

СТРУКТУРА ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ КРИПТАНДА[2.2.2] И КОНСТАНТЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНО- ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2022 г. В. А. Исаева^{а,*}, Г. А. Гамов^а, В. А. Шарнин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 29.10.2021 г.

После доработки 22.11.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

Методом потенциометрического титрования определены константы протонирования криптанда[2.2.2] в водных растворах диметилсульфоксида при $T = 298$ К. Установлено, что константы равновесия реакций образования моно- и бипротонированного криптанда[2.2.2] имеют меньшее значение, чем в водном растворе, в области низких концентраций неводного компонента в растворителе. Увеличение содержания диметилсульфоксида в растворителе более 0.2 мол. доли приводит к росту значений констант изучаемых процессов. При оценке влияния пересольватации реагентов в водно-диметилсульфоксидном растворителе на изменение энергии Гиббса изучаемых реакций не обнаружено доминирующих сольватационных вкладов в изменение констант протонирования. Результаты квантово-химических расчетов структуры криптанда[2.2.2] и его протонированных форм показали, что образование монопротонированного макроцикла сопровождается сжатием полости в направлении оси азот-азот, а бипротонированного – напротив, растяжением полости.

Ключевые слова: константа равновесия, структура, протонирование, криптанда[2.2.2], водно-диметилсульфоксидный растворитель

DOI: 10.31857/S0044453722050132

Криптанты – циклические полидентантные лиганды, способные с высокой селективностью образовывать комплексы с ионами металлов, что определяет их широкое практическое применение в качестве экстрагентов для ионов металлов, катализаторов межфазного переноса, для аналитического определения микрокомпонентов в природных и промышленных объектах и т.д. [1]. Для выбора оптимального состава среды для осуществления процессов необходимы данные об устойчивости криптантных комплексов металлов в неводных и водно-органических растворах. Корректная интерпретация термодинамических характеристик реакций комплексообразования в неводных и смешанных растворителях невозможна без изучения протолитических свойств криптантов в этих же средах, поскольку кислотно-основные взаимодействия лигандов являются конкурирующими процессами в реакциях образования их комплексов с металлами. Процессами протонирования криптантов сопровождается также избирательное взаимодействие их с аминокислотами и пептидами [2].

В водных растворах кислотно-основные равновесия криптанда[2.2.2] изучены достаточно хорошо [3–10]. Константы протонирования криптанда[2.2.2] в неводных и смешанных растворителях представлены данными для 95% метанола [3], 100% метанола [5] и растворителя вода-этанол переменного состава [10]. В данной работе изучено влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на протолитические свойства криптанда[2.2.2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы протонирования криптанда[2.2.2] в водных растворах диметилсульфоксида (ДМСО) определены потенциометрическим методом при температуре 298 К. Для измерений использовали стеклянный и хлорсеребряный электрод, внутренний раствор которого готовился на основе водно-диметилсульфоксидного растворителя соответствующего состава с целью уменьшения диффузионного потенциала на концах электролитического мостика.

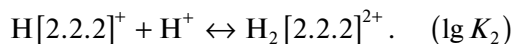
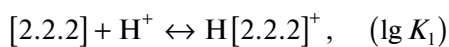
Для проведения потенциметрического титрования в ячейку помещали раствор криптанда [2.2.2] (1×10^{-3} моль/л). Титрантом являлся раствор хлорной кислоты (1.5×10^{-2} моль/л), дозировку которого осуществляли объемным методом с помощью пипеточного одноканального дозатора. Эксперимент проводили в отсутствие фоновго электролита при малых концентрациях реагирующих веществ. Ионная сила раствора (μ) в потенциметрической ячейке изменялась в ходе титрования от 0.00 до 0.002, поэтому полученные константы протолитических равновесий криптанда [2.2.2] принимали за стандартные значения этих величин ($\mu \rightarrow 0$). Сопоставление данных работ [3–10] указывает на отсутствие в области низких значений ионной силы растворов ($\mu = 0.0–0.25$) заметной зависимости от нее констант протонирования криптанда [2.2.2].

В работе использовали криптан [2.2.2] фирмы “Merck KGaA” (Германия) с содержанием основного компонента $\geq 99\%$, хлорную кислоту (“х.ч.”), диметилсульфоксид (“х.ч.”), а также свежеперегнанную бидистиллированную воду.

