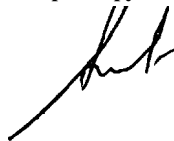


Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи



ПРОЯВКИН

Александр Александрович

**Термодинамика окислительно-восстановительных реакций
с участием аква/оксокомплексов молибдена и железа
в кислых водных растворах**

специальность 02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2004

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Дмитрий Васильевич Корольков

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Галина Ахатовна Шагисултанова

доктор химических наук, профессор
Андрей Анатольевич Пендин

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (Техниче-
ский университет)

Защита состоится 17 июня 2004 г. в 15 часов на заседании диссер-
тационного совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на соискание ученой
степени доктора химических наук в Санкт-Петербургском государственном
университете по адресу: 199004 С.-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41,
химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
им. А. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан “12” мая 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ю. С. Тверьянович

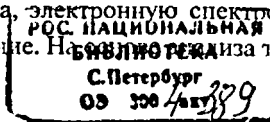
Общая характеристика работы

Актуальность темы. Устойчивый интерес к координационным соединениям обусловлен во многом той ролью, которую эти соединения играют в биологических системах. Как правило, это ферменты различной природы, содержащие металлофрагменты в активных группах. Изучению состава таких металлофрагментов посвящено немало работ, на основании которых можно утверждать, что активные центры многих ферментов (таких как ксантиоксидаза, альдегидоскидаза, дегидрогеназы различной природы и т.д.) содержат несколько металлических ионов в различных степенях окисления, а ферментативный процесс представляет собой обратимый перенос электронов в системе фермент-субстрат.

Наличие атомов разных переходных металлов (например, в активных центрах нитрогеназы, сульфат-редуктазы, нитрат-редуктазы находятся молибден и железо) определяет интерес к изучению процессов в системах, содержащих комплексы двух различных переходных металлов. Для детального описания таких сложных процессов необходимо не только исследование механизмов реакций, но и термодинамическое описание отдельных стадий многоступенчатых превращений. Последнее важно как для определения активационных барьеров и энергетических изменений в ходе реакций, так и для выявления факторов, обуславливающих возможность протекания и направление окислительно-восстановительных каталитических процессов.

Целью работы было определение термодинамических характеристик окислительно-восстановительных реакций с участием аква/оксокомплексов молибдена и железа в водных растворах для поиска возможности проведения обратимых окислительно-восстановительных реакций в изученных системах, а также подбор условий для создания химически обратимых процессов, аналогичных природным, направление которых можно регулировать путем изменения условий проведения реакции.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые получены термодинамические характеристики окислительно-восстановительных реакций с участием моно- и полиядерных комплексов молибдена и железа в водных растворах при комплексном исследовании, включающем calorиметрическое титрование с непрерывным вводом титранта, электронную спектроскопию поглощения и потенциометрическое титрование. На основании полученных данных



намических характеристик реакции установлены основные критерии, определяющие возможность направленного проведения окислительно-восстановительных реакций с участием аква/оксокомплексов молибдена и железа в водных растворах.

На защиту выносятся:

1. Способ определения термодинамических параметров отдельных стадий окислительно-восстановительных реакций при комплексном использовании дифференциального калориметрического титрования с непрерывным вводом титранта, оптической электронной спектроскопии и потенциометрии.
2. Количественные результаты комплексного калориметрического и спектроскопического исследования биядерных комплексов реакций окисления моно- и полиядерных аква/оксокомплексов молибдена(II), (III), (IV), (V) железом(III) в кислых водных растворах.
3. Определение взаимосвязи состава комплексов молибдена, участвующих в реакции (степень окисления молибдена в комплексе, наличие или отсутствие связей металл-металл) с величинами термодинамических параметров реакций и химической обратимостью исследуемых процессов.
4. Критерии направленного проведения обратимых окислительно-восстановительных реакций с участием аква/оксокомплексов молибдена и железа.

Практическая ценность. Разработанный в диссертации комплексный метод определения термодинамических характеристик окислительно-восстановительных реакций комплексов молибдена и железа в водных растворах на основе комплексного исследования с использованием калориметрии, оптической электронной спектроскопии и потенциометрии позволяет установить взаимосвязь между составом участвующих в реакции комплексов и термодинамикой их взаимопревращений. Такая информация необходима для установления факторов, определяющих направление и возможность направленного проведения обратимых окислительно-восстановительных процессов. На основе создания управляемых окислительно-восстановительных реакций могут быть созданы каталитические системы, аналогичные природным, в которых роль переносчика электронов играют комплексы молибдена и железа.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на научных конференциях: XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Киев, 2003 г.), 3-й международный симпозиум «Химия и химическое образование» (Владивосток 2003 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 3 статьи.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 133 страницах и содержит 15 таблиц, 26 рисунков и 3 приложений; список литературы включает 92 наименования. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

Основное содержание работы.

