

УДК 541.8

РАВНОВЕСНЫЙ ВЫХОД КОРОНАТОВ В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ И ВОДНО-ПРОПАН-2-ОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ

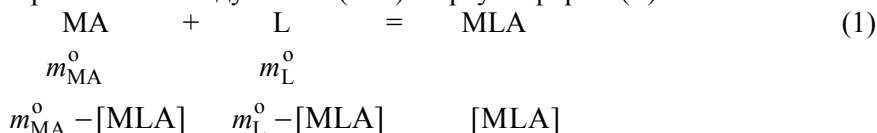
© 2008 Ларина О. В., Бондарев Н. В., Керн А. П.

Краун-эфиры широко применяются в качестве модельных соединений природных комплексообразователей благодаря сходству строения и способности связывать различные катионы [1-3]. Биологическая [4,5], ионофорная [6,7] и физиологическая [8,9] активность, проявляемая краун-эфирными комплексами (коронатами), существенно зависят как от их равновесной концентрации (дозы), так и от свойств среды. Поэтому одной из актуальных задач теории химических равновесий является прогнозирование равновесного выхода коронатов на основе первичных (сольватационных), концентрационных и солевых эффектов среды [10-12]. Сольватация изменяет скорость, а часто и направление и механизм химической реакции, влияет на выход продуктов и является эффективным способом управления реакцией [13-15]. В то же время для определения состава равновесного раствора необходимо располагать данными о концентрационных константах химического равновесия. В научной и справочной литературе, как правило, приводятся термодинамические константы либо константы равновесий при заданной ионной силе раствора. Вследствие этого численное значение концентрационной константы химического равновесия в широком интервале концентраций зависит от способа описания концентрационной зависимости коэффициентов активности реагентов и сопутствующих равновесий, в частности, ионной ассоциации.

Целью работы является прогнозирование равновесного выхода коронатов натрия (18-краун-6)NaCl и калия (18-краун-6)KCl в водно-метанольных (MeOH) и водно-пропан-2-ольных (PrOH-2) растворах и количественная интерпретация влияния первичных эффектов среды, равновесных концентраций реагентов (концентрационных эффектов) и коэффициентов активности солей (первичных солевых эффектов) на концентрационную константу устойчивости коронатов.

Методологическая часть

Для реакции комплексообразования между солью (MA) и краун-эфиром (L)



концентрационная константа образования монокоронатов K'_{MLA} связана со степенью превращения соотношением [16]

$$K'_{\text{MLA}} = \frac{[\text{MLA}]}{[\text{MA}][\text{L}]} = \frac{\alpha_{\text{L}} \alpha_{\text{MA}}}{(1 - \alpha_{\text{MA}})(1 - \alpha_{\text{L}})[\text{MLA}]} = \frac{\alpha_{\text{MA}}}{(1 - \alpha_{\text{MA}})(1 - \alpha_{\text{L}})m_{\text{L}}^{\circ}} = \frac{\alpha_{\text{L}}}{(1 - \alpha_{\text{MA}})(1 - \alpha_{\text{L}})m_{\text{MA}}^{\circ}} \quad (2)$$

где m° – начальная молярная концентрация реагента, моль/(кг растворителя); $[\text{MLA}]$, $[\text{MA}]$, $[\text{L}]$ – равновесные концентрации продукта комплексообразования и исходных веществ (реагентов); $\alpha_{\text{L}} = [\text{MLA}]/m_{\text{L}}^{\circ}$, $\alpha_{\text{MA}} = [\text{MLA}]/m_{\text{MA}}^{\circ}$ – доли исходных реагентов (MA или L), претерпевших превращение, или степень превращения.

Равновесный выход короната (MLA) определяется молярной долей этого вещества в равновесном состоянии системы (1) [11,17]:

$$X_{\text{MLA}} = \frac{[\text{MLA}]}{[\text{MA}] + [\text{L}] + [\text{MLA}]} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{ML}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{L}}} - 1} \quad (3)$$

В основу моделирования [10-12] равновесного выхода коронатов положены экспериментальные данные по термодинамическим константам устойчивости монокоронатов в водно-органических растворителях, полученные нами ранее [18-22], и следующие положения: в воде и водно-спиртовых растворителях образуются коронаты натрия и калия стехиометрии 1:1 [22]; процесс комплексообразования катионов с краун-эфиром не осложнен ионной ассоциацией солей; в водно-органических растворителях сохраняется первичная гидратная оболочка ионов

электролита. Подтверждением этому являются экспериментальные работы по исследованию зависимости химических сдвигов ^1H воды, растворимости солей и сдвигов в электронных спектрах поглощения от концентрации (сравнительно низкой) воды в водно-органических растворителях и расчеты *ab initio* методом МО-ССП, обзор которых приведен в [23]; концентрационная зависимость средних ионных коэффициентов активности электролитов описывается уравнением Стокса-Робинсона [23,24].

Уравнение связи между термодинамической (K) и концентрационной константой (K') равновесия комплексообразования хлоридов натрия и калия с эфиром 18-краун-6 имеют вид [10,11]:

– для реакции в воде (w)

$$K_{\text{MLCl}}^w = \frac{a_{\text{MLCl}}^w}{a_{\text{MCl}}^w a_{\text{L}}^w} = \frac{a_{\pm\text{MLCl}}^{2,w}}{a_{\pm\text{MCl}}^{2,w} a_{\text{L}}^w} = \frac{[\text{LMCl}]^{2,w} \gamma_{\pm\text{MLCl}}^{2,w}}{[\text{MCl}]^{2,w} \gamma_{\pm\text{MCl}}^{2,w} [\text{L}] \gamma_{\text{L}}^w} = K'_{\text{MLCl}} \frac{[\text{LMCl}]^w \gamma_{\pm\text{MLCl}}^{2,w}}{[\text{MCl}]^w \gamma_{\pm\text{MCl}}^{2,w} \gamma_{\text{L}}^w} \quad (4)$$

$$K'_{\text{MLCl}} = K_{\text{MLCl}}^w \frac{[\text{MCl}]^w \gamma_{\pm\text{MCl}}^{2,w} \gamma_{\text{L}}^w}{[\text{LMCl}]^w \gamma_{\pm\text{MLCl}}^{2,w}} \quad (5)$$

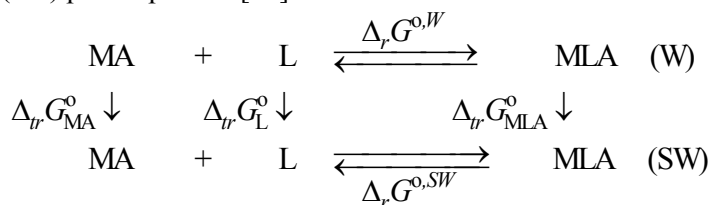
– для реакции в неводном (смешанном) растворителе (sw)

$$K'_{\text{MLCl}}^{\text{sw}} = K_{\text{MLCl}}^{\text{sw}} \frac{[\text{MCl}]^{\text{sw}} \gamma_{\pm\text{MCl}}^{2,\text{sw}} \gamma_{\text{L}}^{\text{sw}}}{[\text{LMCl}]^{\text{sw}} \gamma_{\pm\text{MLCl}}^{2,\text{sw}}} \quad (6)$$