Геометрические параметры свободного криптанда [2.2.2], его моно- и бипротонированных форм оптимизированы при помощи программного обеспечения Firefly QC версия 8.2.0 [11], частично основанного на коде GAMESS (US) [12] в рамках теории функционала плотности. По сравнению с нашей предыдущей работой [13], был использован более высокий уровень теории, а именно гибридный функционал с корреляцией Пердю–Берке–Эрзнерхофа PBE0 [14] и базисный набор 6-311++G(d,p) [15]. С целью проверки достижения минимума потенциальной энергии проводилось вычисление матриц вторых производных. Во всех случаях, отмечалось отсутствие мнимых частот в расчетном колебательном спектре. Визуализация молекулярных моделей проводилась при помощи программного обеспечения ChemCraft [16]. В качестве исходной структуры криптанда [2.2.2] для последующей оптимизации использовались результаты предыдущей работы [13]. Все расчеты проводились *in vacuo*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для криптанда [2.2.2] ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$) характерны реакции протолитических равновесий, сопровождающиеся присоединением двух протонов к гетероатомам азота:



Данные квантово-химических расчетов показали, что размер полости криптанда [2.2.2], оптимизированная структура которого представлена

на рис. 1а, достаточно велик, чтобы вместить не только один, но и два протона, что согласуется и с предыдущими расчетами [13], и с экспериментальными данными (табл. 1). Протонирование лиганда (рис. 1б) вызывает сжатие молекулы криптанда [2.2.2] в направлении оси $\text{N}_{16}–\text{N}_{24}$, а также приводит к небольшому уменьшению расстояния между атомами кислорода $\text{O}_{4,35,38}$ и $\text{O}_{9,49,52}$. Однако, при добавлении второго иона водорода (рис. 1в) необходимость размещения в полости криптанда [2.2.2] еще одной положительно заряженной частицы приводит к растягиванию молекулы вдоль оси $\text{N}_{16}–\text{N}_{24}$ за счет относительно сильного сжатия в поперечном сечении (укорачиваются расстояния $\text{O}_{4,35,38}$ и $\text{O}_{9,49,52}$). Аналогичные изменения были отмечены нами и ранее [13], но при использовании метода PBE0/6-311++G(d,p) все длины связей сокращаются, в среднем, на 0.02–0.05 Å в сравнении с данными, полученными с использованием B3LYP/6-31*G. Следует отметить, что в кристаллической фазе [17–20] (табл. 1) дважды протонированный ион сжат вдоль оси $\text{N}_{16}–\text{N}_{24}$ еще сильнее, чем в расчете (на 0.3–0.4 Å). Кроме того, укорачиваются связи азот-водород на 0.1 Å. Для кристаллической фазы характерна более плотная упаковка молекул и сокращение межатомных расстояний по сравнению с изолированной молекулой в газовой фазе.

Константы равновесия реакций образования моно- и бипротонированного криптанда [2.2.2] в воде и водных растворах диметилсульфоксида рассчитывали по данным потенциметрического эксперимента, используя программу PHMETR [21]. В расчетную схему программы PHMETR включали также реакцию автопротолиза водно-диметилсульфоксидного растворителя переменного состава, константы равновесия которой взяты из работы [22]. Экспериментальную погрешность определения констант оценивали с помощью критерия Стьюдента при обработке результатов не менее трех параллельных опытов в каждой точке составов смешанного растворителя. Для водного раствора полученные нами значения $\lg K_1$ и $\lg K_2$ хорошо согласуются с литературными данными (табл. 2). Максимальное отклонение от литературных значений константы протонирования по первой ступени, приведенной в данной работе, составляет 2.7%, константы протонирования по второй ступени – менее 5.0%. Используя полученные константы равновесия реакций протонирования криптанда [2.2.2], построены диаграммы долевого распределения частиц в водном растворе в зависимости от pH среды (рис. 2).

