

На правах рукописи



ГОЛИКОВ АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА (I) С 18-КРАУН-6
В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

02.00 01 – Неорганическая химия

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



издано 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
Кузьмина Ирина Алексеевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент Поленов Юрий Владимирович
доктор химических наук, профессор Фёдоров Владислав Андриянович

Ведущая организация: Ивановский государственный университет

Защита состоится « 6 » октября 2008 г в 12 часов на заседании совета по
защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212 063 06 при Иванов-
ском государственном химико-технологическом университете по адресу
153000, г Иваново, пр Ф Энгельса, 7

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Ивановского государственного химико-технологического университета по
адресу 153000, г Иваново, пр Ф Энгельса, 10

Автореферат разослан « 6 » сентября 2008 г

Ученый секретарь совета
по защите докторских
и кандидатских диссертаций



Егорова Е В

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Одним из наиболее значительных достижений современной химии является открытие краун-эфиров – макроциклических полиэфиров, обладающих уникальным свойством с высокой селективностью связывать ионы металлов, включая их во внутреннюю полость своей кольцевидной молекулы. Способность этих соединений образовывать устойчивые координационные соединения не только с ионами d-металлов, но и с ионами щелочных и щелочно-земельных металлов, некоторыми органическими соединениями, осуществлять перенос ионных реагентов из водной или твердой фазы в органическую, солюбилизировать труднорастворимые соли в малополярных органических растворителях открывают обширные перспективы практического применения краун-эфиров в различных областях химии, техники, биологии и медицины.

Уникальные свойства краун-эфиров проявляются в полной мере, когда реакции с их участием проводятся в неводной среде, что делает краун-эфиры привлекательными объектами для исследования термодинамики комплексообразования в бинарных неводных растворителях. Применение бинарных растворителей позволяет направленно изменять физико-химические характеристики раствора и наблюдать смещение равновесия и изменение скорости реакции при переходе от растворителя к растворителю. При этом значительную роль при образовании коронатных координационных соединений играют сольватационные эффекты. Например, величина константы устойчивости коронатов металлов в метаноле в $10^3 - 10^4$ раз выше, чем в водном растворе. Вместе с тем, общее число публикаций по устойчивости коронатов металлов в водно-органических растворителях и индивидуальных неводных растворителях сравнительно невелико. Данные для бинарных смесей неводных растворителей практически отсутствуют. Поэтому выявление факторов, определяющих изменение устойчивости коронатов металлов в неводных средах, является актуальной задачей современной координационной химии.

Целью настоящей работы является установление закономерностей влияния сольватации реагентов на устойчивость координационных соединений серебра (I) с 18-краун-6 эфиром и термодинамические характеристики реакций комплексообразования в бинарных растворителях метанол-диметилформамид и ацетонитрил-диметилсульфоксид.

Для решения поставленной задачи необходимо

- 1) определить устойчивость комплексных ионов $[Ag18K6]^+$ и энthalпии реакций их образования во всем интервале составов смешанных метанол-диметилформамидных и ацетонитрил-диметилсульфоксидных растворителей,
- 2) изучить изменение сольватационного состояния Ag^+ , лиганда и коронатов серебра (I) при переходе от одного неводного растворителя к другому в каждой бинарной смеси,

- 3) исследовать закономерности в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов

Научная новизна.

Впервые изучено влияние составов бинарных растворителей метанол-диметилформамид и ацетонитрил-диметилсульфоксид на образование координационных соединений серебра (I) с 18К6. Определены основные термодинамические характеристики (ΔG^0 , ΔH^0 , $T\Delta S^0$) реакций комплексообразования, а также переноса комплексного иона и лиганда из одного неводного растворителя в другой.

Показано, что в смешанном растворителе MeOH-DMF изменения термодинамических характеристик реакций образования коронатов серебра (I) и сольватации реагентов существенно отличаются от ранее полученных для аминных комплексов в водно-органических растворителях. В частности, обнаружено, что изменение устойчивости координационного соединения и энтальпии реакции при переходе от одного растворителя к другому, а также различия в сольватации серебра (I) и его коронатного комплекса значительно превышают изменение соответствующей термодинамической характеристики переноса краун-эфира.

Предложен новый вариант анализа сольватационных вкладов реагентов в изменение устойчивости комплексных ионов и энтальпий реакций их образования, основанный на сравнении изменения сольватного состояния комплексного иона с изменением сольватного состояния лиганда, а не иона комплексообразователя.

Практическая значимость работы.

