



УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ СЕРЕБРА(I) И МЕДИ(I) С НЕНАСЫЩЕННЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ И АММИАКОМ

Е. А. Смирнова

Смирнова Е. А., канд. хим. наук, доцент

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: smirnovaea@ystu.ru

Ключевые слова:

комплексы, устойчивость, серебро(I), медь(I), термодинамика, ненасыщенные углеводороды, аммиак.

Изучена термодинамика процессов комплексообразования смешанных комплексных соединений ионов серебра с бутадиеном-1,3 и аммиаком в водных растворах. Проведен сравнительный анализ устойчивости комплексных соединений ионов серебра(I) и меди(I) с аммиаком и ненасыщенными углеводородами (2-метилпропеном и бутадиеном-1,3). Показано, что смешанные комплексы ионов серебра более устойчивы по сравнению с углеводородными комплексами. Результаты данной работы по стабильности аммиачных комплексов серебра с ненасыщенными углеводородами в водных растворах представляют интерес для химии и химической технологии.

Введение

В последнее время большой интерес привлекают исследования термодинамики комплексообразования ионов *d*-металлов 11-й группы периодической системы с различными лигандами в воде и неводных растворителях [1-7]. Несмотря на то, что эти комплексные соединения известны давно, их значение для химии и химической технологии с каждым десятилетием усиливается. Известны такие области применения этих комплексов, как получение веществ высокой степени чистоты, разделение углеводородных смесей, использование в качестве катализаторов в процессах полимеризации и окисления. В настоящее время комплексы серебра(I) и меди(I) привлекли внимание исследователей на предмет их потенциального клинического использования в качестве противораковых агентов, а также для разработки новых биологически важных препаратов [8-12]. Известны и другие области использования комплексных соединений металлов 11-й группы. Ввиду нестабильности состояния окисления золота(I) в ряде растворителей и возникающих отсюда экспериментальных трудностей, больший интерес привлекает изучение процессов комплексообразования ионов серебра(I) и меди(I).



Основная часть

В настоящем исследовании приводятся термодинамические данные процесса комплексообразования смешанных комплексных соединений ионов серебра с бутадиеном-1,3 и аммиаком в водных растворах, а также дан сравнительный анализ термодинамики комплексообразования соединений ионов серебра(I) и меди(I) с аммиаком и ненасыщенными углеводородами (2-метилпропеном и бутадиеном-1,3).

Ранее [13-16] при изучении процессов комплексообразования ионов серебра(I) и меди(I) с ненасыщенными углеводородами было установлено образование π -комплексов состава 1:1, определены константы равновесия и термодинамические характеристики реакций. Представляло интерес изучение процесса образования смешанных комплексов ионов серебра с ненасыщенными углеводородами и аммиаком в водных растворах. При исследовании π -комплексов ионов серебра с 2-метилпропеном и аммиаком [8] авторами было доказано образование смешанного комплекса состава $[\text{Ag}(\text{NH}_3)(\text{C}_4\text{H}_8)]^+$.

Изучение реакции комплексообразования ионов серебра с бутадиеном-1,3 в водных растворах аммиака проводили методом потенциометрии при атмосферном давлении и температурах 10–40 °С. Концентрацию ионов серебра в ходе протекания реакции контролировали измерением ЭДС элемента, составленного из серебряного и насыщенного каломельного электродов. Серебряный электрод готовили электрохимическим осаждением серебра на платиновую проволоку из водного раствора соли при плотности тока 0.003 А/см². Изменение концентрации ионов серебра в растворах нитрата серебра сопровождалось изменением потенциала серебряного электрода, которое подчинялось уравнению Нернста. Опыты проводились в проточной системе при непрерывном измерении потенциала серебряного электрода высокоомным потенциометром с точностью до 0.1 мВ. Предварительно через исследуемый раствор продували азот до установления постоянного потенциала серебряного электрода. Используемый для реакции бутадиен-1,3 анализировали методом газожидкостной хроматографии. Его концентрация, согласно принятой методике, была постоянной и отвечала его физической растворимости. При пропускании бутадиена-1,3 через раствор потенциал серебряного электрода понижался, так как часть ионов серебра связывалась в комплекс по схеме



После достижения состояния равновесия подачу углеводорода прекращали и в раствор вносили рассчитанное количество водного раствора аммиака. При этом наблюдалось понижение потенциала серебряного электрода, обусловленное образованием аммиачных и смешанного комплексов. Равновесие в системе устанавливалось быстро, и потенциал серебряного электрода принимал постоянное значение в течение 15–20 минут.