Высокое значение константы равновесия свойственно реакциям присоединения протона к аминогруппам соединений различного химического состава и структуры. Для водного раствора

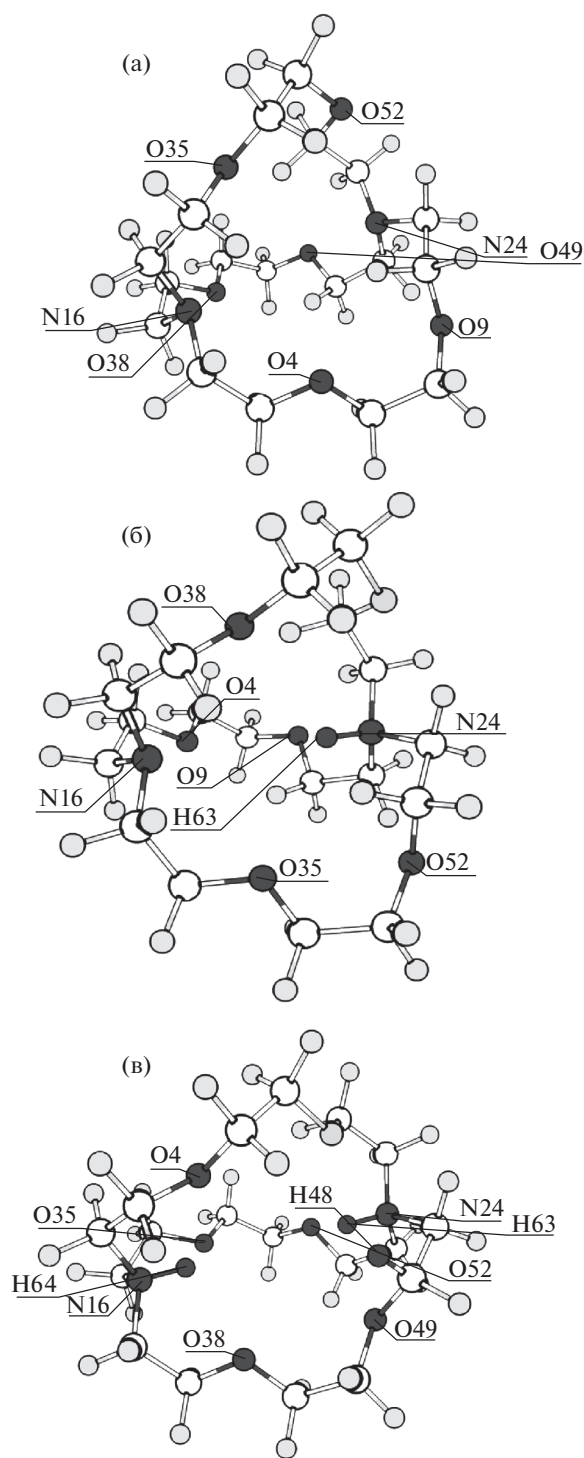


Рис. 1. Оптимизированные *in vacuo* геометрические модели свободного криптанда[2.2.2] (а), H[2.2.2]⁺ (б), H₂[2.2.2]²⁺ (в).

значения констант протонирования бициклического диаминна криптанда[2.2.2] сопоставимы с константами протонирования моноциклического диаминна [2.2] ($\lg K_1 = 9.20$, $\lg K_2 = 8.02$ ($\mu = 0.1$

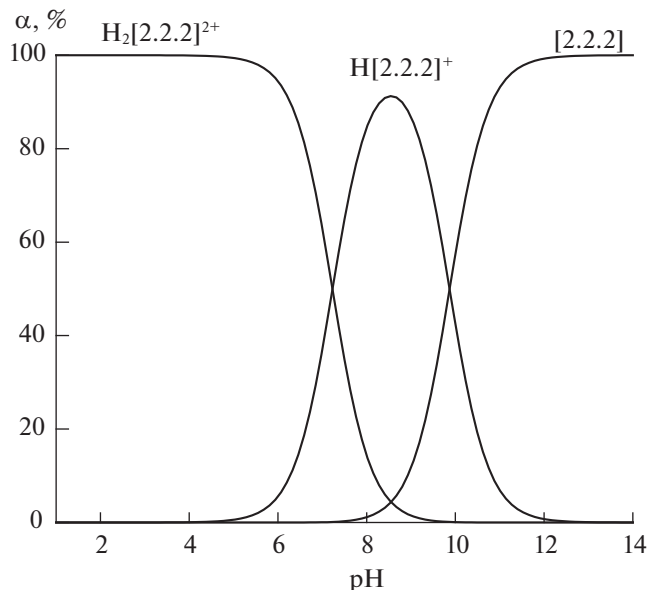


Рис. 2. Диаграмма долевого распределения протонированных форм криптанда[2.2.2] в водном растворе.

