

ТЕРМОДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ ИОНА СЕРЕБРА(I) В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2024 г. И. А. Кузьмина^а, М. А. Кованова^{а, *}

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com

Поступила в редакцию 16.11.2023 г.

После доработки 24.05.2024 г.

Принята к публикации 27.05.2024 г.

Потенциометрическим методом определены энергии Гиббса переноса иона серебра(I) из метанола (MeOH) в диметилсульфоксид (DMSO) и из этанола (EtOH) в N,N-диметилформамид (DMF). Обобщены и проанализированы собственные и литературные данные по термодинамическим характеристикам переноса Ag^+ из спиртов (S_1) в апротонные (S_2) растворители. Установлено, что замена амфотерных растворителей на апротонные приводит к существенному усилению сольватации иона серебра(I). Преобладающим вкладом в энергию Гиббса переноса иона при смене растворителя ($S_1 \rightarrow S_2$) является энтальпийный вклад. Упрочнение сольваток комплексов “ Ag^+ – растворитель” при замене S_1 на S_2 обусловлено, преимущественно, усилением электронодонорно-акцепторных взаимодействий вследствие снижения кислотности растворителей.

Ключевые слова: термодинамические характеристики, сольватация, ион серебра(I), неводные растворители

DOI: 10.31857/S0044453724110077, **EDN:** EZSNIF

ВВЕДЕНИЕ

В современном наборе внешних методов управления химическими процессами (давление, температура, катализатор и др.) растворителю принадлежит особая роль, так как он часто является и средой для осуществления тех или иных процессов, и непосредственным участником реакции. На сегодняшний день различными методами анализа открыт ряд закономерностей, связывающих явление сольватации с параметрами растворенного вещества или растворителя [1–4].

Согласно сольватационно-термодинамическому подходу, изменение термодинамических характеристик реакций комплексообразования при изменении природы и состава растворителя связано с изменением термодинамических характеристик сольватации реагентов [5]. Анализ и обобщение собственных и имеющихся в литературе данных по термодинамике реакций комплексообразования иона серебра(I) с N- и O-донорными лигандами и сольватации реагентов в ряде индивидуальных и смешанных неводных растворителей показали [5], что в большинстве случаев определяющим фактором в смещении равновесия комплексообразования и изменении энергетики протекающих процессов при замене одного растворителя на другой является сольватационный эффект центрального иона.

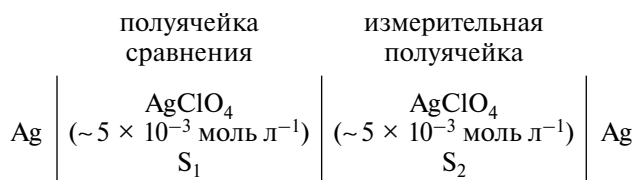
В работе [6], посвященной изучению влияния смешанных ацетонитрил-диметилсульфоксидных растворителей (AN-DMSO, $\chi_{\text{DMSO}} = 0\text{--}1$ мол. доли) на устойчивость комплексов Ag^+ с эфиром 18-краун-6 и сольватацию реагентов, предложено уравнение, позволяющее по изменению энергии Гиббса сольватации центрального иона ($\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{Ag}^+)$) прогнозировать изменение устойчивости коронатов серебра(I) при смене состава растворителя. Применимость данного уравнения для проведения оценочного расчета констант устойчивости $[\text{Ag}18\text{C}6]^+$ в ряде индивидуальных и смешанных неводных растворителей показана нами в работе [7]. Для подтверждения прогностической силы предложенного в [6] уравнения и возможности его применения для других систем растворителей и комплексов необходимы дальнейшие исследования в данной области. Следовательно, определение термодинамических характеристик сольватации иона серебра(I) в неводных растворителях является актуальной задачей современной химии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка реагентов. AgClO_4 (“Aldrich”, “х.ч.”) использовали без дополнительной очистки и хранили в эксикаторе над гранулированным силикагелем (“Merck”). Метанол (MeOH) обезвоживали