Так как реакция комплексообразования ионов серебра с ненасыщенными углеводородами и аммиаком является сложным многоступенчатым процессом, то расчет константы равновесия смешанного комплекса проводили с использованием предварительного расчета ступенчатых констант равновесия [15]. Коэффициенты активности реагентов принимались равными единице, так как исследование проводилось в 0,1М растворе



нитрата аммония с низкими концентрациями аммиака (10^{-4} – 10^{-2} моль/л) и бутадиена-1,3 (0.004–0.04 моль/л).

На основании экспериментальных данных были вычислены константы равновесия реакций образования указанного комплекса и равновесный состав при концентрациях ионов серебра 10^{-4} – 10^{-3} моль/л. Рассчитанные значения констант равновесия при различных концентрациях ионов серебра и аммиака практически не изменяются, что доказывает образования смешанного комплекса состава $[\text{Ag}(\text{NH}_3)(\text{C}_4\text{H}_6)]^+$.

Зависимость логарифма константы равновесия смешанного комплекса от обратной абсолютной температуры приведена на рис. 1. По тангенсу угла наклона этой прямой рассчитано стандартное значение изменения энтальпии реакции. Стандартное изменение энергии Гиббса рассчитывали по уравнению изотермы.

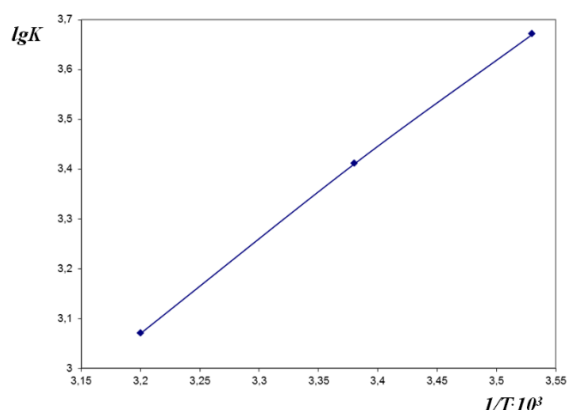


Рис. 1. Зависимость логарифма константы равновесия (K) образования комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)(\text{C}_4\text{H}_6)]^+$ от обратной абсолютной температуры

Вычисленные на основе констант равновесия термодинамические функции реакций комплексообразования при 25 °С приведены в таблице 1.

Как известно, по величинам констант равновесия и стандартных изменений энергии Гиббса можно судить об устойчивости комплексов. На основании полученных данных установлено, что по своей устойчивости комплексы серебра с аммиаком, ненасыщенными углеводородами и смешанные комплексы в водных растворах можно расположить в следующий ряд:

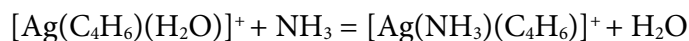


Таблица 1. Константы равновесия и стандартные термодинамические функции процессов комплексообразования ионов меди(I) [13, 14] и серебра(I) с аммиаком, 2-метилпропеном [16] и бутадиеном-1,3 при 25 °С

Комплекс	K , л/моль	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$	$2.1 \cdot 10^3$	-30.1	-37.2	-18.8
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$16.2 \cdot 10^3$	-52.7	-38.5	-41.4
$[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_8)]^+$	47.3	-29.7	-68.6	-9.6
$[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_6)]^+$	30.5	-14.6	-21.3	-7.9
$[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_8)]^+$	$31.3 \cdot 10^3$	-29.5	-13.0	-25.6
$[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6)]^+$	$169.7 \cdot 10^3$	-34.5	-15.5	-29.8
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)(\text{C}_4\text{H}_8)]^+$	$7.0 \cdot 10^3$	-31.4	-22.0	-30.9
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)(\text{C}_4\text{H}_6)]^+$	$2.6 \cdot 10^3$	-32.6	-19.3	-45.6



