

*На правах рукописи*

**Гессе Женни Фердинандовна**

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА(I) С ГЛИЦИНАТ-ИОНОМ  
В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

**02.00.01 – Неорганическая химия**

**02.00.04 – Физическая химия**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иваново – 2010

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

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
Шарнин Валентин Аркадьевич

**Научный консультант:** кандидат химических наук, доцент  
Исаева Вера Александровна

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Козловский Евгений Викторович

доктор химических наук, профессор  
Федоров Владислав Андриянович

**Ведущая организация:** Учреждение Российской академии наук Институт  
химии растворов РАН, г. Иваново

Защита состоится «29» ноября 2010г. в 10:00 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

Тел./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. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан «25» октября 2010г.

Ученый секретарь совета

Егорова Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Благодаря большой практической значимости, серебро является одним из наиболее изученных комплексообразователей, что позволяет синтезировать множество координационных соединений как в растворах, так и в твердом состоянии. Среди всех аминокислот, входящих в состав белков, глицин – единственное оптически неактивное соединение. Склонность глицина, как бидентатного лиганда, к кислотнo-основным равновесиям в растворах определяет его способность образовывать различные типы комплексов.

Устойчивость глицинатных комплексов серебра(I) в воде изучена достаточно хорошо, в то время как термодинамические исследования реакций комплексообразования ограничены единичными работами с противоречивыми результатами. В литературе практически отсутствуют данные о термодинамических характеристиках комплексообразования серебра(I) с глицинат-ионом в водно-органических растворителях.

В значительной степени это связано с проблемами экспериментального характера, обусловленными, с одной стороны, низкой растворимостью глицинатов серебра(I), а с другой – их относительно невысокой устойчивостью. Поэтому в научном и практическом отношении остается актуальной задача целенаправленного подбора растворителя в качестве оптимальной среды для протекания реакций путем исследования взаимосвязи между изменениями термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов.

Целью настоящей работы является установление закономерностей влияния сольватации реагентов на комплексообразование серебра(I) с глицинат-ионом в водно-органических растворителях.

Для достижения поставленной цели необходимо:

- ✓ определить константы устойчивости глицинатных комплексов серебра(I) в растворителях вода-этанол, вода-изопропанол, вода-ацетон и вода-диметилсульфоксид в максимально возможной области составов;
- ✓ исследовать изменение сольватного состояния глицинат-иона в водно-органических растворителях;
- ✓ изучить влияние состава и природы смешанных растворителей на экзотермичность реакций образования глицинатных комплексов серебра(I);
- ✓ исследовать закономерности в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов в водно-органических растворителях.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 годы (госконтракты № П964 и № 02.740.11.0253) и Аналитической ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы” на 2009-2010 годы (проекты № 2.1.1/5593 и № 2.1.1/5594).

### **Научная новизна**

Впервые экспериментально определены константы устойчивости глицинатных комплексов серебра(I) в водных растворах этанола, изопропанола, ацетона и диметилсульфоксида и энтальпии реакций их образования в среде растворителей вода-этанол, вода-диметилсульфоксид. С помощью метода распределения вещества между несмешивающимися фазами получены энергии Гиббса переноса глицина и глицинат-иона из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси.

Установлено, что повышение устойчивости глицинатных комплексов серебра(I) в водно-органических растворителях, а также изменение экзотермичности реакций комплексообразования и кислотно-основных равновесий лиганда в основном определяется энергетикой пересольватации глицинат-иона в смешанных средах. Выявлено аномальное соотношение ступенчатых энтальпий реакций образования моно- и бис-глицинатов серебра(I) в воде и водно-этанольных растворителях: экзотермичность присоединения второго лиганда почти вдвое превышает эффект от координации первого. Показано, что в водных растворах диметилсульфоксида по мере уменьшения содержания воды это соотношение меняется на обратное.

### **Практическая значимость работы**

Полученные в настоящей работе данные необходимы для создания научных основ использования растворителя как средства управления жидкофазными процессами с участием координационных соединений, а также могут быть использованы при разработке учебных курсов для магистрантов по направлению “Химия” и аспирантов по специальностям “Неорганическая химия” и “Физическая химия”.

### **Вклад автора**

Подбор и анализ научной литературы по теме диссертации, экспериментальная часть работы, а также обработка полученных результатов выполнена непосредственно автором. Постановка основных задач работы, разработка методик эксперимента и обсуждение результатов исследований выполнены под руководством В.А. Шарнина при участии научного консультанта В.А. Исаевой.

Автор признателен Г.И. Репкину за помощь в постановке и проведении калориметрических исследований.

*Достоверность результатов исследований* определяется надежностью работы аппаратуры, работоспособность которой проверялась по соответствующим стандартным методикам; воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных различными методами; сходимостью полученных и имеющихся в литературе данных.

### **Апробация работы**

Основные результаты исследований были представлены и обсуждались на: Всероссийском симпозиуме “Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах” (Красноярск, 2006); XVI и XVII Международных конференциях по химической термодинамике в России (Суздаль, 2007; Казань, 2009); XXIII и XXIV Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Одесса, 2007; Санкт-Петербург, 2009); III и IV Региональных конференциях молодых ученых “Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)” (Иваново, 2008, 2009).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 7 тезисов докладов.