Новые экспериментальные данные, полученные в работе, могут быть полезными для создания научных основ использования растворителя как средства управления устойчивостью коронатов металлов и энергетикой реакции их образования. Они также могут быть использованы при создании термодинамических баз данных.

Личный вклад автора.

Автором проведён обзор научной литературы по теме диссертации, выполнены экспериментальная часть данной работы и обработка первичных данных. Постановка целей и задач исследований, выбор оптимальных условий проведения эксперимента и обсуждение полученных результатов выполнены под руководством В.А. Шарнина и И.А. Кузьминой.

Апробация работы.

Основные результаты исследований были представлены и обсуждались на XV и XVI Международных конференциях по химической термодинамике в России (Москва, 2005, Суздаль, 2007), Всероссийском Симпозиуме «Эффек-

ты среды и процессы комплексообразования в растворах» (Красноярск, 2006), Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006), I и II Региональных конференциях молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2006-2007)

Публикации.

По теме диссертационной работы опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 6 докладов, представленных на международных, всероссийских и региональных конференциях

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и списка используемой литературы. Работа изложена на 107 страницах машинописного текста, содержит 19 рисунков, 17 таблиц. Библиография включает 193 наименования

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность работы, сформулированы цели и задачи проведенного исследования, новизна научных результатов и их практическая значимость

В литературном обзоре рассмотрены некоторые подходы к описанию влияния растворителя на процессы комплексообразования. Рассмотрены основные принципы сольватационно-термодинамического подхода и перечислены закономерности в изменении термодинамических характеристик реакций и сольватации реагентов, установленные на основе использования этого подхода при изучении реакций образования аминных и карбоксилатных комплексов ионов d-металлов в водно-органических растворителях

Проведен анализ литературных данных по сольватации ионов серебра (I) и краун-эфиров в индивидуальных и бинарных смесях растворителей. Рассмотрены факторы, определяющие устойчивость коронатов металлов в растворах

Во втором разделе дано описание методики и техники эксперимента.

Определение констант устойчивости коронатов серебра (I) в смешанных неводных растворителях MeOH-DMF и AN-DMSO осуществляли без солевого фона потенциометрическим методом с использованием электрохимической цепи с переносом, состоящей из двух серебряных электродов, электрохимический потенциал, которых в неводных средах воспроизводился с точностью $\pm 0,1$ мВ. Работоспособность электродной системы проверялась при помощи ее калибровки растворами $AgClO_4$ в диапазоне концентраций

$1,5 \cdot 10^{-3} - 7,8 \cdot 10^{-2}$ моль л^{-1} в каждом составе смешанного растворителя метанол-диметилформамид и ацетонитрил-диметилсульфоксид. Выбор концентрационных условий проведения потенциометрических измерений и расчет констант устойчивости $[\text{Ag}18\text{K}6]^+$ по результатам эксперимента проводился на ЭВМ по программе РНМЕТР. Среднее из полученных значений констант устойчивости $[\text{Ag}18\text{K}6]^+$ (при ионной силе раствора $\sim 5,0 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль л^{-1} , создаваемой перхлоратом серебра и комплексным ионом) принимали за стандартное значение этой величины. Максимальная погрешность $\lg K^\circ$ не превышала 0,1 лог ед и определялась как стандартное среднеквадратичное отклонение с учётом критерия Стьюдента при доверительной вероятности 0,95.

Для измерения тепловых эффектов реакций комплексообразования и сольватации 18К6 использовали калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой.

Расчет энтальпий комплексообразования проводили по программе HEAT с учетом неполноты протекания реакции. В расчете использованы значения констант устойчивости комплексов, полученные потенциометрическим методом. В ходе всех калориметрических измерений величина ионной силы раствора, создаваемой перхлоратом серебра (I) и его комплексом составляла $2 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$ моль л^{-1} и не оказывала заметного влияния на полученные значения энтальпий реакций.

Энергии Гиббса переноса 18К6 из MeOH в его смеси с DMF были определены методом межфазного распределения краун-эфира между двумя несмешивающимися фазами метанол-диметилформамидный растворитель и циклогексан.

Все измерения проводились при температуре 298,15 К.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамика сольватации 18-краун-6 в неводных смесях метанол-диметилформамид и ацетонитрил-диметилсульфоксид

Энтальпии сольватации 18-краун-6 эфира в бинарных смесях неводных растворителей были рассчитаны с использованием значений энтальпий растворения 18К6, полученных в настоящей работе, и энтальпии сублимации этого соединения ($\Delta_{\text{subl}}H^0 = 128,1 \pm 2,3$ кДж моль $^{-1}$), взятой из литературного источника¹. Стандартные энтальпии растворения и сольватации 18К6 приведены в таблицах 1 и 3.