1. Введение

Кратко обоснована актуальность и научная новизна проводимых исследований, обусловлен выбор методов и объектов исследования.

2. Обзор литературы

В первом разделе литературного обзора проведен детальный анализ влияния процессов комплексообразования на термодинамику окислительно-восстановительных реакций координационных соединений в водных растворах. Детально описана зависимость величин термодинамических параметров образования комплексов от электронной структуры комплексного иона, природы лигандного окружения, сольватации образующихся комплексных частиц.

Второй раздел посвящен описанию моно- и полиядерных аква/оксо-комплексов молибдена(II), (III), (IV), (V) и (VI), существующих в кислых водных растворах. Рассмотрены основные характеристические особенности структур и реакционной способности комплексов молибдена, содержащих координированные атомы кислорода или его протонированные формы. Особое внимание уделяется описанию электронной структуры полиядерных комплексов молибдена(II)-(V), образование которых из моноядерных комплексов сопровождается образованием связей молибден-молибден. Приведены диаграммы существования различных форм комплексов в кислых водных растворах.

Поскольку для идентификации изучаемых реакций в работе применялись электронная спектроскопия поглощения и потенциометрия, в литературном обзоре представлены спектральные данные для изученных комплексов. Подробно рассмотрены окислительно-восстановительные реакции, характерные для комплексов молибдена в водных растворах кислот, показана зависимость кинетики окислительно-восстановительных реакций от природы участвующего в реакции комплекса молибдена, указаны продукты реакций.

В разделе, посвященном комплексам молибдена(V) и (IV), подробно описаны возможные формы существования моно- и биядерных комплексов, как в условиях отсутствия комплексообразователей, так и в присутствии хлорид-ионов. Отмечено влияние кислотности среды на кинетические параметры окисления биядерного комплекса молибдена(V)железом(III). Отдельно описаны литературные данные о термодинамических свойствах комплексов молибдена, в основном, о термодинамике процессов образования хлорокомплексов молибдена(V) и (VI), а также результатах определения величин энергий гомоатомного связывания Mo—Mo в биядерных комплексах.

3. Экспериментальная часть

В экспериментальной части приведены методики синтеза комплексов молибдена $K_4[Mo_2(SO_4)_4]$, $K_3[Mo_2(SO_4)_4]$, K_3MoCl_6 , $(NH_4)_2MoOCl_5$, $Na_2[Mo_2(\mu-O)_2O_2(ЭДТА)]$, $K[Mo_2(\mu-OH)_2(CH_3COO)(ЭДТА)]$ и способы их идентификации, описаны методики приготовления растворов, содержащих комплексы молибдена в различных степенях окисления. Приведены экспериментально определенные спектральные характеристики растворов комплексов молибдена и проведено сопоставление их с литературными данными. Отдельно описана схема определения равновесных концентраций комплексов молибдена в растворах на основе спектрометрических данных, показана возможность применения оптической электронной спектроскопии к установлению констант равновесия окислительно-восстановительных реакций с участием комплексов молибдена и железа в водных растворах.

Основное внимание в этом разделе уделено калориметрическому эксперименту, в основу которого положено уравнение закона теплопередачи Ньютона:

$$\frac{dq}{dt} + \frac{1}{\tau}q = \frac{1}{\tau}q_0$$

О)

где q — измеряемая прибором тепловая мощность, q_0 — тепловая мощность химической реакции, t — время и τ — постоянная времени калориметра. Приведено устройство дифференциального микрокалориметра и принцип его работы. Приведены результаты калибровки калориметра в режимах постоянного и порционного тепловыделения, определена константа калориметра и постоянная времени калориметра, описана методика калориметрического исследования окислительно-восстановительных реакций.

Наиболее подробно описана методика расчета термодинамических характеристик изучаемых реакций. Показано, что при протекании в системе химических реакций, константы равновесия которых близки к бесконечности, $q_0 = \text{const}$ на протяжении всего опыта (рис. 1, кривая 1). Таким образом, после установления в системе теплового равновесия ($\frac{dq}{dt} = 0$) тепловая мощность, регистрируемая прибором (q), численно равна тепловой мощности химической реакции (q_0). Следовательно, энтальпию реакции в таких случаях рассчитывали отнесением количества теплоты, выделившегося в единицу времени (q), к количеству поданного в систему вещества.