При замене воды на неводный (смешанный) растворитель [10,11]

$$RT \ln \frac{K'_{\text{MLCl}}^{\text{sw}}}{K'_{\text{MLCl}}^w} = \left(\Delta_{tr} G_{\text{MCl}}^{\circ} + \Delta_{tr} G_{\text{L}}^{\circ} - \Delta_{tr} G_{\text{MLCl}}^{\circ} \right) + RT \left(\ln \frac{[\text{MCl}]^{\text{sw}}}{[\text{MCl}]^w} - \ln \frac{[\text{MLCl}]^{\text{sw}}}{[\text{MLCl}]^w} \right) + 2RT \left(\ln \frac{\gamma_{\pm\text{MCl}}^{\text{sw}}}{\gamma_{\pm\text{MCl}}^w} - \ln \frac{\gamma_{\pm\text{MLCl}}^{\text{sw}}}{\gamma_{\pm\text{MLCl}}^w} + \frac{1}{2} \ln \frac{\gamma_{\text{L}}^{\text{sw}}}{\gamma_{\text{L}}^w} \right) \quad (7)$$

Взаимосвязь стандартных термодинамических характеристик комплексообразования и переноса реагентов в системах краун-эфир – соль – вода – спирт вытекает из термодинамического цикла, записанного для реакции образования комплексов MLA в воде (W) и смешанном водно-органическом (SW) растворителе [19]



$$\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r G^{\circ,SW} - \Delta_r G^{\circ,W} = \Delta_{tr} G_{\text{MLA}}^{\circ} - (\Delta_{tr} G_{\text{MA}}^{\circ} + \Delta_{tr} G_{\text{L}}^{\circ})$$

или

$$RT \ln \frac{K_{\text{MLA}}^{\text{sw}}}{K_{\text{MLA}}^w} = \Delta_{tr} G_{\text{MA}}^{\circ} + \Delta_{tr} G_{\text{L}}^{\circ} - \Delta_{tr} G_{\text{MLA}}^{\circ} \quad (8)$$

Расчетная часть

Расчеты равновесного выхода коронатов натрия и калия в водно-спиртовых растворителях (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 масс. доли спирта) проведены для интервалов концентрации солей от 0.1 до 2.1 моль/(кг растворителя) и краун-эфира – от 0.1 до 0.7 моль/(кг растворителя). Концентрации варьировали от трехкратного превышения начальной концентрации соли над концентрацией краун-эфира до пятикратного избытка концентрации лиганда над концентрацией соли. Выбор составов водно-органических растворителей и интервала концентрации солей обусловлен рас-

творимостью солей: в воде $m_{\text{NaCl}} = 6.15$, $m_{\text{KCl}} = 4.70$ моль/(кг растворителя); в метаноле $m_{\text{NaCl}} = 0.24$, $m_{\text{KCl}} = 0.07$ моль/(кг растворителя) [25].

Степень связывания хлоридов натрия и калия эфиром 18-краун-6. Термодинамическая константа равновесия ($\text{MCl} + \text{L} = \text{LMCl}$) комплексобразования солей натрия и калия с краун-эфиром ($\text{L} \equiv 18\text{C}6$) в растворах равна [10,26]

$$K_{\text{MLCl}} = \frac{a_{\text{LMCl}}}{a_{\text{MCl}}a_{\text{L}}} = \frac{a_{\pm\text{LMCl}}^2}{a_{\pm\text{MCl}}^2a_{\text{L}}} = \frac{[\text{LMCl}]}{[\text{MCl}][\text{L}]} \frac{\gamma_{\text{LMCl}}}{\gamma_{\text{MCl}}\gamma_{\text{L}}} = \frac{[\text{LMCl}]^2 \gamma_{\pm\text{LMCl}}^2}{[\text{MCl}]^2 \gamma_{\pm\text{MCl}}^2 [\text{L}]\gamma_{\text{L}}}, \quad (9)$$

где $\text{M} \equiv \text{Na}^+$ или K^+ .

Из условия материального баланса следует

$$m_{\text{MCl}}^0 = [\text{MCl}] + [\text{LMCl}], \quad m_{\text{L}}^0 = [\text{L}] + [\text{LMCl}]$$

$$[\text{LMCl}] = \alpha_{\text{MCl}} m_{\text{MCl}}^0; \quad [\text{MCl}] = (1 - \alpha_{\text{MCl}}) m_{\text{MCl}}^0; \quad [\text{L}] = m_{\text{L}}^0 - [\text{LMCl}] = m_{\text{L}}^0 - \alpha_{\text{MCl}} m_{\text{MCl}}^0.$$

Тогда для концентрационной константы комплексобразования K'_{MLA} можно записать

$$K'_{\text{MLCl}} = K_{\text{MLCl}} \frac{\gamma_{\text{MCl}}\gamma_{\text{L}}}{\gamma_{\text{LMCl}}} = \frac{\alpha_{\text{MCl}}}{(1 - \alpha_{\text{MCl}})(m_{\text{L}}^0 - \alpha_{\text{MCl}} m_{\text{MCl}}^0)}, \quad (10)$$

где $\gamma_{\text{MCl}} = [\text{MCl}] \times \gamma_{\pm\text{MCl}}^2$, $\gamma_{\text{LMCl}} = [\text{LMCl}] \times \gamma_{\pm\text{LMCl}}^2$ [27] – концентрационные коэффициенты активности электролита как растворенного вещества (без учета диссоциации); γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности электролита; γ_{L} – концентрационный коэффициент активности краун-эфира; α_{MCl} – степень комплексобразования (степень связывания соли).

Таким образом,

$$m_{\text{MCl}}^0 \alpha_{\text{MCl}}^2 - \left(m_{\text{MCl}}^0 + m_{\text{L}}^0 + \frac{1}{K'_{\text{MLCl}}} \right) \alpha_{\text{MCl}}^2 + m_{\text{L}}^0 = 0 \quad (11)$$

Откуда

$$\alpha_{\text{MCl}} = \frac{p}{2} \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - q}, \quad \text{где } p = \left[1 + \frac{1}{m_{\text{MCl}}^0} \left(m_{\text{L}}^0 + \frac{1}{K'_{\text{MLCl}}} \right) \right]; \quad q = \frac{m_{\text{L}}^0}{m_{\text{MCl}}^0}.$$

Расчет степени связывания реагентов проведен методом итераций. В качестве начального приближения K'_{MLCl} использованы термодинамические константы устойчивости коронатов натрия и калия в водно-метанольных [18,19] и водно-пропан-2-ольных [20-22] растворителях.

