
- Хуторский В. Е., Маковский Н. Н. Исследование взаимодействия K⁺-комплекса валиномицина с водой//Препринт Института теоретической физики АН УССР. Киев, 1981. 81. 61 P. 13 с.
- Хуторский В. Е., Маковский Н. Н. Исследование образования комплекса валиномицина с ионом калия на границе раздела мембрана—вода//Биоорганическая химия. 1981. Т. 7. № 11. С. 1645—1650.
- Хуторский В. Е., Маковский Н. Н. Моделирование образования комплекса валиномицина с ионом калия в системе мембрана—вода//Биологические мембранны. 1982. Т. 8. № 2. С. 149.
- Хуторский В. Е. Моделирование образования комплекса валиномицина с ионом калия на границе раздела мембрана—вода//Биол. мембранны. 1985. Т. 2. № 8. С. 832—843.
- Хуторский В. Е., Крупко А. В. Молекулярная модель образования комплекса дibenzo-18-корона-6 с ионами калия в системе мембрана—вода//Биофизика. 1987. Т. 32, № 3. С. 482—487.
- Rogninola G., Romano J., Lehn M., Wipf G. Monte-Carlo study of the conformation-dependent Hydration of the 18-crown-6 macrocycle//J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107, N 26. P. 7873.
- Gira M. R., Watson W. H., Vogtle F., Muller W. A 1,4,7,10,13,16-Hexaoxaocyclododecane (18-crown-6-(2,4-dinitrophenol)water (1:2:2) complex, C19H24O6·2C6H4N2O5·2H₂O//Acta Cryst. 1984. V. C40. P. 491.
- Hannanbuwa S. V., Rode B. M. Monte-Carlo simulation of cyclen molecular in water//J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1986. V. 82. P. 1021.
- Daniel R. R., Chartizia R., Fabiani C. Domenichine association of the cyclic polyether alkali cation complexes with Thiocyanate anions in aqueous solvent//J. Inorg. Nucl. chem. 1976. V. 38. P. 1226.
- Yamabe T., Hori K., Akagi K., Fukui K. Stability of crown Ethers complexes: A no Theoretical study//Tetrahedron. 1979. V. 35. P. 1065.

- 212 Zhu Long Gen, Feng-Xu Dong, Luo Qin-hui. Studies on Thermodynamic Properties of the crown coordination compounds. VI. CnDD/2 calculation for some alkali metal-crown coordination compounds//Acta chem. sinica. 1986. V. 44, N 4. P. 319.
- 213 Blöte D. J., Kowalsky A. Ion pairing of ionophore potassium complexes. Nuclear magnetic resonance studies with paramagnetic anions//Biochemistry. 1974. V. 13. P. 731.
- 214 Хитровский В. А., Каменчук А. А., Варнек А. А., Норов Ш. К., Глебов А. С., Гуламова М. Т., Кухарь В. П. Влияние сольватационных эффектов на устойчивость комплексов диалкил-дibenzo-18-краун-6 с калием// Докл. АН СССР. 1988. Т. 301, № 4. С. 917—920.
- 215 Kittenmacher H., Popkie H., Clementi E. Study of the structure of molecular complexes. II. Energy surface for a water molecular in the field of sodium or potassium cation//J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 1689.
- 216 Momany F. E., Carruthers L. M., McGuire R. F., Sherage A. H. Intermolecular Potentials from crystal Data. III. Determination of Empirical Potentials and Application to the Packing Configurations and Lattice Energies in Crystals of Hydrocarbons, Carboxylic Acids, Amines and Amides//J. Phys. chem. 1974. V. 78, N 16. P. 1595—1620.
- 217 Jorgenson W. L. Calculation of Water—Water Interaction in Cluster Models in the Monte Carlo Method//J. Phys. chem. 1982. V. 67. P. 6156.
- 218 Пенинджер А. Н. Биохимия/Пер. с англ. под ред. Баева А. А., М.: Мир, 1984. 957 с.
- 219 Дюга К., Пенин К. Биоорганическая химия/Пер. с англ. под ред. Ошникова З. А. М.: Мир, 1983. 512 с.
- 220 Варнек А. А., Норов Ш. К., Глебов А. С., Петрухин О. М., Гуламова М. Т., Парпнев Н. А. Анализ ион-молекулярных взаимодействий в системе краун-эфир — катион щелочного металла//Докл. АН УзССР. 1989. № 5. С. 42.
- 221 Варнек А. А., Глебов А. С., Норов Ш. К., Петрухин О. М., Гуламова М. Т., Парпнев Н. А. Конформационный анализ диалкилпроизводных дibenzo-18-краун-6//Докл. АН УзССР. 1989. № 2. С. 34.

Глава 2. МЕМБРАНОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КРАУН-ЭФИРОВ И ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ИХ ОСНОВЕ

2.1. Мембранные ионоселективные электроды на основе краун-эфиров и других макроциклических соединений

Применение макроциклических соединений в качестве электрохимических активных ингредиентов мембран ионоселективных электродов (ИСЭ) обусловлено их способностью обратимо и селективно связывать и переносить катионы через жидкостные или отверженные (поливинилхлоридные, силиконовые) мембранны. Макроциклические соединения, способные за счет ион-дипольного взаимодействия связывать ионы и переносить их через несмешивающиеся с водой биологические, искусственные и электродные мембранны, были названы [1] мембраноактивными комплексами (МАК).

Впервые исследование мембраноактивных комплексонов на ионоселективных жидкостных мембранных провели Z. Stefanac, W. Simon [2]. Оказалось, что введение в органический растворитель нейтральных макроциклических комплексонов приводит к заметному увеличению проводимости жидкостных мембранных растворов, содержащих соли комплексируемых катионов. Такие мембранны обладали катионной функцией, и их селективность приближалась к селективности комплексообразования макроциклического соединения. Эти работы привели к созданию катиончувствительных жидкостных электродов [3—5], которые нашли широкое применение в последние 10—15 лет [6—13].

Основные требования к нейтральным комплексообразователям, которые можно использовать в качестве электрохимически активных ингредиентов ионоселективных мембранных (ионофоров) были сформулированы [14, 15] еще в начале 70-х годов. Эти требования основываются на том, что селективность комплексообразования определяется геометрическим соответствием иона-комплексообразователя и макроциклической полости ионофора (что для рассматриваемой задачи допустимо) и сводится к следующему [15, 16].

1. Молекулы нейтральных ионофоров должны содержать полярные и неполярные фрагменты. Должны иметь или отличаться способностью принимать устойчивую конформацию в виде по-лости, в которой все полярные группы обращены во внутрь и образуют координационную сферу, а неполярные группировки составляют как бы липофильную оболочку вокруг этой сферы. Не-

полярные группировки должны обеспечивать высокую растворимость комплекса в органическом растворителе (мембранный азот).

формация молекулы комплексообразователя соединением полярных групп (координационной полости, которая может быть усиlena мостиковыми структурами, например, водородными связями. В этом случае может реализовываться принцип максимального соответствия иона металла, что обеспечивает высокую селективность комплексообразования и, как следствие, высокую ионофорную selectivitatem.

3. Молекула комплекса должна быть достаточно гибкой, чтобы обмен («загрузка – разгрузка») ионами комплексообразователя в полости макроцикла происходил с достаточной скоростью.

4. Размеры молекул нейтральных ионофоров должны быть такими, чтобы обеспечивались одновременно их высокая растворимость в органических растворителях и высокая подвижность в фазе мембраны.

Первые ионоселективные электроды [13, 17] с применением МАК были на основе валиномицина и обладали исключительной высокой калий-натриевской избирательностью ($K_{\text{K},\text{Na}} \approx 1,0 \cdot 10^{-4}$) которая значительно превосходила лучшие образцы стеклянных электродов ($K_{\text{K},\text{Na}} = 10^{-2}$). Электроды имели близкую к неристовой ской зависимость потенциала от активности (концентрации) ионов калия и позволяли определять ион калия в диапазоне концентраций $10^{-1} \div 10^{-5}$ моль/л K^+ в присутствии почти 1000-кратного избытка Na^+ .

Несколько позже O. Ruba, J. Petranek [18], Б. П. Никольский и др. [19] разработали валиномициновые электроды пленочного типа. Мембрана получена [19] из раствора поливинилхлорида с добавлением валиномицина, растворенного в циклогексаноне с дигидрофталатом калия. Кисловая электродная функция выполнялась в интервале концентрации хлорида калия $5 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л угловым коэффициентом калибровочной прямой 56 ± 1 мВ. Стабильные значения потенциалов устанавливали в течение 1–3 мин (быстрее в более концентрированных растворах). Электрод сохранил постоянство потенциала до pH 9 с точностью до ± 1 мВ.

G. H. Rechnitz, I. Eyal [20], исследовав жидкие мембранны на основе полиэфиров в нитробензоле, сопоставили коэффициенты для четырех КЭ (дициклогексил-18-краун-6, дibenzo-18-краун-6, бензо-15-краун-5, дibenzo-30-краун-10) и четырех ионов металлов (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+). Особо следует выделить диметил-дibenzo-30-краун-10 [21], относительно высоко селективные электрода на основе которого применяли для определения K^+ в сыворотке крови [22].

Чтобы изучить влияние числа кислородных атомов и замести-
телей в КЭ на их селективность к ионам натрия и калия, J. Petra-
nek, O. Ruba [5] синтезировали 20 циклополиэфиров. На основ-

каждого из синтезированных веществ была изготовлена мембрана. В табл. 2.1 приведены значения коэффициентов селективности электродов с этими мембранными, а также значения угловых коэффициентов зависимостей потенциала от активности K^+ , измеренных для некоторых из изученных мембранных электродов.

Таблица 21

Коэффициенты калий-натриевой ($K_{K/Na}$) селективности мембранных калиевых электродов и крутизна зависимости потенциала от активности K^+ в растворе [5, 21]

Краун-эфиры	$K_{K/Na}$	$\partial\varphi/\partial p K$ (мВ)
ДГ18К6	$1,1 \cdot 10^{-1}$	53
ДБ18К6	$7,7 \cdot 10^{-2}$	51
Диметил-ДБ18К6	$6,7 \cdot 10^{-2}$	60
Дипропил-ДБ18К6	$6,3 \cdot 10^{-3}$	59
Диметил-ДЦГ18К6	$1,1 \cdot 10^{-2}$	60
Дипропил-ДГ18К6	$1,6 \cdot 10^{-2}$	60
ДБ18К6	1,0	51
ДБ19К6	$2,2 \cdot 10^{-2}$	53
ДДГ19К6	$1,5 \cdot 10^{-2}$	—
ДБ21К7	$3,5 \cdot 10^{-2}$	53
4-Метил-Б15К5	$6,7 \cdot 10^{-2}$	—
Б18К6	$0,5 \cdot 10^{-2}$	56
4-Нитро-Б18К6	$0,3 \cdot 10^{-2}$	—
Диметил-ДБ24К3	$1,0 \cdot 10^{-1}$	56
ДБ30К10	$0,85 \cdot 10^{-2}$	55
Диметил-ДБ30К10	$0,22 \cdot 10^{-2}$	5,
Дибутил-ДБ3 К10	$0,24 \cdot 10^{-2}$	—
Динитр-ДБ3 К10	$0,95 \cdot 10^{-2}$	—
Дибутил-ДБ36К12	$1,2 \cdot 10^{-2}$	—
ДБ36К12	$1,6 \cdot 10^{-2}$	—
Валиомицин	$2,0 \cdot 10^{-4}$	59

Можно видеть, что относительно большую селективность проявляет диметил-бензо-30-краун-10, что является, на наш взгляд, следствием конформационной подвижности молекулы этого циклополиэфира. Селективность мембран несколько увеличивается от незамещенного дibenzo-18-краун-6 к дипропил-дibenzo-18-краун-6. Нами также предложен пленочный K^+ -селективный электрод на основе макроциклического полиэфира дibenzo-24-краун-8 и его 3',3''-диалкилпроизводных, калиевая функция которого сохраняет-

ся в интервале концентраций KCl от $1 \cdot 10^{-1}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л с угловым коэффициентом калибровочной прямой ~ 57 мВ до pH 10 [23, 24]. Предложены своеобразные «комбинированные» электроды, представляющие собой стеклянный электрод с нанесенной на него полимерной мембраной, содержащей калиевые комплексы — либо валиномицин, либо производные диснзо-30-краун-10, обладающие высокой селективностью к ионам калия, обусловленной составом внешней мембранны [7—10]. В то же время сравнительно с соответствующими пленочными электродами они проявляли более полную калиевую функцию, особенно в области концентрированных растворов, а также имели преимущества в динамических характеристиках.

J. D. Lamb et al. [34] исследовали влияние природы введенного КЭ на селективность жидкостных мембран. Изучено 20 КЭ, различающихся природой и числом гетероатомов (кислород, сера), размером макроциклического кольца и заместителями. Получены [35, 36] калиевые электроды на основе алкилпроизводных био-бензо-15-краун-5 с высокой избирательностью по отношению к ионам натрия ($K_{K/Na} = -3,2$), которые применены при прямом определении калия в различных объектах [37]. В [38] сообщается о разработке высокоселективного калиевого электрода ($K_{K/Na} = -3,4$) на основе нафто-15-краун-5, введенного в поливинилхлоридную матрицу, пластифицированную *o*-нитрофенилоликовым эфиром с добавлением дипикриламина. Последний выполнял функцию гидрофобного аниона для придания мемbrane катионной проводимости.

