

544.3:544.022

С.В. Душина, В.А. Шарнин, В.В. Александрийский

# НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЛЬВАТАЦИОННО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДХОДА ДЛЯ ОПИСАНИЯ РОЛИ РАСТВОРИТЕЛЯ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: dushina@isuct.ru, kax504@isuct.ru

*Показано развитие сольватационно-термодинамического подхода как инструмента в интерпретации экспериментальных данных термодинамики комплексообразования по следующим позициям: 1) сольватационный вклад донорного центра лиганда и координационного места центрального иона; 2) учет равновесия образования сольватов центрального иона в выражении константы устойчивости комплексной частицы; 3) изменение термодинамической характеристики переноса растворителя в соотношении сольватационных вкладов реагентов.*



Душина

**Светлана Владимировна** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ИГХТУ. Область научных интересов: термодинамика реакций комплексообразования, структура и сольватация реагентов.  
Тел.: +7(4932)30-73-46 доб. 3-28,  
e-mail: dushina@isuct.ru



Шарнин

**Валентин Аркадьевич** – д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии ИГХТУ, Заслуженный деятель науки РФ, Лауреат Премии Правительства РФ в области образования, Почетный работник высшего профессионального образования РФ, академик Академии инженерных наук РФ. Область научных интересов: термодинамика реакций комплексообразования и сольватации реагентов в различных средах.  
Тел.: +7(4932) 32-95-02,  
e-mail: sharn@isuct.ru



Александрийский

**Виктор Вениаминович** – д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений ИГХТУ. Область научных интересов: создание и исследование новых мезоморфных материалов с улучшенными физическими свойствами; специфические взаимодействия в растворах и жидкокристаллических супрамолекулярных системах.  
Тел.: +7(4932) 41-66-93,  
e-mail: nmr@isuct.ru

**Ключевые слова:** термодинамика, комплексообразование, сольватация, никотинамид, энтальпия, энергия Гиббса

Попытки объяснить и прогнозировать влияние растворителя на состояние химического равновесия предпринимались неоднократно. Одной из распространенных была теория Борна и Бьеррума [1] о влиянии диэлектрической проницаемости на константы комплексообразования с изменением состава водно-органического растворителя. Количественные закономерности действия воды на равновесия образования ионных пар установлены Маршеллом и Квистом [2]. Эта теоретическая позиция подвергнута критике Джилкерсоном [3] и Матесоном [4]. Но Фараглия, Россоти

[5] факту изменения концентрации воды отводили большую роль при изучении комплексообразования. Авторы [6] полагают, что для описания равновесных процессов в бинарных растворителях необходимо учитывать координацию обоих растворителей, равно как и их вытеснение из координационной сферы. Разработан метод определения числа сольватации и константы гидратации для ионов металлов, позволяющий рассчитать «специфические» («внутренние») константы устойчивости, независимо от природы растворителя.

Систематическое исследование координационных равновесий в водно-органических растворителях проведено Федоровым В.А. с коллегами [7]. Экспериментальные данные объясняются при помощи «фактора разбавления» в соответствии с уравнением

$$\lg K_i' = \lg K_i + \lg [H_2O], \quad (1)$$

на том основании, что процесс комплексообразования является реакцией замещения молекул растворителя молекулами (ионами) лиганда. Кроме того, сделан ценный вывод о том, что наряду с фактором разбавления I действуют еще два фактора: II – изменение сольватационных составляющих в  $\Delta G_r^\circ$  и III – обязательное, начиная с некоторых концентраций органического компонента, вхождение его молекул в координационную сферу.

Г.А. Крестову принадлежит заслуга в формировании целого научного направления по интерпретации экспериментальных данных по термодинамическим характеристикам координационных и протолитических равновесий в бинарных растворителях с помощью **сольватационно-термодинамического подхода**. В работе [8] этот подход применен для получения общих закономерностей в термодинамике реакций комплексообразования и сольватации реагентов. Было установлено, что изменение термодинамической характеристики переноса реакции, при варьировании состава водно-органического растворителя, находится в пределах изменения соответствующей функции переноса лиганда, взятой с обратным знаком.

Но изменения термодинамических характеристик реакций и реагентов для некоторых систем не укладываются в указанные закономерности, особенно для процессов образования комплексных ионов с пиридином и его производными. С целью анализа этой ситуации рассмотрим более детально роль растворителя в процессе комплексообразования на примере реакции комплексообразования  $Ag(I)$  с никотинамидом ( $NicNH_2$ ) в водно-этанольном растворителе.

