

УДК 541.8

ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СОЛЕЙ НАТРИЯ, КАЛИЯ, АММОНИЯ И СЕРЕБРА (I) С 18-КРАУН-6 ЭФИРОМ В ВОДНО-ПРОПАН-2-ОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

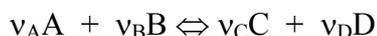
© 2007 Ларина О.В., Бондарев Н.В., Керн А.П.

Приведены результаты сопоставительного сольватационно-термодинамического и корреляционно-го анализа эффектов водно-пропан-2-ольных растворителей на реакции образования комплексов солей NaCl, KCl, NH₄Cl, AgNO₃ с 18-краун-6 эфиром. Показано влияние первичных эффектов среды на изменение катионной селективности 18-краун-6 в растворах.

Актуальность термодинамических исследований химических равновесий в стандартном состоянии в различных растворителях продиктована исключительно важной ролью растворителя как эффективного средства управления химическим процессом [1].

Степень связывания катионов электронодонорными лигандами и сила электролита в растворителе зависят от конкурирующих процессов – сольватации исходных веществ и продуктов реакции. Если в качестве эталонной среды выбрана вода, то изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции ($\Delta_r G^\circ$) при замене воды другим растворителем можно определить через энергии Гиббса переноса ($\Delta_{tr} G^{o,W \rightarrow SW}$) реагентов из воды (W) в водно-органический (SW) растворитель или первичные эффекты среды (γ_o – единый нулевой коэффициент активности [2]) исходных веществ и продуктов реакции (реагентов). По физическому смыслу $RT \ln \gamma_o = \Delta_{tr} G^{o,W \rightarrow SW}$ – это энергия Гиббса переноса 1 моля вещества из стандартного водного раствора в стандартный раствор в любом неводном (смешанном) растворителе. Под стандартным понимается гипотетический раствор единичной концентрации со свойствами бесконечно разбавленного (идеального) раствора [3].

В общем виде взаимосвязь между изменением энергии Гиббса реакции (химическим сродством, $\Delta_r G$):



при замене воды водно-органическим растворителем, первичными эффектами среды (γ_o) и коэффициентами активности (γ) реагентов в растворах заданной концентрации (X – молярная доля компонента) имеет вид [4-6]

$$\Delta_r G^{SW} - \Delta_r G^W = RT \left\{ \ln \frac{\gamma_{o,C}^{v_C} \gamma_{o,D}^{v_D}}{\gamma_{o,A}^{v_A} \gamma_{o,B}^{v_B}} + \ln \left[\frac{(X_C \gamma_C)^{v_C} (X_D \gamma_D)^{v_D}}{(X_A \gamma_A)^{v_A} (X_B \gamma_B)^{v_B}} \right]_{SW} - \ln \left[\frac{(X_C \gamma_C)^{v_C} (X_D \gamma_D)^{v_D}}{(X_A \gamma_A)^{v_A} (X_B \gamma_B)^{v_B}} \right]_W \right\} \quad (1)$$

где $RT \ln \frac{\gamma_{o,C}^{v_C} \gamma_{o,D}^{v_D}}{\gamma_{o,A}^{v_A} \gamma_{o,B}^{v_B}} = \Delta_r G^{o,SW} - \Delta_r G^{o,W} = v_C \Delta_{tr} G_C^o + v_D \Delta_{tr} G_D^o - v_A \Delta_{tr} G_A^o - v_B \Delta_{tr} G_B^o$, $\Delta_r G^o$ – стандартное химическое сродство (изменение стандартной энергии Гиббса реакции в воде (W) и водно-органическом растворителе (SW)); v – стехиометрические коэффициенты; индекс "r" при $\Delta_r G^o$ означает "reaction" (реакция), а индекс "tr" при $\Delta_r G^o$ означает "transfer" (перенос).

Таким образом, для количественной оценки влияния растворителя на способность различных веществ к химическому превращению необходимо располагать данными о первичных эффектах среды и концентрационных коэффициентах активности реагентов.

Экспериментально определяемые термодинамические константы равновесий преимущественно стандартизированы либо по шкале молярных концентраций, либо по шкале молярностей. Однако, согласно [7], для корректного сравнения термодинамики процессов в различных растворителях необходимо использовать шкалу концентраций, которая не зависит от физиче-

ских свойств растворителя (плотность, молекулярная масса). Поэтому, как было показано в [8], использование шкалы сольвомоляльностей имеет принципиальное значение для сопоставительного анализа термодинамических функций процессов и переноса вещества из одного растворителя в другой, поскольку при переходе от одного растворителя к другому сохраняется постоянным отношение количества молей растворенного вещества и растворителя.

По определению [9], сольвомоляльность является рациональным, безразмерным параметром состава раствора и вычисляется по формуле $C_{sm} = 55.51(n_2/n_1)$, где n_1 и n_2 – число молей растворителя и растворенного вещества. Множитель 55.51 равен количеству вещества H_2O в одном кг воды. Если в качестве растворителя сравнения выбирается вода, шкала называется аквамоляльной [8].

Анализ соотношений между константами равновесий, стандартизированными по разным концентрационным шкалам, приведен в [10].

Целью данной работы является сопоставительный термодинамический и корреляционный анализ влияния аквамоляльных эффектов водно – пропан-2-ольных (2-PrOH) растворителей на устойчивость комплексов натрия, калия, аммония и серебра (I) с эфиром 18-краун-6 (L) и термодинамическая интерпретация изменения катионной селективности 18-краун-6 в стандартном состоянии.

Уравнение связи изменения стандартной энергии Гиббса ($\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$) со свойствами среды (энергиями Гиббса переноса реагентов $\Delta_{tr} G_R^\circ$ или первичными эффектами среды $\gamma_{o,R}$) вытекает из обобщенной сольватационно-термодинамической модели равновесий в растворах [11,12] и имеет вид

$$\prod K_i^{SW} = \prod K_i^W \exp\left\{\frac{\sum \Delta_{tr} G_R^\circ}{RT}\right\} = \prod K_i^W \prod \gamma_{o,R}^{\nu_R} \quad (2)$$

Термодинамические константы устойчивости комплексов в воде, пропан-2-оле и водно-пропан-2-ольных растворителях (массовые доли/молярные доли пропан-2-ола: 0.2/0.070, 0.4/0.167, 0.6/0.310, 0.8/0.545) в шкале моляльностей при разных температурах (283.15 – 318.15 К) определены нами ранее и приведены в работах: [13,14] – коронаты калия, [14,15] – коронаты натрия, [16] – коронаты серебра (I), [17] – коронаты аммония.