Китайские исследователи [39] разработали калийселективный электрод на основе пентадецил ($C_{15}H_{31}$)-дibenzo 30-краун-10. Калиевая функция электрода сохранилась в диапазоне концентраций калия от 10^{-6} до 10^{-1} моль/л с высокой селективностью по отношению к ионам лития, аммония и натрия ($K_{K/Li} = 3,3 \cdot 10^{-4}$). Поливинилхлоридные мембранны, содержащие бис-12-краун-4, использованы [40] для разработки высокоселективных натриевых электродов ($K_{Na/K} = 9 \cdot 10^{-3}$, $K_{Na/Li} = 1 \cdot 10^{-3}$), а содержащие дibenzo-14-краун-4 мембранны применены [41] в качестве литийселективных электродов.

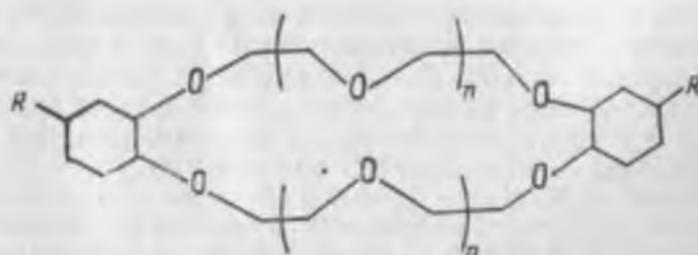
Недавно было сообщено [42, 43] о разработке свинецселективных электродов с пластифицированными поливинилхлоридными мембранными, содержащими дibenzo-18-краун-6 и 3,17-диаза-dibenzo-18-краун-6. Электроды характеризуются низким пределом обнаружения свинца (до 10^{-6} моль/л), проявляют в отличие от известных [10—12, 44] селективность к свинцу (II) в присутствии меди (II), кадмия (II) и хлорид-иона, могут быть использованы для анализа сточных вод, технологических растворов и электролитов гальванических ванн.

Большое внимание в литературе уделяется исследованию влияния природы растворителя на электродное поведение мембран на

основе мембраноактивных комплексонов [25—33]. Это влияние связывают со способностью растворителя сольватировать катион и входить в координационную сферу образовавшегося комплекса. Характер электродной селективности (катионная или анионная функция), проявляемый органическими растворителями, определяется характером их сольватирующей способности [27—30]. Растворитель, обладающий ионоселективными свойствами, в состоянии не только ухудшать электродные свойства мембран, но иногда полностью подавлять функцию электродноактивного вещества [32]. Предложено рассматривать инертный растворитель в жидкой или пленочной мембране как нейтральный лиганд или как второе электродноактивное вещество наряду с имеющимся ИАК [30—33].

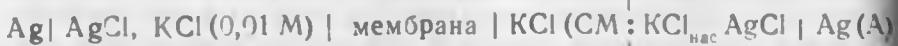
Не всякие пластификаторы могут быть совместимы с поливинилхлоридом. Наиболее подходящие — дигидрофталаты [27—30]. Калиевые электроды на основе этих пластификаторов дают наиболее стабильные потенциалы, срок их функционирования обычно более 6 мес. [25, 30].

Существенную роль в сокращении времени отклика электрода при расширении диапазона близкой к теоретической ионной функции играет липофильность электродноактивного компонента [12—16, 33]. Липофильность комплексона обеспечивает быстрое установление стационарных потенциалов, что особенно важно в работах с растворами малых концентраций. При удачном подборе пластификатора и достаточной липофильности комплексона срок службы ионоселективной мембраны можно увеличить до года и более. О липофильности судят по значению коэффициента распределения комплексона в системе октанол — вода. Для обычных комплексонов, таких как валиномицин, ДБ18К6, коэффициент распределения близок к 100. Очевидно, введением алкильных заместителей в бензольные или макроциклическое кольца КЭ можно существенно повысить их липофильность и, как следствие, электрохимические характеристики ионоселективных мембран на их основе. Нами в [23, 24, 45—50] приведены результаты исследования ионоселективных характеристик пластифицированных поливинилхлоридных мембран на основе КЭ с различным числом кислородных атомов в макроцикле (ДБ18К6, ДБ24К8, ДБ30К10) и алкилированных в бензольные кольца их производных:



Электродную мембрану пленочного типа, как и электроды, готовили по принятой методике [11, 13]. Мембранны получали из раствора поливинилхлорида (ПВХ) в циклогексаноне с добавлением КЭ, растворенного в диоктилфталате (ДОФ). Массовое соотношение ПВХ : ДОФ : полизэфир составляло 1:1:0,025; толщина мембранны — около 1 мм.

Градуировку электродов проводили с помощью гальванического элемента (А)



с использованием высокоомного электрометрического усилителя Р-201/2 фирмы «Раделкис» с параллельным подключением к нему на выходе цифрового вольтметра В-103.

Влияние посторонних ионов на калиевую функцию электродов изучали по методике, принятой ИЮПАК [51], измерением эдс элемента (А) в смешанных растворах электролитов, каждый из которых имел постоянную ($0,1 \text{ M}$) концентрацию постороннего катиона (Na^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+}) и переменную концентрацию иона калия.

Коэффициенты селективности $K_{\text{K/M}}$ определяли графически по соотношению

$$K_{\text{K/M}} = \frac{a_{\text{K}}}{a_{\text{M}}},$$

где a_{K} , a_{M} — активности соответствующих ионов в точке пересечения продолжения неристовского участка кривой E_A — $\lg a_{\text{K}}$ с ее горизонтальным участком. Коэффициенты активности отдельных катионов рассчитывали по уравнению Дэвиса [52].

В опытах по изучению влияния pH на электродную функцию кислотность варьировали добавлением малых количеств LiOH или HCl и контролировали стеклянным электродом ЭСЛ-41Г.

Зависимость эдс элемента (А), включающего ионоселективные мембранны на основе диэтилпроизводных ДБ18К6, ДБ24К8 и ДБ30К10, от концентрации (активности) чистых растворов хлорида калия приведена на рис. 2.1. Как следует из приведенных данных, все исследованные мембранны имели выраженную калиевую функцию с угловым коэффициентом ($\partial E_A / \Delta \lg a_{\text{K}}$) прямолинейных участков кривых E_A — $\lg a_{\text{K}}$ 57 ± 1 мВ в диапазоне концентраций хлорида калния от 10^{-1} до 10^{-5} моль/кГ (мембранны на основе 3',3"-диэтил-ДБ24К8 имела линейную калиевую функцию в диапазоне концентраций KCl $10^{-1} \div 10^{-6} \text{ M}$).

Постоянное значение эдс элемента (А) с точностью до десятой милливольта достигалось в течение 2—3 мин после изменения состава испытуемого раствора, а в растворах с концентрацией KCl

более 0,01 моль/кГ — менее чем за 1 мин. Воспроизводимость значений потенциалов параллельных опытов (10 ионоселективных мембран) составляла ± 3 мВ. Мембранные, которые хранились в боксе, насыщением парами пластификатора, в растворах с постоянной концентрацией KCl сохраняли практически постоянное (± 3 мВ) значение эдс в течение года. Мембранные, хранившиеся на открытом воздухе, после 1,5—2-часовой выдержки в 0,01 молярном растворе хлорида калия сохраняли начальную калиевую функцию в течение 2—3 мес.

Приведенные в табл. 2.2 экспериментальные величины коэффициентов селективности калиевых мембран на основе 3',3"-диэтилпроизводных ДБ18К6, ДБ24К8, ДБ30К10 показывают: избирательность всех исследованных мембран по отношению к иону лития достаточно высока и мало изменяется с изменением размера полости макроцикла; селективность мембран

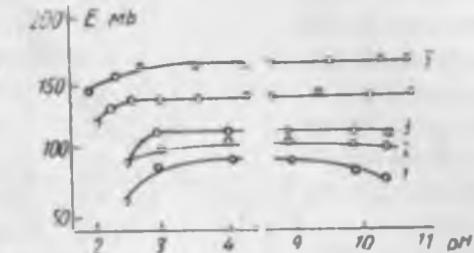
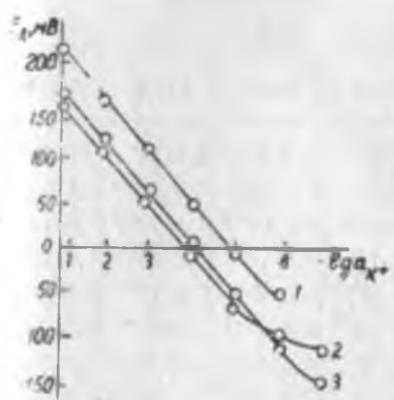


Рис. 2.1. Зависимость эдс элемента (А) от $-lg a_{KCl}$. Электродноактивный компонент мембраны:

1 — диэтил-ДБ18К6, 2 — диэтил-ДБ24К8, 3 — диэтил-ДБ30К10

Рис. 2.2. Зависимость эдс элемента (А) от pH 0,1M растворов KCl. Мембранны на основе:

1 — ДБ18К6; 2 — 3',3"-дибутил-ДБ18К6; 3 — 3',3"-диоктил-ДБ18К6; 4 — 3',3"-диэтил-ДБ24К8; 5 — 3',3"-диэтил-ДБ30К10

по отношению к ионам Rb^+ , Cs^+ и NH_4^+ относительно низкая и также мало изменяется при переходе от диэтил-ДБ18К6 и диэтил-ДБ30К10; относительно высокая избирательность всех мембран по отношению к иону натрия заметно возрастает у калиевой мембранны на основе 3',3"-диэтил-ДБ30К10.

Наблюдаемые явления можно качественно объяснить, если учесть, что вследствие малой энергии конформации 3',3"-диэтил-ДБ30К10 имеет достаточно свободную и гибкую структуру эфирного кольца [1,53—57]. При комплексообразовании это соединение меняет свою конформацию и в присутствии иона натрия избирательно связывает лишь ион калия с образованием структуры,

близкой к конформации типа «бороздки теннисного мяча» [1, 53, 55], что, видимо, и обуславливает избирательный транспорт ионов калия через мембрану в присутствии достаточно больших избытков иона натрия. Сопоставление коэффициентов селективности мембран на основе КЭ с различным числом кислородных атомов в макроцикле с селективностью их комплексообразования (см.

Таблица 2.2

Коэффициенты селективности $K_{K/Li}$ калиевых электродных мембран на основе краун-эфиров, определенные потенциометрически в смешанных растворах электролитов [23, 24, 45–50]

Краун-эфир	$K_{K/Li}$	$K_{K/Na}$	$K_{K/Rb}$	$K_{K/Cs}$	K_{Li/NH_4}
ДБ18К6	$\sim 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$
Диэтил-ДБ18К6	$\leq 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$
Дипропил-ДБ18К6	$\sim 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$
Дибутил-ДБ18К6	$\leq 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Диамил-ДБ18К6	$\leq 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Дигексила-ДБ18К6	$\leq 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$
Дигептил-ДБ18К6	$\leq 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$
Диэтил-ДБ18К6	$\leq 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
ДБ24К8	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
Диэтил-ДБ24К8	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
Дибутил-ДБ24К8	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
Дибутирил-ДБ24К8	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
ДБ30К10	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
Диэтил-ДБ30К10	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$

табл. 1.3, 1.4 и 1.12) свидетельствует о совпадении рядов мембранный и комплексообразующей селективности КЭ. Детальное обсуждение природы селективности мембран на основе макроциклических соединений проведено в следующих разделах.

Исследование влияния pH на калиевую функцию электродных мембран показало (рис. 2.2), что у электродов на основе диэтил-ДБ18К6 в области pH от 4,0 до 10,5, у электродов на основе диэтил-ДБ24К8 и диэтил-ДБ30К10 в области pH от 2,5 до 11,0 потенциал с точностью до ± 1 мВ определяется только активностью иона калия независимо от природы электроноактивного компонента мембраны. Более узкий диапазон pH, в котором выполняется калиевая функция мембраны на основе диэтил-ДБ18К6, обуслов-

чен, видимо, большей склонностью этого краун-эфира к нонди-
польному взаимодействию с ионом водорода.

Как следует из приведенных данных, мембрана на основе ди-
этил-ДБ30К10 имеет довольно широкий диапазон калиевой функ-
ции и сравнительно высокую калиевую селективность, что позво-
ляет рекомендовать ее для изготовления калийселективных элек-
тродов, пригодных для определения активности (концентрации)
иона калия в достаточно сложных растворах.