кипячением с оксидом кальция (“х.ч.”) в течение 1 ч, перегоняли, 30 мин обезвоживали кипячением с метилатом магния (“х.ч.”) и повторно перегоняли. Этанол (EtOH) “ректификат” обезвоживали кипячением с обратным холодильником в течение 6 ч в присутствии оксида кальция (“х.ч.”), предварительно прокаленного в муфельной печи при $t = 600^\circ\text{C}$ в течение 3 суток, и последующей двухкратной фракционной перегонкой с применением дефлегматора. Диметилсульфоксид (DMSO) и *N,N*-диметилформамид (DMF) обезвоживали молекулярными ситами (диаметр пор 0.4 нм) с последующей перегонкой при пониженном давлении. Содержание воды в растворителях определяли по методу Фишера. В конечных продуктах количество воды составляло (масс. %) для MeOH – 0.02, EtOH – 0.04, DMSO – 0.02, DMF – 0.01.

Определение энергий Гиббса переноса иона серебра(I). Энергии Гиббса переноса иона серебра(I) ($\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)$) из MeOH в DMSO и из EtOH в DMF ($S_1 \rightarrow S_2$) были определены потенциометрическим методом в электрохимической цепи с переносом [8–11]:



Данная цепь состоит из двух серебряных электродов, изготовленных путем электрохимического осаждения серебра на платиновую сетку из раствора железистосинеродистого электролита, синтезированного по методике [9]. Такие ион-селективные электроды (ИСЭ) хорошо зарекомендовали себя стабильностью получаемых результатов [6, 10–13]. Надежность работы электродной системы проверялась калибровкой электродов растворами AgClO_4 ($10^{-4} - 10^{-2}$ моль л $^{-1}$) в каждом из изучаемых растворителей. По данным калибровки ИСЭ была определена нернстовская область электродной функции – интервал прямолинейной зависимости потенциала от концентрации потенциалопределяющих ионов.

В ходе потенциометрического эксперимента в измерительную получайку емкостью ~ 20 мл помещали аликвоту растворителя S_2 с заданной концентрацией AgClO_4 ($\sim 5 \times 10^{-3}$ моль л $^{-1}$). В получайку сравнения помещали ~ 5 мл раствора перхлората серебра(I) в растворителе сравнения S_1 . Концентрация ионов серебра(I) в измерительной получайке была идентична $C(\text{Ag}^+)$ в получайке сравнения. ЭДС электродной пары измеряли с помощью высокоомного потенциометра, позволяющего фиксировать показания с точностью 0.1 мВ.

Значения $\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)_{S_1 \rightarrow S_2}$ рассчитывались по уравнению [8] и приведены в таблице 1:

$$\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)_{S_1 \rightarrow S_2} = F[E_{S_2} - E_{S_1}] - RT \ln \left[\frac{C(\text{Ag}^+)_{S_2}}{C(\text{Ag}^+)_{S_1}} \right], \quad (1)$$

где $[E_{S_2} - E_{S_1}]$ – ЭДС гальванического элемента (мВ); $C(\text{Ag}^+)$ – концентрации ионов Ag^+ в растворителях S_1 и S_2 , соответственно (моль л $^{-1}$).

