

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ
РЕСПУБЛИКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ
РЕСПУБЛИКИ
ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ
Д.02.07.359**

На правах рукописи
УДК 546.865.131:541.49:511.115:541.8

Муркамилова Айнура Молдокуловна

**ТЕРМОХИМИЯ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДОВ НЕКОТОРЫХ p- И d-
ЭЛЕМЕНТОВ С БИУРЕТОМ**

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Бишкек – 2007

Работа выполнена на кафедре химии Кыргызского Государственного Технического Университета им. И. Раззакова и в НИХТИ при Кыргызском Государственном Техническом Университете им. И. Раззакова

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
академик МИА и ИА КР,
Баткибекова Мира Баткибековна

кандидат химических наук, доцент
Абдылдаева Фанара Абаскановна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Касенов Булат Конурович

кандидат химических наук, доцент
Турсуналиева Клара Сатыбековна

Ведущая организация: Кыргызский Национальный университет
им. Ж. Баласагына

Защита состоится _____ 2007 г. в _____ часов на заседании межведомственного диссертационного совета Д 02.07.359 в Институте химии и химической технологии НАН Кыргызской Республики (соучредитель Ошский государственный университет МОН Кыргызской Республики) по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке НАН Кыргызской Республики по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 265-а.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2007 г.

Ученый секретарь межведомственного
диссертационного Совета, к.х.н. Ахматова Ж.Т.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Химическая наука и химическое производство не представляются без химической термодинамики, ибо термодинамические, в том числе термохимические параметры, являются фундаментальными характеристиками вещества. Они нужны для установления связей между энергетическими характеристиками химических соединений, с одной стороны, и их строением, устойчивостью, реакционной способностью и другими свойствами – с другой стороны.

Комплексы неорганических и органических соединений являются одним из разделов современной координационной химии. Эти соединения весьма интересны тем, что находятся на стыке неорганической и органической химии, и вместе с металлоорганическими соединениями призваны дополнить тот вакуум, который образовался в результате изолированного развития органической и неорганической химии.

Интерес к амидам и их производным обусловлен специфическими особенностями строения молекул. Амиды по своей природе и физико-химическим свойствам являются промежуточными соединениями между органическими аминами и кислотами. Наличие неподеленной пары электронов у атома азота, за счет которой возможна координация амида, сближает их с аминами. Близость к кислотам обуславливается наличием неподеленных пар электронов у карбонильного кислорода, за счет которых может происходить координация.

Особый интерес представляют производные амидов, например, биурет, имеющий несколько центров координации ($-NH_2$, $\backslash NH$ и $\backslash CO$ группы), где возможно также образование циклов при координации через оба карбонильных кислорода. Такое разнообразие свойств и возможностей образования различных типов связи должно, скорее всего, проявляться по отношению именно к переходным металлам, которые обладают большой склонностью к комплексообразованию.

Большими классами соединений, практически не изученных в термохимическом отношении, являются комплексы солей p -, d - и f -элементов с биуретом, что делает избранную для исследования тему весьма актуальной.

Связь темы с планом научно-исследовательских работ и различными государственными программами. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ, проводимых в научно-исследовательском химико-технологическом институте и на кафедре химии КГТУ по проблеме «Рациональное использование природных ресурсов, охрана окружающей среды и здоровья» по теме «Рациональное использование минерального сырья Кыргызской Республики и охрана окружающей среды».

Цели и задачи исследований. Цель диссертационной работы состояла в выявлении закономерностей соотношений термохимических данных с характеристиками акцепторов MCl_n и донора – биурета, в исследовании физико-химических и термохимических свойств комплексов хлоридов некоторых p - и d -элементов с биуретом.

Исходя из поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- синтезировать комплексы хлоридов некоторых *p*- и *d*-элементов с биуретом $MCl_n \cdot mBu$;
- идентифицировать полученные соединения методами физико-химического анализа;
- калориметрически исследовать энтальпии растворения комплексов $MCl_n \cdot mBu$, компонентов комплексов $MCl_{n(\kappa)}$ и $Bu_{(\kappa)}$ в соответствующих растворителях и растворах;
- определить термодинамические характеристики комплексов $MCl_n \cdot mBu$;
- выявлены закономерности в изменении термодинамических свойств комплексов $MCl_n \cdot mBu$ в зависимости от характеристик акцепторов MCl_n ;
- сопоставлены донорные свойства биурета с донорными свойствами амидов и кетонов.