Систематическое исследование [46—49] электродных свойств
мембран на основе 3',3"-диалкилпроизводных (от диэтил- до ди-

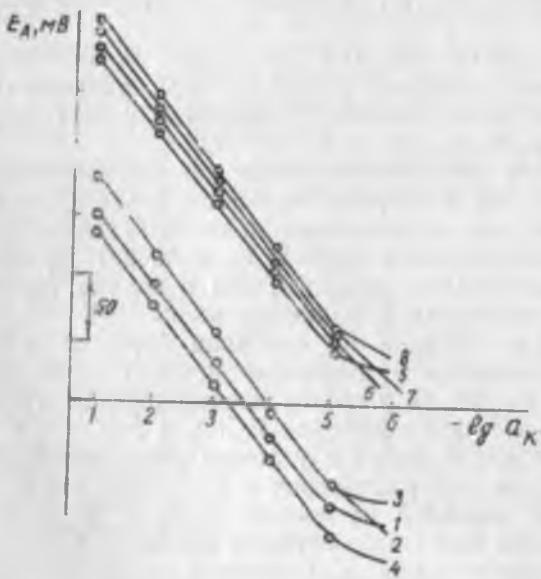


Рис. 2.3. Зависимость эдс элемента (A) от активности K⁺ в растворе. Мембра-
на на основе:

1 — ДБ18К6; 2 — диэтил-ДБ18К6; 3 — дипропи-ДБ18К6; 4 — дибутил-ДБ18К6; 5 — диа-
мил-ДБ18К6; 6 — дигексил-ДБ18К6; 7 — дигептил-ДБ18К6; 8 — диоктил-ДБ18К6

октил-) дибензо-18-краун-6, проведенное нами, показало: все
исследованные мембранны (рис. 2.3) обладают выраженной ка-
лиевой функцией с угловым коэффициентом прямолинейных участ-
ков кривых $E_A = -\lg a_{K^+} \cdot 56 \div 58$ мВ в диапазоне концентраций
хлорида калия от 10^{-1} до 10^{-5} моль/кГ (мембрана на основе ди-
амил-ДБ18К6 имеет линейную калиевую функцию в диапазоне
концентраций KCl $10^{-1} \div 10^{-4}$ моль/кГ).

Коэффициенты селективности (см. табл. 2.2) калиевых элек-
тродных мембранны по отношению к ионам лития, рубидия, цезия
и аммония изменяются незначительно при увеличении длины
цепочки углеводородных заместителей в боковых цепях диалкил-

производных ДБ18К6. В то же время селективность исследованных мембран по отношению к иону натрия при переходе от дибутил- к диамил-ДБ18К6 понижается на порядок, дальнейшее увеличение числа CH_2 -групп углеводородных заместителей практически не оказывается на величине калий — натриевой избирательности мембранны.

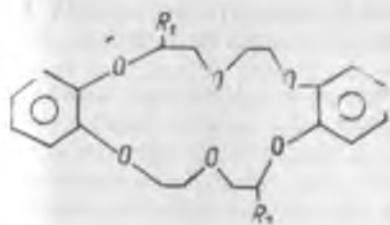
Экспериментально наблюдаемая селективность мембран на основе диалкилпроизводных ДБ18К6 интерпретируется в 2.3 при рассмотрении взаимосвязи комплексообразующих, экстракционных и мембраноактивных свойств КЭ. Здесь же отметим, что мембранная селективность диалкилпроизводных ДБ18К6 коррелирует с комплексообразующей селективностью этих КЭ в метаноле (см. табл. 1.3).

Изучение влияния рН (см. рис. 2.2) на калиевую функцию ионоселективных мембран показало, что практически все исследованные мембранны обладают близкой к нернستовской калиевой функцией в диапазоне рН от 3,5 до 10,5.

Приведенные экспериментальные данные позволили нам рекомендовать [46, 50] мембранны на основе диэтил-, дипропил- и дигидобутил-ДБ18К6 для изготовления калийселективных электродов.

Влияние липофильных анионов на калиевую функцию мембран изучено измерением эдс элемента (А) в водных растворах нитрата, иодида, перхлората и роданида калия [46, 50]. Установлено, что в растворах KNO_3 и KI линейная функция всех изученных мембран наблюдается в диапазоне концентраций этих солей от 10^{-2} до 10^{-5} моль/кГ с угловым коэффициентом градуировочных прямых 53 ± 2 мВ, а в растворах KClO_4 и KSCN — в том же диапазоне концентраций солей с угловым коэффициентом 42 ± 3 мВ. Детально этот вопрос рассмотрен в 2.2. Здесь лишь отметим, что отклонение от линейной катионной функции и проявление в некоторых случаях анионной функции вызвано, вероятно, неравновесностью распределения комплексона по фазе мембранны, что вносит свой вклад в величину трансемембранных диффузионного потенциала. Причем градиенты активностей свободного КЭ (L) и металлокомплекса ($[ML]^+$) в фазе мембранны имеют противоположные знаки, а компенсация энергетических эффектов переноса в мембране катиона и взаимодействующего с ним комплексона может приводить к проявлению аннионной функции [58—61]. Таким образом, увеличение липофильности аниона соли обусловливало частичный транспорт анионов через все изученные мембранны (мембрана становится частично проницаемой для ионов), что согласуется с многочисленными экспериментальными исследованиями [46, 50, 61—64].

Логическим продолжением работ [23, 24, 45—50] явилось изучение электродных характеристик калийселективных мембранных и электродов на основе производных ДБ18К6, алкилированных в макроциклическое кольцо и введенных в пластифицированную поливинилхлоридную матрицу [65—67]:



- (1) — $R_1 - R_2 - H$
- (2) — $R_1 - CH_3; R_2 - H$
- (3) — $R_1 - C_2H_5; R_2 - H$
- (4) — $R_1 - C_4H_9; R_2 - H$
- (5) — $R_1 - R_2 - C_4H_9$
- (6) — $R_1 - R_2 - C_6H_{13}$
- (7) — $R_1 - C_6H_{13}; R_2 - H$

Массовое соотношение ПВХ: пластификатор составляло 1:3, концентрация КЭ $5 \cdot 10^{-3}$; в качестве пластификаторов были использованы диоктилфталат (ДОФ), диоктиловый эфир себациновой кислоты (ДОС) и о-нитрофенилоктиловый эфир (*o*-НФОЭ). Толщина мембран около 1 мм, электрическое сопротивление электродов в 0,1 m растворе KCl 550 ± 50 кОм.

Исследование мембран на основе производных ДБ18К6, алкилированных в макроциклическое кольцо, включало определение диапазона и степени (углового коэффициент) выполнения калиевой функции в растворах KCl в зависимости от природы пластификатора, изучение селективности, рассмотрение взаимосвязи электродной и экстракционной селективности КЭ путем сравнения потенциометрически измеренных коэффициентов селективности и констант экстракции.

На рис. 2.4 представлены результаты исследования калиевой функции пластифицированных ДОФ, ДОС и *o*-НФОЭ мембран на основе производных ДБ18К6, алкилированных в макроциклическое кольцо. Как следует из приведенных данных, для пластифицированных диоктилфталатом мембран, содержащих все КЭ, практически полная

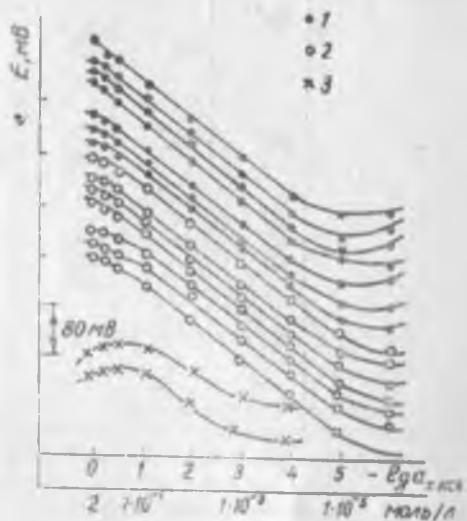


Рис. 2.4. Калиевая функция мембран, пластифицированных диоктилсебацинатом (1), диоктилфталатом (2) и *o*-нитрофенилоктиловым эфиром (3). Нумерация кривых соответствует номеру КЭ, введенного в мембрану

калиевая функция ($56-59$ мВ/рК) наблюдается в области концентраций $5 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-5}$ m KCl. В области высоких концентраций KCl ($5 \cdot 10^{-1}-2,0$ m) наблюдается отклонение от линейной функции подобное тому, которое было обнаружено [25]

для мембран на основе валиномицина в концентрированных растворах KCl и объяснено эффектом сопряженности потоков калия и валиномицина по фазе мембранны.

При использовании ДОС в качестве пластификатора мембраны на основе всех исследованных КЭ проявляли почти теоретическую калиевую функцию (58—60 мВ/рК) в более широком диапазоне концентраций KCl — от 2,0 до 1·10⁻⁵ (см. рис. 2.4). Мембранны пластифицированные *o*-НФОЭ, не проявляли полной калиевой

	Li^{2+}	Sr^{2+}	Sr^{2+}	Sr^{2+}	Sr^{2+}
Li^{+}	Li^{+}	Li^{+}	Li^{+}	Li^{+}	Ba^{2+}
Ba^{2+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Li^{+}
Ca^{2+}	Ca^{2+}	Ca^{2+}	Ca^{2+}	Ca^{2+}	Ca^{2+}
Mg^{2+}	Mg^{2+}	Mg^{2+}	Mg^{2+}	Mg^{2+}	
NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	Mg^{2+}
Cs^+	Cs^+	Na^+	Na^+	Cs^+	Na^+
Na^+	Na^+	Na^+	Na^+	Na^+	Cs^+
Rb^+	Rb^+	Cs^+	Cs^+	Rb^+	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
K^+	K^+	K^+	K^+	K^+	K^+

Рис. 2.5. Потенциометрические коэффициенты селективности мембран, пластифицированных диоктилфталатом. Нумерация соответствует номеру КЭ в тексте

функции, зависимость ЭДС от состава раствора для таких мембран включает линейный участок с угловым коэффициентом 42—45 мВ/рК в диапазоне концентраций KCl от 10⁻¹ до 10⁻³.

Влияние природы растворителя — пластификатора ПВХ мембран на основе нейтральных переносчиков на их электродные характеристики исследовано достаточно широко [10—15, 68—70]. Растворитель-пластификатор определяет диэлектрическую проницаемость мембранный фазы, подвижность лигандов и их комплек-

ов, состояние (полимеризацию, агломерацию) лигандов. Сольватационная способность растворителя-пластификатора по отношению к ионам и лигандам, во многом определяемая его диэлектрической проницаемостью (ϵ), может изменять средство ионов к мембранный фазе, обуславливать изменение энергии конформационных перестроек лигандов и, как следствие, их комплексообразующую и ионоформную способности. Установлено [12, 71], что уменьшение диэлектрической проницаемости растворителя-пластификатора расширяет диапазон теоретической калиевой функции валиномициновых мембран к однозарядным катионам в сравнении с двухзарядными [72].

Проявление мембранами, пластифицированными диоктилсебацинатом ($\epsilon=3.26$), калиевой функции в более широком диапазоне растворов KCl (см. рис. 2.4) в сравнении с пластифицированными диоктилфталатом ($\epsilon=5.1$) мембранами можно, видимо, объяснить большей сольватирующей способностью диоктилсебацината по отношению к однозарядным катионам. Проявление неполной калиевой функции и ее обращение в иононную для мембран с ОНФОЭ (см. рис. 2.4) обусловлено, вероятно, преимущественной сольватацией ионов этим растворителем.

Результаты наших исследований [65—67] позволяют считать лучшим пластификатором ПВХ мембран на основе КЭ и, видимо, среди других нейтральных переносчиков однозарядных катионов называть диоктилсебацинат, а не диоктилфталат, как считалось ранее [25].

На рис. 2.5 приведены коэффициенты селективности пластифицированных диоктилфталатом электродных мембран с калиевой функцией. Как следует из приведенных данных, калиевая селективность мембран по отношению ко всем исследованным ионам изменяется незначительно с увеличением длины цепочки углеводородных заместителей в макроциклическом кольце ДБ18К6, за исключением селективности по отношению к ионам натрия и рубидия, которая повышается для отдельных мембран в 2—3 раза.

Сравнение значений потенциометрически измеренных коэффициентов селективности мембран на основе алкинированных в мак-

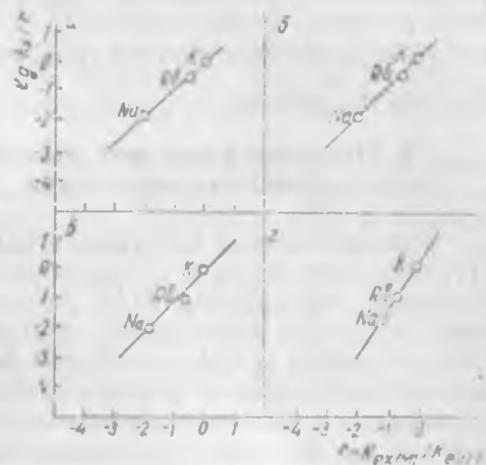


Рис. 2.6. Корреляционная зависимость экспериментальных коэффициентов селективности ($lgK_{k/m}$) от отношения соответствующих констант экстракции:

а — ДБ-метил-18К6; б — ДБ-этил-18К6; в — ДБ-бутил-18К6; г — ДБ-дибутил-18К6

роциклическое кольцо производных ДБ18К6 (см. рис. 2.5) с экспериментальными величинами констант устойчивости образуемых ими комплексов (табл. 1.4) показывает качественное совпадение мембранный селективности рассматриваемых КЭ с селективностью их комплексообразования. Теоретический анализ наблюдаемой калиевой селективности мембран приведен в 2.3 при рассмотрении взаимосвязи комплексообразующих, экстракционных и мембраноактивных свойств макроциклических комплексов на примере КЭ.