Экспериментально было установлено, что значения энергий Гиббса переноса серебра(I) не зависят от величины ионной силы раствора в пределах $5 \times 10^{-4} - 10^{-1}$ моль л $^{-1}$: значения $\Delta_{tr}G(\text{Ag}^+)$, полученные в отсутствии фоновых электролитов и в его присутствии (NaClO_4 , $I = 10^{-1}$ моль л $^{-1}$) в пределах погрешностей их измерения были равны между собой. Поэтому средние значения $\Delta_{tr}G(\text{Ag}^+)$, полученные при $I \sim 5 \times 10^{-3}$ моль л $^{-1}$, создаваемой AgClO_4 , принимались за стандартные. Погрешности в величинах $\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)$ (таблица 1) выражены в виде среднеквадратического отклонения с учетом критерия Стьюдента [14, 15] при доверительной вероятности 0.95 для серии опытов из 3 ÷ 4 измерений в каждой паре изучаемых растворителей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Используя полученные в настоящей работе значения $\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)_{\text{MeOH} \rightarrow \text{DMSO}}$ и $\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)_{\text{EtOH} \rightarrow \text{DMF}}$, а также взятые из литературы значения энергий Гиббса переноса иона серебра(I) из этанола в ацетонитрил и диметилсульфоксид ($\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)_{\text{EtOH} \rightarrow \text{AN}}$ [8, 16], $\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)_{\text{EtOH} \rightarrow \text{DMSO}}$ [7]), энергии Гиббса переноса Ag^+ из метанола в ацетонитрил и *N,N*-диметилформамид ($\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)_{\text{MeOH} \rightarrow \text{AN}}$ [8, 16], $\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)_{\text{MeOH} \rightarrow \text{DMF}}$ [17]) и энтальпии переноса серебра(I) ($\Delta_{tr}H^0(\text{Ag}^+)_{S_1 \rightarrow S_2}$) [18–20] по уравнению (2) рассчитаны энтропии переноса Ag^+ :

$$\Delta_{tr}G^0 = \Delta_{tr}H^0 - T \Delta_{tr}S^0. \quad (2)$$

Стандартные термодинамические характеристики переноса иона серебра(I) из растворителя S_1 (MeOH, EtOH) в S_2 (DMSO, DMF, AN) приведены в таблице 1.

Установлено (таблица 1), что замена амфотерных растворителей на апротонные приводит к существенному усилению сольватации серебра(I). Преобладающим вкладом в энергию Гиббса переноса иона при смене растворителя ($S_1 \rightarrow S_2$) является энтальпийный вклад.

Сольватация Ag^+ молекулами растворителя осуществляется, преимущественно, за счет электронодноорно-акцепторных (ЭДА) взаимодействий [5]. Авторами [21] сольватация серебра(I) молекулами AN, DMF и DMSO объясняется с позиций

Таблица 1. Стандартные термодинамические характеристики переноса иона серебра(I) из растворителя S_1 в или S_2 при 25°C, кДж моль⁻¹

Растворители $S_1 \rightarrow S_2$	$\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)$	$\Delta_{tr}H^0(\text{Ag}^+)$	$-T\Delta_{tr}S^0(\text{Ag}^+)$
MeOH→DMSO	-36.7 ± 0.2	-41.3^a	4.6
MeOH→DMF	-13.1 [17]	-27.8 [18]	14.7
MeOH→AN	-28.41 ± 0.20 [8] -26.63 ± 0.20 [8] -30 [16]	-33.11 [19]	4.70 6.48 3
EtOH→DMSO	-30.2 ± 0.2 [7]	-44.5^a	14.3
EtOH→DMF	-20.0 ± 0.2	-30.3^a	10.3
EtOH→AN	-25.90 ± 0.20 [8] -25.01 ± 0.20 [8] -29 [16] -24 [16]	-36.3 [20]	10.4 11.3 7 12

^a Рассчитаны с использованием значений $\Delta_{tr}H^0(\text{Ag}^+)_{\text{EtOH} \rightarrow \text{AN}} = -36.3$ кДж·моль⁻¹ [20], $\Delta_{tr}H^0(\text{Ag}^+)_{\text{AN} \rightarrow \text{DMSO}} = -8.15$ кДж·моль⁻¹ [38], $\Delta_{tr}H^0(\text{Ag}^+)_{\text{AN} \rightarrow \text{DMF}} = 6.0$ кДж·моль⁻¹ [20] и $\Delta_{tr}H^0(\text{Ag}^+)_{\text{MeOH} \rightarrow \text{AN}} = -33.11$ кДж·моль⁻¹ [19].