Оценка средних ионных коэффициентов активности электролитов и коэффициентов активности краун-эфира. Описание концентрационной зависимости коэффициентов активности γ_{\pm} электролитов проведено по уравнению Стокса и Робинсона [23,24]

$$\lg \gamma_{\pm}^{(m)} = - \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} - \frac{h}{v} \lg a_s - \lg \left[\left(1 + M_o 10^{-3} (v - h) m \right) \right] \quad (12)$$

Величины чисел гидратации h и параметра наибольшего сближения ионов a для электролитов NaCl и KCl взяты из [28]. Активность растворителя a_s в растворах электролитов принималась равной активности воды. Параметр наибольшего сближения ионов для хлоридов коронатов натрия ($a = 6.685 \text{ \AA}$) и калия $a = 7.05 \text{ \AA}$ оценен в предположении, что ионы LM^+ и Cl^- в растворе разделены одной молекулой воды ($a = r_{\text{M}^+} + d_{\text{H}_2\text{O}} + r_{\text{Cl}^-}$). Эффективный радиус молекулы воды 1.93 \AA принят равным радиусу шара, объем которого равен абсолютному мольному объему воды при 25°C [29]. Кристаллографические радиусы ионов $r_{\text{K}^+} = 1.33 \text{ \AA}$, $r_{\text{Na}^+} = 0.965 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cl}^-} = 1.86 \text{ \AA}$ – средние величины из предложенных Полингом [30] и Гольдшмидтом [31].

Концентрационные коэффициенты активности 18-краун-6 эфира в водно-спиртовых растворах оценены по уравнениям $\lg \gamma_{\text{L}} = 0.195 m_{\text{NaCl}}$ и $\lg \gamma_{\text{L}} = 0.166 m_{\text{KCl}}$, приняв во внимание практи-

чески одинаковый характер влияния различных электролитов на коэффициенты активности неполярных неэлектролитов, в частности бензола [23,32].

Обсуждение результатов

На примере хлорида короната калия (рис. 1) показаны типичные зависимости равновесного выхода монокоронатов в воде и водно-метанольном ($X_{\text{MeOH}} = 0.692$) растворителе от начальной концентрации соли и краун-эфира, максимумы на которых отвечают стехиометрически эквивалентным количествам реагирующих веществ (одинаковым исходным концентрациям соли и краун-эфира).

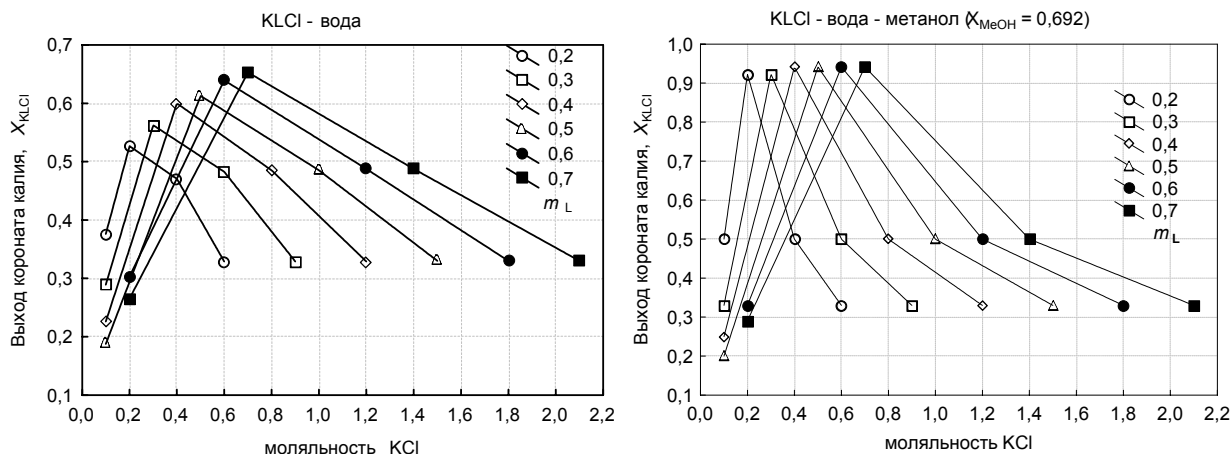
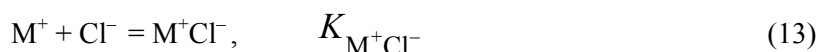


Рис. 1. Зависимость равновесного выхода хлорида короната калия от начальной концентрации соли и краун-эфира в воде и водно-метанольном растворителе.

На рис. 2 приведены зависимости равновесного выхода хлоридов коронатов натрия и калия от концентрации соли и лиганда, взятых в стехиометрическом соотношении, в водно-пропан-2-ольных и водно-метанольных растворителях. С возрастанием исходных концентраций реагентов в водно-спиртовых растворах равновесный выход коронатов вначале заметно растет, а начиная с концентраций реагентов $m_{\text{MCl}}^0 = m_{\text{L}}^0 = 0.5$ моль/(кг растворителя) и выше рост замедляется, а выход короната калия остается практически постоянным (рис. 2) в смесях с высоким содержанием метанола и пропан-2-ола. Но если при концентрациях реагентов $m_{\text{MCl}}^0 = m_{\text{L}}^0 = 0.5 \div 0.7$ моль/(кг растворителя) в водно-метанольных растворителях ($X_{\text{MeOH}} = 0.692$), равновесный выход: $X_{\text{KLCI}} = 94\%$ и $X_{\text{NaLCI}} = 75 \div 77\%$, то в водно-пропан-2-ольном растворителе ($X_{\text{PrOH-2}} = 0.545$) равновесный выход короната составляет: $X_{\text{KLCI}} = 85 \div 86\%$ и $X_{\text{NaLCI}} = 59 \div 62\%$.

Таким образом, на основе водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворителей можно в широком диапазоне исходных концентраций реагентов варьировать равновесный выход коронатов, что имеет важное практическое значение при моделировании свойств жидких мембран с целью изучения количественных характеристик транспорта катионов ионофорами [33].

К вопросу о влиянии ассоциации ионов на равновесный выход коронатов. Для сред с низкими диэлектрическими проницаемостями или при достаточно высокой концентрации электролита усложняющим фактором является ассоциация ионов [34], так как равновесия ассоциации



тоже зависят от первичных эффектов среды [34] и солевых эффектов [23] (средних ионных концентрационных коэффициентов активности электролитов и коэффициентов активности ионных пар):

$$K_{\text{M}^+\text{Cl}^-} = \frac{[\text{M}^+\text{A}^-]\gamma_{\text{M}^+\text{Cl}^-}}{[\text{M}^+][\text{A}^-]\gamma_{\pm\text{MCl}}} \quad \text{и} \quad K_{\text{ML}^+\text{Cl}^-} = \frac{[\text{ML}^+\text{A}^-]\gamma_{\text{ML}^+\text{Cl}^-}}{[\text{ML}^+][\text{A}^-]\gamma_{\pm\text{MLCl}}}.$$

С учетом равновесий (13) и (14) выход коронатов определяется мольной долей

$$X_{MLA} = \frac{[ML^+]}{[ML^+] + [M^+] + [L] + [M^+Cl^-] + [ML^+Cl^-]} \quad (15)$$

Влияние равновесий (13) и (14) на выход коронатов можно учесть при наличии данных по концентрационным константам ионной ассоциации. При этом дискуссионной остается проблема описания концентрационной зависимости коэффициентов активности реагентов и продуктов реакции. Работы в этом направлении нами ведутся [35,36].