На рис. 2.6 приведена зависимость потенциометрически измеренных коэффициентов селективности мембран на основе ДБ-метил-18К6, ДБ-бутил-18К6, ДБ-этил-18К6, ДБ-дибутил-18К6 от отношений соответствующих констант экстракции [73, 74]. Подобные же зависимости получены для других исследованных КЭ. Приведенные данные свидетельствуют о хорошей корреляции (коэффициент корреляции $0,90 \pm 0,05$) между измеренными потенциометрически коэффициентами селективности и отношениями соответствующих констант экстракции (K_{M1}^{+}/K_{KL}^{+}) в системе хлороформ — вода.

2.2. Механизм катионной избирательности мембран на основе макроциклических комплексов

Многочисленные экспериментальные исследования (см. [7—13]) ионоселективных и транспортных свойств мембран на основе различных нейтральных МАК показали, что они, как правило, проявляют почти нернштковскую катионную функцию и число переноса катионов в фазе мембраны близко к единице. Для объяснения избирательной катионной функции ($t_{A+} \approx 1,0$; $t_{X-} \approx 0$) таких мембран привлекались различные концепции.

В теории переноса и потенциалов, разработанной в [75—77] для тонких мембран, предполагалось полное отсутствие в мембранный фазе гидрофильных анионов, т. е. возможность нарушения условия электронейтральности мембраны. В соответствии с этой теорией единственными заряженными частицами внутри мембраны являются комплексы катионов с молекулой МАК, которые и переносят ток.

J. Boiles, R. P. Buck, S. B. Lewis [78, 79] этот подход распространяли на толстые ионоселективные мембранны и допускали также возможность нарушения электронейтральности мембранный фазы. Предполагалось [9] также, что причиной проявления мембранный на основе нейтральных МАК практически полной катионной функции может быть медленная кинетика межфазного переноса анионов.

Другие модели [80—83] мембран на основе нейтральных МАК основаны на предположении, что лимитирующей стадией является перенос аниона во внутреннем объеме гидрофобной мембранный

фазы. Возможность появления неподвижных анионов в фазе мембранны объясняется следующими причинами. Мембрана содержит постоянное количество анионов, химически связанных с матрицей мембранны; большая часть анионов находится в диспергированной по всему объему мембранны водной фазе, что приводит к существенному снижению их подвижности ($\bar{U}_x = 0$) в мембранный фазе.

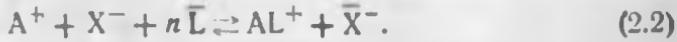
Детальное исследование концентрационных профилей лиганда L комплекса KL^+ и аниона хлора внутри жидкостной мембранны на основе валиномицина при контакте ее с водными растворами KCl в электродиализных экспериментах с использованием изотопов ^{42}K , ^{36}Cl и ^{14}C позволило авторам [83, 84] предположить, что анионы проникают в мембранны по ионообменной реакции, которая стимулируется нейтральным переносчиком L с участием диспергированной по фазе мембранны воды:



Черта сверху символа, как и ранее, означает принадлежность к мембранны. Подвижность анионов гидроксила в фазе мембранны близка к нулю вследствие их нахождения в основном в диспергированной водной фазе.

Применив количественную теорию Планка [85] для вычисления лиффузионного потенциала внутри мембранны в предположении существования в мембранны анионных центров с низкой подвижностью и концепцию Теорелла—Майера—Сиверса [86, 87], допускающую фиксированные анионные центры, W. Mors et al. [82—84] в предположении постоянства активности лиганда по всей фазе мембранны достаточно убедительно показали, что в обеих моделях рассматриваемые мембранны должны проявлять катионную функцию вследствие очень низкой в сравнении с подвижностью металлокомплексов ML^+ , приближающейся к нулю, средней подвижности всех анионов в мембранны.

Мембранны на основе нейтральных МАК проявляют выраженную катионную функцию лишь в хлоридных растворах. Присутствие липофильных анионов (пикрата, перхлората, ттоцианата, иодида и даже интратра) в анализируемом растворе (рис. 2.7) может приводить к значительным отклонениям от идеальной катионной функции [45—48, 65, 67, 81—84] вследствие экстракции электролита по реакции



При больших значениях константы равновесия $K^{(e)}$ реакции (2.2) возрастает степень закомплексованности лиганда и, как следствие, уменьшается активность свободных молекул L в фазе мембранны.

Согласно концепциям, выдвинутым в [78, 88, 89], и данным экспериментальных исследований [65—67, 81—84] основная причина обращения катионной функции мембранны на основе МАК

в анионную при высоких концентрациях электролита с лиофильным анионом заключается в значительном уменьшении активности свободного комплексона L на границе раздела мембрана — водный раствор, образовании в мембранный фазе катионных комплексов ML^+ с постоянной активностью, которые ведут себя как анионообменники.

Результаты детального исследования проявления мембранами на основе МАК катионной функции и причин обращения катионной

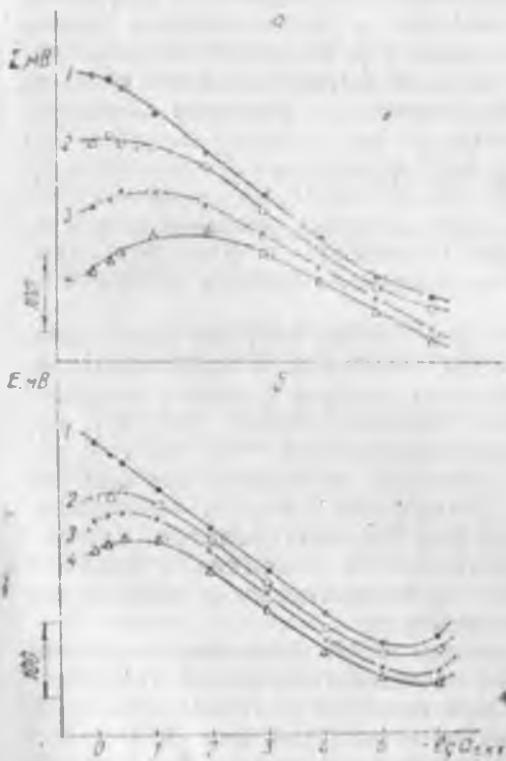


Рис. 2.7. Зависимость $E = -\lg a_{KCl}$ в растворах хлорида (1), роданида (2), перхлората (3) или пикрата (4) калия; мембраноактивное соединение дibenзо-4,13-дигидро-18-краун-6, пластификатор мембранны — диоктилфталат (а) и диоктилсебацинат (б)

либо эстафетным способом [96], либо в виде свободных ионов

В серии работ [60—62, 94, 97], посвященной причинам отключения катионной функции мембран на основе нейтральных МАК, обсужден вопрос о вкладе в мембранный потенциал энергетических эффектов, обусловленных неравновесным распределением

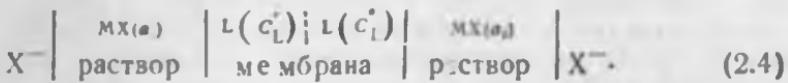
функции в анионную отражены в [50, 90—94]. Обнаружено [93], что в валиномицинсодержащие мембранны проникают в соизмеримых количествах катионы и анионы. Исследование транспорта ионов цезия и хлора через внутренние слои мембранны, содержащей валиномицин, путем определения числа переноса (t_1) с использованием радионуклидов показало, что число переноса ионов хлора близко к нулю, а основные переносчики тока — ионы цезия [91]. Причину отсутствия транспорта ионов хлора через внутренний слой мембранны авторы [92—94] видят в локализации их в диспергированной по мембранны водной фазе. Установлено [60—62, 95], что свободный комплексобразователь (валиномицин) также непосредственно участвует в переносе тока через мембрану ($t_{Val} \approx 0,60$). Проявление мембранной цезиевой функции объяснено [59, 91] тем, что наряду с комплексами $[Cs-Val]^+$ ионы цезия могут переноситься

комплексообразователя по фазе мембранны. Неравновесное распределение МАК может быть получено [61] при контакте мембраны с растворами электролита различных концентраций в элементе:



Сопряженный перенос определен совместным противоположным движением в мембране комплексных частиц ML^+ и комплексообразователя L . Градиент химического потенциала переносчика L возникает вследствие различной степени его закомплексованности на границах раздела фазы' и фазы'' в элементе (2.3).

Влияние эффекта сопряженного переноса комплекса на величину мембранных потенциалов в явном получено [60] путем анализа ЭДС гальванического элемента, включающего двухслойную мембрану с различной концентрацией комплексообразователя по слоям



В условиях постоянства концентрации комплексона ЭДС элемента (2.4) на одной из поверхностей мембраны в рамках предположений: сопряженность потоков комплексообразователя и катиона проявляется лишь в движении комплексных частиц $[ML]^+$; термодинамически определенные комбинации коэффициентов активностей отдельных ионов и коэффициент активности свободного комплексона постоянны; отношения подвижностей всех частиц, участвующих в переносе, постоянны; потоком анионов в фазе мембраны можно пренебречь — выражена уравнением

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{C}_L + \frac{\bar{U}_M}{\bar{U}_{ML}} \cdot \bar{\beta}_{ML}}{\bar{C}_L + \frac{\bar{U}_M}{\bar{U}_{ML}} \cdot \bar{\beta}_{ML}}, \quad (2.5)$$

где \bar{U} , \bar{C} — подвижности и концентрации соответствующих частиц в мембране; $\bar{\beta}_{ML}$ — константа устойчивости комплекса в мембране.

Зависимость $E = -\ln \bar{C}_L$ согласно уравнению (2.5) выражается кривой с двумя линейными участками — горизонтальным в области $\bar{C}_L \ll (\bar{U}_M / \bar{U}_{ML}) \cdot \bar{\beta}_{ML}$ и с угловым коэффициентом в области концентраций $\bar{C}_L \gg (\bar{U}_M / \bar{U}_{ML}) \cdot \bar{\beta}_{ML}$.

Систематическое экспериментальное исследование [61, 62, 94—97] гальванических элементов, включающих мембранны с неравновесным распределением МАК (валиномицин, тетранактин), в основном подтвердило концепцию сопряженного транспорта нейтрального комплексообразователя и металлокомплекса: по мере

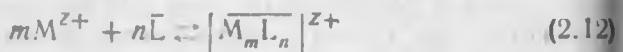
Из уравнения (2.6) с учетом $K_{BL}^{(e)} K_{AL}^{(e)} = K_{A/B}^{(e)}$ получено выражение для коэффициента селективности $K_{A/B}$ мембран на основе нейтральных мембраноактивных комплексов

$$K_{A/B} = \left(\frac{\bar{U}_{BL}}{\bar{U}_{AL}} \right) \cdot \left(\frac{K_{BL}^{(e)}}{K_{AL}^{(e)}} \right). \quad (2.10)$$

Предположив для катионов одинакового заряда $\bar{U}_{BL} : \bar{U}_{AL} = 1$, получили уравнение для коэффициента селективности рассматриваемых мембран

$$K_{A/B} \approx \frac{K_{BL}^{(e)}}{K_{AL}^{(e)}} = K_{A/B}^{(e)}. \quad (2.11)$$

Обсуждая катионную избирательность мембран на основе МАК W. Morf et al. [83—85], учитывали присутствие в мембранный фазе свободных катионов и образование комплексов различной стехиометрии (ML^+ , $M_2L_3^+$, ...), рассматривая их как отдельные проникающие частицы. Константа $(K_{m,n}^{(e)})$ равновесия реакции экстракции



была выражена уравнениями

$$K_{m,n}^{(e)} = \bar{\beta}_{ML,n} \cdot K_M \cdot \bar{a}_L^n, \quad (2.13)$$

$$K_{m,n}^{(e)} = \beta_{ML,n} \cdot K_{ML,n} \cdot \frac{\bar{a}_L^n}{K_L}, \quad (2.14)$$

где $\bar{\beta}_{ML,n}$, $\beta_{ML,n}$ — константы устойчивости металлокомплексов $[M_mL_n]$ в мембранный и водной фазах; K_M , $K_{ML,n}$, K_L — константы распределения свободного катиона M^+ , комплекса $[M_mL_n]$ и лиганда L .

Выражение мембранного потенциала φ_M для ячейки, содержащей катионы A^+ (основной) и B^+ (мешающий) одинакового заряда, с учетом присутствия их в мембранный фазе в виде свободных катионов и комплексных частиц произвольного состава, получено [7,32] в виде

$$\varphi_M = \frac{RT}{Z^F} \ln \frac{\sum_n \bar{U}_{AL,n} \cdot K_{A,n}^{(e)} \cdot a_A^* + \sum_n \bar{U}_{BL,n} \cdot K_{B,n}^{(e)} \cdot a_B^*}{\sum_n \bar{U}_{AL,n} \cdot K_{A,n}^{(e)} \cdot a_A^* + \sum_n \bar{U}_{BL,n} \cdot K_{B,n}^{(e)} \cdot a_B^*}. \quad (2.15)$$

Для случая, когда подвижности индивидуальных катионных форм (A^+ , AL^+ и BL^+ , B^+ , AL_2^+ и BL_2^+ и т. д.) отличаются друг от друга незначительно, выражение (2.15) упрощено:

$$\beta_M = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\sum_n K_{AL,n}^{(e)} \cdot a_A' + \sum_n K_{BL,n}^{(e)} \cdot a_B'}{\sum_n K_{AL,n}^{(r)} \cdot a_A'' + \sum_n K_{BL,n}^{(r)} \cdot a_B''}. \quad (2.16)$$

Потенциометрически наблюдаемая селективность $K_{A/B}$ в рассматриваемой модели [82—84] выражена уравнением

$$K_{A/B} \approx \frac{\sum_n K_{BL,n}^{(r)}}{\sum_n K_{AL,n}^{(r)}} = \frac{\sum_n \beta_{BL,n} \cdot K_{BL,n} \left(\frac{\bar{a}_L}{K_L}\right)^n}{\sum_n \beta_{AL,n} \cdot K_{AL,n} \left(\frac{\bar{a}_L}{K_L}\right)^n}. \quad (2.17)$$

Это уравнение характеризует ионообменную реакцию типа (2.9), $K_{AL,n} \cdot K_{BL,n}$ — константы равновесия реакции экстракции типа (2.12).