специфической сущности взаимодействия d^{10} -катионов с π -орбиталями нитрильных, амидных или сульфоксидных групп растворителей. Образование сольватов “ $\text{Ag}^+ - \text{AN}$ ” через σ -связи π -орбитальных $\text{C} \equiv \text{N}$ – связей констатируют авторы [22].

В работах [22–28] исследован состав первой сольватной оболочки Ag^+ в ацетонитриле, N,N-диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Во всех случаях установлено образование тетраэдрических сольватов $[\text{Ag}(\text{AN})_4]^+$, $[\text{Ag}(\text{DMF})_4]^+$, $[\text{Ag}(\text{DMSO})_4]^+$. В [22, 26] установлено, что молекулы ацетонитрила связаны с ионом серебра(I) через атом азота, среднее расстояние $R(\text{Ag}-\text{N}) = 2.27$ Å, угол, образованный $\text{Ag}-\text{N}-\text{C}$ близок с 180° . В DMF Ag^+ преимущественно связывается с амидным карбонильным кислородом растворителя [29], средняя длина связи $\text{Ag}-\text{O}$ составляет $2,58$ Å [27].

Согласно [30] ионы серебра(I), имеют большое сродство к сере и образуют устойчивые и стабильные комплексы. Для амбидентантной молекулы DMSO координация через атом кислорода является более распространенным вариантом, чем через атом серы, за исключением очень мягких кислот, таких как, например, катионы платиновых металлов [31]. Однако несмотря на то, что ион серебра(I) также относится к достаточно мягким акцепторам, в работе [32] при изучении кристаллической структуры $[\text{Ag}((\text{CH}_3)_2\text{SO})_2]\text{ClO}_4$ методом PCA было установлено, что $\text{Ag}(\text{I})$ образует связи с молекулами DMSO через атомы кислорода. Данный вывод также подтверждается результатами работ [23, 28]; средняя длина связи $\text{Ag}-\text{O}$ составляет 2.38 Å [23], 2.48 Å [28].

В спиртах ЭДА взаимодействия “ион – растворитель” происходят между неподеленными

электронными парами донорного атома кислорода гидроксильной группы растворителя и вакантными d -орбиталями иона серебра(I) [5, 33]. Авторами [24] установлено, что в чистом метаноле ион $\text{Ag}(\text{I})$ сольватирован пятью молекулами MeOH. Однако, в работе [34] констатируется, что в первой сольватной сфере $\text{Ag}(\text{I})$ сосредоточено четыре молекулы метанола, расположенных тетраэдрически. Авторами [34] сделано предположение, что сольватация Ag^+ этанолом имеет локальную симметрию, меньшую, чем тетраэдрическая. В работе [35] выдвинуто предположение, что ион Ag^+ образует моноэтанольные сольваты.

Метанол (этанол) и ацетонитрил (диметилсульфоксид, N,N-диметилформамид) – растворители, которые отличаются по своим донорно-акцепторным свойствам [36]. Замена S_1 на S_2 приводит к значительному снижению кислотности растворителя, что в итоге и может обуславливать значительное упрочнение сольваток комплексов “ $\text{Ag}^+ - \text{растворитель}$ ” (таблица 1) за счет усиления электронодонорно-акцепторных взаимодействий. Несмотря на это, нельзя не учитывать вклад от универсальных типов взаимодействий “ $\text{Ag}^+ - \text{растворитель}$ ” в общую энергию Гиббса сольватации иона, хотя он не будет являться доминирующим. Так, в работе [37] установлено, что $\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)$ в спиртах уменьшаются с уменьшением диэлектрических проницаемостей растворителей ($\text{MeOH} > \text{EtOH} > 1\text{-PrOH}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате обобщения и анализа собственных и литературных данных по термодинамическим