Термодинамика комплексообразования. Температурная зависимость экспериментальных констант устойчивости коронатов натрия, калия, аммония и серебра (I) [13-17] аппроксимирована линейным уравнением

$$\lg K_{ML} = A + \frac{B}{T} \quad (3)$$

Для проверки значимости уравнения регрессии (3) применен критерий дисперсионного анализа (F – критерий). В этой связи для проверки нулевой гипотезы $H_0: A = B = 0$ использована статистика [18]:

$$F_{набл} = \frac{\frac{1}{k} Q_{dev}}{\frac{1}{n-k-1} Q_r},$$

которая при выполнении гипотезы H_0 имеет F -распределение с $\nu_1 = k$ и $\nu_2 = n-k-1$ степенями свободы. Здесь n – число экспериментальных точек, k – число коэффициентов уравнения регрессии без свободного члена; Q_{dev} – сумма квадратов отклонений $\lg K_{ML}^{расч}$, рассчитанных по

уравнению регрессии, от среднего $\lg \bar{K}_{ML} = \frac{\sum_{i=1}^n \lg K_{ML,i}}{n}$: $Q_{dev} = \sum_{i=1}^n \left(\lg K_{ML,i}^{расч} - \lg \bar{K}_{ML} \right)^2$; Q_r –

сумма квадратов отклонений экспериментальных $\lg K_{ML}$ от регрессии $\lg K_{ML}^{расч} = A + \frac{B}{T}$:

$Q_r = \sum_{i=1}^n (\lg K_{ML,i} - \lg K_{ML,i}^{расч})^2$. Если $F_{набл} > F_{кр}$, гипотеза $H_0: A = B = 0$ отвергается, т.е. хотя

бы один из коэффициентов уравнения регрессии не равен нулю.

Проверка значимости коэффициентов A и B проведена по t – критерию. Гипотеза $H_0: A = 0$, $t_{набл} = \frac{A}{s_A}$; гипотеза $H_0: B = 0$, $t_{набл} = \frac{B}{s_B}$, где s_A и s_B – стандартные отклонения коэффициентов уравнения регрессии (3). Если $|t_{набл}| > t_{кр}$, гипотеза $H_0: A = B = 0$ отвергается, т.е. коэффициенты A и B значимы (не равны нулю).

Стандартные термодинамические характеристики реакции комплексообразования рассчитаны по соотношениям

$$\Delta_r G_{ML}^0 = -RT \ln K_{ML} = -2.303R(AT + B), \Delta_r H_{ML}^0 = -2.303RB, \Delta_r S_{ML}^0 = 2.303RA, (4)$$

где $M \equiv Na^+, K^+, NH_4^+$ или Ag^+ .

Коэффициенты уравнения регрессии (3), их статистические оценки и термодинамические характеристики реакции образования комплексов LM в шкале моляльностей при 298.15K приведены в табл. 1.

В воде константы устойчивости уменьшаются в ряду $\lg K_{LK^+} > \lg K_{LAg^+} > \lg K_{LNH_4^+} > \lg K_{LNa^+}$. При замене воды на пропан-2-ол этот ряд претерпевает существенные изменения: $\lg K_{LK^+} > \lg K_{LNH_4^+} > \lg K_{LNa^+} > \lg K_{LAg^+}$, что свидетельствует об определяющей роли эффектов среды в координации катионов с краун-эфиром.

Для всех исследованных коронатов, за исключением краун-эфирных комплексов серебра (I) в растворителе вода-пропан-2-ол ($X_{2-PrOH} = 0.545$), с возрастанием температуры выявлено уменьшение устойчивости комплексов.

Зависимости экспериментальных термодинамических характеристик комплексообразования ($\Phi \equiv G, H$ или S) от массовой доли (w) пропан-2-ола аппроксимированы полиномами

$$\Delta_r \Phi^0(w) = \sum_{k=0}^m a_k w^k \quad (m = 2 \div 4) \text{ методом наименьших квадратов. Полиномы описывали экспериментальные точки в доверительных границах: } \Delta_r G^0, \pm (0.06 \div 0.5) \text{ кДж/моль, } \pm 2.303RT \delta \lg K_{LM},$$

где $\pm \delta \lg K_{LM}$ – доверительный интервал констант устойчивости комплексов (табл. 1); $\Delta_r H^0, \pm (0.2 \div 3.2) \text{ кДж/моль, } \pm 2.303t_{n-k-1} s_B R$; $\Delta_r S^0, \pm (1 \div 9) \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К), } \pm 2.303t_{n-k-1} s_A R$.

На рис. 1 представлены интерполированные стандартные термодинамические характеристики комплексообразования, стандартизированные по шкале аквамоляльностей, в зависимости от состава водно-пропан-2-ольного растворителя (с шагом $X_{2-PrOH} = 0.1$) при 298.15K.

В воде, спирте и смешанных растворителях (рис. 1) с содержанием пропан-2-ола до $X_{2-PrOH} \leq 0.5$ координация катионов натрия и калия с краун-эфиром приводит к образованию энтальпийно стабилизированных комплексов ($\Delta_r H^0 < 0, \Delta_r S^0 < 0$); при $X_{2-PrOH} \geq 0.6$ образуются энтропийно стабилизированные коронаты ($\Delta_r H^0 > 0, \Delta_r S^0 > 0$).

Устойчивость монокоронатов аммония в водно-пропан-2-ольном растворителе имеет энтальпийную природу (рис. 1), а взаимодействие энтальпийного и энтропийного эффектов образования комплексов серебра (I) с краун-эфиром приводит к появлению минимума при $X_{2-PrOH} \approx 0.35$ на зависимости константы устойчивости короната серебра от состава водно-пропан-2-ольного растворителя.

Выявленные в работе термодинамические закономерности координации катионов с эфиром 18-краун-6 подтверждаются энтальпийно-энтропийными корреляциями

$$T\Delta_r S^0 = \alpha \Delta_r H^0 + (T\Delta_r S^0)_0, (5)$$

известными в научной литературе как компенсационный эффект [19-21] (табл. 2).

