



*На правах рукописи*

**Граждан Константин Владимирович**

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С НИКОТИНАМИДОМ В  
ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА**

**02.00.01 – Неорганическая химия**

**02.00.04 – Физическая химия**

Автореферат диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

**1 0 ДЕК 2009**

Иваново – 2009

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  
Душина Светлана Владимировна

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Михайлов Олег Васильевич

доктор химических наук, доцент  
Поленов Юрий Владимирович

**Ведущая организация:** Учреждение Российской академии наук  
«Институт химии растворов РАН», г. Иваново

Защита состоится «21» декабря 2009 г. в 14 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 по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 10.

Автореферат разослан «20» ноября 2009 г.

Учёный секретарь  
совета



Егорова Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Изучение влияния растворителя на процессы комплексообразования актуально как для неорганической, так и для физической химии. Изменение состава растворителя может существенно влиять на устойчивость координационного соединения, механизм и кинетику реакции, химическое сродство реагирующих веществ, прочность образующихся связей, энтальпию и энтропию реакции и т.д.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по термодинамике комплексообразования и сольватации реагентов в водно-органических растворителях. Обобщение имеющихся данных для реакций комплексообразования ионов  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ag^+$  и  $Cd^{2+}$  с лигандами аминного и карбоксилатного типа с позиций сольватационно-термодинамического подхода<sup>1</sup> позволило установить общие закономерности влияния растворителя на устойчивость координационных соединений и энергетику реакций.

В настоящей работе проведено исследование комплексообразования в системе железо(III) – никотинамид (L) в водных растворах этанола и диметилсульфоксида (ДМСО). Никотинамид является биологически активным соединением (витамин РР). Биологическая активность железа обусловлена участием его в переносе кислорода в составе гема, синтезе аденозинтрифосфорной кислоты, процессах метаболизма и т.д. Никотинамидный комплекс железа является аналогом лекарственного препарата феррамида (железа дихлординикотинамида). Поэтому изучение комплексообразования железа(III) с никотинамидом представляет интерес не только с точки зрения координационной и физической химии, но и с точки зрения биохимии.

Комплексообразование железа(III) представлено в литературе ограниченным кругом работ, среди которых нам не удалось найти данных об устойчивости никотинамидных комплексов железа(III) и термодинамических характеристиках реакций их образования даже для водных растворов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракты № П964 и № 02.740.11.0253), Аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (проекты № 2.1.1/5593 и № 2.1.1/5594) и гранта РФФИ р-центр-а № 06-03-96303.

Целью настоящей работы является установление закономерностей влияния сольватации реагентов на комплексообразование железа(III) с никотинамидом в водно-этанольном и водно-диметилсульфоксидном растворителе.

Для достижения поставленной цели необходимо:

<sup>1</sup> Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.

- изучить изменение сольватного состояния никотинамида при переносе его из воды в водные растворы этанола и ДМСО;
- определить константы устойчивости никотинамидных комплексов железа(III) в широком интервале составов смешанных растворителей вода – этанол и вода – диметилсульфоксид;
- изучить влияние составов водно-этанольного и водно-диметилсульфоксидного растворителя на энтальпию реакции образования координационного соединения железо(III) – никотинамид;
- исследовать взаимосвязь в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования железа(III) с никотинамидом и сольватации реагентов в растворителях вода – этанол и вода – диметилсульфоксид.

### Научная новизна

Впервые экспериментально определены константы устойчивости никотинамидных комплексов железа(III) и энтальпии реакции их образования в широком диапазоне составов водно-этанольного и водно-диметилсульфоксидного растворителей, а полученные результаты проанализированы с позиции сольватационно-термодинамического подхода, основанного на термодинамической характеристике сольватации всех реагентов.

Методом распределения определены энергии Гиббса переноса никотинамида и никотиновой кислоты из воды в водные растворы этанола и ДМСО. Энергии Гиббса переноса никотиновой кислоты впервые разделены на вклады молекулярной и цвиттер-ионной форм и обнаружено противоположное влияние состава изучаемых смешанных растворителей на изменение этих вкладов.

Установлено, что различия в сольватации комплексного и центрального ионов вносят определяющий вклад в изменение устойчивости никотинамидного комплекса  $Fe^{3+}$  при переходе от воды к ДМСО, а также в изменение экзотермичности реакции комплексообразования в водных растворах этанола, что не характерно для термодинамики реакций комплексообразования ионов d-металлов с пиридином и его производными в водно-органических растворителях.

### Практическая значимость работы

Полученные в настоящей работе новые экспериментальные данные могут использоваться в качестве справочного материала для создания баз термодинамических данных.

Результаты работы представляют интерес для медицины и фармакологии, а также для создания научных основ использования растворителя как средства управления процессами в жидкой фазе, поскольку позволяют по изменению сольватного состояния реагентов предсказать направление смещения химического равновесия и изменение энергетики жидкофазного процесса при замене одного растворителя на другой.

