

На правах рукописи

Волкова Мария Анатольевна

Комплексообразование иона серебра(I) с эфиром 18-краун-6 и пиридином в растворителях метанол-ацетонитрил и этанол-диметилсульфоксид

02.00.01 – Неорганическая химия
02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Кузьмина Ирина Алексеевна

Официальные оппоненты:

Березин Михаил Борисович
доктор химических наук, профессор
ФГБУН Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
лаборатория 1-7 «Физическая химия растворов
макроциклических соединений», главный
научный сотрудник

Штырлин Валерий Григорьевич
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет», Химический
институт им. А.М. Бутлерова, кафедра
неорганической химии, доцент

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
университет»

Защита состоится **25 ноября 2019 года в 10⁰⁰ часов** на заседании диссертационного совета Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7 в ауд. Г–205.

Тел.: (4932) 32-54-33 Факс: (4932) 32-54-33 e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу:

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 10

и на сайте www.isuct.ru по ссылке:

https://www.isuct.ru/sites/default/files/department/ighu/dissertacionnye-sovety/files/volkova_mariya_anatolevna-27062019/dissertaciya.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.063.06

Егорова Елена Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

В современном наборе внешних методов управления химическими процессами (давление, температура, катализатор и др.) растворителю принадлежит особая роль, т.к. он часто является и средой для осуществления тех или иных процессов, и непосредственным участником реакции. Применение смешанных водно-органических и неводных растворителей дает возможность направленно изменять физико-химические характеристики раствора, наблюдать смещение химического равновесия и изменение скорости реакции при переходе от растворителя к растворителю.

Изучение влияния растворителя на координационные равновесия имеет особую актуальность для физической и неорганической химии. Так, например, величины констант устойчивости коронатов металлов в спиртах в 1000 раз выше, чем в водном растворе. Установлено, что в водно-органических растворителях устойчивость координационных соединений может увеличиваться, уменьшаться или изменяться экстремально с минимумами и максимумами, что может быть использовано при синтезе соединений с заданными свойствами. Также в неводных средах удастся получить координационные соединения, которые малорастворимы или неустойчивы в водных растворах.

К настоящему времени большое количество исследований посвящено изучению термодинамики реакций комплексообразования ионов *d*-металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типов в водно-органических растворителях. Обобщение этих данных с позиций сольватационно-термодинамического подхода позволило установить общие закономерности влияния растворителей на термодинамические характеристики реакций комплексообразования и сольватации реагентов, обладающие предсказательной силой и позволяющие по изменению сольватного состояния лиганда оценить изменение устойчивости координационных соединений и энергетики реакций их образования при замене воды на ее смеси с органическими растворителями.

Несмотря на значительный объем экспериментального материала по термодинамике реакций комплексообразования в бинарных смесях неводных растворителей, полученные результаты не носят системного характера и, зачастую, относятся к разным экспериментальным условиям. К настоящему времени не установлены закономерности в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов в неводных растворителях, что не позволяет установить факторы, которые играют определяющую роль в изменении устойчивости координационных соединений.

Целью настоящей работы является установление закономерностей и выявление особенностей влияния сольватации реагентов на комплексообразование иона серебра(I) с эфиром 18-краун-6 (18C6) и пиридином (Py) в бинарных смесях неводных растворителей.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- определить константы устойчивости координационных соединений иона серебра(I) с эфиром 18-краун-6 и пиридином ($[Ag18C6]^+$, $[AgPy]^+$ и $[AgPy_2]^+$) и энтальпии реакций их образования во всем диапазоне составов метанол-ацетонитрильных (MeOH-AN) и этанол-диметилсульфоксидных (EtOH-DMSO) растворителей;
- определить термодинамические характеристики сольватации (переноса) всех реагентов в смешанных растворителях MeOH-AN и EtOH-DMSO;

- исследовать взаимосвязь в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов при смене составов растворителей $\text{MeOH} \rightarrow (\text{MeOH-AN})$ и $\text{EtOH} \rightarrow (\text{EtOH-DMSO})$.

Научная новизна.

Впервые экспериментально определены константы устойчивости и энтальпии реакций образования координационных соединений иона серебра(I) с эфиром 18-краун-6 и пиридином в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил и этанол-диметилсульфоксид. Экспериментальными и расчетными методами получены данные об изменении сольватного состояния лигандов и центрального иона при изменении составов смешанных неводных растворителей $\text{MeOH} \rightarrow (\text{MeOH-AN})$ и $\text{EtOH} \rightarrow (\text{EtOH-DMSO})$.

Показано, что перенос эфира 18-краун-6 из MeOH в смешанные растворители MeOH-AN приводит к усилению сольватации макроцикла за счет увеличения доли специфического типа взаимодействий «растворенное вещество – растворитель», а замена EtOH на его смеси с DMSO не приводит к изменениям в сольватном состоянии 18C6. Смена состава растворителя $\text{MeOH} \rightarrow (\text{MeOH-AN})$ и $\text{EtOH} \rightarrow (\text{EtOH-DMSO})$ приводит к ослаблению сольватации пиридина. В смешанных растворителях MeOH-AN это обусловлено, преимущественно, десольватацией реакционного центра, а в растворителях EtOH-DMSO – десольватацией углеводородного радикала.

Впервые установлено, что изменение устойчивости координационных соединений серебра(I) с 18C6 и Py и энтальпии реакций их образования происходят, в основном, за счет больших различий в изменении сольватации центрального иона и образующихся координационных соединений при переходе от одного растворителя к другому.

При образовании короната серебра(I) различия в изменении сольватации комплексного иона и лиганда по абсолютной величине изменяются пропорционально изменению сольватного состояния центрального иона, что может быть основанием для прогнозирования устойчивости коронатов серебра(I) в неводных средах. При образовании пиридинатов серебра(I) сольватационный эффект ионов по абсолютной величине превосходит сольватационный эффект лиганда.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты работы представляют интерес для создания научных основ использования растворителя как средства управления процессами в жидкой фазе, поскольку позволяют предсказать направление смещения химического равновесия по изменению сольватного состояния реагентов при замене одного растворителя на другой. Новые экспериментальные данные могут быть использованы в качестве справочного материала и наполнения баз термодинамических данных, а также для использования в учебных и научных целях при подготовке студентов и аспирантов, изучающих координационную химию растворов и теоретические основы химической технологии.

Методологию исследования составили положения сольватационно-термодинамического подхода, основанного на взаимосвязи термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов.

