

*На правах рукописи*

**КУРЫШЕВА Александра Сергеевна**



**ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ (II)  
С НИКОТИНАМИДОМ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ  
ЛИГАНДА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

**02.00.01 - Неорганическая химия**

**02.00.04 - Физическая химия**

Автореферат диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

**Иваново-2004**

Работа выполнена на кафедре общей химической технологии  
Ивановского государственного химико-технологического университета.

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор  
Шарнин Валентин Аркадьевич

**Научный консультант:**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
Леденков Сергей Федорович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, старший научный сотрудник  
Агафонов Александр Викторович

доктор химических наук, профессор  
Лыткин Александр Иванович

**Ведущая организация:**

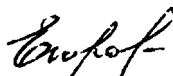
Ивановский государственный университет

Защита состоится «23» июня 2004 г. в 11— часов на заседании  
диссертационного совета К 212.063.01 при Ивановском государственном  
химико-технологическом университете по адресу: 153000, г. Иваново, пр.  
Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского  
государственного химико-технологического университета.

Автореферат разослан «20...» мая 2004 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета



Егорова Е.В.

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы.

Известно, что растворитель оказывает значительное влияние на равновесие химической реакции, на ее кинетические и термодинамические параметры, являясь одновременно и средой, и непосредственным участником химического процесса. Установление механизма воздействия растворителя на смещение химического равновесия представляет важнейшую проблему физической химии растворов. Один из подходов к решению этой задачи основан на анализе термодинамических характеристик сольватации реагентов и продуктов реакции: В настоящее время в этом отношении достаточно хорошо изучены процессы комплексообразования ионов d-металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типа в водно-органических растворителях. Обобщение этих данных с позиции сольватационного подхода позволило установить ряд общих закономерностей в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов.

Никотиновая кислота и ее амид являются биологически активными соединениями и относятся к витаминам группы В. Термодинамика комплексообразования меди (II) с никотинамидом и производными никотиновой кислоты изучена сравнительно мало. Исследование процессов комплексообразования с участием никотинамида позволяет уточнить границы применимости установленных закономерностей, дает возможность выявить роль растворителя в этом процессе, а также представляет самостоятельный интерес для основных разделов биохимии.

Целью настоящей работы является изучение влияния сольватации реагентов на термодинамику реакций комплексообразования меди (II) с никотинамидом и кислотно-основных равновесий лиганда в водно-органических растворителях.

Для реализации поставленной задачи необходимо:

- изучить влияние различных по составу и природе смешанных растворителей на кислотно-основные свойства никотиновой кислоты и никотинамида;
- определить константы устойчивости комплексов никотинамида с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в широком диапазоне составов водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителей;

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
С. Петер  
03. 00 05/11

- экспериментально определить энтальпии сольватации никотинамида в смешанных растворителях;
- измерить тепловые эффекты реакции комплексообразования никотинамида с ионами  $Cu^{2+}$  в водных растворах этанола и диметилсульфоксида;
- провести анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение устойчивости комплексов и тепловых эффектов реакций комплексообразования.

### Научная новизна.

В данной работе впервые с позиций сольватационного подхода проведено исследование термодинамики реакции комплексообразования меди (II) с никотинамидом и кислотно-основных взаимодействий лиганда в широком диапазоне составов водно-органических растворителей:

- обнаружено уменьшение экзотермичности реакции комплексообразования  $Cu^{2+}$  с никотинамидом в водных растворах ДМСО, не характерное для реакций ионов d-металлов с N-донорными лигандами в водно-органических растворителях;
- установлено, что в водно-этанольных растворителях сольватационный вклад лиганда является определяющим фактором изменения экзотермичности реакции комплексообразования только при  $X_{EtOH} < 0,2$  мол. доли;
- показано, что особенности влияния различных по природе водно-органических растворителей на термодинамику образования никотинамидного комплекса меди (II) обусловлены различиями в пересольватации отдельных функциональных групп лиганда.

### Практическая значимость работы.

За счет расширения круга объектов исследования уточнены границы применимости ранее установленных закономерностей в термодинамике реакций комплексообразования и сольватации реагентов. Замеченная аналогия в изменении сольватационных характеристик гетероатомов азота (принадлежащих различным лигандам пиридинового ряда) позволяет прогнозировать изменения энтальпий комплексообразования и констант устойчивости комплексов в неводных растворах с лигандами, имеющих аналогичные донорные атомы.

Новые экспериментальные данные могут использоваться в качестве справочного материала и для создания термодинамических баз данных.

#### Апробация работы.

Основные результаты исследований были представлены и обсуждались на научных конференциях: "Фундаментальные науки - специалисту нового века" (Иваново, ИГХТУ, 2002г.); "Химия и химическая технология в XXI веке" (Томск, ТПУ, 2002г., 2003г.); "Герасимовские чтения", (Москва, МГУ, 2003г.); XVII Международной Конференции молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ-2003", (Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003г.); XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, 2003г.).