(Et₄NClO₄) [5]) и с константами протонирования как по первой, так и второй ступени алифатического этилендиаминна ($\lg K_1 = 9.90$, $\lg K_2 = 7.13$ ($\mu = 0.0$) [23]).

Добавление в водный раствор диметилсульфоксида приводит к изменению констант протонирования криптанда[2.2.2] (табл. 3). При этом зависимости $\lg K = f(X_{\text{ДМСО}})$ характеризуются наличием минимума в области составов смешанного растворителя 0.2–0.3 мол. доли ДМСО (рис. 3, 4). Подобное изменение $\lg K$ с ростом содержания ДМСО в растворе характерно для соединений, протонирование которых протекает по аминогруппе (аммиака [24], аминов [23], анионов аминокислот и пептидов [25, 26]) (рис. 3).

Сравнение констант протонирования криптанда[2.2.2] в водно-диметилсульфоксидных растворах с аналогичными данными для водно-этанольных смесей [10] показало, что в обоих растворителях в области низких концентраций органического компонента наблюдается уменьшение значений $\lg K$. Однако в отличие от смесей вода–ДМСО увеличение концентрации этанола в растворителе более 0.2 мол. доли не приводит к росту констант протонирования криптанда[2.2.2] (рис. 4). В этом также проявляется аналогия с протолитическими реакциями прочих азотсодержащих соединений: при высоком содержании этанола изменения константы протонирования аммиака [27], этилендиаминна [28], анионов аминокислот [29] и пептидов [30] практически не происходит.

Таблица 1. Основные расстояния (r , Å) для свободного, монопротонированного и бипротонированного криптанда[2.2.2]

| r , Å | $N_{16}-N_{24}$ | O_4-O_{35} , $O_{35}-O_{38}$, $O_{38}-O_4$ | O_9-O_{49} , $O_{49}-O_{52}$, $O_{52}-O_9$ | $N_{16}-H$, $N_{24}-H$ | Источник |
|---------------------------------|-----------------|---|---|----------------------------|-------------|
| [2.2.2] | 5.11 | 4.70 | 5.19 | – | Наши данные |
| $H[2.2.2]^+$ | 4.67 | 4.65 | 5.17 | 1.03 | Наши данные |
| $H_2[2.2.2]^{2+}$ | 5.92 | 4.02 | 4.08 | 1.03 | Наши данные |
| $H_2[2.2.2]^{2+}$ (эксперимент) | 5.59 | 3.99 | 4.06 | 0.91 | [17] |
| $H_2[2.2.2]^{2+}$ (эксперимент) | 5.41 | 4.12 | 4.12 | 0.88 | [18] |
| $H_2[2.2.2]^{2+}$ (эксперимент) | 5.85 | 4.11 | 4.10 | 0.91 | [19] |
| $H_2[2.2.2]^{2+}$ (эксперимент) | 5.75 | 3.86 | 3.86 | 0.91 | [20] |

Таблица 2. Константы протонирования криптанда[2.2.2] в водном растворе, $T = 298$ К

| $\lg K_1$ | $\lg K_2$ | Условия | Метод | Источник |
|-----------|-----------|------------------------------|---------------------|-------------|
| 9.87 | 7.23 | $\mu \rightarrow 0$ | потенциометрический | Наши данные |
| 9.60 | 7.28 | $\mu = 0.05$ (Me_4NBr) | потенциометрический | [3] |
| 9.86 | – | $\mu \rightarrow 0$ | кондуктометрический | [4] |
| 10.00 | 7.53 | $\mu = 0.1$ (Et_4NClO_4) | потенциометрический | [5] |
| 9.95 | 7.59 | $\mu = 0.25$ (Me_4NCl) | потенциометрический | [6] |
| 9.71 | 7.31 | $\mu = 0.1$ (Me_4NCl) | потенциометрический | [7] |
| 9.8 | 7.4 | $\mu = 0.1$ (Me_4NCl) | кинетический | [8] |

Таблица 3. Константы протонирования криптанда[2.2.2] в водно-диметилсульфоксидном растворе, $T = 298$ К, $\mu \rightarrow 0$

| X_{DMCO} , мол. доли | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|
| $\lg K_1 \pm 0.05$ | 9.87 | 9.33 | 9.29 | 9.45 | 9.91 |
| $\lg K_2 \pm 0.08$ | 7.23 | 7.12 | 7.10 | 7.05 | 7.28 |