### **Вклад автора**

Экспериментальная часть работы и обработка результатов исследования выполнена автором лично. Постановка задач работы, выбор экспериментальных методик и обсуждение полученных результатов выполнено под руководством В.А. Шарнина при участии научного консультанта С.В. Душиной.

**Достоверность результатов исследований** определяется надежностью работы аппаратуры, работоспособность которой проверялась с помощью соответствующих стандартных методик; воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности; применением методов математической статистики при обработке результатов эксперимента; согласием полученных и имеющихся в литературе данных.

### **Апробация работы**

Основные результаты исследований были представлены и обсуждались на: XXIII и XXIV Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Одесса, 2007; Санкт-Петербург, 2009); XVI и XVII Международных конференциях по химической термодинамике в России (Суздаль, 2007; Казань, 2009); 6<sup>th</sup> AFMC International Medicinal Chemistry Symposium (Turkey, Istanbul, 2007); International Conference «VITAMINS 2007 (Czech Republic, Prague, 2007); VIII Всероссийской научно-практической конференции аспирантов и студентов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2007); II и III Региональных конференциях молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)» (Иваново, 2007, 2008).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликованы 6 статей (из них 5 в журналах, рекомендованных ВАК) и 8 тезисов докладов.

### **Структура диссертации**

Диссертация изложена на 120 страницах, содержит 32 таблицы, 28 рисунков и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных итогов работы, списка цитируемой литературы, включающего 145 наименований, и приложения.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении диссертации проведена оценка современного состояния проблемы, обоснование актуальности, новизны и значимости проведённого исследования.

### **Литературный обзор**

Первый раздел содержит информацию об ионах железа(II, III), никотинамиде и термодинамических характеристиках реакций комплексообразования железа(II, III) с пиридином и его производными. Отмечается недостаток данных об устойчивости комплексных ионов и тепловых эффектах таких реакций. Затем дан краткий обзор современных

представлений о термодинамике сольватации ионов и неэлектролитов. Далее приводятся сведения о координации пиридиновых лигандов с ионами d-металлов и сольватации реагентов в водно-органических растворителях. В заключение сказано что, для изучаемой системы железо(III) – никотинамид отсутствуют термодинамические данные по комплексообразованию не только в смешанных растворителях, но и в воде, что обуславливает новизну и актуальность работы.

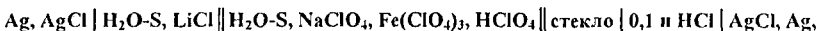
### Экспериментальная часть

**Энергии Гиббса переноса** никотинамида и никотиновой кислоты из воды в водно-этанольный и водно-диметилсульфоксидный растворитель определены методом распределения между несмешивающимися фазами водно-органического растворителя и гексана.

Для определения концентрации никотинамида в водно-органической смеси использовали аналитический приём градуировочного графика зависимости плотности водно-органического раствора никотинамида от его концентрации.

Общая концентрация никотиновой кислоты в водно-органическом растворителе определялась путём потенциометрического титрования его аликвоты водно-органическим 0,09721 моль/л раствором щёлочи. Разделение концентрации никотиновой кислоты на цвиттер-ионную и молекулярную форму проведено при помощи УФ-спектроскопии.

**Константы устойчивости** никотинамидного комплекса железа(III) определены потенциометрически при помощи гальванической цепи с переносом:



где S – органический компонент смешанного растворителя.

Измерения ЭДС проводились с точностью до 0,1 мВ. Работоспособность электродной системы проверялась по стандартным водным буферным растворам (pH = 1,68 – 12,50) и растворам хлорной кислоты с известной концентрацией (pH = 1,0 – 5,0) в водно-органических растворителях.

Константы устойчивости  $\text{FeL}^{3+}$  определялись путём потенциометрического титрования водно-органического раствора 0,0104 – 0,0294 М  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  и 0,0191 – 0,0877 М  $\text{HClO}_4$  водно-органическим раствором 0,1000 М никотинамида. Подбор концентраций реагентов диктовался необходимостью минимизации побочных процессов гидролиза  $\text{Fe}^{3+}$  и смешаннолигандного комплексообразования. Ионная сила при титровании составляла 0,25 ( $\text{NaClO}_4$ ), температура в ячейке поддерживалась в пределах  $25,0 \pm 0,1$  °С.

Данные потенциометрического титрования обрабатывались при помощи программы РНМЕТР.

**Тепловые эффекты** протонирования никотинамида и его комплексообразования с железом(III) определялись при помощи калориметра растворения с изотермической оболочкой. Работоспособность калориметрической установки проверялась путём измерения тепловых эффектов процесса растворения хлорида калия и реакции нейтрализации сильной кислоты ( $\text{HClO}_4$ ) сильным основанием ( $\text{NaOH}$ ) в воде.

