

Діди Юсеф

ДНУ

УДК 541.8:541.13

ТЕРМОДИНАМІКА КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ
(Na^+ , K^+ , Ag^+) З 18-КРАУН-6 ЕФІРОМ, АЦЕТАТ- ТА
БЕНЗОАТ- ІОНАМИ У СУМІШАХ ВОДА-2-ПРОПАНОЛ

02.00.04 - Фізична хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків - 1997



00738259 (Y)

Дисертація в рукописі

АВ 38.854

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
Стародуб Володимир Олександрович,
Харківський державний університет,
доцент кафедри теоретичної хімії

– доктор фармацевтичних наук,
Підпруджников Юрій Васильович,
завідуючий лабораторією аналітичної хімії
Державного наукового центру лікарських засобів

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

Захист відбудеться "5" грудня 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 "5" листопада 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Л. О. Слета

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи.

Одним з важливих розділів хімії розчинів є дослідження комплексоутворення в неводних середовищах, тісно пов'язане з проблемами сольватації. Не випадково сольватація та комплексоутворення відносяться до хімічних процесів одного типу - реакцій, зумовлених переносом електронних пар з утворенням донорно-акцепторних зв'язків.

Закономірності, встановлені для процесів комплексоутворення в розчинах, використовуються при рішенні найрізноманітніших практичних питань хімії та хімічної технології - у хімічному аналізі, при синтезі, екстракції, каталізі, очищенні, вивченні модельних аналогів біологічних систем та ін. Здійснення у неводних розчинах реакцій, які не можна провести у водних, використання розчинника, як засобу керування процесом, утворення рідинно-фазних матеріалів із заданими властивостями - основа передової технології та техніки.

Разом з тим, до останнього часу, головна увага дослідників зосереджувалась на комплексоутворенні у водних розчинах. Тому останнім часом спостерігається форсування робіт по вивченню комплексоутворення у неводних та змішаних розчинниках. Однак, узагальнень тут поки що небагато.

В зв'язку з цим виникає необхідність у проведенні систематичних комплексних досліджень по вивченню впливу розчинника та температури на константи стійкості комплексів біологічно-активних речовин (БАР) та їх модельних синтетичних аналогів з метою встановлення закономірностей зв'язку активності БАР з константою стійкості та енергетичними характеристиками сольватації (енергія Гіббса, ентальпія та ентропія) іонних та молекулярних частинок.

Мета роботи: розробка термодинамічних моделей комплексоутворення іонів металів (Na^+ , K^+ і Ag^+) з молекулярним (1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекан, 18-краун-6) та зарядженими (ацетат- (Ac^-), бензоат-іони (Bz^-)) лігандами (L) в змішаних розчинниках вода-2-пропанол по всьому складу від води до чистого спирту при різних температурах для виявлення загальних закономірностей у зміні стійкості та міцності металокомплексів на основі кількісного обліку сольватації реагентів.

Робота являє собою складову частину досліджень, що проводяться на кафедрі фізичної хімії ХДУ, по визначенню термодинамічних характеристик сольватації неелектролітів та електролітів у водних та водно-органічних сумішах при різних температурах, а також термодинаміки

комплексоутворення іонів лужних, лужноземельних та перехідних металів (Na, K, Ag, Mg, Cu) з краун-ефірами, іонами Bz^- , Ac^- , амінокислотами у рамках проблеми "Термодинаміка розчинів електролітів та неелектролітів у водно-органічних розчинниках" по темі "Дослідження фізико-хімічних та комплексоутворюваних властивостей макроциклічних сполучень та біологічно-активних речовин, перспективних для розробки іоноселективних мембран" (№ державної реєстрації 0194U021421).

Для вирішення головного завдання - отримання термодинамічних характеристик комплексоутворення іонів калію, натрію, срібла з електронодонорними лігандами та встановлення їх взаємозв'язку з енергетичними параметрами сольватації металоіонів, краун-ефіра, ацетат-, бензоат- іонів та комплексних частинок в сумішах вода-2-пропанол:

1. Методом електрорушійних сил (ЕРС) гальванічних кіл без переносу визначені термодинамічні константи стійкості комплексів іонів Na^+ , K^+ з 18-краун-6 ефіром при 283 - 318 К.

2. Методом ЕРС гальванічних кіл з переносом визначені константи комплексоутворення срібла з 18-краун-6 ефіром, ацетат- та бензоат- іонами при 288 - 318 К.

3. Розраховані енергії Гіббса стійкості досліджених комплексів металоіонів з електронодонорними лігандами та встановлені її ентальпійний та ентропійний внески в залежності від складу змішаного розчинника.

4. Калориметричним методом визначені ентальпії розчинення та сольватації (переносу) 18-краун-6 ефіру при 298 К.

5. Методами розподілу та розчинності визначені енергії Гіббса переносу 18-краун-6 ефіру з води у 2-пропанол та його суміші з водою при 298 К.

6. Узагальнені особисті та літературні дані з сумарних енергетичних характеристик сольватації (переносу) солей натрію, калію, срібла та з використанням екстратермодинамічних допущень, проведено розподіл їх на енергетичні внески окремих іонів.

Наукова новизна. В роботі вперше реалізовані термодинамічні моделі комплексоутворення іонів лужних металів (Na^+ , K^+) з 18-краун-6 ефіром, іона Ag^+ з зарядженими (ацетат-, бензоат- іонами) та молекулярним (18-краун-6) лігандами в сумішах вода-2-пропанол при різних температурах.

Встановлені кількісні співвідношення між термодинамічними параметрами реакцій утворення краун-ефірних, ацетатних, бензоатних комплексів металоіонів (Na^+ , K^+ , Ag^+) та енергетикою сольватації реаген-

тів.

Практичне значення. Здобуті у роботі результати являють собою науковий інтерес з точки зору кількісної оцінки впливу розчинника та температури на константи комплексоутворення біологічно-активних речовин (БАР) з металоіонами, їх ентальпійну та ентропійну складові.