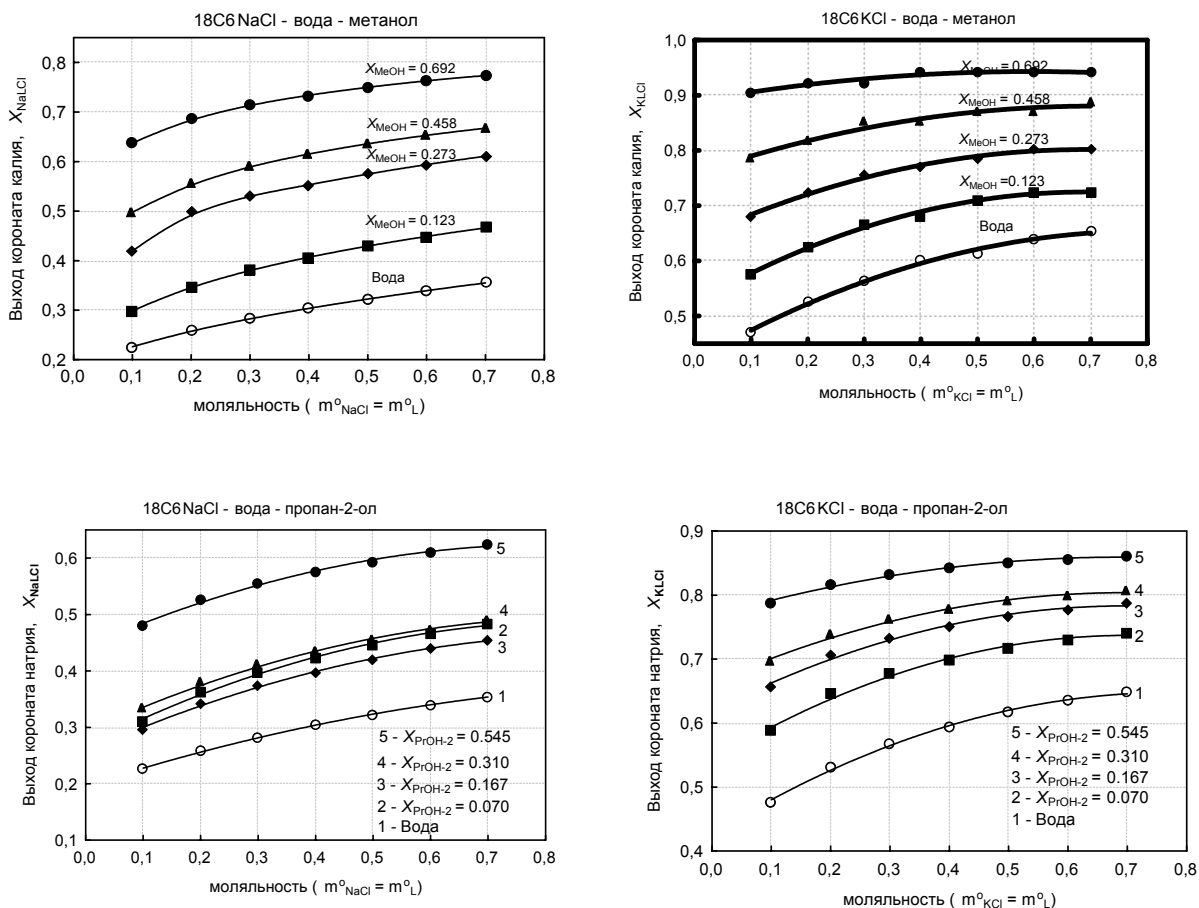


Рис. 2. Зависимость равновесного выхода коронатов натрия и калия от стехиометрически эквивалентных количеств веществ (соли и лиганда) и состава водно-спиртовых растворителей.

Влияние первичных эффектов среды, равновесных концентраций реагентов и солевых эффектов на выход коронатов. От численного значения концентрационных констант комплексообразования зависит равновесный выход продукта реакции $MCl + L = MLCl$. На рис. 3 показано влияние эффектов среды $\Sigma\Delta_r G_i^0$, равновесных концентраций реагентов $\Sigma\Delta G([i])$ и солевых эффектов $\Sigma\Delta G(\gamma)$ на изменение концентрационных констант комплексообразования в зависимости от состава водно-спиртовых растворителей для $m^0_{MCl} = m^0_L = 0.5$ моль/(кг растворителя).

Увеличение выхода коронатов в водно-спиртовых растворителях по сравнению с водой зависит от первичных эффектов среды, так как энергии Гиббса переноса исходных веществ и продуктов реакции из воды в водно-спиртовые растворители $\Sigma\Delta_r G_i^0 < 0$. Эффекты концентрационные $\Sigma\Delta G([i]) > 0$ и солевые $\Sigma\Delta G(\gamma) > 0$ уменьшают концентрационную константу, а следовательно, выход продукта реакции при замене воды на водно-спиртовые растворители.

Термодинамика комплексообразования и переноса реагентов в стандартном состоянии. Первичные эффекты среды определяют устойчивость образующихся коронатов натрия и калия в стандартном состоянии [10-12], поэтому важной является количественная информация о

влиянии сольватационных эффектов реагентов на термодинамику комплексообразования эфира 18-краун-6 с солями калия и натрия в водно-спиртовых растворителях, в частности для построения прогностических моделей структура – свойство [37,38].

Уравнение (8), термодинамические характеристики комплексообразования [22], переноса эфира 18-краун-6 [22,39] и электролитов [40,41], положены нами в основу сопоставительного анализа влияния сольватации эфира 18-краун-6, солей натрия и калия (МА, где $M \equiv Na^+$ или K^+ ; $A \equiv Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-, BPh_4^-$), комплексов (LMA) на термодинамику образования монокоронатов натрия и калия в водно-метанольных растворителях. Термодинамические характеристики комплексообразования и переноса реагентов (табл. 1,2) стандартизированы по аквамолярной концентрационной шкале [42,43].