Как видно из таблицы, большей устойчивостью обладают комплексы серебра с 2-метилпропеном. По сравнению с углеводородными комплексами ($[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_8)]^+$, $[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_6)]^+$) смешанные комплексы ионов серебра более устойчивы. Процесс образования смешанного комплекса можно представить как реакцию присоединения молекулы аммиака к π -комплексу или как реакцию вытеснения молекул воды из π -комплекса молекулой аммиака:



С увеличением концентрации аммиака молекула углеводорода вытесняется из внутренней координационной сферы иона серебра и образуется $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Относительно близкие значения констант равновесия реакций образования $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ и смешанных комплексов также можно объяснить тем, что моноаммиакат серебра содержит во внутренней координационной сфере кроме аммиака молекулу воды. Отсюда следует, что устойчивость комплексов серебра с двумя типами лигандов мало зависит от природы второго лиганда (воды или углеводорода).

Как известно, протеканию реакции способствует уменьшение энтальпии и возрастание энтропии. На устойчивость смешанных комплексов преобладающее влияние оказывает энтальпийный фактор. Если принять изменение энтальпии реакции в качестве характеристики прочности связи в углеводородных комплексах, то наблюдается одинаковая последовательность как для устойчивости, так и для изменения энтальпий реакций образования этих комплексов.

Изменение энтропии в процессе комплексообразования связано в основном в замене поступательного движения ионов металла и лиганда на вращательное и колебательное движение образующегося комплекса. Так как основной вклад в суммарное изменение энтропии вносит первая составляющая, то изменение энтропии реакций комплексообразования будет отрицательной величиной. Кроме того, на изменение энтропии оказывает влияние различная степень гидратации иона металла и нейтрального лиганда. Незаряженный лиганд менее гидратирован, чем ион металла. Поэтому процесс комплексообразования будет сопровождаться частичным разрушением гидратной оболочки металла и понижением отрицательного значения энтропии. Наличие сопряженной двойной связи в молекуле углеводорода в смешанных комплексах приводит к уменьшению отрицательного значения энтропии.

Для выяснения влияния природы металла на процесс комплексообразования проведено сравнение реакций образования серебряных углеводородных комплексов с имеющимися в литературе данными для комплексов с ионами меди(I) [13, 14]. Сопоставление этих данных показывает, что комплексы углеводородов с ионом меди(I) более устойчивы, чем с ионом серебра. Очевидно, ион меди(I) является более сильным донором и акцептором, чем ион серебра, так как имеет большую энергию сродства к электрону. Кроме того, потенциал ионизации иона меди меньше, чем у серебра. Поэтому прочность связи металл-лиганд, обусловленная как донорно-акцепторным, так и дативным взаимодействием, будет выше у комплексов меди.



Выводы

Таким образом, в данной работе изучена термодинамика процесса образования смешанных комплексных соединений ионов серебра с бутадиеном-1,3 и аммиаком в водных растворах. Проведен сравнительный анализ устойчивости комплексных соединений ионов серебра(I) и меди(I) с аммиаком и ненасыщенными углеводородами (2-метилпропен и бутадиеном-1,3). Показано, что изучение устойчивости комплексных соединений с ненасыщенными углеводородами представляет интерес для химии и химической технологии.

