

Ельцов Сергій Віталійович

УДК 541.8

**ТЕРМОДИНАМІКА КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ДЕЯКИХ БІОІОНІВ
З КРАУН-ЕФІРАМИ У ВОДНО-АЦЕТОНІТРІЛЬНИХ РОЗЧИННИКАХ**

02.00.04 - фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Харків - 1997

46. 38. 557

Дисертація є рукописом

Роботу виконано в Харківському державному університеті на кафедрі фізичної хімії

Науковий керівник – кандидат хімічних наук, доцент
Бондарев Микола Васильович,
Харківський державний університет,
доцент кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти – доктор хімічних наук, доцент
В'юнник Іван Миколайович,
Харківський державний університет,
завідувач кафедри неорганічної хімії
та методики викладання хімії

– кандидат хімічних наук, доцент
Кіреєв Олександр Олександрович,
Харківський інститут пожежної безпеки,
доцент кафедри фундаментальних
дисциплін та прикладної механіки

Провідна установа – Українська фармацевтична академія,
кафедра неорганічної, фізичної та
колоїдної хімії, м.Харків

Захист відбудеться "31" жовтня 1997 р. о 16⁰⁰ год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 02.02.14 Харківського
державного університету (310077, Харків, пл.Свободи, 4, ауд.7-80)

З дисертацією можна ознайомитися в Центральній науковій
бібліотеці Харківського державного університету.

Автореферат розіслано "23" вересня 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Л.О.Слета

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00751506 (0)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи.

Інтерес до вивчення взаємодій біометалів (K, Na, Mg, Ca, Fe та ін.) з краун-ефірами пов'язується як з практичним, так і з суто теоретичним значенням цього питання. Краун-ефіри можна розглядати як модельні сполуки у вивченні складних біологічних процесів, оскільки за своїми комплексоутворювальними здібностями вони близькі до таких біологічно-активних речовин, як порфірін та його похідні, деякі антибіотики. Здатність краун-ефірів утворювати комплекси з металами I та II груп періодичної системи відкриває новий етап у хімії лужних металів, оскільки останні не утворюють комплекси з "класичними" лігандами. Встановлено, що комплекси іонів металів з краун-ефірами дуже легко проникають крізь біологічні мембрани. Селективний перенос металіонів, зв'язаних з ефірною молекулою, покладено в основу створення нових лікарських препаратів. Застосування краун-ефірів для розділення та концентрування іонів знаходить своє місце в аналітичній хімії (хроматографія, екстракція), техніці (виготовлення нових іон-селективних електродів, отримання рідких та дорогоцінних металів). Для повного визначення впливу природи реагентів та середовища на характер взаємодії ефір-металіон необхідно проведення комплексного дослідження залежності констант стійкості від температури, будови ефіру та типу іону і розчинника. Використання з цією метою різних методів дослідження сприяє підвищенню об'єктивності отриманих результатів, тому що кожний метод сприймає тільки обмежені особливості системи.

Відома нам література з проблем комплексоутворення краун-ефірів містить багатий матеріал з констант стійкості іонів металів з різними краун-ефірами у чистих розчинниках. Актуальними є дослідження термодинаміки комплексоутворення, але такі дані для реакцій у неводних та змішаних розчинниках практично відсутні. Використання змішаних розчинників для вивчення перебігу реакцій комплексоутворення дозволяє досить повно визначити залежність стійкості комплексів від властивостей середовища взаємодії. Розробка термодинамічних моделей комплексоутворення дає змогу встановити кількісний зв'язок між структурними та енергетичними змінами у системі, отримати дані з термодинаміки сольватації комплексних іонів, що, в свою чергу, в значній мірі сприяє поглибленню знань про природу взаємодії іон-молекули розчинника.

Робота являє собою частину досліджень, що проводяться на кафедрі фізичної хімії ХДУ за темою "Розробка термодинамічних моделей комплексоутворення іонів металів з електронодонорними лігандами різного походження".

Мета роботи: розробка термодинамічних моделей (схем) комплексоутворення 18-краун-6 (18C6) та дібензо-18-краун-6 (DB18C6) ефірів з іонами K^+ , Na^+ , Mg^{2+} у системі вода-ацетонітрил для встановлення кількісного внеску сольватації часток до змін термодинамічних характеристик комплексоутворення означених ефірів і біоіонів в залежності від складу змішаного розчиннику.

Наукова новизна:

- визначено константи стійкості комплексів 18C6 та DB18C6 ефірів з іонами K^+ та Na^+ у розчинниках вода, ацетонітрил ($MeCN$), їх сумішах (вміст ацетонітрилу 20, 40, 60, 80 масових %) та константи стійкості комплексів 18C6 з іоном Mg^{2+} у воді та її сумішах з ацетонітрилом (20, 40, 52 мас.% $MeCN$) при температурах 278-318 К;

- одержано величини ентальпій розчинення 18C6 по всьому складу сумішей $H_2O-MeCN$ при 298 К;

- визначено розчинність DB18C6 у чистих і змішаних розчинниках $H_2O-MeCN$ при 298, 308, 318 К, розраховано термодинамічні характеристики переносу DB18C6 із води до змішаних розчинників;

- на основі експериментальних результатів розроблено термодинамічні моделі комплексоутворення іонів K^+ і Na^+ з 18C6 і DB18C6, розраховано коефіцієнти розподілу іонів K^+ і Na^+ між ацетонітрилом та його сумішами з водою при 298 К;

- встановлено, що залежності термодинамічних характеристик реакції комплексоутворення 18C6 з іонами K^+ , Na^+ , Mg^{2+} від складу змішаного розчиннику якісно подібні, тоді як при комплексоутворенні DB18C6 ефіру з K^+ та Na^+ спостерігається їх різка розбіжність.

Наукове та практичне значення роботи. Експериментальні величини констант стійкості, розчинності, та ентальпій розчинення одержані згідно з сучасними вимогами і можуть бути використані як довідкові дані. Термодинамічні характеристики комплексоутворення і переносу комплексних іонів можуть бути використані при розробці експериментальних методів розділення катіонів та для синтезу, пошуку та відбору нових лігандів з необхідними властивостями.

До захисту виносяться такі основні положення та результати:

1. Дані з констант стійкості іонів K^+ , Na^+ , Mg^{2+} з 18C6 та DB18C6 у розчинниках $H_2O-MeCN$.

2. Термодинамічні моделі комплексоутворення 18С6 та DV18С6 з іонами K^+ і Na^+ у розчинниках H_2O -MeCN.

3. Інтерпретація впливу типу іону, будови ефіру та складу розчинника на стійкість комплексних іонів у системі H_2O -MeCN.

Апробація роботи. Результати роботи доповідалися на VI Міжнародній конференції "Проблеми сольватації и комплексообразования в растворах" (м.Іваново, 1995), XVII Українській конференції з органічної хімії (м.Харків, 1995), I Українському електрохімічному з'їзді (м.Київ, 1995), XIV Українській конференції з неорганічної хімії (м.Київ, 1996).

Особистий внесок автора полягає в проведенні експерименту, математичній обробці експериментальних даних та аналізі отриманих результатів.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, трьох глав, підсумків, списку літератури (169 найменувань), додатку і містить 157 сторінок машинописного тексту, 39 таблиць і 16 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність роботи, визначається мета дослідження та його практичне значення.

В огляді літератури розглядаються загальні питання термодинаміки комплексоутворення у розчинах, впливу сольватації іонів на стійкість комплексів. Значна увага приділяється експериментальним методам, що використовуються при вивченні реакцій утворення комплексів краун-ефірів з металоіонами.

В експериментальній частині приведено обґрунтування застосованих експериментальних та математичних методів отримання даних і стійкості комплексів 18С6 та DV18С6 з іонами K^+ , Na^+ , Mg^{2+} . Розрахунки констант стійкості проведено за умов утворення комплексів складу ефір-металоіон 1:1. Стехіометрія реакції комплексоутворення витікає з таких експериментальних фактів:

- криві потенціометричного та кондуктометричного титрувань розчину солі металу розчином 18С6 ефіру при постійній іонній силі мають одну точку перегину;

- УФ спектри оптичного поглинання серії розчинів з постійною концентрацією DV18С6 і змінною концентрацією солі мають одну ізобестичну точку, ранг матриці оптичного поглинання цієї серії розчинів дорівнює двом.

У експерименті за методом електрорушійних сил (ЕРС) використовували ланцюг без переносу



Вимірюючи ΔE_i - різницю у ЕРС ланцюгу (I) при відсутності і в присутності краун-ефіру у розчині з постійною концентрацією хлориду металу - і враховуючи сталість іонної сили розчинів та рівняння закону діючих мас (ЗДМ) і матеріального балансу, розрахунки констант стійкості комплексів (K) 18С6 вели за рівняннями:

$$\Delta E_i = E_1 - E_i, \quad (1)$$

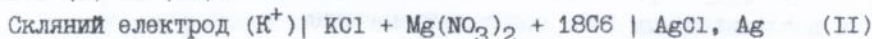
$$K = (1 - A) / (C_L^O - C_{MCl}^O (1 - A)) / A, \quad (2)$$

де $M^+ = K^+$ або Na^+ , C_L^O і C_{MCl}^O - початкові концентрації ефіру і солі;

$$A = 10^{\Delta E_i / \theta}; \quad \theta = 2.303 \cdot R \cdot T / F.$$

Таким методом визначено константи стійкості комплексів 18С6 з K^+ та Na^+ у воді і сумішах H_2O -MeCN (вміст ацетонітрилу 20, 40, 60 мас. %).

Для визначення констант стійкості комплексів іонів магнію з 18С6 було використано метод конкурентних реакцій, оскільки доступні нам Mg^{2+} -селективні електроди не придатні до роботи у неводних розчинах. ΔE_i у цьому випадку дорівнює різниці у ЕРС ланцюгів (I) та (II):



Якщо початкові концентрації хлориду калію і 18С6 у розчинах ланцюгів (I) та (II) рівні, то ΔE_i пов'язана із зміною рівноважної концентрації іонів K^+ внаслідок конкуренції іонів калію та магнію за комплексоутворення з 18С6. Таким чином, враховуючи рівняння ЗДМ двох реакцій комплексоутворення (K^+ -18С6, Mg^{2+} -18С6), матеріального балансу та сталість іонної сили, для константи комплексоутворення іонів Mg^{2+} з 18С6 (K_{Mg}) маємо:

$$K_{Mg} = \frac{AK_K (C_L^O - (1/A-1)/K_K - C_{KCl}^O (1-A))}{(1-A)(C_{Mg(NO_3)_2}^O - C_L^O + (1/A-1)/K_K + C_{KCl}^O (1-A))}, \quad (3)$$

тут K_K - константа стійкості комплексів K^+ з 18С6 у даному розчиннику, незалежно визначена у попередньому експерименті; $C_{Mg(NO_3)_2}^O$, C_{KCl}^O , C_L^O - початкові концентрації солей та ефіру.

Для використання цього методу необхідна незалежність потенціалу калієвого скляного електроду, як функції активності іонів K^+ , від присутності іонів Mg^{2+} . Використовані нами скляні електроди ЗСЛ-91-07 при калібруванні у ланцюгу типу (II) у розчині з постійною концентрацією KCl (0.005 моль/кг) і змінною концентрацією $Mg(NO_3)_2$ (0.0005-0.01 моль/кг), демонструють збереження теоретичного куту похилу залежності ЕРС - $lg a_{+,KCl}$, що дало змогу про-

водити вимірювання за методом конкурентних реакцій.