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. На основании полученных в работе экспериментальных калориметрических данных и с использованием литературных данных вычислены термодинамические характеристики комплексов $MCl_n \cdot mBu$ (энтальпии образования ΔH , стандартные энтальпии образования $\Delta H^0 [298,15K]$, энтальпии диссоциации ΔH_0)
2. Выявлены зависимости энтальпий образования ΔH комплексов $MCl_n \cdot mBu$ от:
 - заряда ядра Z^{+n} имеет немонотонный характер;
 - по мере увеличения радиуса иона r^{+n} убывают кислотные свойства элементов;
 - зависимость $\lg H_{M-Bu}$ от Z^2 / r для комплексов $MCl_n \cdot mBu$ носит линейный характер;
 - значения дипольного момента биурета и других доноров комплексов $MCl_2 \cdot mL$ и энтальпии образования $\Delta H MCl_2 \cdot mL_{(k)}$ дают сходную нелинейную корреляцию.

Практическая значимость работы. Научные результаты исследования вносят определенный вклад в изучение такого важного раздела химии как реакционная способность соединений *p*- и *d*-элементов. Установленные закономерности зависимости термодинамики образования комплексов хлоридов металлов (Sb^{+5} , Sn^{+4} , Ge^{+4} , Ti^{+4} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} и Zn^{+2}) с биуретом вносят определенный вклад в координационную химию. Полученные термодинамические данные могут быть использованы в качестве справочного материала.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- Синтез 10 комплексов $MCl_n \cdot mBu$ где $M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$ и $Zn(II), Sb(V), Sn(IV), Ge(IV), Ti(IV)$; $m = 1, 2$. Bu = биурет;
- Экспериментальная информация о результатах исследования синтезированных комплексов с использованием ИК-спектроскопии, физико-химических характеристик синтезированных комплексов $MCl_n \cdot mBu$ и выводы, сделанные на основе полученных данных;

- Результаты термохимических исследований комплексов $MCl_n \cdot mBi$;
- Результаты расчета термохимических характеристик комплексов $MCl_n \cdot mBi$ (энтальпии образования ΔH , стандартные энтальпии образования $\Delta H^0[298,15K]$, энтальпии диссоциации ΔH_0);
- Результаты некоторых соотношений зависимостей термохимических характеристик комплексов $MCl_n \cdot mBi$ с характеристиками акцепторов MCl_n и донора Bi .

Личный вклад автора в работах, включенных в диссертацию, заключается в теоретическом обосновании и постановке исследований, анализе, интерпретации и обобщении полученных данных. Материалы диссертации получены автором при непосредственном исполнении эксперимента.

Апробация работы. Результаты исследований по теме диссертационной работы доложены и обсуждены: на международной научной конференции “Технология и перспективы современного инженерного образования, науки и производства”, посвященной 45-летию организации Фрунзенского политехнического института – КТУ им. И.Раззакова (Бишкек, 1999 г.); на научно-практической конференции, посвященной 75 летию академика Е.А.Букетова (Караганда, 2000 г.); на международной научной конференции “Современные технологии и управление качеством в образовании, науке и производстве: опыт адаптации и внедрения” КТУ им. И. Раззакова (Бишкек, 2001 г.); на Международном симпозиуме «Образование через науку», посвященном 50-летию ФПИ-КТУ (Бишкек, 2004 г.); на 46-ой научно-технической конференции студентов, магистров, аспирантов и молодых ученых, КНТУ, (Бишкек, 2004 г.); на международной научно-технической конференции «Инновации в образовании, науке и технике», посвященной 100-летию первого ректора ФПИ-КГТУ профессора Сухомлинова. КГТУ (Бишкек, 2006 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 9 статей, из которых 5 статей опубликованы в изданиях, рекомендованных Национальной аттестационной комиссией Кыргызской Республики, 3 индивидуальные публикации и тезисы.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы.

Диссертация изложена на 116 страницах машинописного текста, включает 19 рисунков, 26 таблиц. Библиография содержит 123 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована необходимость термохимического исследования комплексов хлоридов $Sb(V)$, $Sn(IV)$, $Ge(IV)$, $Ti(IV)$ и некоторых переходных элементов первой вставной декады $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ и $Zn(II)$ с биуретом.

В первой главе дан подробный анализ структуры, кислотно-основных свойств, термической устойчивости, термодинамических свойств биурета, а

также анализ современного состояния химии и физико-химии комплексов хлоридов некоторых *p*- и *d*-элементов с биуретом.

Вторая глава посвящена синтезу, определению температуры плавления, плотности, изучению ИК спектров комплексов $MCl_n \cdot mBu$ где $M = Mn^{+2}$ (I), Fe^{+2} (II), Co^{+2} (III), Ni^{+2} (IV), Cu^{+2} (V) и Zn^{+2} (VI), Sb^{+5} (VII), Sn^{+4} (VIII), Ge^{+4} (IX), Ti^{+4} (X); $m = 1, 2$, $Bu =$ биурет.

Исходные вещества и методы исследования. Синтез изученных соединений проводили из очищенных, безводных соответствующих хлоридов и биурета. Полученные соединения подвергались рентгенофазовому анализу (дифрактомер ДРОН-2, $CuK\alpha$ -излучение) и индивидуальность синтезированных комплексов подтверждена сравнительным анализом штрихдиаграмм комплексов и кристаллических компонентов комплексов (в штрихдиаграммах комплексов отсутствуют линии кристаллических солей и лиганда). ИК спектры поглощения в области $4200-400\text{ см}^{-1}$ сняты на спектрофотометре ИКС-29 ЛОМО. Температуры плавления определены в запаянных капиллярах обычным методом. Плотности синтезированных комплексов определены пикнометрически с использованием в качестве инертной жидкости очищенного и обезвоженного толуола с погрешностью $\pm 0,011\text{ г/см}^3$ (табл. 1).

Таблица 1

Синтез и характеристика комплексов

Комплексы	Условия синтеза		t пл, °C	ρ^{20} , г/см ³	Цвет комплекса
	Растворитель	t °C синтеза,			
$MnCl_2 \cdot 2Bu$	абс. этанол	80	218-220	1,5406	Белый
$FeCl_2 \cdot 2Bu$	абс. этанол	80	204-205	1,4970	Белый с желтым оттенком
$CoCl_2 \cdot 2Bu$	абс. этанол	80	218-221	1,5316	Светло-сиреневый
$NiCl_2 \cdot 2Bu$	абс. этанол	80	208-210	1,5649	Белый с желтым оттенком
$CuCl_2 \cdot 2Bu$	абс. этанол	80	224-225	1,5641	Белый
$ZnCl_2 \cdot 2Bu$	абс. этанол	80	128-130	1,5336	Белый
$SbCl_5 \cdot Bu$	CCl_4	45-50	113-114	2,1502	Светло-желтый
$SnCl_4 \cdot 2Bu$	CCl_4	45-50	126-128	2,0870	Белый
$TiCl_4 \cdot 2Bu$	CCl_4	45-50	109-110	1,8953	Светло-желтый
$GeCl_4 \cdot 2Bu$	CCl_4	45-50	117-118	2,0492	Белый

Термохимическое исследование комплексов проведено в калориметре с изотермической оболочкой. Описан модернизированный вариант собранной ранее калориметрической установки, которая состоит из калориметрической бомбы, системы термостатирования и электрической схемы (схемы измерения тока и времени пропускания). В качестве датчика использовали термистор

марки КМТ-14 с сопротивлением 100 кОм. Общая продолжительность термостатирования перед первым опытом составляет 2-2,5 часа, а в дальнейшем перед последующим опытом 40-45 мин.

Работу калориметрической установки проверяли по общепринятому стандарту, путем определения энтальпии растворения в воде хлористого калия при 298,15К. Результаты измерений показали удовлетворительную согласованность с литературными данными и относительная погрешность опыта составляет $\pm 0,26\%$.

В настоящей работе на основании калориметрических измерений найдены энтальпии реакции образования ΔH кристаллических комплексов $MCl_n \cdot mBu_{(k)}$.