Рассмотрим вклад пересольватации реагентов в водно-диметилсульфоксидном растворителе в изменение энергии Гиббса реакций образования моно- и бипротонированного криптанда[2.2.2]:

$$\Delta_{tr}G_{r1}^{\circ} = \Delta_{tr}G^{\circ}(H[2.2.2]^+) - \Delta_{tr}G^{\circ}([2.2.2]) - \Delta_{tr}G^{\circ}(H^+),$$

$$\Delta_{tr}G_{r2}^{\circ} = \Delta_{tr}G^{\circ}(H_2[2.2.2]^{2+}) - \Delta_{tr}G^{\circ}(H[2.2.2]^+) - \Delta_{tr}G^{\circ}(H^+),$$

$$\Delta_{tr}G_{r1,2}^{\circ} = -2.303RT(\lg K_{1,2}^{w+s} - \lg K_{1,2}^w),$$

где $\lg K_{1,2}^w$ – логарифм константы равновесия реакции протонирования по первой либо второй ступени в воде, $K_{1,2}^{w+s}$ – в водно-диметилсульфоксидном растворителе переменного состава.

Изменение энергии Гиббса пересольватации частиц ($\Delta_{tr}G^{\circ}$) при переходе от воды к водно-органическому растворителю ($W \rightarrow (W + S)$) характеризуется соотношением:

$$\Delta_{tr}G^{\circ} = (\Delta G^{\circ})^{w+s} - (\Delta G^{\circ})^w.$$

Усиление сольватации протона в водно-диметилсульфоксидном растворителе [31] вносит определяющий вклад в увеличение значения энергии Гиббса реакции образования монопротонированного криптанда[2.2.2] в области низких концентраций ДМСО (0.0–0.2 мол. доли). Изменение энергии Гиббса пересольватации криптанда[2.2.2] в водно-диметилсульфоксидных смесях в значительной мере компенсируется $\Delta_{tr}G^{\circ}$ его протонированной формы (рис. 5а). При содержании диметилсульфоксида более 0.2 мол. доли усиление сольватации протона перестает иг-

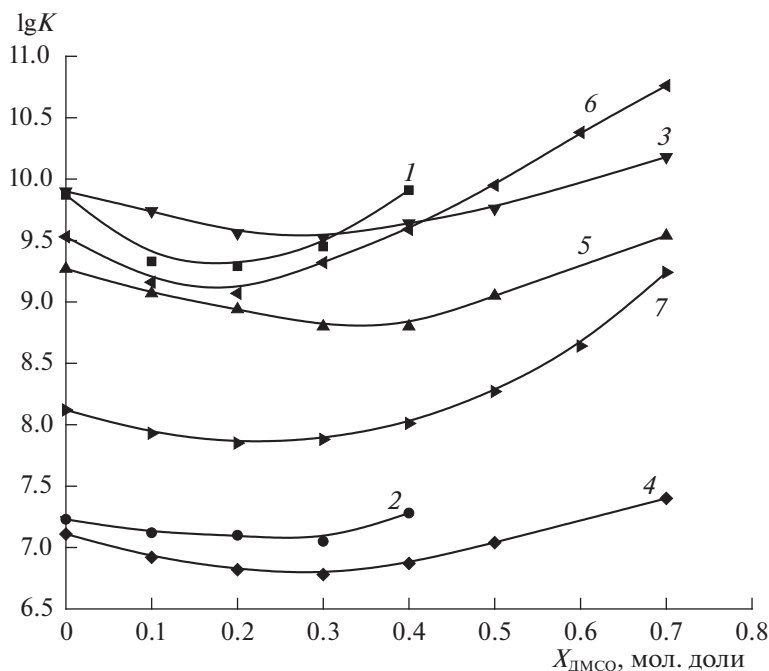


Рис. 3. Константы протонирования криптанда[2.2.2] (1), монопротонированного криптанда[2.2.2] (2), этилендиамина (3), монопротонированного этилендиамина (4), аммиака (5), глицинат-иона (6), глицил-глицинат-иона (7) в водно-диметилсульфоксидном растворе, 298 К, $\mu \rightarrow 0$ (за исключением $\lg K$ глицинат-иона ($\mu = 0.3$) и глицил-глицинат-иона ($\mu = 0.1$)).

