

На правах рукописи

КУРЫШЕВА Александра Сергеевна



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

02.00.01 - Неорганическая химия

02.00.04 - Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Иваново-2004

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

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Шарнин Валентин Аркадьевич

Научный консультант:

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Леденков Сергей Федорович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, старший научный сотрудник
Агафонов Александр Викторович

доктор химических наук, профессор
Лыткин Александр Иванович

Ведущая организация:

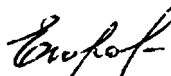
Ивановский государственный университет

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

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

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

Учёный секретарь
диссертационного совета



Егорова Е.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

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

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

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

Для реализации поставленной задачи необходимо:

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

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

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

Научная новизна.

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

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

Практическая значимость работы.

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

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

Апробация работы.

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

По теме диссертации опубликованы 2 статьи и 5 тезисов докладов.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

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

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

Экспериментальная часть

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

Ag, AgCl | H₂O-X_{орг}, LiCl || исследуемый раствор || стекло | 0.1 н. HCl | AgCl, Ag

- выполнены с точностью $\pm 0,1$ мВ.

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

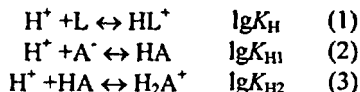
Для измерения тепловых эффектов использовали ампульный калориметр с изотермической оболочкой. Проведена калибровка калориметра по теплоте растворения хлорида калия в воде. Погрешность измерения величины $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}(\text{KCl})$ составляла 0,5%. Расчет энтальпий реакций комплексообразования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

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

Обсуждение результатов

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

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



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

Таблица 1

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

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

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

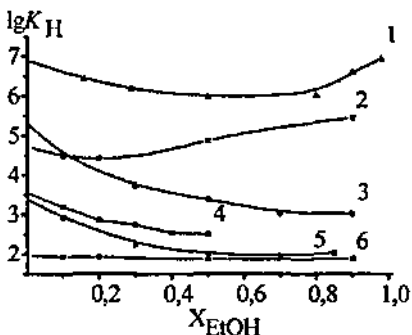


Рис. 1. Зависимость $\lg K_{\text{H}}$ протонирования имидазола-1, никотинат-аниона-2, пиридина-3, гидразида изоникотиновой кислоты - 4, никотинамида-5, никотиновой кислоты-6 от содержания этанола в растворе.

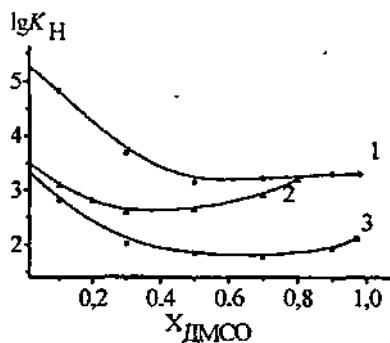


Рис. 2. Влияние растворителя вода-диметилсульфоксид на $\lg K_{\text{H}}$ протонирования пиридина-1, гидразида изоникотиновой кислоты - 2, никотинамида-3.

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

рителя (что наблюдается для диссоциации H_2A^+), а значение константы диссоциации анионных кислот должно уменьшаться с ростом концентрации органического компонента растворителя (диссоциация никотиновой кислоты по первой ступени при $X_{\text{EtOH}} > 0,2$ мол. доли).

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

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

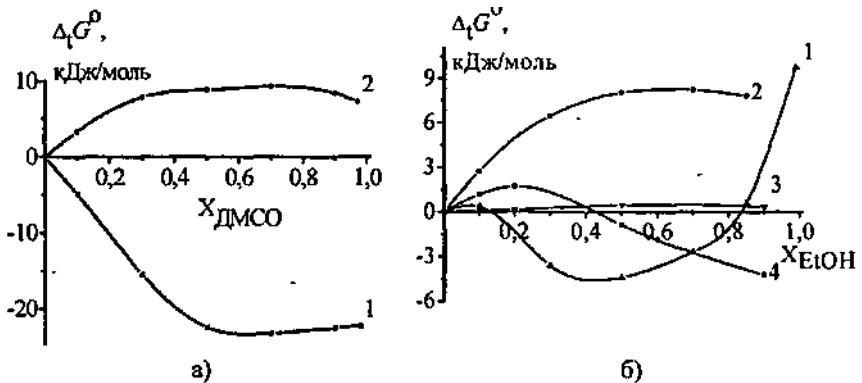


Рис. 3. Влияние состава, водно-диметилсульфоксидного (а) и водно-этанольного (б) растворителей на $\Delta_i G^\circ$ реакций протонирования: 2 - никотинамида, 3 - никотиновой кислоты, 4 - никотинат-аниона, - и на $\Delta_i G^\circ(\text{H}^+)$ - 1.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

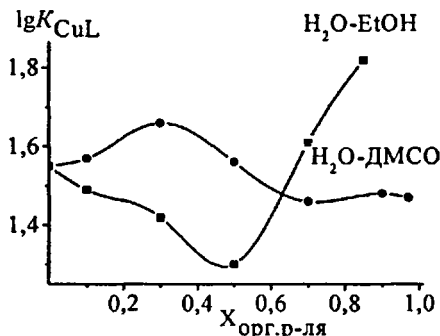


Рис. 4. Зависимость $\lg K([\text{CuL}]^{2+})$ от состава растворителей вода-этанол и вода-диметилсульфоксид.