В случаях, когда в системе протекает химическая реакция с невысокой ($\approx 10^1 - 10^3$) константой равновесия кривая калориметрического титрования имеет иной вид (рис.1, кривая 2). Следует отметить, что на начальном участке (участок АВ) кривой титрования в системе присутствует значительный избыток титруемого вещества, что приводит к практически полному расходу поступающего в систему титранта. Это позволяет рассчитать энтальпию исследуемой реакции по величине теплового потока на начальном участке кривой титрования по формуле (1) (в пределах $\frac{dq}{dt} = 0$).

При дальнейшем прибавлении титранта в системе наблюдается постепенное падение тепловой мощности, обусловленное тем, что поступающее в систему вещество расходуется в реакции не полностью. В пределах, когда выполняется приближение $q(t) \approx q_0(t)$, справедливое для пологих участков кривой титрования (участок ВС), можно определить константу равновесия реакции на основании калориметрической кривой.

Следует заметить, что использованное при расчете приближение $q(t) \approx q_0(t)$ выполняется тем точнее, чем большее значение имеет константа равновесия. Однако в случаях, когда константа равновесия составляет величину $\approx 10^3$, кривая калориметрического титрования в пределах погрешности эксперимента совпадает с кривой калориметрического титрования для систем с

более высокими значениями констант равновесия. Тем самым показано, что определение константы равновесия методом математического анализа кривых дифференциальной калориметрической титрования ограничено сравнительно узким интервалом достоверно определяемых значений ($\approx 10^1-10^3$), то есть в условиях, когда в системе находятся как исходные вещества, так и продукты изучаемой реакции. С учетом поставленной в работе задачи поиска обратимых реакций применение метода дифференциальной калориметрической титрования к изучению окислительно-восстановительных превращений является особенно актуальным.

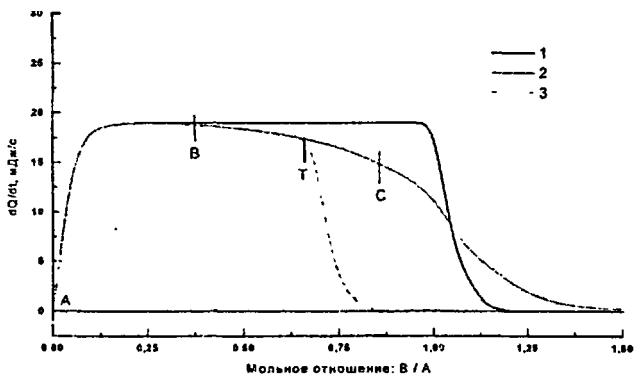
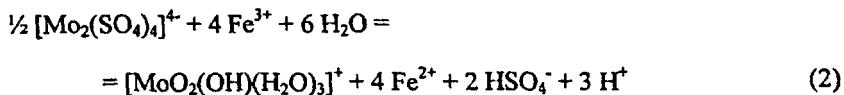


Рис. 1. Кривые дифференциального калориметрического титрования раствора вещества А раствором вещества В: 1 – $K_{равн} \geq 10^4$; 2 – $K_{равн} \approx 10^2$; 3 – кривая охлаждения Ньютона (подача вещества В в систему прекращена в момент времени Т)

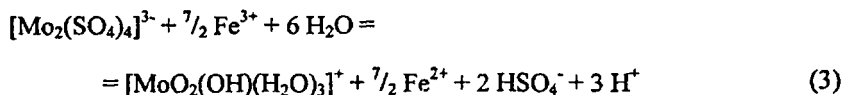
3. Результаты и обсуждение

В данном разделе представлено термодинамическое описание реакций окисления комплексов молибдена ионом железа(III) в водных растворах и проведен сравнительный анализ полученных значений термодинамических параметров с точки зрения природы комплексов молибдена, участвующих в реакции.

Окисление тетрасульфаток комплексов молибдена $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^+$ и $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{3-}$ избытком железа(III) приводит к количественному окислению молибдена до состояния окисления +6. В 1М H_2SO_4 молибден(VI) существует в виде комплекса $[\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, что позволяет определить энтальпии реакций (2) и (3):



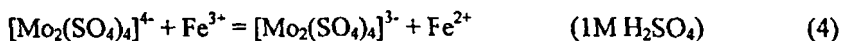
$$\Delta H^\circ_{298} (2) = -96 \pm 5 \text{ кДж}$$



$$\Delta H^\circ_{298} (3) = -84 \pm 3 \text{ кДж}$$

Следует заметить, что окисление данных комплексов сопровождается полным разрушением структуры исходных кластеров, тогда как образование последних не происходит в условиях проведения опыта. Следовательно, реакции (2) и (3) являются необратимыми, что объясняет отсутствие в литературе достоверной информации о восстановительных потенциалах в системе молибден(VI) - молибден(II). Именно это не позволяет провести расчет энтропии и свободной энергии реакций (2) и (3).

В изученной системе наблюдается лишь один химически обратимый процесс - одноэлектронное окисление комплекса $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{4+}$. На основании полученных значений энтальпий реакций (2) и (3), а также известного из литературы восстановительного потенциала $E^\circ([\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{3+}/[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{4+}) = +0.46 \text{ В}$, были определены термодинамические параметры реакции (4):



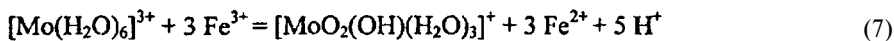
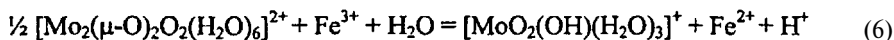
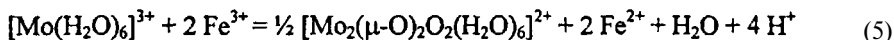
$$\Delta H^\circ_{298} (4) = -24 \pm 2 \text{ кДж}$$

$$\Delta G^\circ_{298} (4) = -21 \text{ кДж}$$

Невысокие значения термодинамических параметров позволяют сделать предположение о том, что реакция (4) действительно близка к химически обратимой. Однако для изучения влияния электронной структуры комплексов молибдена(II) на термодинамику их окислительно-восстановительных превращений, необходимо исключить возможность протекания процессов необратимого окислительного разрушения исходных комплексов молибдена.

Окисление моноядерного аквакомплекса молибдена(III) $[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ железом(III) в $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ протекает в две стадии, с образованием на первом

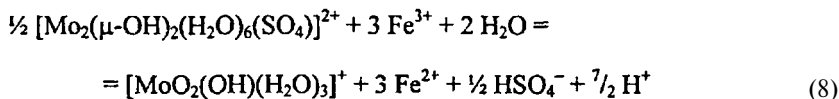
этапе биядерного комплекса молибдена(У) и дальнейшим его окислением до $[\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$:



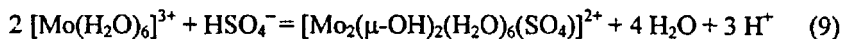
Энтальпии этих реакций составляют -72 ± 2 кДж (5), $+19 \pm 1$ кДж (6), -53 ± 3 кДж (7). Расчет по уравнению Нернста величины ΔG реакции (7) с использованием потенциала $E^\circ([\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ / [\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) = +0.22$ В позволяет также определить свободную энергию и энтропию реакции (7):

$$\Delta G^\circ_{298}(7) = -133 \text{ кДж}; \quad \Delta S^\circ_{298}(7) = +270 \pm 10 \text{ Дж/К}$$

Окисление в аналогичных условиях железом(III) биядерного комплекса молибдена(III) $[\text{Mo}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)]^{2+}$, в структуре которого присутствует тройная связь молибден-молибден, также приводит к количественному окислению молибдена до состояния окисления +6:



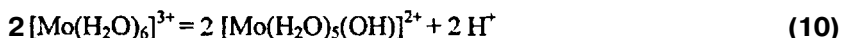
Энтальпия этой реакции равна -27 ± 2 кДж, то есть окисление биядерного комплекса протекает менее экзотермично, чем окисление $[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Таким образом, образование биядерного комплекса молибдена из двух мономерных фрагментов является экзотермичным процессом:



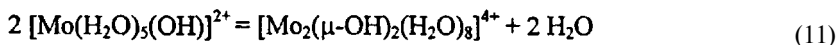
$$\Delta H^\circ_{298}(9) = -52 \pm 8 \text{ кДж}$$

Процесс димеризации можно условно разделить на три стадии (рис. 2):

1. Отрыв протонов от исходных гексааквакатионов молибдена(III).



2. Образование биядерного фрагмента $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, включающее и образование связи молибден-молибден.



3. Замещение двух молекул воды во внутренней координационной сфере биядерного комплекса на хелатный сульфат-ион.

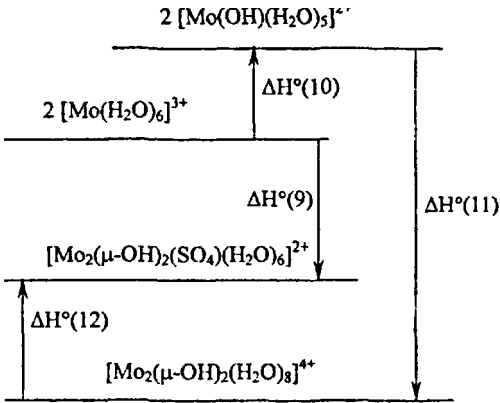
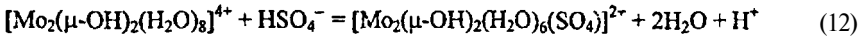
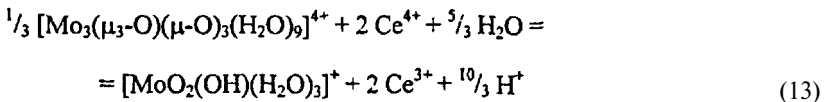


Рис. 2. Схема димеризации молибдена(III) в 1M H₂SO₄

Проведенный анализ литературы показал, что реакции (10) и (12) являются эндотермическими. Это связано с разрушением гидратных оболочек исходных положительно заряженных комплексных ионов, в то время как продукты реакции гидратированы в меньшей степени. Следовательно, образование биядерного комплекса молибдена(III) сопровождается экзоэффектом ($\Delta H^\circ(11) < 0$).

Нужно отметить, что структуры моно- и биядерного комплексов молибдена, участвующих в реакции (66), достаточно близки, однако при этом реакция является экзотермической. Можно утверждать, что выделение теплоты на данной стадии димеризации обусловлено образованием связи молибден-молибден в биядерном фрагменте. Таким образом, полученные экспериментальные данные доказывают образование связи молибден-молибден в биядерном комплексе молибдена(III).

Трехъядерный комплекс молибдена(IV) $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ не окисляется ионом железа(III) в 1M H₂SO₄, поэтому энтальпия данной реакции определялась косвенным путем по величине энтальпии реакции окисления данного комплекса церием(IV). Анализ спектральных характеристик и кривой потенциометрического титрования показал, что окисление комплекса $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ раствором Ce⁴⁺ в 1M H₂SO₄ сопровождается экзоэффектом, обусловленным количественным окислением молибдена до состояния окисления +6 по реакции (13):

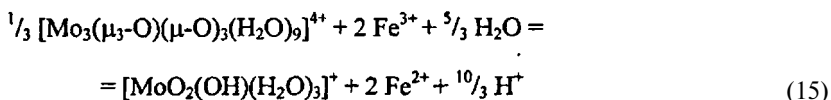


$$\Delta H^\circ_{298}(13) = -164 \pm 5 \text{ кДж}$$

В то же время окисление иона железа(II) раствором Ce^{4+} в $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ также протекает количественно:



Энтальпия реакции (14) равна -87 ± 1 кДж, что позволяет рассчитать энтальпию реакции окисления комплекса $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ железом(III) в $1\text{M H}_2\text{SO}_4$:



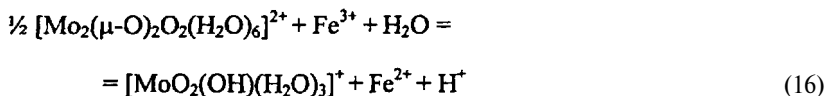
$$\Delta\text{H}^\circ_{298}(15) = \Delta\text{H}^\circ_{298}(13) - 2\Delta\text{H}^\circ_{298}(14) = +10 \pm 4 \text{ кДж}$$

Для комплекса $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ также не было найдено данных о равновесных потенциалах окисления данного комплекса, что не позволяет рассчитать свободную энергию и энтальпию реакции (15). По-видимому, необратимое электрохимическое окисление данного комплекса при потенциале $\approx +0,6$ В (НКЭ) приводит к разрушению кластерного ядра $[\text{Mo}_3\text{O}_4]^{4+}$, содержащего 3 о-связи молибден-молибден. Было сделано предположение, что энтропия реакции (15) имеет положительное значение, поскольку в ходе реакции, во-первых, возрастает число частиц в результате распада трехъядерного комплекса, во вторых, происходит высвобождение значительного количества молекул воды из гидратных оболочек исходного комплекса молибдена (заряд иона +4), в то время как образующийся комплекс $[\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ гидратирован в меньшей степени.

Таким образом, при близком к нулю значении энтальпии реакция окисления комплекса $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ железом(III) термодинамически разрешена в силу положительного изменения энтропии. Отсутствие изменений в реакционной системе обусловлено кинетическими ограничениями. По-видимому, высокая энергия активации данной реакции объясняется тем, что отрыв электрона сопровождается разрушением структуры прочного кластерного ядра $[\text{Mo}_3\text{O}_4]^{4+}$, что обуславливает необратимость данной окислительно-восстановительной реакции. Обратимые окислительно-восстановительные реакции с участием комплексов молибдена(IV) будут реализованы в случаях, когда структура кластеров не разрушается при отрыве или добавлении нескольких электронов. Как было показано на примере одноэлектронного окисления комплекса $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$, такие реакции являются обратимыми и

сопровождаются невысокими значениями термодинамических параметров, что дает возможность направленного проведения реакции изменением условий ее проведения.