### **Структура диссертации**

Диссертация изложена на 135 страницах, содержит 14 таблиц и 34 рисунка, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных итогов работы и списка используемой литературы, включающего 172 наименования.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Введение**

Отражено современное состояние проблемы, сформулированы цели и задачи исследования, приведено обоснование актуальности выбора темы, а также научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

### **Обзор литературы**

Проведен анализ литературных данных о сольватном состоянии глицина и глицинат-иона в водно-органических растворителях, а также родственных глицину простейших пептидов, аминокислот и их анионов. Отмечено, что установление общих закономерностей изменения термодинамических характеристик пересольватации аминокислот и их анионов в смешанных средах сдерживается дефицитом экспериментального материала.

Рассмотрены особенности сольватации серебра(I) в бинарных водно-органических и неводных средах. Дан краткий обзор литературных данных о комплексообразовании ионов переходных металлов с анионами аминокислот в водно-органических растворителях. Показано, что, несмотря на имеющиеся в литературе публикации, недостаточно данных для анализа влияния химических свойств иона металла, лиганда, физико-химических свойств смешанного растворителя на термодинамические характеристики реакции комплексообразования серебра(I) с глицинат-ионом в водно-органических средах.

## Экспериментальная часть

**Константы устойчивости** глицинатных комплексов серебра(I) определены методом потенциометрического титрования в цепи с переносом с использованием пары стеклянный–хлорсеребряный электрод.

В ячейке находился водно-органический раствор  $\text{AgNO}_3$  ( $1.5 \cdot 10^{-2}$  моль/л),  $\text{HClO}_4$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л); титрантом служил водно-органический раствор глицината натрия ( $8 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Ионная сила ( $\mu$ ) раствора составляла 0.1 ( $\text{NaClO}_4$ ) для водных растворов этанола, изопропанола и 0.3 ( $\text{NaClO}_4$ ) для водных растворов ацетона, диметилсульфоксида.

Подбор оптимальных концентрационных условий проведения эксперимента проводили по программе RRSU<sup>1</sup>. Результаты эксперимента обрабатывали с помощью программы PHMETR<sup>1</sup>.

**Тепловые эффекты** процесса протонирования глицинат-иона и реакций комплексообразования его с ионами серебра(I) в среде водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителей измерены на калориметре с изотермической оболочкой.

Тепловые эффекты протонирования глицинат-иона получены путем измерения теплот смешения водных растворов глицината натрия ( $4.23$  моль/кг р-ра) с водно-органическими растворами  $\text{HClO}_4$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и фонового электролита и скорректированы на теплоты разведения.

Определение тепловых эффектов реакций образования моно- и бис-глицинатных комплексов  $\text{Ag}^+$  проводили путем измерения теплот смешения водных растворов глицината натрия с водно-органическими растворами нитрата серебра(I), хлорной кислоты и фонового электролита с последующей корректировкой на теплоты разведения. В водных растворах этанола концентрация  $\text{AgNO}_3$  составляла  $1 \cdot 10^{-2} \div 2.5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, концентрация  $\text{HClO}_4$  –  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В растворителях вода-диметилсульфоксид концентрации  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  равнялись  $8 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л соответственно.

Для выбора оптимальных условий проведения термохимического эксперимента и повышения надежности результатов были использованы также и другие методики. Для обработки результатов эксперимента по определению энтальпий образования глицинатных комплексов  $\text{Ag}^+$  использовали программу HEAT<sup>1</sup>.

**Энергии Гиббса переноса** глицина из воды в водные растворы диметилсульфоксида определены методом распределения вещества между несмешивающимися фазами. В роли полярного растворителя выступала вода и ее смеси с ДМСО, а в качестве неполярного растворителя был выбран гексан.

Концентрацию глицина в воде и водно-диметилсульфоксидных растворах определяли рефрактометрически. Равновесную концентрацию глицина в слое гексана рассчитывали по разности исходной аналитической концентрации глицина и его конечной концентрации в смешанном растворителе.

<sup>1</sup> Васильев, В.П. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах / В.П. Васильев, В.А. Бородин, Е.В. Козловский – М.: Высш. школа, 1993. – 112 с.

Значения энергии Гиббса пересольватации глицинат-иона в водных растворах диметилсульфоксида были рассчитаны по уравнениям классической термодинамики с привлечением необходимых литературных данных.

Все эксперименты были проведены при 298К.

### Обсуждение результатов

#### *Термодинамика сольватации глицина и глицинат-иона в водно-органических растворителях*

Значения энергий Гиббса пересольватации глицина и глицинат-иона в водных растворах диметилсульфоксида представлены в табл. 1.

Таблица 1. Энергии Гиббса переноса глицина и глицинат-иона из воды в водные растворы диметилсульфоксида.

концентрация ДМСО, мол. д.	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4
$\Delta_{tr}G^\circ(\text{HGly}) \pm 2.0$ , кДж/моль	0.0	3.9	6.0	7.1	7.4
$\Delta_{tr}G^\circ(\text{Gly}^-) \pm 3.6$ , кДж/моль	0.0	5.5	12.9	20.6	26.8

Установлено, что в случае глицинат-иона вариация состава растворителя вода-ДМСО приводит к более существенному росту энергии Гиббса пересольватации: в одном и том же диапазоне составов смешанного растворителя прирост  $\Delta_{tr}G^\circ$  глицинат-иона примерно в 3.5 раза превышает изменение  $\Delta_{tr}G^\circ$  глицина.

Известно, что энергия Гиббса пересольватации глицинат-иона в смешанных средах содержит вклады от изменения сольватного состояния карбоксилатной и аминогруппы. С использованием необходимых литературных данных в работе установлено, что доминирующий вклад в величину  $\Delta G^\circ$  переноса глицинат-иона из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси дает пересольватация карбоксилатной группы, в то время как вклад аминогруппы будет незначителен. Вместе с тем, в работе отмечается, что изменение энергии Гиббса переноса глицинат-иона из воды в водные растворы диметилсульфоксида не может рассматриваться как простая алгебраическая сумма  $\Delta_{tr}G^\circ$  функциональных групп, входящих в состав иона, что связано с наличием других эффектов (в том числе взаимовлияния групп  $-\text{COO}^-$  и  $-\text{NH}_2$  при сольватации).

Как показывает рис. 1, значительный рост энергии Гиббса пересольватации глицинат-иона в водных растворах диметилсульфоксида определяется, главным образом, энергетической составляющей процесса ( $\Delta_{tr}H^\circ$ ), которая при обогащении раствора диметилсульфоксидом частично компенсируется энтропийным вкладом ( $-\text{T}\Delta_{tr}S^\circ$ ).

Установлена корреляция между значениями энергий Гиббса пересольватации глицинат-иона и константами автопротолиза водно-диметилсульфоксидных растворителей:

$$\Delta_{tr}G^\circ = 10.142 \cdot pK_i - 140.301, \text{ коэффициент корреляции } (R^2) \text{ равен } 0.979.$$

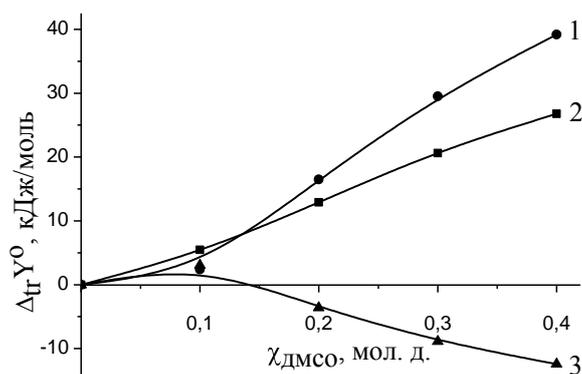


Рис. 1. Термодинамика сольватации глицинат-иона в водных растворах диметилсульфоксида:  $\Delta_{tr}H^\circ$  (1),  $\Delta_{tr}G^\circ$  (2) и  $-T\Delta_{tr}S^\circ$  (3).

Подтверждением того, что кислотно-основные свойства растворителей оказывают весьма значимое влияние на изменение термодинамических функций переноса, является тот факт, что в области концентраций органического соразтворителя 0.0÷0.4 мол. д порядок изменения констант автопротолиза индивидуальных растворителей вода (14) < метанол (16.7) < этанол (19.5) < изопропанол (20.84) < диметилсульфоксид (32) совпадает с порядком изменения энергий Гиббса переноса глицинат-иона из воды в смешанные растворители.

### ***Влияние водно-органических растворителей на экзотермичность протонирования глицинат-иона***

Как следует из табл. 2, процесс протонирования глицинат-иона в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных смесях во всей исследуемой области составов смешанного растворителя экзотермичен.

Таблица 2. Энтальпии протонирования глицинат-иона в водно-органических растворителях ( $\pm 1.0$  кДж/моль).

растворитель	$\mu$ (NaClO <sub>4</sub> )	концентрация орг. комп., мол. д.					
		0.0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4
вода-этанол	0.1	-43.3	-46.1	-47.1	-44.3	-41.3	-40.9
вода-диметилсульфоксид	0.3	-44.2	-47.4	-48.1	-49.4	-51.6	—

При этом характер изменения энтальпии реакции протонирования Gly<sup>-</sup> при увеличении содержания органического компонента различен: в водных растворах диметилсульфоксида эта зависимость носит убывающий характер, а в водных растворах этанола – экстремальный, с минимумом при содержании спирта 0.1 мол. д.

Анализ полученных результатов, выполненный с позиций сольватотермодинамического подхода, показал, что изменение сольватного состояния

лиганда ( $\text{Gly}^-$ ) и различия в сольватации его протонированной формы и протона ( $\Delta_{\text{tr}}H^\circ(\text{HGly}) - \Delta_{\text{tr}}H^\circ(\text{H}^+)$ ) дают противоположные вклады в изменение энтальпии реакции протонирования глицинат-иона (рис. 2). В водных растворах диметилсульфоксида первый вклад в изменение  $\Delta_{\text{tr}}H^\circ_{\text{r}}$  превышает второй вклад во всей области составов смешанного растворителя. Поэтому экзотермичность реакции протонирования глицинат-иона увеличивается. Такая закономерность во взаимосвязи термодинамических характеристик реакции и сольватации реагентов наблюдалась также при изучении реакций комплексообразования ионов d-металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типа в водно-органических растворителях.