При переходе от MeOH к DMF наблюдается незначительное усиление сольватации 18К6, в основном, за счёт энтальпийного вклада в энергию Гиббса переноса краун-эфира из метанола в его смеси с диметилформамидом.

¹Nichols G, Orf J, Reiter S M, Chickos J, Gokel G W //Thermochim Acta –2000 – V 346 – P 15 –28

(таблица 2) Значения $T\Delta_{tr}S^0_{(MeOH \rightarrow DMF)}$ положительны и, в пределах указанной погрешности, не меняются по составу растворителя

Известно, что в протоно-донорных средах, таких как MeOH, основной вклад в энтальпию сольватации краун-эфира вносит водородная связь между атомами кислорода макроцикла и атомом водорода гидроксильной группы растворителя. Вопрос об участии в образовании Н-связей атомов водорода метильных групп DMF является дискуссионным. Поэтому незначительный рост экзотермичности сольватации 18К6 при переходе от более ассоциированного метанола к менее ассоциированному диметилформамиду может быть связан с уменьшением энергозатрат на образование полости в структуре растворителя, а также за счет усиления Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий при переходе к более полярному растворителю.

В DMSO экзотермичность сольватации 18К6 значительно выше, чем в метанол-диметилформамидной смеси. Усиление сольватации 18К6 в DMSO, скорее всего, также связано с ростом полярности растворителя. Кроме того, сольватация краун-эфира диметилсульфоксидом может осуществляться за счет электростатического взаимодействия между атомами серы молекул растворителя и атомами кислорода молекул макроцикла. Этому способствует пирамидальное строение молекул DMSO.

Таблица 1 Стандартные энтальпии растворения ($\Delta_{sol}H^0$) и сольватации ($\Delta_{sol}H^0$) 18-краун-6 эфира в смешанных растворителях метанол- диметилформамид при 298,15 К (кДж моль⁻¹)

χ_{DMF} , м д	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$\Delta_{sol}H^0 \pm 0,12$	35,23	35,05	34,76	34,47	34,25	34,02
$\Delta_{sol}H^0$	-92,9	-93,1	-93,3	-93,6	-93,9	-94,0

Таблица 2 Термодинамические характеристики переноса 18-краун-6 эфира из метанола в его смеси с диметилформамидом при 298,15 К (кДж моль⁻¹)

χ_{DMF} , м д	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$\Delta_{tr}G^0 \pm 0,50$	-0,92	-1,14	-1,44	-1,93	-2,15
$\Delta_{tr}H^0$	-0,18	-0,47	-0,76	-0,98	-1,21
$T\Delta_{tr}S^0$	0,74	0,67	0,68	0,95	0,94

Замена DMSO на ацетонитрил приводит к резкому увеличению экзотермичности сольватации лиганда. Как видно из таблицы 3, общий эффект от смены состава растворителя составляет ~ 30 кДж моль⁻¹. Этот результат подтверждают литературные данные о наличии специфического взаимодействия 18К6 с ацетонитрилом с образованием сольватоконплеса 18К6 2CH₃CN²

²Grootenhuis P D J, Fronczek F R et al // J Inclusion Phenomena – 1989 – V 111, № 24 – P 4046

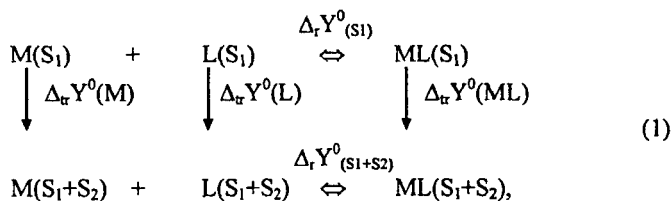
Таким образом, сольватация 18К6 изменяется в ряду $\text{MeOH} \approx \text{DMF} < \text{DMSO} \ll \text{AN}$. Как уже отмечалось, усиление сольватации краун-эфира при переходе от MeOH к DMF и DMSO , вероятно, происходит за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий в среде сильно полярного растворителя. Причем в этом же направлении изменяются диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_{(\text{MeOH})} = 32,7$; $\epsilon_{(\text{DMF})} = 36,7$; $\epsilon_{(\text{DMSO})} = 46,4$) и донорные числа ($D_{N(\text{MeOH})} = 19,0$, $D_{N(\text{DMF})} = 26,6$, $D_{N(\text{DMSO})} = 29,8$) растворителей. Резкое усиление сольватации 18К6 в AN объясняется специфическим взаимодействием лиганда с растворителем.