Окисление биядерного комплекса молибдена(V) $[\text{Mo}_2(\mu\text{-O})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ раствором Fe^{3+} в 1М H_2SO_4 также приводит к количественному окислению молибдена до состояния окисления +6:



В результате окисления происходит разрушение кластерного фрагмента $[\text{Mo}_2(\mu\text{-O})_2\text{O}_2]^{2+}$, в котором присутствует σ -связь молибден-молибден. Необходимостью разрыва связи металл-металл, по-видимому, объясняется эндотермичность данного процесса (энтальпия реакции (16) составляет $+18 \pm 1$ кДж). В то же время постоянство величины тепловой мощности в течение калориметрического эксперимента (рис. 3) указывает на то, что константа равновесия данной реакции достаточно велика, несмотря на то, что процесс эндотермичен. Используя значение восстановительного потенциала $E^\circ([\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+ / \frac{1}{2}[\text{Mo}_2(\mu\text{-O})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) = +0,44$ В, можно рассчитать свободную энергию и энтропию реакции (16):

$$\Delta G^\circ_{298}(16) = -23 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^\circ_{298}(16) = +140 \pm 4 \text{ Дж/К}$$

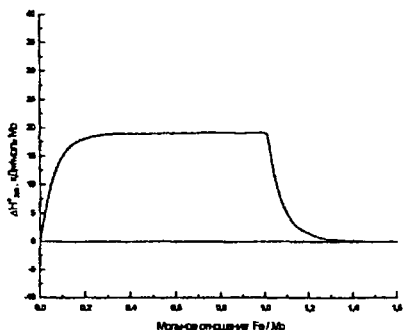


Рис. 3. Кривая калориметрического титрования раствора $[\text{Mo}_2(\mu\text{-O})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ раствором Fe^{3+} в 1М H_2SO_4 .

Полученные данные указывают на то, что высокое значение константы равновесия реакции (16) обусловлено значительным увеличением энтропии процесса. Для приведения данной системы в состояние, когда в реакционной смеси в заметных количествах присутствуют как исходные, так и конечные продукты, необходимо существенно снизить ΔS°_{298} реакции. Это можно осуществить добавлением в реакционную систему ацидолиганда, образующего устойчивый комплекс с исходным комплексом молибдена(V).

В работе приведено термодинамическое описание обратимой реакции окисления комплексов молибдена(V) железом(III) в водных растворах HCl в области концентраций от 1 до 8 моль/л. Для определения соотношения количеств окисленных и восстановленных форм комплексов молибдена и железа использовалась величина наблюдаемой константы равновесия:



$$K_{\text{набл}}(17) = \frac{[\text{Fe(II)}][\text{Mo(VI)}]}{[\text{Fe(III)}][\text{Mo(V)}]} \quad (18)$$

значения которой определяли экспериментально двумя методами: электронной спектроскопией поглощения и математической обработкой кривых калориметрического титрования. Зависимости термодинамических параметров реакции (17) от концентрации HCl в растворе представлены в таблице 1 и на рис. 4.

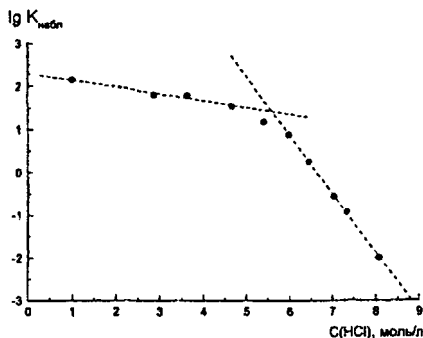


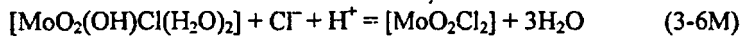
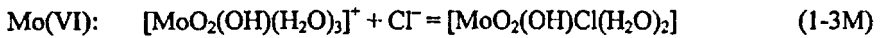
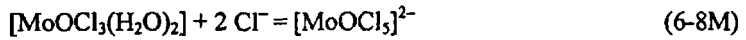
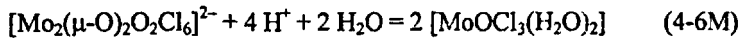
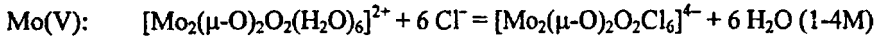
Рис. 4. Зависимость $K_{\text{набл}}$ реакции (17) от концентрации HCl.

Таблица 1. Зависимость ΔH°_{298} и $K_{\text{набл}}$ реакции (17) от концентрации HCl.