По теме диссертации опубликованы 2 статьи и 5 тезисов докладов.

Объём диссертации. Диссертация изложена на 127 стр., содержит 23 табл., 43 рис. и состоит из оглавления, введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных итогов работы, приложения и списка цитируемой литературы, включающего 213 наименований.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор. В этой главе рассмотрены современные представления о влиянии растворителя на термодинамику реакций комплексообразования. Проведен анализ литературных данных по сольватации ионов меди (II) и лигандов — производных пиридина. Проанализировано влияние растворителя на константы образования комплексов ионов переходных металлов с лигандами пиридинового типа. На основании этого установлено, что никотинамид координируется преимущественно по гетероатому азота.

Рассматриваются вопросы влияния растворителя на кислотно-основные свойства пиридина и его производных, а также литературные данные о константах протонирования никотиновой кислоты и никотинамида. Отмечено, что никотинамид протонируется преимущественно по гетероатому азота, а никотиновая кислота в водном растворе существует преимущественно в виде цвиттер-ионов. Показана новизна и актуальность работы. Приводятся данные

о биохимических свойствах никотиновой кислоты, никотинамида и его комплексов с ионами переходных металлов.

### Экспериментальная часть

Константы кислотно-основных-взаимодействий и комплексообразования получены методом рН-метрического титрования в водно-органических растворах. Измерения ЭДС электрохимической цепи с переносом:



- выполнены с точностью  $\pm 0,1$  мВ.

Расчет констант проведен по программе РНМЕТР. Погрешности определения констант рассчитывались как стандартное отклонение с учетом коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 и составляли для реакций протонирования -  $\pm 0,3$ ; для комплексообразования -  $\pm 0,5$  логарифмических единиц.

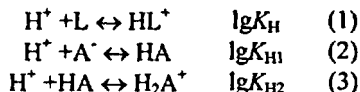
Для измерения тепловых эффектов использовали ампульный калориметр с изотермической оболочкой. Проведена калибровка калориметра по теплоте растворения хлорида калия в воде. Погрешность измерения величины  $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}(\text{KCl})$  составляла 0,5%. Расчет энтальпий реакций комплексообразования проводился с использованием программ RRSU и HEAT; достигнута сходимость результатов, полученных машинным и аналитическим методами расчета.

Константы кислотно-основных взаимодействий, устойчивости комплексов и энтальпии реакций были получены в условиях, когда влияние ионной силы раствора было незначительным ( $\mu=0,1; 0,25 \text{ NaClO}_4$ ). Это позволило принять значения  $\lg K$  и  $\Delta_r H^{\circ}$  за стандартные значения этих величин.

### Обсуждение результатов

#### **Кислотно-основные свойства никотиновой кислоты и никотинамида в смешанных водно-органических растворах**

Изучено влияние водно-этанольного и водно-диметилсульфоксидного растворителей на кислотно-основные равновесия никотиновой кислоты (НА) и никотинамида (L):



Полученные константы протонирования никотиновой кислоты и ее амида приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы протонирования никотинамида ( $\mu=0,25\text{NaClO}_4$ ) и никотиновой кислоты ( $\mu=0,1\text{NaClO}_4$ ) в водно-органических растворителях при 298,15 К

процесс	$X_{\text{орг. р-ля}}$ , мол. доли								
	0,00	0,10	0,20	0,30	0,50	0,70	0,85	0,90	0,97
H <sub>2</sub> O-EtOH									
$\text{H}^+ + \text{L} \leftrightarrow \text{HL}^+$ , $\lg K_{\text{H}} \pm 0,03$	3,40	2,92	-	2,24	1,99	1,96	2,03	-	-
$\text{H}^+ + \text{A}^- \leftrightarrow \text{HA}$ , $\lg K_{\text{H}} \pm 0,03$	4,72	4,51	4,42	-	4,87	-	-	5,46	-
$\text{H}^+ + \text{HA} \leftrightarrow \text{H}_2\text{A}^+$ , $\lg K_{\text{H}_2} \pm 0,05$	1,95	1,93	1,92	-	1,87	-	-	1,89	-
H <sub>2</sub> O-DMCO									
$\text{H}^+ + \text{L} \leftrightarrow \text{HL}^+$ , $\lg K_{\text{H}} \pm 0,03$	3,40	2,82	-	2,02	1,85	1,77	-	1,93	2,12

При увеличении содержания неводного компонента растворителя до 0,4-0,5 мол. доли происходит уменьшение  $\lg K_{\text{H}}$  никотинамида. При дальнейшем увеличении концентрации этанола или ДМСО в растворе не наблюдается значительных изменений в величине константы. На рис. 1, 2 полученные результаты сопоставлены с аналогичными данными для других пиридиновых производных.

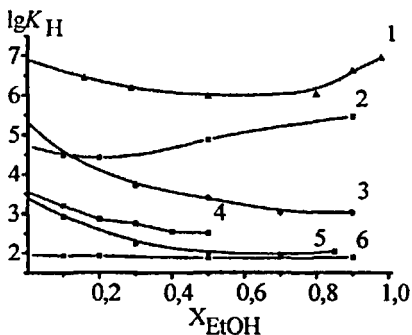


Рис. 1. Зависимость  $\lg K_{\text{H}}$  протонирования имидазола-1, никотинаг-аниона-2, пиридина-3, гидразида изоникотиновой кислоты - 4, никотинамида-5, никотиновой кислоты-6 от содержания этанола в растворе.

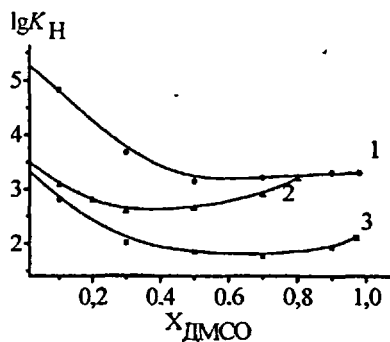


Рис. 2. Влияние растворителя вода-диметилсульфоксид на  $\lg K_{\text{H}}$  протонирования пиридина-1, гидразида изоникотиновой кислоты - 2, никотинамида-3.

Согласно представлениям Бренстеда зависимости  $\lg K_{\text{H}} = f(X_2)$  для катионных и анионных кислот будут различаться. Причем, константа диссоциации катионных кислот должна мало зависеть от состава смешанного раство-

рителя (что наблюдается для диссоциации  $\text{H}_2\text{A}^+$ ), а значение константы диссоциации анионных кислот должно уменьшаться с ростом концентрации органического компонента растворителя (диссоциация никотиновой кислоты по первой ступени при  $X_{\text{EtOH}} > 0,2$  мол. доли).

Для никотинат-аниона зависимость  $\lg K_{\text{H1}}(\text{A}^-) = f(X_{\text{EtOH}})$  имеет минимум при  $X_{\text{EtOH}} \approx 0,2$  мол. доли, характерный для ароматических и алифатических аминов (рис. 1). На основании этого можно полагать, что во всей области составов растворителя протонирование никотинат-аниона протекает преимущественно по гетероатому, а не по заряженной карбоксилатной группе, т.е. значительных изменений в содержании цвиттер-ионных форм никотиновой кислоты с ростом концентрации этанола в растворе не происходит. Величина  $\lg K_{\text{H2}}$  мало изменяется с составом растворителя (рис. 1) и соответствует равновесию протонирования карбоксилатной группы.

Как видно из графиков рис. 3а, стабилизация протона при невысоком содержании ДМСО в растворе способствует уменьшению константы  $K_{\text{H}}$  никотинамида. При  $X_{\text{ДМСО}} > 0,6$  мол. доли величины  $\Delta_t G^\circ$  протонирования и  $\Delta_t G^\circ(\text{H}^+)$  остаются постоянными.

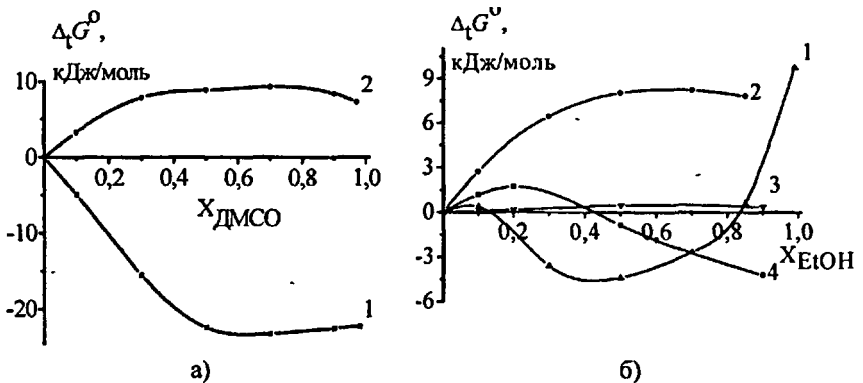


Рис. 3. Влияние состава, водно-диметилсульфоксидного (а) и водно-этанольного (б) растворителей на  $\Delta_t G^\circ$  реакций протонирования: 2 - никотинамида, 3 - никотиновой кислоты, 4 - никотинат-аниона, - на  $\Delta_t G^\circ(\text{H}^+)$  - 1.

В водно-этанольных растворах, вплоть до  $X_{\text{EtOH}} = 0,5$  мол. доли усиление сольватации протона также сопровождается уменьшением  $K_{\text{H}}$  никотинамида. Увеличение  $\Delta_t G^\circ(\text{H}^+)$  при  $X_{\text{EtOH}} > 0,5$  мол. доли не приводит к заметным изме-



нениям констант диссоциации протонированного никотинамида (рис. 36). В последнем случае определяющую роль играет, очевидно, не только сольватация протона, но и изменение в сольватном состоянии никотинамида и его протонированной формы.

### Влияние растворителей вода-этанол и вода-диметилсульфоксид на устойчивость комплексов ионов $\text{Cu}^{2+}$ с никотинамидом

Константы устойчивости комплексов никотинамида с ионами меди (II) были рассчитаны из данных рН-метрического титрования и приведены в табл. 2. Доказано, что в условиях эксперимента наблюдалось образование только монолигандного комплекса  $[\text{CuL}]^{2+}$ .

Таблица 2  
Константы устойчивости ( $\lg K \pm 0,05$ ) комплексов  $[\text{CuL}]^{2+}$  в водно-органических растворителях ( $\mu=0,25\text{NaClO}_4$ , 298,15K)

растворитель	$X_2$ , мол. доли							
	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,85	0,9	0,97
вода-EtOH	1,55	1,49	1,42	1,30	1,61	1,82	-	-
вода-DMCO	1,55	1,57	1,66	1,56	1,44	-	1,48	1,47

Из рис. 4 видно, что водно-диметилсульфоксидные и водно-этанольные растворители оказывают противоположное влияние на устойчивость комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с никотинамидом. Увеличение концентрации ДМСО до 0,3 мол. доли приводит к небольшому повышению устойчивости комплексов. При дальнейшем увеличении концентрации ДМСО в растворе значение  $\lg K_{\text{CuL}}$  уменьшается. В водно-этанольных растворителях устойчивость комплекса сначала уменьшается с ростом концентрации этанола, а при  $X_{\text{EtOH}} > 0,5$  мол. доли снова увеличивается (рис. 4).

Аналогичное влияние водно-диметилсульфоксидные растворители оказывают на устойчивость комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  с аммиаком, алифатическими аминами, пиридином, а с ростом концентрации этанола в растворе, как правило, происходит увеличение значений  $\lg K_{\text{уст}}$ .

На рис. 5 показано изменение сольватного состояния иона-комплексобразователя с составом водно-органического растворителя. Сопоставление этих данных с данными по  $\lg K_{\text{CuL}}$  (рис. 4) позволяет полагать, что усиление сольватации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в смешанных растворителях вода-

ДМСО способствует дестабилизации комплекса  $\text{CuL}^{2+}$  при увеличении концентрации ДМСО в растворе более 0,3 мол. долей. В увеличение устойчивости комплексов  $[\text{CuL}]^{2+}$  в водных растворах этанола при  $X_{\text{орг.р-ля}} > 0,5$  л. доли значительный вклад вносит дестабилизация сольваток комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ .

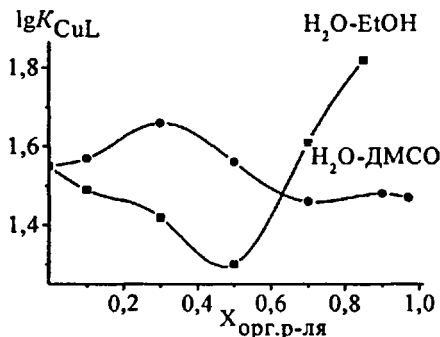


Рис. 4. Зависимость  $\lg K([\text{CuL}]^{2+})$  от состава растворителей вода-этанол и вода-диметилсульфоксид.

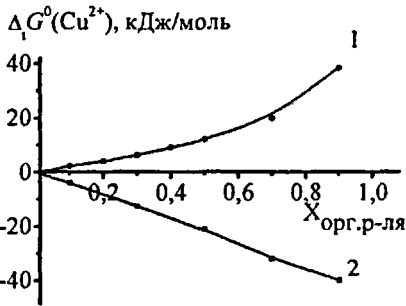


Рис. 5. Зависимость  $\Delta_1 G^\circ$  переноса  $\text{Cu}^{2+}$  в смеси вода-этанол (1) и вода-диметилсульфоксид (2).

Можно полагать, что при небольших добавках органических растворителей основной вклад в наблюдаемые изменения устойчивости комплексов вносит изменение в сольватном состоянии лиганда.

#### Энтальпии сольватации никотинамида в растворителях вода-этанол и вода-диметилсульфоксид

Энтальпии растворения никотинамида в бинарных растворителях вода-этанол и вода-диметилсульфоксид определены калориметрическим методом. Молярные энтальпии растворения  $\Delta_{\text{sol}} H^m$  оставались постоянными (в пределах погрешности измерений) в диапазоне концентраций никотинамида от 0,0038 до 0,02319 моль/кг. Поэтому стандартное значение  $\Delta_{\text{sol}} H^\circ$  ( $\text{NicNH}_2$ ,  $\infty$  р-р, 298,15К) находили как среднюю величину для нескольких измерений, выполненных с различными навесками никотинамида (табл. 3). Растворение никотинамида является эндотермическим процессом как в водно-этанольных, так и в водно-диметилсульфоксидных растворителях.