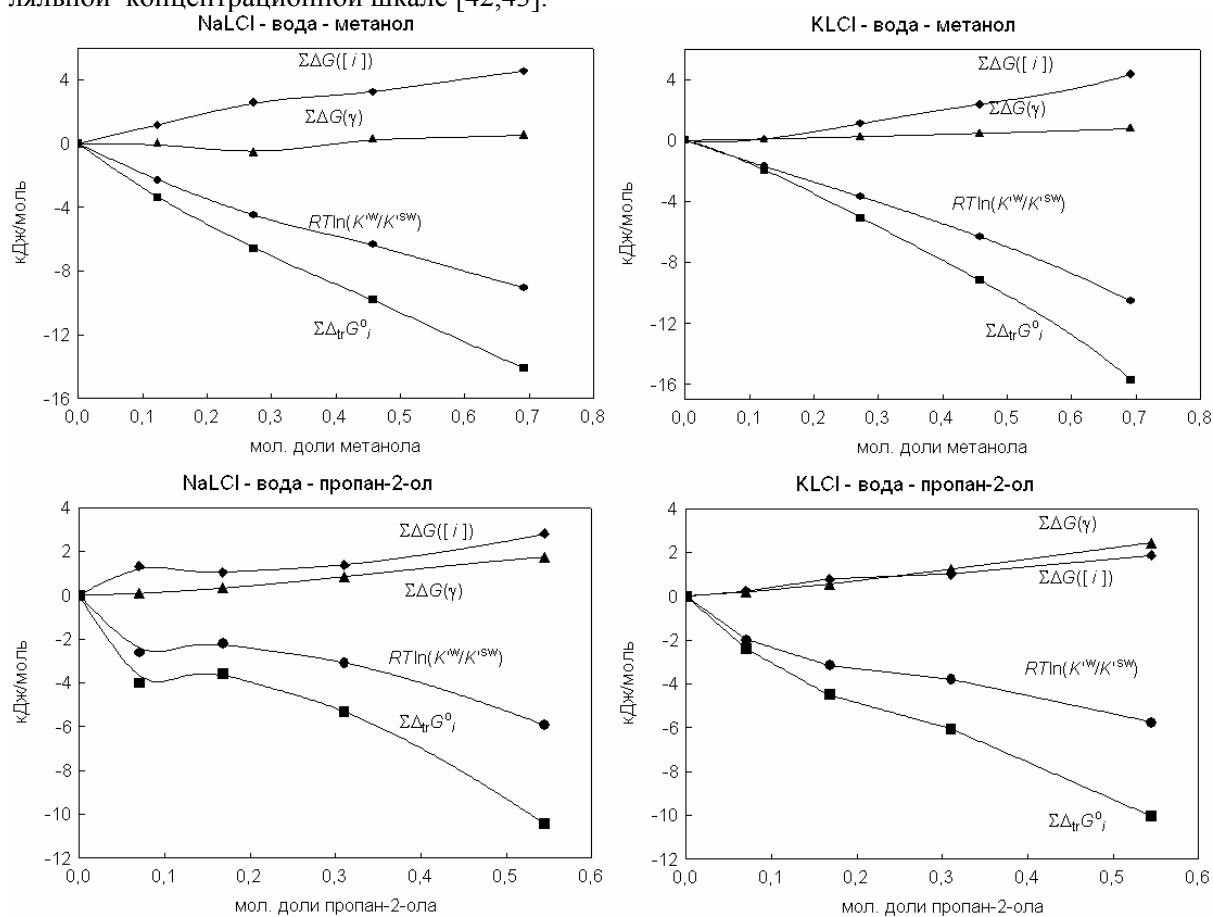


Рис. 3. Влияние первичных эффектов среды $\Sigma\Delta_r G_i^\circ$, равновесных концентраций реагентов $\Sigma\Delta G([i])$ и солевых эффектов $\Sigma\Delta G(\gamma)$ на изменение концентрационных констант комплексообразования в зависимости от состава водно-спиртовых растворителей для $m_{MCl}^\circ = m_L^\circ = 0.5$ моль/(кг растворителя).

По сравнению с водой устойчивость коронатов натрия и калия в водно-метанольных растворителях (табл. 1,2) возрастает ($\Delta\Delta_r G^\circ < 0$), однако в случае коронатов натрия возрастание устойчивости обусловлено как энтальпийными ($X_{CH_3OH} > 0.3$), так и энтропийными эффектами комплексообразования ($\Delta\Delta_r H^\circ < 0$, $T\Delta\Delta_r S^\circ > 0$), в то время как усиление устойчивости коронатов калия контролируется только энтальпией переноса реакции комплексообразования ($\Delta\Delta_r H^\circ < 0$, $T\Delta\Delta_r S^\circ < 0$) из воды водно-спиртовые растворители.

За исключением коронатов тетрафенилборатов натрия и калия ($LMBPh_4$), повышение устойчивости комплексов солей калия и натрия с эфиром 18-краун-6 обусловлено антагонизмом энергии Гиббса переноса реагентов [19,44,45] ($\Delta_r G^\circ(LMA) < (\Delta_r G^\circ(L) + \Delta_r G^\circ(MA))$; $\Delta_r G^\circ(L) > 0$, $\Delta_r G^\circ(MA) > 0$, $\Delta_r G^\circ(LMA) > 0$), а возрастание устойчивости комплексов $LMBPh_4$ в смешанных водно-метанольных растворителях по сравнению с водой обязано уменьшению энергии

Гиббса сольватации краун-эфира и стабилизации комплексных частиц ($\Delta_r G^\circ(L) > 0$, $\Delta_r G^\circ(\text{LMBPh}_4) < 0$) смешанным растворителем.

Таблица 1. Термодинамика переноса (в шкале аквамолярностей) реакции комплексообразования $\text{NaA} + \text{L} = \text{LNaA}$ ($\text{A} \equiv \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{BPh}_4^-$) и реагентов из воды в водно-метанольные растворители при 298.15К