Таким образом, в теории селективности мембран на основе МАК Симона и Морфа коэффициент селективности ИСЭ на основе нейтральных макроциклических комплексов определяется отношением констант устойчивости $\beta_{ML,n}$ комплексов в водной фазе ($\beta_{BL,n}$ и $\beta_{AL,n}$); активностью лигандов в мембране, выражаемой соотношением

$$\frac{\partial \lg K_{A/B}}{\partial \lg \bar{a}_L} \approx \bar{n}_B - \bar{n}_A \quad (2.18)$$

(где \bar{n} — среднее лигандное число иона в мембране); экстракционными свойствами растворителя-пластификатора и отношением констант распределения соответствующих комплексных частиц (K_{BL}/K_{AL}).

В рассматриваемой теории в случае образования комплексов состава только 1:1 коэффициент селективности не зависит от концентрации лиганда в мембранный фазе и природы растворителя-пластификатора мембранны и в первом приближении выражается [33, 83] формулой, аналогичной выражению для $K_{A/B}$ по модели Эйзенмана [98]

$$K_{A/B} = \beta_{BL} / \beta_{AL}. \quad (2.19)$$

Однако для систем, в которых образуются комплексы катионов A^+ и B^+ различной стехиометрии (например, AL^+ и BL_2^+), в выражении для коэффициента селективности необходимо учитывать константы экстракции каждой частицы ($K_{AL}^{(r)}, K_{BL}^{(r)}, K_L$) и активность лиганда в фазе мембранны, а измеренные потенциометрически ($i=0$) коэффициенты селективности в этом случае будут описываться более строгим соотношением (2.17).

Предположение [75—77] о независимости сольватации металлокомплексов AL^+ и BL^+ от природы связанного катиона и растворителя, допущенное при выводе уравнения (2.19), реализуется в случае, если все полярные группировки комплексона эффективно экранируют связываемые катионы, как например в комплексах валиномицина с ионами K^+ , Rb^+ , Cs^+ . Между тем нетрудно представить ситуацию, когда комплексы с разными катионами имеют конформации, различающиеся числом доступных для сольватации полярных групп комплексона (например, КЭ с планарным расположением атомов кислорода), или же когда катион и молекулы растворителя конкурируют за отдельные лигандные группы. В этих случаях природа растворителя будет влиять на конформацию металлокомплексов AL^+ и BL^+ и, как следствие, на константы распределения и подвижности частиц, и коэффициент селективности можно выразить, комбинируя выражения (2.15) и (2.17), в виде

$$K_{A/B} = \frac{\sum_n \bar{U}_{BL,n} \cdot K_{BL,n}^{(1)}}{\sum_n \bar{U}_{AL,n} \cdot K_{AL,n}^{(1)}} = \frac{\sum_n \bar{U}_{BL,n} \cdot K_{BL,n} \left(\frac{a_L}{K_L}\right)^n \cdot \bar{U}_{BL,n}}{\sum_n \bar{U}_{AL,n} \cdot K_{AL,n} \left(\frac{a_L}{K_L}\right)^n \cdot \bar{U}_{AL,n}}. \quad (2.20)$$

Селективность мембран на основе нейтральных макроциклических лигандов в рамках модели Симона и Морфа [16, 99, 100] и Эйзенмана [70—77] строится на сопоставлении разностей изменений свободных энергий взаимодействия молекулы комплексона со сравниваемыми катионами и разностей изменений свободных энергий гидратации этих же катионов

$$-RT \ln \frac{\bar{U}_{BL,n} \cdot K_{BL,n}^{(1)}}{\bar{U}_{AL,n} \cdot K_{AL,n}^{(1)}} = (\Delta G_{BL}^0 - \Delta G_{AL}^0) - (\Delta G_{(H_2O)}^0 - \Delta G_{(H_2O)}^0), \quad (2.21)$$

где ΔG_{AL}^0 и ΔG_{BL}^0 — свободная энергия переноса катиона А и В из газовой фазы в полость молекулы макроцикла, который находится в мембранный фазе; $\Delta G_{(H_2O)}$ и $\Delta G_{(H_2O)}$ — свободная энергия переноса катиона из газовой в водную фазу, т. е. энергия гидратации. Разности свободных энергий в уравнении (2.21) согласно [70—72] включают энергетические эффекты следующих основных процессов: подготовки координационных центров лиганда (конформационные перестройки) к взаимодействию с катионом; взаимодействия между катионом и координационной оболочкой лиганда или молекулами воды; поляризацию заряженными комплексами ML^+ молекул мембранный фазы или воды; изменение объема растворителя (мембранный фаза или вода), вызванное появлением катионов M^+ , ML^+ , ML_2^+ , ..., ML_n^+ ; дополнительную деформацию лиганда, необходимую для оптимального связывания катиона координирующими фрагментами; статистический член, зависящий от

числа координирующих участков (количества гетероатомов) в молекуле лиганда.

Природа селективности комплексообразования КЭ (макроциклических комплексов) в рамках модели, развивающейся в [101] и учитывающей энергетические эффекты десольватации катиона, КЭ и сольватации образующегося комплекса, а также конформационно-взаимодействий катион — макроцикл КЭ, подробно обсуждена в 1.5 — 1.7. Показано, что при оценке и прогнозировании селективности комплексообразования КЭ необходимо учитывать вклад всех названных стадий процесса комплексообразования в энергетический баланс.

Среди различных взаимодействий, реализующихся между катионом и молекулой электронейтрального лиганда, как было сказано ранее, электростатическое ион-дипольное взаимодействие вносит существенный вклад в устойчивость комплексов и, как следствие, в мембранный селективность [1, 53, 102—104]. W. Simon, W. Morig энергию электростатического взаимодействия (ΔE) катиона с пятью координационными центрами (O-, N-, S-атомы) нейтрального переносчика предлагают [14—16] оценивать как разность между величинами энергии ион-дипольного взаимодействия (E_1) и диполь-дипольного взаимодействия (E_2) по выражению

$$\Delta E = E_1 - E_2 = N_A \left(n \frac{Z_e P}{r^3} - b \frac{P^2}{r^5} \right), \quad (2.22)$$

где Z_e — заряд катиона в электростатических единицах; P — постоянный дипольный момент молекулы лиганда; r — расстояние между центрами иона и диполя; N_A — число Авогадро; b — коэффициент, зависящий от геометрии координации [15].

В рамках рассматриваемой концепции Симона и Морфа, выражаемой уравнениями (2.21) и (2.22), устойчивость комплексов нейтральных лигандов возрастает с увеличением дипольного момента координирующих фрагментов. Эффект особенно велик для

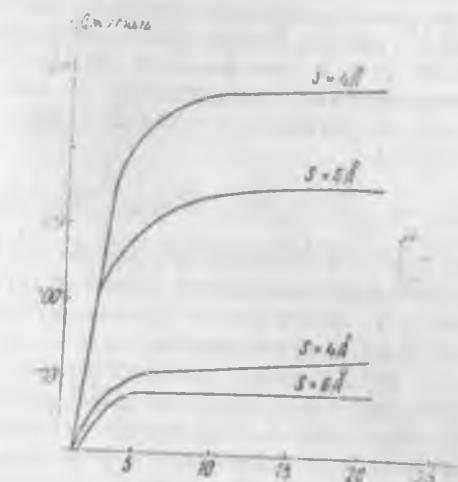


Рис. 2.8. Свободная энергия электростатического взаимодействия металлокомплекса с мембранным растворителем. Величины ΔE оценены для комплексов Na^+ и Ca^{2+} с почти одинаковыми кристаллографическими радиусами. Толщина лигандной оболочки 4–6 Å соответствует размерам металлокомплексов краун-эфиров

небольших и многозарядных ионов. Причем селективность комплексообразования авторы [15] интерпретируют внутрилигандными стерическими факторами, которые сводятся ими к модели максимального соответствия полости нейтрального лиганда радиусу иона-комплексообразователя.

Несомненным достижением рассматриваемой концепции [12, 70, 71] является попытка учета электростатического взаимодействия комплексных катионов с мембранным растворителем (пластификатором). Мембранные среды при этом рассматриваются как диэлектрик и поляризация мембранных растворителей комплексными ионами с применением уравнения Борна и учетом средней толщины лигандного слоя S может быть выражена уравнением [15, 105]

$$-\Delta G = N_A \frac{(Z_i)^2}{2r_C} (1 - 1/\epsilon), \quad r_C = r_m + S, \quad (2.23)$$

где $-\Delta G$ — свободная энергия переноса иона из газовой фазы в мембрану (энергия сольватации); ϵ — диэлектрическая проницаемость мембранных растворителей; r_C , r_m — радиус комплекса и катиона соответственно.

Расчет кривых зависимости $-\Delta G = f(\epsilon)$ с использованием уравнения (2.23) показал [105, 106] возможность увеличения избирательности к двухзарядным катионам в сравнении с однозарядными при одинаковом радиусе и применении растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью (рис. 2.8). Необходимо заметить, что при $\epsilon > 10$ величина ΔG уже практически не зависит от диэлектрической проницаемости растворителя мембраны при любой толщине лигандного слоя.

2.3. Взаимосвязь комплексообразующих, экстракционных и мембраноактивных свойств краун-эфиров

Транспорт ионов через мембранные, содержащие мембраноактивные комплексы (депсипептиды, депсины, краун-эфиры, криптанды), представляет многостадийный процесс, включающий в числе основных стадий гетерогенную реакцию комплексообразования на границе раздела фаз мембрана — водный раствор, экстракцию образовавшегося комплекса в фазу мембраны, транспорт катионного комплекса в фазе мембраны, диссоциацию подвижного комплекса на границе раздела фаз [1, 107]. Исследование взаимосвязи комплексообразующих, экстракционных и ионофорных свойств мембраноактивных комплексов может внести определенный вклад в формирование представлений о механизме функционирования биологических и искусственных мембран и, как следствие, может способствовать их эффективному применению.

Учитывая то обстоятельство, что транспортным свойствам мембран на основе МАК (в особенности антибиотиков) удалено достаточно внимания в литературе (см. [7—15, 96]), где детально

и критически рассмотрены современные теоретические представления о механизмах транспорта ионов через модифицированные нейтральными переносчиками мембранны, ограничимся кратким рассмотрением концепции [13, 50, 75–78, 108–110] о факторах, определяющих величину коэффициента селективности мембран на основе КЭ.

Дж. Эйзенман и др. [75–77], изучая факторы, определяющие селективность мембран на основе МАК, вывели общее полуэмпирическое выражение для коэффициента селективности ($K_{A/B}$) рассматриваемого типа мембран

$$K_{A/B} = \frac{\bar{U}_{BL}}{\bar{U}_{AL}} \cdot \frac{K_{BL}^{(e)}}{K_{AL}^{(e)}}, \quad (2.24)$$

где А, В — основной и посторонний катионы; \bar{U}_{AL} , \bar{U}_{BL} — подвижности комплексных частиц AL^+ и BL^+ в фазе мембраны; $K_{AL}^{(e)}$, $K_{BL}^{(e)}$ — соответствующие константы экстракции, протекающей по уравнению (2.7).

Исследование процессов комплексообразования показало [111–117], что комплексы одного и того же МАК (в основном исследованы высокомолекулярные антибиотики) с разными ионами обладают сходными конформациями и могут рассматриваться как изостерные — имеющие как одинаковую геометрию, так и близкое сходство свойств. Изостерность комплексов была положена Эйзенманом и др. в основу теоретических расчетов избирательности экстракции [98] и коэффициентов селективности мембран на основе МАК [75–77]. Так, основываясь на изостерности комплексов (свойства комплексов определяются лишь структурой и конформацией макроцикла и не зависят от природы связываемого катиона), приняли [76], что отношение подвижностей комплексных ионов равно единице ($\bar{U}_{BL} : \bar{U}_{AL} = 1$) и выражение (2.24) для коэффициента селективности мембран на основе МАК было представлено в виде

$$K_{A/B} = \frac{K_{BL}^{(e)}}{K_{AL}^{(e)}} = \frac{\beta_{BL}}{\beta_{AL}} \cdot \frac{D_{BL}}{D_{AL}}, \quad (2.25)$$

где D_{AL} , D_{BL} — коэффициенты распределения соответствующих комплексных частиц между мембраной и водным раствором; β_{BL} и β_{AL} — константы устойчивости комплексов AL^+ и BL^+ в водной фазе.

Для катионов с одинаковым зарядом приняли [77], что отношение $D_{BL} : D_{AL}$ близко к единице и не зависит от природы растворителя, а коэффициент селективности определяется лишь отношением констант устойчивости комплексов в водной фазе

$$K_{A/B} = \beta_{BL} / \beta_{AL}. \quad (2.26)$$

Вопрос корректности предположения об изостерности комплексов мембраноактивного комплексона с различными катионами детально рассмотрен в [1]. Анализ многочисленных литературных данных и результатов экспериментальных исследований позволил авторам сделать следующие выводы.