При сольватационно-термодинамическом подходе [8] сольватационные вклады реагентов в изменение термодинамической характеристики переноса реакции образования никотинамидного комплекса серебра (I) распределились следующим образом (рис. 1).

Из данных рис. 1 очевидно, что увеличение устойчивости координационного соединения при переходе от воды к этанолу происходит на фоне усиления сольватации лиганда, а сольватационный эффект ионов ( $\Delta_r G_{ML} - \Delta_r G_M$ ) никак не коррелирует с изменением сольватационного эф-

фекта лиганда [10]. Это не соответствует закономерностям изменения термодинамических характеристик переноса реакций и сольватации реагентов при координации ионов  $d$ -металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типов в водно-органических растворителях [8,10].

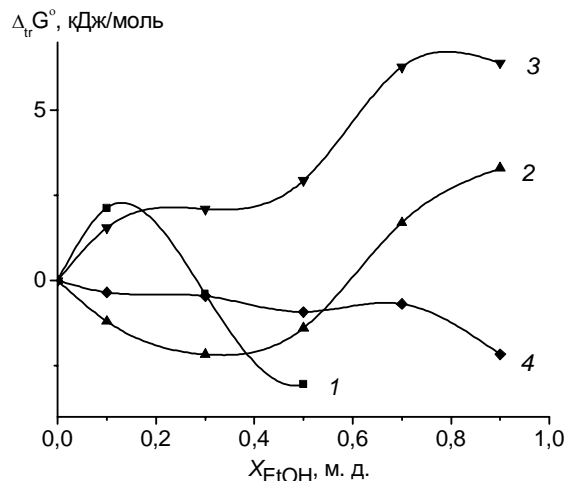


Рис. 1. Энергии Гиббса переноса лиганда (1), иона  $Ag^+$  (2) [9], комплексной частицы (3), и реакции комплексообразования ионов  $Ag^+$  с никотинамидом (4) в среде вода-этанол  
Fig. 1. Gibbs's transfer energy of ligand (1), ion  $Ag^+$  (2) [9] complex particle (3) and complexation reaction of  $Ag^+$  ions with nicotinamide (4) in water-ethanol media

Надо отметить, что при традиционном сольватационном подходе к описанию роли растворителя в реакциях комплексообразования не учитывается:

1. Сольватационный вклад **донорного центра лиганда** в термодинамическую характеристику переноса реакции образования координационного соединения.
2. Изменение термодинамической характеристики переноса **координационного центра иона металла**.
3. **Конкурирующего равновесия образования сольватов** (гидратов) центрального иона в выражении константы устойчивости комплексной частицы.
4. **Изменения термодинамической характеристики переноса растворителя** в соотношении сольватационных вкладов реагентов.

#### УЧЕТ ПЕРЕСОЛЬВАТАЦИИ ДОНОРНОГО ЦЕНТРА ЛИГАНДА

Особенности сольватации потенциального донорного центра лиганда – пиридинового азота (рис. 2) определяется его участием в образовании водородной связи в природы протонного растворителя.

С этих позиций становится понятным, почему в эксперименте сигналы ядер, смежных с

гетероатомом азота, смещаются в слабое поле (рис. 3). Этанол, по сравнению с водой, склонен к менее полярному взаимодействию, поэтому пересольватация гетероатома азота должна приводить к дезэкранированию смежных с ним ядер, что и наблюдается в эксперименте.

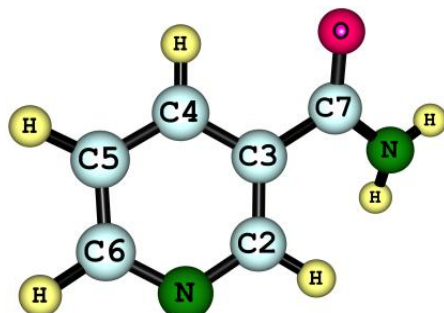


Рис. 2. Структурная формула с нумерацией Н- и С-атомов никотинамида

Fig. 2. A structural formula with numbering H- and C- nicotinamide atoms

Атомы C2 и C6 кольца (рис. 2) являются индикаторами образования и изменения силы водородной связи, которое будет наблюдаться по мере добавления спиртового компонента к воде. О сольватации гетероатома азота целесообразно судить по химическому сдвигу атома углерода C6. Атом C2 менее пригоден для такого анализа, поскольку он расположен между двумя функциональными группами, и влияние карбамидного заместителя является дополнительной причиной, осложняющей интерпретацию. Зависимость химического сдвига ядра углерода C6 от состава бинарного растворителя приведена на рис. 3.