Оскільки при великому вмісті MeCN у змішаному розчиннику можливе комплексоутворення Ag^+ з Cl^- , у суміші 80% MeCN і чистому ацетонітрилі використано кондуктометричний метод визначення констант стійкості комплексів 18C6 ефіру. Розчин солі лужного металу (MX) і краун-ефіру можна розглядати як суміш солей одного аніону (X) і двох катіонів - простого (M^+) та комплексного (ML^+). При сталій іонній силі розчину його еквівалентна електропровідність (Λ) адитивна до еквівалентних електропровідностей солей MX та MLX:

$$\Lambda = \alpha \lambda_{MX} + (1 - \alpha) \lambda_{MLX}, \quad (4)$$

де α - доля незакомплексованого металоіону, λ_{MX} , λ_{MLX} - еквівалентні електропровідності солей при даній іонній силі.

Сталість іонної сили розчину забезпечується незначною асоціацією іонів досліджуваних електролітів. У чистому ацетонітрилі використовували іодиди ($K_{ass, KI} = 8$ л/моль, $K_{ass, NaI} = 12$ л/моль - літературні дані). У сумішах MeCN-H₂O використовували хлориди. Константи асоціації (K_{ass}) цих електролітів розраховано за рівняннями Шедловського та Лі-Уїтона (при розрахунках за останнім рівнянням використано програму доцента кафедри неорганічної хімії ХДУ О.М.Калугіна). Обидва методи розрахунку дають однакові результати - K_{ass} не перевищує 60 л/моль, що дорівнює ступеню асоціації менше, ніж 4 відсотки при початковій концентрації солі 0.0009-0.0007 моль/л. За таких умов можлива зміна іонної сили внаслідок зміщення рівноваги асоціації викликає зміну у електропровідності, яка не перевищує похибку вимірювання електропровідності, що дозволяє використовувати рівняння (4). При сумісному рішенні рівняння (4), рівнянь ЗДМ комплексоутворення та асоціації, матеріального балансу вираз для константи стійкості комплексу має вигляд:

$$K = (\lambda_{MX} - \Lambda) / (\Lambda - \lambda_{MLX}) / [L], \quad (5)$$

$$[L] = C_L^0 - C_M^0 (\lambda_{MX} - \Lambda) / (\lambda_{MX} - \lambda_{MLX}). \quad (6)$$

Невідомі K та λ_{MLX} у рівнянні (5) визначали оптимізаційним знаходженням (сімплекс метод) мінімуму суми квадратів відхилень експериментальних та розрахованих за рівнянням (4) еквівалентних електропровідностей розчинів. Вимірювання проводили на мості змінного струму Р-5083 на частоті 1000 Гц. Результати розрахунків констант стійкості (у молярній шкалі) 18C6 ефіру з досліджуваними іонами наведено у таблицях 1-3; довірчі інтервали для цих констант не перевищують для комплексів Na^+ та K^+ 0.1 lgK (ЕРС)

або 0.2 ІgK (кондуктометрія), для комплексів Mg^{2+} - 0.3 ІgK.

Таблиця 1

Константи комплексоутворення (IgK_{ML}) іонів Na^+ та K^+ з 18С6 у воді та сумішах вода-ацетонітрил.

Т,К	H ₂ O		20% MeCN		40% MeCN		60% MeCN	
	NaL	KL	NaL	KL	NaL	KL	NaL	KL
283	0.65	2.25	1.29	2.59	1.67	3.23	1.81	3.54
288	0.60	2.17	1.25	2.53	1.65	3.14	1.83	3.48
293	0.57	2.10	1.24	2.47	1.61	3.06	1.82	3.46
298	0.52	2.04	1.22	2.41	1.60	2.98	1.81	3.41
303	0.47	1.95	1.20	2.33	1.58	2.91	1.82	3.35
308	0.42	1.88	1.17	2.28	1.56	2.84	1.83	3.30
313	0.38	1.81	1.15	2.23	1.47	2.78	1.82	3.22
318	0.32	1.75	1.12	2.17	1.43	2.70	1.80	3.15

Таблиця 2

Константи комплексоутворення (IgK_{ML}) іонів Na^+ та K^+ з 18С6 в ацетонітрилі та суміші H₂O-MeCN (80 % MeCN).

розчинник, іон	Температура,К				
	278	288	298	308	318
80% MeCN, K ⁺	4.4	4.3	4.2	4.0	3.8
80% MeCN, Na ⁺	3.2	3.2	3.1	3.1	3.0
100% MeCN, K ⁺	5.6	5.6	5.7	5.5	5.6
100% MeCN, Na ⁺	4.4	4.5	4.6	4.7	4.7

Таблиця 3

Константи комплексоутворення (IgK_{ML}) іонів Mg^{2+} з 18С6 у воді та сумішах вода-ацетонітрил.

мас.% MeCN	Температура,К				
	283	293	298	308	318
0	0.9	0.8	0.8	0.7	0.6
20	1.4	1.2	1.2	1.1	1.1
40	1.7	1.6	1.5	1.4	1.2
52	2.1	2.0	2.0	2.0	1.8

Константи стійкості комплексів DB18C6 визначено спектрофотометричним методом вимірюванням УФ-спектрів поглинання (довжина хвиль 250–300 нм) на спектрофотометрі Specord M-40. При сталій початковій концентрації DB18C6 (0.0001 моль/л) у серії розчинів із змінною концентрацією солі металу (0.0005–0.005 моль/л) оптичне поглинання кожного розчину (D) можна вважати адитивним до поглинання чистого ефіру (D_L) та його металокомплексу (D_{ML^+}):

$$D = \alpha D_L + (1 - \alpha) D_{ML^+}, \quad (7)$$

де α – доля незакомплексованого ефіру, яку знаходили за МНК. У першому наближенні D_{ML^+} вважали рівним поглинанню розчину з найбільшою концентрацією електроліту. Рівняння (7), ЗДМ та матеріального балансу при сумісному рішенні відносно константи стійкості дають:

$$K = (1-\alpha)/\alpha / (C_{MX}^O - C_L^O(1-\alpha)). \quad (8)$$

Сімплекс методом на кожній довжині хвилі знаходили оптимальні для серії розчинів значення K та ϵ_{ML^+} (коефіцієнт молярного поглинання комплексного катіону). Константи стійкості DB18C6 ефіру з іонами Na^+ та K^+ наведено у таблиці 4; довірчий інтервал не перевищує 0.1 lgK.