1. Влияние природы связанного катиона на свойства комплекса проявляется тем слабее, чем больше размеры молекулы комплексона и чем эффективнее она экранирует катион. Этим условиям в наибольшей степени удовлетворяют валиномицин и нактины.

2. Параметры, зависящие от энергии сольватации комплексов (например, коэффициенты распределения и константы экстракции), при переходе от одного иона к другому должны различаться. Это различие особенно ощутимо у комплексов КЭ с планарным расположением атомов кислорода — координирующих центров.

3. Предположение о независимости сольватации металлокомплекса от природы связанного катиона реализуется в случае, если полярные группы комплексона эффективно экранируют связываемый катион, как например в комплексах валиномицина с ионами K^+ , Rb^+ , Cs^+ .

Поэтому мы полагаем, что ионная избирательность мембран на основе КЭ зависит не только от отношения констант устойчивости комплексных катионов, но и от эффектов распределения (констант экстракции) ионов в системе мембрана — раствор и некоторой степени, видимо, от отношения подвижностей комплексных частиц AL^+ и BL^+ в фазе мембранны.

Корректность нашего предположения о природе ионной избирательности мембран на основе циклополиэфиров, видимо, можно установить путем анализа табл. 2.3 и 2.4, где приведены отношения констант устойчивости комплексов в среде абсолютированного метанола [110, 118]; отношения констант экстракции комплексных ионов щелочных металлов в системе хлороформный раствор циклополиэфира — водный раствор [13, 50]; определенные потенциометрически [23, 24, 45—49] и вычисленные по уравнениям (2.24) и (2.25) значения коэффициентов селективности мембран на основе рассматриваемых КЭ. Предполагается, что отношения равновесных величин констант устойчивости и электрофоретических подвижностей комплексов ML^+ в метанольном растворе и отношения констант экстракции и коэффициентов распределения в системе хлороформный раствор КЭ — водный раствор иона щелочного металла незначительно отличаются от соответствующих отношений в системе мембрана — водный раствор. Очевидно, это предположение справедливо для конформационно «жидких» КЭ (см. 1.4), конформация которых изменяется незначительно при смене растворителя. Сделанные предположения не противоречат допущениям [75—77], принятым при выводе уравнений (2.24) и (2.25).

Прежде чем приступить к анализу табл. 2.3 и 2.4, уточним наши представления об основных стадиях процесса транспорта

катионов через содержащие КЭ мембранны и явлениях, сопровождающих этот процесс [13, 108].

1. В фазе свежеприготовленной мембранны до ее контакта с водным раствором MX отсутствуют комплексы ML^+ и анионы X^- .

2. При контакте мембранны, где целиком локализован полиэфир, с водным раствором соли MX на границе раздела фаз протекает реакция комплексообразования



приводящая к образованию подвижных заряженных комплексов ML^+ , концентрация которых в приграничном слое определяется константой равновесия реакции комплексообразования.

3. Далее происходит экстракция образовавшегося комплекса ML^+ в фазу мембранны, причем процесс проникновения в мембранны заряженного комплекса ML^+ сопровождается одновременным проникновением в нее анионов X^-



Не исключена возможность образования в фазе мембранны ионных ассоциатов по реакции



Константа равновесия экстракции много больше константы образования по реакции (2.29) ионных пар, поэтому концентрация подвижных заряженных комплексов ML^+ в фазе мембранны определяется в основном константой экстракционного равновесия (2.28).

4. Не исключено проникновение в мембранны водного раствора с образованием в фазе мембранны диспергированной водной фазы, которая обусловливает микрогетерогенность мембранны [11, 90–92].

5. Затем происходит сольватация растворителем-пластификатором мембранны подвижных заряженных комплексов ML^+ и их диффузия (электрофоретический перенос) в толщу мембранны.

6. Транспорт катиона по фазе мембранны от одной границы раздела с водным раствором до другой может осуществляться путем диффузии заряженных комплексов ML^+ (наиболее вероятный механизм), эстафетным и проектным способами [96], а также сразу несколькими молекулами комплекса (коллективный транспорт) в виде подвижных заряженных частиц $ML^+, M_nL_m^+, \dots, [M_nL_m]^n+$ [1, 12].

7. Происходит диссоциация подвижной комплексной частицы $ML^+ (ML^+, M_nL_m^+)$ на границе раздела фаз $ML^+ \rightleftharpoons M^+ + L$.

8. В силу указанного выше в мембранны проникают сопротивляемые количества катионов M^+ и анионов X^- . Проявление мембранный в большинстве случаев катионной функции обусловлено застороженностью анионов в фазе мембранны ($U_x = 0$), которая

вызвана тем, что большая часть анионов находится в диспергированной водной фазе [90—91].

Обратимся к данным табл. 2.3 и 2.4. Сравнение значений отношений констант устойчивости [110, 118] металлокомплексов ($\beta_{M\text{L}}$: β_{KL}) с потенциометрически определенными [23, 24, 45—49] коэффициентами селективности $K_{K/M}$ показывает лишь качественную корреляцию между названными свойствами; возрастание отношения β_{RbL}/β_{KL} и β_{CsL}/β_{KL} в ряду диэтил-дибензо-18-краун-6 (диэтил-ДБ18К6), диэтил-дибензо-24-краун-8 (диэтил-ДБ24К8),

Комплексообразующие, экстракционные и мембраноактивные

Краун-эфир	Отношение констант устойчивости [110, 118]		
	β_{NaL}/β_{KL}	β_{RbL}/β_{KL}	β_{CsL}/β_{KL}
ДБ18К6	0,23	0,37	0,05
Диэтил-ДБ18К6	0,23	0,41	0,15
Диэтил-ДБ24К8	0,42	1,35	1,61
Диэтил-ДБ30К10	0,12	1,17	1,49
Дипропиля-ДБ18К6	0,23	0,41	0,04
Дибутил-ДБ18К6	0,23	0,40	0,04
Диамил-ДБ18К6	0,23	0,40	0,04
Дигексил-ДБ18К6	—	1,0	0,8
Дигептил-ДБ18К6	—	0,70	0,4
Диоктил-ДБ18К6	—	0,70	0,3

диэтил-дибензо-30-краун-10 (диэтил-ДБ30К10) сопровождается понижением коэффициентов потенциометрической селективности; константа устойчивости комплекса калия с диэтил-ДБ30К10 примерно в 9 раз выше таковой для иона натрия и незначительно отличается от констант устойчивости этого лиганда с ионами рубидия и цезия. Это обусловливает существенное различие коэффициентов селективности ($K_{K/Na} = 3 \cdot 10^{-3}$; $K_{K/Rb} = 8 \cdot 10^{-1}$; $K_{K/Cs} = -1 \cdot 10^{-1}$). Сохранение постоянного значения отношений констант устойчивости ионов калия и натрия в ряду лигандов от ДБ18К6 до диамил-ДБ18К6 определяет постоянство (кроме диамил-ДБ18К6) величины потенциометрического коэффициента селективности; дальнейший рост алкильных цепей, ведущий к образованию массивных комплексов состава ML^+ [110, 118], может быть, на наш взгляд, одной из возможных причин понижения калий — натриевой избирательности. Незначительное изменение отношения констант устойчивости комплексов иона калия с КЭ от ДБ18К6 до диамил-ДБ18К6 к соответствующим константам устойчивости

комплексов ионов рубидия и цезия может быть одной из причин практической неизменности соответствующих коэффициентов селективности мембран на основе этих КЭ; образование всеми рассматриваемыми катионами комплексов состава ML^+ с дигексил-ДБ18К6, дигептил-ДБ18К6, диоктил-ДБ18К6 не оказывает заметного влияния на избирательность (см. табл. 2.3).

Существенное отличие отношений констант устойчивости β_{ML}/β_{KL} от соответствующих потенциометрических коэффициентов селективности мембран на основе всех рассматриваемых КЭ (отноше-

Таблица 2.3

характеристики краун-эфиров

Отношение констант экстракции [13, 50]			Потенциометрические измеренные значения коэффициентов селективности [3, 24, 45—49]		
$K_{Nal}^{(e)}$	$K_{RbL}^{(e)}$	$K_{CsL}^{(e)}$	$K_{K/Na}$	K_{KRb}	$K_{K/Cs}$
$K_{KL}^{(e)}$	$K_{KL}^{(e)}$	$K_{KL}^{(e)}$			
0,0027	0,01	0,025	0,0185	0,045	0,05
0,04	0,01	0,14	0,0185	0,155	0,185
0,10	0,62	0,85	0,01	1,0	0,4
0,017	0,5	0,25	0,003	0,8	0,1
0,005	0,012	0,065	0,0185	0,16	0,1
0,011	0,014	0,2	0,0185	0,16	0,122
0,017	0,017	0,2	0,05	0,16	0,025
0,023	0,017	0,5	0,085	0,145	0,07
0,019	0,022	0,4	0,185	0,07	0,1
0,018	0,014	0,45	0,185	0,165	0,075

ния констант устойчивости больше соответствующих коэффициентов селективности в 25—50 раз), на наш взгляд, свидетельствует о том, что селективность мембран (величина коэффициента селективности) на основе КЭ нельзя определять лишь отношением констант устойчивости комплексов. Другими словами, коэффициент селективности даже приближенно не равен отношению соответствующих констант устойчивости, а мембранныя селективность лишь качественно соответствует селективности комплексообразования.

Сопоставление потенциометрически измеренных коэффициентов селективности с соответствующими отношениями констант экстракции показывает (см. табл. 2.3), что эти величины отличаются друг от друга не более чем в 3—4 раза, а в некоторых случаях практически совпадают, т. е. ионная избирательность мембран на основе КЭ качественно и, можно сказать, количественно определяется отношением констант экстракции $K_{ML}^{(e)} : K_{KL}^{(e)}$. Этот факт позволяет сделать следующие выводы: избирательность гетеро-

генної реакции комплексообразования КЭ с катионом на границе раздела мембрана — водный раствор — необходимое условие селективного транспорта этого катиона через мембрану, но не определяющее величину коэффициента селективности фактором: катионная избирательность рассматриваемого сорта мембран определяется, очевидно, стадией переноса (экстракции) катионов через границу раздела мембрана — водный раствор, т. е. отношение констант экстракции близко к соответствующим величинам потенциометрических ($i=0$) коэффициентов избирательности.

Сравнение потенциометрически измеренных коэффициентов

Таблица 2.4

Коэффициенты селективности краунсодержащих мембран, вычисленные из экспериментальных данных по их комплексообразующим и экстракционным свойствам [13, 50, 110, 118] по уравнениям (2.24) и (2.25)

Краун-эфир	По уравнению (2.4)			По уравнению (2.5)		
	$K_{K\text{Na}}$	$K_{K\text{Rb}}$	$K_{K\text{Cs}}$	$K_{K\text{Na}}$	$K_{K\text{Rb}}$	$K_{K\text{Cs}}$
ДБ18К6	0,003	0,011	0,03	0,02	0,07	0,012
Диэтил-ДБ18К6	0,015	0,12	0,048	0,15	0,18	0,015
Дизтил-ДБ24К8	0,110	0,62	0,35	0,16	1,2	1,5
Дипропил-ДБ18К6	0,017	0,15	0,08	0,025	0,08	0,015
Диэтил-ДБ30К10	0,019	0,5	0,26	0,02	0,86	0,80
Дибутил-ДБ18К6	0,015	0,12	0,31	0,04	0,18	0,12
Диамил-ДБ18К6	0,033	0,075	0,32	0,04	0,18	0,12
Дигексила-ДБ18К6	0,55	0,26	0,32	0,04	0,21	0,15
Лигептил-ДБ18К6	0,55	0,032	0,6	0,04	0,08	0,3
Диоктил-ДБ18К6	0,65	0,16	0,63	0,04	0,17	0,16

селективности (см. табл. 2.4) мембран на основе Б15К5 и ДБ18К6 и их производных со значениями коэффициентов селективности, вычисленных из экспериментальных данных по комплексообразующим и экстракционным свойствам [13, 50, 110, 118] соответствующих КЭ, показывает достаточную близость этих величин. Различие более чем на один порядок вычисленных и потенциометрически измеренных значений $K_{\text{Na}/\text{M}}$ для мембран на основе диэтил-ДБ24К8 и диэтил-ДБ30К10 можно объяснить тем, что конформационное состояние этих «гибких» КЭ изменяется при смене растворителя (метанол — диоктилфталат), вследствие чего отношения $\beta_{\text{M}} : \beta_{\text{L}}$ не остаются постоянными в метаноле и диоктилфталате. На это косвенно указывается в [111—114].

Поскольку отношения подвижностей металлокомплексов Б15К5, ДБ18К6 и их производных в большинстве случаев близки к единице [1, 50, 110, 118], близость значений вычисленных и экспериментальных коэффициентов селективности (см. табл. 2.3) подтверждает мнение о том, что определяющий фактор катионной избирательности мембран на основе КЭ — стадия избирательного

переноса (экстракции) катионов через границу раздела мембрана — водный раствор, т. е.

$$K_{A/B} \approx \frac{K_{BL}^{(1)}}{K_{AL}^{(1)}} = \frac{\rho_{BL}}{\rho_{AL}} \cdot \frac{D_{BL}}{D_{AL}}.$$

Некоторые различия в значениях, вычисленных по формулам (2.24) и (2.25), и экспериментальных коэффициентов селективности можно, видимо, объяснить условностью принятого допущения о неизменности отношений коэффициентов распределения и электрофоретических подвижностей ионов при переходе от одного растворителя к другому: зависимостью коэффициентов распределения и потенциометрической селективности от концентрации КЭ в органическом растворителе (мемbrane) и от концентрации катионов водного раствора; различным специфическим взаимодействием растворителя (хлороформ) и пластиникатора (диоктилфталат) с КЭ и их комплексами.