Для проведения исследования были использованы экспериментальные и расчетные методы: потенциометрия, калориметрия растворения и титрования, метод межфазного распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами (описаны в главе 2), квантово-химические расчеты (метод функционала электронной плотности, вариант B3LYP с базисами cc-pVTZ; для растворов использовалась модель

поляризуемого континуума) и молекулярно-динамическое моделирование (NVT-ансамбль, кубическая ячейка с периодическими граничными условиями, полноатомное силовое поле OPLSAA).

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1) результаты исследования сольватного состояния эфира 18-краун-6, пиридина и иона серебра(I) в смешанных неводных растворителях метанол-ацетонитрил и этанол-диметилсульфоксид;
- 2) термодинамические характеристики реакций комплексообразования иона серебра(I) с эфиром 18-краун-6 и пиридином в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил и этанол-диметилсульфоксид;
- 3) результаты анализа сольватационных вкладов реагентов в изменение термодинамических характеристик реакций комплексообразования серебра(I) с эфиром 18-краун-6 и пиридином в бинарных неводных растворителях.

Личный вклад автора. Автором проведен обзор литературы по тематике исследования, выполнена экспериментальная часть диссертационной работы и обработка результатов. Постановка целей и задач работы, выбор оптимальных условий проведения эксперимента и обсуждение полученных результатов выполнены под руководством к.х.н., доцента кафедры общей химической технологии И. А. Кузьминой.

Достоверность полученных результатов обеспечена надежностью работы аппаратуры (работоспособность научного оборудования проверялась по результатам калибровок); воспроизводимостью результатов экспериментов и компьютерного моделирования; сходимостью ряда значений с имеющимися в литературе данными; публикацией основного экспериментального материала и обсуждения полученных результатов в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий.

Апробация результатов. Основные положения работы были представлены на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах: VII, VIII, X и XI Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново 2012, 2013, 2015, 2017); XXII Менделеевской конференции молодых ученых (Санкт-Петербург 2012); XXXVI National Congress on Calorimetry, Thermal Analysis and Applied Thermodynamics (Кальяри, Италия 2014); XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (Иваново 2015); VIII Всероссийской молодежной школе-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул (Иваново 2017); XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017) (Новосибирск 2017); 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Нижний Новгород 2017); Восьмой Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь 2018); XIII Международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Суздаль 2018).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 печатные работы, из них 10 статей в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 33 таблицы и 39 рисунков. Список литературы включает 228 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В данном разделе рассмотрены:

- классификация и некоторые физико-химические свойства индивидуальных и смешанных неводных растворителей;
- литературные данные по строению, классификации, областям применения и термодинамическим свойствам изучаемых объектов (ион Ag^+ , эфир 18-краун-6, пиридин).

Установлено, что объем экспериментального материала по сольватации 18C6 и Py в смешанных неводных растворителях ограничен, в основном, термодинамическими данными. Поэтому в настоящей работе результаты экспериментальных методов исследования дополнены данными квантово-химического и молекулярно-динамического моделирования сольватного состояния лигандов. Это, в свою очередь, позволило оценить вклады от универсальных и специфических типов взаимодействий в общую энергетику и энергию Гиббса сольватации макроцикла и амина в индивидуальных и смешанных неводных растворителях.

- основные положения сольватационно-термодинамического подхода в изучении влияния растворителя на термодинамические характеристики реакций комплексообразования через изменения термодинамических характеристик сольватации реагентов;

- термодинамика реакций комплексообразования иона серебра(I) с монодентатными, хелатирующими и макроциклическими лигандами аминного и коронатного типов (этилендиамин, пиперидин, пиридин, 2,2'-дипиридил, эфир 18-краун-6) в индивидуальных и смешанных неводных растворителях.

Несмотря на значительный объем экспериментального материала по термодинамике реакций комплексообразования иона серебра(I) с эфиром 18-краун-6 и аминами в бинарных смесях неводных растворителей, полученные данные не носят системного характера и не обобщены. В настоящей работе проведено обобщение собственных и литературных данных по термодинамике реакций образования коронатных и пиридиновых координационных соединений иона серебра(I) в смешанных неводных растворителях различного состава, установлены закономерности и особенности в изменении термодинамических характеристик реакций образования $[\text{Ag}18\text{C}6]^+$, $[\text{AgPy}]^+$ и $[\text{AgPy}_2]^+$ и сольватации реагентов при замене одного растворителя на другой.

Глава 2. МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данном разделе приведено описание и результаты проверки работоспособности и надежности экспериментальных установок, способы подготовки используемых в работе реагентов, концентрационные условия и методика проведения экспериментов.

Потенциометрическим методом при 25°C определены:

- константы устойчивости координационных соединений иона серебра(I) с 18C6 и Py во всем диапазоне составов смешанных растворителей MeOH-AN и EtOH-DMSO;
- энергии Гиббса переноса Ag^+ из MeOH в DMSO, из EtOH в DMF и смеси с DMSO.

Калориметрическим методом при 25°C определены:

- энтальпии растворения 18C6 и Py в смешанных растворителях MeOH-AN и EtOH-DMSO различного состава;
- энтальпии комплексообразования иона Ag^+ с 18C6 в смешанных растворителях MeOH-AN и EtOH-DMSO и с Py в растворителях MeOH-AN.

Методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами при 25°C определены энергии Гиббса переноса 18C6 и Ру из MeOH в его смеси с AN и из EtOH в его смеси с DMSO.

Подбор оптимальных концентрационных условий калориметрических и потенциометрических экспериментов проведен с помощью программ RRSU [1] и HySS [2]. Расчеты констант устойчивости и энтальпий реакций комплексообразования выполнены по программам PHMETR [1], HyperQuad [3] и HEAT [4].

Погрешности в определении экспериментально полученных величин выражены в виде среднеквадратического отклонения с учетом критерия Стьюдента при доверительной вероятности 0.95 для серии, состоящей не менее, чем из трех параллельных опытов.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данном разделе рассмотрены:

1. Сольватация реагентов в растворителях метанол-ацетонитрил и этанол-диметилсульфоксид

1.1. Термодинамика сольватации эфира 18-краун-6

Установлено (рисунок 1а), что с ростом содержания AN в смешанном растворителе MeOH-AN усиление сольватации краун-эфира обусловлено преобладанием энтальпийного вклада в $\Delta_{tr}G^0(18C6)_{MeOH \rightarrow (MeOH-AN)}$ над энтропийным. Замена EtOH на его смеси с DMSO не приводит к изменениям в сольватном состоянии 18C6. Изменения энтальпийной и энтропийной составляющих $\Delta_{tr}G^0(18C6)$ при смене состава растворителя EtOH $\rightarrow$ (EtOH-DMSO) практически полностью компенсируют друг друга (рисунок 1б).