Измерения проводили при ионной силе 0,25 (NaClO<sub>4</sub>) и температуре 25,00 ± 0,01 °С. Тепловые эффекты получены разбиванием ампулы с раствором 0,30000 моль/л L в ячейку, содержащую 0,05049 – 0,09161 моль/л HClO<sub>4</sub> в случае протонирования и содержащую 0,01968 – 0,03333 моль/л Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и 0,03970 – 0,12562 моль/л HClO<sub>4</sub> в случае комплексообразования.

### Обсуждение результатов

#### Энергии Гиббса переноса никотинамида и никотиновой кислоты

Полученные методом распределения энергии Гиббса переноса лиганда приведены в табл. 1 вместе с данными по энтальпии<sup>2</sup> переноса никотинамида из воды в водно-этанольный и водно-диметилсульфоксидный растворитель.

В целом, увеличение содержания этанола и ДМСО в смешанном растворителе благоприятствует переносу никотинамида. Однако, в водно-этанольном растворителе это влияние выражено в значительно большей степени. Изменение энергии Гиббса переноса лиганда определяется преобладанием энтропийного вклада над энтальпийным в растворителе вода – этанол и обратным соотношением вкладов в растворителе вода – ДМСО.

Таблица 1

Термодинамические характеристики переноса никотинамида из воды в смеси H<sub>2</sub>O – EtOH и H<sub>2</sub>O – ДМСО при 25,0 °С, кДж/моль.

вода – этанол				
X <sub>EtOH</sub> , м.д.	0,1	0,3	0,5	0,75
Δ <sub>tr</sub> G° ± 1,0	-0,7	-7,1	-11,9	-15,8
Δ <sub>tr</sub> H° ± 0,3	6,81	-0,06	-1,73	-1,12
TΔ <sub>tr</sub> S° ± 1,0	7,51	7,04	10,17	14,68
вода – диметилсульфоксид				
X <sub>DMSO</sub> , м.д.	0,1	0,3	0,5	0,75
Δ <sub>tr</sub> G° ± 1,0	1,2	-0,5	-2,2	-2,0
Δ <sub>tr</sub> H° ± 0,3	2,42	2,96	-1,63	-5,57
TΔ <sub>tr</sub> S° ± 1,0	1,22	3,46	0,57	-3,57

Молекула лиганда в сольватационном отношении является полифункциональной. Поэтому для оценки вкладов сольватации отдельных функциональных групп никотинамида было проведено определение энергии Гиббса переноса его ближайшего структурного аналога – никотиновой кислоты.

Никотиновая кислота (НА) в растворе может существовать в двух формах: молекулярной (НА<sup>0</sup>) и цвиттер-ионной (НА<sup>±</sup>). С помощью УФ-спектроскопии в работе было рассчитано содержание НА<sup>±</sup> для каждого состава смешанного растворителя и определены величины энергии Гиббса переноса каждой формы никотиновой кислоты по отдельности.

На рис. 1 приведены зависимости изменения энергии Гиббса переноса никотинамида, молекулярной и цвиттер-ионной форм никотиновой кислоты из

<sup>2</sup> Курьшова А.С. и др. // Журн. физич. химии. – 2004. – Т. 78. – № 2. – С. 229-233.

воды в водные растворы этанола и ДМСО. Как видно из графиков, эти зависимости в обеих системах растворителей аналогичны.

Увеличение содержания неводного компонента смешанного растворителя благоприятствует переносу молекулярной формы никотиновой кислоты и препятствует переносу цвиттер-иона, что связано, по-видимому, с уменьшением силы взаимодействия диполь-диполь в менее полярных растворителях и с десольватацией карбоксилат-иона при замене воды на ДМСО или этанол.

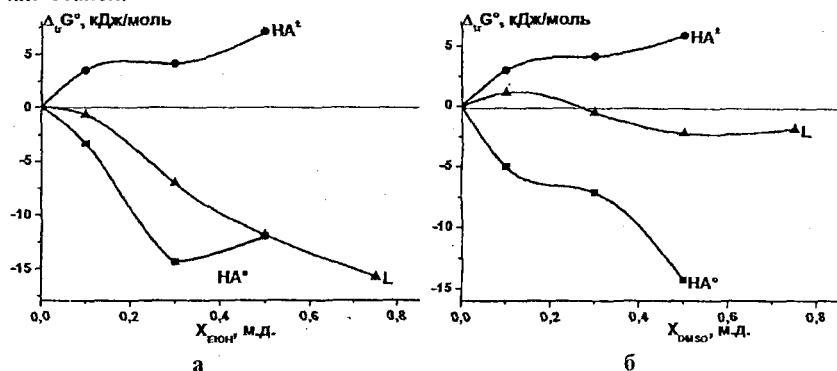


Рисунок 1. Изменения энергии Гиббса переноса L,  $\text{HA}^\ominus$  и  $\text{HA}^+$  из воды в водно-этанольный (а) и водно-диметилсульфоксидный (б) растворитель.