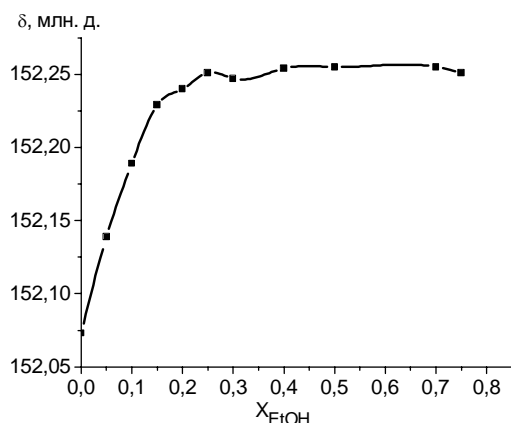
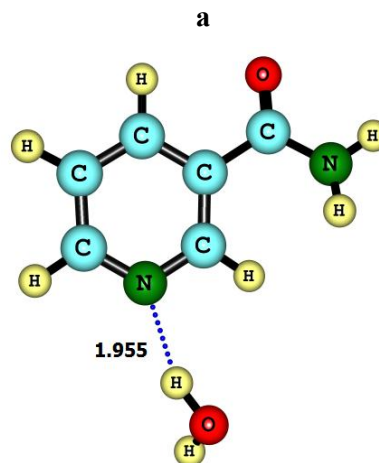


Рис. 3. Зависимость химического сдвига ядра углерода C6 от состава бинарного растворителя вода - этанол

Fig. 3. Dependence of C6 carbon nuclear chemical shift on composition of binary water - ethanol solvent

Сигнал ядра C6 (рис. 3) смещается в слабое поле примерно до  $X_{EtOH} = 0,25$ , а при более высокой концентрации неводного компонента

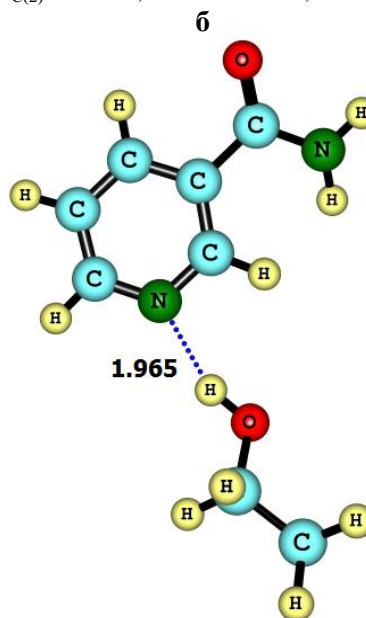
растворителя принимает постоянное значение. Это вполне может означать, что пересольватация гетероатома азота происходит до  $X_{EtOH}=0,25$  м. д.



$$E = -493,625, \Delta E = -25,493292 \text{ кДж/моль}$$

$$\delta_{C(6)}^{calc.} = 157,6171 \quad \Delta\delta = -1,8$$

$$\delta_{C(2)}^{calc.} = 152,3905 \quad \Delta\delta = -1,6583$$



$$E = -572,269, \Delta E = -24,2198 \text{ кДж/моль}$$

$$\delta_{C(6)}^{calc.} = 157,0428 \quad \Delta\delta = -2,3743$$

$$\delta_{C(2)}^{calc.} = 152,1894 \quad \Delta\delta = -1,8594$$

Рис. 4. Оптимизированные (RB3LYP/aug-cc-pVTZ) структуры сольватов: никотинамид-вода (а); никотинамид-этанол (1:1)(б)  
Fig. 4. The optimized solvates structures (RB3LYP/aug-cc-pVTZ) nicotinamide – water (a); nicotinamide – ethanol (1:1) (b)

Реальным также представляется решение вопроса о количественных характеристиках сольватации и пересольватации гетероцикла. Гетероатом азота, обладая неподеленной электронной парой, в малой степени сопряженной с ароматической  $\pi$ -системой, имеет в составе первой сольватной оболочки одну молекулу растворителя. В пользу этого свидетельствуют следующие аргументы: