На правах рукописи

Мошорин

МОШОРИН ГРИГОРИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА (I) С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ, ПИРИДИНОМ И 2,2′ - ДИПИРИДИЛОМ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ МЕТАНОЛ - ДИМЕТИЛФОРМАМИД

02.00.01 – Неорганическая химия

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

003167998

Иваново 2008 г.

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, доцент
Репкин Георгий Иванович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Лыткин Александр Иванович

доктор химических наук, профессор Михайлов Олег Васильевич

Ведущая организация: Институт Химии Растворов Российской Академии Наук (ИХР РАН), г. Иваново

Защита состоится «19» мая 2008 г. в 13 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 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 « 18 » апреля 2008 г

Ученый секретарь совета

по защите докторских

и кандидатских диссертаций Егорова Е.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Известно, что большинство химических процессов проводят в растворах. Использование неводных и смешанных растворителей открывает новые перспективы для решения многих теоретических и прикладных задач в аналитической, физической, координационной химии и химической технологии.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по термодинамике реакций комплексообразования ионов d-металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типа в водно–органических растворителях. Обобщение этих данных с позиции сольватационного подхода позволило установить некоторые закономерности в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов. Исследования в бинарных смесях неводных растворителей представлены единичными работами. Это не позволяет в достаточном объеме исследовать взаимосвязь в изменении термодинамических характеристик реакций и сольватации реагентов при переходе от одного растворителя к другому, что необходимо для установления закономерностей, обладающих предсказательной силой.

Целью настоящей работы является изучение влияния сольватации реагентов на комплексообразование серебра (I) с 2,2′ - дипиридилом, пиридином и этилендиамином во всем интервале составов бинарного метанол – диметилформамидного растворителя.

Для решения поставленной задачи необходимо:

– с привлечением необходимых литературных данных методами калориметрии и межфазного распределения изучить изменение сольватного состояния Ag^+, лигандов и комплексных ионов при изменении состава смешанного растворителя;

– определить вклады энтальпийной и энтропийной составляющих в смещение равновесия комплексообразования при переходе от одного растворителя к другому;

– исследовать взаимосвязь в изменении термодинамических характеристик реакций образования аминных комплексов серебра (I) и сольватации реагентов в бинарном растворителе метанол–диметилформамид.

Научная новизна

В работе впервые изучено влияние состава неводного метанол – диметилформамидного растворителя на изменение энтальпии реакций комплексообразования серебра (I) с 2,2′ - дипиридилом, пиридином и этилендиамином во всем интервале составов смешанного растворителя. Обнаружено нехарактерное для водно – органических растворителей соотношение сольватационных вкладов реагентов в изменение устойчивости аминных комплексов серебра (I) и энергетику реакции.

В работе показано, что основной причиной уменьшения устойчивости аминных комплексов серебра (I) и экзотермичности реакций их образования

при переходе от метанола к DMFA является значительное ослабление сольватации комплексообразователя при замене в его координационной сфере молекул растворителя на лиганд.

Впервые экспериментально определены изменения энергии Гиббса переноса 2,2′ - дипиридила и пиридина из метанола в метанол – диметилформамидный растворитель. С привлечением литературных данных рассчитаны энтропийная и энтальпийная составляющая процесса пересольватации лигандов.

Практическая значимость работы

Полученные результаты имеют фундаментальный характер и позволяют по изменению сольватного состояния реагентов оценить изменение устойчивости комплексов, а также термодинамических характеристик реакций комплексообразования при переходе от одного неводного растворителя к другому. Новые экспериментальные данные, полученные в работе, могут быть использованы в качестве справочного материала, а также рекомендованы в термодинамические базы данных.

Личный вклад автора

Вклад автора заключался в постановке исследований, разработке оптимальных методик их проведения, проведении экспериментальных работ, оценке погрешностей и обсуждении результатов.

Апробация работы

Основные результаты исследований были представлены и обсуждались на научных конференциях и симпозиумах: I и II Региональная конференция молодых Ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2007, 2006); XXII, XXIII Международные Чугаевские конференции по координационной химии. (Кишинев, Одесса, 2005, 2007); XV, XVI Международная конференция по химической термодинамике. (Москва, Суздаль, 2005, 2007); Международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006); Всероссийский Симпозиум «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах» (Красноярск, 2006). По теме диссертации опубликованы 12 печатных работ, в том числе 4 статьи в журналах входящих в перечень ВАК.

Объем диссертации и структура диссертации

Диссертация изложена на 116 стр., содержит 36 табл., 23 рис. и состоит из введения, литературного обзора, методики исследования, результатов эксперимента и их обсуждения, основных итогов работы и списка использованной литературы, включающего 156 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор

В первом разделе рассмотрены основные подходы к описанию влияния растворителя на процесс комплексообразования в смешанных растворителях. Проведен анализ имеющихся данных по термодинамическим характеристикам комплексообразования серебра (I) с аминами в воде, водно–органических и неводных растворителях.

Во втором разделе приводятся общие закономерности влияния состава водно–органических и неводных растворителей на сольватацию электролитов, неэлектролитов и комплексных частиц.

Методика исследования

Все измерения проводились при температуре 298 К. Тепловые эффекты изучаемых процессов измеряли, используя ампульный калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой. Калибровка калориметра была проведена по тепловому эффекту растворения хлорида калия и тепловому эффекту реакции нейтрализации сильной кислоты ($HClO_4$) сильным основанием (NaOH). Расчет энтальпий комплексообразования проводили, используя программу "HEAT". Экспериментально было установлено, что тепловой эффект комплексообразования в пределах ошибки опыта (для $\Delta_r H^0_1 \pm 1$кДж/моль, для $\Delta_r H^0_2 \pm 2$кДж/моль) в области I=0,01–0,3 не зависит от ионности среды и поэтому экспериментально определенные при I=0,01 изменения энтальпий принимались за стандартные значения этих величин.

Определение изменений энергии Гиббса переноса 2,2'-дипиридила и пиридина из метанола в DMFA проводили методом межфазного распределения изучаемого соединения между двумя несмешивающимися фазами при температуре 298К по методике аналогичной описанной в работе [Зевакин М.А. и др. // Журн. физ. химии, 2006, Т. 80, № 8, с. 1445–1448.].

Результаты эксперимента и их обсуждение. Сольватация иона серебра (I) в метанол - диметилформамидных растворителях

Данные об энергиях Гиббса переноса иона серебра (I) из метанола в метанол–диметилформамидные растворители имеются в литературе. Энтальпии переноса иона серебра (I) определены по изменениям энтальпий растворения $AgClO_4$ и $NaClO_4$. Последние были определены калориметрическим методом. Стандартные тепловые эффекты растворения $AgClO_4$ и $NaClO_4$ получены экстраполяцией интегральных теплот растворения к бесконечному разбавлению. Полученные данные приведены в табл. 1. Они показывают, что во всех составах смешанного растворителя при растворении солей экзотермичный процесс сольватации преобладает над эндотермичным процессом разрушения кристаллической решетки соли и образования полости в растворителе. Для иона Ag^+ уже при низких концентрациях DMFA наблюдается

резкое уменьшение $\Delta_{trf}H$, что связано, вероятно, с интенсивным изменением состава сольватной оболочки иона. Селективная сольватация Ag^+ апротонным растворителем объясняется донорно–акцепторным взаимодействием растворителя с ионом и более высокой донорной способностью DMFA по сравнению с метанолом. С привлечением литературных данных были рассчитаны изменения энтропии переноса иона серебра (I). Установлено, что основной вклад в увеличение устойчивости сольватокомплекса серебра (I) с ростом концентрации DMFA вносит изменением энтальпийной составляющей.

Таблица 1

Энтальпийные характеристики растворения перхлоратов натрия и серебра, а также переноса стехиометрической смеси и индивидуальных ионов, в кДж/моль

X_{DMFA}, мол.д.	$\Delta_{sol}H^0$ $AgClO_4$	$\Delta_{sol}H^0$ $NaClO_4$	$\Delta_{trf}H$ $\Sigma(Na^+ + ClO_4^-)$	$\Delta_{trf}H$ $\Sigma(Ag^+ + ClO_4^-)$	$\Delta_{trf}H$ ClO_4^-	$\Delta_{trf}H$ Ag^+
0,0	-17,2	-11,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	-	-20,2	-9,2	-	-2,7	-
0,2	-38,2	-25,7	-14,7	-21,0	-5,3	-15,7
0,3	-44,9	-28,2	-17,2	-27,7	-6,6	-21,1
0,4	-47,8	-31,8	-20,8	-30,6	-9,4	-21,2
0,5	-	-33,7	-22,7	-	-10,8	-
0,6	-55,6	-36,6	-25,6	-38,4	-13,2	-25,2
0,7	-59,5	-38,4	-27,4	-42,2	-14,6	-27,6
0,8	-61,6	-40,2	-29,2	-44,4	-16,3	-28,1
0,9	-	-41,3	-30,3	-	-17,3	-
1,0	-63,4	-42,3	-31,3	-46,2	-18,4	-27,8

Влияние состава метанол - диметилформамидного растворителя на энтальпии сольватации 2,2′ - дипиридила, пиридина, этилендиамина

Изменение энтальпий сольватации этилендиамина рассчитывали из $\Delta_{sol}H_{En}$ с использованием литературных данных о теплоте испарения этилендиамина. Изменения энтальпий растворения этилендиамина определяли калориметрическим методом.

Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации DMFA экзотермичность сольватации 2,2′ - дипиридила возрастает, а пиридина и этилендиамина уменьшается, причем у этилендиамина более резко. Такой характер зависимости $\Delta_{trf}H^0$ от состава метанол – диметилформамидного растворителя объясняется строением аминов. Можно выделить два вклада в сольватацию аминов: сольватация реакционного центра (атома азота реакционного центра) и углеводородного радикала. При переходе от метанола к диметилформамиду усиливается сольватация углеводородного радикала за счет взаимодействия в

основном электростатического характера, и этот вклад возрастает в ряду En<Py<Dipy. Этилендиамин имеет линейную структуру с открытыми атомами азота. Пиридин представляет собой бензольное кольцо с встроенным в него атомом азота, являющимся донором электронов. Бензольное кольцо в значительной степени экранирует реакционный центр (атом азота), тем самым уменьшая его донорные свойства. Поэтому пиридин хуже сольватируется метанолом, чем этилендиамин, и при переходе к диметилформамиду экзотермичность сольватации у него уменьшается незначительно. В молекуле 2,2′ - дипиридила имеется два бензольных кольца, которые практически полностью экранируют атомы азота, имеющие неподеленные пары электронов. Поэтому 2,2′ - дипиридил лучше сольватируется диметилформамидом, чем метанолом.

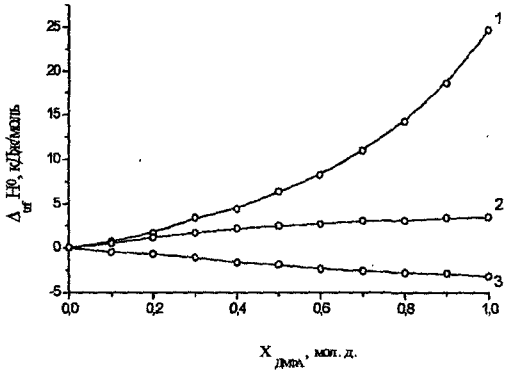

Рис. 1. Изменение энтальпий переноса аминов из метанола в метанол – диметилформамидные растворители (1 - этилендиамин, 2 - пиридин, 3 - 2,2′ - дипиридил)

Изменение энергии Гиббса переноса 2,2′ - дипиридила и пиридина из метанола в метанол - диметилформамидные смеси

Энергии Гиббса переноса 2,2′ - дипиридила и пиридина из метанола в неводные растворители метанол – диметилформамид были определены методом межфазного распределения при температуре 298К.

С увеличением концентрации DMFA происходит рост $\Delta_{tr}G$ для 2,2′ - дипиридила и пиридина, причем у 2,2′ - дипиридила изменение более резкое. С учетом сказанного в предыдущем разделе автореферата это свидетельствует о доминирование энтропийного вклада над энтальпийным и зависимости последнего от структурированности растворителя и размера молекул лиганда (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Термодинамические параметры сольватации 2,2′ - дипиридила, кДж/моль

X_{DMFA}, мол.д.	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$\Delta_{tr}G$	0	3,0	5,2	8,7	9,8	10,6
$\Delta_{tr}H$	0	-0,7	-1,7	-2,4	-2,8	-3,2
$T\Delta_{tr}S$	0	–3,7	–6,9	–11,1	–12,6	–13,8

Таблица 3

Термодинамические параметры сольватации пиридина, кДж/моль

X_{DMFA}, мол.д.	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$\Delta_{tr}G$	0	1,3	2,8	3,4	4,1	4,9
$\Delta_{tr}H$	0	1,2	2,2	2,7	3,1	3,5
$T\Delta_{tr}S$	0	–0,1	–0,6	–0,7	–1,0	–1,4

Комплексообразование иона серебра (I) с 2,2′ - дипиридилом в бинарном растворителе метанол – диметилформамид

Основные термодинамические характеристики реакций комплексообразования серебра (I) с 2,2′ - дипиридилом приведены в табл. 4.

Экзотермичность комплексообразования иона серебра (I) с дипиридилом незначительно уменьшается по обеим ступеням координации с увеличением концентрации диметилформамида в растворителе метанол - DMFA.

Таблица 4

Термодинамические характеристики реакций ступенчатого комплексообразования серебра (I) с 2,2′ - дипиридилом в метанол – диметилформамидных растворителях, кДж/моль

X_{DMFA}, мол.д.	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	$Ag^+ + Dipy \Leftrightarrow [AgDipy]^+$					
$\Delta_rH^0_1 \pm 1,0$	–27,0	–27,0	–27,0	–26,0	–25,0	–24,0
$\Delta_rG^0_1 \pm 0,3$	–26,2	–23,9	–23,1	–21,6	–21,2	–20,7
$T\Delta_rS^0_1 \pm 1,1$	–0,8	–3,1	–3,9	–4,4	–3,8	–3,3
	$[AgDipy]^+ + Dipy \Leftrightarrow [AgDipy_2]^+$					
$\Delta_rH^0_2 \pm 2,0$	–31,0	–30,0	–27,0	–27,0	–27,0	–25,0
$\Delta_rG^0_2 \pm 0,3$	–25,3	–23,3	–21,4	–20,4	–19,2	–18,9
$T\Delta_rS^0_2 \pm 2,1$	–5,7	–6,7	–5,6	–6,6	–7,8	–6,1

Δ_rG^0 были рассчитаны по данным [Пухлов А.Е. и др. // Журн. неорг. химии. 2002. Т.47. №8. с.1385–1386]. Из проведенных расчетов следует, что в области концентраций диметилформамида от 0 до 0,5 мольных долей основной вклад в уменьшении устойчивости монодипиридилового комплекса серебра (I) вносит изменение энтропии, при более высоких концентрациях диметилформамида в растворителе рост $\Delta_rG^0_1$ обусловлен изменением энтальпии реакции. При образовании билигандного комплекса серебра (I) с 2,2′ - дипиридилом основной вклад в уменьшении устойчивости во всем составе метанол – диметилформамидного растворителя вносит изменение энтальпийной составляющей.

Комплексообразование иона серебра (I) с пиридином в бинарном растворителе метанол – диметилформамид

При комплексообразовании серебра (I) с пиридином (табл. 5) с увеличением концентрации DMFA тепловой эффект реакции по обеим ступеням, в пределах заявленной погрешности, практически не изменяется.

Как следует из табл. 5, уменьшение устойчивости монолигандного комплекса серебра (I) с ростом концентрации диметилформамида обусловлено изменением как энтальпийной, так и энтропийной составляющей $\Delta_r G$.

При образовании билигандного комплекса серебра (I) с пиридином увеличение концентрации DMFA в растворителе приводит к увеличению устойчивости только в области с высоким содержанием диметилформамида в смеси. Основной вклад в это вносит изменение энтропии изучаемого процесса, если не принимать во внимание данные для X_{DMFA}=1.

Таблица 5

Термодинамические характеристики реакций ступенчатого комплексообразования серебра (I) с пиридином в метанол – диметилформамидных растворителях, кДж/моль

X_{DMFA}, мол.д.	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	$Ag^+ + Py \Leftrightarrow [AgPy]^+$					
$\Delta_r H^0_1 \pm 1,0$	–19,0	–18,0	–18,0	–18,0	–18,0	–17,0
$\Delta_r G^0_1 \pm 0,3$	–16,0	–15,4	–14,5	–14,1	–13,4	–12,9
$T\Delta_r S^0_1 \pm 1,1$	–3,0	–2,6	–3,5	–3,9	–4,6	–4,1
	$[AgPy]^+ + Py \Leftrightarrow [AgPy_2]^+$					
$\Delta_r H^0_2 \pm 2,0$	–27,0	–25,0	–25,0	–26,0	–26,0	–22,0
$\Delta_r G^0_2 \pm 0,3$	–12,9	–12,9	–12,9	–13,7	–14,4	–14,6
$T\Delta_r S^0_2 \pm 2,1$	–14,1	–12,1	–12,1	–12,3	–11,6	–7,4

Комплексообразование иона серебра (I) с этилендиамином в бинарном растворителе метанол – диметилформамид

С увеличением концентрации DMFA экзотермичность реакций комплексообразования серебра (I) с этилендиамином по обеим ступеням уменьшается (табл. 6).

Таблица 6

Термодинамические характеристики реакций ступенчатого комплексообразования серебра (I) с этилендиамином в метанол – диметилформамидных растворителях, кДж/моль

X_{DMFA}, мол.д.	0,0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	$Ag^+ + En \Leftrightarrow [AgEn]^+$						
$\Delta_r H^0_1 \pm 1,0$	–58,0*	–56,0	–52,0	–50,0	–48,0	–44,0	–41,0
$\Delta_r G^0_1 \pm 0,3$	–36,3*	–36,5	–36,8	–37,9	–40,8	–43,1	–44,9
$T\Delta_r S^0_1 \pm 1,1$	–21,8	–19,5	–15,2	–12,1	–7,2	–0,9	3,9
	$[AgEn]^+ + En \Leftrightarrow [AgEn_2]^+$						
$\Delta_r H^0_2 \pm 2,0$	–64,0*	–62,0	–57,0	–55,0	–52,0	–48,0	–46,0
$\Delta_r G^0_2 \pm 0,3$	–18,3*	–18,7	–19,2	–20,7	–22,3	–24,2	–25,0
$T\Delta_r S^0_2 \pm 2,1$	–47,2	–44,3	–37,8	–34,3	–29,7	–23,8	–21,0

*- получено экстраполяцией

На основании проведенных расчетов $\Delta_r G^0$ и $T\Delta_r S^0$ можно сделать вывод о том, что рост устойчивости комплексов по обеим ступеням взаимодействия Ag^+ с этилендиамином объясняется изменением энтропийной составляющей при неблагоприятном действии энтальпийной составляющей энергии Гиббса реакции.

Сольватационные вклады реагентов в термодинамические параметры реакции комплексообразования

Комплексообразование серебра (I) с 2,2′- дипиридилом

Изменения энтальпий и энергии Гиббса переноса для комплексных ионов рассчитывались по уравнениям

$$\Delta_{trf}Y^0_{[AgL]+} = \Delta_{trf}Y^0_{Ag+} + \Delta_{trf}Y^0_{L} + \Delta_{trf}Y^0_{r1},$$

$$\Delta_{trf}Y^0_{[AgL2]+} = \Delta_{trf}Y^0_{[AgL]+} + \Delta_{trf}Y^0_{L} + \Delta_{trf}Y^0_{r2}.$$

Полученные результаты приведены на рис. 2–5. Как следует из рис. 2, экзотермичность сольватации всех участников реакции комплексообразования иона серебра (I) с 2,2′- дипиридилом возрастает с увеличением концентрации диметилформамида в метанол – диметилформамидных смесях. Но так как рост экзотермичности сольватации иона серебра в значительной степени компенсируется усилением сольватации комплексного иона, то основной вклад в уменьшение экзотермичности реакции образования монокомплекса вносит изменение сольватации дипиридила. Аналогичное соотношение сольватационных вкладов реагентов наблюдается и по второй ступени координации (рис. 3). Важно заметить, что такое соотношение термодинамических характеристик реакции и сольватации реагентов наблюдалось при образовании аминных и карбоксилатных комплексов в смесях воды с органическими растворителями различных классов. Для этих систем были установлены две важные в практическом и теоретическом отношении закономерности (Шарнин В.А. // ЖОХ – 1999 – т.69, вып.9.- с.1421–1426; ЖОХ– т.71, вып.9.- с.1452–1458):

– изменение термодинамических характеристик реакции ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$) с изменением состава растворителя, как правило, по абсолютной величине не превышает изменение соответствующей термодинамической характеристики лиганда и имеет обратный знак;

–различия в изменении термодинамических характеристик сольватации центрального иона и образованного им комплекса пропорциональны изменению сольватного состояния лиганда.

Совершенно иная картина наблюдается при анализе вкладов реагентов в изменение устойчивости комплексов Ag^+ с 2,2′- дипиридилом в метанол – диметилформамидных растворителях. Здесь наблюдается существенные изменения сольватного состояния центрального иона при замене молекул растворителя на лиганд по 1 и 2 ступени координации. Это вызывает аномальное соотношение сольватационных вкладов реагентов в смещение равновесия комплексообразования. Можно предположить, что при замене молекулы рас-

творителя на лиганд, происходит глубокая структурная и энергетическая перестройка координационной сферы. Кроме того, необходимо отметить, что изменение сольватации донорного атома лиганда не всегда совпадает с изменением сольватного состояния лиганда в целом. Особенно когда в реакциях комплексообразования участвуют лиганды с крупным углеводородным радикалом.

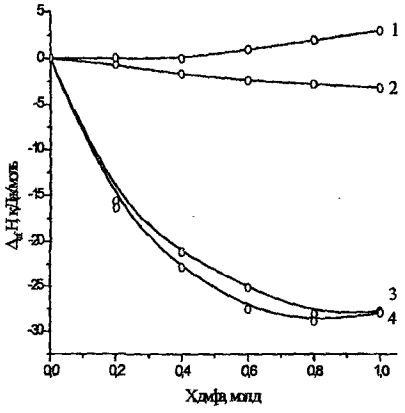

Рис. 2. Зависимости изменения энтальпий переноса иона серебра (3), дипиридила (2), монолигандного комплекса (4) и реакции (1) от состава смешанного растворителя

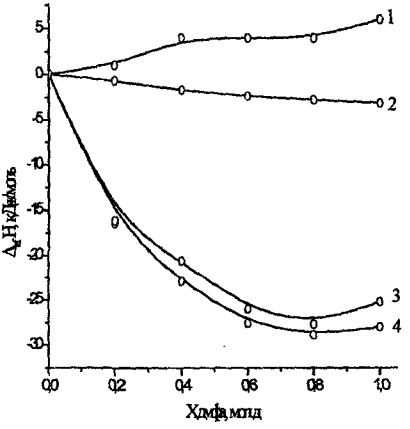

Рис. 3. Зависимости изменения энтальпий переноса монолигандного комплекса (3), дипиридила (2), билигандного комплекса (4) и реакции (1) от состава смешанного растворителя