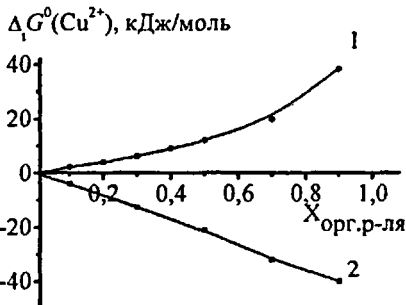


Рис. 5. Зависимость $\Delta_1 G^\circ$ переноса Cu^{2+} в смеси вода-этанол (1) и вода-диметилсульфоксид (2).

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

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

Энтальпии растворения никотинамида в бинарных растворителях вода-этанол и вода-диметилсульфоксид определены калориметрическим методом. Молярные энтальпии растворения $\Delta_{\text{sol}} H^m$ оставались постоянными (в пределах погрешности измерений) в диапазоне концентраций никотинамида от 0,0038 до 0,02319 моль/кг. Поэтому стандартное значение $\Delta_{\text{sol}} H^\circ$ (NicNH_2 , ∞ р-р, 298,15К) находили как среднюю величину для нескольких измерений, выполненных с различными навесками никотинамида (табл. 3). Растворение никотинамида является эндотермическим процессом как в водно-этанольных, так и в водно-диметилсульфоксидных растворителях.

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

Таблица 3

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

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

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

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

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

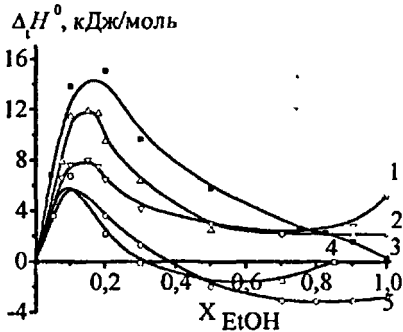


Рис. 6. Энтальпии переноса гидразидов изоникотиновой (1) и бензойной (2) кислот, бензола (3), никотинамида (4), имидазола (5) в смесях вода-этанол.

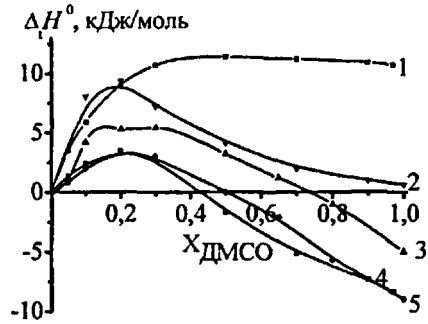


Рис. 7. Энтальпии переноса пиридина (1), бензола (2), гидразида изоникотиновой (3) кислоты, гидразида бензойной (4) кислоты, формамида (5), никотинамида (6) в смесях вода - ДМСО.

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

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

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

Таблица 4

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

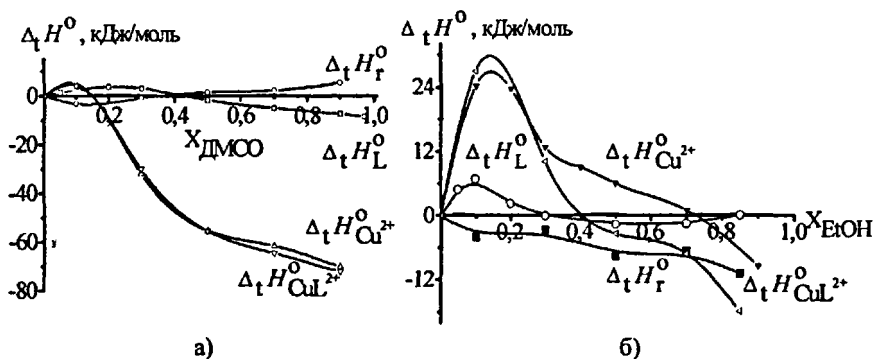


Рис. 8. Энтальпии переноса реагентов и реакции комплексообразования Cu^{2+} с никотинамидом из H_2O в H_2O -ДМСО (а) и в H_2O -EtOH (б).

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

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

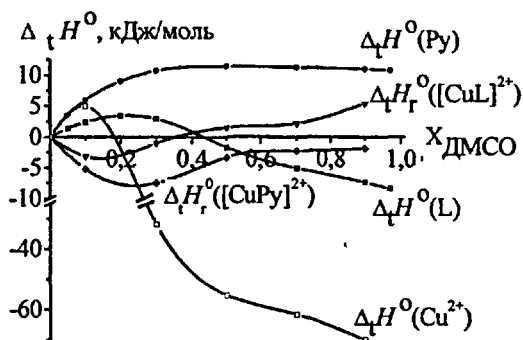


Рис. 9. Влияние водно-диметилсульфоксидного растворителя на $\Delta_t H_r^\circ$ ком-
плексообразования ионов Cu^{2+} с никотинамидом (L), пиридином
(Py), $\Delta_t H_r^\circ(\text{Py})$, $\Delta_t H_r^\circ(\text{L})$, $\Delta_t H_r^\circ(\text{Cu}^{2+})$ - энтальпии переноса пиридина,
никотинамида,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

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

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

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

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

ОСНОВНЫЕ ИТОГИ РАБОТЫ

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

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

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

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

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

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

ганического соразтворителя — изменение сольватного состояния центрального иона.

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

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

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

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

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

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

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

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

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

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

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

№10355

Подписано в печать 18.05.04 г., Усл.п.л. 1.17 Уч. издл. 1.29
Формат бумаги 60×84 1/16. Тираж 80 экз. Заказ 42.
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановский государственный химико-технологический университет".
153000, г. Иваново, пр-т Ф. Энгельса, 7. Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО "ИГХТУ"