Для детализации межмолекулярных взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества данные термодинамического эксперимента дополнены результатами квантово-химического и молекулярно-динамического (МД) моделирования сольватного состояния 18C6 в индивидуальных и смешанных растворителях. Установлено, что изменения термодинамических характеристик сольватации макроцикла при переходе от MeOH (EtOH) к AN (DMSO) происходят, преимущественно, за счет увеличения доли специфического типа взаимодействий «растворенное вещество – растворитель».

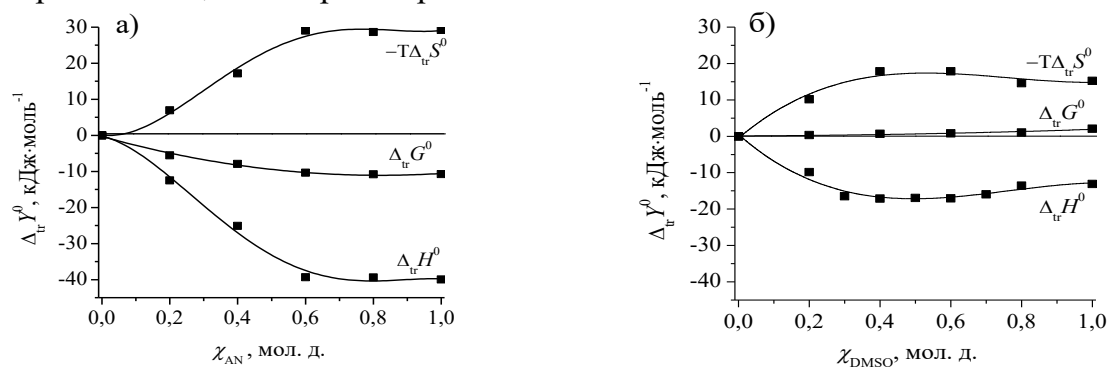


Рисунок 1. Стандартные термодинамические функции переноса эфира 18-краун-6: а) из метанола в смешанные растворители метанол-ацетонитрил, б) из этанола в смешанные растворители этанол-диметилсульфоксид

Установлено, что замена MeOH на AN и EtOH на DMSO приводит к увеличению расстояний между донорными атомами краун-кольца и снижению отрицательных

¹ Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. шк., 1993. 112 с.

² Alderighi L., Gans P., Ienco A., Peters D., Sabatini A., Vacca A. // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 184. N 1. P. 311-318.

³ Gans P., Sabatini A., Vacca A. // Talanta. 1996. V. 43. N 10. P. 1739-1753.

⁴ Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // ЖНХ. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169-2172.

зарядов на О-атомах 18-краун-6, что оказывает влияние на изменение величины $\lg K$ $[\text{Ag}18\text{C}6]^+$ при смене состава растворителя $\text{S}_1 \rightarrow (\text{S}_1\text{-S}_2)$.

МД расчеты показали, что координационные числа 18C6-EtOH изменяются от 28.79 в EtOH до 2.00 при $\chi_{\text{DMSO}} = 0.6$ мол. д. Количество водородных связей (ВС) 18C6-EtOH снижается от 4.58 в EtOH до 0.56 при $\chi_{\text{DMSO}} = 0.4$ мол. д. При $\chi_{\text{DMSO}} > 0.4$ мол. д. ВС 18C6-EtOH не образуются. Времена жизни ВС изменяются в ряду: $\tau_{\text{HВ}}^{\text{I}}(\text{EtOH-EtOH}) < \tau_{\text{HВ}}^{\text{I}}(18\text{C6-EtOH}) < \tau_{\text{HВ}}^{\text{I}}(\text{DMSO-EtOH})$.

1.2. Термодинамика сольватации пиридина

Установлено (рисунок 2), что смена состава растворителя $\text{MeOH} \rightarrow (\text{MeOH-AN})$ и $\text{EtOH} \rightarrow (\text{EtOH-DMSO})$ приводит к ослаблению сольватации Py, причем определяющим вкладом в $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Py})$ является энтальпийный вклад. В спиртах и DMSO вклады от универсальных и специфических типов взаимодействий в общую энтальпию сольватации амина примерно одинаковы; в AN вклад от универсального типа взаимодействий превышает вклад от специфического типа взаимодействий $\sim$ в 2 раза. В обеих системах смешанных растворителей вклад от пересольватации атома азота приводит к десольватации Py. В смешанных растворителях MeOH-AN вклад от пересольватации углеводородного радикала способствует усилению сольватации амина, в смешанных растворителях EtOH-DMSO – препятствует этому процессу.

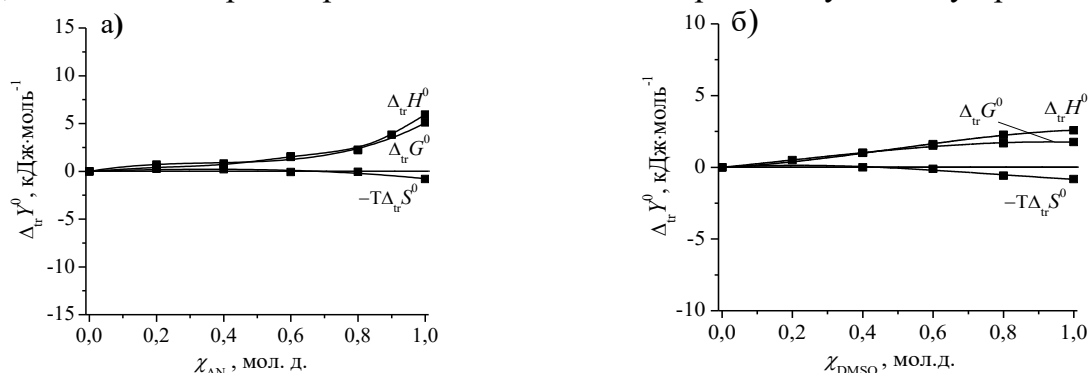


Рисунок 2. Стандартные термодинамические функции переноса пиридина: а) из метанола в смешанные растворители метанол-ацетонитрил; б) из этанола в смешанные растворители этанол-диметилсульфоксид

1.3. Термодинамика сольватации иона серебра(I)

Установлено, что замена EtOH на DMSO приводит к усилению сольватации иона серебра(I) (таблица 1). Преобладающим вкладом в $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+)$ является энтальпийный вклад.

Таблица 1. Стандартные термодинамические характеристики переноса иона серебра(I) из этанола в его смеси с диметилсульфоксидом при 25 °С, кДж·моль⁻¹

Растворители	χ_{S_2} , мол. д.	$\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+) \pm 0.2$	$\Delta_{\text{tr}}H^0(\text{Ag}^+)$	$-T\Delta_{\text{tr}}S^0(\text{Ag}^+)$
EtOH $\rightarrow$ (EtOH-DMSO)	0.2	-13.0	-	-
	0.4	-20.4		
	0.6	-25.6		
	0.8	-28.8		
	1.0	-30.2	-44.5 ^a	14.3

^a величина $\Delta_{\text{tr}}H^0(\text{Ag}^+)_{\text{EtOH} \rightarrow \text{DMSO}}$ рассчитана с использованием литературных данных [5,6].

⁵ Hörzenberger F., Gritzner G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. N 19. P. 3557-3564.

⁶ Кузьмина И.А., Шорманов В.А. // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. 2000. Т. 43. № 5. С. 138-140.

2. Закономерности и особенности в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов

2.1. Комплексообразование иона серебра(I) с эфиром 18-краун-6

Как видно из таблиц 2 и 3, замена MeOH (EtOH) на его смеси с AN (DMSO) приводит к снижению устойчивости короната серебра(I) и экзотермичности реакции его образования. В растворителях EtOH-DMSO заметные изменения $\lg K$ наблюдаются до $\chi_{\text{DMSO}} \sim 0.6$ мол. д., при $\chi_{\text{DMSO}} > 0.6$ мол. д. изменения констант устойчивости $[\text{Ag}18\text{C}6]^+$ не превышают 0.18 лог. ед. В растворителях MeOH-AN изменение $\lg K$ происходит монотонно по всему составу бинарной смеси. Заметные изменения $\Delta_r H$ при замене S_1 на S_1 - S_2 наблюдаются до $\chi_{S_2} \sim 0.6$ мол. д. При $\chi_{S_2} > 0.6$ мол. д. изменения $\Delta_r H$ не превышают 1.5 кДж·моль⁻¹ (для EtOH-DMSO) и 2.5 кДж·моль⁻¹ (для MeOH-AN).

Таблица 2. Константы устойчивости координационного соединения серебра(I) с эфиром 18-краун-6 в смешанных неводных растворителях при 25 °С, лог. ед.

χ_{S_2} , мол. д.	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$\lg K_{\text{EtOH-DMSO}}$	4.29 ± 0.01	2.84 ± 0.01	1.98 ± 0.03	1.78 ± 0.03	1.68 ± 0.06	1.60 ± 0.03
$\lg K_{\text{MeOH-AN}}$	4.33 ± 0.10[7]	2.61 ± 0.11	2.43 ± 0.15	1.79 ± 0.05	1.59 ± 0.07	0.99 ± 0.08 [8]

Таблица 3. Энтальпии образования координационного соединения серебра(I) с эфиром 18-краун-6 в смешанных неводных растворителях при 25 °С, кДж·моль⁻¹

χ_{S_2} , мол. д.	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$-\Delta_r H_{\text{EtOH-DMSO}}$	34.91 ± 0.81	32.23 ± 0.85	24.98 ± 0.96	17.30 ± 1.07	15.78 ± 0.96	16.83 ± 0.59
$-\Delta_r H_{\text{MeOH-AN}}$	36.46 ± 0.9[9]	20.95 ± 0.63	13.77 ± 0.89	11.55 ± 0.98	9.29 ± 0.55	9.12 ± 0.62[10]

Установлено (рисунок 3), что всех диапазонах составов смешанных неводных растворителей наблюдается компенсационный эффект между энтальпийной и энтропийной составляющими энергии Гиббса реакции образования $[\text{Ag}18\text{C}6]^+$ с преобладанием вклада от изменений энтальпии реакции комплексообразования. Подобное соотношение энтальпийного и энтропийного вкладов в изменении устойчивости короната серебра(I) наблюдалось в случае образования $[\text{Ag}18\text{C}6]^+$ в смешанных неводных растворителях метанол-диметилформамид [7,9], а также в водно-этанольных [11] и водно-диметилсульфоксидных [11] растворителях.

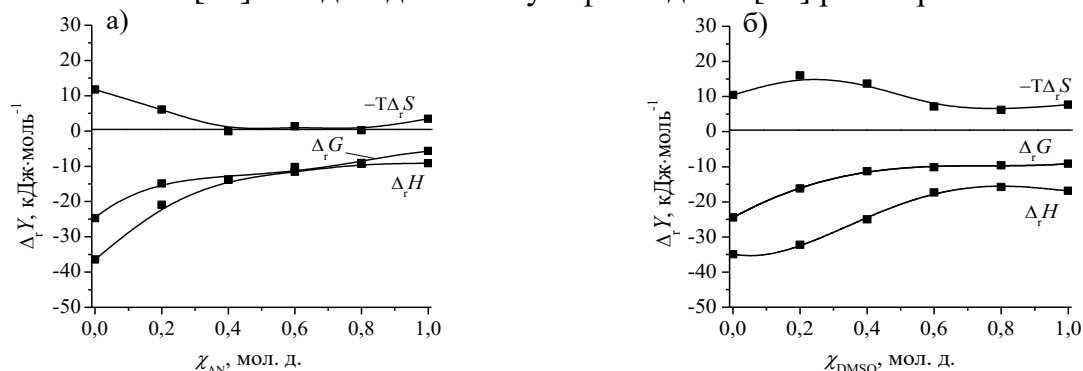


Рисунок 3. Влияние состава растворителя: а) метанол-ацетонитрил, б) этанол-диметилсульфоксид на термодинамические характеристики реакции образования $[\text{Ag}18\text{C}6]^+$

Анализ зависимостей, представленных на рисунке 4а показывает, что снижение устойчивости короната серебра(I) при переносе реакции комплексообразования из

⁷ Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н. // ЖОХ. 2009. Т. 79. № 12. С. 1965-1967.

⁸ Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 6. С. 1055-1058.

⁹ Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н. // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 6. С. 884-886.

¹⁰ Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 2. С. 205-207.

¹¹ Усачева Т.Р., Леденков С.Ф., Гжейдзак А., Шарнин В.А. // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. 2000. Т. 43. Вып. 5. С. 87-89.

EtOH в его смеси с DMSO определяется увеличением различий в изменении сольватации центрального и комплексного ионов $[\Delta_{tr}G^0([Ag18C6]^+) - \Delta_{tr}G^0(Ag^+)]$ на фоне практически нулевого вклада от пересольватации краун-эфира ($\Delta_{tr}G^0(18C6)$). Снижение устойчивости короната серебра(I) при смене состава растворителей $MeOH \rightarrow (MeOH-AN)$ обусловлено как увеличением различий в сольватном состоянии $[Ag18C6]^+$ и Ag^+ , так и изменениями в сольватном состоянии 18C6 с незначительным преобладанием вклада от пересольватации макроцикла (рисунок 4б).