характеристикам переноса ионов серебра(I) из MeOH (EtOH) в DMSO (DMF, AN) установлено, что замена амфотерных растворителей (спиртов) на апротонные приводит к существенному усилению сольватации Ag^+ . Преобладающим вкладом в энергию Гиббса переноса иона при смене растворителя является энтальпийный вклад. Упрочнение сольваток комплексов “ Ag^+ – растворитель” при замене спиртов на DMSO (DMF, AN) обусловлено, преимущественно, усилением ЭДА взаимодействий вследствие снижения кислотности растворителей. Анализ литературных данных по составу первой сольватной оболочки иона серебра(I) в изучаемых растворителях показал, что в большинстве случаев Ag^+ образует тетраэдрические сольваты.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Marcus Y. Ions in solution and their solvation. N.Y.: John Wiley & Sons, 2015. 312 p.
- Seo D.M., Borodin O., Han S.-D., et al. // J. Electrochem. Soc. 2012. V. 159. A553. DOI: 10.1149/2.jes112264
- Andreev M., de Pablo J.J., Chremos A., Douglas J.F. // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 14. P. 4029. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00518
- Мураева О.А., Панаева Т.Д. // Фундаментальные исследования. 2018. № 4. С. 21.
- Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., и др. Комплексообразование в неводных средах: Сольватационный подход к описанию роли растворителя. М.: ЛЕНАНД, 2019. 304 с.
- Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 6. С. 1055.
- Kuz'mina I.A., Volkova M.A., Kuz'mina K.I., et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 276. P. 78. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.097
- Subramanian S., Kalidas C. // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. № 6. P. 753.
- Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. Л.: Машиностроение, 1971. 128 с.
- Кузьмина И.А., Шорманов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. № 4. С. 71.
- Пухлов А.Е., Репкин Г.И., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1385.
- Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Голиков А.Н. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. № 12. С. 1965.
- Семенов И.М., Репкин Г.И., Шарнин В.А. // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58. № 12. С. 1681.
- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 1. М.: Мир, 1979. 480 с.
- Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
- Gritzner G. // Pure Appl. Chem. 1988. V. 60. № 12. P. 1743.
- Stroka J., Schneider H. // Pol. J. Chem. 1980. V. 54. № 9. P. 1805.
- Мошорин Г.В., Репкин Г.И., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 215.
- Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Шарнин В.А. // Там же. 2012. Т. 86. № 1. С. 56.
- Hörzenberger F., Gritzner G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. № 19. P. 3557.
- Rajendran G., Kalidas C. // J. Chem. Eng. Data. 1986. V. 31. № 2. P. 226.
- Ichikawa T., Yoshida H., Li Anson S.V., Kevan L. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 16. P. 4329.
- Tsutsui Y., Sugimoto K., Wasada H., Inada Y., Funahashiet S. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 15. P. 2900.
- Gill D.S., Chauhan M.S. // Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. 1984. V. 140. P. 139.
- Ozutsumi K., Kitakaze A., Iinomi M., Ohtaki H. // J. Mol. Liquids. 1997. V. 73–74. P. 385.
- Díaz-Moreno S., Muñoz-Páez A., Sánchez Marcos E. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 49. P. 11794.
- Stålhandske C.M.V., Stålhandske C.I., Persson I., et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. N26. P. 6684.
- Persson I., Nilsson K.B. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 18. P. 7428.
- Ng K.-M., Li W.-K., Wo S.-K., et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 144. DOI: 10.1039/B308798K
- Пятницкий И.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 261 с.
- McPartlin M., Masson R. // ChemComm. 1967. V. 11. P. 545.
- Björk N.-O., Cassel A. // Acta Chem. Scand. 1976. V. 30A. № 4. P. 235.
- Romanov V., Siu C.-K., Verkerk U.H., et al. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 43. P. 10912.
- Texter J., Hastreiter J.J., Hall J.L. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 23. P. 4690.
- El Aribi H., Shoeib T., Ling Y., et al. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. N12. P. 2908.
- Фялков Ю.Я. Не только в воде. Л.: Химия, 1989. 88 с.
- Marcus Y. // J. Phys. Chem. 1987. V.91. N16. P. 4422.
- Кузьмина И.А., Шорманов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. № 5. С. 138.