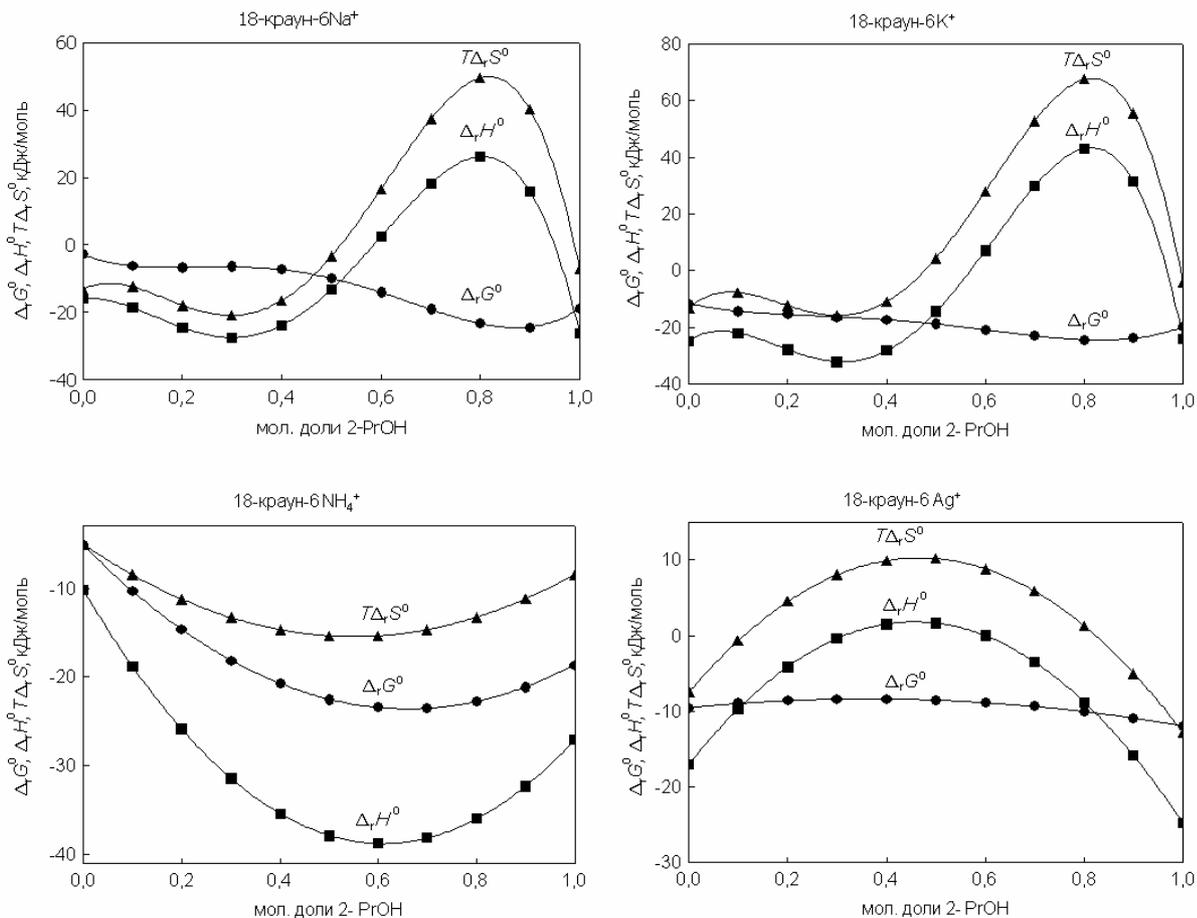


Рис. 1. Зависимости стандартных термодинамических характеристик образования комплексов натрия, калия, аммония и серебра с эфиром 18-краун-6 от состава водно-пропан-2-ольного растворителя при 298.15 К.

Таблица 2. Параметры и границы применимости уравнения (5)

Коронат	$(T\Delta_r S^0)_0$	α	n	r	s	$F_{\text{набл}}$	Границы применимости
LNa^+	14.2 ± 0.8	0.31 ± 0.03	7	0.999	0.79	7767	$0.2 \leq X_{2\text{-PrOH}} \leq 0.8$
LK^+	19.9 ± 0.6	1.11 ± 0.02	8	0.999	0.66	18741	$0.2 \leq X_{2\text{-PrOH}} \leq 0.9$
LNH_4^+	-1.6 ± 0.8	0.37 ± 0.03	7	0.998	0.26	1289	$0 \leq X_{2\text{-PrOH}} \leq 0.6$
LAg^+	9.2 ± 1.1	0.97 ± 0.08	11	0.994	1.2	698	$0 \leq X_{2\text{-PrOH}} \leq 1.0$

Примечание. n – число пар $T\Delta_r S^0 - \Delta_r H^0$ для водно-пропан-2-ольных растворителей с шагом $X_{2\text{-PrOH}} = 0.1$; α – количественная мера компенсации энтальпии энтропийным эффектом комплексообразования (если $\alpha < 1$ – в устойчивости комплексов преобладают энтальпийные эффекты, при $\alpha > 1$ – энтропийные); $\Delta_r G^0 = -(T\Delta_r S^0)_0$, если $\alpha = 1$, так как $\Delta_r G^0 = (1-\alpha)\Delta_r H^0 - (T\Delta_r S^0)_0$.

Проведен корреляционный анализ [18,22,23] влияния свойств водно-пропан-2-ольного растворителя на энергетику реакций образования комплексов натрия, калия, аммония и серебра (I) с 18-краун-6 эфиром. Установлено, что электрофильность, основность и диэлектрическая проницаемость растворителя не оказывают влияния на изменение энергии Гиббса комплексообразования (принцип линейности свободных энергий (ЛСЭ) [24] не соблюдается).

Для оценки влияния водно-пропан-2-ольного растворителя на устойчивость краун-эфирных комплексов в работе использовано линейное однопараметрическое уравнение вида

$$\Delta_r G^0 = A_1 + B_1 \cdot \delta_N^2. \quad (6)$$

Здесь δ_N^2 – нормализованная плотность энергии когезии смешанного растворителя $\delta_N^2 = \delta^2(\text{S}) / \delta^2(\text{H}_2\text{O})$. Плотность энергии когезии рассчитана по соотношению

$$\delta^2 = \frac{\Delta_{vap}H - RT}{V_m}$$

Энтальпии испарения смешанных растворителей ($\Delta_{vap}H$), найденные по температурной зависимости давления насыщенного пара над смешанным растворителем, взяты из работы [25].

В табл. 3 приведены статистические оценки и границы применимости уравнения регрессии (6). Знаки при коэффициентах регрессии свидетельствуют о повышении устойчивости комплексов с уменьшением плотности энергии когезии. Так как уменьшение энергии когезионных взаимодействий растворитель-растворитель способствует стабилизации (сольватации) растворенных частиц [26], то при координации катионов с краун-эфиром смешанный растворитель вода-пропан-2-ол в большей мере стабилизирует комплексные частицы LM, чем исходные реагенты – катионы и краун-эфир, что в конечном итоге и обуславливает рост устойчивости коронатов.

Таблица 3. Параметры регрессионной зависимости (6) энергии Гиббса реакции образования комплексов (кДж/моль) натрия, калия, аммония и серебра (I) с 18-краун-6 эфиром в сольвомолярной шкале от плотности энергии когезии водно-пропан-2-ольных растворителей при 298.15 К

Коронат	A_1	B_1	n	s	r	$F_{набл}$	Границы применимости
LNa ⁺	-14 ± 4	11 ± 6	6	0.62	0.985	63.4	$0 \leq X_{2-PrOH} \leq 0.5$
LK ⁺	-22.2 ± 1.6	11 ± 2	6	0.46	0.986	141.9	$0 \leq X_{2-PrOH} \leq 0.5$
LNH ₄ ⁺	-32.6 ± 1.3	28 ± 2	8	0.58	0.997	944.2	$0 \leq X_{2-PrOH} \leq 0.7$
LAg ⁺	-15.4 ± 2.5	17 ± 7	7	0.51	0.937	35.6	$0.4 \leq X_{2-PrOH} \leq 1.0$

Границы применимости уравнений (5) и (6) установлены по F -критерию ($F_{набл} > F_{кр}$), t -критерию ($|t_{набл}| > t_{кр}$) и коэффициенту корреляции ($r \geq 0.937$).

Взаимосвязь термодинамики комплексообразования и сольватации в водно-пропан-2-ольных растворах солей и краун-эфира. Для частного случая – реакции образования комплексов натрия, калия, аммония и серебра (I) с 18-краун-6 эфиром



уравнение (2) приводится к виду

$$\begin{aligned} \Delta_{tr}G_{LM}^{\circ} &= \Delta_rG_{LM}^{\circ, SW} - \Delta_rG_{LM}^{\circ, W} = \Delta_{tr}G_{ML}^{\circ} - (\Delta_{tr}G_M^{\circ} + \Delta_{tr}G_L^{\circ}) = \\ &= RT(\ln \gamma_{o,LM} - \ln \gamma_{o,M} - \ln \gamma_{o,L}) \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение (7) положено в основу сольватационно-термодинамического анализа эффектов водно-пропан-2-ольного растворителя (до $X_{2-PrOH} = 0.4$) в координации катионов натрия, калия, аммония и серебра (I) с 18-краун-6 эфиром.

Соотношение между энергиями Гиббса переноса реагентов в различных концентрационных шкалах имеет вид

$$\Delta_{tr}G_i^{\circ}(C_{sm}) = \Delta_{tr}G_i^{\circ}(X) = \Delta_{tr}G_i^{\circ}(m) + RT \ln M_w/M_{SW} = \Delta_{tr}G_i^{\circ}(c) + RT \ln (M_w \rho_{SW}/M_{SW} \rho_w),$$

где M_w – молекулярная масса воды; $M_{SW} = (X_w M_w + X_{2-PrOH} M_{2-PrOH})$ – молекулярная масса смешанного водно-пропан-2-ольного растворителя; ρ_w, ρ_{SW} – плотность воды и смешанного растворителя.

Таким образом, при сольватационно-термодинамическом анализе химических равновесий на основе параметров переноса использование шкалы мольных долей и сольвомолярной шкалы является равноценным.

Энергии Гиббса переноса 18-краун-6 эфира определены из данных по константам распределения лиганда между несмешивающимися фазами бензол/вода (K_1) и бензол/вода-пропан-2-ол (K_2 , до $X_{2-PrOH} = 0.23$)

$$\Delta_{tr}G_L^{\circ} = RT \ln \frac{K_1}{K_2} \quad (8)$$

и данных по растворимости (S_L) коронанда в пропан-2-оле, воде и смешанном растворителе вода-пропан-2-ол, содержащем $X_{2-PrOH} = 0.55$ [16]

$$\Delta_{tr}G^{\circ}_L = RT \ln \frac{S_L^W}{S_L^{SW}}. \quad (9)$$

В работе использованы энергии Гиббса переноса катионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ из воды в водно-пропан-2-ольные растворители, полученные авторами [27,28] делением молярных энергий Гиббса переноса солей на ионные составляющие на основе тетрафениларсоний-тетрафенилборатной (ТАТВ) гипотезы и табулированные с шагом $X_{2\text{-PrOH}} = 0.1$.

Энергии Гиббса переноса катионов серебра (табл. 4) из воды в водно-пропан-2-ольные растворители, стандартизированные в шкале мольных долей $\Delta_{tr}G^{\circ}(\text{Ag}^+)_X$, рассчитаны нами по данным о произведении растворимости (L_a) иодида серебра в воде и водно-пропан-2-ольных растворителях [29,30], энергиях Гиббса переноса иодида натрия и катионов натрия из воды в водно-пропан-2-ольные растворители [27,28]:

$$\Delta_{tr}G^{\circ}(\text{Ag}^+)_X = \Delta_{tr}G^{\circ}(\text{AgI})_c - \Delta_{tr}G^{\circ}(\text{NaI})_c + \Delta_{tr}G^{\circ}(\text{Na}^+)_X.$$

Таблица 4. Произведение растворимости AgI, стандартные энергии Гиббса (кДж/моль) переноса электролитов и катионов из воды в водно-пропан-2-ольные растворители при 298.15 К

X , 2-PrOH	pL_a AgI	$\Delta G_{расм}^{\circ,c}$ AgI	$\Delta_{tr}G^{\circ}$							
			(AgI) _c	(NaI) _c	(HClO ₄) _m	(NaClO ₄) _m	(H ⁺) _c	(Na ⁺) _c	(Na ⁺) _X	(Ag ⁺) _X
0.0	16.08	91.80	0	0	0	0	0	0	0	0
0.1	16.19	92.43	0.6	3.1	1.10	4.40	-1.8	1.5	1.0	-1.5
0.2	16.37	93.48	1.7	6.3	1.20	6.30	-3.1	2.0	1.1	-3.5
0.3	16.62	94.90	3.1	9.7	2.20	8.60	-3.7	2.7	1.4	-5.2
0.4	16.93	96.65	4.9	14.8	3.30	11.1	-4.2	3.6	2.0	-7.9

Примечание. $L_a = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{I}^-}$; $\Delta G_{расм}^{\circ} = 2.303RT pL_a$; c, m, X – молярная, моляльная шкала и шкала мольных долей.

Энергии Гиббса переноса ионов натрия $\Delta_{tr}G^{\circ}(\text{Na}^+)_X$ рассчитаны по соотношению:

$$\Delta_{tr}G^{\circ}(\text{Na}^+)_X = \Delta_{tr}G^{\circ}(\text{NaClO}_4)_X - \Delta_{tr}G^{\circ}(\text{HClO}_4)_X + \Delta_{tr}G^{\circ}(\text{H}^+)_X,$$

где

$$\Delta_{tr}G^{\circ}(\text{NaClO}_4)_X = \Delta_{tr}G^{\circ}(\text{NaClO}_4)_m + 2RT \ln \frac{M_W}{M_{WS}},$$

$$\Delta_{tr}G^{\circ}(\text{HClO}_4)_X = \Delta_{tr}G^{\circ}(\text{HClO}_4)_m + 2RT \ln \frac{M_W}{M_{WS}},$$

$$\Delta_{tr}G^{\circ}(\text{H}^+)_X = \Delta_{tr}G^{\circ}(\text{H}^+)_c + RT \ln \frac{\rho_{SW} M_W}{M_{SW} \rho_W}.$$

Энергии Гиббса переноса электролитов $\Delta_{tr}G^{\circ}(\text{NaClO}_4)_m$ и $\Delta_{tr}G^{\circ}(\text{HClO}_4)_m$ взяты из работ [31,32].

Коронаты натрия, калия и аммония (табл. 5) по характеру влияния сольватации реагентов на устойчивость относятся к комплексам III типа [12,33] – смещение равновесия комплексообразования в сторону образования комплексов обусловлено дестабилизацией катионов ($\Delta_{tr}G^{\circ}_M > 0$), лиганда 18-краун-6 ($\Delta_{tr}G^{\circ}_L > 0$) и стабилизацией комплексных частиц смешанным водно-пропан-2-ольным растворителем ($\Delta_{tr}G^{\circ}_{LM} < 0$). В то же время увеличение сольватации катионов серебра ($\Delta_{tr}G^{\circ}_{\text{Ag}^+} < 0$) при добавлении пропан-2-ола к воде (табл. 5) является причиной снижения устойчивости коронатов серебра по сравнению с водой.

Таблица 5. Стандартные энергии Гиббса переноса реакции образования коронатов натрия, калия, аммония и серебра (I) и реагентов из воды в водно-пропан-2-ольные растворители при 298.15 К (аквамоляльная шкала)

Стандартные энергии Гиббса (кДж/моль) переноса реакции комплексообразования $\Delta\Delta_r G_{LM}^{\circ}$ и реагентов $\Delta_{tr} G_R^{\circ}$								
18-краун-6Na ⁺					18-краун-6K ⁺			
МОЛ. ДОЛИ 2-PrOH	$\Delta\Delta_r G_{LNa^+}^{\circ}$	$\Delta_{tr} G_{Na^+}^{\circ}$	$\Delta_{tr} G_L^{\circ}$	$\Delta_{tr} G_{LNa^+}^{\circ}$	$\Delta\Delta_r G_{LK^+}^{\circ}$	$\Delta_{tr} G_{K^+}^{\circ}$	$\Delta_{tr} G_L^{\circ}$	$\Delta_{tr} G_{LK^+}^{\circ}$
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.1	-3.4	1.0	0.8	-1.6	-2.7	0.7	0.8	-1.2
0.2	-3.8	1.1	1.8	-0.9	-3.9	0.7	1.8	-1.4
0.3	-3.7	1.4	2.9	0.7	-4.7	1.0	2.9	-0.7
0.4	-4.5	2.0	4.1	1.6	-5.7	1.4	4.1	-0.2
18-краун-6NH ₄ ⁺					18-краун-6Ag ⁺			
МОЛ. ДОЛИ 2-PrOH	$\Delta\Delta_r G_{LNH_4^+}^{\circ}$	$\Delta_{tr} G_{NH_4^+}^{\circ}$	$\Delta_{tr} G_L^{\circ}$	$\Delta_{tr} G_{LNH_4^+}^{\circ}$	$\Delta\Delta_r G_{LAg^+}^{\circ}$	$\Delta_{tr} G_{Ag^+}^{\circ}$	$\Delta_{tr} G_L^{\circ}$	$\Delta_{tr} G_{LAg^+}^{\circ}$
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.1	-5.2	0.0	0.8	-4.4	0.8	-1.5	0.8	0.1
0.2	-9.5	0.9	1.8	-6.8	1.2	-3.5	1.8	-0.5
0.3	-13.0	0.6	2.9	-9.4	1.4	-5.2	2.9	-0.9
0.4	-15.6	-0.8	4.1	-12.3	1.4	-7.9	4.1	-2.4

Влияние эффектов водно-пропан-2-ольных растворителей на катионную селективность 18-краун-6 эфира. Взаимосвязь между катионной селективностью краун-эфира K_{ML}/K_{NaL^+} по отношению к паре катионов М и Na⁺ (M ≡ K⁺, NH₄⁺, Ag⁺) и энергиями Гиббса переноса реагентов (первичными эффектами среды) вытекает из уравнения (7) [12,34] и имеет вид:

$$\frac{K_{ML}^{SW}}{K_{NaL^+}^{SW}} = \frac{K_{ML}^W}{K_{NaL^+}^W} \exp \left\{ \frac{[\Delta_{tr} G^{\circ}(M) - \Delta_{tr} G^{\circ}(ML)] - [\Delta_{tr} G^{\circ}(Na^+) - \Delta_{tr} G^{\circ}(NaL^+)]}{RT} \right\} = \frac{K_{ML}^W}{K_{NaL^+}^W} \cdot k \quad (10)$$

Таким образом, возрастанию селективности краун-эфира к М при замене растворителя будет способствовать уменьшение сольватации катиона М и увеличение сольватации ML, т.е. когда первичные эффекты среды $\ln \gamma_{o,M} > 0$, а $\ln \gamma_{o,ML} < 0$, соответственно аналогичные эффекты для катионов Na⁺ и NaL⁺ будут уменьшать селективность краун-эфира к М.

На рис. 2 приведены зависимости разностей энергий Гиббса переноса свободных и комплексных катионов $[\Delta_{tr} G^{\circ}(M) - \Delta_{tr} G^{\circ}(ML^+)]$ и $[\Delta_{tr} G^{\circ}(Na^+) - \Delta_{tr} G^{\circ}(NaL^+)]$ от состава водно-пропан-2-ольного растворителя. Как следует из уравнения (10), разность $([\Delta_{tr} G^{\circ}(M) - \Delta_{tr} G^{\circ}(ML^+)] - [\Delta_{tr} G^{\circ}(Na^+) - \Delta_{tr} G^{\circ}(NaL^+)])$ в свою очередь определяет изменение катионной селективности при переходе от воды к смешанному растворителю:

$$k = \exp \left\{ \frac{[\Delta_{tr} G^{\circ}(M) - \Delta_{tr} G^{\circ}(ML)] - [\Delta_{tr} G^{\circ}(Na^+) - \Delta_{tr} G^{\circ}(NaL^+)]}{RT} \right\}.$$

Численные значения параметра k для каждой системы приведены на рисунках.

Селективность краун-эфира к ионам калия в водно-пропанол-2-ольном растворителе (рис. 2,а) по сравнению с водой ($K_{KL^+}^W/K_{NaL^+}^W = 35$) вначале уменьшается до 28 ($X_{2-PrOH} = 0.1$), при $X_{2-PrOH} = 0.2$ – такая же как в воде ($k = 1.0$), а в дальнейшем возрастает до $K_{KL^+}^{SW}/K_{NaL^+}^{SW} = 56$. Уменьшение селективности краун-эфира к катионам калия обусловлено тем, что при переходе от воды к смешанному растворителю эффекты переноса $\Delta_{tr} G^{\circ}(Na^+)$ и $\Delta_{tr} G^{\circ}(NaL^+)$ больше, чем $\Delta_{tr} G^{\circ}(K^+)$ и $\Delta_{tr} G^{\circ}(KL^+)$, причем $\ln \gamma_{o,Na^+} > 0$ и $\ln \gamma_{o,K^+} > 0$, а $\ln \gamma_{o,NaL^+} < 0$ и

$\ln \gamma_{o, KL^+} < 0$ (табл. 5). Увеличение селективности краун-эфира к катионам калия обязано уменьшению сольватации катионов K^+ , NaL^+ ($\Delta_{tr}G^0 > 0$) и возрастанию сольватации ионов KL^+ ($\Delta_{tr}G^0_{KL^+} < 0$) при замене воды на водно-пропан-2-ольный растворитель ($X_{2-PrOH} = 0.4$).

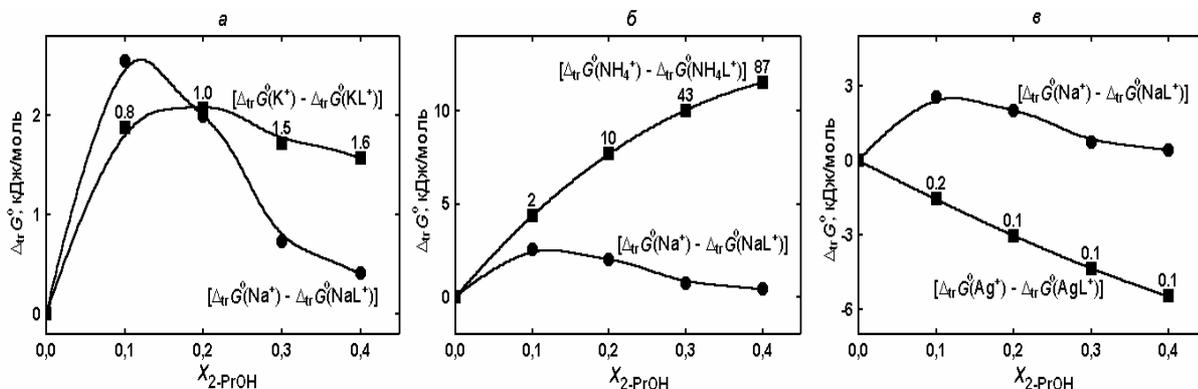


Рис. 2. Зависимость разностей энергий Гиббса переноса свободных и комплексных катионов $[\Delta_{tr}G^0(M) - \Delta_{tr}G^0(ML^+)]$ и $[\Delta_{tr}G^0(Na^+) - \Delta_{tr}G^0(NaL^+)]$ от состава водно-пропан-2-ольного растворителя при 298.15K а) $K^+ - Na^+$; б) $NH_4^+ - Na^+$; в) $Ag^+ - Na^+$.

Возрастание катионной селективности краун-эфира от $K_{NH_4L^+}^W / K_{NaL^+}^W = 2.5$ в воде до $K_{NH_4L^+}^{SW} / K_{NaL^+}^{SW} = 224$ в водно-пропан-2-ольном растворителе, содержащем $X_{2-PrOH} = 0.4$ (рис. 2,б), обусловлено преимущественно первичными эффектами среды $\ln \gamma_{o, NH_4L^+} < 0$ (табл. 5).

Для пары катионов Ag^+ и Na^+ (рис. 2,в) увеличение содержания пропан-2-ола в смешанном растворителе сопровождается уменьшением катионной селективности эфира 18-краун-6 от $K_{AgL^+}^W / K_{NaL^+}^W = 16$ в воде до $K_{AgL^+}^{SW} / K_{NaL^+}^{SW} = 1.6$ в смешанных растворителях с содержанием пропан-2-ола $X_{2-PrOH} > 0.1$, что объясняется возрастанием сольватации катионов серебра $\Delta_{tr}G^0_{Ag^+} < 0$ (табл. 5).

В заключение считаем необходимым еще раз обратить внимание на определяющую роль сольватации в химических превращениях и актуальность сольватационно-термодинамического подхода [35-47] при анализе влияния эффектов среды на энергетику химических равновесий в стандартном состоянии. В работе показано влияние первичных эффектов среды ($\ln \gamma_{o, ML}$, $\ln \gamma_{o, L}$, $\ln \gamma_{o, M}$) на устойчивость монокоронатов натрия, калия, аммония и серебра при замене воды на водно-пропан-2-ольные растворители (до $X_{2-PrOH} = 0.4$). Другой интересной особенностью является то, что в зависимости от состава смешанного водно-пропан-2-ольного растворителя устойчивость изученных комплексов имеет энтальпийную либо энтропийную природу, что подтверждено энтальпийно-энтропийными корреляциями. На основе корреляционного анализа выявлена линейная зависимость между изменением энергии Гиббса образования комплексов и плотностью энергии когезии. Количественная интерпретация роли водно-пропан-2-ольного растворителя в координации катионов натрия, калия, аммония и серебра (I) с эфиром 18-краун-6 позволила объяснить изменение катионной селективности 18-краун-6 эфира первичными эффектами среды.

Список литературы

1. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 240 с.