C(HCl), M	$K_{\text{набл}}$ (17) (спектрофотом.)	$K_{\text{набл}}$ (17) (калориметр.)	$\Delta H^{\circ}_{298}(17)$, кДж/моль Mo
1,00	300±180	140±25	+19±1
2,88	100±50	64±6	+14±1
3,64	60±20	-	-
4,65	35±5	35±10	+13±1
5,41	15±3	-	-
5,98	7,5±1,5	6±3	-7±1
6,44	1,8±0,3	-	-
7,03	0,27±0,04	-	-
7,34	0,12±0,03	-	-
8,07	(0,8±0,4) 10 ⁻²	(0,10±0,02) 10 ⁻¹	-25±1

Уменьшение $K_{\text{набл}}$ при увеличении концентрации HCl в растворе обусловлено образованием хлоридных комплексов молибдена(V) и (VI) (в скоб-

ках указаны концентрации HCl , при которых превращения комплексов молибдена определяются данной реакцией):

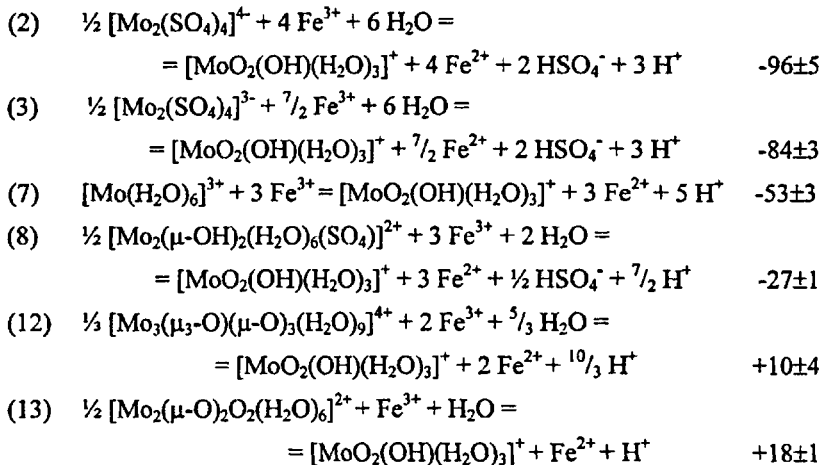


Наиболее значительное изменение соотношения окисленной и восстановленной форм молибдена в растворе наблюдаются в области изменения концентраций HCl от 6 до 8 моль/л ($K_{\text{набл}}$ уменьшается от 10^1 до 10^{-2}). В этих условиях молибден(V) существует в виде комплексов $[\text{MoO}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{5-n}]^{2-}$ ($n = 0-2$), тогда как основной формой существования молибдена(VI) в растворе является комплекс $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$. Увеличение количества хлорид-ионов в координационной сфере комплекса молибдена(V) при неизменности формы молибдена(VI) приводит к смещению равновесия в сторону стабилизации степени окисления молибдена(V) с ростом концентрации HCl . Следует заметить, что окисление моноядерных комплексов молибдена(V) в 6-8M HCl сопровождается незначительным уменьшением энтальпии, поскольку в ходе окисления не происходит разрушения кластерной структуры. В то же время близость структур окисленной и восстановленной форм комплексов молибдена предполагает незначительные изменения структуры раствора в ходе реакции. Следовательно, энтропия реакции (17) в 6-8M HCl близка к нулю, в отличие от реакций в более разбавленных растворах HCl , в которых окисление было обусловлено значительным ростом энтропии вследствие разрушения кластерного ядра комплекса молибдена(V).

Проведенное исследование позволяет утверждать, что из всех изученных окислительно-восстановительных превращений только реакция окисления комплекса молибдена(V) железом(III) является химически обратимой, причем направление ее протекания можно контролировать изменением концентрации HCl в растворе в области концентраций от 6 до 8 моль/л.

Заключение

В результате проведенного исследования реакций окисления комплексов молибдена железом(III) были впервые определены энтальпийные характеристики следующих процессов (кДж):



С использованием полученных экспериментальных и литературных данных была также проведена оценка изменения энтропии и свободной энергии в соответствующих процессах.