Параметр, кДж/моль	мол. доли метанола									
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
NaA - 18-краун-6 – вода – метанол (перенос солей)										
$\Delta_r G^\circ$	-2.7	-4.9	-6.8	-8.4	-10.0	-11.5	-13.2	-15.0	-17.2	-19.7
$\Delta_r H^\circ$	0.9	0.7	0.2	-0.6	-1.4	-2.5	-4.0	-6.7	-11.2	-18.5
$T\Delta_r S^\circ$	3.5	5.6	6.9	7.8	8.6	9.1	9.1	8.3	5.9	1.2
18-краун-6 – вода – метанол (перенос солей)										
$\Delta_r G^\circ(L)$	0.7	1.5	2.2	3.0	3.7	4.5	5.3	6.0	6.8	7.5
$\Delta_r H^\circ(L)$	15.5	24.8	30.0	32.9	34.9	37.1	40.3	44.8	50.8	58.0
$T\Delta_r S^\circ(L)$	14.8	23.3	27.8	29.9	31.2	32.6	35.0	38.8	44.0	50.5
NaCl, LNaCl – вода – метанол (перенос солей)										
$\Delta_r G^\circ(\text{NaCl})$	2.5	4.6	6.9	8.7	10.3	12.2	13.8	15.5	17.2	19.1
$\Delta_r G^\circ(\text{LNaCl})$	0.6	1.2	2.3	3.2	4.0	5.1	5.9	6.6	6.8	6.9
$\Delta_r H^\circ(\text{NaCl})$	2.8	3.8	3.8	2.9	1.8	0.3	-1.6	-3.8	-7.1	-11.8
$\Delta_r H^\circ(\text{LNaCl})$	19.2	29.4	34.0	35.2	35.3	35.0	34.7	34.3	32.5	27.7
$T\Delta_r S^\circ(\text{NaCl})$	0.3	-0.8	-3.1	-5.7	-8.5	-11.8	-15.3	-19.4	-24.3	-30.9
$T\Delta_r S^\circ(\text{LNaCl})$	18.6	28.1	31.6	32.0	31.2	29.8	28.8	27.7	25.7	20.8
NaBr, LNaBr – вода – метанол (перенос солей)										
$\Delta_r G^\circ(\text{NaBr})$	1.9	3.8	5.3	6.8	8.9	10.5	12.2	13.9	15.3	16.5
$\Delta_r G^\circ(\text{LNaBr})$	0.0	0.4	0.7	1.3	2.6	3.4	4.3	5.0	4.9	4.3
$\Delta_r H^\circ(\text{NaBr})$	2.8	3.3	2.8	1.5	-0.5	-2.6	-5.0	-7.7	-11.4	-16.5
$\Delta_r H^\circ(\text{LNaBr})$	19.2	28.9	33.0	33.8	33.0	32.1	31.3	30.4	28.2	23.0
$T\Delta_r S^\circ(\text{NaBr})$	0.9	-0.5	-2.5	-5.2	-9.4	-13.0	-17.1	-21.7	-26.7	-33.0
$T\Delta_r S^\circ(\text{LNaBr})$	19.2	28.4	32.2	32.5	30.3	28.6	27.0	25.4	23.3	18.7
NaI, LNaI – вода – метанол (перенос солей)										
$\Delta_r G^\circ(\text{NaI})$	2.2	3.2	4.0	5.4	6.8	9.4	11.9	13.6	13.3	10.9
$\Delta_r G^\circ(\text{LNaI})$	0.2	-0.2	-0.6	0.0	0.5	2.4	3.9	4.6	2.9	-1.3
$\Delta_r H^\circ(\text{NaI})$	2.8	3.3	2.4	0.5	-1.7	-4.3	-7.4	-10.8	-15.5	-22.0
$\Delta_r H^\circ(\text{LNaI})$	19.2	28.9	32.6	32.8	31.8	30.4	28.9	27.3	24.1	17.5
$T\Delta_r S^\circ(\text{NaI})$	0.6	0.1	-1.6	-4.9	-8.5	-13.7	-19.3	-24.4	-28.8	-32.9
$T\Delta_r S^\circ(\text{LNaI})$	19.1	28.7	33.3	32.9	31.1	28.5	24.9	22.9	21.1	19.2
NaNO ₃ , LNaNO ₃ – вода – метанол (перенос солей)										
$\Delta_r G^\circ(\text{NaNO}_3)$	2.0	3.5	4.8	6.1	7.5	9.0	10.5	12.0	13.3	12.5
$\Delta_r G^\circ(\text{LNaNO}_3)$	0.1	0.1	0.2	0.6	1.3	2.0	2.6	3.0	3.0	0.3
$\Delta_r H^\circ(\text{NaNO}_3)$	5.8	6.6	5.2	3.4	1.6	-0.4	-3.0	-6.8	-11.8	-17.6
$\Delta_r H^\circ(\text{LNaNO}_3)$	22.2	32.1	35.4	35.7	35.0	34.3	33.2	31.4	27.8	21.9
$T\Delta_r S^\circ(\text{NaNO}_3)$	3.9	3.1	0.4	-2.7	-6.0	-9.4	-13.5	-18.8	-25.2	-30.1
$T\Delta_r S^\circ(\text{LNaNO}_3)$	22.1	32.0	35.1	35.0	33.8	32.3	30.6	28.3	24.8	21.6
NaClO ₄ , LNaClO ₄ – вода – метанол (перенос солей)										
$\Delta_r G^\circ(\text{NaClO}_4)$	1.7	3.1	4.2	5.2	6.3	7.5	9.0	10.6	11.9	10.4
$\Delta_r G^\circ(\text{LNaClO}_4)$	-0.2	-0.3	-0.3	-0.2	0.0	0.5	1.1	1.6	1.5	-1.9
$\Delta_r H^\circ(\text{NaClO}_4)$	7.0	6.3	3.4	0.7	-1.7	-4.4	-7.8	-11.3	-11.6	-1.9
$\Delta_r H^\circ(\text{LNaClO}_4)$	23.4	31.9	33.6	33.0	31.8	30.3	28.4	26.8	28.1	37.6
$T\Delta_r S^\circ(\text{NaClO}_4)$	5.3	3.2	-0.8	-4.6	-8.0	-11.9	-16.8	-21.9	-23.5	-12.2
$T\Delta_r S^\circ(\text{LNaClO}_4)$	23.6	32.2	33.9	33.2	31.7	29.8	27.3	25.2	26.5	39.5
NaBPh ₄ , LNaBPh ₄ – вода – метанол (перенос солей)										
$\Delta_r G^\circ(\text{NaBPh}_4)$	-2.1	-5.4	-8.9	-11.3	-14.1	-15.8	-17.1	-18.1	-19.1	-18.2
$\Delta_r G^\circ(\text{LNaBPh}_4)$	-4.0	-8.8	-13.5	-16.8	-20.4	-22.9	-25.0	-27.0	-29.5	-30.4
$\Delta_r H^\circ(\text{NaBPh}_4)$	23.5	31.4	30.4	24.9	18.2	11.1	3.9	-3.7	-12.1	-20.8
$\Delta_r H^\circ(\text{LNaBPh}_4)$	39.9	57.0	60.6	57.2	51.7	45.8	40.2	34.4	27.5	18.7
$T\Delta_r S^\circ(\text{NaBPh}_4)$	25.6	36.8	39.3	36.3	32.3	27.0	21.1	14.3	7.0	-2.6
$T\Delta_r S^\circ(\text{LNaBPh}_4)$	43.9	65.7	74.0	74.0	72.0	68.6	65.2	61.4	57.0	49.1

Таблица 2. Термодинамика переноса (в шкале аквамоляльностей) реакции комплексообразования NaA + L = LKA (A ≡ Cl⁻, Br⁻, I⁻, BPh₄⁻) и реагентов из воды в водно-метанольные растворители при 298.15 К