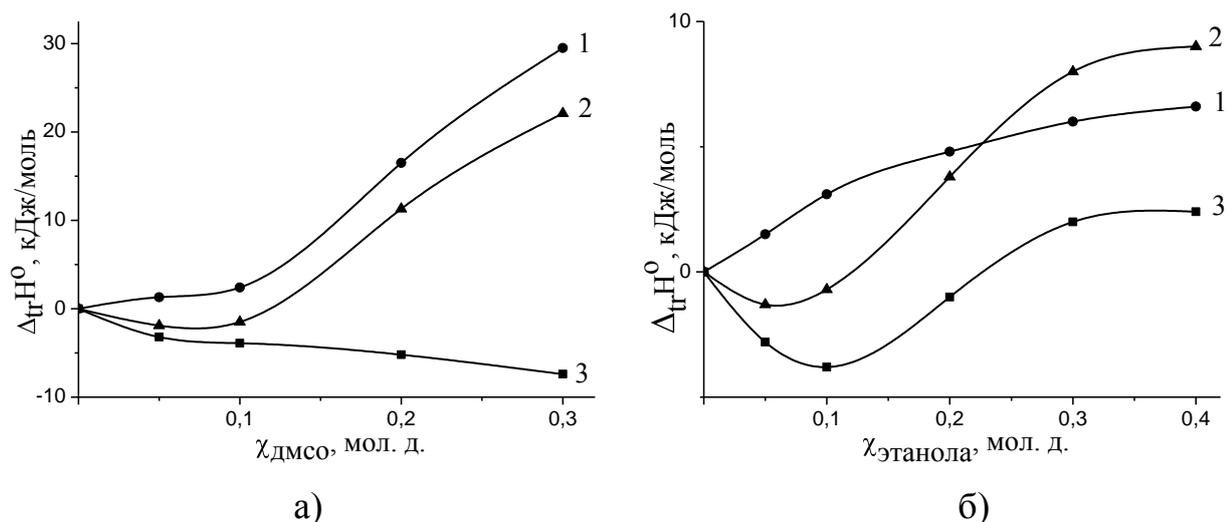


Рис. 2. Энтальпийные характеристики переноса реагентов и реакции протонирования глицинат-иона из воды в водные растворы диметилсульфоксида (а) и этанола (б):  $\Delta_{\text{tr}}H^\circ(\text{Gly}^-)$  (1),  $[\Delta_{\text{tr}}H^\circ(\text{HGly}) - \Delta_{\text{tr}}H^\circ(\text{H}^+)]$  (2),  $\Delta_{\text{tr}}H^\circ_{\text{r}}$  (3).

В водных растворах этанола при его концентрации до 0.25 мол. д. также превалирует сольватационный эффект глицинат-иона. Однако при дальнейшем увеличении содержания спирта преобладающими становятся различия в сольватации глицина и протона. Это и обуславливает экстремальный характер изменения энтальпии протонирования глицинат-иона в системе вода-этанол.

### ***Термохимия реакций комплексообразования серебра(I) с глицинат-ионом и сольватация реагентов в водно-органических растворителях***

Как видно из табл. 3, процесс комплексообразования серебра(I) с глицинат-ионом по обоим ступеням экзотермичен как в водно-диметилсульфоксидных, так и в водно-этанольных средах. В воде и водных растворах этанола наблюдается аномальное соотношение ступенчатых энтальпий образования моно- и бис-глицинатного комплексов серебра(I): экзотермичность присоединения второго лиганда почти вдвое превышает эффект от координации первого.

Результаты эксперимента показывают, что изменение состава растворителя вода-этанол практически не влияет на экзотермичность реакций

по обеим ступеням координации и не изменяет соотношения ступенчатых энтальпий. Напротив, увеличение содержания диметилсульфоксида в растворе приводит к увеличению экзотермичности первой ступени координации серебра(I) с глицинат-ионом и уменьшению экзотермичности реакции образования бис-глицинатного комплекса, изменяя соотношение ступенчатых энтальпий на обратное. В диссертации показано, что причиной этого является резкая десольватация комплексной частицы на второй ступени координации, вероятно, в результате перехода к структуре координационной сферы иона  $\text{Ag}^+$ , экранирующей его от взаимодействия с растворителем.

Таблица 3. Ступенчатые энтальпии комплексообразования серебра(I) с глицинат-ионом в водно-органических растворителях ( $\Delta H_{1,2} \pm 2.0$  кДж/моль).

растворитель	$\mu$ ( $\text{NaClO}_4$ )		концентрация орг. комп., мол. д.					
			0.0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4
вода-этанол	0.1	$\Delta H_1$	-17.6	-18.9	-18.8	-18.6	-18.0	–
		$\Delta H_2$	-31.2	-33.4	-29.1	-33.1	-31.1	–
вода-диметилсульфоксид	0.3	$\Delta H_1$	-18.1	-18.8	-20.6	-28.0	-22.2	-33.5
		$\Delta H_2$	-32.9	-38.7	-35.3	–	-20.6	-13.7

Рис. 3 показывает, что при образовании монолигандного комплекса во всей исследуемой области составов растворителей вода-диметилсульфоксид и вода-этанол вклад от пересольватации лиганда превышает различия в изменении сольватации иона металла и комплексной частицы, несмотря на принципиальное различие в пересольватации  $\text{Ag}^+$  в этих средах.