Встановлені закономірності зв'язку термодинамічних характеристик комплексоутворення металоіонів з енергетичними параметрами сольватації іонів та лігандів можуть бути використані при розробках методологічних основ цілеспрямованого синтезу, пошуку та відбору нових високоефективних лігандів на базі кореляцій: структура ліганда – його активність – термодинаміка комплексоутворення – термодинамічні характеристики сольватації.

Особистий внесок автора полягає в виконанні експерименту, проведенні розрахунків, обговоренні та аналізі отриманих результатів.

Публікації та апробація роботи. По темі дисертації опубліковано 9 наукових робіт – статті та тези доповідей. Результати роботи доповідалися на XVII Укр. конф. по орг. хімії (м.Харків, 1995); I Укр. конф. по електрохімії (м.Київ, 1995); I Міжнародн. конф. "Екологіческие проблемы бассейна реки Днепр в Украине, России и Беларуси" (м.Київ, 1995); XIV Укр. конф. по неорг. хімії (м. Київ, 1996); VI Міжнародн. конф. "Проблеми сольватації и комплексообразования в растворах" (м.Іваново, 1995).

На захист виносяться:

1. Обґрунтування термодинамічного підходу та методології дослідження комплексоутворення металоіонів з лігандами різної природи у бінарних розчинниках, зокрема, вода-2-пропанол.

2. Термодинамічні моделі (схеми) комплексоутворення іонів (Na^+ , K^+ , Ag^+) з молекулярним (18-краун-6) та зарядженими (Ac^- , Bz^-) лігандами.

3. Кількісні взаємозв'язки між термодинамічними характеристиками комплексоутворення металоіонів з лігандами та енергетичними параметрами сольватації реагентів.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, 4 глав, підсумків, списку літератури (272 найменувань), додатку та викладена на 168 сторінок машинописного тексту, 13 рисунків і 19 таблиць.

В 1 главі коротко викладені відомості, що є в літературі, про проблеми та методи дослідження процесів та механізмів комплексоутворення у бінарних системах. У 2 главі приведено опис методик експерименту. У 3 главі описується опрацювання експериментальних даних. 4 глава присвячена аналізу отриманих у роботі результатів. У додатку

приведено цифровий матеріал.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

ТЕРМОДИНАМІКА КОМПЛЕКСООУТВОРЕННЯ ТА СОЛЬВАТАЦІЇ У СИСТЕМАХ

M-18-КРАУН-6-H₂O-2-ПРОПАНОЛ (M = Na⁺, K⁺).

Взаємозв'язок енергетичних параметрів реакції утворення краун-ефірних комплексів металоіонів (M⁺) складу 1:1 (ML⁺) та енергетичних характеристик сольватації частинок, які беруть участь у рівновагах комплексоутворення, передається співвідношенням:

$$\Delta\Phi_{ML^+} = \Delta\Phi_{ML^+}^{2-PrOH} - \Delta\Phi_{ML^+}^{H_2O} = \Delta\Phi_{tr,ML^+} - \Delta\Phi_{tr,M^+} - \Delta\Phi_{tr,L} \quad (1)$$

тут $\Phi = G, H$ або S ;

$\Delta\Phi_{tr}$ - параметри переносу іонів (M⁺, ML⁺) та ліганду (L) із води у 2-пропанол (2-PrOH) та його суміші з водою.

Константи комплексоутворення краун-ефіра з іонами Na⁺ та K⁺ визначені шляхом вимірювання електрорушійних сил гальванічних кіл без переносу у інтервалі температур 283 - 318 K, що дало можливість по залежності енергії Гіббса комплексоутворення ΔG_{ML^+} від температури оцінити її ентальпійний (ΔH_{ML^+}) та ентропійний ($T\Delta S_{ML^+}$) внески для різних складів змішаного розчинника H₂O-2-PrOH [Рис.1.(а) и (б)].

У досліджених системах утворюються ентальпійно стабілізовані та ентропійно дестабілізовані комплекси ML⁺, за винятком суміші, що містить 80 мас % 2-PrOH (найбільш зруйнована структура водно-ізопропанольного розчину), в якій ентальпійна та ентропійна складові енергії Гіббса в однаковій мірі стабілізують краун-ефірні комплекси ($\Delta H_{ML^+} < 0, T\Delta S_{ML^+} > 0$).

Залежність енергетичних характеристик рівноваги комплексоутворення $M^+ + L \rightleftharpoons ML^+$ від складу змішаного розчинника якісно схожі, однак кількісно вони істотно відрізняються, відбиваючи, тим самим, не тільки топологічні особливості систем металоіон-ефір, але і вплив розчинника на сольватаційні властивості ліганда та іонів (M⁺, ML⁺). Внески енергії Гіббса сольватації (переносу) частинок у стабілізацію комплексів (ΔG_{ML^+}) - рис.2.

Енергії Гіббса переносу краун-ефіру ($\Delta G_{tr,L}$) із води у 2-PrOH та його суміші з водою отримані методами розчинності L (у 2-пропанолі та його суміші, яка містить 80 мас% спирту) та розподілу 18-краун-6 між водою та бензолом, а також між бензолом та сумішами води з 2-пропанолом, які містять до 50 мас% спирту. Коефіцієнти розподілу

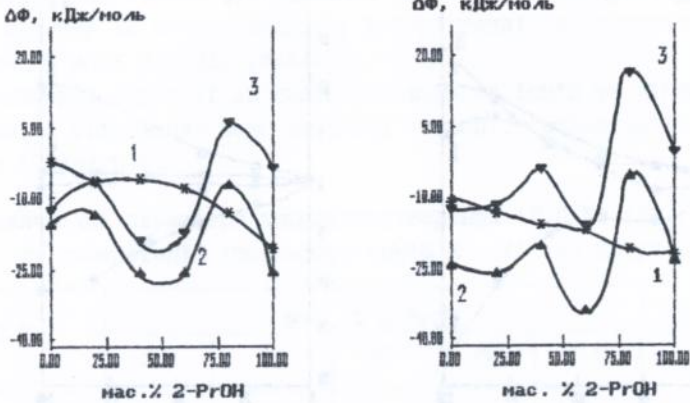


Рис.1. Залежність термодинамічних характеристик реакції утворення краун-ефірних комплексів іонів Na^+ (а), K^+ (б) від складу розчинника вода-2-пропанол при 298 К.

