

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ
 МЕТАЛЛОВ С НЕКОТОРЫМИ КРАУН-ЭФИРАМИ

И. В. ҚАЗИН, В. И. ҚЫСКИН, В. В. ГЕДЫМИН и Д. С. КАГАНЮК

Научно-производственное объединение «Энергия», Москва

Поступило 15 III 1978

Большое значение при разработке новых топливных композиций имеет вопрос о совмещении присадок, содержащих соли щелочных металлов с основными энергетическими компонентами. Растворимость присадок и устойчивость композиций в значительной мере определяют энергетикой взаимодействия ионов щелочных металлов с атомами ближайшего окружения. Важно найти вещества, способные давать достаточно прочные комплексы с указанными катионами. Применение квантовохимических методов может позволить существенно сузить круг рассматриваемых объектов.

В этом плане представляют интерес работы по изучению процессов комплексообразования с помощью полуэмпирических расчетных методов. В данной работе рассмотрены комплексы ионов щелочных металлов с краун-эфиром общей формулы $(\text{CH}_2)_{2n} \text{O}_n$. Кроме оценки прочности связи, в этих комплексах представлялось интересным выяснить, почему 12-краун-4 образует наиболее прочный комплекс с Li^+ , 18-краун-6 с Na^+ , а 24-краун-8 — с K^+ . [1].

Учитывая сложность объектов, а также то, что в существующих полуэмпирических методах, таких как ППДП, РМХ и т. п., как правило, получаются существенно завышенные значения энергий разрыва связей, для расчета распределения электронной плотности и прочности связей нами был использован простой метод [2], который сводится к выравниванию электроотрицательностей в виде

$$\text{ЭО}_i = Aq_i^2 + Bq_i + C + \text{КЭМ}$$

где A , B и C — параметры атома i , q_i — его эффективный заряд, КЭМ — поправка на электростатический потенциал, создаваемый всеми зарядами системы в точке атома i . В работах [3, 4], в частности, показано,

что с его помощью можно оценить распределение электронной плотности в количественном совпадении с данными, полученными в рамках вариантов метода *ab initio*.

Приведем еще несколько примеров:

$$\text{POF}_3: \quad q_P = +1,080, \quad q_F = -0,309, \quad q_O = -0,148 \\ +1,11 \quad -0,32 \quad -0,15 \text{ [5] (ab initio)}$$

$$\text{HCP:} \quad q_H = +0,220, \quad q_C = -0,368, \quad q_P = +0,148 \\ +0,226 \quad -0,307 \quad +0,081 \text{ [6] (ab initio)}$$

$$\text{Fe(C}_3\text{H}_3)_2: \quad q_{Fe} = +0,932, \quad q_C = -0,201, \quad q_H = +0,103 \\ +1,230 \quad -0,310 \quad +0,190 \text{ [7] (ab initio)} \\ +1,020 \quad -0,130 \quad +0,030 \text{ [8] (ab initio)} \\ +0,89 \text{ (из спектров Мессбауэра [9])}$$

$$\text{C}_3\text{H}_3: \quad q_H = +0,143, \quad +0,14 \text{ [10] (ab initio)}$$

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \bar{\text{O}}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}: \quad q_O = -0,248, \quad q_C = +0,572, \quad q_O = -0,162 \\ -0,278 \quad +0,601 \quad -0,162 \text{ [11] (ab initio)}$$

$$\text{Ti(ONO}_2)_4: \quad q_{Ti} = +2,07; \quad +2,10 \text{ [12] (ab initio) и т. д.}$$

Для построения зависимости ЭО были взяты данные из [13] в предположении, что основная и возбужденные конфигурации вносят в результирующий уровень вклад, пропорциональный максимальной мультиплетности их основных термов, откуда

$$\text{ЭO}_H = 109,8q_H^2 + 219,2q_H + 109,7 \text{ (1s)}$$

$$\text{ЭO}_O = 27,85q_O^2 + 147,5q_O + 126,9 \text{ (2p)}$$

$$\text{ЭO}_C = 28,00q_C^2 + 119,2q_C + 105,7 \text{ (2s, 2p)}$$

Поскольку данные о геометрии комплексов в растворах в литературе отсутствуют, возьмем для расчетов стандартные значения структурных параметров: $R_{CC} = 1,54$, $R_{CH} = 1,09$, $R_{CO} = 1,43 \text{ \AA}$, $\angle HCH = \angle CCH = 109^\circ 30'$, а C_3O_4 — скелет плоским. $\angle CCO = 109^\circ$ (по аналогии с геометрией $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [14]). Это предположение находится в соответствии с результатами, полученными из ИК и КР спектров солей К с краун-6 [15]. Дальнейшие рассуждения будут находиться в полном соответствии с выводом, что «комплексы катионов щелочных металлов с краун-эфирами образуются за счет электростатического взаимодействия катиона и отрицательного конца СО-диполя» [16].