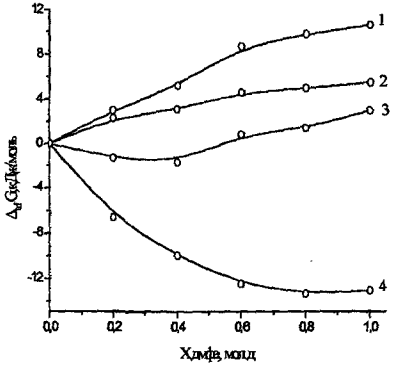

Рис. 4. Зависимости изменения энергии Гиббса переноса монолигандного комплекса (3), дипиридила (1), иона серебра (4) и реакции (2) от состава смешанного растворителя

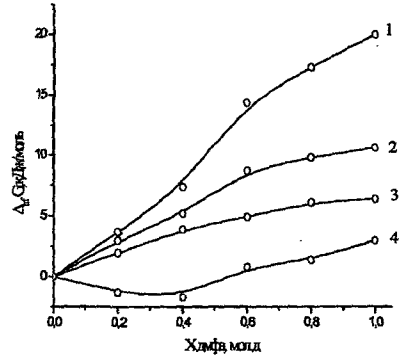

Рис. 5. Зависимости изменения энергии Гиббса переноса монолигандного комплекса (4), дипиридила (2), билигандного комплекса (1) и реакции (3) от состава смешанного растворителя

Комплексообразование серебра (I) с пиридином

При образовании комплекса серебра (I) с пиридином необычное соотношение сольватационных вкладов реагентов наблюдается уже и в энтальпийных характеристиках реакции (рис.6).

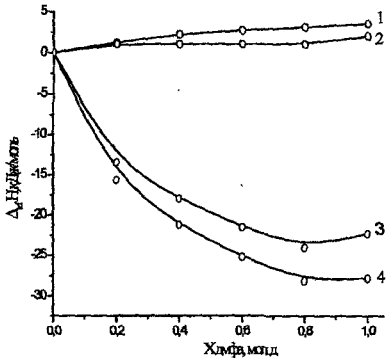

Рис. 6. Зависимости энтальпий переноса иона серебра (4), пиридина (1), монолигандного комплекса (3) и реакции (2) от состава растворителя

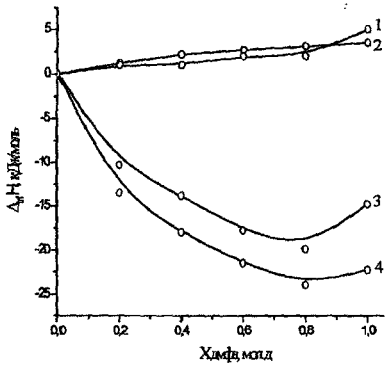

Рис. 7. Зависимости энтальпий переноса билигандного комплекса (4), пиридина (2), монолигандного комплекса (4) и реакции (1) от состава растворителя

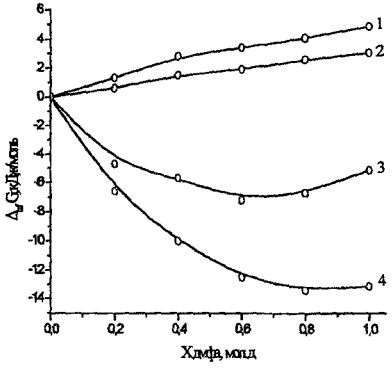

Рис. 8. Зависимость энергий Гиббса переноса монолигандного комплекса (3), пиридина (1), иона серебра (4) и реакции (2) от состава растворителя

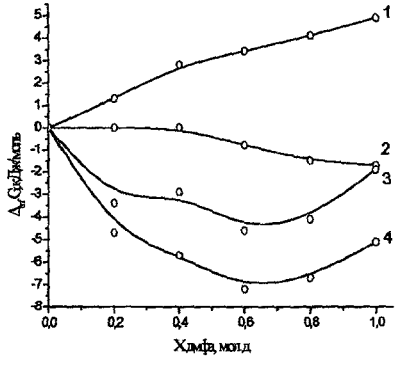

Рис. 9. Зависимости энергии Гиббса переноса монолигандного комплекса (4), пиридина (1), билигандного комплекса (3) и реакции (2) от состава растворителя

Как видно, в чистом DMFA различия в энтальпийных характеристиках сольватации серебра (I) и его монолигандного комплекса достигают 5 кДж/моль, в то время как изменение сольватации пиридина не превышают 3,5 кДж/моль (рис. 6). Аналогичная картина наблюдается и на второй ступени координации (рис. 7).