Таблица 3 Стандартные энтальпии растворения и сольватации 18-краун-6 эфира в смешанных растворителях ацетонитрил-диметилсульфоксид при 298,15 К (кДж моль⁻¹)

χ_{DMSO} , м.д.	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$\Delta_{\text{sol}}H^0 \pm 0,25$	-5,35	-3,62	0,71	6,27	14,46	25,45
$\Delta_{\text{sol}}H^0$	-133,5	-131,7	-127,4	-121,8	-113,6	-102,7

Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение термодинамических характеристик реакций комплексообразования

Известно, что влияние состава смешанного растворителя на термодинамические характеристики реакции комплексообразования связано с изменением сольватации реагентов и продуктов реакции. Перенос реакции из индивидуального растворителя (S_1) в бинарный ($S_1 + S_2$) можно представить схемой



где $\Delta_r Y^0_{(S_1)}$ и $\Delta_r Y^0_{(S_1+S_2)}$ – стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $T\Delta_r S^0$) реакции комплексообразования в растворителях S_1 и S_1+S_2 , $\Delta_r Y^0(\text{M})$, $\Delta_r Y^0(\text{L})$, $\Delta_r Y^0(\text{ML})$ – изменения стандартных термодинамических характеристик при переносе реагентов из индивидуального растворителя S_1 в бинарный S_1+S_2 .

Из этой схемы видно, что изменения энергии Гиббса переноса реагентов определяют изменение устойчивости координационного соединения при смене состава смешанного растворителя

$$-RT \ln(K_{(s1+s2)/K_{s1}}^0) = \Delta_r G_r^0 = \Delta_r G^0(\text{ML}) - \Delta_r G^0(\text{M}) - \Delta_r G^0(\text{L}) \quad (2)$$

Аналогичные термодинамические соотношения используются при анализе энтальпийных и энтропийных характеристик процессов комплексообразования и сольватации реагентов в растворах в рамках сольватационно-термодинамического подхода. При использовании данного подхода в термодинамике реакций комплексообразования ионов металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типа было предложено³ сольватационно-термодинамический эффект растворителя представлять в виде 2-х вкладов сольватационный эффект ионов $[\Delta_r Y^0(\text{ML}) - \Delta_r Y^0(\text{M})]$ и сольватационный эффект лиганда $[\Delta_r Y^0(\text{L})]$ В результате был установлен ряд закономерностей в изменении термодинамических характеристик реакций и сольватации реагентов, позволяющих по изменению сольватного состояния лиганда предсказать изменение устойчивости координационных соединений и энтальпии реакции их образования

При образовании аминных и карбоксилатных координационных соединений ионов d-металлов координационная сфера формируется ионо-комплексобразователем. При образовании коронатов металлов центральный ион входит в уже сформированную лигандом координационную сферу. Находясь во внутренней полости краун-эфира, ион металла в значительной степени лишен возможности образовывать сольватоккомплексы с молекулами растворителя. На основании этого можно полагать, что сольватное состояние комплексного иона в растворе, в основном, определяется сольватным состоянием лиганда.

Поэтому в данной работе при анализе сольватационных вкладов реагентов в изменение устойчивости комплексов и энтальпии реакций их образования предложено изменение сольватации комплексного иона сравнивать не с $\Delta_r Y^0$ иона металла, а с $\Delta_r Y^0$ лиганда. В этом случае сольватационно-термодинамический эффект растворителя (2) можно представить в виде сольватационного эффекта лиганда $[(\Delta_r Y^0(\text{ML}) - \Delta_r Y^0(\text{L}))]$ и сольватационного эффекта металла $[\Delta_r Y^0(\text{M})]$

³Шорманов В А, Шарнин В А. В монографии «Достижения и проблемы теории сольватации структурно-термодинамические аспекты» /Под ред А М Кутепова – М Наука, 1998 – С 172 – 207

Влияние состава растворителя метанол-диметилформамид на комплексообразование иона Ag (I) с 18-краун-6

Переход от амфотерного MeOH к основному DMF вызывает заметное снижение устойчивости координационного соединения и экзотермичности реакции его образования (таблица 4) Энергетические изменения в растворе преобладают над структурными Поэтому рост энтропии реакции не перекрывает снижения экзотермичности реакции комплексообразования

Таблица 4 Термодинамические характеристики реакции комплексообразования серебра (I) с 18-краун-6 эфиром в растворителях метанол-диметилформамид при 298,15 К (кДж моль⁻¹).