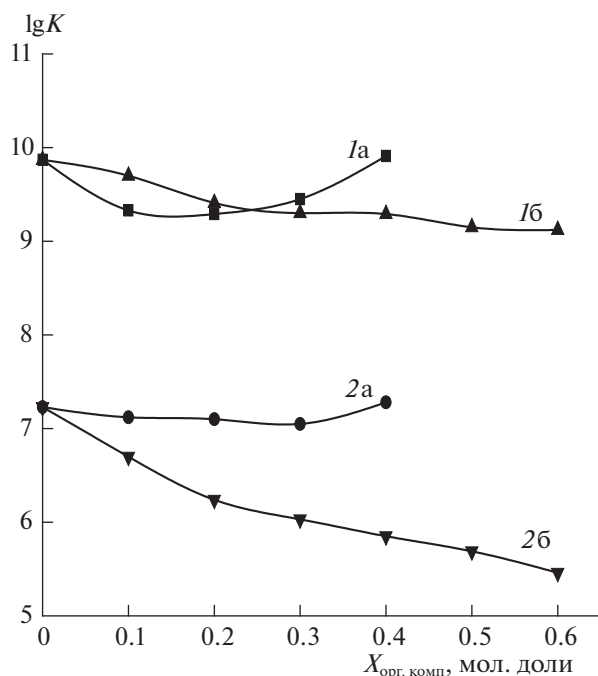


Рис. 4. Константы реакций образования моно- (1) и бипротонированного (2) криптанда[2.2.2] в водно-диметилсульфоксидном (а) и водно-этанольном (б) растворах, $T = 298$ К, $\mu \rightarrow 0$.

рять решающую роль, что приводит к усилению протонноакцепторных свойств криптанда[2.2.2] (рис. 5а). Аналогичное соотношение сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции в области низких и высоких концентраций ДМСО в растворе было отмечено при изучении процессов протонирования аминов [23, 24], анионов аминокислот [25] и пептидов [26].

При образовании бипротонированного криптанда[2.2.2] разница в изменении сольватного состояния частиц $H_2[2.2.2]^{2+}$ и $H[2.2.2]^+$ в водно-диметилсульфоксидных смесях сопоставима с $\Delta_{tr}G^\circ$ протона (рис. 5б). Менее значимая роль пересольватации H^+ в водно-органическом растворителе в изменении энергии Гиббса реакции образования бипротонированного криптанда[2.2.2] по сравнению с процессом монопротонирования отмечена и для реакций кислотно-основных взаимодействий криптанда[2.2.2] в водно-этанольных смесях [10].

Таким образом, анализ термодинамики реакций кислотно-основных равновесий криптанда[2.2.2] в водно-диметилсульфоксидном растворителе показал, что изменение констант протонирования криптанда[2.2.2] определяется влиянием растворителя на сольватацию всех участников рассматриваемых равновесий. Сте-