Для определения энтальпии присоединения молекул биурета ΔH к хлоридам металлов с образованием соответствующих комплексов $MCl_n \cdot mBu_{(k)}$ использованы приведенные ниже термохимические циклы:



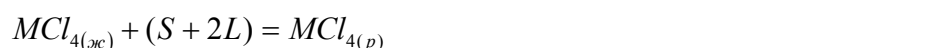
1. Растворение кристаллического аддукта $MCl_4 \cdot 2L$



2. Растворение $MCl_4 \cdot 2L$ в растворителе S :



3. Растворение MCl_4 в растворе $[S + \text{лиганд}L]$:



4. Растворение лиганда L в растворителе S :



5. Растворение лиганда L в растворе $[S + MCl_4]$:



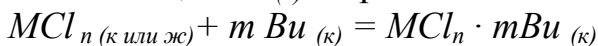
Значения тепловых эффектов $(\Delta H_1) - (\Delta H_5)$ приведены в табл. 2, 3.

На основании полученных экспериментальных данных $(\Delta H_1) - (\Delta H_5)$ тепловых эффектов растворения тепловой эффект реакции вычислен:



$$\Delta H = (\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) - \Delta H_1$$

На основании полученных значений ΔH с использованием литературных данных вычислены стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^0 [298,15K]$ комплексов $MCl_n \cdot mBu_{(k)}$ по реакции:



$$\Delta_f H^0 [MCl_n \cdot m Bu_{(k)}, 298,15K] = \Delta_f H^0 [MCl_{n(k \text{ или } ж)}, 298,15K] + m \Delta_f H^0 [Bu_{(k)}, 298,15K] + \Delta H$$

С использованием найденных значений стандартных энтальпий образования комплексов $\Delta_f H^0 [298,15K]$ вычислены энтальпии диссоциации ΔH_d комплексов $MCl_n \cdot m Bu_{(k)}$ по реакции:

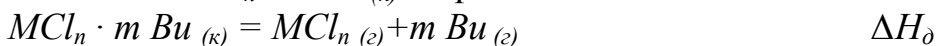


Таблица 2

Калориметрические значения ΔH , (ΔH_1) – (ΔH_3) ΔH комплексов для (I)-(VI), кДж/моль

№	Комплекс	Растворитель	ΔH_1	$-\Delta H_2$	ΔH_3	$-\Delta H_4$	$-\Delta H$
I.	$MnCl_2 \cdot 2NH_2CONHCONH_2$	Этанол: вода 1:1	31,9±0,2	65,24±0,4	24,7±0,1	38,1±0,1	72,4±0,2
II.	$FeCl_2 \cdot 2NH_2CONHCONH_2$	Этанол: вода 1:1	35,1±0,4	64,0±0,3	24,9±0,3		74,0±0,3
III.	$CoCl_2 \cdot 2NH_2CONHCONH_2$	вода:ацетонитрил(<i>Au</i>) 1:3	13± 0,1	42,7± 0,1	28,3±0,3	66,1±0,5	93,6±0,3
IV.	$NiCl_2 \cdot 2NH_2CONHCONH_2$	вода:ацетонитрил(<i>Au</i>) 1:3	9,9± 0,1	50,7±0,1	24,4±0,1	39,0±0,8	74,9±0,3
V.	$CuCl_2 \cdot 2NH_2CONHCONH_2$	0,1 <i>N HCl</i>	43,0±0,3	41,2± 0,3	26,8±0,2		69,2±0,3
VI.	$ZnCl_2 \cdot 2NH_2CONHCONH_2$	абс. этанол	50,6±0,6	55,4± 0,7	19,7±0,1		86,2±0,5

Таблица 3

Калориметрические значения ΔH , (ΔH_1) – (ΔH_5) ΔH для комплексов (VII)-(X), кДж/моль