Таблиця 4

Константи комплексоутворення (lgK_{ML}) іонів Na^+ та K^+ з DB18C6 у сумішах вода-ацетонітрил.

мас. % MeCN	K^+			Na^+		
	298 К	308 К	318 К	298 К	308 К	318 К
100	4.50	4.42	4.38	4.89	4.68	4.52
80	3.36	3.23	3.13	2.78	2.75	2.70
60	2.79	2.69	2.59	2.14	2.14	2.15
40	2.66	2.63	2.50	2.16	2.16	2.10
20	2.37	2.36	2.30	1.77	1.65	1.51
0	1.67			1.16		

Стійкість комплексів.

Зростання вмісту ацетонітрилу у змішаному розчиннику приводить до збільшення стійкості усіх досліджених комплексів, тоді як підвищення температури – до зниження їх стійкості. При комплексоутворенні 18C6 і DB18C6 з іонами K^+ та Na^+ у воді та сумішах вода-ацетонітрил стійкість комплексів K^+ вище, ніж Na^+ . Отже принцип відповідності розмірів катіону та порожнечі ліганду є визначаючим селективність взаємодії 18C6 ефіру та його похідних з метало-

іонами. Відхилення від цього принципу у випадку комплексу DB18C6Na^+ в ацетонітрилі вказує на необхідність врахування впливу сольватаційних ефектів на перебіг реакцій комплексоутворення. Константи стійкості іонів Mg^{2+} з 18C6 менше, ніж K^+ і Na^+ , це пов'язано з більшою, порівняно з однозарядними іонами, енергією сольватації катіону Mg^{2+} .

Термодинаміка комплексоутворення.

Стандартні термодинамічні характеристики реакції комплексоутворення (рис.1) розраховані за рівняннями:

$$\Delta G = -RT \ln K,$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

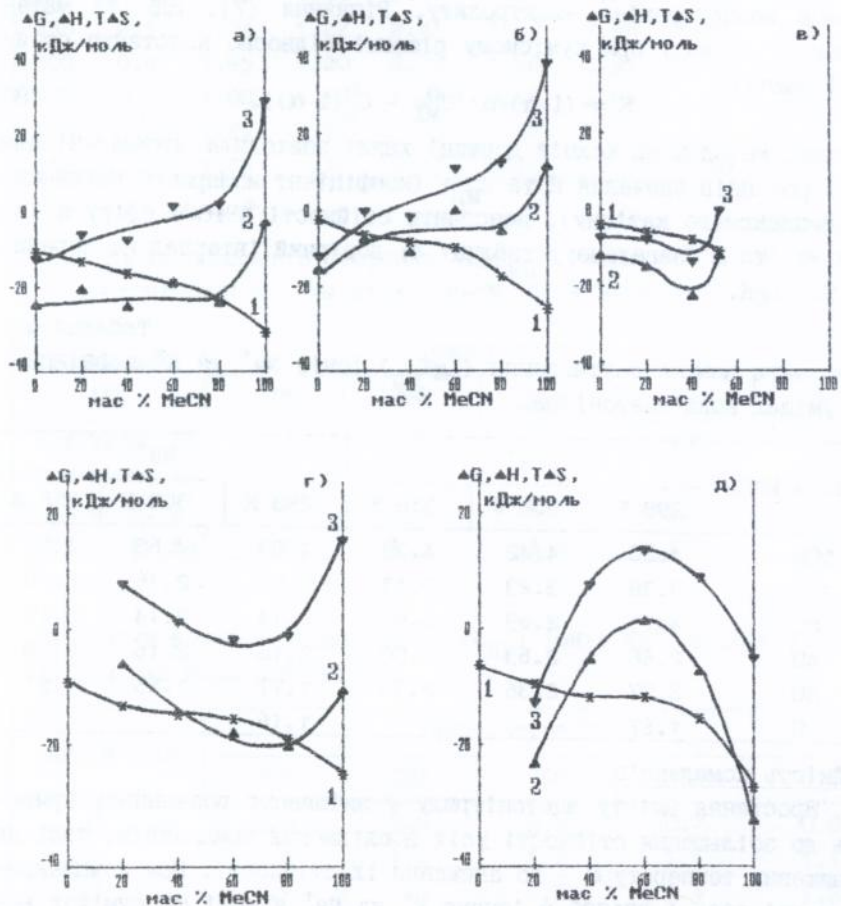
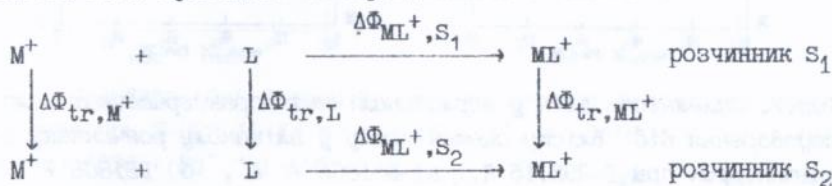


Рис.1. Залежність термодинамічних характеристик комплексоутворення від складу змішаного розчинника вода-ацетонітрил при $T=298.15$ К: а) $18\text{C6} + \text{K}^+$, б) $18\text{C6} + \text{Na}^+$, в) $18\text{C6} + \text{Mg}^{2+}$, г) $\text{DB18C6} + \text{K}^+$, д) $\text{DB18C6} + \text{Na}^+$. 1 - ΔG , 2 - ΔH , 3 - $T\Delta S$.

Для взаємодії $\text{DB18C6} + \text{M}^+$ у воді ΔH та ΔS знайдено екстраполяцією. Стабільність комплексів 18C6 з іонами K^+ , Na^+ та Mg^{2+} визначається як ентальпійним фактором (у всіх досліджених розчинниках), так і ентропійним (при вмісті ацетонітрилу до 60%). Якісно подібні залежності термодинамічних характеристик комплексоутворення 18C6 з трьома досліджуваними іонами свідчать про згоду конформаційно рухомої молекули ефіру до пристосування до різних за розмірами іонів. Термодинамічні характеристики комплексоутворення DB18C6 ефіру з іонами K^+ і Na^+ , навпаки, різко відрізняються: залежності величин ΔH та ΔS від складу розчинника мають мінімум (KDB18C6^+) або максимум (NaDB18C6^+). Таким чином, для конформаційно стабілізованої молекули DB18C6 ефіру спостерігається різка диференціація термодинамічних характеристик комплексоутворення при взаємодії з різними за розмірами катіонами.

Вплив складу змішаного розчинника на зміни у термодинамічних характеристиках комплексоутворення іонів K^+ і Na^+ відносно взаємодії у воді ($\Delta\Delta\Phi$, $\Phi = G, H, S$, $\Delta\Delta\Phi = \Delta\Phi_{\text{суміш}} - \Delta\Phi_{\text{вода}}$) наведено на рис.2. Величини $\Delta\Delta\Phi$ наочно демонструють розбіжність у термодинаміці комплексоутворення 18C6 та DB18C6 з іонами K^+ і Na^+ .

Аналіз встановленого росту стійкості комплексів при збільшенні вмісту MeCN проведено за термодинамічною схемою :



На схемі індекси tr вказують на характеристику переносу часток із розчинника S_1 до S_2 ; $\text{L} = 18\text{C6}$ або DB18C6 , $\text{M}^+ = \text{K}^+$ або Na^+ .

$$\Delta\Delta\Phi = \Delta\Phi_{\text{ML}^+, \text{S}_2} - \Delta\Phi_{\text{ML}^+, \text{S}_1} = \Delta\Phi_{\text{tr}, \text{ML}^+} - \Delta\Phi_{\text{tr}, \text{M}^+} - \Delta\Phi_{\text{tr}, \text{L}} \quad (9)$$

Відповідно з рівнянням (9) зміни сольватаційних характеристик учасників реакції комплексоутворення визначають зміни у термодинамічних характеристиках взаємодії металоіон-ліганд. На рис.3 наведено залежності $\Delta\Delta G$, $\Delta G_{\text{tr}, \text{ML}^+}$, $\Delta G_{\text{tr}, \text{M}^+}$ та $\Delta G_{\text{tr}, \text{L}}$ від складу змішаного розчинника. Величини $\Delta G_{\text{tr}, \text{M}^+}$ отримано з літературних даних по сумарним енергіям Гіббса переносу електролітів розділенням їх на іонні складові за тетрафенілборат-тетрафеніларсонієвою гіпотезою, величини $\Delta G_{\text{tr}, \text{ML}^+}$ розраховано за рівнянням (9). Дані щодо впливу сольватації учасників рівноваги комплексоутворення на

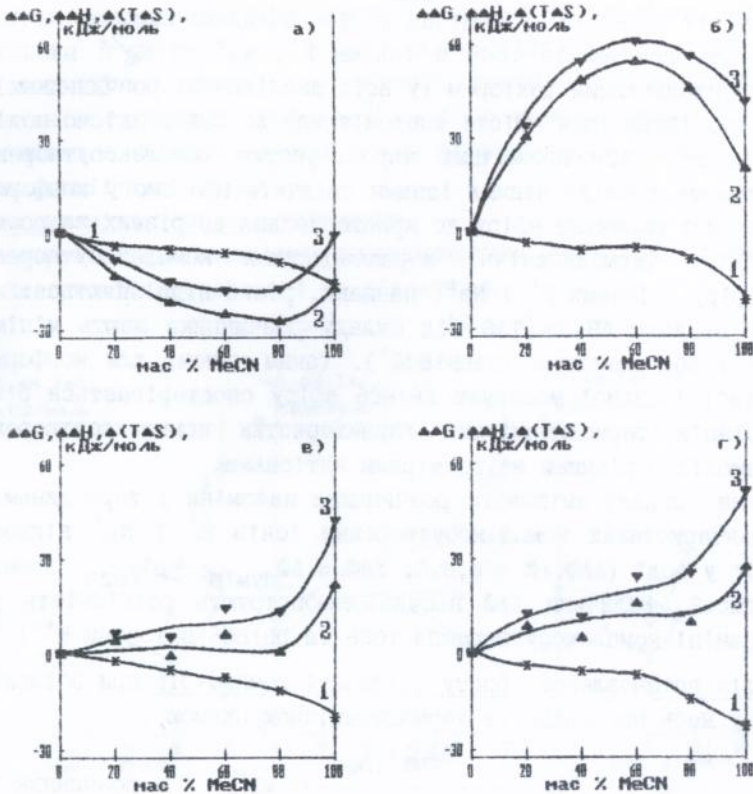


Рис.2. Залежність змін у термодинамічних характеристиках комплексоутворення від вмісту ацетонітрилу у змішаному розчиннику вода-ацетонітрил при $T=298.15$ К: а) DB18C6 + K⁺, б) DB18C6 + Na⁺, в) 18C6 + K⁺, г) 18C6 + Na⁺. 1 - $\Delta\Delta G$, 2 - $\Delta\Delta H$, 3 - $\Delta(T\Delta S)$.

термодинаміку комплексоутворення (рис.3) свідчать, що зростання стійкості комплексів як 18C6, так і DB18C6 ефіру при зміні розчиннику від води до ацетонітрилу зумовлено падінням стійкості сольватів металоіонів та зростанням ступеню сольватації комплексних катіонів. Різниця у комплексоутворювальних здатностях цих ефірів пов'язана з їх сольватацією: 18C6 краще сольватується водою, що має стабілізуючий вплив на стійкість комплексів, тоді як DB18C6 утворює більш стійкі сольвати з ацетонітрилом - негативний вплив на стійкість комплексів. У роботі також розраховані ентальпійні та ентропійні внески сольватації до змін у енергії Гіббса реакції комплексоутворення.

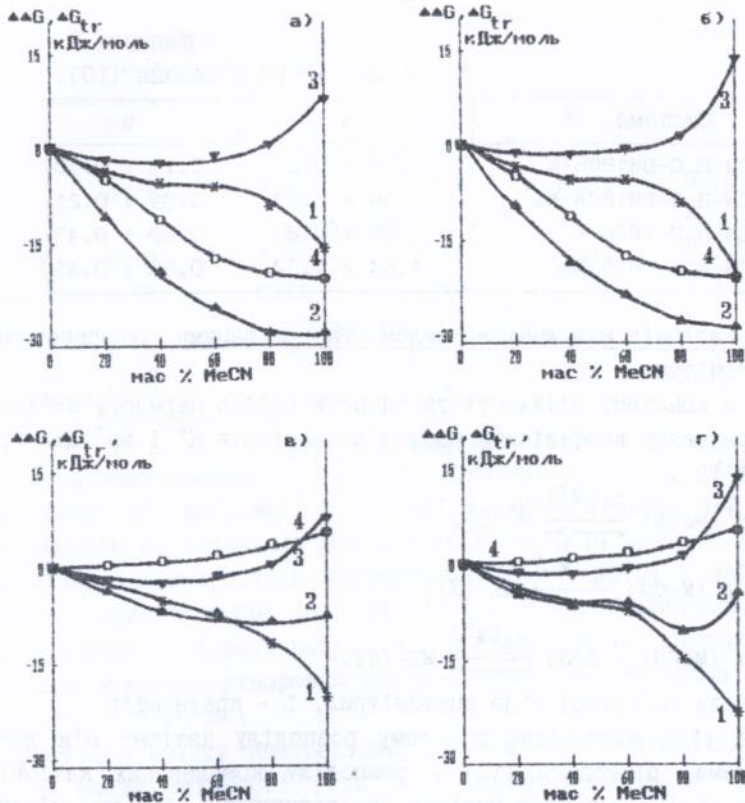


Рис.3. Сольватаційні внески до змін у енергіях Гіббса комплексоутворення при $T=298.15$ К: а) DB18C6 + K⁺, б) DB18C6 + Na⁺, в) 18C6 + K⁺, г) 18C6 + Na⁺. 1- $\Delta\Delta G$, 2- $\Delta G_{tr,ML^+}$, 3- $\Delta G_{tr,M^+}$, 4- $\Delta G_{tr,L}$.

Порівняння сольватаційних характеристик комплексів 18C6 та DB18C6 ефірів проведено за рівнянням (10) (І.М.Колтхофф, 1980), встановленим для енергій Гіббса переносу комплексних катіонів між апротонними розчинниками.

$$\Delta G_{tr,ML^+} = a \cdot \Delta G_{tr,L} + b \cdot \Delta G_{tr,M^+} \quad (10)$$

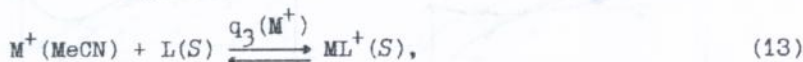
Результати розрахунків за рівнянням (10) для процесу переносу з ацетонітрилу до змішаних розчинників та води (табл.5) свідчать про зміни у структурній організації ефірів при утворюванні комплексів - коефіцієнт "а" більше одиниці та може мати негативний знак. Значення коефіцієнту "б" вказують, що у комплексах DB18C6 катіон практично не взаємодіє з розчинником, тоді як у комплексах 18C6 - знаходиться у частково сольватованому стані.

Таблиця 5
Параметри рівняння (10).

Система	a	b
MeCN-H ₂ O-DB18C6-K ⁺	1.38 ± 0.21	0.15 ± 0.30
MeCN-H ₂ O-DB18C6-Na ⁺	1.38 ± 0.23	0.09 ± 0.21
MeCN-H ₂ O-18C6-K ⁺	-2.05 ± 0.85	0.69 ± 0.43
MeCN-H ₂ O-18C6-Na ⁺	-1.84 ± 1.32	0.60 ± 0.40

Розподіл катіонів між ацетонітрилом та змішаними розчинниками вода-ацетонітрил.

Із даних з констант стійкості та енергій Гіббса переносу катіонів нами розраховано коефіцієнти розподілу катіонів K⁺ і Na⁺ для процесів (11-13):



тут S - вода та суміші вода-ацетонітрил, L - краун-ефір.

Рівновага (11) відповідає простому розподілу катіону між двома розчинниками, рівновага (12) - розподілу комплексних катіонів, рівновага (13) - переносу катіону до розчинника S, що містить краун-ефір. Коефіцієнти q₁-q₃ розраховано за рівняннями :

$$q_1(M^+) = \exp\{-\Delta G_{tr,M}/(R \cdot T)\}, \quad (14)$$

$$q_2(ML^+) = (K_{ML}^S / K_{ML}^{MeCN}) \cdot q_1(M^+) \cdot q_1(L), \quad (15)$$

$$q_3(M^+) = q_1(M^+) \cdot K_{ML}^S, \quad (16)$$

тут індекс tr вказує на характеристику переносу іонів з ацетонітрилу до розчинника S, K_{ML}^S та K_{ML}^{MeCN} - відповідно, константи стійкості у розчиннику S та ацетонітрилі; q₁(L) = exp{-ΔG_{tr,L}/(R·T)}. Коефіцієнти розділення іонів K⁺ та Na⁺ - b_i (табл.6) - розраховані як відношення q_i(Na⁺) до q_i(K⁺).