Корреляционная зависимость коэффициентов избирательности поливинилхлоридных калийселективных мембран на основе дibenzo-4,13-дикарбон-6 [65—67] от отношения соответствующих констант экстракции [73, 74], приведенная на рис. 2.6, подтверждает наш вывод о природе избирательности ионоселективных мембран на основе КЭ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М. Мембрano-активные комплексы. М.: Мир, 1986. 463 с.
2. Strelac Z., Simon W. Highly selective potassium ion responsive liquid-membrane electrode. Anal. Lett. 1969. N 12, V. 2. P. 665—674.
3. Pioda L. A., Stankova V., Simon W. Potassium Ion Responsive Liquid Membrane Based on Valynomicin//Analyst. Letters, 1969. V. 2. P. 665—668.
4. Schöler R. P., Simon W. Antibiotika-Membran-electrode zur selectiven Erfassung von Ammoniumionenaktivaten. Chemie. 1970. Bd. 24. N 10. S. 372.
5. Petranek J., Ryba O. Po'assum-Selective Electrodes based on Macrocyclic Polyethers. The Effects of Structure of the Neutral Carrier on Selectivity//Anal. chim. Acta. 1974. V. 72. N 2. P. 375.
6. Simon W., Pretsch E., Ammann D., Monf W. E., Guggi M., Bissig R., Kessler M. Recent developments in the field of ion selective Electrodes//Pure Appl. Chem. 1975. V. 44. N 3. P. 613—623.
7. Morf W. E., Ammann D., Pretsch E., Simon W. Carrier antibiotics and model compounds of selective ion-sensitive Electrodes//IUPAC international Symp. on Ion-select. Electrodes Cardiff. 1973. P. 421—439.
8. Gadzekov V. P. Y., Moady G. J., Thomas J. D. R. Lithium ion-selection electrodes//Ion-select. Electrode Rev. 1986. V. 8. P. 173—207.
9. Buck R. P. Ion-selective Electrodes, po entiometry und Potentiometric Titration. Anal. chem. 1978. V. 50. N 5. P. 17R—29R.
10. Arnold M. A., Meyerhoff M. E. Ion-Selective Electrodes//Analyst. chem. 1984. V. 56. N 5. P. 20R.
11. Никольский Б. П., Матерова Е. А. Моноселективные электроды. Л.: Химия, 1980. 240 с.
12. Морф О. Принципы работы ионоселективных электродов и ионный транспорт. Пер. с англ. под ред. Петрухина О. С. М.: Мир, 1985. 280 с.

13. Синтез, мембраноактивные свойства и биологические эффекты краун-эфиров/Б. А. Ташмухамедов, А. И. Гагельганс, А. К. Ташмухамедова, У. З. Мирходжаев, М. В. Замараева, Ш. К. Норов. Ташкент: Фан, 1987. Гл. 3. С. 83—121.
14. Morf W., Simon W. Abschätzung der Alkali- und Erdalkali—Ionenselektivität von elektrisch neutralen Träger Antibiotika («Carrier-Antibiotika») und Modelverbindungen//Helvetica chimica Acta. 1971. Bd. 54. S. 2683.
15. Simon W., Morf W., Meier P. Organic Complexing Agents in Membranes//Structure and Bonding. 1973. V. 16. P. 113.
16. Morf W. E., Amman D., Bissig E., Oretsch E., Simon W. Chapter one Ca-ion selectivity of Neutral Macrocyclic and nonmacrocyclic complexing agents in membranes//Progres in Macrocyclic chemistry/Ed. by Izatt R. M., Christensen J. J. Pergamon Pres.. 1979. V. 1. P. 1—61.
17. Frant M. S., Ross J. W. Potassium Ion specific Electrode with High selectivity for Potassium Over Sodium//Science. 1970. V. 167. P. 987.
18. Ryba O., Petranek J. Potassium ion-selective Electrode based on dimethyl-dibenzo-30-crown-10 in A Poly (Vinyl chloride) matrix//J. Electroanalyt. Chem.—1973.—V. 44.—P. 425—430.
19. Никольский Б. П., Матерова Е. А., Грекович А. Л., Юринская В. Е. Пленочный калиевый электрод на основе валиномицина//Ж. аналит. химии. 1974. Т. 29. Вып. 2. С. 205—209.
20. Rechnitz G. H., Eyal E. Selectivity of cyclic polyether type liquid membrane electrodes//Anal Chem. 1972. V. 44. N 2. P. 370.
21. Ryba O., Petranek J. Miniature Potassium-selective Electrodes with Neutral Carriers in Poly (Vinyl Chloride) Matrix Talanta. 1976. V. 23. N 2. P. 156.
22. Ryba O., Knizakova E., Petranek I. Potassium polymers membrane electrodes based on neutral carriers//Collect. Czech. Chem. Communns. 1973. V. 38. N 2. P. 497.
23. Норов Ш. К., Ташмухамедова А. К., Вартанова О. Г. Пленочные калиевые электроды на основе макроциклических полизифиров//Электрохимия. 1978. Т. 14. Вып. 10. С. 1615. Деп. № 2045—78.
24. Норов Ш. К., Вартанова О. Г., Гуреев Е. С. Селективный к иону кальция пленочный электрод на основе М2ЭТФК//Аналит. химия. 1979. Т. 34. Вып. 5. С. 896.
25. Михельсон К. Н., Грекович А. А., Матерова Е. А. Электродные свойства пленочных валиномициновых мембран, пластифицированных нитросоединениями//Электрохимия. 1983. Т. 19. Вып. 2. С. 249—252.
26. Голубев В. Н., Гуцол А. Д. Влияние природы макроциклических полизифиров на электродные и транспортные характеристики жидких мембран//Электрохимия. 1983. Т. 19. Вып. 11. С. 1588—1592.
27. Грекович А. А., Матерова Е. А., Михельсон К. Н. К вопросу о влиянии природы растворителя на электродные свойства жидких и пленочных ионоселективных мембран//Ионный обмен и ионометрия/Под ред. Б. П. Никольского. Л.: ЛГУ. 1979. Вып. 2. С. 111—125.
28. Грекович А. Л., Гончарук О. А., Михельсон К. Н. К вопросу о влиянии природы растворителя на электродные свойства жидких и пленочных ионоселективных мембран (экспериментальные данные)//Ионный обмен и ионометрия/Под ред. Б. П. Никольского. Л.: ЛГУ. 1979. Вып. 2. С. 125—134.
29. Михельсон К. Н., Грекович А. Л., Матерова Е. А., Филиппов С. Ю. Влияние растворителя-пластификатора на электродную селективность пленочных валиномициновых мембран//Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 59—68.
30. Михельсон К. Н., Грекович А. Л., Матерова Е. А., Дементьев А. П. Калиевая селективность пленочных валиномициновых мембран, пластифицированных эфирами фталевой и адипиновой кислот//Электрохимия. 1982. Т. 18. Вып. 9. С. 1241—1245.
31. Mascini M., Pallozzi F. Selectivity of Neutral Carrier — PVC Membrane Electrodes//Anal. Chim. Acta. 1974. V. 73. P. 375—382.

32. Morf W., Simon W. Neutral carrier ionselective membrane electrodes// Hung. Sci Instrum 1977. N 41. P. 1—15.
33. Morf W., Amman D., Pretsch E., Simon W. Carrier antibiotics and model compounds as components of selective ion-selective electrodes//Pure. Appl. Chem. 1973. V. 36. N 4. P. 421—439.
34. Lamb I. D., Izatt R. M., Garrick D. G., Bradshaw J. S., Christensen J. J. The influence of macrocyclic ligand Structure of carrier—Facilitated Cation transport rates and selectivities through liquid membranes//J. Membr. Sci. 1981. V. 9. P. 83—107.
35. Kimura K., Ishikawa T., Tamura H., Shono T. Lipophilic bis crown ether derivatives of 15-crown-5 and 18-crown-6 as neutral carriers of ion-selective electrodes//J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 1984. N 2. P. 447—450.
36. Kimura K., Shono O. Alkali metal ion-selective electrodes based on bis (crown ether) derivatives containing nitrogen atom//Nippon Kagaku Kaishi. 1987. N 3. P. 277—282.
37. Puffer J. G., Cohen R. S. Field Determination of sodium and Potassium in Feldspars by ion-selective Electrodes//Chem. Geol. 1975. V. 15. P. 217.
38. Jamauchi M., Ishibashi N. Potassium ion-selective Membrane Electrodes Based on Naphto-15-crown-5//Anal. Chim. Acta. 1982. V. 136.
39. Yin R. Q., Huang S. Liquid-membranedicyanoargentate — sensitive Electrodes based on quaternary ammonium salts//Talanta. 1983. V. 30. N 6. P. 427—432.
40. Shoko T., Okatara M., Ikeda J., Kimura K., Tamura H. Sodium-selective pvc membrane Electrodes based on bis (12-crown-4)S//J. Electroanal. chem. 1982. V. 132. P. 99—105.
41. Oisher U. The Lipophilic Macroyclic Polyether-2,3,9,10-Dibenzo-1,4,8,11-tetraoxacyclotetradeca-2,9-diene (Dibenzo-14-crown-4): A selective Ionophore for Lithium Ions//J. Amer. chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4006.
42. Шпигун Л. К., Новиков Е. А. и Золотов Ю. А. Синтетические макроциклические соединения как мембранные активные компоненты ионоселективного электрода на свинец, //Аналит. химия. 1986. Т. 41. С. 617—621.
43. Новиков Е. А., Шпигун Л. А., Золотов Ю. А. Свинецселективные электроды на основе макроциклических реагентов//Аналит. химия. 1967. Т. 42. С. 885—890.
44. Nikolskii B. P., Materova E. A. Solid contact in membrane electrodes//Ion-selective Electrode Rev. 1985. V. 7. P. 3—39.
45. Норов Ш. К., Ташмухамедова А. К., Сайфуллина Н. Ж. Пленочные мембранные электроды, специфические к иону калия//Аналит. химия. 1982. Т. 37. С. 222—225.
46. Норов Ш. К., Мамаджанов Л. М., Ташмухамедова А. К., Сайфуллина Н. Ж. и Ташмухамедов Б. А. Электродные свойства мембран на основе дикарбонильных дibenzo-18-краун-6//Аналит. химия. 1984. Т. 39. С. 613—616.
47. Норов Ш. К., Мамаджанов Л. М., Ташмухамедова А. К. Свойства ионоселективных мембран на основе дикарбонильных дibenzo-18-краун-6//Всесоюзн. конф. по химии макроциклов: Тез. докл. Одесса, 1984. С. 181.
48. Норов Ш. К., Ташмухамедова А. К., Мамаджанов Л. М., Парниев Н. А. Ионофорные свойства и комплексообразование некоторых макроциклических полизифиров//Ионоселективные электроды и ионный транспорт: Тез. докл. Всесоюзн. конф. Л., 1982. С. 70.
49. Ташмухамедов Б. А., Гагельгане А. И., Мирходжаев У. З., Мамаджанов Л. М., Норов Ш. К. Исследование ионофорной активности новых краун-эфиров//Тез. докл. Всесоюзн. биофиз. съезда. М., 1982. Ч. 1. С. 205.
50. Norov Sh. K. In: International Symp. on Electroanalysis γ-Sensors. Cardiff, Wales, 1987. P. 9.