№	Комплекс	Растворитель	ΔH_1	$-\Delta H_2$	$-\Delta H_3$	ΔH_4	ΔH_5	$-\Delta H$
VII.	$SbCl_5 \cdot NH_2CONHCONH_2$	ДМФ	11,6 ±0,3	135,6±0,9	135,7± 0,6	6,4±0,6	6,5±0,3	116,2±0,5
VIII.	$SnCl_4 \cdot 2NH_2CONHCONH_2$	ДМФ	20,9±0,2	119,4±0,5	119,64±0,5	6,2±0,1	6,35±0,1	134,4 ±0,3
IX.	$TiCl_4 \cdot 2NH_2CONHCONH_2$	ДМСО	11,5±0,1	143,9±0,1	143,8±0,1	8,3±0,1	8,6±0,1	146,8±0,1
X.	$GeCl_4 \cdot 2NH_2CONHCONH_2$	ДМСО	20,5±0,1	91,02±0,2	91,08±0,2	3,3±0,1	3,3±0,1	108,3±0,1

**Термодинамические константы комплексов $MCl_n \cdot mBu$ кДж/моль,
298,15K**

№	Соединение	$-\Delta H$	$-\Delta_f H$	ΔH_{diss}	E_{M-L}
I	$Mn Cl_2 \cdot 2 Bu$	72,4±0,4	1265,6±0,8	75,4	37,7
II	$FeCl_2 \cdot 2 Bu$	74,0±0,6	1233,0±0,8	73,0	37,0
III	$Co Cl_2 \cdot 2 Bu$	93,6±0,4	1241,0±1,0	93,6	46,8
IV	$Ni Cl_2 \cdot 2 Bu$	74,9±0,3	1218,0±1,0	74,0	37,5
V	$Cu Cl_2 \cdot 2 Bu$	69,2±0,5	1248,0±1,0	68,2	34,6
VI	$Zn Cl_2 \cdot 2 Bu$	86,2±0,6	1244,0±1,0	53,2	26,6
VII	$Sb Cl_5 \cdot Bu$	116,2±0,5	1336,6±1,3	116,4	58,2
VIII	$Sn Cl_4 \cdot 2 Bu$	134, ±0,6	1144,4±1,2	99,8	49,9
IX	$Ti Cl_4 \cdot 2 Bu$	146,8±0,3	1455,7±1,2	146,0	73,0
X	$Ge Cl_4 \cdot 2 Bu$	108,3±0,3	1356,2±1,1	108,3	54,2

$$\Delta H_d = \Delta_f H^0 [MCl_n (e), 298,15K] + m \Delta_f H^0 [Bu (e) 298,15K] - \Delta_f H^0 [MCl_n \cdot m Bu (k), 298,15K]$$

Исходя из энтальпии диссоциации ΔH_d комплексов $MCl_n \cdot mBu$ (к), вычислена средняя энергия связи E металл – лиганд.

$$\text{Средняя энергия связи E металл – лиганд равна } E_{M-L} = \frac{\Delta H_d}{n}$$

n – число молекул лиганда (данные приведены в таблицах 2-4).

Третья глава посвящена обсуждению полученных в работе результатов, выявлению закономерностей в изменении термохимических свойств комплексов $MCl_n \cdot mBu$ в зависимости: от заряда ядра Z^{+n} , радиуса иона r^{+n} , ионного потенциала IP , дипольного момента биурета и других доноров.

Сопоставлены донорные свойства биурета с донорными свойствами других амидов и кетонов.

Как было указано выше, термодинамика служит мостом между теоретической химией и проблемами, выдвигаемыми поведением химических элементов и их соединений, в частности акцепторная способность атомов-комплексообразователей и донорная способность лигандов.

Сравнение реакционной способности ацетилацетона и биурета по энтальпии образования кристаллических комплексов $SbCl_5 \cdot CH_3COCH_2COCH_3$, $SbCl_5 \cdot NH_2CONHCONH_2$, которые соответственно равны -119,5±1,3, -116,2±1,3

кДж/моль, свидетельствует о том, что активизация карбонильных групп в дикетонах проходит более значительно, чем активизация карбонильных групп в биурете. Кроме того, следует также отметить, что действие отрицательного индукционного эффекта ($-I$) заместителей – групп NH_2 , NH – понижает донорную способность карбонильного кислорода в молекуле биурета и полученные значения ΔH образования комплексов $SbCl_5 \cdot AA$ и $SbCl_5 \cdot Bu$ устанавливает следующую последовательность донорной способности лигандов: ацетилацетон > биурет.