Полученные результаты позволяют установить взаимосвязь структуры комплексов молибдена (в частности, такой характеристики, как количество и природа связей молибден-молибден в изученных комплексах) и термодинамических характеристик их однотипных превращений. Кроме того, с точки зрения величин термодинамических параметров окислительно-восстановительных реакций комплексов молибдена и железа установлены следующие критерии направленного проведения таких реакций в условиях, когда система находится в состоянии химического равновесия:

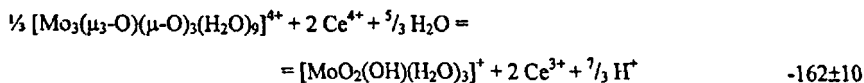
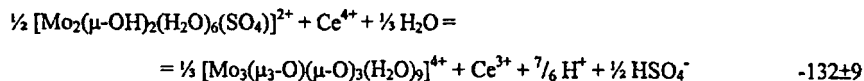
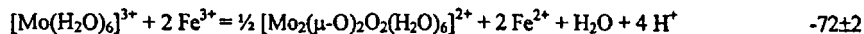
- Отсутствие кинетических ограничений на протекание как прямой, так и обратной реакции. Такая ситуация реализуется в тех случаях, когда окисленные и восстановленные формы комплексов участвующих в реакции, имеют близкие структуры, что обуславливает невысокие значения энергий активации при их взаимных превращениях.
- Невысокие значения термодинамических параметров окислительно-восстановительных превращений.

- Сосуществование нескольких близких по структуре комплексов, участвующих в обратимой реакции, что обеспечивает возможность направленного изменения термодинамических характеристик реакции. Такая возможность легче реализуется в тех системах, где природа каждого из участвующих в реакции координационных соединений может направленно изменяться при сохранении структур остальных участников реакции.

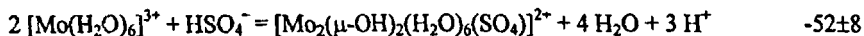
Из изученных реакций только окисление комплекса молибдена(V) железом(III) удовлетворяет установленным критериям. Изучение зависимости термодинамических параметров данной реакции от условий ее проведения позволило не только установить взаимосвязь между структурой комплексов, участвующих в реакции, и ее термодинамическими параметрами, но и показало принципиальную возможность изучения выбранным комплексом методов аналогичных реакций. Исследования такого рода, очевидно, необходимы в тех случаях, когда требуется направленное проведение окислительно-восстановительного процесса с участием комплексов переходных металлов.

Основные результаты и выводы

1. Впервые методом дифференциального калориметрического титрования с непрерывным вводом титранта измерены энтальпийные характеристики последовательных процессов окисления аква/оксокомплексов молибдена(II), (III), (IV), (V) в кислых водных растворах.
2. Установлена схема окислительных превращений аква/оксокомплексов молибдена(III) и определены энтальпийные характеристики отдельных стадий (ΔH°_{298} , кДж):



3. На основе экспериментальных данных установлено, что энергетическая выгодность процесса (ΔH°_{298} , кДж):



обусловлена образованием кратной связи молибден-молибден в биядерном фрагменте.

4. Установлено, что разрушение кластерного ядра является основным фактором, определяющим необратимость окислительно-восстановительных реакций с участием аква/оксокомплексов молибдена(I), (III), (IV).
5. Количественно определено влияние последовательного изменения состава комплексов молибдена(V) и (VI) на термодинамические характеристики их взаимопревращений в солянокислых водных растворах в присутствии железа(II) и (III). Установлены граничные условия, в пределах которых возможно изменять направление обратной реакции окисления молибдена(V) железом(III).

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. A. A. Proyavkin, I. A. Dementiev, A. O. Kozin, Y. V. Kondratiev, D. V. Korolkov. Metal-metal bond energy in a binuclear molybdenum(III) aqua complex // Mendeleev Communications, 2003, P. 252-253.
2. А. А. Проявкин, И. А. Дементьев, А. О. Козин. Энтальпии двухстадийного окисления гексааквакатиона молибдена(III) железом(III) в серноокислом водном растворе // Вестник СПбГУ, Сер. 4, Вып. 3, 2003, С. 88.
3. А. А. Проявкин, И. А. Дементьев, А. О. Козин, Ю. В. Кондратьев, Д. В. Корольков. Энтальпии окисления биядерных комплексов молибдена(III) и (V) в водных растворах // Журн. физ. хим., 2004, №6, P. 967-973.
4. Д. В. Корольков, И. А. Дементьев, А. О. Козин, Ю. В. Кондратьев, А. А. Проявкин. Энергии связей М-М в биологически активных двух- и трехядерных молибденовых кластерах с лигандами слабого поля // 3 Международный симпозиум «Химия и химическое образование», Владивосток, 2003.
5. А. О. Козин, Ж. Г. Запорожцева, А. А. Проявкин, И. А. Дементьев, Ю. В. Кондратьев, Д. В. Корольков. Энтальпии реакций биядерных edta-, оксо- и гидроксокомплексов молибдена(IV, V, III) в водных растворах // XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Киев, 2003.

ЛР № 040815 от 22.05 97.

Подписано к печати 29.04, 2004 г. Формат бумаги 60X84 1/16. Бумага офсетная.

Печать ризографическая. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 3238.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ

с оригинал-макета заказчика.

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26.

- 97 05