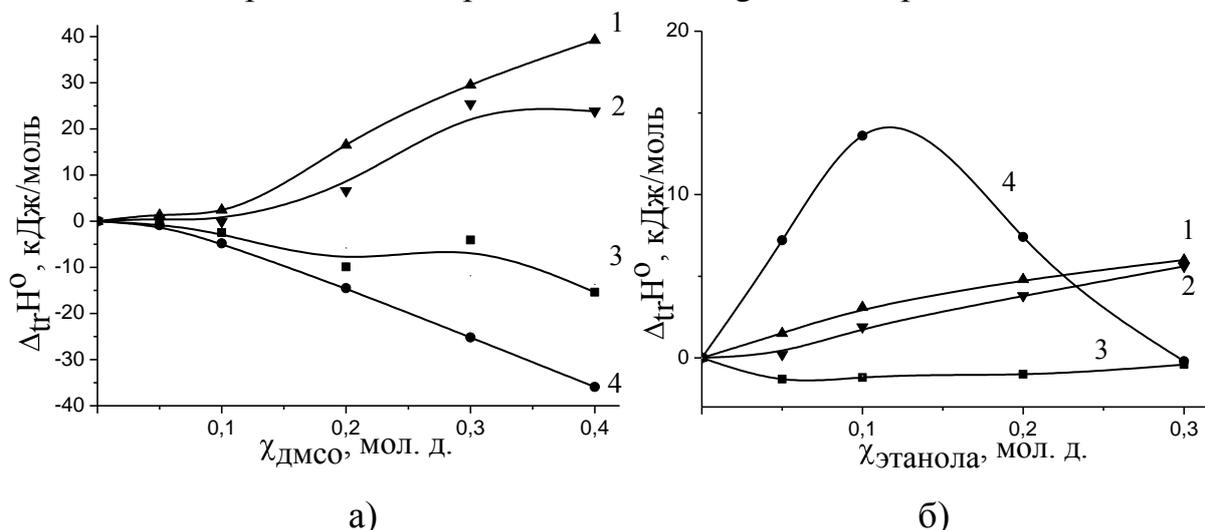


Рис. 3. Энтальпийные характеристики переноса реагентов и реакции комплексообразования серебра(I) с глицинат-ионом из воды в водные растворы диметилсульфоксида (а) и этанола (б):  $\Delta_{tr}H^\circ(\text{Gly}^-)$  (1),  $\Delta_{tr}H^\circ([\text{AgGly}]) - \Delta_{tr}H^\circ(\text{Ag}^+)$  (2),  $\Delta_{tr}H^\circ_r$  (3),  $\Delta_{tr}H^\circ(\text{Ag}^+)$  (4).

При этом соблюдаются следующие соотношения сольватационных вкладов:  $|\Delta_{tr}H^\circ(\text{Gly}^-)| > |\Delta_{tr}H^\circ([\text{AgGly}]) - \Delta_{tr}H^\circ(\text{Ag}^+)|$ ,  $|\Delta_{tr}H^\circ(\text{Gly}^-)| > |\Delta_{tr}H^\circ_r|$ , характерные

для реакций комплексообразования ионов других d-металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типов в водно-органических растворителях.

***Влияние сольватации реагентов на изменение устойчивости глицинатных комплексов серебра(I) в водно-органических средах***

В работе установлено, что увеличение содержания органического компонента в смешанном растворителе приводит к упрочнению моноглицината  $\text{Ag}^+$  (табл. 4). При этом наибольшее изменение устойчивости наблюдается в водных растворах ацетона, а наименьшее в водных растворах диметилсульфоксида. Аналогичное влияние водно-органические растворители оказывают на константы устойчивости бис-глицината серебра(I) (рис. 4).

Таблица 4. Константы устойчивости моноглицинатного комплекса серебра(I) в водно-органических растворителях ( $\lg K \pm 0.05$ ).

растворитель	$\mu$ ( $\text{NaClO}_4$ )	концентрация орг. комп., мол. д.							
		0.0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.35	0.4	0.5
вода – изопропанол	0.1	3.35	3.63	3.94	4.23	4.40	–	4.52	–
вода – этанол		3.35	3.63	3.88	4.10	4.25	–	4.47	4.63
вода – ацетон	0.3	3.36	3.86	4.04	4.47	4.84	5.11	5.43	–
вода – диметилсульфоксид		3.36	3.55	3.80	4.07	4.17	–	4.33	–

В литературе отсутствуют данные о структуре координационных соединений серебра(I) с глицинат-ионом. Однако на основании сравнения констант устойчивости комплексов серебра(I) с аминами, ацетат-ионом и глицинат-ионом, а также энтальпий процесса комплексообразования  $\text{Ag}^+$  с аммиаком и глицинат-ионом можно предположить, что координация иона  $\text{Ag}^+$  при образовании моно- и бис-глицинатов идет посредством азота аминогруппы, а карбоксилатная группа лиганда в комплексообразовании не участвует.

В водных растворах этанола уменьшение энергии Гиббса реакции (рис. 5а), а соответственно и повышение устойчивости моноглицинатного комплекса серебра(I), происходит в основном за счет энтропийной составляющей; энтальпийный вклад в величину  $\Delta G^\circ_r$  несколько меньше. В растворителях вода-диметилсульфоксид изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования серебра(I) с глицинат-ионом является результатом противодействия энтропийного и энтальпийного вкладов (рис. 5б), с преобладанием последнего.

Разложение величины  $\Delta_r G^\circ$  реакции образования  $[\text{AgGly}]$  на сольватационные вклады реагентов показывает, что повышение устойчивости моноглицината серебра(I) в водных растворах диметилсульфоксида, этанола и изопропанола происходит за счет того, что вклад в энергию Гиббса переноса реакции от десольватации глицинат-иона преобладает над эффектом усиления сольватации центрального иона на фоне незначительного изменения сольватного состояния комплексной частицы  $[\text{AgGly}]$  (рис. 6).