χ_{DMF} , м д	$\lg K^0 \pm 0,10$	$\Delta_r G^0 \pm 0,60$	$\Delta_r H^0 \pm 0,90$	$T\Delta_r S^0$
0,0	4,33	-24,65	-36,46	-11,81
0,2	3,92	-22,36	-30,58	-8,22
0,4	3,36	-19,13	-23,58	-4,45
0,6	2,99	-17,06	-18,13	-1,07
0,8	2,61	-14,89	-16,10	-1,21
1,0	2,46	-14,00	-15,86	-1,86

На рисунке 1 показана динамика сольватационных вкладов реагентов в изменение устойчивости короната серебра (I) при переходе от метанола к диметилформамиду Как видно, изменение состава смешанного растворителя ведёт к усилению сольватации всех участников равновесия комплексообразования Причём

– сольватное состояние лиганда меняется незначительно и не является определяющим фактором в изменении устойчивости образующегося комплекса. Изменение энергии Гиббса реакции по абсолютной величине в значительной степени превышает $\Delta_r G^0(18K6)_{MeOH \rightarrow DMF}$,

– различия в сольватации комплексного иона и лиганда ($\Delta_r G^0([Ag18K6]^+) - \Delta_r G^0(18K6)_{MeOH \rightarrow DMF}$) невелики и изменение сольватного состояния этих частиц существенно отличается от изменения $\Delta_r G^0(Ag^+)_{MeOH \rightarrow DMF}$,

– изменение величины $\Delta_r G^0(Ag^+)$ является практически зеркальным отражением изменения величины $\Delta_r G^0_r$.

Такую же роль сольватационные вклады реагентов играют и в изменении энтальпии реакции (рисунок 2) Однако, в этом случае эффект от смены состава растворителя значительно больше и в чистом диметилформамиде различия в сольватации иона серебра (I) и его коронатного комплекса достигают ~ 20 кДж моль⁻¹.

Таким образом, анализ сольватационных вкладов реагентов в $\Delta_r Y^0_r$ показывает, что в этой системе растворителей сольватационный эффект цен-

трального иона является определяющим в изменении устойчивости $[Ag18K6]^+$ и энергетики реакции его образования

Интересно отметить, что по абсолютной величине $(\Delta_r Y^0([Ag18K6]^+) - \Delta_r Y^0(Ag^+))_{MeOH \rightarrow DMF}$ превышает $\Delta_r Y^0(18K6)_{MeOH \rightarrow DMF}$. Подобные соотношения сольватационных вкладов реагентов в $\Delta_r Y^0$ наблюдались при образовании комплексов серебра (I) с пиридином, 2,2'-дипиридиллом и этилендиамином в смешанных растворителях MeOH-DMF и объяснялись глубокой энергетической и структурной перестройкой координационной сферы центрального иона при комплексобразовании, а также различным влиянием растворителя на сольватное состояние лиганда в целом и его реакционного центра

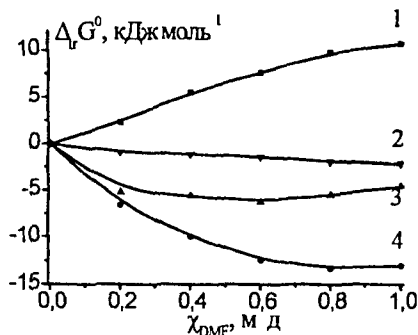


Рисунок 1 Влияние состава метанол-диметилформамидного растворителя на изменения энергий Гиббса реакции образования $[Ag18K6]^+$ (1) и сольватации реагентов 18K6 (2), $[Ag18K6]^+$ (3) и Ag^+ (4)⁴

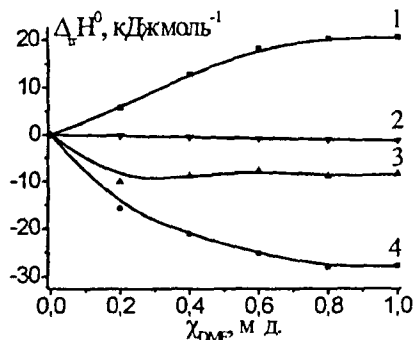


Рисунок 2 Влияние состава метанол-диметилформамидного растворителя на изменения энтальпий реакции образования $[Ag18K6]^+$ (1) и реагентов 18K6 (2), $[Ag18K6]^+$ (3) и Ag^+ (4)⁵