Литература

1. **Bernardo P. Di, Melchior A., Portanova R., Tolazzi M., Zanonato P.L.** Complex formation of N-donor ligands with group 11 monovalent ions. *Coordination Chemistry Reviews*. 2008. Vol. 252. P. 1270–1285. DOI: 10.1016/j.ccr.2007.12.007.
2. **Antolovich M., Lindoy L.F., Reimers J.R.** Explanation of the anomalous complexation of silver (I) with ammonia in term of the poor affinity of the ion for water. *Journal of Physical Chemistry A*. 2004. Vol. 108. P. 8434–8438. DOI: 10.1021/jp0495545.
3. **Del Piero S., Fedele R., Melchior A., Portanova R.** Solvation effects on the stability of silver (I) complexes with pyridine-containing ligands studied by thermodynamic and DFT methods. *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. № 11. P. 4683–4691. DOI: org/10.1021/ic070124d.
4. **Piero S.D., Melchior A., Menotti D., Tolazzi M., Dossing A.** Solvent effect on the thermodynamics of Ag (I) coordination to tripodal polypyridine ligands. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009. Vol. 97. № 3. P. 845–851. DOI: 10.1007/s10973-009-0341-8.
5. **Melchior A., Tolazzi M., Polese P., Zanonato P.L.** Thermodynamics of complex formation of silver(I) with N-donor ligands in non-aqueous solvents. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. Vol. 130. №1. P. 461–469. DOI: 10.1007/s10973-017-6289-1.
6. **Zanonato P.L., Melchior A., Busato M., Bernardo P.Di, Tolazzi M.** Silver(I) complexes with long-chain diamines in non-aqueous solvents: Thermodynamic and modeling studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019. Vol. 138. №5. P. 3257–3265. DOI: 10.1007/s10973-019-08725-4.
7. **Andreeva V.V., Buzanov G.A., Malinina E.A., Kuznetsov N.T., Vologzhanina A.V.** Silver(I) and Copper(I) Complexation with Decachloro-Closo-Decaborate Anion. *Crystals*. 2020. Vol. 10. № 5. P. 389–392. DOI: org/10.3390/cryst10050389.
8. **Quaretti Martina, Porchia M., Tisato F., Trapananti A., Aquilanti G., Damjanovic M., Marchio L., Quaretti Marco, Tegoni M.** Thermodynamic stability and structure in aqueous solution of the $[Cu(PTA)_4]^+$ complex (PTA = aminophosphine-1,3,5-triaza-7. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2018. Vol. 188. P. 50–61. DOI: org/10.1016/j.jinorgbio.2018.08.008.
9. **Endrizzi F., Bernardo P.Di, Zanonato P.L., Tisato F.** Cu(I) and Ag(I) complex formation with the hydrophilic phosphine 1,3,5-triaza-osphadamantane in different ionic media. How to estimate the effect of a complexing medium. *Dalton Transactions*. 2017. Vol. 46. № 5. P.1455–1466. DOI: 10.1039/c6dt04221j.
10. **Sahin N., Sahin-Bolukbasi S., Marsan H.** Synthesis and antitumor activity of new silver(I)-N-heterocyclic carbene complexes. *Journal of Coordination Chemistry*. 2019. Vol. 72. P. 3602–3613. DOI: 10.1080/00958972.2019.1697808.
11. **Halim S.N.A., Nordin F.J., Razak M.R.M., Sofyan N.R.F.M., Halim S.N.A., Rajab N.F., Sarip R.** Synthesis, characterization, and evaluation of silver(I) complexes with mixed-ligands of thiosemicarbazones and diphenyl(p-tolyl)phosphine as biological agents. *Journal of Coordination Chemistry*. 2019. Vol. 72. P. 879–893. DOI: 10.1080/00958972.2019.1577400.



12. Loh Y.L., Haziz U.F.M., Haque R.A., Amirul A.A., Aidda O.N., Razali M.R. The effect of short alkane bridges in stability of bisbenzimidazole-2-ylidene silver(I) complexes: synthesis, crystal structure and antibacterial activity. *Journal of Coordination Chemistry*. 2019. Vol. 72. P. 894-907. DOI: 10.1080/00958972.2019.1599109.
13. Олейникова А.Л., Темкин О.Н., Богданов М.И., Флид Р.М. Термодинамика реакций образования π -комплекса бутадиена-1,3 с ионом Cu^+ . *Нефтехимия*. 1970. Т.10. № 2. С.195.
14. Олейникова А.Л., Темкин О.Н., Богданов М.И., Флид Р.М. Термодинамика реакций образования π -комплекса пропена и 2-метилпропена с ионом Cu^+ . *Журнал физической химии*. 1970. Т.44. № 9. С.2256.
15. Петров А.Н., Темкин О.Н., Богданов М.И. Термодинамика реакции образования π -комплекса 1,3-бугадиена ионом серебра. *Нефтехимия*. 1969. Т.9. №5. С. 729.
16. Смирнова Е.А., Богданов М.И. Исследование термодинамики процессов комплексообразования иона серебра с 2-метилпропеном и аммиаком в водных растворах. *Журнал физической химии*. 1975. Т. 49. №8. С. 2153.

Поступила в редакцию 11.09.2020

Принята к опубликованию 15.10.2020