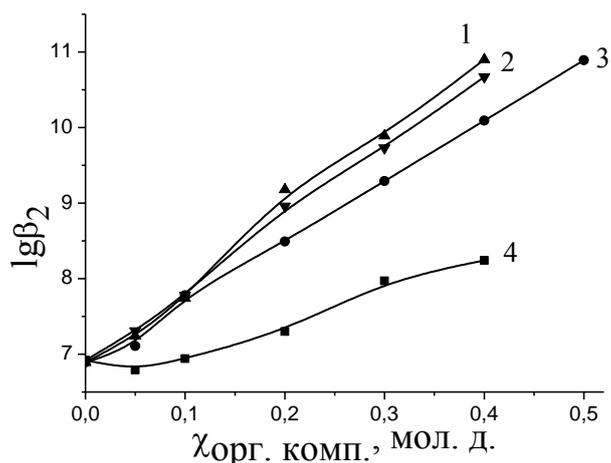


Рис. 4. Зависимости констант устойчивости бис-глицинатного комплекса серебра(I) от состава растворителей вода-ацетон (1), вода-изопропанол (2), вода-этанол (3), вода-диметилсульфоксид (4).

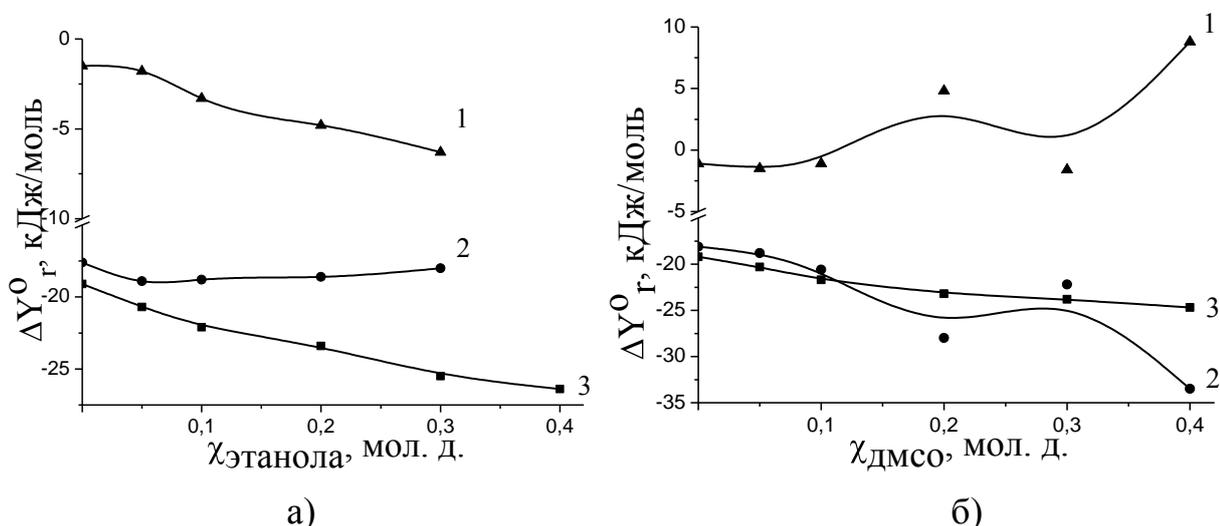


Рис. 5. Термодинамика комплексообразования серебра(I) с глицинат-ионом по первой ступени в растворителе вода-этанол (а) и вода-диметилсульфоксид (б):  $-T\Delta S_r^\circ$  (1),  $\Delta H_r^\circ$  (2),  $\Delta G_r^\circ$  (3).

Определяющий вклад пересольватации лиганда в величину  $\Delta_r G_r^\circ$  подтверждается также сравнительным анализом изменения  $\lg K$  моноглицината серебра(I) в водно-органических растворителях и роста устойчивости моноглицинатов никеля(II) и меди(II) в этих же средах. Обнаружено, что для каждого водно-органического растворителя замена иона-комплексообразователя  $Ag^+$  на  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  практически не влияет на темпы прироста  $\lg K$  при увеличении концентрации органического компонента в растворе. При этом при любом содержании органического соразтворителя устойчивость моноглицинатных комплексов растет в ряду  $Ag^+ < Ni^{2+} < Cu^{2+}$ , который соответствует ряду устойчивости Ирвинга-Вильямса, установленному для водных растворов.