1 - ΔG_{ML}^+ ; 2 - ΔH_{ML}^+ ; 3 - $T\Delta S_{ML}^+$;

не залежали від концентрації введеного в бінарні системи ліганду, що дало змогу допустити відсутність димеризації краун-ефіру у вивчених системах.

Енергії Гіббса індивідуальних іонів Na^+ розраховані на основі гамметівського ($\gamma_{\text{BH}^+} = \gamma_{\text{B}}$), а іонів K^+ - тетрафеніларсоній-тетрафенілборатного допущення: розподілом сумарних термодинамічних характеристик переносу галогенідів (M^+) на іонні внески. Енергії Гіббса переносу комплексних іонів $\Delta G_{\text{tr}, \text{ML}}^+$ оцінені по рівнянню 1.

У протонодонорних середовищах, до яких відносяться вода та 2-пропанол, сольватація краун-поліефірів визначається Н-зв'язками молекул розчинника з електронодонорними атомами макроциклу, причому, вода ефективніше сольватує краун-ефір: (акцепторні числа $\Delta N_{\text{H}_2\text{O}} = 54.8$, $\Delta N_{2\text{-PrOH}} = 33.5$). Тому головний внесок у стійкість комплексів іонів K^+ та Na^+ з 18-краун-6 вносить ліганд, сольватація якого зменшується при заміні води на спирт ($\Delta G_{\text{tr}, \text{L}} > 0$).

Основна різниця у термодинаміці реакції утворення краун-поліефірних комплексів іонів Na^+ та K^+ у водно-ізопропанольних розчинниках обумовлена впливом розчинника на стійкість сольватів вільних

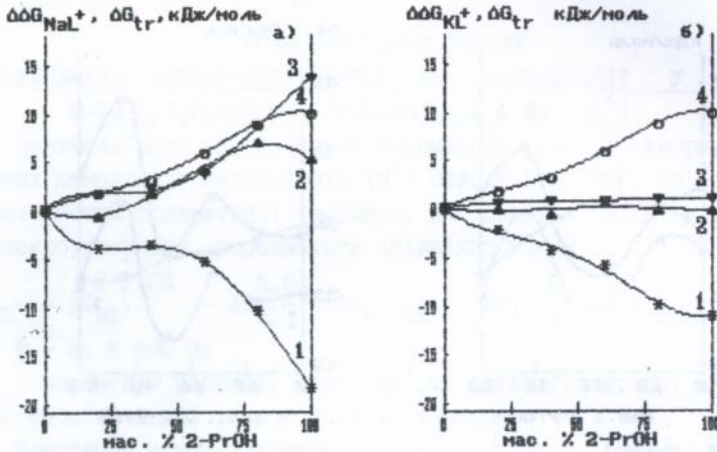


Рис.2. Залежність змін у енергіях Гіббса $\Delta\Delta G_{ML^+}$ комплексоутворення та параметрів переносу іонів Na^+ (а), K^+ (б), ML^+ та 18-краун-6 ефіру від складу розчинника H_2O -2-PrOH при 298 К.

1 - $\Delta\Delta G_{ML^+}$; 2 - $\Delta G_{tr,ML^+}$; 3 - $\Delta G_{tr,M^+}$; 4 - $\Delta G_{tr,L}$;

та зв'язаних з L металоіонів (M^+ , ML^+). Так, склад змішанного розчинника практично не впливає на енергетику сольватації іонів K^+ та KL^+ (рис.2.(б)), тобто ΔG_h (енергія Гіббса гідратації) та ΔG_c (енергія Гіббса сольватації) іонів однакові у межах ± 1 кДж/моль.

В сумішах, що містять 20, 40, 60 мас% 2-PrOH, стабільність комплексів NaL^+ практично не залежить від складу розчинника і обумовлюється взаємною компенсацією енергетичних внесків сольватації ліганду та іонів (рис.2.(а)). В той же час у 2-пропанолі та 80 мас% його суміші з водою зростання стійкості комплексів NaL^+ зобов'язане різкому зниженню сольватації іонів Na^+ ($\Delta G_{tr,Na^+} > 0$).

Таким чином, у системі K^+ -18-краун-6- H_2O -2-PrOH (рис.2.(б)) ріст стійкості комплексів KL^+ визначається десольватацією краун-ефіру; у системі Na^+ -18-краун-6- H_2O -2-PrOH (рис.2.(а)) стабільність краун-ефірних металокомплексів обумовлюється як десольватацією ліганду, так і металоіону, при дестабілізуючому внеску сольватів NaL^+ ($\Delta G_{tr,NaL^+} > 0$).

Ентальпійний та ентропійний внески сольватації (переносу) частинок у енергетику комплексоутворення при 298 К.

Система K^+ -18-краун-6- H_2O -2-PrOH.

Перші добавки 2-пропанолу до води (до 20 мас%) супроводжуються ендоефектами сольватації ΔH_{tr} іонів K^+ , KL^+ та поліефіра, при біль-

ших кількостях спирту в суміші спостерігається ріст екзотермічності сольватації металоіону та подальше зменшення екзотермічності сольватації ліганду та металокомплексу в порівнянні з розчинником, який містить 20 мас% 2-PrOH. (табл.І)

Зменшення міцності зв'язків у сольватах іонів та ліганду (в порівнянні з гідратами) веде до росту ентропії сольватації іонів K^+ , KL^+ та 18-краун-6.

Таблиця І.

Термодинамічні параметри комплексоутворення (Т.П.К) $\Delta\Delta H_{KL^+}$, $\Delta(T\Delta S_{KL^+})$ та сольватації (переносу) іонів K^+ , KL^+ та краун-ефіру.