Из термодинамического цикла были рассчитаны энтальпии переноса  $\Delta_1 H^\circ$  никотинамида из воды в смеси вода-этанол, вода-ДМСО (рис. 6, 7).

Таблица 3

Стандартные энтальпии растворения ( $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ ) и сольватации ( $\Delta_s H^\circ$ ) никотинамида в смешанных водно-органических растворителях при 298,15K

величина	$X_2$ , мол. доли									
	0,00	0,05	0,10	0,20	0,30	0,50	0,70	0,85	0,90	0,97
вода-этанол										
$\Delta_{\text{sol}}H^\circ \pm 0,15$ кДж/моль	19,85	24,60	26,66	22,08	19,79	18,12	18,37	19,81	-	-
$-\Delta_s H^\circ \pm 3,3$ , кДж/моль	101,3	96,6	94,5	99,1	101,4	103,1	102,8	101,3	-	-
вода-ДМСО										
$\Delta_{\text{sol}}H^\circ \pm 0,15$ кДж/моль	19,85	21,27	22,27	23,34	22,81	18,22	14,78	-	12,51	11,52
$-\Delta_s H^\circ \pm 3,3$ , кДж/моль	101,3	99,9	98,9	97,9	98,4	103,0	106,4	-	108,7	109,7

Зависимости  $\Delta_s H^\circ(L)=f(X_2)$  имеют экстремумы при  $\sim 0,1$  мая. доли EtOH и  $\sim 0,2$  мол. доли ДМСО. Наличие эндотермических экстремумов при  $X_2 \approx 0,1-0,2$  мол. доли обычно объясняют упрочнением структуры воды при малых добавках органических веществ, содержащих гидрофильные группы. Аналогичные экстремумы характерны для пересольватации многих других соединений, содержащих бензольное кольцо, а также для амидов (рис. 6, 7).

Наличие бензольного кольца в составе молекулы способствует росту энергозатрат, необходимых для создания в растворителе полости соответствующих размеров, что приводит к относительно большим эндоэффектам при переносе ароматических соединений из воды в смешанные растворители, обладающие более выраженным межмолекулярным взаимодействием (рис. 6,7).

Вместе с тем, введение заместителей или гетероатома в бензольное кольцо вызывает значительные изменения в сольватации органического соединения, как это наблюдается у пиридина в смесях вода-ДМСО (рис. 7). Введение заместителей в бензольное кольцо оказывает влияние на сольватацию всей молекулы в целом, поскольку при этом изменяется распределение электронной плотности в молекуле сольватируемого соединения.

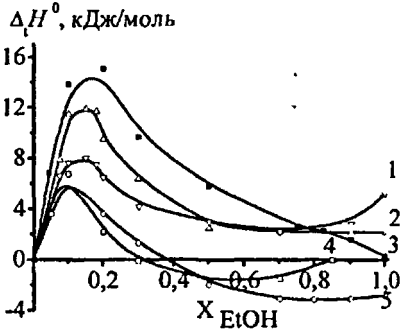


Рис. 6. Энтальпии переноса гидразидов изоникотиновой (1) и бензойной (2) кислот, бензола (3), никотинамида (4), имидазола (5) в смесях вода-этанол.

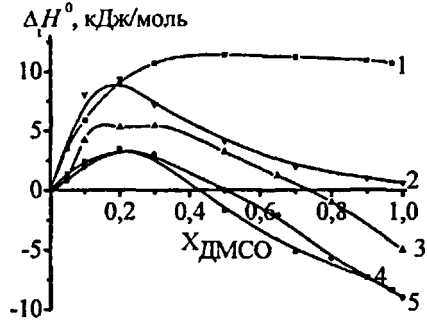


Рис. 7. Энтальпии переноса пиридина (1), бензола (2), гидразида изоникотиновой (3) кислоты, гидразида бензойной (4) кислоты, формамида (5), никотинамида (6) в смесях вода - ДМСО.

#### Термохимия комплексообразования никотинамида с ионами $\text{Cu}^{2+}$ в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворах

Для определения  $\Delta_r H$  комплексообразования были измерены тепловые эффекты смешения растворов никотинамида с водно-органическими растворами  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ , а также в отдельном опыте теплоты разведения растворов никотинамида в тех же растворителях.