Параметр, кДж/моль	мол. доли метанола									
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
КА - 18-краун-6 – вода – метанол (комплексообразование)										
$\Delta\Delta_r G^\circ$	-1.3	-3.0	-5.1	-7.3	-9.7	-12.2	-14.7	-17.2	-19.5	-21.7
$\Delta\Delta_r H^\circ$	-5.3	-8.7	-10.7	-11.8	-12.5	-13.4	-14.9	-17.5	-21.8	-28.2
$T\Delta\Delta_r S^\circ$	-4.0	-5.7	-5.7	-4.5	-2.9	-1.2	-0.2	-0.4	-2.3	-6.5
18-краун-6 – вода – метанол (перенос лиганда)										
$\Delta_r G^\circ(L)$	0.7	1.5	2.2	3.0	3.7	4.5	5.3	6.0	6.8	7.5
$\Delta_r H^\circ(L)$	15.5	24.8	30.0	32.9	34.9	37.1	40.3	44.8	50.8	58.0
$T\Delta_r S^\circ(L)$	14.8	23.3	27.8	29.9	31.2	32.6	35.0	38.8	44.0	50.5
KCl, LKCl – вода – метанол (перенос солей)										
$\Delta_r G^\circ(KCl)$	2.1	4.2	5.3	8.4	11.5	14.9	18.0	23.2	25.1	25.0
$\Delta_r G^\circ(LKCl)$	1.5	2.7	2.4	4.0	5.5	7.2	8.6	12.1	12.3	10.7
$\Delta_r H^\circ(KCl)$	2.1	2.8	2.5	1.4	-0.0	-1.5	-3.3	-5.3	-8.2	-12.1
$\Delta_r H^\circ(LKCl)$	12.3	18.9	21.8	22.5	22.3	22.2	22.1	22.0	20.8	17.6
$T\Delta_r S^\circ(KCl)$	0.0	-1.4	-2.8	-6.9	-11.5	-16.3	-21.3	-28.6	-33.3	-37.1
$T\Delta_r S^\circ(LKCl)$	10.8	16.3	19.3	18.5	16.8	15.1	13.6	9.9	8.5	6.9
KBr, LKBr – вода – метанол (перенос солей)										
$\Delta_r G^\circ(KBr)$	2.2	3.6	5.2	7.0	9.3	12.3	15.4	18.4	21.0	22.3
$\Delta_r G^\circ(LKBr)$	1.6	2.1	2.3	2.6	3.3	4.6	6.0	7.3	8.2	8.0
$\Delta_r H^\circ(KBr)$	1.8	1.8	0.9	-1.0	-3.0	-5.1	-7.3	-9.4	-12.0	-15.2
$\Delta_r H^\circ(LKBr)$	12.0	17.9	20.2	20.1	19.3	18.6	18.1	17.9	17.0	14.5
$T\Delta_r S^\circ(KBr)$	-0.4	-1.8	-4.3	-7.9	-12.3	-17.3	-22.6	-27.9	-33.0	-37.5
$T\Delta_r S^\circ(LKBr)$	10.4	15.9	17.8	17.5	16.0	14.1	12.2	10.6	8.8	6.5
KI, LKI – вода – метанол (перенос солей)										
$\Delta_r G^\circ(KI)$	2.0	2.7	4.1	5.9	8.1	10.8	14.0	16.0	16.0	11.5
$\Delta_r G^\circ(LKI)$	1.4	1.2	1.2	1.5	2.1	3.1	4.6	4.9	3.2	-2.8
$\Delta_r H^\circ(KI)$	2.3	2.5	1.6	-0.3	-2.5	-5.0	-7.9	-11.0	-15.2	-20.9
$\Delta_r H^\circ(LKI)$	12.5	18.6	20.9	20.8	19.8	18.7	17.5	16.3	13.8	8.8
$T\Delta_r S^\circ(KI)$	0.3	-0.2	-2.5	-6.1	-10.6	-15.7	-21.9	-27.1	-31.2	-32.4
$T\Delta_r S^\circ(LKI)$	11.1	17.5	19.6	19.3	17.7	15.7	13.0	11.4	10.6	11.6
KBPh ₄ , LKBPh ₄ – вода – метанол (перенос солей)										
$\Delta_r G^\circ(KBPh_4)$	-2.5	-5.8	-9.1	-11.6	-13.8	-15.5	-16.0	-17.0	-17.8	-19.1
$\Delta_r G^\circ(LKBPh_4)$	-3.1	-7.3	-12.0	-16.0	-19.8	-23.2	-25.4	-28.1	-30.6	-33.4
$\Delta_r H^\circ(KBPh_4)$	22.8	30.7	29.3	23.4	16.4	9.3	2.3	-5.2	-13.2	-21.1
$\Delta_r H^\circ(LKBPh_4)$	33.0	46.8	48.6	44.5	38.7	33.0	27.7	22.1	15.8	8.6
$T\Delta_r S^\circ(KBPh_4)$	25.3	36.5	38.4	35.1	30.2	24.9	18.3	11.7	4.6	-2.0
$T\Delta_r S^\circ(LKBPh_4)$	36.1	54.2	60.5	60.5	58.5	56.3	53.2	50.2	46.4	42.0

Примечание: $\Delta\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^{\circ SW} - \Delta_r G^{\circ W}$, $\Delta\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^{\circ SW} - \Delta_r H^{\circ W}$, $T\Delta\Delta_r S^\circ = T\Delta_r S^{\circ SW} - T\Delta_r S^{\circ W}$ – термодинамические параметры переноса реакции комплексообразования из воды (W) в водно-спиртовой растворитель (SW); $\Delta_r G^\circ = \Delta_s G^{\circ SW} - \Delta_h G^{\circ W}$, $\Delta_r H^\circ = \Delta_s H^{\circ SW} - \Delta_h H^{\circ W}$, $T\Delta_r S^\circ = T\Delta_s S^{\circ SW} - T\Delta_h S^{\circ W}$ – термодинамические характеристики переноса реагентов (s – сольватация, h – гидратация).

До $X_{CH_3OH} = 0.3$ синергизм энтальпии переноса реагентов [19,44] ($\Delta_r H^\circ(LNaA) > (\Delta_r H^\circ(L) + \Delta_r H^\circ(NaA))$; $\Delta_r H^\circ(L) > 0$, $\Delta_r H^\circ(MA) > 0$, $\Delta_r H^\circ(LMA) > 0$) способствует эндотермичности переноса реакции образования коронатов натрия ($\Delta\Delta_r H^\circ > 0$) из воды в водно-метанольные растворители. Дальнейшее увеличение содержания метанола в смешанном растворителе сопровождается экзотермичностью переноса реакции комплексообразования эфира 18-краун-6 с катионами натрия и калия ($\Delta\Delta_r H^\circ < 0$) в результате резкого возрастания эндотермичности переноса эфира 18-краун-6 ($\Delta_r H^\circ(L) > 0$).

Синергизм энтропии переноса реагентов [19,44] приводит к положительным энтропиям переноса реакции образования коронатов тетрафенилборатов натрия и калия (табл. 1,2), что определяет рост устойчивости комплексов в водно-метанольных растворителях ($\Delta\Delta_r G^\circ < 0$). Аналогичный стабилизирующий эффект энтропии переноса реакции комплексообразования краун-

эфира с другими солями сопряжен как с увеличением энтропии переноса комплексов ($T\Delta_{tr}S^\circ(LMA) > 0$), так и с уменьшением энтропии переноса солей ($T\Delta_{tr}S^\circ(MA) < 0$).