Т.П.К	Мас. % 2-PrOH				
	20	40	60	80	100
$\Delta H_{tr,K^+}$	23	22	19	7	-3
$T\Delta S_{tr,K^+}$	23	22	19	6	-4
$\Delta H_{tr,L}$	24	34	38	43	57
$T\Delta S_{tr,L}$	22	31	31	35	47
$\Delta H_{tr,KL^+}$	46	60	48	69	56
$T\Delta S_{tr,KL^+}$	46	61	46	69	56
$\Delta\Delta H_{KL^+}$	-1	4	-10	19	1
$\Delta(T\Delta S_{KL^+})$	1	9	-3	29	12

Система Na^+ -18-краун-6- H_2O -2-PrOH

Поступова заміна води спиртом супроводжується зростанням екзотермічності сольватації іону Na^+ , (на відміну від іону K^+) спочатку незначно (до 60 мас% спирта), а потім різко (табл.2). Однією з причин, що пояснює більш ефективне зв'язування іону Na^+ молекулами розчинника, може бути більша густина заряду катіону Na^+ .

Зріст сольватації іона Na^+ супроводжується, в свою чергу, падінням ентропії сольватації ($\Delta S_{tr,Na^+} < 0$). Подібний характер залежностей ентальпії та ентропії переносу, визначений і для комплексного катіону NaL^+ з тією лише різницею, що сольватація іону NaL^+ супроводжується ендоефектом в сумішах, які містять до 80 мас.% спирту в порівнянні з водою.

Таким чином, змінення міцності зв'язків ($\Delta\Delta H_{ML}$) у комплексах м18К6 ($M = Na^+, K^+$) визначається зміною міцності зв'язків у сольватах ліганду ($\Delta H_{tr,L}$), ендотермічність переносу іонів K^+ , ML^+ та екзотермічність переносу Na^+ іону з води у 2-пропанол та його суміші

з водою.

Причому, якщо процеси десольватації краун-ефіру та K^+ іону ($\Delta H_{tr} > 0$) сприяють підсиленню міцності зв'язків у комплексах краун-ефіру з металоіонами, то десольватація металокомплексів (ML^+) та зростання міцності зв'язків у сольватах іона Na^+ ($\Delta H_{tr,Na^+} < 0$) ведуть до зворотнього ефекту.

Таблиця 2.

Термодинамічні параметри комплексоутворення $\Delta \Delta H_{NaL^+}$, $\Delta(TAS_{NaL^+})$ та сольватації (переносу) іонів Na^+ , NaL^+ та краун-ефіру.

Т.П.К	Мас. % 2-PrOH				
	20	40	60	80	100
$\Delta H_{tr,Na^+}$	-3	-4	-7	-19	-44
TAS_{tr,Na^+}	-5	-7	-11	-27	-57
$\Delta H_{tr,L}$	24	34	38	43	57
$TAS_{tr,L}$	22	31	31	35	47
$\Delta H_{tr,NaL^+}$	23	19	21	33	4
TAS_{tr,NaL^+}	24	18	16	27	-2
$\Delta \Delta H_{NaL^+}$	2	-10	-10	9	-10
$\Delta(TAS_{NaL^+})$	6	-6	-5	19	9

ТЕРМОДИНАМІКА РЕАКЦІЇ УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСІВ ІОНУ Ag^+ З 18-КРАУН-6, АЦЕТАТ- ТА БЕНЗОАТ- ІОНАМИ В СУМІШАХ ВОДА-2-ПРОПАНОЛ.

Взаємозв'язок енергетичних характеристик дисоціації електронодонорного ліганду у воді та неводному (SH) розчиннику (K_a - константа дисоціації), комплексоутворення ліганду з металоіонами (K_{ML} - константа стійкості) та сольватації частинок ($\Delta G_{tr,i}$ - параметри переносу) визначається рівнянням (Бондарев, 1993):

$$\frac{SH}{PK_{ML}} \cdot \frac{SH}{PK_a} = \frac{H_2O}{PK_{ML}^{H_2O}} \cdot \frac{H_2O}{PK_a^{H_2O}} \exp\left(\frac{\sum \Delta G_{tr,i}}{RT}\right), \quad (2)$$

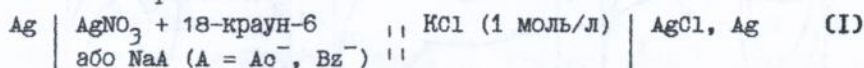
де ($PK_{ML} = K_{ML,1} \cdot K_{ML,2} \cdot \dots \cdot K_{ML,n}$; $PK_a = K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot \dots \cdot K_{a,n}$)

Для окремих випадків реакції утворення комплексів металоіонів з нейтральними або зарядженими лігандами співвідношення (2) спрощується (Абрахам, 1977):

$$\frac{SH}{K_{ML}} = \frac{H_2O}{K_{ML}^{H_2O}} \exp\left(\frac{\Delta G_{tr,M^+} + \Delta G_{tr,L} - \Delta G_{tr,ML^+}}{RT}\right) \quad (3)$$

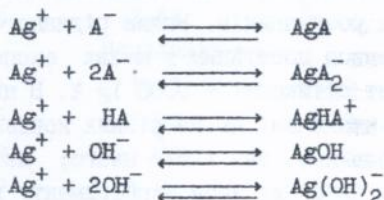
Це рівняння широко використовується для встановлення впливу природи розчинника (внесків енергетичних параметрів сольватації) на стійкість (ΔG) та міцність зв'язків у комплексах (ΔH) металоїонів з лігандами, зокрема, з краун-ефірами, кріптандами та аніонами кислот.

Константи стійкості комплексів іону срібла з 18-краун-6, ацетат- (Ac^-) та бензоат- (Bz^-) аніонами визначені із вимірів ЕРС гальванічних кіл з переносом:



При вивченні системи Ag^+ -18-краун-6 (I) враховувалось тільки утворення комплексів складу 1:1 (AgL^+). Підтвердженням тому була відсутність залежності концентраційних констант стійкості комплексів від іонної сили розчину та концентрації краун-поліефіру. Виміри ЕРС гальванічного кола (I) проведені для різних концентрацій солі $AgNO_3$ (0.003 - 0.008 моль/кг) з перевагою концентрації ліганду над концентрацією $AgNO_3$ в 2 - 5 разів.