Так как в молекуле три вида атомов, отличающихся друг от друга по симметрии, то для расчета значений q_i необходимо решить систему всего трех уравнений

$$\begin{cases} \Delta O - \Delta C = 0 \\ \Delta C - \Delta H = 0 \\ 4q_O + 8q_C + 16q_H = 0 \end{cases}$$

откуда находим: $q_O = -0,603$, $q_C = +0,334$, $q_H = -0,016$. Энергия кулоновского притяжения M^+ , расположенного в центре молекулы, с q_i атомов С, О и Н составит 146,9, что даже без учета вклада со стороны по крайней мере еще двух молекул H_2O , координированных к M^+ на перпендикуляре к плоскости молекулы, существенно превышает значение энергии сольватации Li^+ в водном растворе, равное 127,1 ккал/моль [17]. Энергия притяжения Li^+ к каждой из четырех вершин квадрата составит 36,7, а это больше, чем 34 ккал/моль, что соответствует $R_{LiO} = 1,85 \text{ \AA}$ для $Li^+ \cdots OH_2$ [18]. В комплексе $R_{LiO} = 1,78 \text{ \AA}$. Но, $q_O = -0,603$ (это меньше по абсолютной величине, чем $q_O = -0,654$ для $Li^+ \cdots OH_2$), так что меньшим в первом случае будет размер электронной оболочки атома кислорода. Оба фактора способствуют вхождению Li^+ в плоскость молекулы. Большие по размеру катионы других щелочных металлов не могут войти в плоскость молекулы. Предположим, что Na^+ может приблизиться к каждому из атомов О на $R = 2,25 \text{ \AA}$ [18] (для 24,0 ккал/моль в $Na^+ \cdots OH_2$). Проведя расчет, получим: $q_O = -0,467$, $q_C = +0,276$, $q_H = -0,022$, $E_{кул} = 64,1$ (по 16,0 на каждый контакт $Na^+ \cdots O$), то есть R в таком комплексе должно быть большим, чем 2,25 \AA , а $E_{кул}$ — меньшим.

Аналогично в случае комплекса с K^+ . При $R_{KO} = 2,65 \text{ \AA}$ [18] $q_O = -0,409$, $q_C = +0,259$, $q_H = -0,027$, $E_{кул} = 35,4$; $35,4/4 = 8,8 < 17,9$ ккал/моль (в случае $K^+ \cdots OH_2$). В соответствии с этим в комплексе должно быть большим R_{KO} и меньшей $E_{кул}$.

Получается, что при приближении M^+ к плоскости молекулы краун-эфира и последующем прохождении через нее зависимость $E_{кул} - R$ проходит через резко выраженный максимум. Очевидно, что для 12-краун-4 наиболее прочным будет комплекс с Li^+ .

Перейдем теперь к комплексам Li^+ , Na^+ и K^+ с 18-краун-6. Для тех же значений структурных параметров, что и в случае 12-краун-4, и плоского скелета кольца $C_{12}O_6$ получим расстояние от центра молекулы до каждого из атомов О, равное 2,50 \AA . При этом значении R в плоскость молекулы могут войти только Li^+ и Na^+ , а K^+ не может. Для первых двух комплексов: $q_O = -0,404$, $q_C = +0,242$, $q_H = -0,020$, $E_{кул} = 91,2$; $91,2/6 = 15,2$, что существенно меньше 24 ккал/моль, но имеется большой запас в значении R . Для K^+ при

$R_{\text{ко}} = 2,65 \text{ \AA}$, $q_{\text{O}} = -0,385$, $q_{\text{C}} = +0,235$, $q_{\text{H}} = -0,022$, $E_{\text{кул}} = 75,2$; $75,2/6 = 12,5 < 17,9 \text{ ккал/моль}$, поэтому должно быть большим $R_{\text{ко}}$ и меньшей $E_{\text{кул}}$.

Следует отметить, что для комплекса Li^+ с 18-краун-6 увеличивается конкуренция с точки зрения энергии комплексообразования между молекулой краун-эфира, с одной стороны, и молекулами H_2O , с другой. В случае комплекса Na^+ сумма $E_{\text{кул}}$ и энергии притяжения двух молекул воды, расположенных на перпендикуляре к центру молекулы краун-эфира превышает энергию сольватации (101 ккал/моль) в водном растворе. Для комплексов Li^+ и Na^+ величины $E_{\text{кул}}$ совпадают, однако вследствие различия в объемах ионов вероятность внедрения молекул воды между M^+ и атомами кислорода молекулы 18-краун-6 будет, очевидно, существенно большей в случае комплекса с Li^+ , который будет более лабильным, что найдет отражение в значении соответствующей константы устойчивости.