Влияние состава растворителя ацетонитрил-диметилсульфоксид на комплексобразование иона Ag (I) с 18-краун-6

С ростом содержания диметилсульфоксида в бинарной смеси происходит снижение устойчивости координационного соединения и увеличение экзотермичности реакции его образования (таблица 5). При смене состава растворителя (AN \rightarrow DMSO) благоприятное изменение энтальпийной состав-

⁴Stroka J, Schneider H //Polish J Chem – 1980 – V 54 – P 1805 – 1814

⁵Мошорин Г В, Репкин Г И, Шарнин В А //Журн физ химии – 2006 – Т 80, № 2 – С 215 – 217

ляющей $\Delta_r G^0$ подавляется энтропийным вкладом реакции. При $\chi_{\text{DMSO}} = 1,00$ м.д. структурные изменения в растворе преобладают над энергетическими и обеспечивают общее уменьшение устойчивости комплекса $[\text{Ag}18\text{K}6]^+$

Таблица 5 Термодинамические характеристики реакции комплексообразования серебра (I) с 18-краун-6 эфиром в растворителях ацетонитрил-диметилсульфоксид при 298,15 К (кДж моль⁻¹).

χ_{DMSO} , м.д.	$\lg K^0 \pm 0,08$	$\Delta_r G^0 \pm 0,50$	$\Delta_r H^0 \pm 0,80$	$T\Delta_r S^0$
0,0	0,99	-5,68	-9,12	-3,44
0,2	0,92	-5,26	-10,02	-4,76
0,4	0,81	-4,64	-11,32	-6,68
0,6	0,70	-4,01	-12,47	-8,46
0,8	0,53	-3,00	-13,55	-10,55
1,0	0,43	-2,43	-15,35	-12,92

Влияние состава смешанного растворителя AN-DMSO на изменение устойчивости коронатного комплекса серебра (I) и сольватации реагентов показано на рисунке 3

С ростом содержания диметилсульфоксида в бинарном растворителе наблюдается стабилизация иона Ag^+ . Информация об изменении сольватного состояния лиганда в данной системе смешанных растворителей отсутствует. Однако, учитывая, что различия в сольватации краун-эфира и коронатного комплекса серебра (I) не превышают $\Delta_r G^0(\text{Ag}^+)$, можно полагать, что сольватационный эффект центрального иона является определяющим в изменении устойчивости $[\text{Ag}18\text{K}6]^+$. По абсолютной величине $\Delta_r G^0(\text{Ag}^+)$ превышает $\Delta_r G^0$, и имеет обратный знак.

Анализ сольватационных вкладов реагентов в $\Delta_r H^0$ (рисунок 4) показывает, что различия в сольватации комплексного иона $[\text{Ag}18\text{K}6]^+$ и лиганда преобладают над изменением $\Delta_r H^0(\text{Ag}^+)$. Результатом этого является монотонное увеличение экзотермичности реакции комплексообразования с ростом концентрации DMSO в смеси. Определяющим фактором в изменении энthalпии реакции является сольватационный эффект лиганда.

Таким образом, на примере реакций комплексообразования иона Ag^+ (I) с 18-краун-6 эфиром в смешанных неводных растворителях MeOH-DMF и AN-DMSO исследована взаимосвязь термодинамических характеристик реакции комплексообразования и сольватации реагентов и установлены некоторые закономерности в изменении этих величин при переходе от одного неводного растворителя к другому в каждой бинарной смеси.

Показано, что в смешанных растворителях MeOH-DMF и AN-DMSO сольватационный эффект центрального иона является определяющим в из-

менении устойчивости $[Ag18K6]^+$ В смеси метанол-диметилформамид сольватационные вклады реагентов играют такую же роль и в изменении энтальпии реакции, при переходе от AN к DMSO изменение сольватного состояния лиганда является определяющим

Установлено, что экзотермичность реакции образования $[Ag18K6]^+$ увеличивается в ряду $AN < DMSO \approx DMF < MeOH$ Этот ряд практически повторяет порядок изменения энтальпий сольватации 18K6 Устойчивость комплекса $[Ag18K6]^+$ увеличивается в ряду $DMSO < AN < DMF < MeOH$, что коррелирует с изменением сольватного состояния центрального иона и соответствует одному из факторов, определяющих устойчивость коронатных комплексов по Педерсену