При додаванні ацетату (бензоату) натрію (NaA) до розчину $AgNO_3$ можливі наступні реакції в залежності від концентрацій вихідних реагентів:



Концентрації солей варіювали в межах $1.0 \cdot 10^{-3}$ - $8.0 \cdot 10^{-3}$ моль/кг для $AgNO_3$ и $5 \cdot 10^{-3}$ - $3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг для NaA. Області концентрацій реагентів вибрані по результатах потенціометричного титрування розчинів $AgNO_3$ розчинами NaA з подальшим розрахунком констант стійкості комплексів AgA з урахуванням рівноваг, що наведені вище. При цьому встановлені: відсутність комплексоутворення Ag^+ з молекулярною формою кислоти HA; зневажливо мале утворення комплексних форм $AgOH$ (концентрація менше $1 \cdot 10^{-8}$ моль/кг) та $Ag(OH)_2^-$ (менше $1.25 \cdot 10^{-14}$ моль/кг); як і у випадку системи Ag^+ -18-краун-6 для систем $Ag^+ - A^-$ $lg K_{AgA}$ практично не залежали ні від концентрації $AgNO_3$, ні від концентрації ліганду (Ac^- , Bz^-).

Калібруванням гальванічних кіл (I) за допомогою розчинів $AgNO_3$ різної концентрації також вивчено вплив фазово-дифузійного потенціалу на величини $lg K_{AgA}$ для різних концентрацій сольових містків

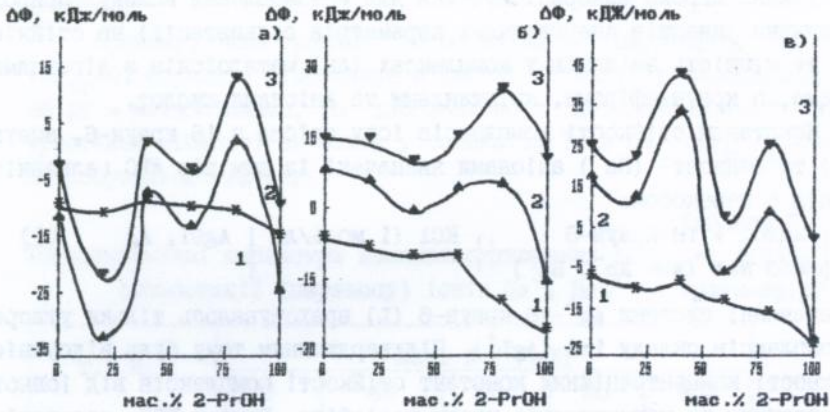


Рис.3. Залежність термодинамічних параметрів комплексоутворення Ag^+ з лігандами ($L = 18\text{К}6$ ефір(а), Ac^- (б), Bz^- (в)) від складу змішаного розчинника вода-2-пропанол при 298 К.

1 - ΔG_{AgL} ; 2 - ΔH_{AgL} ; 3 - $T\Delta S_{\text{AgL}}$;

(0.5 та 1.0 моль/кг NH_4NO_3), виготовлених як на основі води, так і на основі змішаних розчинників. Вплив рідинного потенціалу на величини $\lg K_{\text{AgL}}$ залишався постійним у межах експериментальної похибки визначення констант стійкості $\pm 0.08 \lg K$. В цих межах були також величини $\lg K_{\text{AgA}}$, визначені як на різних концентраційних фонах солі NH_4NO_3 (0.5-1.0 моль/кг), так і без нього; на основі цього можна припустити, що для вибраних умов експерименту в системах $\text{Ag}^+ - \text{A}^-$, $\gamma_{\text{AgA}} \cong \gamma_{\text{A}^-} \cdot \gamma_{\text{Ag}^+}$.

Константи стійкості (табл.3) комплексів срібла AgL ми розраховували за рівнянням

$$K_{\text{AgL}} = \frac{1 - 10^{\Delta E_1/\theta}}{10^{\Delta E_1/\theta} \{ [L]_1^{\text{вих}} - [\text{Ag}^+]^{\text{вих}} (1 - 10^{\Delta E_1/\theta}) \}} \quad (4)$$

де ΔE_1 - різниця ЕРС гальванічних кіл (I) у розчинах нітрату срібла незмінної концентрації в присутності 18-краун-6 або NaA) та без них;

$\theta = 2.303RT/F$; $[L]_1^{\text{вих}}$ і $[\text{Ag}^+]^{\text{вих}}$ - вихідні концентрації 18-краун-6, NaAc або NaBz та AgNO_3 , моль/кг.

У воді, 2-PrOH та їх сумішах, за винятком суміші, яка містить 80 мас% спирту, утворюються ентальпійно стабілізовані комплекси іону срібла з 18-краун-6 ефіром (рис.3.(а)). У 80 мас% суміші стабіль-

ність Ag^{18K6^+} визначається ентропійним фактором.

При додаванні NaA до розчину $AgNO_3$ стійкість утворених комплексів AgA обумовлена ентропійною стабілізацією при всіх складах суміші $H_2O-2-PrOH$; у чистому спирті стабільність комплексів $AgBz$ визначається ентальпійним внеском, а в стійкості комплексів $AgAc$ - ентальпійний та ентропійний внески порівнянні по величині (рис.3.(б) і (в)).

Таблиця 3

Константи стійкості ($\lg K_{AgL} \pm 0.08$) іонів Ag^+ з 18-краун-6 (18К6), ацетат- та бензоат- іонами у сумішах вода-2-пропанол при 288 -318 К (моляльна шкала).

% мас 2-PrOH	Температура, К			
	288	298	308	318
Комплекси Ag^{18K6^+}				
H_2O	1.70	1.63	1.56	1.50
20	2.12	1.91	1.74	1.55
40	1.51	1.47	1.43	1.39
60	1.84	1.75	1.68	1.61
80	1.88	1.89	1.90	1.91
100	2.76	2.61	2.47	2.34
Комплекси $AgAc$				
H_2O	1.11	1.14	1.20	1.24
20	1.46	1.49	1.53	1.56
40	1.79	1.79	1.78	1.78
60	1.80	1.82	1.85	1.87
80	3.48	3.51	3.53	3.56
100	4.63	4.53	4.44	4.36
Комплекси $AgBz$				
H_2O	1.16	1.30	1.43	1.45
20	1.71	1.83	1.86	1.93
40	1.43	1.54	1.74	2.00
60	2.39	2.35	2.32	2.28
80	2.81	2.86	2.91	2.96
100	4.38	4.24	4.11	3.99

Комплексоутворюючі властивості іону срібла з молекулярним та зарядженими лігандами (рис.3.(а)-(в), табл.4) залежать не тільки від природи катіону (Ag^+ - "м'який" іон) та лігандів, здібних до утворення, як правило, ентропійно стабілізованих комплексів в результаті електростатичних взаємодій (Ac^- , Bz^-), або ентальпійно стабілізованих

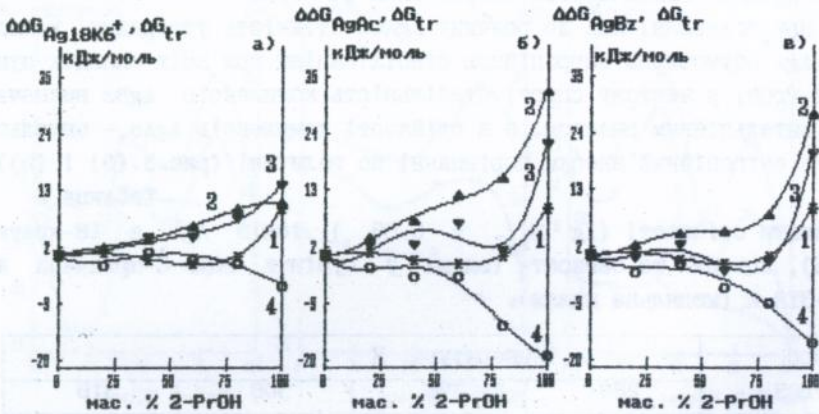


Рис.4. Залежність змін енергії Гіббса стійкості комплексів $\text{Ag}^+\text{-L}$ ($\text{L} = 18\text{К6}^+(\text{а}), \text{Ac}^-(\text{б}), \text{Bz}^-(\text{в})$) та сольватації частинок від складу змішаного розчинника вода-2-пропанол при 298 К.

1 - $\Delta G_{\text{tr}, \text{Ag}^+}$; 2 - $\Delta G_{\text{tr}, \text{L}}$; 3 - $\Delta G_{\text{tr}, \text{AgL}}$; 4 - $\Delta \Delta G_{\text{AgL}}$;

комплексів в результаті ковалентних (донорно-акцепторних) взаємодій (18-краун-6), але також від топологічних факторів та властивостей середовища.

Максимальний ступінь комплексоутворення катіонів з краун-поліефірами досягається при умові відповідності діаметру іону діаметру порожнини ліганду. Для іону срібла Ag^+ недотримання топологічних вимог ($r_{\text{Ag}^+} = 1.26\text{Å}$, $r_{18\text{К6}} = 1.3\text{-}1.6\text{Å}$), веде до наявності сил відштовхування між електродонорними атомами ліганду та до неповного зв'язування іону Ag^+ порожниною краун-ефіру. Завдяки цьому $\lg K_{\text{Ag}18\text{К6}^+}$ менше, ніж $\lg K_{\text{AgA}}$ (табл.3) у сумішах з більшим вмістом спирту, в той час як у воді та сумішах, які містять до 40 мас.% спирту, спостерігається зворотна закономірність.

З метою з'ясування кількісного внеску енергетики сольватації частинок у зміну стійкості (ΔG) та міцності (ΔH) комплексів AgL у водно-ізопропанольних сумішах були вивчені сольватаційні властивості іонів та лігандів.

Сольватаційні внески частинок в енергетику комплексоутворення іону Ag^+ з лігандами (18-Краун-6, Ac^- , Bz^-).

Зростання стійкості комплексів $\text{Ag}18\text{К6}^+$ в залежності від складу змішаного розчинника обумовлено (рис.4.(а)) енергетичними характеристиками сольватації іону срібла. Практично однакові зміни енергії

Гіббса переносу ліганда та його металокомплексу, внески яких в $\Delta\Delta G_{Ag^{18K6}^+}$ антибатні, підтверджують, що іон Ag^+ лише частково утворює зв'язок з електронодонорною порожниною.

В межі складів змішаного розчинника 20-60 мас.% 2-PrOH стабілізуючий внесок десольватації ацетат-іону ($\Delta G_{tr,Ac^-}$) компенсується зменшенням енергії Гіббса сольватації комплексу $AgAc$ і незначним ростом сольватації іонів срібла (рис.4.(б)). Різке зростання стабільності комплексів $AgAc$ у розчинниках, які містять від 60 до 100 мас% 2-PrOH, обумовлено десольватацією іонів Ag^+ і Ac^- .

Стійкість бензоатних комплексів срібла (рис.4.(в)) зобов'язана, головним чином, десольватації бензоат-іону, енергетика якої переважає дестабілізуючий внесок сольватації металокомплексу $AgBz$ в стійкість комплексу $\Delta\Delta G_{AgBz}$ у 2-PrOH та сумішах, що збагачені спиртом.

Таблиця 4
Зміни ентальпії (ΔH) комплексоутворення та сольватації (ентальпії переносу, ΔH_{tr}) частинок у системах Ag^+-A ($A = 18K6, Ac^-, Bz^-$)- H_2O -2-PrOH при 298 К, кДж/моль.