2. Научное наследие Н.А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии / Под ред. В.И. Лебеда, Н.О. Мчедлова-Петросяна, Ю.В. Холина. Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2007. 675 с.
3. Standard Quantities in Chemical Thermodynamics. Pure Appl. Chem. 1994. Vol. 66. № 3. P. 533–552.
4. Бондарев Н.В. Тез. докл. Междунар. конференции "Физико-химические основы новейших технологий XXI века". Москва, 2005. Т.1. ч.2. С. 245.
5. Бондарев Н.В. Тез. докл. XV Междунар. конференции по химической термодинамике в России. Москва, 2005. Т. 2. С. 56.
6. Bondarev N.V. // Book of abstracts International conference "Modern Physical Chemistry for advanced materials (MPS'07)", devoted to the 100th anniversary of the birth of professor Nikolai Izmailov. Kharkiv. Ukraine, 2007. P.169-171.
7. Крестов Г.А. Общая характеристика растворов. В кн. Современные проблемы химии растворов / Под ред. Б.Д. Березина. М.: Наука, 1986. С. 5–34.
8. Абросимов В.К. Изотопные эффекты в растворах. В кн. Современные проблемы химии растворов / Под ред. Б.Д. Березина. М.: Наука, 1986. С. 97–156.
9. Крестов Г.А., Абросимов В.К. Термодинамика и строение растворов. Межвуз. сб. Иваново: ИХТИ, 1976. С. 13–21.
10. Tsurko E.N., Bondarev N.V. J. Mol. Liquids. 2007. № 131-132. P.151–157.
11. Бондарев Н.В. // Труды XIX Всерос. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Иваново. 1999. С. 285.
12. Бондарев Н.В. Журн. общ. химии. 2006. Т.76. № 1. С. 13–18.
13. Диди Ю., Бондарев Н.В. Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 8. С. 1267–1270.
14. Диди Ю., Керн А.П., Цурко Е.Н., Бондарев Н.В. Журн. общ. химии. 1998. Т.68. № 5. С.758–762.
15. Диди Ю., Цурко Е.Н., Бондарев Н.В. Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 6. С. 885–888.
16. Ларина О.В., Диди Ю., Бондарев Н.В., Керн А.П., Цурко Е.Н. Журн. физ. химии. 2002. Т.76. № 6. С. 1059–1066.
17. Зайцева И.С., Кабакова Е.Н., Бондарев Н.В. Укр. хим. журн. 2001. Т.67. № 5. С. 18–22.
18. Дубров А.М., Мхитарян В.С., Трошин Л.И. Многомерные статистические методы. М.: Финансы и статистика. 2000. 352 с.
19. Nakushi T., Inoue Y. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1985. V.2. № 7. P. 935–946.
20. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия. 1989. 312 с.
21. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М.: Наука. 1991. 398 с.
22. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В., Гольдштейн И.П., Федотов А.Н., Кукушкин Ю.Н., Кукушкин М.Ю., Шорманов В.А., Березин М.Б., Павлов Н.Н., Артемов А.В., Вайнштейн Э.Ф. Комплексообразование в неводных растворах. М.: Наука. 1989. 256 с.
23. Лесникович А.И., Левчик С.В. Корреляции в современной химии. Минск: Университетское. 1989. 118 с.
24. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия. 1977. 360с.
25. Цурко Е.Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Харьков: ХГУ. 1994. 19 с.
26. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир. 1979. 712 с.
27. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819–852.
28. Hefter G., Marcus Y., Waghorne W.E. Chem. Rev. 2002. V. 102. №8. P. 2773–2836.
29. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука. 1983. 267 с.
30. Nedoma J. Chem. Listy. 1972. V.66. № 7. S.772–774.
31. Александров В.В., Бондарев Н.В., Морель Ж.-П., Симоне Ж. Тез. докл. Всесоюз. конф. "Химические сенсоры-89". Ленинград, 1989. С. 29.

32. Цурко Е.Н., Бондарев Н.В., Ельцов С.В., Керн А.П. Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 1997. Т. 40. №1. С. 34-40.
33. Бондарев Н.В., Кабакова Е.Н., Ельцов С.В., Зайцева И.С. Журн. физ. химии. 2003. Т.77. № 10. С. 1783-1789.
34. Бондарев Н.В., Цурко Е.Н. // Матеріали VI національного з'їзду фармацевтів України "Досягнення та перспективи розвитку фармацевтичної галузі України". Харків. Видавн. НФаУ, 2005. С.151.
35. Tsurko E.N., Bondarev N.V. // J. Mol. Liquids. 2007. № 131-132. P.145-150.
36. Бондарев Н.В., Цурко Е.Н., Ларина О.В. // Укр. хим. журн. 2007. Т. 73. № 6. С. 75-82.
37. Соколова Е.В., Бондарев Н.В. // Тез. II Всеукр. научн.- практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Киев, 2007. С. 54.
38. Федорковская Ю.А., Бондарев Н.В. // Тез. II Всеукр. научн.- практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Киев, 2007. С. 55.
39. Смирнова Е.В., Бондарев Н.В. // Тез. II Всеукр. научн.- практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Киев, 2007. С. 56.
40. Бондарев Н.В., Зайцева И.С. // Материалы II Междунар. научно-практ. конф. "Европейская наука XXI века-2007". Днепропетровск. "Наука и образование". 2007. Т. 9. С. 61-63.
41. Бондарев Н.В., Зайцева И.С. // Материалы III Междунар. научно-практ. конф. "Научное пространство Европы - 2007". Днепропетровск. "Наука и образование". 2007. Т. 5. С. 44-46
42. Бондарев Н.В., Зайцева И.С. // Материалы II Междунар. научно-практ. конф. "Научная мысль информационного века - 2007". Днепропетровск. "Наука и образование", 2007. Т. 3. С. 23-25.
43. Бондарев Н.В., Зайцева И.С., Керн А.П., Ларина О.В. // Материалы II Междунар. научно-практ. конф. "Эффективные инструменты современных наук - 2007". Днепропетровск. "Наука и образование", 2007. Т. 5. С. 59-61.
44. Бондарев Н.В., Зайцева И.С. // Материалы II Междунар. научно-практ. конф. "Научный прогресс на рубеже тысячелетий - 2007". Днепропетровск. "Наука и образование", 2007. Т. 9. С. 62-64.
45. Bondarev N.V. // Abstracts X International conference on the problems of solvation and complex formation in solutions. Suzdal, Russia. 2007. Vol. I. 1S. 68-69.
46. Smirnova E.V., Pershin A.S., Bondarev N.V. // Abstracts X International conference on the problems of solvation and complex formation in solutions. Suzdal, Russia. 2007. Vol. II. 5S. 632-633.
47. Бондарев Н.В., Першин А.С. // Тез. XXIII Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. Одесса, 2007. С. 303.

Поступила в редакцию 17 августа 2007 г.

Kharkov University Bulletin. 2007. №770. Chemical Series. Issue 15(38). Larina O.V., Bondarev N.V., Kern A.P. Effect of a medium and complex formation of sodium, potassium, ammonium and silver (I) salts with 18-crown-6 ether in water-propan-2-ol solvents.