Значительное различие энергии Гиббса переноса у близких по структуре молекул L и  $\text{HA}^\ominus$  свидетельствует о преимущественной пересольватации их донорных центров. Учитывая тот факт, что группы  $-\text{COOH}$  и  $-\text{CONH}_2$  проявляют близкий по величине индукционный эффект по отношению к гетероциклу, можно пренебречь различием в их влиянии на электронное состояние и, соответственно, сольватацию гетероцикла. Таким образом, разница в сольватном состоянии данных молекул обусловлена особенностями сольватации указанных групп и связана, по-видимому, с некоторой десольватацией  $-\text{NH}_2$  группы при переходе от воды к растворителям с менее выраженными кислотными свойствами.

#### *Влияние состава и природы растворителя на изменение устойчивости координационного соединения никотинамида с железом(III)*

В табл. 2 приведены логарифмы констант устойчивости никотинамидного комплекса железа(III), рассчитанные путем обработки потенциометрических данных. Погрешности логарифмов констант устойчивости представляют собой доверительный интервал при коэффициенте надёжности 0,95 для серии из 3 – 5 опытов. Также в табл. 2 дано сравнение полученных результатов с данными для никотинамидных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ .

Устойчивость никотинамидного комплекса железа(III) уменьшается с ростом содержания ДМСО. Подобное влияние водно-диметилсульфоксидного



растворителя характерно также для комплексов серебра(I) с никотинамидом, пиридином и 2,2'-дипиридилом. Для никотинамидных и пиридиновых комплексов меди(II) характерен максимум устойчивости комплексов при небольших добавках ДМСО и дальнейшее уменьшение прочности с ростом концентрации ДМСО.

Таблица 2

Константы устойчивости монолигандного комплекса железа(III), меди(II) и серебра(I)<sup>3</sup> с никотинамидом в водно-диметилсульфоксидных и водно-этанольных смесях,  $I = 0,25$  (NaClO<sub>4</sub>), 25,0 °С.

вода – диметилсульфоксид					
X <sub>ДМСО</sub> , м.д.	0	0,1	0,3	0,5	0,75
lgK <sub>FeL</sub>	4,17±0,08	3,62±0,10	2,72±0,08	2,50±0,11	2,03±0,07
lgK <sub>CuL</sub>	1,55±0,05	1,57±0,05	1,66±0,05	1,56±0,05	1,45±0,05
lgK <sub>AuL</sub>	1,67±0,02	1,70±0,02	1,46±0,02	1,09±0,02	0,84±0,02
вода – этанол					
X <sub>EtOH</sub> , м.д.	0	0,1	0,3	0,5	0,75
lgK <sub>FeL</sub>	4,17±0,08	3,54±0,09	2,59±0,08	2,77±0,10	3,25±0,08
lgK <sub>CuL</sub>	1,55±0,05	1,49±0,05	1,42±0,05	1,30±0,05	1,68±0,05
lgK <sub>AuL</sub>	1,67±0,02	1,73±0,02	1,75±0,02	1,83±0,02	1,86±0,02

Увеличение концентрации этанола приводит к экстремальному изменению прочности FeL<sup>3+</sup> с минимумом при 0,3 м.д. спирта. Аналогично изменяется и устойчивость никотинамидного комплекса меди(II), в то время как для пиридиновых комплексов меди(II) и серебра(I), а также для никотинамидного комплекса серебра(I) характерно упрочнение при увеличении содержания этанола в системе.

Для выявления причин изменения устойчивости комплексов проведён анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса переноса реакции.

В водных растворах этанола стабилизация сольватного состояния лиганда приводит к снижению устойчивости комплекса (рис. 2а), что несколько компенсируется различиями в сольватации комплексного и центрального ионов при содержании этанола свыше 0,3 м.д. Сольватационные вклады лиганда и ионов изменяются симбатно, но вклад никотинамида преобладает во всей области составов смешанного растворителя вода – этанол.

В водно-диметилсульфоксидном растворителе (рис. 2б) сольватационный вклад лиганда в изменение устойчивости комплексов близок к нулю. Доминирующий вклад в энергию Гиббса переноса реакции комплексообразования практически на всём интервале составов растворителя вода – диметилсульфоксид вносит сильная десольватация центрального иона при координации лиганда.

<sup>3</sup> Sharnin V. A. et al. // Inorganica Chimica Acta. – 2009. – V. 362. – № 2. – P. 437-442.