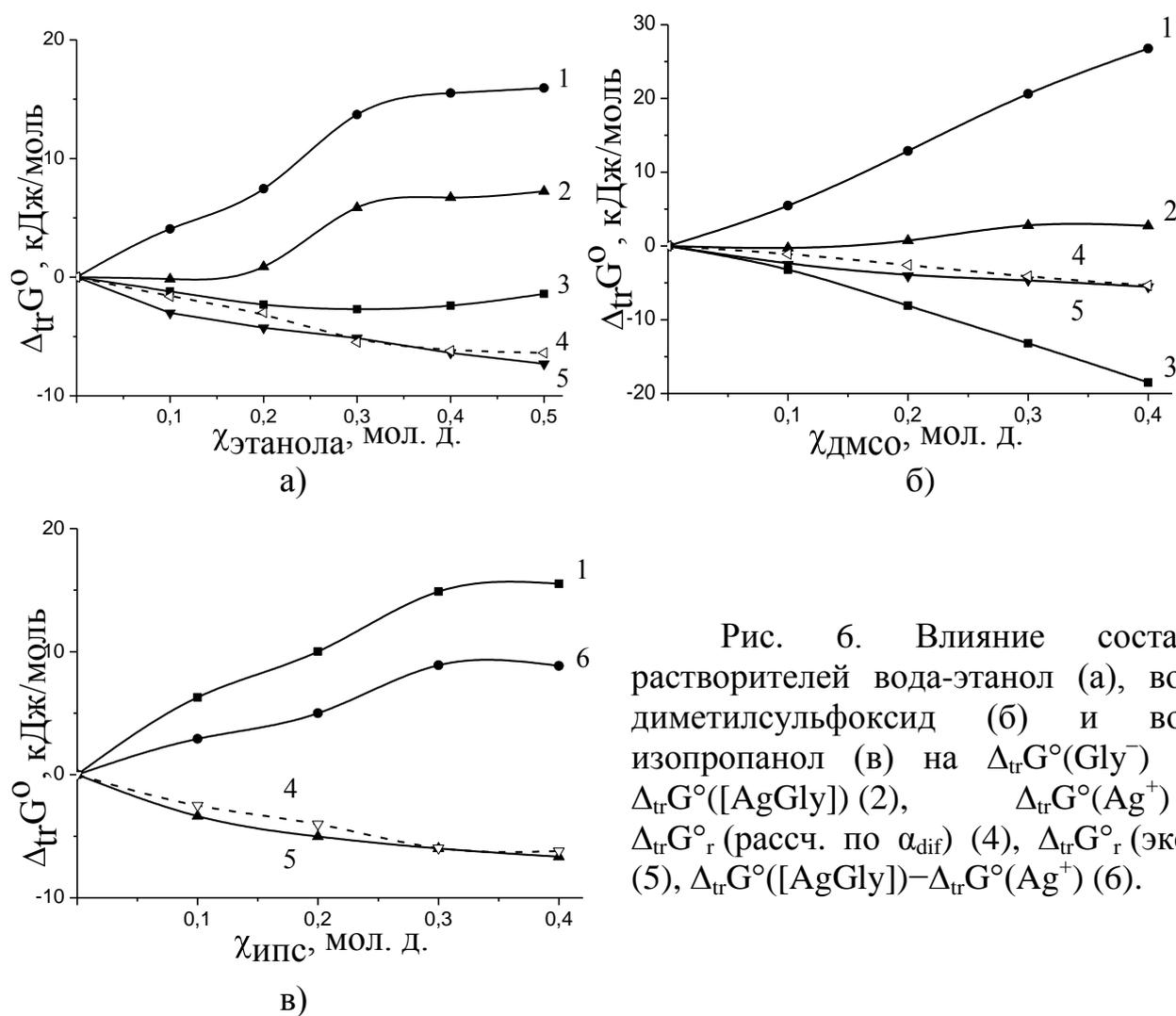


Рис. 6. Влияние составов растворителей вода-этанол (а), вода-диметилсульфоксид (б) и вода-изопропанол (в) на  $\Delta_{tr}G^\circ(\text{Gly}^-)$  (1),  $\Delta_{tr}G^\circ([\text{AgGly}])$  (2),  $\Delta_{tr}G^\circ(\text{Ag}^+)$  (3),  $\Delta_{tr}G^\circ_r$  (рассч. по  $\alpha_{\text{dif}}$ ) (4),  $\Delta_{tr}G^\circ_r$  (эксп.) (5),  $\Delta_{tr}G^\circ([\text{AgGly}]) - \Delta_{tr}G^\circ(\text{Ag}^+)$  (6).

Таким образом, по результатам проведенного исследования можно заключить, что при переходе от воды к водно-органическим растворителям независимо от природы органического компонента и его содержания в растворе основной вклад в повышение устойчивости глицинатов серебра(I) дает десольватация глицинат-иона, которая в значительной степени зависит от кислотно-основных свойств растворителя. Можно полагать, что существенного увеличения устойчивости глицинатов серебра(I) можно достичь в растворителях с высокой основностью и низкой координирующей способностью (ацетон, диоксан и др.). Предсказательный характер полученных результатов иллюстрирует сравнение изменений  $\Delta_{tr}G^\circ$  реакций, полученных экспериментально и рассчитанных по изменению сольватного состояния лиганда в рамках сольвато-термодинамического подхода<sup>2</sup> (рис. 6).

<sup>2</sup>Шорманов, В.А. Сольватация реагентов и ее влияние на смещение равновесий комплексообразования в водно-органических растворителях / В.А. Шорманов, В.А. Шарнин // Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты. Проблемы химии растворов / В.К. Абросимов [и др.]. – М.: Наука, 1998. – 247 с.