В изменение энергии Гиббса (рис. 8,9) этот эффект усиливается и ступенчатая координация лигандов ведет к изменению сольватного состояния комплексообразователя почти на 10 кДж/моль ($\Delta_{trf}G_{Py}$≈5 кДж/моль).

В результате при переходе от метанола к DMFA происходит уменьшение устойчивости комплексных ионов и экзотермичности их образования, несмотря на ослабление сольватации лиганда.

Комплексообразование серебра (I) с этилендиамином

Еще большие аномалии в изменение термодинамических характеристик реакций и сольватации реагентов наблюдаются при образовании этилендиаминовых комплексов Ag^+ (рис.10). В этом случае при переходе от метанола к диметилформамиду различия в энтальпийных характеристиках сольватации центрального иона и его монолигандного иона достигают 40 кДж/моль и не могут быть объяснены, исходя только из изменения сольватного состояния лиганда ($\Delta_{trf}H_{En}$≈25 кДж/моль). Можно полагать, что определенный вклад в необычное изменение термодинамических характеристик сольватации реагентов вносят дополнительные энергетические затраты при замыкании хелатного цикла, связанные с несоответствием строения координационной сферы центрального иона пространственному расположению донорных атомов лиганда.

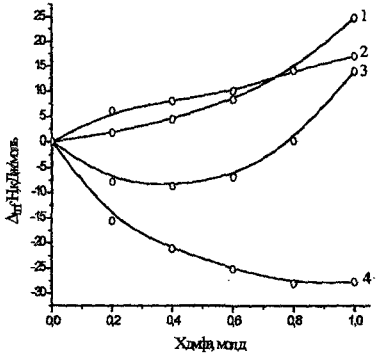

Рис. 10. Зависимости изменения энтальпий переноса монолигандного иона (3), этилендиамина (1), иона серебра (4) и реакции (2) от состава смешанного растворителя

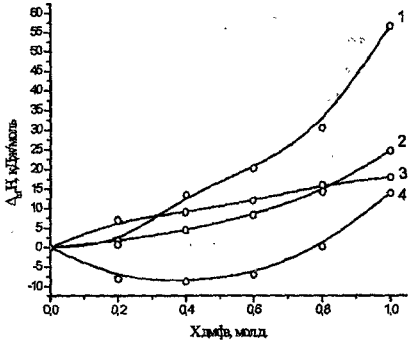

Рис. 11. Зависимости изменения энтальпий переноса монолигандного иона (4), этилендиамина (2), бислигандного иона (1) и реакции (3) от состава смешанного растворителя

Таким образом, в работе показано, что основной причиной уменьшения устойчивости аминных комплексов серебра (I) и экзотермичности реакций их образования при переходе от метанола к DMFA является значительное ослабление сольватации комплексообразователя при замене в его координационной сфере молекул растворителя на лиганд.

Основные итоги работы

1. Методами калориметрии и межфазного распределения во всем интервале составов метанол – диметилформамидного растворителя при 298К определены:
– тепловые эффекты реакций образования моно- и билигандных комплексов серебра (I) с 2,2′ - дипиридилом, пиридином и этилендиамином;
– энтальпии растворения перхлората натрия, перхлората серебра, этилендиамина в смесях метанол–диметилформамид;
– коэффициенты распределения 2,2′ - дипиридила и пиридина.
2. С использованием полученных результатов, а также необходимых литературных данных, рассчитаны:
– значения основных термодинамических характеристик реакций образования (ΔG^0, ΔH^0, $T\Delta S^0$) моно– и билигандных комплексов иона Ag^+ с 2,2′ - дипиридилом, пиридином и этилендиамином;
– энергии Гиббса и энтальпии переноса лигандов, Ag^+ и комплексных ионов из метанола в метанол – диметилформамидные растворители.
3. Установлено, что при переходе от метанола к диметилформамиду происходит постепенное ослабление сольватации ароматических аминов. В увеличение значений энергий Гиббса переноса 2,2′ - дипиридила основной вклад вносит энтропийная составляющая, а для пиридина вклады энтропийной и энтальпийной составляющих примерно одинаковы.
4. При повышении содержания DMFA в смешанном растворителе экзотермичность сольватации этилендиамина резко уменьшается, а ароматических аминов изменяется незначительно. Предполагается, что такой характер влияния растворителя отражает динамику сольватационных вкладов реакционных центров (аминогруппа) и углеводородных радикалов молекул лигандов при переходе от амфотерного метанола к более основному DMFA.
5. Установлено, что при переходе от метанола к диметилформамиду экзотермичность реакций образования всех комплексов уменьшается. Причем, в случае с пиридином и этилендиамином это происходит на фоне уменьшения экзотермичности сольватации лигандов, чего не наблюдалось ранее при образовании аминных комплексов в водно–органических растворителях. Показано, что основной причиной необычного влияния растворителя на энергетику реакций комплексообразования является значительное ослабление сольватации серебра (I) при комплексообразовании.
6. Показано, что резкое ослабление сольватации пиридиновых и 2,2′ - дипиридиловых комплексов серебра (I) по сравнению с центральным ионом является причиной смещения равновесия и уменьшение устойчивости аминных комплексов при переходе от метанола к диметилформамиду. Впервые обнаружено, что сольватационный вклад ионов ($\Delta_{tr}G^0_{ML}$-$\Delta_{tr}G^0_{M}$) в смещение равновесия комплексообразования по абсолютной величине значительно превышает изменение энергии Гиббса переноса лиганда, а эффект растворителя зависит от пространственного расположения донорных атомов лиганда.