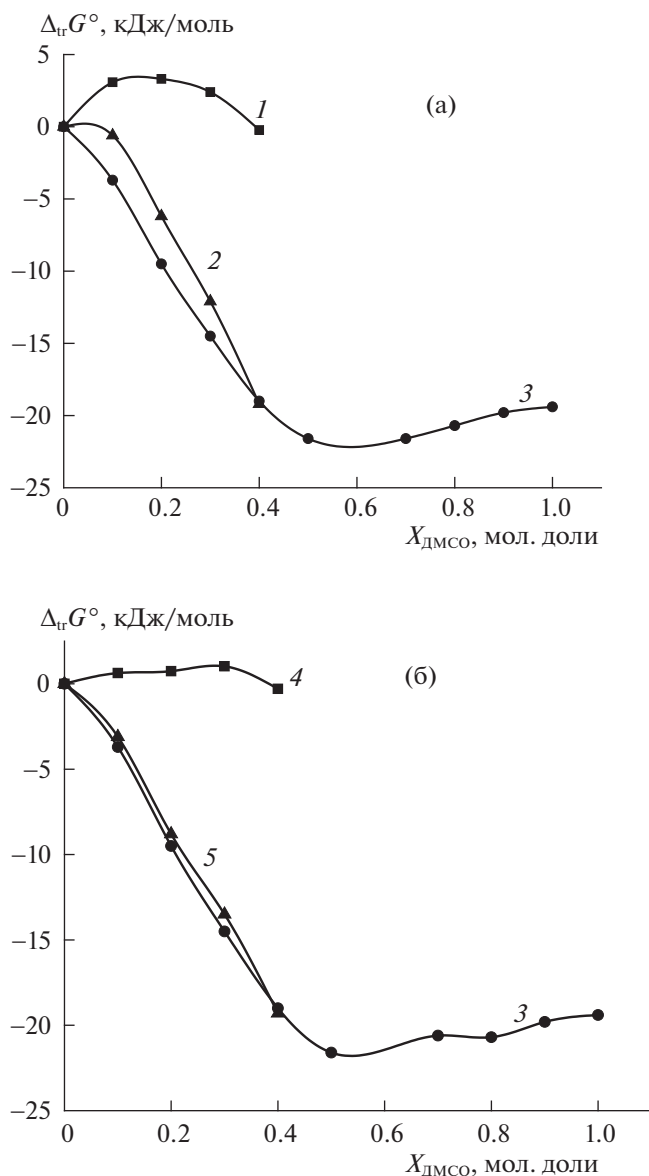


Рис. 5. Изменение энергии Гиббса реакций протонирования криптана[2.2.2] и пересольватации реагентов в растворителе вода–диметилсульфоксид: 1 – $\Delta_{tr}G_{p1}^\circ$, 2 – $(\Delta_{tr}G^\circ(\text{H}[2.2.2]^+) - \Delta_{tr}G^\circ([2.2.2]))$, 3 – $\Delta_{tr}G^\circ(\text{H}^+)$, 4 – $\Delta_{tr}G_{p2}^\circ$, 5 – $(\Delta_{tr}G^\circ(\text{H}_2[2.2.2]^{2+}) - \Delta_{tr}G^\circ(\text{H}[2.2.2]^+))$.

пень различия в сольватации криптана[2.2.2] и его заряженных форм определяет величину смещения равновесий кислотно-основного взаимодействия.

Потенциометрическое исследование протонирования криптана [2.2.2] осуществлено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZZW-2020-0009) с использованием ресурсов Центра

коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671). Квантово-химические расчеты проведены при поддержке Совета по грантам при Президенте РФ (проект № МК-923.2022.1.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 363 с.
2. Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. и др. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность (Серия “Проблемы химии растворов”) М.: Наука, 2001. 403 с.
3. Lehn J.-M., Sauvage J.P. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 6700.
4. Cox B.G., Knop D., Schneider H. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 19. P. 6002.
5. Amaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J. // Helv. Chim. Acta. 1977. V. 60. № 8. P. 2633.
6. Burns J.H., Baes C.F. // J. Inorg. Chem. 1981. V. 20. № 2. P. 616.
7. Anderegg G. // Helv. Chim. Acta. 1975. V. 58. P. 1218.
8. Loyola V.M., Pizer R., Wilkins R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 7185.
9. Anderegg G. // Helv. Chim. Acta. 1981. № 6. V. 64. P. 1790.
10. Исаева В.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 4. С. 600.
11. Granovsky A.A. Firefly version 8, www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
13. Исаева В.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1577.
14. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158.
15. Curtiss L.A., McGrath M.P., Blaudeau J.-P. et al. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 6104.
16. Zhurko G.A., Zhurko D.A. http://www.chemcraft-prog.com/index.html
17. Чехлов А.Н. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. № 4. С. 628
18. Huh D.N., Barlow J.M., Ciccone S.R. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 17077.
19. Чехлов А.Н. // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 2. С. 374
20. Чехлов А.Н. // Там же. 2005. Т. 46. № 3. С. 585.
21. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
22. Ferroni G., Galea J. // Am. Chem. 1975. V. 10. № 1. P. 41.

23. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 254.
24. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Т. 1990. Т. 64. № 1. С. 114.
25. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.
26. Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Там же. 2011. Т. 85. № 10. С. 1881.
27. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Там же. 1984. Т. 58. № 1. С. 97.
28. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Там же. 1987. Т. 61. № 9. С. 2544.
29. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Баранова И.А. // Там же. 1996. Т. 70. № 8. С. 1421.
30. Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1208.
31. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.