## ОСНОВНЫЕ ИТОГИ РАБОТЫ

1. Проведено экспериментальное исследование влияния сольватации реагентов на комплексообразование серебра(I) с глицинат-ионом в водных растворах этанола, изопропанола, ацетона и диметилсульфоксида:
  - потенциометрическим методом определены константы устойчивости глицинатных комплексов серебра(I) в растворителях вода-этанол, вода-изопропанол, вода-ацетон и вода-диметилсульфоксид переменного состава;
  - калориметрическим методом определены энтальпии реакции протонирования глицинат-иона и комплексообразования его с ионом серебра(I) в среде растворителей вода-этанол, вода-диметилсульфоксид;
  - с помощью метода межфазного распределения рассчитаны энергии Гиббса переноса глицина, глицинат-иона из воды в водные растворы диметилсульфоксида.
2. Обнаружено, что в водных растворах диметилсульфоксида глицин и глицинат-ион сольватируются слабее по сравнению с водой. Изменение энергии Гиббса переноса глицинат-иона из воды в водные растворы диметилсульфоксида определяется энтальпийной составляющей. Выявлена линейная корреляция между значениями  $\Delta_{tr}G^\circ(\text{Gly}^-)$  и константами автопротолиза растворителей вода-ДМСО.
3. Установлено, что зависимость  $\Delta H$  реакции протонирования  $\text{Gly}^-$  от состава смешанного растворителя носит убывающий характер в водных растворах диметилсульфоксида и экстремальный характер с минимумом в водных растворах этанола. Показано, что это является результатом различного влияния водно-органических растворителей на соотношение сольватационных вкладов участников кислотно-основного равновесия.
4. В водных растворах диметилсульфоксида обнаружена аналогия в изменении сольватационных вкладов реагентов в величину  $\Delta_{tr}H^\circ$  реакций протонирования  $\text{Gly}^-$  и комплексообразования его с серебром(I).
5. Выявлено аномальное соотношение ступенчатых энтальпий процессов образования моно- и бис-глицинатов серебра(I) в воде и системе вода-этанол: экзотермичность присоединения второго лиганда почти вдвое превышает эффект от координации первого. В водных растворах диметилсульфоксида по мере уменьшения содержания воды это соотношение меняется на обратное.
6. Установлено, что для реакций комплексообразования серебра(I) с глицинат-ионом в смешанных растворителях пересольватация лиганда играет определяющую роль в изменении устойчивости координационных соединений и термодинамических характеристик реакций комплексообразования.
7. Показано, что в реакциях комплексообразования  $\text{Ag}^+$  с глицинат-ионом соблюдаются основные закономерности в изменении термодинамических характеристик реакции и сольватации реагентов, установленные для ионов других d-металлов, что позволяет прогнозировать изменение устойчивости

глицинатных комплексов серебра(I) и энтальпии реакций комплексообразования при замене воды на другие органические растворители.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Исаева, В.А. Изменение устойчивости глицинатных комплексов серебра(I) в водно-ацетоновых и водно-изопропанольных растворах / В.А. Исаева, Ж.Ф. Гессе, В.В. Наумов, В.А. Шарнин // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52. – № 7. – С. 1243-1246.
2. Исаева, В.А. Комплексообразование серебра(I) с глицинат-ионом в водных растворах этанола и диметилсульфоксида / В.А. Исаева, В.В. Наумов, Ж.Ф. Гессе, В.А. Шарнин // Координационная химия. – 2008. – Т. 34. – № 8. – С. 631-635.
3. Гессе, Ж.Ф. Энергии Гиббса переноса глицина и глицинат-иона из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси / Ж.Ф. Гессе, В.А. Исаева, В.А. Шарнин // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 2. – С. 385-387.
4. Исаева, В.А. Влияние водно-ацетонового растворителя на кислотно-основные свойства глицилглицина / В.А. Исаева, В.В. Наумов, Ж.Ф. Гессе, В.А. Шарнин // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – № 3. – С. 477-480.
5. Гессе, Ж.Ф. Изменение устойчивости глицинатных комплексов серебра(I) в водно-этанольных растворителях / Ж.Ф. Гессе, В.А. Исаева, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. Всероссийский симпозиум “Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах”. – Красноярск, 2006. – С. 36-37.
6. Gesse, Z.F. The thermodynamics of complex formation and solvation of reagents in water-organic solutions of silver(I) and glycine” / Z.F. Gesse, V.V. Naumov, V.A. Isaeva, V.A. Sharnin // Тезисы доклада. XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, X International Conference on the Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions. – Suzdal, 2007. – P. 5/S-665-5/S-666.
7. Шарнин, В.А. Изменение устойчивости глицинатных комплексов серебра(I) в водно-органических растворителях / В.А. Шарнин, В.А. Исаева, В.В. Наумов, Ж.Ф. Гессе // Тезисы доклада. XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Украина, Одесса, 2007. – С. 747.
8. Гессе, Ж.Ф. Изменение энергии Гиббса переноса глицина и глицинат-иона из воды в растворы вода-диметилсульфоксид / Ж.Ф. Гессе, В.А. Исаева, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. III Региональная конференция молодых ученых “Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем” (Крестовские чтения). – Иваново, 2008. – С. 28-29.
9. Gesse, Zh.F. Thermodynamics of glycine acid-base equilibrium and reagents solvation in water-DMSO solvents / Zh.F. Gesse, V.V. Naumov, V.A. Isaeva, V.A. Sharnin // Тезисы доклада. XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Kazan, 2009. – V. II. – P. 216.

10. Гессе, Ж.Ф. Комплексообразование ионов d-металлов с глицинат-ионом в водных растворах ДМСО / Ж.Ф. Гессе, В.В. Наумов, В.А. Исаева, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и Молодежная конференция-школа “Физико-химические методы в химии координационных соединений”. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 579-580.
11. Гессе, Ж.Ф. Термохимия кислотно-основных равновесий глицина и реакций комплексообразования серебра(I) с глицинат-ионом в растворах вода-этанол / Ж.Ф. Гессе, Г.И. Репкин, В.А. Исаева, В.А. Шарнин // Тезисы доклада. IV Региональная конференция молодых ученых “Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем” (Крестовские чтения). – Иваново, 2009. – С. 75-76.