Дані таблиці 6 свідчать, що використання різних розчинників та типів рівноваг для виділення катіонів приводить до змін у селективності переносу іонів K⁺ та Na⁺. Розглянуті нами рівноваги розподілу катіонів хоча і являються гіпотетичними, але можуть бути використані при розробці експериментальних методів розділення катіонів та нових мембраноактивних речовин.

Коефіцієнти розділення іонів K^+ та Na^+ при $T=298$ К.

		Вміст води, масові %				
		20	40	60	80	100
		$b_1 = q_1(Na^+)/q_1(K^+)$				
	6.66	7.83	7.52	8.83	10.81	
		$b_2 = q_2(NaL^+)/q_2(KL^+)$				
(L=18C6)	6.81	2.15	3.44	6.25	3.58	
(L=DB18C6)	0.71	0.71	0.97	0.90	1.36	
		$b_3 = q_3(Na^+)/q_3(K^+)$				
(L=18C6)	0.62	0.20	0.31	0.57	0.33	
(L=DB18C6)	1.75	1.75	2.37	2.21	3.34	

ПІДСУМКИ РОБОТИ

1) Визначено константи стійкості комплексів 18C6 і DB18C6 ефірів з іонами K^+ , Na^+ , Mg^{2+} у системі $H_2O-MeCN$ у інтервалі температур 283–318 К, ентальпії розчинення 18C6 ефіру при 298 К, термодинамічні характеристики розчинності DB18C6 ефіру у чистих та змішаних розчинниках при 298, 308, 318 К. З експериментальних даних з констант стійкості розраховано термодинамічні характеристики реакції комплексоутворення краун-ефірів з металоіонами.

2) Встановлено, що:

- зростання вмісту ацетонітрилу у змішаному розчиннику приводить до росту стійкості усіх досліджених комплексів, тоді як зростання температури - до падіння їх стійкості;

- залежності термодинамічних характеристик комплексоутворення 18C6 від складу розчинника не мають екстремальних точок та якісно подібні для іонів K^+ , Na^+ і Mg^{2+} , залежності ΔH і $T\Delta S$ для комплексоутворення DB18C6 ефіру мають максимум ($NaDB18C6^+$) або мінімум ($KDB18C6^+$);

3) Кількісно описано термодинамічні моделі (схеми) комплексоутворення іонів Na^+ та K^+ з 18C6 і DB18C6 ефірами у системі $H_2O-MeCN$ - визначено внески сольватації реагентів та продуктів реакції до змін термодинамічних характеристик комплексоутворення при змінах розчинника від води - стандартного розчинника - до змішаних.

4) Показано, що різниця у термодинамічних характеристиках реакції комплексоутворення іонів Na^+ та K^+ з 18C6 та DB18C6 пов'язана не тільки з топологічними факторами (гнучкість молекули краун-ефіру, відповідність полості ефіру розмірам катіону), але й з сольватаційними ефектами.

5) Показано, що використання різних краун-ефірів для екстракції катіонів K^+ та Na^+ з ацетонітрилу до змішаних водно-ацетонітрильних розчинників дозволяє змінювати селективність виділення катіонів.

Основний зміст дисертації викладено в таких публікаціях:

1. Ельцов С.В., Юрченко В.А., Бондарев Н.В. Константы комплексообразования ионов Na^+ и K^+ с 18-краун-6 эфиром в смесях вода-ацетонитрил (20, 40, 60 масс. %). // Журнал общей химии. -1996. -Т.66, вып. 4. -С. 549-552.
2. Цурко Е.Н., Ельцов С.В., Керн А.П., Бондарев Н.В. Термодинамика ионной сольватации (Na^+, NO_3^-), (Na^+, ClO_4^-), (H^+, ClO_4^-) в системах вода-ацетонитрил, вода-пропанол-2 при 298,15 К. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. -1997. -Т.40, вып. 1. -С.34-40.
3. Ельцов С.В., Ярмоленко С.Н., Пономарев О.А., Бондарев Н.В. Спектрофотометрическое изучение комплексов $M^+DB18C6$ ($M=Na^+, K^+$) в смесях вода-ацетонитрил (60, 80 мас. %). // Журнал неорганической химии. -1997. -Т.42, N 7. -С.1215-1217.
4. Бражникова Д.А., Ельцов С.В., Бондарев Н.В. Термодинамика образования комплексов Mg^{2+} с 18C6 в смесях вода-ацетонитрил. // Журнал общей химии. -1997. -Т.67, вып. 6. -С.903-907.
5. Кабакова Е.Н., Ельцов С.В., Диди Ю., Бондарев Н.В. Влияние растворителя и температуры на устойчивость комплексов 18-краун-6- M^+ ($M^+=Na^+, K^+$). // Тез. докл. VI Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". -Иваново. -1995. -С.5-32.
6. Ельцов С.В., Ярмоленко С.Н., Пономарев О.А., Бондарев Н.В. Термодинамика комплексообразования ионов Na^+ и K^+ с дибензо-18-краун-6 эфиром в смеси вода-ацетонитрил (60% масс.) методом УФ-спектроскопии. // Тез. докл. VI Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". -Иваново. -1995. -С.5-24.
7. Бондарев М.В., Кабакова О.М., Переселко В.Ф., Цурко О.М., Ельцов С.В., Діді Ю., Керн А.П., Жолновач А.М. Краун-ефіри - модельні сполуки біологічно-активних речовин при термодинамічному дослідженні процесів у розчинах. // Тез. доп. XVII Української конференції з органічної хімії. -Харків. -1995. -ч.2. -С.512.
8. Ельцов С.В., Диди Ю., Бондарев Н.В. Электрохимическое исследование комплексообразования иона K^+ с 18-краун-6 эфиром в воде и ее смесях с пропанолом-2 и ацетонитрилом. // Тез. доп. I

Українського електрохімічного з'їзду. -Київ. -1995. -С.60.