Стандартные энтальпии  $\Delta_r H^\circ$ , найденные для реакций комплексообразования в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворах, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Стандартные термодинамические функции комплексообразования никотинамида с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в смешанных растворителях при  $\mu=0,25\text{NaClO}_4$ , 298,15K

$X_2$ , мол. доли	0,00	0,10	0,30	0,50	0,70	0,85	0,90
Система $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$							
$-\Delta_r G \pm 0,3$ кДж/моль	8,9	8,5	8,1	7,4	9,2	10,4	-
$-\Delta_r H \pm 1,0$ кДж/моль	13,6	18,2	16,4	22,0	20,7	24,4	-
$-\Delta_r S \pm 1,1$ кДж/(моль·град)	4,7	9,7	8,3	14,6	11,5	14,0	-
Система $\text{H}_2\text{O}-\text{ДМСО}$							
$-\Delta_r G \pm 0,3$ кДж/моль	8,9	9,0	9,5	8,9	8,2	-	8,5
$-\Delta_r H \pm 1,0$ кДж/моль	13,6	16,8	14,6	12,0	11,4	-	8,2
$-\Delta_r S \pm 1,1$ кДж/(моль·град)	4,7	7,9	5,1	3,0	3,2	-	0,2

Экзотермичность реакции увеличивается с ростом концентрации этанола в растворе, а также при малых добавках ДМСО. При увеличении концентрации ДМСО от 0,1 до 0,9 мол. доли экзотермичность комплексообразования уменьшается примерно в 2 раза. Последнее, однако, мало отражается на устойчивости комплекса в ДМСО, т.к. одновременно с изменением  $\Delta_r H^\circ$  энтропия реакции возрастает с -7,9 до нуля.

В водно-этанольных растворах при  $X_{\text{EtOH}} > 0,5$  мол. доли рост экзотермичности реакции способствует увеличению устойчивости комплексов (табл.4).

Увеличение экзотермичности реакции в этих средах наблюдалось также при комплексообразовании  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  с алифатическими аминами. Уменьшение теплового эффекта реакции комплексообразования ионов меди (II) с N-донорными лигандами в водных растворах диметилсульфоксида обнаружено впервые. Для выяснения причин этой особенности в работе использован сольватационно-термодинамический подход.

#### **Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энтальпии реакции образования никотинамидных комплексов меди (II)**

Энтальпии переноса комплексного иона  $\Delta_r H_M^\circ$  рассчитаны по уравнению:  $\Delta_r H_S^\circ - \Delta_r H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = \Delta_r H_{ML}^\circ - \Delta_r H_M^\circ - \Delta_r H_L^\circ$ . Изменение величины  $\Delta_r H^\circ$  при смене состава растворителя равно  $\Delta_r H_r^\circ = \Delta_r H_S^\circ - \Delta_r H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$  (так называемая энтальпия переноса реакции) приведено на рис. 8.

При увеличении концентрации ДМСО в растворе энтальпии сольватации комплексного и центрального ионов изменяются симбатно (рис. 8а), что свидетельствует об отсутствии значительных различий в сольватационно-координационных сферах этих ионов. Величина  $\Delta_r H_r^\circ$  изменяется антибатно по отношению к величине  $\Delta_r H_L^\circ$  и не превышает последнюю по абсолютной величине. Таким образом, установленное ранее для многих аминных и карбоксилатных комплексов эмпирическое соотношение:  $|\Delta_r H_r^\circ| < |\Delta_r H_L^\circ|$  - выполняется и в данном случае.

С ростом содержания этанола в смешанном растворителе экзотермичность реакции увеличивается (рис. 8б). В смесях вода-этанол связь между

сольватационными характеристиками лиганда и энтальпией реакции достаточно сложная. В рассматриваемой реакционной системе (в области  $0,1 < X_{\text{EtOH}} < 0,6$  мол. доли) усиление сольватации лиганда сопровождается ростом экзотермичности комплексообразования. Для подавляющего большинства описанных ранее в литературе реакций наблюдается обратное соотношение: т.е. десольватация лиганда способствует росту экзотермичности комплексообразования и устойчивости комплекса. По-видимому, особенности термодинамики образования никотинамидных комплексов в водном этаноле связаны с тем, что, в отличие от простейших аминных лигандов, никотинамид имеет более сложное химическое строение, и пересольватация отдельных структурных фрагментов его молекулы протекает различным образом.

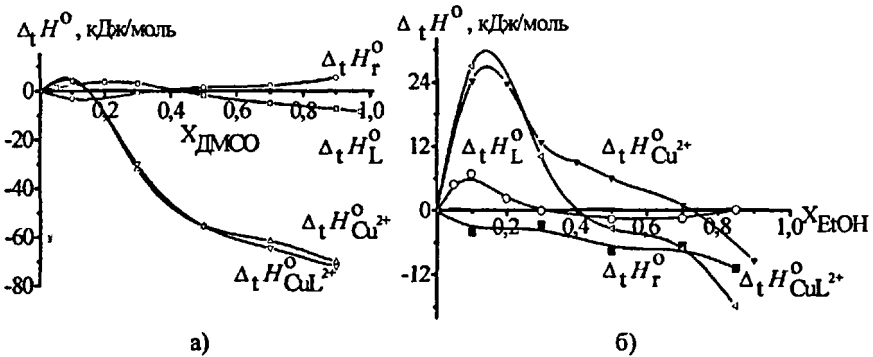


Рис. 8. Энтальпии переноса реагентов и реакции комплексообразования  $\text{Cu}^{2+}$  с никотинамидом из  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ -ДМСО (а) и в  $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH (б).