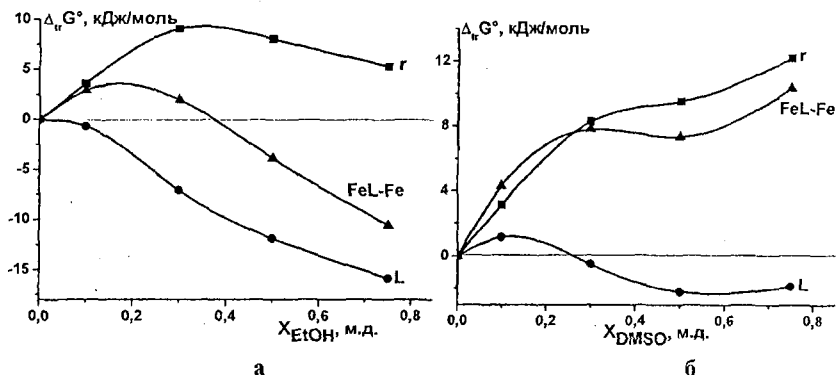


Рис. 2. Энергии Гиббса переноса реакции (r), лиганда (L) и ионной составляющей (FeL-Fe) из воды в её смеси с этанолом (а) и ДМСО (б).

*Термодинамические характеристики комплексообразования железа(III) с никотинамидом и сольватации реагентов*

Энтальпийная и энтропийная составляющие энергии Гиббса реакции комплексообразования показывают вклады структурных и энергетических изменений в смещение равновесия комплексообразования при замене одного растворителя на другой.

Энтальпии образования  $\text{FeL}^{3+}$ ,  $\text{CuL}^{2+}$  и  $\text{AgL}^+$  в растворителях вода – этанол и вода – ДМСО представлены в табл. 4.

Таблица 4

Энтальпии комплексообразования никотинамида с железом(III), медью(II) и серебром(I)<sup>3</sup> в растворителях вода – этанол и вода – диметилсульфоксид при 25,00 °С и ионной силе 0,25 ( $\text{NaClO}_4$ ),  $\pm 1,0$  кДж/моль.

вода – этанол					
$X_{\text{EtOH}}$ , м.д.	0	0,1	0,3	0,5	0,75
$\Delta H(\text{FeL}^{3+})$	-13,2	-18,0	-1,6	2,6	2,9
$\Delta H(\text{AgL}^+)$	-15,6	-21,6	-23,7	-19,6	-19,5
$\Delta H(\text{CuL}^{2+})$	-13,6	-18,2	-16,4	-22,0	-21,9
вода – диметилсульфоксид					
$X_{\text{DMSO}}$ , м.д.	0	0,1	0,3	0,5	0,75
$\Delta H(\text{FeL}^{3+})$	-13,2	-21,3	-11,6	-8,0	-14,2
$\Delta H(\text{AgL}^+)$	-15,6	-20,3	-23,9	-22,9	-20,2
$\Delta H(\text{CuL}^{2+})$	-13,6	-16,8	-14,6	-12,0	-10,6

Изменение энтальпии реакции комплексообразования с ростом содержания этанола и ДМСО имеет сложный характер. Увеличение содержания органического компонента смешанного растворителя приводит к увеличению экзотермичности процесса образования всех трёх комплексов в интервале

концентраций 0,0 – 0,1 м.д. в случае железа(III) и меди(II) и в интервале 0,0 – 0,3 м.д. в случае серебра(I). Дальнейший рост содержания этанола приводит к уменьшению экзотермичности реакции образования  $\text{FeL}^{3+}$  и  $\text{AgL}^+$  с переходом в эндотермическую область для комплекса железа(III). Зависимость тепловых эффектов комплексообразования  $\text{Fe}^{3+}$  с никотинамидом от состава водно-диметилсульфоксидного растворителя имеет S-образный характер. Для тепловых эффектов образования никотинамидного комплекса серебра(I) и меди(II) характерно уменьшение при высоких содержаниях ДМСО в системе.

На рис. 3 приведены зависимости термодинамических функций реакции образования никотинамидного комплекса железа(III) от состава водно-этанольного и водно-диметилсульфоксидного растворителя.

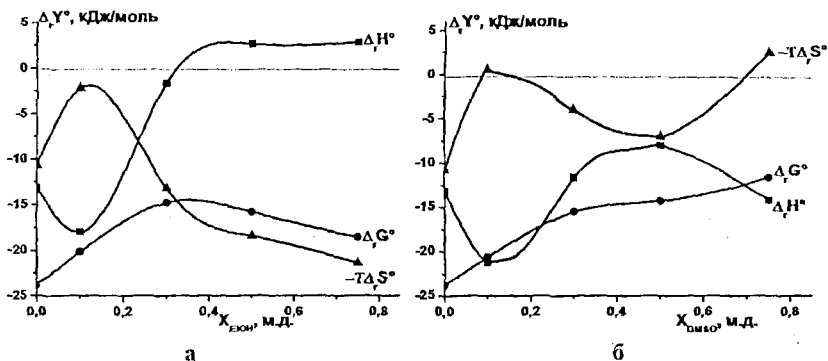


Рис. 3. Зависимости энергии Гиббса, энтальпии и энтропии реакции образования никотинамидного комплекса железа(III) от состава водно-этанольного (а) и водно-диметилсульфоксидного (б) растворителя.

Из рисунка видно, что экстремальное изменение энергии Гиббса при переходе от воды к этанолу (рис. 3а) обусловлено динамикой энтальпийного и энтропийного вкладов различной направленности: в начальной области концентраций этанола преобладает эффект уменьшения экзотермичности реакции, а при  $X_{\text{EtOH}} > 0,4$  м.д. доминирующим вкладом является изменение энтропийной составляющей энергии Гиббса реакции.

S-образный характер изменения энтальпии в растворителе вода – ДМСО (рис. 3б) пока не находит объяснения. Однако, налицо эффект энтропийно-энтальпийной компенсации, обеспечивающий плавное изменение энергии Гиббса реакции, отражающее постепенное уменьшение устойчивости координационного соединения.

В соответствии с сольватационно-термодинамическим подходом рассмотрим влияние сольватации реагентов на энтальпию (рис. 4) переноса реакции комплексообразования.

При содержании этанола в смеси свыше 0,2 – 0,3 м.д. (рис. 4а) наблюдается доминирование вклада ионов в энтальпию переноса реакции комплексообразования, в то время как вклад лиганда в данной области близок к

нулю. Таким образом, уменьшение экзотермичности реакции комплексообразования при переходе от воды к этанолу связано со значительной энергетической десольватацией центрального иона при координации молекулы лиганда.

Для растворителя вода – ДМСО (рис. 4б) сольватационные вклады всех реагентов являются равнозначными и не позволяют выделить участника равновесия комплексообразования, изменение сольватного состояния которого оказывает определяющее влияние на энергетику реакции.

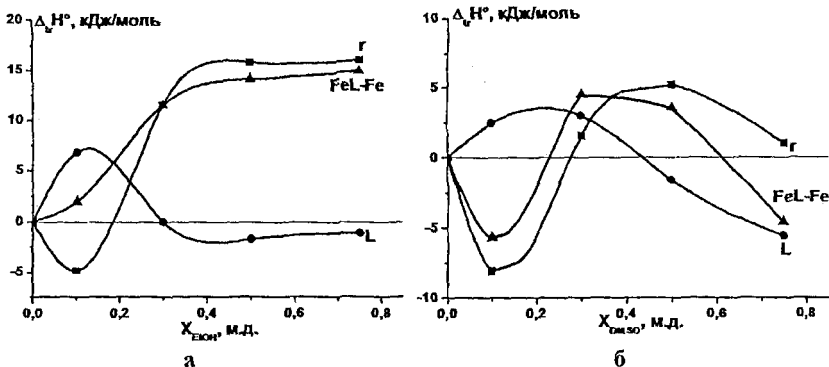


Рис. 4. Зависимость энтальпии переноса реакции (r), лиганда (L) и разности энтальпий переноса комплексного и центрального ионов (FeL-Fe) от состава водно-этанольного (а) и водно-диметилсульфоксидного (б) растворителя.

Таким образом, сольватационный вклад ионов является определяющим в изменении устойчивости никотинамидного комплекса  $Fe^{3+}$  при переходе от воды к ДМСО и в изменении энтальпии реакции комплексообразования в водных растворах этанола, что не характерно для термодинамики реакций комплексообразования ионов d-металлов с пиридином и его производными в водно-органических растворителях.

Вероятно, это связано с глубокой энергетической и структурной перестройкой во внутренней координационной сфере центрального иона при замене молекулы растворителя на лиганд. В работе Голикова А.Н.<sup>4</sup>, изучившего образование коронатов серебра(I) в бинарных смесях неводных растворителей, было показано, что в подобных случаях может быть полезна перегруппировка сольватационных вкладов реагентов в выражении сольватно-термодинамического эффекта растворителя. Для этого необходимы термодинамические данные об изменении сольватного состояния железа(III), экспериментальное определение которых в настоящее время представляет большие сложности. Поэтому в работе предпринята попытка оценки энергии Гиббса переноса  $Fe^{3+}$  расчётным методом.

<sup>4</sup> Голиков А.Н. // дисс. канд. хим. наук: 02.00.01, 02.00.04. – Иваново, 2008.

**Расчёт энергии Гиббса переноса иона  $Fe^{3+}$  из воды  
в водно-этанольный растворитель**

Для оценки изменения энергии Гиббса переноса иона железа(III) из воды в её смеси с этанолом применялся расчётный метод зависимости энергии сольватации от параметров растворителя и иона. Согласно данным Гликберга и Маркуса<sup>3</sup>, энергию Гиббса переноса иона из воды в растворитель можно выразить в виде линейной комбинации параметров растворителя. Полученные регрессионные коэффициенты в свою очередь подвергаются многопараметрической регрессии по свойствам иона.