Заключение

В работе изложены методологические основы прогнозирования равновесного выхода коронатов и анализа влияния эффектов среды на концентрационную константу равновесия в реальных растворах. В частности, впервые показано влияние солевых, концентрационных и первичных эффектов водно-метанольных и водно-пропан-2-ольных растворов на равновесный выход коронатов натрия (18-краун-6)NaCl и калия (18-краун-6)KCl. Дальнейшее развитие работ в этом направлении связано с решением вопросов термодинамического описания многоступенчатого комплексообразования, влияния ионной ассоциации на равновесия образования комплексов, разработки достаточно удовлетворительных методов оценки коэффициентов активности электролитов, неэлектролитов и ионных ассоциатов в широком интервале концентраций реагентов и составов водно-органических растворителей.

Литература

1. Химия комплексов «гость-хозяин». Синтез, структуры и применения / Под ред. Ф.Фегтле, Э.Вебера. М.: Мир, 1988. 511 с.
2. Манорик П.А. Разнолигандные био-координационные соединения металлов в химии, биологии, медицине. К.: Наукова думка, 1991. 271 с.
3. Солдатов Д.В., Терехова И.С. // Ж. структ. химии. 2005. Т. 46. №1. С. 5–11.
4. Яцимирский К.Б., Мосин В.В., Козачкова А.Н., Ефименко И.А. // Коорд. химия. 1993. Т.19. № 10. С. 793–796.
5. Раевский О.А., Ткачев В.В., Казаченко В.П., Атовмян Л.О. // Изв. РАН. Сер. хим. 1991. №8. С. 1819–1824.
6. Иванов М.Г., Ващенко С.Д., Баклыков В.Г., Калиниченко И.И., Резникова Л.А. // Коорд. химия. 1989. Т.15. №3. С. 329–332.
7. Ткачев В.В., Атовмян Л.О. // Коорд. химия. 1994. Т.20. №4. С. 262–269.
8. Ткачев В.В., Атовмян Л.О., Якушенко И.К. Коорд. химия. 1993. Т.19. № 11. С. 831–838.
9. Ткачев В.В., Атовмян Л.О., Зубарева В.Е., Раевский О.А. // Коорд. химия. 1990. Т.16. № 4. С. 443–447.
10. Bondarev N.V. Book of abstracts Inter. conf. "Modern Physical Chemistry for advanced materials (MPS'07)". Kharkiv, Ukraine. 2007. P.169–171.
11. Smirnova E.V., Pershin A.S., Bondarev N.V. Abstracts X International conference on the problems of solvation and complex formation in solutions. Suzdal, Russia. 2007. Vol. II. 5S. 632-633.
12. Бондарев Н.В. Тез. докл. Междунар. конференции "Физико-химические основы новейших технологий XXI века". Москва, 2005. Т.1. ч.2. С. 245.
13. Научное наследие Н.А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии / Под ред. В.И. Лебеда, Н.О. Мчедлова-Петросяна, Ю.В. Холина. Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2007. 675 с.
14. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность / В.К. Абросимов, А.В. Агафонов, Р.В. Чумакова и др. М.: Наука, 2001. 403. с.
15. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 240 с.
16. Бондарев Н.В., Зайцева И.С. Материалы II Междунар. научно-практ. конф. "Научная мысль информационного века - 2007". Днепропетровск. "Наука и образование". 2007. Т. 3. С. 23–25.
17. Бондарев Н.В., Зайцева И.С. Материалы II Междунар. научно-практ. конф. "Европейская наука XXI века-2007". Днепропетровск. "Наука и образование". 2007. Т. 9. С. 61–63.
18. Кабакова Е.Н., Бондарев Н.В. Журн. физ. химии. 1998. Т.72. №7. С.1196–1199.
19. Бондарев Н.В. Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 1. С. 13–18.
20. Диди Ю., Бондарев Н.В. Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 8. С. 1267–1270.
21. Диди Ю., Цурко Е.Н., Бондарев Н.В. Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 6. С. 885–888.

22. Бондарев Н.В. Журн. физ. химии. 1999. Т.73. №6. С. 1019–1024.
23. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир. 1979. 712 с.
24. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. К.: Либідь. 1993. 540 с.
25. Desnoyers J.E., Jolicoeur C. Ionic solvation. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. New York, London. 1983. Vol. 5. P. 1–109.
26. Бондарев Н.В., Зайцева И.С. Материалы II Междунар. научно-практ. конф. "Европейская наука XXI века-2007". Днепропетровск. "Наука и образование". 2007. Т. 9. С. 61–63.
27. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.
28. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 176 с.
29. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
30. Pauling L. J. Amer. Chem. Soc. 1927. V. 49. № 3. P. 765–790.
31. Goldschmidt V.M. Ber. deut. Chem. Ges. 1927. Bd. 60. № 1. S. 1263–1296.
32. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 535с.
33. Химия жизни: Избранные труды / Ю.А. Овчинников. М.: Наука, 1990. 496 с.
34. Бондарев Н.В. Журн. физ. химии. 1999. Т.73. №1. С. 74–77.
35. Tsurko E.N., Bondarev N.V. J. Mol. Liquids. 2004. № 113. P. 29–36.
36. Зайцева И.С., Бондарев Н.В., Ефимов П.В., Жолновач А.М. Вестник Харьк. нац. университета. 2007. № 770. Химия. Вып. 15(38). С. 273–280.
37. Бондарев Н.В. Журн. общ. химии. 1999. Т.69. №2. С. 229–234.
38. Соловьев В.П. Термодинамика супрамолекулярных комплексов краун-эфиров и их макроциклических и ациклических аналогов. Дис. ... докт. хим. наук. Москва. ИФХЭ, 2007. 350 с.
39. Ларина О.В., Керн А.П., Бондарев Н.В. Журн. общ. химии. 1997. Т.67. №9. С. 1439–1442.
40. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819–852.
41. Hefter G., Marcus Y., Waghorne W.E. Chem. Rev. 2002. V.102. №8. P. 2773–2836.
42. Абросимов В.К. Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 97–156.
43. Tsurko E.N., Bondarev N.V. J. Mol. Liquids. 2007. № 131–132. P.151–157.
44. Бондарев Н.В., Кабакова Е.Н., Ельцов С.В., Зайцева И.С. Журн. физ. химии. 2003. Т.77. № 10. С. 1783–1789.
45. Ларина О.В., Бондарев Н.В., Керн А.П. // Вестник Харьк. нац. университета. 2007. № 770. Химия. Вып. 15(38). С. 301–312.

Поступила в редакцию 29 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). Larina O. V., Bondarev N. V., Kern A. P. The equilibrium yield of coronates (18-crown-6NaCl, 18-crown-6KCl) in water-methanol and water-propan-2-ol solvents and effects of a medium.

For the first time the influence of salt, concentration and primary effects of water-methanol and water-propan-2-ol solutions on the equilibrium yield of sodium (18-crown-6NaCl) and potassium (18-crown-6KCl) was studied on the basis of the offered experimental - theoretical approach.