9. Бондарев Н.В., Керн А.П., Цурко Е.Н., Переселко В.Ф., Ельцов С.В., Диди Ю., Ларина О.В., Юрченко В.А. Термодинамические аспекты экстракции ионов металлов из водных растворов с помощью электронодонорных лигандов (краун-эфиры). Тез. докл. Международной конференции "Экологические проблемы бассейна реки Днепр в Украине, России и Беларуси". -Київ. -1995. -С.12-13.

10. Бондарев Н.В., Кабакова Е.Н., Цурко Е.Н., Переселко В.Ф., Керн А.П., Ельцов С.В., Диди Ю. Влияние состава смешанного растворителя на устойчивость комплексов $18C6M^+$ и $DB18C6M^+$ ($M = K$ или Na). Тез. доп. XIV Украинської конференції з неорганічної хімії. -Київ. -1996. -С.58.

Ельцов С.В. Термодинаміка комплексоутворення деяких біоіонів з краун-ефірами у водно-ацетонітрильних розчинниках. -Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 - фізична хімія. -Харківський державний університет, Харків, 1997.

Досліджено термодинаміку рівноваг комплексоутворення $18C6$ та $DB18C6$ ефірів з іонами K^+ , Na^+ , Mg^{2+} у системі вода-ацетонітрил. Константи стійкості комплексів складу 1:1 визначено спектрофотометричним, потенціометричним та кондуктометричним методами. Проаналізовано вплив складу змішаного розчинника, типу іона та ліганда на зміни стійкості комплексів. Реалізовано термодинамічні моделі (схеми) комплексоутворення - кількісно описано сольватаційні вклади учасників рівноваги комплексоутворення до змін у стабільності комплексів та термодинамічних характеристиках комплексоутворення при переході від води до ацетонітрилу. Встановлено, що залежності термодинамічних характеристик комплексоутворення $18C6$ з іонами K^+ , Na^+ , Mg^{2+} від складу змішаного розчинника якісно подібні, тоді як для комплексів $DB18C6$ з K^+ та Na^+ спостерігається їх різка розбіжність. Розглянуто екстракцію катіонів K^+ і Na^+ з ацетонітрилу до змішаних водно-ацетонітрильних розчинників.

Ключові слова: краун-ефіри, константи стійкості, селективність, термодинамічні характеристики, змішані розчинники, ефекти середовища, екстракція, ЕРС, спектрофотометрія, кондуктометрія.

Ельцов С.В. Термодинамика комплексообразования некоторых био-ионов с краун-эфирами в водно-ацетонитрильных растворителях. -Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических

наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. - Харьковский государственный университет, Харьков, 1997.

Исследована термодинамика равновесий комплексообразования 18C6 и DB18C6 эфиров с ионами K^+ , Na^+ , Mg^{2+} в системе вода-ацетонитрил. Константы устойчивости комплексов состава 1:1 определены спектрофотометрическим, потенциометрическим и кондуктометрическим методами. Проанализировано влияние состава смешанного растворителя, типа иона и лиганда на изменения устойчивости комплексов. Реализованы термодинамические модели (схемы) комплексообразования - количественно описаны сольватационные вклады участников реакции комплексообразования в изменение стабильности комплексов и термодинамические характеристики комплексообразования при переходе от воды к ацетонитрилу. Установлено, что зависимости термодинамических характеристик комплексообразования 18C6 с ионами K^+ , Na^+ , Mg^{2+} от состава растворителя качественно подобны, тогда как для комплексов DB18C6 с K^+ и Na^+ наблюдается их резкое различие. Рассмотрена экстракция катионов K^+ и Na^+ из ацетонитрила в смешанные водно-ацетонитрильные растворители.

Ключевые слова: краун-эфиры, константы устойчивости, селективность, термодинамические характеристики, смешанные растворители, эффекты среды, экстракция, ЭДС, спектрофотометрия, кондуктометрия.

Eltsov S.V. Thermodynamic of complexation of some bioions with crown ethers in water-acetonitrile solvents. - Manuscript.

Cand. Sci. Chem. thesis by speciality 02.00.04 - physical chemistry. -Kharkov State University, Kharkov, 1997.

The thermodynamic of complexation of several bioions (K^+ , Na^+ , Mg^{2+}) with 18C6 and DB18C6 has been investigated in water-acetonitrile solvents. The stability constants for the 1:1 complexes have been determined by potentiometry, UV-spectroscopy and conductometry. The analysis of solvent influence on complex stability has been made. The thermodynamic schemes for crown-cation interactions have been described. It was found that the dependences of thermodynamic characteristics of complexation of 18C6 with K^+ , Na^+ , Mg^{2+} on solvent composition are qualitatively similar, in cases with DB18C6 complexation with K^+ and Na^+ a drastic difference is observed. Extraction of cations K^+ and Na^+ from acetonitrile to mixed water-acetonitrile solvents has been described.

Key Words: crown ethers, stability constants, selectivity, thermodynamic characteristics, mixed solvents, medium effects, EMF, spectroscopy, conductometry.

Ав 58.555

Формат 60x84 1/16. Тираж 100 экз. Заказ №1236.
Отпечатано на дубликаторе «Seiki» АО «КиПи» С/П «РИЗО»
310166, г.Харьков, пр. Ленина 17а, к. 405.

1124410

AB 38.557