В работе термохимически исследованы комплексы хлоридов d-металлов ($MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$) состава $MCl_2 \cdot 2L$ (где L – формамид, N,N – диметилформамид, ацетамид, мочеви́на) и показано, что логарифмические выражения абсолютных значений энтальпий комплексообразования $\Delta H MCl_2 \cdot 2L$ линейно зависят от логарифма порядкового номера металла. Существование этих линейных зависимостей свидетельствует о том, что в общей классификации кислот Льюиса исследованные в работе ионы марганца, кобальта, никеля, меди, цинка могут быть охарактеризованы как промежуточные между мягкими и жесткими кислотами Льюиса со средним значением всех энергетических характеристик.

Как известно, при движении по первому переходному периоду от Ca^{+2} до Zn^{+2} в ряду тетраэдрических и октаэдрических комплексов, образованных металлами в степени окисления +2, электронная конфигурация иона меняется от d^0 до d^{10} и энергии стабилизации полем лигандов как для высокоспинового так и для низкоспинового состояния равны нулю в случае d^0 , d^5 и d^{10} электронных конфигураций. Энергия стабилизации полем лигандов составляет обычно менее 10% от общей энергии, выделяющейся при взаимодействии газообразного иона металла с лигандами. Тем не менее, из-за своего немоного изменения, она оказывает сильное влияние на изменение энергетических характеристик реакции, наблюдаемых при движении по переходному периоду, и поэтому представляет интерес сравнение энтальпии образования ΔH комплексов $MnCl_2 \cdot 2L$, $ZnCl_2 \cdot 2L$ (электронная конфигурация ионов Mn^{+2} и Zn^{+2} d^5 и d^{10} и энергии стабилизации полем лигандов при образовании комплексов равны нулю) с донорными числами $\Delta H SbCl_5 \cdot L_k$.

Для сравнения выбраны такие лиганды L , донорные атомы которых являются относительно пространственно незатрудненными: аммиак, формамид (Φ), N,N – диметилформамид ($DM\Phi A$) ацетамид ($AЦ$), мочеви́на ($Mч$), биурет (Bu), уротропин (Ur) (табл. 5). На рис. 1 представлена зависимость $\Delta H SbCl_5 \cdot L_k$ и $\Delta H MCl_2 \cdot 2L_k$.

Как видно из рис. 1 при незначительно различающихся абсолютных значениях $\Delta H MnCl_2 \cdot 2L$ и $\Delta H ZnCl_2 \cdot 2L$ наблюдается одинаковый ход линий в зависимости от $\Delta H SbCl_5 \cdot L_k$ что является, вероятно, следствием того, что ионы с конфигурациями d^0 , d^5 и d^{10} близки к сферическим.

Учитывая, что характер взаимодействия молекул, образующих комплекс, зависит от многих факторов, можно сказать, что попытка получить абсолютные ряды акцепторов или доноров представляется бесперспективной.