51. Мокров С. Б., Стефанова О. К. Влияние на мембранный потенциал неравновесного распределения нейтрального комплексона, специфически взаимодействующего с анионами//Вестн. Ленингр. ун-та. 1984. С. 41–46.
52. Стефанова О. К., Рождественская Н. В., Русина И. П. О механизме функционирования ионоселективных мембран на основе нейтральных комплексообразователей//Электрохимия. 1979. Т. 15. Вып. 10. С. 1561–1564.
53. Стефанова О. К. Об эффекте сопряженности потоков ионов и нейтрального комплексообразователя в мембранным потенциале//Электрохимия. 1979. Т. 15. Вып. 11. С. 1707–1710.
54. Стефанова О. К., Суглобова Е. Д. Электродные свойства калий-селективных мембран с различным содержанием валиномицина//Электрохимия. 1979. Т. 15. Вып. 11. С. 1710–1714.
55. Стефанова О. К., Суглобова Е. Д. Исследование эффекта сопряженного переноса ионов калия и валиномицина в мембранным потенциале//Электрохимия. 1979. Т. 15. Вып. 12. С. 1822–1824.
56. Стефанова О. К., Алагова З. С. Применение метода ЭДС для исследования переноса ионов во внутренних слоях натрий-селективной мембраны, содержащей нейтральный комплексообразователь. Ионный обмен и ионометрия/Под ред. Б. П. Никольского. Л.: ЛГУ, 1982. Вып. 3. С. 95–106.
57. Суглобова Е. Д., Стефанова О. К., Матерова Е. А. Проявление эффекта сопряженного переноса ионов калия и нейтрального комплексообразователя валиномицина в мембранным потенциале//Ионный обмен и ионометрия. Под ред. Б. П. Никольского. Л.: ЛГУ, 1982. Вып. 3. С. 106.
58. Стефанова О. К. Вест. ЛГУ. 1978. № 2. С. 94.
59. Стефанова О. К., Рождественская Н. В., Русина И. П. О механизме функционирования ионоселективных мембран на основе нейтральных комплексообразователей//Электрохимия. 1979. Т. 15. Вып. 10. С. 1561–1564.
60. Стефанова О. К. Об эффекте сопряженности потоков ионов и нейтрального комплексообразователя в мембранным потенциале//Электрохимия. 1979. Т. 15. Вып. 11. С. 1707–1710.
61. Стефанова О. К., Суглобова Е. Д. Электродные свойства калий-селективных мембран с различным содержанием валиномицина//Электрохимия. 1979. Т. 15. Вып. 11. С. 1710–1714.
62. Стефанова О. К., Суглобова Е. Д. Исследование эффекта сопряженного переноса ионов калия и валиномицина в мембранным потенциале//Электрохимия. 1979. Т. 15. Вып. 12. С. 1822–1824.
63. Стефанова О. К., Алагова З. С. Применение метода ЭДС для исследования переноса ионов во внутренних слоях натрий-селективной мембраны, содержащей нейтральный комплексообразователь//Ионный обмен и ионометрия/Под ред. Б. П. Никольского. Л.: ЛГУ, 1982. Вып. 3. С. 95–106.
64. Суглобова Е. Д., Стефанова О. К., Матерова Е. А. Проявление эффекта сопряженного переноса ионов калия и нейтрального комплексообразователя валиномицина в мембранным потенциале//Ионный обмен и ионометрия. Под ред. Б. П. Никольского. Л.: ЛГУ, 1982. Вып. 3. С. 106.
65. Норов Ш. К., Гуламова М. Т., Норова Г. М. Электродные свойства мембран, модифицированных краун эфирами//Республ. конф. «Мембранны и мембранныя технология». Тез. докл. Киев, 1987. Т. 3. С. 33.
66. Норов Ш. К., Гуламова М. Т. Мембранны-активные свойства алкилированных в макроциклическое кольцо производных ДБ18К6//III Всесоюзн. конф. по химии и биохимии макроциклов. Тез. докл. Иваново, 1988. Т. 1. С. 90.
67. Норов Ш. К., Гуламова М. Т., Жуков А. Ф., Норова Г. М., Мамедова Ю. Г. Электродные характеристики мембран на основе производных дibenзо-18-краун-6//Аналит. химия. 1988. Т. 43. С. 936–991.

68. Pungor E., Umezawa I. Response Time in Electrochemical Cell's Containing Ion-Selective Electrodes//Anal. Chem. 1983. V. 55, P. 1432—1434.
69. Rechnitz G. A. Mechanistic aspects of ion-selective membrane Electrodes A subjective view//IUPAC International Symp. on ion-select. Electrodes. Cardiff. 1973. P. 457—471.
70. Amman D., Morf W., Meier P. C., Pretsch E., Simon W. Neutral carrier based ion-selective Electrodes' Ion-selective Electrode Rev. 1983. V. 5, P. 3—92.
71. Takagi M., Nakamura H. Analytical application of functionalized crown ether metal complexes J. Coord. Chem. 1986. V. 15, N 1. P. 53—82.
72. Simon W., Amman D., Bussmann W. Ion-Selective Membranes Based on Neutral Carr. Frontiers of chemistry. Ed. K. Laidler: Pergamon Press. 1982. N 4. P. 217—249.
73. Gloe K., Miche P., Mamedova J. G., Sebanov A. I., Babazade A. M. Extraktions-eigenschaften von 5-alkyl- und 5,14-dialkylsubsituierter 1,2,10,11-Dubenzoo-(18)-krone-6-ethern. Z. Chem. 1983. Bd. 23. Heft 11. P. 412—413.
74. Мамедова Ю. Г., Шабанов А. Л., Бабаев Г. А. и Бабазаде А. М. Экстракция никратов щелочных металлов диглицилзамещенными производными дубензо-18-краун-6. Аналит. химия. 1983. Т. 38. С. 1578—1583.
75. Ciani S. M., Eisenman G., Szabo G. Properties of Liquid Membranes Containing Neutral Molecular Carriers of Ions J. Membr. Biol. 1969. V. 1, P. 3.
76. Эйзенман Дж.//Ионоселективные электроды. Под ред. Дарст Р. М.: Мир, 1972. Гл. 1.
77. Ciani S. M., Eisenman G., Laprade G., Szabo G. In: Membranes/Ed. G. Eisenman. Marcel Bekker. 1973. N 4. V. 2. P. 142—180.
78. Bohles I., Buck R. P. Anion Responses and Potential Functions for Neutral Carrier Membrane Electrodes, Anal. chem. 1973. V. 45, N 12. P. 2057.
79. Lewis S. B., Buck R. P. Optimizing permselectivity for Neutral Cannier membrane electrodes//Analyst. Lett. 1976. V. 5, N 9. P. 439—449.
80. Leblence B., Crubb W. T. Long-lived Potassium ion selective polymer membrane electrodes//Anal. Chem. 1976. V. 48, N 12. P. 1658—1660.
81. Morf W., Kuhr G., Simon W. Reduction of the anion interference in neutral carrier liquid-membrane electrodes responsive to cations//Anal. Lett. 1974. V. 7, N 1. P. 9—22.
82. Morf W., Amman D., Simon W. Elimination of the anion interference in neutral carrier cation-selective membrane electrodes//Chimia. 1974. V. 28. N 2. P. 65.
83. Morf W., Whurmann H., Simon W. Transport Properties of Neutral Carrier Ion Selective Membranes//J. Aral. Chem. 1976. V. 48, N 7. P. 1031—1039.
84. Moody G. J., Thomas J. D. R. Poly (Vinylchloride) Matrix Membrane Ion-Selective Electrodes Ionselctive Electrodes//Anal. Chem. 1978. V. 1. P. 287—309.
85. Morf W. E. Calculation of Liquid-Junction Potentials and Membrane Potentials on the Basis of the Planck Theory//Anal. Chem. 1977. V. 49, N 6. P. 810—813.
86. Teorell T. Electrochemistry. 1951. V. 55. P. 460.
87. Morf W. E., Simon W. Reduction for the Anion Interference Neutral Carrier Membrane Electrodes Responsive to Cations//Anal. Letters, 1974. V. 7. P. 9—22.
88. Meier P., Amman D. Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices/Ed. I. Koryta. Wiley ins. N. Y., 1983. P. 162.
89. Kydem O., Perry M., Bloch R. Transport Properties of Neutral Carrier Ion-Selective Membranes//IUPAC International Symp. on Ion-Select. Electrodes. Cardiff, 1973. v. 1, p. 44—49.

90. Никольский Б. П., Матерова Е. А., Устимов В. И. Зависимость электропроводности мембран с мембраноактивным комплексоном от времени//Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 1. С. 122—125.
91. Юринская В. Е., Стефанова О. К., Матерова Е. А. О механизме функционирования ионоселективных мембран на основе нейтральных комплексообразователей//Электрохимия. 1979. Т. 15. Вып. 5. С. 723—726.
92. Стефанова О. К., Михельсон К. Н. О природе анионной функции мембран на основе нейтральных комплексообразователей в растворах, содержащих липофильные анионы//Электрохимия. 1981. Т. 17. Вып. 4. С. 554—559.
93. Юринская В. Е., Стефанова О. К., Матерова Е. А., Глазунов В. В. О механизме функционирования ионоселективных мембран на основе нейтральных комплексообразователей. Распределение ионов разных знаков заряда между водным раствором и мембраной, содержащей валиномицин//Электрохимия. 1979. Т. 15. Вып. 3. С. 419—422.
94. Юринская В. Е., Стефанова О. К., Матерова Е. А. Применение метода ЭДС для исследования транспортных процессов во внутренних слоях мембран, содержащих валиномицин. //Электрохимия. 1981. Т. 17. С. 1628—1632.
95. Стефанова О. К., Рождественская И. В., Нефелова М. В., Свердлова А. Н., Скульский И. А. Электродные свойства ионоселективных мембран, содержащих нейтральный комплексообразователь ионактина//Электрохимия. 1981. Т. 17. Вып. 7. С. 1082—1086.
96. Маркин В. С., Чизмаджев Ю. А. Индуцированный ионный транспорт. М.: Наука, 1974.
97. Рождественская И. В., Стефанова О. К. Электропроводность аммонийселективных мембран, содержащих нейтральные комплексообразователи//Электрохимия. 1982. Т. 18. № 10. С. 1379—1386.
98. Eisenman G., Siani S., Szabo G. The effects of the macrotetrallide actin antibiotics on the equilibrium extraction of alcali metal salts into organic solvents//J. Membrane Biol. 1969. V. 1, N 2. P. 294.
99. Wührmann H. R., Morf W. E., Simon W. Modellberechnung der EMK und der Ionenselektivität von Membranelectroden—Messketten//Helv. Chim. Acta. 1973. Bd 56. S. 1011—1028.
100. Morf W. E. The principle of Ion-selective Electrodes and of membrane Transport. Budapest: Akadémiai Kiado, N. V.: Elsevier, 1981. 433 p.
101. Дашевский В. Г., Баранов А. П., Кабачник М. И. Пространственные аспекты образования хелатных комплексов металлов//Успехи химии. 1983. Т. 52. № 2. С. 268.
102. Lamb J. D., Izatt R. M., in: Coord. Chemistry of Macrocyclic Compounds. 1979. Part 2. P. 180.
103. Truter M. R. Structure and Bonding. 1973, v. 16, p. 113.
104. Truter M. R. In: Metall—Ligand interaction in Org. Chem. and Biochem. p. Dordrecht Holland, 1977. P. 317.
105. Morf W., Simon W. Berechnung von freien Hydratation—Senthalpien und Koordinationszahlen für Kationen aus leicht zugänglichen Parametern//Helv. Chim. Acta. 1971. Bd. 54, N 3. S. 794.
106. Guggi M., Fiedler U., Pretsch E., Simon W. A Lithium ionselective electrode based on a neutral carrier//Anal. Lett. 1975. V. 8m. N 12. P. 857.
107. Лев А. А. Моделирование ионной избирательности клеточных мембран. Л.: Наука, 1976. 198 с.
108. Норов Ш. К. Взаимосвязь комплексообразующих, экстракционных и мембраноактивных свойств краун-эфиров//Аналит. химия. 1987. Т. 42. С. 429—434.
109. Норов Ш. К. Взаимосвязь комплексообразующих и мембраноактивных свойств краун-эфиров//III Всесоюзн. конф. по химии и биохимии макроциклических соединений. Тез. докл. Иваново, 1988, Ч. 1. С. 89.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие

Глава 1. Комплексообразующие свойства краун-эфиров

- 1.1. Свойства, особенности строения и структура молекул краун-эфиров и их комплексов
- 1.2. Термодинамика комплексообразования

 - 1.2.1. Модельные представления процесса комплексообразования краун-эфиров в растворах
 - 1.2.2. Влияние растворителя и аниона на устойчивость металлокомплексов краун-эфиров
 - 1.2.3. Влияние заместителей

- 1.3. Электронная структура, конформационные характеристики и особенности сольватации

 - 1.3.1. Квантово-химические расчеты
 - 1.3.2. Распределение электростатического потенциала
 - 1.3.3. Исследования методами молекулярной механики
 - 1.3.4. Особенности сольватации краун-эфиров и их комплексов

- 1.4. Представления о природе селективности комплексообразования краун-эфиров
- 1.5. Анализ комплексообразования 3',3"-диалкилпроизводных дibenzo-18-краун-6 с катионами щелочных металлов
- 1.6. Анализ комплексообразования производных ДБ18К6, алкилированных в макропищевое кольцо
- 1.7. Анализ комплексообразования краун-эфиров с различным числом атомов кислорода в макропищевом кольце

Список использованной литературы

- ### Глава 2. Мембраноактивные свойства краун-эфиров и ионоселективные электроды на их основе
- 2.1. Мембранные ионоселективные электроды на основе краун-эфиров и других макропищевых соединений
 - 2.2. Механизм катионной избирательности мембран на основе макропищевых комплексов
 - 2.3. Взаимосвязь комплексообразующих, экстракционных и мембраноактивных свойств краун-эфиров

Список использованной литературы

Шариф Кахарович Норов

Комплексообразующие и мембраноактивные свойства краун-эфиров

Утверждено к печати Ученым советом Бухарского технологического института пищевой и легкой промышленности и НТС Министерства высшего и специального образования УзССР

Редактор Д. З. Мангушева

Художник Е. И. Владимиров

Художественный редактор Р. Н. Кривошей

Технический редактор Р. К. Лушникова

Корректор А. А. Ковалёва

ИБ № 5383

Сдано в набор 19.02.91. Подписано к печати 29.03.91. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Уч.-изд. л. 7,4. Усл. печ. л. 1. Тираж 1000. Заказ 43. Цена 1 р. 50 к.

Издательство «Фан» УзССР: 700047. Ташкент, ул. Гоголя, 70.

Типография Издательства «Фан» УзССР: 700170. Ташкент, проспект М. Горького,