Очевидно также, что для комплексов с 24-краун-8 в плоскость молекулы смогут войти все три катиона, а в случае комплексов Li^+ и Na^+ наряду с уменьшением $E_{\text{кул}}$ будет большей лабильность.

Проведенные расчеты являются модельными, т. к. кольца C_{2n}O_n -скелетов молекул краун-эфиров при принятых структурных параметрах не могут быть совершенно плоскими. Это обусловлено тем, что для соседних атомов кислорода $R_{\text{ОО}} = 2,60$, которое несколько меньше рекомендованного в литературе «критического» значения, равного 2,76 \AA [19]. В подобных системах барьеры межконформационных переходов не превышают, как правило, 10—15 ккал/моль, поэтому при приближении M^+ по направлению к центру молекулы будут реализоваться те конформации, при которых $\sum R_{\text{МО}}$ будет минимальной. В этом случае максимальной будет величина $E_{\text{кул}}$. Для комплексов M^+ с краун-эфирами вклад энергии межконформационных переходов в общую энергию комплексообразования будет небольшим, т. к. в случае молекулы диоксана, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$, которая является начальной в гомологическом ряду указанных краун-эфиров, величина барьера перехода „креслованная“ составляет 4—5 ккал/моль.

Исходя из значения $R = 2,76$ в комплексе Li^+ с 12-краун-4 можно ожидать, что два атома кислорода, расположенные по диагонали квадрата, сместятся под плоскость молекулы, а два других будут находиться над плоскостью. Решив систему уравнений для этого случая, получим: $q_{\text{O}} = -0,630$, $q_{\text{C}} = +0,355$, $q_{\text{H}} = -0,020$, $E_{\text{кул}} = 127,9 \text{ ккал/моль}$ (по сравнению со 146,9 для плоской формы). С этой точки зрения комплекс в растворе будет стремиться к плоской форме. При этом максимальным будет вклад в общую энергию взаимодействия со стороны дополнительно координирующихся молекул, а возможности для координации будут наиболее благоприятными. Что касается соотношения плоской и неплюсской форм, то следует помнить об ориентировочном характере «критического» значения $R_{\text{ОО}}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. А. Овчинников, В. Т. Иванов, А. М. Шкроб, В сб. «Мембраноактивные комплексоны», Изд. «Наука», 1974.
2. Д. С. Каганюк, Рукопись делониров. в СНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 1975, № 455/75 деп.
3. Д. С. Каганюк, ЖНХ, 23, 2003 (1978).
4. Д. С. Даганюк, ЖНХ, 23, 2852 (1978).
5. L. H. Hillier, V. R. Saunders, J. Chem. Soc., A, 641 (1971).
6. J.-B. Robert, H. Marsmann, L. Absar, J. R. Van Vazer, J. A. C. S., 93, № 14, 3320 (1971).
7. M. M. Coutlera, J. Damynck, A. Vellard, Theoret. chim. Acta, 27, № 4, 281 (1972).
8. L. H. Hillier, M. R. M. Canadine, Disc. Faraday Soc., № 47, 27 (1969).
9. L. Y. Johansson, J. Blomquist, Chem. Phys. Lett., 34, № 1, 115 (1975).
10. P. Polltzer, P. H. Reggio, J. A. C. S., 94, № 24, 8308 (1972).
11. J. R. Sabin, H. Kim, Chem. Phys. Lett., 11, № 2, 224 (1971).
12. C. D. Garner, L. H. Hillier, M. F. Guest, J. Chem. Soc. Dalton Trans., № 19, 1934 (1975).
13. H. Basch, A. Viste, H. B. Gray, Theoret. chim. Acta, 3, 458 (1965).
14. Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, Л.—М., 1962.
15. M. Fouassier, J. C. Lasseques, J. chim. phys. et phys. chim. biol., 75, № 9, 865 (1978).
16. К. Д. Педерсен, X. К. Френсдорф, Усп. хим. 42, 492 (1975).
17. Л. Полинг, Общая химия, Изд. «Мир», М., 1974.
18. K. G. Spears, J. Chem. Phys., 57, № 5, 1842, 1850 (1972).
19. Физический энциклопедический словарь, т. 1—5, М., Изд. «Советская энциклопедия», 1960—1966.