Наиболее оптимальным признано использование четырёх параметров растворителя: параметра Райхардта, донорного числа, параметра Гильдебранда и обратной диэлектрической проницаемости растворителя. Таким образом получено уравнение, проверенное на сходимость с экспериментом:

$$\Delta_{tr}G^{\circ}(M^{n+}, W \rightarrow S) = A_{ET}(E_{TS} - E_{TW}) + A_{DN}(DN_S - DN_W) + A_{\delta^2}(\delta_S^2 - \delta_W^2) + A_{\epsilon^{-1}}(\epsilon_S^{-1} - \epsilon_W^{-1}).$$

Коэффициенты  $A_{ET}$ ,  $A_{DN}$ ,  $A_{\delta^2}$  и  $A_{\epsilon^{-1}}$  находятся из свойств иона (заряда и радиуса).

Полученные результаты использованы для сольватационно-термодинамического анализа (рис. 5). Увеличение содержания этанола в смешанном растворителе не благоприятствует переносу в него иона железа(III), причём, при содержаниях этанола до 0,2 м.д. происходит относительно медленное увеличение энергии Гиббса переноса, далее интенсивность роста увеличивается. Результаты расчёта полностью подтвердили вывод о значительной компенсации сольватационных вкладов и определяющем влиянии изменения сольватации лиганда на уменьшение устойчивости никотинамидного комплекса железа(III).

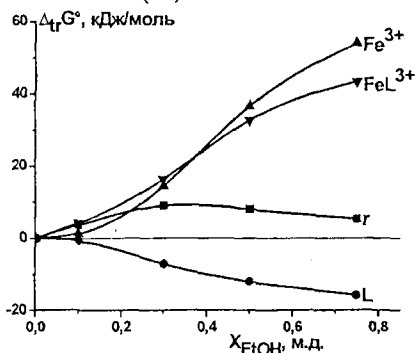


Рис. 5. Изменение энергии Гиббса переноса реагентов и реакции комплексообразования (r) из воды в водно-этанольный растворитель.

<sup>3</sup> S. Glikberg, Y. Marcus // J. Sol. Chem. - 1983. - V. 12. - № 4. - P. 255-270.

## ОСНОВНЫЕ ИТОГИ РАБОТЫ

1. Проведено исследование влияния сольватации реагентов на комплексообразование железа(III) с никотинамидом в водно-этанольном и водно-диметилсульфоксидном растворителе.  
С этой целью с использованием методов потенциометрии, калориметрии, УФ-спектроскопии и коэффициентов распределения определены:
  - энергии Гиббса переноса никотинамида, никотиновой кислоты, а также её молекулярной и цвиттер-ионной форм из воды в её смеси с этанолом и ДМСО;
  - константы устойчивости никотинамидного комплекса железа(III) в широком интервале составов смешанных растворителей вода – этанол и вода – диметилсульфоксид;
  - тепловые эффекты протонирования никотинамида в изучаемых смесях растворителей;
  - энтальпии реакции образования координационного соединения железо(III)-никотинамид в водно-этанольном и водно-диметилсульфоксидном растворителях.
2. Отмечено аналогичное влияние составов водно-этанольного и водно-диметилсульфоксидного растворителей на сольватное состояние никотинамида и диаметрально противоположное изменение энергий Гиббса переноса молекулярной и цвиттер-ионной форм никотиновой кислоты.
3. Установлено, что устойчивость никотинамидного комплекса железа(III) монотонно уменьшается с ростом содержания ДМСО в смешанном растворителе, увеличение концентрации этанола приводит к экстремальному изменению прочности  $FeL^{3+}$  с минимумом при 0,3 м.д. спирта.
4. При анализе сольватационных вкладов реагентов установлено, что изменение устойчивости комплекса в водно-этанольном растворителе связано в первую очередь с изменением сольватного состояния никотинамида, в то время как для водно-диметилсульфоксидного растворителя характерно преобладание различий в изменении сольватного состояния центрального иона и его никотинамидного комплекса (вклад ионов).
5. Показано, что увеличение содержания органического компонента смешанного растворителя приводит к уменьшению экзотермичности реакции комплексообразования в водных растворах этанола и S-образному изменению энтальпии процесса в системе вода – ДМСО.
6. Уменьшение экзотермичности реакции комплексообразования при переходе от воды к этанолу объясняется значительной энергетической десольватацией центрального иона при координации молекулы лиганда.
7. Установлено, что различия в сольватации комплексного и центрального ионов вносят определяющий вклад в изменение устойчивости никотинамидного комплекса  $Fe^{3+}$  при переходе от воды к ДМСО и в изменение энтальпии реакции комплексообразования в водных растворах этанола, что не характерно для термодинамики реакций комплексообразования ионов d-металлов с пиридином и его производными в водно-органических растворителях.