7. Показано, что термодинамика реакций образования аминных комплексов серебра в системе метанол – диметилформамид в большинстве случаев характеризуется необычным соотношением сольватационных характеристик реагентов. Предполагается, что это связано с глубокой энергетической и структурной перестройкой координационной сферы центрального иона при комплексообразовании, а также различным влиянием растворителя на сольватное состояние лиганда в целом и его реакционного центра.

Основное содержание работы опубликовано в следующих работах:

1. Мошорин, Г.В. Энтальпии реакций комплексообразования серебра (I) с этилендиамином и сольватации реагентов в бинарном растворителе метанол – диметилформамид. / Г.В. Мошорин, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2007, т.50, №.10, с.29-32.
2. Мошорин, Г.В. Комплексообразование иона серебра (I) с пиридином в растворителе метанол - диметилформамид: изменения энтальпии и энтропии реакции. / Г.В. Мошорин, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин // Координационная химия. 2007, т.33, №5, с.377-379.
3. Мошорин, Г.В. Термодинамические параметры комплексообразования иона серебра (I) с 2,2′ - дипиридилом в бинарных растворителях метанол - диметилформамид. / Г.В. Мошорин, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин // Журнал физической химии. 2006, т.80, №5, с.944-946.
4. Мошорин, Г.В. Термохимия сольватации аминов и ионов серебра (I) в метанол – диметилформамидных смесях. / Г.В. Мошорин, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин // Журнал физической химии. 2006, т.80, №2, с.215-217.
5. Мошорин, Г.В. Сольватация реагентов и ее вклады в термодинамику реакций комплексообразования серебра с 2,2′ - дипиридилом в растворителе метанол – диметилформамид. / Г.В. Мошорин, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. II Региональная конференция молодых Ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). Иваново, 13-16 ноября 2007, с.100.
6. Мошорин, Г.В. Влияние сольватации реагентов на устойчивость дипиридиловых и пиридиновых комплексов серебра (1) в растворителях метанол - диметилформамид. / Г.В. Мошорин, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Украина, Одесса, 4-7 сентября 2007, с.543.
7. Мошорин, Г.В. Энергии Гиббса сольватации 2,2′ - дипиридила и пиридина в растворителях метанол – диметилформамид. / Г.В. Мошорин, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. XVI Международная конференция по химической термодинамике. Россия, Суздаль, 1-6 июля 2007, т.2, с.672.
8. Мошорин, Г.В. Влияние состава неводного бинарного растворителя на термодинамические параметры процесса комплексообразования иона серебра (I) с пиридином. / Г.В. Мошорин, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. I Региональная конференция молодых Ученых «Теоретическая и экспе-

риментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). Иваново, 14-16 ноября 2006, с.26-27.
9. Мошорин, Г.В. Термодинамика комплексообразования иона серебра (I) с пиридином в метанол - диметилформамидных растворителях. / Г.В. Мошорин, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. Международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий», Россия, Томск, 11-16 сентября 2006, т.2, с.99-100.
10. Мошорин, Г.В. Комплексообразование иона серебра (I) с этилендиамином в растворителях метанол – диметилформамид. / Г.В. Мошорин, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. Всероссийский Симпозиум «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах». Россия, Красноярск, 29 мая-2 июня 2006, с.64.
11. Мошорин, Г.В. Термодинамика растворения перхлората серебра и этилендиамина в системе метанол - диметилформамид. / Г.В. Мошорин, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. XV Международная конференция по химической термодинамике. Россия, Москва, 27 июня-2 июля 2005, ч.2, с.112.
12. Мошорин, Г.В. Комплексообразование серебра (I) с 2,2′ - дипиридилом в растворителях метанол - диметилформамид. / Г.В. Мошорин, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Молдавия, Кишинев, 20-24 июня 2005, с.441.

Подписано в печать 14.04.2008. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 1,00. Уч.-изд. л. 1,03. Тираж 90 экз. Заказ 1127

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7