На необходимость учета различий в сольватации отдельных функциональных групп органической молекулы (лиганда) неоднократно указывали многие исследователи. Согласно представлениям, изложенным в работе [Леденков С.Ф., Шарнин В.А. // Сб. трудов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань, 2003 г. Т.2. С. 411], влияние растворителя на термодинамику реакции комплексообразования определяется в значительной мере характером пересольватации донорных групп лиганда в растворителях. При этом в процессах координации ионом металла различных по строению лигандов, содержащих одни и те же донорные группы, термодинамические функции изменяются под воздействием растворителя одинаково.

Рассматривая термодинамику образования комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с никоти-  
намидом и пиридином в водно-диметилсульфоксидных растворителях (рис.  
9), можно отметить, что зависимости  $\Delta_i H_r^\circ = f(X_2)$  для пиридиновых и никоти-  
намидных комплексов очень похожи. В то же время процессы пересольвата-  
ции никотинамида и пиридина протекают по-разному, т. к.  
 $\Delta_i H_r^\circ(\text{Py})_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ДМСО}} \gg \Delta_i H_r^\circ(\text{L})_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ДМСО}}$ . Тем не менее, растворитель оказывает  
почти одинаковое (в количественном отношении) влияние на энтальпии об-  
разования пиридиновых и никотинамидных комплексов, что объясняется об-  
разованием в обоих случаях одной и той же координационной связи:  
 $\text{Cu}^{2+}$ -гетероциклический атом азота.

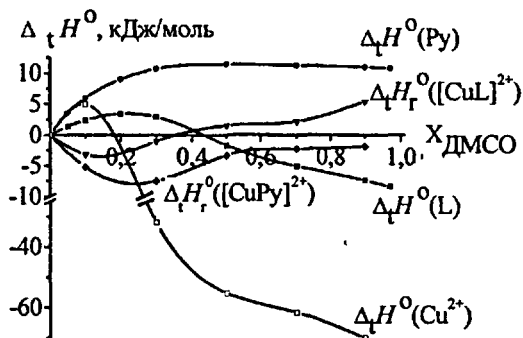


Рис. 9. Влияние водно-диметилсульфоксидного растворителя на  $\Delta_i H_r^\circ$  ком-  
плексообразования ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с никотинамидом (L), пиридином  
(Py),  $\Delta_i H_r^\circ(\text{Py})$ ,  $\Delta_i H_r^\circ(\text{L})$ ,  $\Delta_i H_r^\circ(\text{Cu}^{2+})$  - энтальпии переноса пиридина,  
никотинамида, ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Аналогия в донорных свойствах гетероатомов азота пиридина и нико-  
тинамида является, по-видимому, причиной сходства зависимостей  
 $\Delta_i H_r^\circ = f(X_{\text{ДМСО}})$ , приведенных на рис. 9. Согласно литературным данным кар-  
бамидная группа не участвует в координации при образовании комплекса  
 $[\text{CuL}]^{2+}$ .

В этанольных растворах экзотермичность комплексообразования  
 $[\text{CuL}]^{2+}$  выше, чем в воде, что вызвано более слабой сольватацией координи-  
руемого атома азота этанолом по сравнению с водой.

Таким образом, на основе проведенного анализа можно полагать, что  
особенности влияния смешанных растворителей на термодинамику изучае-

мой реакции связаны с различной пересольватацией функциональных групп лиганда. С ростом содержания неводного компонента растворителя сольватация одних заместителей в молекуле лиганда ослабевает, а других усиливается.

### ОСНОВНЫЕ ИТОГИ РАБОТЫ

1. Методами потенциометрии и калориметрии в широком диапазоне составов водно-этанольного и водно-диметилсульфоксидного растворителей определены:

- константы протонирования никотиновой кислоты ( $\text{H}_2\text{O-EtOH}$ ) и ее амида;
- константы устойчивости комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с никотинамидом и энтальпии реакций их образования;
- энтальпии растворения и сольватации никотинамида;

2. На основе экспериментальных данных рассчитаны термодинамические характеристики реакции образования  $[\text{CuL}]^{2+}$  ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ), а также энтальпии переноса никотинамида и комплексного иона  $[\text{CuL}]^{2+}$  из воды в ее смеси с диметилсульфоксидом и этанолом.