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

1. Sharnin, V.A. Potentiometric and calorimetric study on stability of nicotinamide complexes of silver(I) and copper(II) in aqueous ethanol and dimethylsulfoxide / V.A. Sharnin, S.V. Dushina, M.A. Zevakin, A.S. Gushchina, K.V. Grazhdan // *Inorganica Chimica Acta*. – 2009. – V. 362. – № 2. – P. 437-442.
2. Зевакин, М.А. Энергия Гиббса переноса реагентов и реакции образования никотинамидного комплекса серебра(I) из воды в водно-этанольную среду / Зевакин М.А., Граждан К.В., Душина С.В., Шарнин В.А. // *Журнал физической химии*. – 2006. – Т. 80. – № 8. – С. 1445-1448.
3. Граждан, К.В. Изменение устойчивости никотинамидных комплексов железа(III) в водно-этанольном растворителе / Граждан К.В., Куранова Н.Н., Душина С.В., Шарнин В.А. // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. – 2008. – Т. 51. – № 6. – С. 30-32.
4. Zevakin, M.A. Solvation-thermodynamic approach as a tool for study of transport and pharmacological properties of the silver(I) – nicotinamide – water-organic solvent system / Maxim A. Zevakin, Konstantin V. Grazhdan, Svetlana V. Dushina, Valentin A. Sharnin // *Drugs of the Future*. – 2007. – V. 32. – Suppl. A. – P. 87-88.
5. Граждан, К.В. Термохимия координации никотинамида железом(III) и протонирования лиганда в водно-этанольных смесях / Граждан К.В., Душина С.В., Шарнин В.А. // *Журнал физической химии*. – 2009. – Т. 83. – № 10. – С. 1918-1921.
6. Граждан, К.В. Комплексообразование железа(III) с никотинамидом в водных растворах диметилсульфоксида / Граждан К.В., Гамов Г.А., Душина С.В., Шарнин В.А. // *Координационная химия*. – 2009. – Т. 35. – № 12. – С. 925-928.
7. Шагова, В.А. Влияние сольватации на устойчивость комплексных соединений в водно-этанольном растворителе / Шагова В.А., Граждан К.В., Душина С.В., Шарнин В.А. // Тезисы доклада. VIII Всероссийская научно-практическая конференция аспирантов и студентов «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2007. – С. 248.
8. Граждан, К.В. Термодинамика комплексообразования железа(III) с никотинамидом и сольватации реагентов в водно-этанольном растворителе / Граждан К.В., Душина С.В., Шарнин В.А. // Тезисы доклада. XVI Международная конференция по химической термодинамике в России. – Суздаль, 2007. – Т. 2. – С. 666.
9. Граждан, К.В. Влияние состава водно-этанольного растворителя на устойчивость никотинамидных комплексов железа(III) / Граждан К.В., Душина С.В., Шарнин В.А. // Тезисы доклада. XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Одесса, 2007. – С. 371.
10. Grazhdan, K.V. Solvation-thermodynamic approach as a tool for studying of transport and pharmacological properties of vitamin PP / K.V. Grazhdan, N.N. Kuranova, S.V. Dushina, V.A. Sharnin // Тезисы доклада. International Conference «VITAMINS 2007». – Czech Republic, Prague, 2007. – P. 209-210.

11. Граждан, К.В. Термодинамика комплексообразования железа(III) с никотинамидом в водно-этанольном растворителе / Граждан К.В., Шарнин В.А., Душина С.В. // Тезисы доклада. II Региональная конференция молодых учёных «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)». – Иваново, 2007. – С. 47.
12. Граждан, К.В. Комплексообразование железа(III) с никотинамидом в водно-диметилсульфоксидном растворителе / Граждан К.В., Гамов Г.А., Душина С.В., Шарнин В.А. // Тезисы доклада. III Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)». – Иваново, 2008. – С. 89.
13. Граждан, К.В. Термодинамика комплексообразования железа(III) с никотинамидом в водно-диметилсульфоксидной среде / Граждан К.В., Гамов Г.А., Шарнин В.А., Душина С.В. // Тезисы доклада. XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 253.
14. Граждан, К.В. Энергии Гиббса переноса никотиновой кислоты и никотинатиона из воды в водно-органические смеси / Граждан К.В., Гамов Г.А., Душина С.В., Шарнин В.А. // Тезисы доклада. XVII Международная конференция по химической термодинамике в России. – Казань, 2009. – Т. 2. – С. 222.

---

Подписано в печать 18.11.2009 г. Формат издания 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Печ. л. 1,0. Усл. печ. л. 0,93. Тираж 100 экз. Заказ 1122.

---

Типография ГОУСПО Ивановского энергоколледжа,  
153025, г. Иваново, ул. Ермака, 41. Тел.: 37-52-44, 32-50-89  
E-mail: tip-1@mail.ru, www.tip1.ru

И