The results of a comparative solvation-thermodynamic and correlation analysis of the effects of water-propan-2-ol solvents on the complex formation of NaCl, KCl, NH₄Cl, AgNO₃ salts with 18-crown-6 ether are given. It was shown the influence of primary medium effects on change of 18-crown-6 cation selectivity in solutions.

Таблица 1. Параметры регрессионного анализа температурной зависимости констант устойчивости коронатов [уравнение (3)] и стандартные термодинамические характеристики реакции образования комплексов ($M + L = LM$) в водно-пропан-2-ольных растворителях^a

Мольная доля 2-PrOH	A ($s_A, t_{\text{набл}}$)	B ($s_B, t_{\text{набл}}$)	r	$s \cdot 10^2$	$\lg K_{LM},$ 298.15 К	$\Delta_r G^0$	$\Delta_r H^0$	$T \Delta_r S^0$	$n; F_{\text{набл}} (F_{\text{кр}}; t_{\text{кр}})$
						кДж/моль			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Коронаты натрия									
0	-2.30 (0.1; -24)	837 (28; 30)	0.997	1.0	0.52±0.01	-3.0	-16	-13	8; 878.2 ^б (5.99; 2.45 ^в)
0.070	-1.22 (0.05; -23)	727 (16; 45)	0.999	0.5	1.22±0.02	-7.0	-14	-7	8; 2042.7 ^б (5.99; 2.45 ^в)
0.167	-3.43 (0.06; -58)	1365 (18; 77)	0.999	0.6	1.15±0.03	-6.6	-26	-19	8; 5964.6 ^б (5.99; 2.45 ^в)
0.310	-3.14 (0.05; -61)	1368 (15; 89)	0.999	0.5	1.45±0.02	-8.3	-26	-18	8; 7871.9 ^б (5.99; 2.45 ^в)
0.545	0.39 (0.04; 10)	586 (11; 52)	0.999	0.4	2.35±0.01	-13.4	-11	2	8; 789.3 ^б (5.99; 2.45 ^в)
1.0	-0.80 (0.07; -11)	1347 (22; 62)	0.999	0.8	3.71±0.05	-21.2	-26	-5	8; 3839.5 ^б (5.99; 2.45 ^в)
Коронаты калия									
0	-2.37 (0.09; -26)	1310 (27; 48)	0.999	0.8	2.04±0.01	-11.7	-25	-13	7; 2265.8 ^з (6.61; 2.57 ^д)
0.070	-2.18 (0.06; -37)	1379 (17; 79)	0.999	0.6	2.46±0.01	-14.0	-26	-12	8; 6257.0 ^б (5.99; 2.45 ^в)
0.167	-0.83 (0.08; -10)	1087 (25; 43)	0.998	0.9	2.83±0.01	-16.2	-21	-5	8; 1859.2 ^б (5.99; 2.45 ^в)
0.310	-2.93 (0.09; -32)	1794 (28; 65)	0.999	1.0	3.10±0.01	-17.7	-34	-16	8; 4261.5 ^б (5.99; 2.45 ^в)
0.545	2.73 (0.04; 72)	318 (11; 28)	0.996	0.4	3.80±0.01	-21.7	-6	16	8; 771.9 ^б (5.99; 2.45 ^в)
1.0	-0.19 (0.03; -7)	1251 (8; 160)	0.999	0.3	4.01±0.04	-22.9	-24	-1	8; 25530 ^б (5.99; 2.45 ^в)

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Коронаты аммония									
0	-0.88 (0.07; -12)	529 (21; 25)	0.998	0.7	0.89±0.02	-5.0	-10	-5	5; 629.2 ^e (10.13; 3.18 ^{жс})
0.070	-1.75 (0.08; -21)	919 (24; 38)	0.999	0.8	1.33±0.02	-7.6	-18	-10	5; 1429.7 ^e (10.13; 3.18 ^{жс})
0.167	-2.71 (0.09; -30)	1655 (27; 62)	0.999	0.8	2.84±0.02	-16.2	-32	-16	5; 3807.9 ^e (10.13; 3.18 ^{жс})
0.310	-2.02 (0.04; -50)	1586 (12; 130)	0.999	0.4	3.30±0.02	-18.8	-30	-11	5; 16938 ^e (10.13; 3.18 ^{жс})
0.545	-1.76 (0.15; -12)	1844 (43; 43)	0.999	1.4	4.42±0.01	-25.2	-35	-10	5; 1810.3 ^e (10.13; 3.18 ^{жс})
1.0	-1.39 (0.07; -19)	1550 (22; 71)	0.999	2.0	3.80±0.10	-21.7	-30	-8	4; 5060.9 ^и (18.51; 4.30 ^к)
Коронаты серебра									
0	-1.25 (0.05; -23)	881 (16; 54)	0.999	0.4	1.70±0.02	-9.7	-17	-7	4; 2869.9 ^и (18.51; 4.30 ^к)
0.070	-3.9 (0.1; -30)	1724 (39; 45)	0.999	0.9	1.91±0.01	-7.0	-14	-7	4; 1981.1 ^и (18.51; 4.30 ^к)
0.167	0.24 (0.03; 10)	367 (19; 36)	0.999	0.2	1.47±0.02	-8.4	-7	1	4; 7491.6 ^и (18.51; 4.30 ^к)
0.310	-0.58 (0.06; -9)	698 (19; 36)	0.999	0.2	1.75±0.03	-10.0	-13	-3	4; 1321.2 ^и (18.51; 4.30 ^к)
0.545	2.19 (0.01; 348)	-92 (2; -48)	0.999	0.1	1.89±0.01	-10.8	2	13	4; 2294.1 ^и (18.51; 4.30 ^к)
1.0	-1.70 (0.01; -225)	1284 (2; 564)	0.999	0.1	2.61±0.02	-14.9	-25	-10	4; 3177 ^и (18.51; 4.30 ^к)

Примечание. ^as – стандартное отклонение; n – число экспериментальных величин $\lg K_{ML}$; r – коэффициент корреляции; $F_{набл}$ – наблюдаемый критерий Фишера-Снедекора (F-распределение); $t_{набл}$ – наблюдаемый критерий Стьюдента (t-распределение); $F_{кр}$, $t_{кр}$ – критические значения критериев для $\alpha = 0.05$ и чисел степеней свободы $\nu_1 = k$ и $\nu_2 = n-k-1$. ^b $F(1,6)_{набл}$. ^c $t(6)_{кр}$. ^d $F(1,5)_{набл}$. ^e $t(5)_{кр}$. ^f $F(1,3)_{набл}$. ^{жс} $t(3)_{кр}$. ^и $F(1,2)_{набл}$. ^к $t(2)_{кр}$.