3. Установлено, что основность никотинамида уменьшается с ростом концентрации диметилсульфоксида (или этанола) в смешанном растворителе. Показано, что уменьшение основных свойств никотинамида может быть связано в водно-диметилсульфоксидных растворах со стабилизацией протона, а в водно-этанольных растворах с различиями в сольватации никотинамида и его протонированной формы.

4. Зависимость константы протонирования никотинат-аниона от состава водно-этанольного растворителя имеет минимум при  $X_{\text{EtOH}}=0,2$  мол. доли, что характерно для ароматических и алифатических аминов.

5. Увеличение концентрации этанола и ДМСО в растворе оказывает противоположное влияние на изменение устойчивости никотинамидных комплексов меди (II), что выражается наличием на зависимостях  $\lg K_{\text{уст}}=f(X_2)$  максимума при  $X_{\text{ДМСО}}=0,3$  мол. доли и минимума при  $X_{\text{EtOH}}=0,5$  мол. доли. Предполагается, что при малых добавках этанола и ДМСО к раствору основной вклад вносят изменения сольватации лиганда, при высоком содержании ор-



ганического соразтворителя — изменение сольватного состояния центрального иона.

6. При малых добавках этанола или ДМСО происходит увеличение энтальпии сольватации никотинамида, что объясняется значительным влиянием стабилизации структуры растворителя. При высоком содержании органического компонента в растворе изменения в сольватации никотинамида связаны с изменением сольватации функциональных групп в молекуле.

7. Рост концентрации этанола в растворе приводит к увеличению экзотермичности комплексообразования ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с никотинамидом, а при повышении содержания ДМСО в растворе наблюдается уменьшение теплового эффекта реакции и увеличение энтропийного вклада в энергию Гиббса.

8. Анализ энтальпийных характеристик сольватации реагентов показал, что в водно-диметилсульфоксидных растворах основной вклад в  $\Delta H_r^\circ$  комплексообразования вносит изменение сольватации лиганда. Это соответствует общим закономерностям в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов в водно-органических растворителях. В водных растворах этанола такая корреляция нарушается, что может быть связано с различной пересольватацией отдельных структурных фрагментов молекулы никотинамида.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Курышева А.С., Шарнин В.А., Леденков С.Ф. Энтальпии растворения никотинамида в водных растворах этанола и диметилсульфоксида // Журн. физ. хим., 2004 г. Т. 78. Вып. 2. С. 229-233.
2. Курышева А.С., Зевакин М.А., Шарнин В.А., Душина С.В. Константы кислотно-основного взаимодействия никотинамида в водных растворах этанола и диметилсульфоксида // Сб. научн. тр. XVII Международной Конференции молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ-2003" "Успехи в химии и химической технологии". М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева", 2003 г. Т.17. №15. С. 114-116.
3. Курышева А.С., Зевакин М.А., Шарнин В.А., Душина С.В., Леденков С.Ф. Влияние растворителя на устойчивость комплекса никотинамида с иона-

ми  $\text{Cu}^{2+}$ // Тез. докл. XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Киев. 2003 г. С.290.

4. Курышева А.С., Шарнин В.А., Леденков С.Ф. Энтальпии растворения никотинамида в смесях вода-этанол и вода-диметилсульфоксид// Тез. докл. Научной Конференции "Герасимовские чтения". Москва, МГУ, 2003 г. С. 133.

5. Курышева А.С., Зевакин М.А., Шарнин В.А., Душина С.В.; Леденков С.Ф. Влияние состава растворителя вода - этанол на константу протезирования никотинамида > // Сб. материалов < III Региональной студенческой научно-практической конференции "Химия и химическая технология в XXI веке". Томск, 2002 г. С. 53-55.

6. Курышева А.С., Зевакин М.А., Шарнин В.А., Душина С.В. Комплексообразование никотинамида с ионами  $\text{Si}^{2+}$  в растворителе вода-этанол// Тез. докл. IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции "Химия и химическая технология в XXI веке" Томск, 2003 г. С. 77-78.

7. Курышева А.С., Зевакин М.А., Шарнин В.А., Душина С.В., Леденков С.Ф. Определение констант протонирования никотинамида и никотиной кислоты в водно-этанольном растворителе.// Тез. докл. Международной студенческой конференции "Фундаментальные науки — специалисту нового века". Иваново. 2002 г. С 61-62.

Автор выражает глубокую признательность к.х.н., доценту кафедры аналитической химии ИГХТУ Душиной Светлане Владимировне за большую методическую помощь при выполнении экспериментальной части работы.



№10355

Подписано в печать 18.05.04 г., Усл.п.л. 1.17 Уч. изд.л. 1.29

Формат бумаги 60×84 1/16. Тираж 80 экз. Заказ 42.

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановский государственный химико-технологический университет".  
153000, г. Иваново, пр-т Ф. Энгельса, 7. Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО "ИГХТУ"