Т.П.К	Мас. % 2-PrOH				
	20	40	60	80	100
$\Delta\Delta H_{Ag^{18K6}^+}$	-21	5	-2	14	-13
$\Delta\Delta H_{AgAc}$	-2	-9	-4	-3	-24
$\Delta\Delta H_{AgBz}$	-5	16	-24	-9	-40
$\Delta H_{tr,Ag^+}$	0	2	6	5	-2
$\Delta H_{tr,Bz^-}$	16	16	8	-16	34
$\Delta H_{tr,18K6}$	24	34	38	43	57
$\Delta H_{tr,Ac^-}$	7	10	6	-12	42
$\Delta H_{tr,AgBz}$	11	34	-10	-20	-9
$\Delta H_{tr,Ag^{18K6}^+}$	3	40	42	62	43
$\Delta H_{tr,AgAc}$	5	4	8	-11	16

Зростання екзотермічності реакції утворення комплексів AgL ($\Delta\Delta H_{AgL}$) у пропанолі та сумішах, які містять 20 мас.% спирту в порівнянні з водою обумовлено ентальпією переносу лігандів ($18K6, Ac^-$ і Bz^-) з води у пропанол та його суміші з водою ($\Delta H_{tr,L} > 0$ - зменшення міцності зв'язків ліганд - молекули розчинника).

В межі складів змішаного розчинника 20-60 мас.% 2-PrOH для пар Ag^+-18K6 и Ag^+-Bz^- характерне зростання ендотермічності комплексоутворення в порівнянні з розчинником, що містить 20 мас.% спирту. Це визвано різким зменшенням міцності зв'язків у сольватах

комплексних частинок $Ag^{+}18K6^{+}$ та $AgVz^{-}$. Для пари $Ag^{+}-Ac^{-}$ екзотермічність процесу визначається переважно десольватацією ацетат-іону (зменшенням міцності зв'язків Ac^{-} -молекули розчинника, $\Delta H_{tr,Ac^{-}}$) у сумішах, які містять до 50 мас.% спирту, при подальшому зростанні вмісту спирту у сумішах - зменшенням міцності у сольватах Ag^{+} -іона.

Залежності зміни енергії Гіббса стійкості комплексів ΔG_{AgL} та сольватації частинок Ag_{tr} (рис.4.(а)-(в)) від складу змішаного розчинника вода-2-PrOH мають повільний, як правило, монотонний характер. Найявніші екстремуми для ентальпій та ентропій комплексоутворення та сольватації частинок (табл.4) від складу розчинника свідчать про те, що ентальпійні та ентропійні характеристики процесів комплексоутворення та сольватації у розчинах кількісно характеризують не тільки специфічні властивості розчинника, але і частинок - Ag^{+} , Vz^{-} , Ac^{-} , $18K6$, AgL .

ВИСНОВКИ РОБОТИ

1. Методом електрорушійних сил гальванічних кіл без переносу та з переносом визначені термодинамічні параметри ($lg K$, ΔG , ΔH , ΔS) комплексоутворення іонів металів (Na^{+} , K^{+} и Ag^{+}) з молекулярним (18-краун-6) та зарядженими Ac^{-} , Vz^{-}) лігандами складу 1:1 у змішаних розчинниках вода-2-пропанол по всьому складу від води до чистого спирту при 283 - 318 К.

2. Розроблені термодинамічні моделі (схеми) комплексоутворення іонів Na^{+} , K^{+} та Ag^{+} з молекулярним (18К6 ефіром) та зарядженими (Ac^{-} , Vz^{-}) лігандами у водно-ізопропанольних розчинниках.

3. Встановлено, що перехід від води до змішаних розчинників та чистого 2-пропанолу супроводжується зростанням стійкості комплексів ML^{+} , причому для $M18K6^{+}$ комплексів стабілізація несе переважно ентальпійний, а для AgA ($A = Vz^{-}$, Ac^{-}) - ентропійний характер.

4. Виявлені енергетичні внески сольватації реагентів, які визначають стійкість комплексів у водно-ізопропанольних розчинниках. Ріст стійкості обумовлений:

- для комплексів AgA ($A = Vz^{-}$, Ac^{-}) та $K18K6^{+}$ - зменшенням енергії Гіббса сольватації лігандів;

- для комплексів $18KM^{+}$ ($M = Na^{+}$, Ag^{+}) - зменшенням енергії Гіббса сольватації металоіонів.

5. Показано, що змінення міцності зв'язків ліганд-металоіон у комплексах ML кількісно визначається ендотермічними ефектами переносу лігандів $-\Delta H_{tr}$ ($18K6$, Ac^{-} , Vz^{-}), іонів Ag^{+} , K^{+} , комплексних частинок ML та екзотермічними ефектами переносу іона Na^{+} з води в суміші вода-2-пропанол.

Основний зміст дисертації викладено в таких публікаціях:

1. Диди Ю., Бондарев Н.В. Константы устойчивости комплекса $K18K6^+$ в смесях вода-2-пропанол: // Журн. общ. химии. - 1996. - Т. 66. - Вып. 8. - С. 1267-1270.
2. Диди Ю., Цурко Е.Н., Бондарев Н.В. Константы устойчивости комплекса Na^+ с 18-краун-6 эфиром в смесях вода - 2-пропанол при 283.15-318.15 К: // Журн. общ. химии. - 1997. - Т. 67. - Вып. 6. - С. 885-888.
3. Диди Ю., Цурко Е.Н., Бондарев Н.В., Керн А.П. Термодинамика реакций образования комплексов иона Ag^+ с 18-краун-6 (1806), ацетат- и бензоат- ионами в смесях вода-2-пропанол: // Вестн. ХГУ. - 1997. - Хим. науки. - № 1. С. 181-196.
4. Диди Ю., Бороденко В.И., Цурко Е.Н., Бондарев Н.В. Термодинамика образования комплексов $Ag(I)$ с ацетат- ионом в смесях вода-2-пропанол при 288.15 - 318.15 К: // Журн. общ. химии. - 1997. - Т. 67. - Вып. 7. - С. 1109-1115.
5. Бондарев Н.В., Кабакова Е.Н., Переселко В.Ф., Цурко Е.Н., Ельцов С.В., Диди Ю., Керн А.П., Жолновач А.М. Краун-эфиры - модельные соединения биологически-активных веществ при термодинамическом исследовании процессов в растворах // Тез. докл. XVII Укр. конф. по орг. химии. - Часть 2. - Харьков. - 1995. - С. 512.
6. Ельцов С.В., Диди Ю., Бондарев Н.В. Электрохимическое исследование комплексообразования иона K^+ с 18-краун-6 эфиром в воде и ее смесях с 2-пропанолом и ацетонитрилом // Тез. докл. I Укр. конф. по электрохимии. - Киев. - 1995. - С. 60.
7. 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 Междунар. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". - Иваново. - 1995. - С. 32.
8. Бондарев Н.В., Кабакова Е.Н., 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 // Тез. докл. I Междунар. конф. "Экологические проблемы бассейна реки Днепр в Украине, России и Беларуси". - Киев. - 1995. - С. 12-13.
9. 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. докл. XIV Укр. конф. по неорг. химии. - Киев. - 1996. - С. 58.