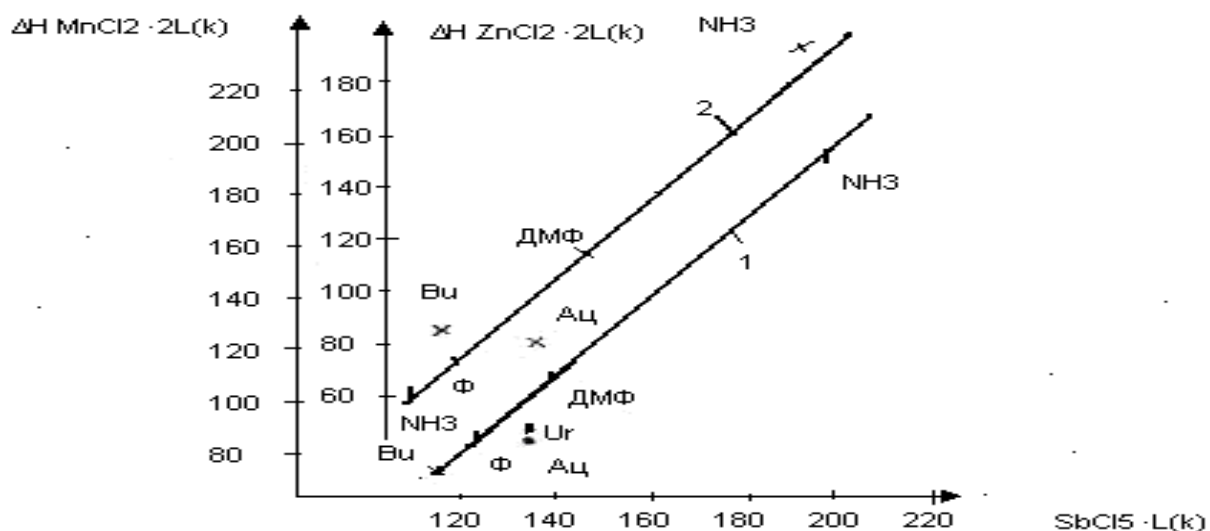


Рис. 1. Зависимость между $\Delta H \text{SbCl}_5 \cdot L_{(к)}$ и $\Delta H \text{MCl}_2 \cdot 2L_{(к)}$:
 1 – $\Delta H \text{SbCl}_5 \cdot L_{(к)}$ и $\Delta H \text{MnCl}_2 \cdot 2L_{(к)}$, 2 – $\Delta H \text{SbCl}_5 \cdot L_{(к)}$ и $\Delta H \text{ZnCl}_2 \cdot 2L_{(к)}$

Таблица 5

Значения $\Delta H \text{SbCl}_5 \cdot L$, $\Delta H \text{MCl}_2 \cdot 2L$

Донор	$-\Delta H, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		
	$\text{SbCl}_5 \cdot L$	$\text{MnCl}_2 \cdot 2L$	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2L$
NH_3	207,8	180,7	191,6
Φ	122,4	78,4	74,3
ДМФА	142,2	101,6	104,6
Ац	138,8	84,7	79,6
Мч	106,4	-	61,6
Вu	116,4	72,4	86,2
Ur	140,6	87,6	-

Однако если реакции образования комплексов данного акцептора с серией различных доноров или данного донора с различными акцепторами проводятся в аналогичных условиях, то можно получить определенные корреляции между различными параметрами акцепторов и доноров, образующих комплекс.

Термодинамическая устойчивость комплексов определяется несколькими факторами: свойствами атомов металла (атомный номер комплексообразователя, ионный потенциал, потенциал ионизации, электроотрицательность атомов, жесткость и мягкость иона, поляризуемость и т.д.) и свойствами лиганда (природа донорного атома, его жесткость и мягкость, размеры донорной молекулы, способность образовывать хелаты и т.д.)

В табл. 6 приведены литературные данные по ΔH образования кристаллических комплексов $\text{MCl}_2 \cdot 2\Phi$, $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{Mч}$ и полученные в данной

работе значения $MCl_2 \cdot 2Bu$, где Φ – формамид, $Mч$ – мочевины, Bu – биурет. Зависимость энтальпий образования ΔH для комплексов $MCl_2 \cdot nL$ от заряда ядра (порядкового номера) элементов Z и радиусов ионов r_M^{+2} , представлена ниже (табл. 6, рис. 2)

Как видно из рис. 2 для всех комплексов зависимость $\Delta H MCl_2 \cdot nL$ от атомного номера имеет экстремальный характер с минимумом на хлориде меди. Некоторые особенности этих зависимостей можно объяснить, опираясь на представления о перестройке молекул акцепторов при комплексообразовании. Энергия перестройки молекулы акцепторов зависит от энергии решетки исходной соли. Известно, что в ряду хлоридов металлов от Mn до Zn энергия решетки $CuCl_2$ является наибольшей.

Таблица 6

ΔH комплексов $MCl_2 \cdot nL$, кДж/моль, 298,15К

Элемент	Z	ΔH		
		$MCl_2 \cdot 2\Phi$	$MCl_2 \cdot 2Mч$	$MCl_2 \cdot 2Bu$
<i>Mn</i>	25	78,4	-	72,4
<i>Fe</i>	26	-	-	74,0
<i>Co</i>	27	89,2	75,8	93,6
<i>Ni</i>	28	72,4	61,8	74,9
<i>Cu</i>	29	67,8	51,8	69,2
<i>Zn</i>	30	-	61,6	86,2