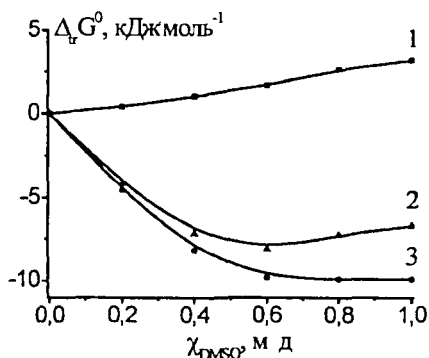


Рисунок 3 Влияние состава ацетонитрил-диметилсульфоксидного растворителя на изменения энергии Гиббса реакции образования $[Ag18K6]^+$ и сольватации реагентов $\Delta_r G_r^0$ (1), $\Delta_r G^0([Ag18K6]^+) - \Delta_r G^0(18K6)$ (2), $\Delta_r G^0(Ag^+)$ (3)⁶

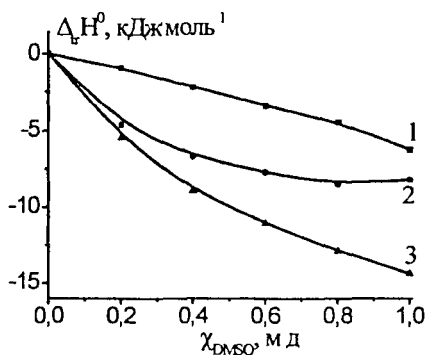


Рисунок 4 Влияние состава ацетонитрил-диметилсульфоксидного растворителя на изменения энтальпий реакции образования $[Ag18K6]^+$ и реагентов $\Delta_r H_r^0$ (1), $\Delta_r H^0([Ag18K6]^+) - \Delta_r H^0(18K6)$ (3), $\Delta_r H^0(Ag^+)$ (2)⁶

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1 Изучено влияние состава метанол-диметилформамидного и ацетонитрил-диметилсульфоксидного растворителей на термодинамику реакций комплексообразования Ag (I) с 18K6 и сольватации реагентов

С этой целью экспериментально определены

⁶Кузьмина И А, Шорманов В А //Изв вузов Химия и хим технология – 2000 – Т 43, вып 5 – С 138 – 140

- константы устойчивости комплексного иона $[Ag18K6]^+$ во всем интервале составов бинарных смесей,
- тепловые эффекты растворения 18-краун-6 эфира и реакций его комплексообразования с серебром (I),
- коэффициенты распределения краун-эфира между двумя несмешивающимися фазами метанол-диметилформамидный растворитель – циклогексан

На основании экспериментальных данных рассчитаны

- термодинамические характеристики реакции образования координационных соединений Ag^+ с 18К6 (ΔG^0 , ΔH^0 , $T\Delta S^0$) во всем интервале составов бинарных смесей,
- энтальпии переноса 18К6 и $[Ag18K6]^+$ из метанола в его смеси с DMF и из ацетонитрила в его смеси с DMSO,
- энергии Гиббса переноса 18К6 и $[Ag18K6]^+$ из метанола в метанол-диметилформамидные растворители.

2 Показано, что сольватация 18К6 изменяется в ряду $MeOH \approx DMF < DMSO \ll AN$ Усиление сольватации краун-эфира при переходе от MeOH к DMF и DMSO определяется, в основном, энергетическим вкладом и, можно полагать, происходит за счёт Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий в среде сильно полярного растворителя Замена DMSO на ацетонитрил приводит к резкому увеличению экзотермичности сольватации краун-эфира, что соответствует литературным данным о наличии специфического взаимодействия 18К6 с AN

3 С использованием нового варианта анализа сольватационных вкладов реагентов в изменение устойчивости комплексных ионов и энтальпии реакции их образования было установлено, что

- увеличение концентрации DMF в метанол-диметилформамидной смеси вызывает снижение устойчивости координационного соединения и экзотермичности реакции его образования Показано, что определяющим фактором в изменении термодинамических характеристик реакции с составом растворителя является сольватационный эффект центрального иона,

– в растворителе AN-DMSO сольватационный эффект центрального иона также является определяющим в изменении устойчивости $[Ag18K6]^+$, а увеличение экзотермичности реакции комплексообразования с ростом концентрации DMSO в смеси обусловлено изменением сольватного состояния лиганда,

- закономерности в термодинамике реакций образования коронатов серебра (I) в бинарных смесях неводных растворителей заметно отличаются от ранее установленных для водно-органических систем, например, в смешанном растворителе MeOH-DMF изменение устойчивости координационных соединений серебра (I) и энтальпий реакции при переходе от одного растворителя к другому, а также различия в сольватации серебра (I) и его коронатного комплекса значительно превышают изменение соответствующей термодинамической характеристики переноса краун-эфира,

– экзотермичность реакций образования коронатов Ag (I) увеличивается в ряду растворителей AN < DMSO \approx DMF < MeOH, который практически повторяет порядок изменения сольватного состояния лиганда,

– изменение устойчивости коронатов серебра (I) в исследованных растворителях хорошо коррелирует с изменением сольватации центрального иона.