Діді Юсеф. Термодинаміка комплексоутворення іонів металів (Na^+ , K^+ , Ag^+) з 18-краун-6 ефіром, ацетат- та бензоат- іонами у сумішах вода-2-пропанол.

Дисертація на правах рукопису на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук з спеціальності 02.00.04 - фізична хімія Харківський державний університет, Харків, 1997.

Досліджена термодинаміка рівноваг комплексоутворення іонів Na^+ , K^+ та Ag^+ з молекулярним 18К6 та зарядженими (ацетат- (Ac^-) та бензоат- (Bz^-)) лігандами у системі вода-2-пропанол. Визначені константи стійкості комплексів Na^+ та K^+ з 18К6 ефіром методом гальванічних кіл без переносу, та комплексів іону срібла з 18К6, ацетат- та бензоат- іонами методом гальванічних кіл з переносом. Калориметричним методом визначені ентальпії розчинення та сольватації (переносу) 18К6 ефіру при 298 К. Методами розподілу та розчинення визначені енергії Гіббса переносу 18К6 ефіру з води у 2-пропанол та його суміші з водою при 298 К. Розраховані енергії Гіббса стійкості досліджених комплексів металіонів з електронодонорними лігандами та встановлені їх ентальпійний та ентропійний вклади в залежності від складу змішаного розчинника. На основі розроблених термодинамічних моделей комплексоутворення іонів Na^+ , K^+ , Ag^+ з електронодонорними лігандами різної природи встановлені закономірності у змінні стійкості та міцності комплексів з урахуванням кількісних сольватаційних внесків реагентів.

Ключові слова: краун-ефіри, константа стійкості, термодинамічні характеристики, змішані розчинники, розподіл, розчинення, ЕРС, калориметрія, сольватація, комплексоутворення.

Диди Юсеф. Термодинамика комплексообразования ионов металлов (Na^+ , K^+ , Ag^+) с 18-краун-6 эфиром, ацетат- и бензоат- ионами в смесих вода-2-пропанол.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. - Харьковский государственный университет, Харьков, 1997.

Исследована термодинамика равновесий комплексообразования ионов Na^+ , K^+ и Ag^+ с молекулярным и заряженными (ацетат- (Ac^-), бензоат- (Bz^-)) лигандами в системе вода-2-пропанол. Определены константы устойчивости комплексов Na^+ , K^+ с 18К6 эфиром методом ЭДС гальванических цепей без переноса, и комплексов иона Ag^+ с 18К6, ацетат- и бензоат- ионами методом ЭДС гальванических цепей с переносом. Калориметрическим методом определены энтальпии растворения и сольватации

(переноса) 18К6 эфира при 298 К. Методами распределения и растворимости определены энергии Гиббса переноса 18К6 эфира из воды в 2-пропанол и его смеси с водой при 298 К. Определена энергия Гиббса устойчивости исследуемых комплексов металлоионов с электронодонорными лигандами и установлены ее энтальпийный и энтропийный вклады в зависимости от состава смешанного растворителя. На основе разработанных термодинамических моделей комплексообразования ионов Na^+ , K^+ , Ag^+ с электронодонорными лигандами разной природы установлены закономерности в изменении устойчивости и прочности комплексов с учетом количественных сольватационных вкладов реагентов.

Ключевые слова: краун-эфиры, константы устойчивости, термодинамические характеристики, ЭДС, распределение, растворимость, сольватация, комплексообразование.

Didi Youssef. The thermodynamic of complexation of ions metals (Na^+ , K^+ , Ag^+) with 18-crown-6 ether (18C6), acetat-, and benzoat-ions in water-2-propanol mixtures.

Cand. Sci. Chem. Thesis (manuscript) on physical chemistry (02.00.04), Kharkov State University, Kharkov, 1997.

The thermodynamic equilibrium of the complexation of ions (Na^+ , K^+ , Ag^+) with molecular ligand 18C6 and charges ligands acetat- (Ac^-) benzoat- (Bz^-) ions has been investigated in system water-2-propanol.

The stability constants for the 1:1 complexes have been determined by potentiometry, used the cells galvanics with and without transfer. Using a calorimetric method, the enthalpy the stability and solvation (transfer) 18C6 ether at 298 K were determined. Using a solubility and distribution methods, were determined Gibbs energies of transfer 18C6 from water to 2-propanol and him mixtures with water at 298 K.

Gibbs energie of stability investments complexes ions metals with electrons-donnors have been calculated and was put in evidence enthalpy and entropy investments in dependence at composition mixtures solvent. In base of these property has been worked models (schemes) thermodynamic complexes formation ions Na^+ , K^+ , Ag^+ with electrons-donnors ligands the differents nature.

Confirmation changing of stability and firmly complexes with compte quantities of solvation investments of reactifs was put in evidence.

Key words: crown-ether, constants of stability, thermodynamic parameters, mixtures solvent, distribution, solubility, EME, solvation, formation complexes.

Формат 60×84 1/16. Тираж 100 экз. Заказ № 1247

Отпечатано на дубликаторе "Seiki" АО "КИПИ" СП "РИЗО"

310066, г. Харьков, пр. Ленина 17а, к. 405.

434527

AB 38.854

AB 38.854