Установлено, что различия в изменении сольватации комплексного иона и лиганда при смене состава растворителя $EtOH \rightarrow (EtOH-DMSO)$ и $MeOH \rightarrow (MeOH-AN)$ по абсолютной величине изменяются пропорционально изменению сольватного состояния центрального иона с коэффициентом пропорциональности k , равным 0.4 ± 0.1 : $k = ([\Delta_{tr}G^0([Ag18C6]^+) - \Delta_{tr}G^0(18C6)] / \Delta_{tr}G^0(Ag^+))$.

Известно [7], что при образовании $[Ag18C6]^+$ в растворителях метанол-диметилформамид величина k также составляла 0.4 ± 0.2 . В диссертации показано, что это не является случайностью и может быть основанием для прогнозирования устойчивости коронатов серебра(I) в других неводных средах.

Как следует из рисунка 4в, снижение экзотермичности реакции образования $[Ag18C6]^+$ с ростом содержания DMSO в его смесях с EtOH обусловлено, преимущественно, изменениями в сольватном состоянии 18C6. При замене MeOH на его смеси с AN снижение экзотермичности реакции комплексообразования обусловлено увеличением различий в сольватации центрального и комплексного ионов (рисунок 4г).

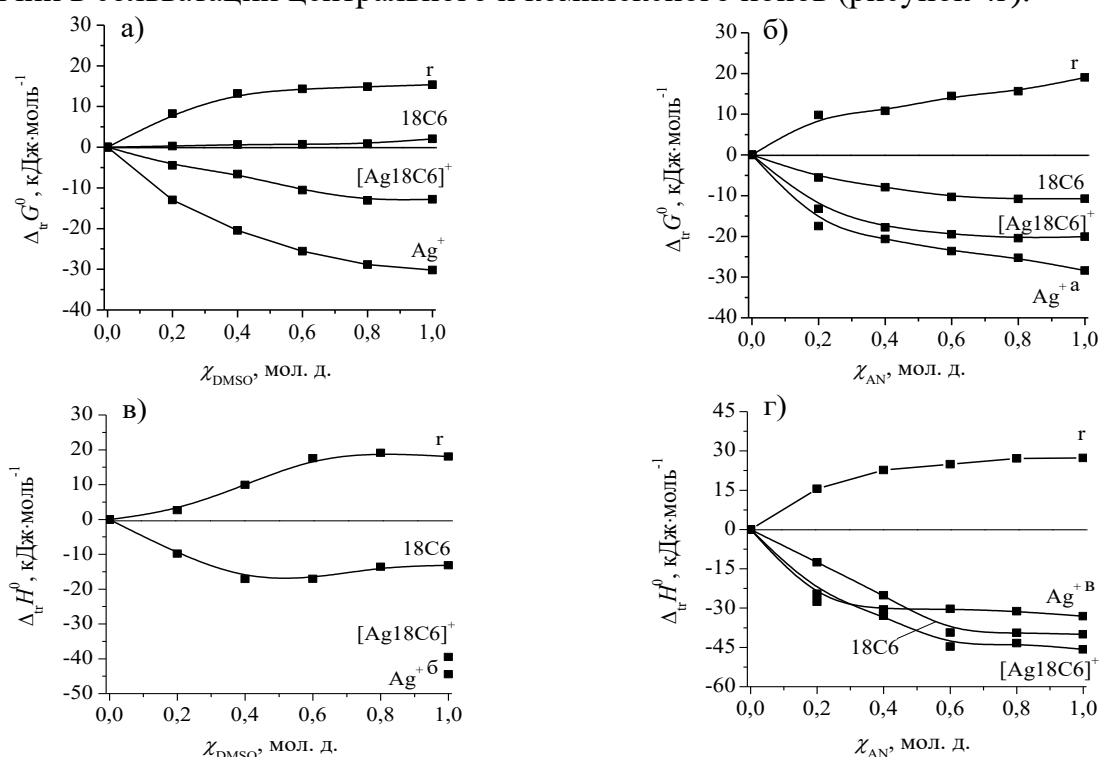


Рисунок 4. Сольватационные вклады реагентов в изменение термодинамических характеристик реакции образования $[Ag18C6]^+$ в смешанных растворителях: (а, в) этанол-диметилсульфоксид; (б, г) метанол-ацетонитрил

^a данные из работы [12]; ^б данные из таблицы 1; ^в данные из работы [13].

Таким образом, в отличие от водно-органических растворителей, в большинстве случаев определяющим вкладом в изменении устойчивости и энтальпии реакций

¹² Subramanian S., Kalidas C. // *Electrochimica Acta*. 1984. V. 29, N 6. P. 753-756.

¹³ Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Шарнин В.А. // *ЖФХ*. 2012. Т. 86. № 1. С. 56-58.

образования короната серебра(I) при переходе от одного растворителя к другому являются существенные различия в сольватации центрального иона и образующегося координационного соединения. Предполагается, что это может быть связано с изоляцией иона Ag^+ от взаимодействия с растворителем при его вхождении во внутреннюю полость краун-эфира, что подтверждается преобладанием энтальпийной составляющей над энтропийной в изменении энергии Гиббса реакции комплексообразования при смене состава смешанного растворителя (рисунок 3).

2.2. Комплексообразование иона серебра(I) с пиридином

Как видно из таблицы 4, повышение содержания AN (DMSO) в смешанных растворителях MeOH-AN (EtOH-DMSO) приводит к снижению устойчивости моно- и бис-пиридиновых комплексов серебра(I). Изменения $\lg K$ по 1-ой и 2-ой ступеням координации при смене состава растворителя $S_1 \rightarrow (S_1-S_2)$ носят монотонный характер.

Таблица 4. Константы устойчивости моно- и бис-пиридиновых комплексов серебра(I) в смешанных неводных растворителях при $I = 0.1$ моль·л⁻¹ (NaClO_4) и 25 °С, лог. ед.

χ_{S_2} , мол. д.	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$\lg K_1$ (MeOH-AN)	2.84 ± 0.03	2.42 ± 0.08	2.20 ± 0.05	2.10 ± 0.10	1.95 ± 0.02	1.85 ± 0.02
$\lg K_2$ (MeOH-AN)	2.18 ± 0.05	1.98 ± 0.09	1.66 ± 0.05	1.38 ± 0.11	1.12 ± 0.05	0.78 ± 0.05
$\lg K_1$ (EtOH-DMSO)	2.81 ± 0.02	2.26 ± 0.08	2.04 ± 0.01	1.75 ± 0.07	1.57 ± 0.05	1.36 ± 0.01
$\lg K_2$ (EtOH-DMSO)	2.11 ± 0.03	2.00 ± 0.08	1.60 ± 0.06	1.24 ± 0.05	1.16 ± 0.07	0.82 ± 0.04

Роль энтальпийной и энтропийной составляющих в изменении энергий Гиббса реакций образования $[\text{AgPy}]^+$ и $[\text{AgPy}_2]^+$ рассмотрена на примере протекания реакций ступенчатого комплексообразования серебра(I) с Py в смешанных растворителях MeOH-AN. Согласно данным таблицы 5, повышение содержания AN в смешанном растворителе приводит к снижению экзотермичности реакции по 1-ой ступени координации; в случае образования $[\text{AgPy}_2]^+$ повышение содержания AN в бинарной смеси приводит к увеличению экзотермичности $\Delta_r H$. Заметные изменения энтальпии реакции по первой ступени координации наблюдаются до $\chi_{\text{AN}} \sim 0.4$ мол. д. и при $\chi_{\text{AN}} > 0.8$ мол. д. Изменения $\Delta_r H$ при смене состава растворителя $\text{MeOH} \rightarrow (\text{MeOH-AN})$ носят монотонный характер.

Таблица 5. Энтальпии образования моно- и бис-пиридиновых комплексов серебра(I) в растворителях метанол-ацетонитрил при $I = 0.1$ моль·л⁻¹ (NaClO_4) и 25 °С, кДж·моль⁻¹

χ_{AN} , мол. д.	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$\Delta_r H \pm 1.0$	-18.4	-6.4	-3.5	-3.8	-4.3	-7.3
$\Delta_r H \pm 2.0$	-25.7	-30.1	-33.0	-31.8	-31.7	-33.6

Установлено (рисунок 5), во всём диапазоне составов смешанных растворителей MeOH-AN наблюдается компенсационный эффект между энтальпийной и энтропийной составляющими энергии Гиббса реакции образования моно- и бис-пиридиновых комплексов серебра(I) с преобладанием вклада от изменений энтропии реакции комплексообразования.

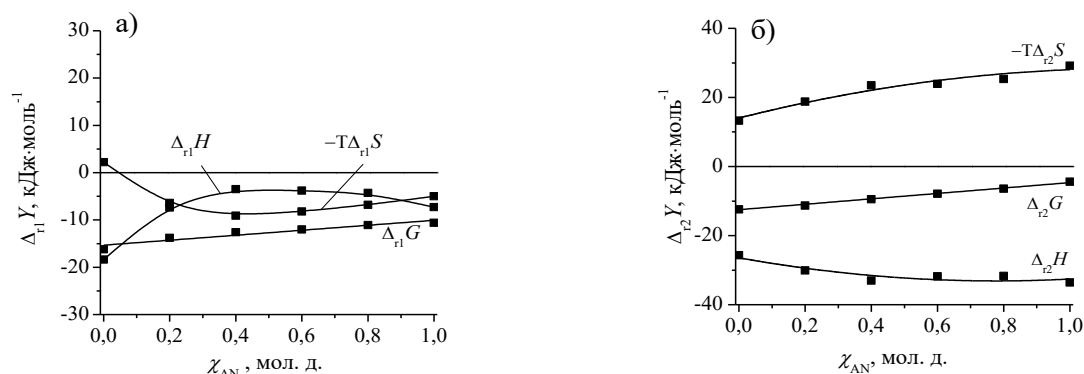


Рисунок 5. Влияние состава метанол-ацетонитрильного растворителя на термодинамические характеристики реакций образования: а) $[AgPy]^+$; б) $[AgPy_2]^+$

Анализ зависимостей, представленных на рисунках 6-7, показал, что определяющим фактором, влияющим на изменение устойчивости $[AgPy]^+$ и $[AgPy_2]^+$ и энтальпий реакций их образования при смене состава растворителя $S_1 \rightarrow (S_1-S_2)$ является увеличение различий в сольватном состоянии центрального и комплексного ионов. Предполагается, что это может быть результатом глубокой энергетической и структурной перестройки координационной сферы центрального иона при комплексообразовании.

Подобное соотношение сольватационных вкладов реагентов в изменении энтальпии реакции наблюдалось в случае образования $[AgPy]^+$ и $[AgPy_2]^+$ в смешанных растворителях метанол-диметилформамид [14].

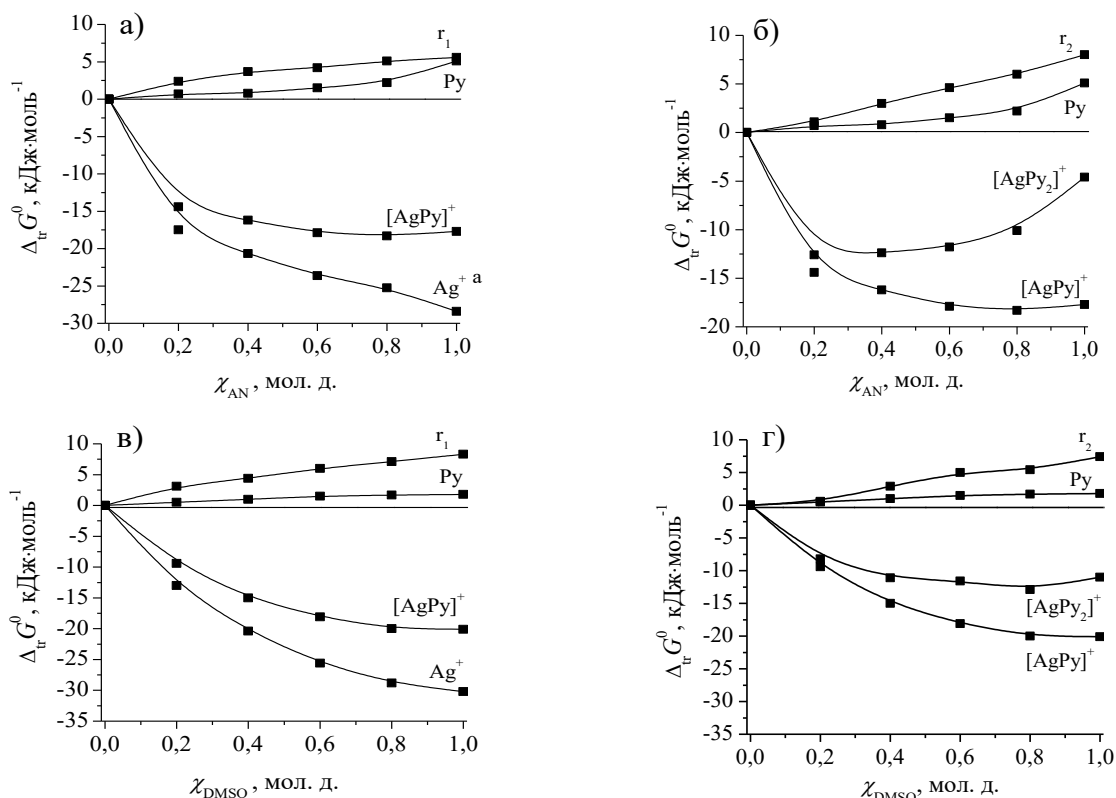


Рисунок 6. Сольватационные вклады реагентов в изменение энергий Гиббса реакций образования: а) $[AgPy]^+$; б) $[AgPy_2]^+$ в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил; в) $[AgPy]^+$; г) $[AgPy_2]^+$ в смешанных растворителях этанол-диметилсульфоксид

^a данные из работы [12].

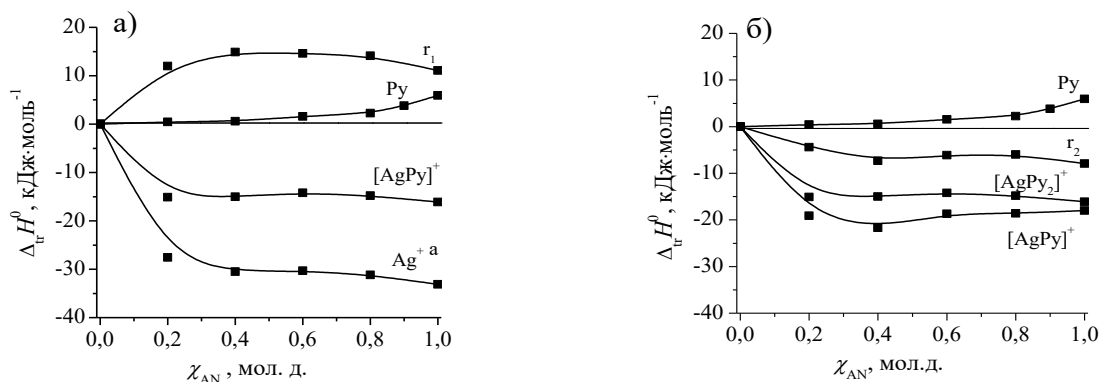


Рисунок 7. Сольватационные вклады реагентов в изменение энтальпий реакций образования: а) $[AgPy]^+$; б) $[AgPy_2]^+$ в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил
^a данные из работы [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные итоги работы

1. Методами потенциометрии, калориметрии и межфазного распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами определены:

- константы устойчивости координационных соединений иона серебра(I) с эфиром 18-краун-6 и пиридином ($[Ag18C6]^+$, $[AgPy]^+$ и $[AgPy_2]^+$) и энтальпии реакций их образования во всем диапазоне составов растворителей MeOH-AN и EtOH-DMSO;
- термодинамические характеристики сольватации (переноса) 18C6, Py и иона серебра(I) при изменении составов смешанных неводных растворителей MeOH→(MeOH-AN) и EtOH→(EtOH-DMSO).

Методами квантово-химического и молекулярно-динамического моделирования исследовано сольватное состояние 18C6 и Py в изучаемых растворителях.

2. Установлено, что:

- перенос 18C6 из MeOH в смешанные растворители MeOH-AN приводит к усилению сольватации макроцикла за счет увеличения доли специфического типа взаимодействий «растворенное вещество – растворитель», а замена EtOH на его смеси с DMSO не приводит к изменениям в сольватном состоянии 18C6;
- смена состава растворителя MeOH→(MeOH-AN) и EtOH→(EtOH-DMSO) приводит к ослаблению сольватации Py. В смешанных растворителях MeOH-AN это обусловлено, преимущественно, десольватацией реакционного центра, а в растворителях EtOH-DMSO – десольватацией углеводородного радикала;
- повышение содержания AN (DMSO) в смешанных растворителях MeOH-AN (EtOH-DMSO) приводит к снижению устойчивости координационных соединений серебра(I) с 18C6 и Py и, в большинстве случаев, к снижению экзотермичности реакций их образования.

3. Показано, что общей закономерностью в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования иона серебра(I) с 18C6 и Py и сольватации реагентов в смешанных неводных растворителях являются существенные различия в изменении сольватации центрального иона и образующегося координационного соединения.

Предполагается, что в случае образования короната серебра(I) это связано с изоляцией иона Ag^+ от взаимодействия с растворителем при его вхождении во внутреннюю полость краун-эфира, а при образовании пиридиновых комплексов серебра(I) – это

результат глубокой энергетической и структурной перестройки координационной сферы центрального иона.

4. Установлено, что:

- при образовании короната серебра(I) различия в изменении сольватации комплексного иона и лиганда [$\Delta_{\text{tr}}G^0([\text{Ag}18\text{C}6]^+) - \Delta_{\text{tr}}G^0(18\text{C}6)$] по абсолютной величине изменяются пропорционально изменению сольватного состояния иона серебра(I) с коэффициентом пропорциональности k порядка 0.4, величина которого мало зависит от состава бинарного растворителя, а определяется природой лиганда и металла. В диссертации показано, что это может быть основанием для прогнозирования устойчивости коронатов серебра(I) в других неводных средах;

- при образовании пиридинатов серебра(I) сольватационный эффект ионов [$\Delta_{\text{tr}}Y^0([\text{AgPy}]^+) - \Delta_{\text{tr}}Y^0(\text{Ag}^+)$] и лиганда ($\Delta_{\text{tr}}Y^0(\text{Py})$) дают противоположные вклады в изменение термодинамических характеристик реакций комплексообразования. Однако, в отличие от водно-органических растворителей, сольватационный эффект ионов по абсолютной величине превосходит сольватационный эффект лиганда и обуславливает изменение термодинамических характеристик реакций комплексообразования как по 1-ой, так и по 2-ой ступеням координации.

Полученные в настоящей работе данные могут быть **рекомендованы** в практических целях для создания научных основ использования растворителя как средства управления жидкофазными процессами с участием координационных соединений, а также при разработке учебных курсов для студентов бакалавриата и магистратуры по направлению «Химия» и аспирантов по профилям подготовки «Неорганическая химия» и «Физическая химия».

Для использования результатов диссертации в предсказательных целях весьма **перспективным представляется** изучение роли природы центрального иона и лиганда в установленных нами закономерностях изменения термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Кузьмина, И.А. Термохимия сольватации эфира 18-краун-6 в бинарных растворителях метанол-ацетонитрил / И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, В.А. Шарнин, **М.А. Волкова** // ЖФХ. – 2013. – Т. 87. – № 7. – С. 1090-1092.
2. Кузьмина, И.А. Термодинамика сольватации пиридина в бинарных растворителях метанол-ацетонитрил / И.А. Кузьмина, В.А. Шарнин, **М.А. Волкова**, К.А. Ситникова // ЖФХ. – 2013. – Т. 87. – № 12. – С. 2055-2057.
3. Кузьмина, И.А. Изменение энергии Гиббса при переносе эфира 18-краун-6 из метанола в смеси метанол-ацетонитрил при 298К / И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, К.И. Кузьмина, **М.А. Волкова**, В.А. Шарнин // ЖФХ. – 2015. – Т. 89. – № 1. – С. 73-75.
4. Кузьмина, И.А. Влияние сольватации реагентов на изменение энергии Гиббса реакции образования $[\text{Ag}18\text{C}6]^+$ в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил / И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, К.И. Кузьмина, **М.А. Волкова**, В.А. Шарнин // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. – 2015. – Т. 58. – Вып. 6. – С. 7-9.
5. Кузьмина, И.А. Влияние сольватации реагентов на реакцию образования комплекса $[\text{Ag}18\text{K}6]^+$ в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил / И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, **М.А. Волкова**, К.И. Кузьмина, В.А. Шарнин // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). – 2015. – Т. LIX. – № 4. – С. 103-107.

6. Кузьмина, И.А. Структурные характеристики молекулы 18-краун-6 в метаноле и ацетонитриле / И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, **М.А. Волкова**, Н.В. Белова, В.А. Шарнин // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. – 2016. – Т. 59. – Вып. 4. – С. 22-27.
7. Kuz'mina, I.A. Solvation contributions of pyridine functional groups in transfer enthalpy of amine from methanol to acetonitrile, dimethyl sulfoxide and dimethylformamide / I.A. Kuz'mina, **M.A. Volkova**, K.I. Kuz'mina, N.V. Belova, V.A. Sharnin // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. – 2018. – V. 61. – N 3. – P. 4-9.
8. **Волкова, М.А.** Влияние состава растворителя этанол-диметилсульфоксид на устойчивость комплексов ионов серебра(I) с эфиром 18-краун-6 / **М.А. Волкова**, И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, В.А. Шарнин, Д. Арена // ЖНХ. – 2018. – Т. 63. – № 5. – С. 655-658.
9. **Волкова, М.А.** Энергетика сольватации и квантово-химическая модель структуры эфира 18-краун-6 в неводных растворителях / **М.А. Волкова**, И.А. Кузьмина, А.Е. Погонин, К.И. Кузьмина, Н.В. Белова, В.А. Шарнин // ЖФХ. – 2018. – Т. 92. – № 8. – С. 1246-1250.
10. Kuz'mina, I.A. Effect of reactant solvation on the stability of complexes of silver(I) with 18-crown-6 in ethanol-dimethyl sulfoxide mixtures / I.A. Kuz'mina, **M.A. Volkova**, K.I. Kuz'mina, T.R. Usacheva, V.A. Sharnin, G. Arena // J. Mol. Liq. – 2019. – V. 276. – P. 78-82.
11. **Волкова, М.А.** Сольватация эфира 18-краун-6 в неводных растворителях / **М.А. Волкова**, И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. VII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Иваново, 2012. – С. 17-18.
12. **Волкова, М.А.** Термохимия сольватации пиридина в смешанных неводных растворителях метанол-ацетонитрил / **М.А. Волкова**, И.А. Кузьмина, К.А. Ситникова, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. VIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Иваново, 2013. – С. 48-49.
13. **Волкова, М.А.** Квантово-химическое и молекулярно-динамическое моделирование взаимодействия молекулы эфира 18-краун-6 с метанолом и ацетонитрилом / **М.А. Волкова**, И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. X Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Иваново, 2015. – С 43-44.
14. **Волкова, М.А.** Квантово-химические расчеты энергетики и структуры эфира 18-краун-6 в неводных растворителях / **М.А. Волкова**, И.А. Кузьмина, А.Е. Погонин, К.И. Кузьмина, Н.В. Белова, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Иваново, 2017. – С. 16.
15. **Волкова, М.А.** Растворитель – участник реакций, протекающих в жидкой фазе: сольватация эфира 18-краун-6 в бинарных растворителях метанол-ацетонитрил / **М.А. Волкова** // Тезисы доклада. XXII Менделеевская конференция молодых ученых. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 37.
16. **Volkova, M.A.** Calorimetric study of 18-crown-6 ether solvation in non-aqueous binary mixed solvents / **M.A. Volkova**, I.A. Kuz'mina, T.R. Usacheva, K.A. Sitnikova, V.A. Sharnin // Тезисы доклада. XXXVI National Congress on Calorimetry, Thermal Analysis and Applied Thermodynamics. – Cagliari (Italy), 2014. – P. 24.

17. **Волкова, М.А.** Сольватационные вклады реагентов в изменение энтальпии реакции образования координационного соединения серебра (I) с эфиром 18-краун-6 в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил / **М.А. Волкова**, К.И. Кузьмина, И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам». – Иваново, 2015. – С. 193.
18. **Волкова, М.А.** Структурные характеристики молекулы 18-краун-6 в индивидуальных растворителях / **М.А. Волкова**, И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, Н.В. Белова, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. VIII Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул. – Иваново, 2017. – С. 218-220.
19. **Volkova, M.A.** Complex formation of silver(I) with 18-crown-6 in ethanol-dimethyl sulfoxide binary mixtures / **M.A. Volkova**, I.A. Kuz'mina, T.R. Usacheva, V.A. Sharnin, G. Arena // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017). – Novosibirsk, 2017. – P. 312.
20. **Volkova, M.A.** The influence of solvent composition on the stability of $[Ag18C6]^+$ / **M.A. Volkova**, I.A. Kuz'mina, K.I. Kuz'mina, S.V. Nifontova, V.A. Sharnin, G. Arena // Тезисы доклада. 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. – Nizhny Novgorod, 2017. – P. 277.
21. **Волкова, М.А.** Сольватационные вклады реагентов в изменении термодинамических характеристик реакции образования $[Ag18K6]^+$ в растворителях метанол-ацетонитрил / **М.А. Волкова**, И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, К.И. Кузьмина, В.А. Шарнин // Восьмая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика». – Тверь, 2018. – С. 92-93.
22. **Волкова, М.А.** Влияние сольватации реагентов на изменение устойчивости коронатов серебра(I) в бинарных смесях неводных растворителей / **М.А. Волкова**, И.А. Кузьмина, К.И. Кузьмина, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. XIII Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». – Суздаль, 2018. – С. 64-65.