Основное содержание работы опубликовано в следующих работах:

- 1 Голиков, А Н Термохимия растворения 18-краун-6 эфира в бинарной смеси AN-DMSO /А Н Голиков, И.А Кузьмина, В А Шарнин //Тезисы докладов XV Международной конференции по химической термодинамике в России, Москва, 27 июня – 2 июля 2005 – Т 2, С 62
- 2 Голиков, А Н. Влияние ацетонитрил-диметилсульфоксидных растворителей на энтальпии растворения 18-краун-6 эфира /А Н Голиков, И А Кузьмина, В А Шарнин //Журн физ химии – 2005 – Т 79, № 12 – С 2298 - 2299
- 3 Голиков, А Н Комплексообразование иона серебра (I) с 18-краун-6 эфиром в растворителях ацетонитрил-диметилсульфоксид /А Н Голиков, И А Кузьмина, В А Шарнин //Тезисы докладов Всероссийского Симпозиума «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах», Красноярск, 29 мая – 2 июня 2006 – С 37-38
- 4 Голиков, А Н Влияние состава ацетонитрил- диметилсульфоксидного растворителя на термодинамику реакции комплексообразования серебра (I) с 18-краун-6 эфиром /А Н Голиков, И А Кузьмина, В А Шарнин //Тезисы докладов Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий», Томск, 11-16 сентября 2006 – Т 2 – С 42-43
- 5 Голиков, А Н Термодинамическое изучение процесса комплексообразования 18-краун-6 эфира с ионами серебра (I) в бинарной смеси растворителей ацетонитрил-диметилсульфоксид /А Н Голиков, И А Кузьмина, В А Шарнин //Тезисы докладов I Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», Иваново, 14-16 ноября, 2006 – С 13
- 6 Голиков, А Н Энтальпии растворения 18-краун-6 эфира в метанол- диметилформамидных растворителях /А Н Голиков, И А Кузьмина, В А Шарнин //Тезисы докладов XVI Международной конференции по химической термодинамике, Суздаль, 1-6 июля 2007 – Т 2 – С 668
- 7 Голиков, А Н Термохимия сольватации эфира 18-краун-6 в смесях бинарных растворителей метанол-диметилформамид /А Н Голиков, И А Кузьмина, В А Шарнин //Изв вузов Химия и хим технология – 2007 – Т 50, вып 9 – С 38-40
- 8 Голиков, А Н Влияние состава ацетонитрил-диметилсульфоксидного растворителя на устойчивость комплексов серебра (I) с 18-краун-6 эфиром

- /А Н Голиков, И А Кузьмина, В А Шарнин //Журн неорг химии – 2007 – Т 52, № 11 – С 1849-1850
- 9 Голиков, А Н Сольватация реагентов и устойчивость комплексов Ag^+ с 18-краун-6 эфиром в бинарной смеси метанол-диметилформамид /А Н Голиков, И А Кузьмина, В А Шарнин //Тезисы докладов II Региональной конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем", Иваново, 13-16 ноября 2007 – С 44
- 10 Голиков, А Н Влияние состава метанол-диметилформамидного растворителя на устойчивость комплексов серебра (I) с 18-краун-6 эфиром /А Н Голиков, И А Кузьмина, В А Шарнин //Изв вузов Химия и хим технология – 2007 – Т 50, вып 12 – С 18-21

Автор выражает искреннюю благодарность своим научным руководителям доктору химических наук, профессору Валентину Аркадьевичу ШАРНИНУ и кандидату химических наук, доценту Ирине Алексеевне КУЗЬМИНОЙ за всестороннюю помощь, внимание и поддержку, оказанные при выполнении данной диссертационной работы

Подписано в печать 01 09 2008 Формат 60x84 1/16 Бумага писчая
Усл печ л 1,00. Уч.-изд л 1,03 Тираж 90 Заказ 1420.

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