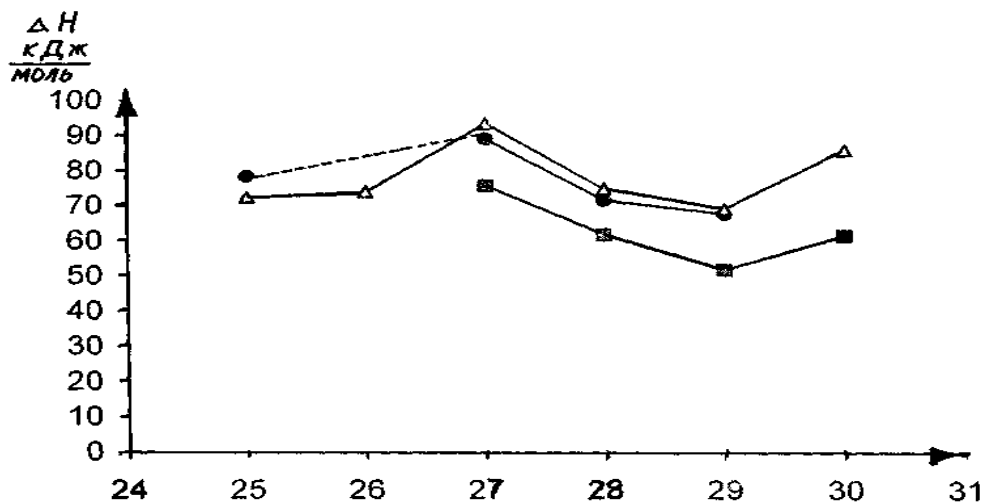


Рис. 2. Зависимость ΔH комплексов $MCl_2 \cdot 2L$ от заряда ядра Z_M

● $-MCl_2 \cdot 2\Phi$, ■ $-MCl_2 \cdot 2Mч$, Δ $-MCl_2 \cdot 2Bu$

Следовательно, и энергия перестройки акцепторной молекулы будет максимальной в случае комплексов хлоридов меди, а энтальпия образования соответствующих комплексов будет наименьшим. Этим и объясняются экстремальные точки на рис. 2 для всех комплексов хлорида меди с различными донорами, в этом числе и с биуретом.

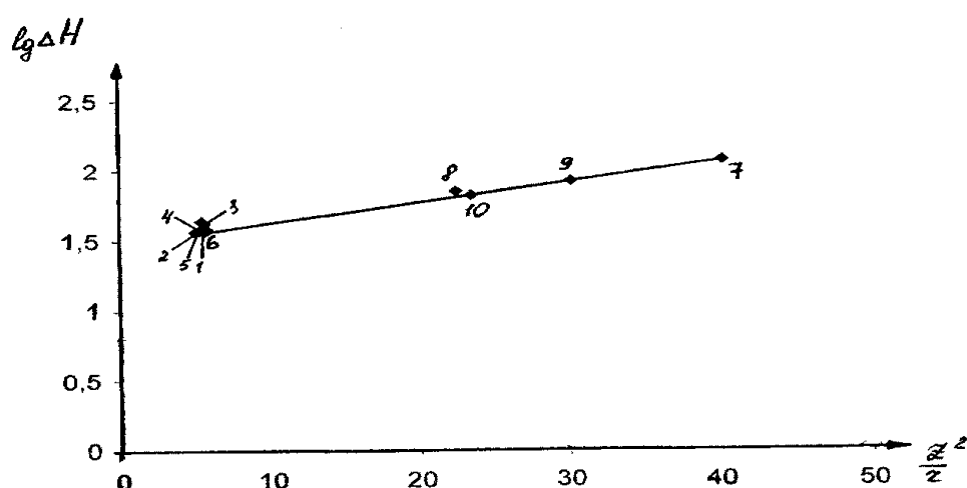
Одним из важнейших факторов, определяющих термодинамическую устойчивость комплексов, является ионный потенциал JP центрального иона металла, от которого зависит способность иона акцептировать электронные пары доноров. Вместо того, чтобы в отдельности рассматривать влияние размера и заряда иона-комплексобразователя достаточно обсудить влияние ионного потенциала, так как он характеризует плотность заряда иона.

В табл. 7 приведены значения ионного радиуса r^{+n} , ионного потенциала и энтальпии образования ΔH комплексов $MCl_n \cdot m Bu_{(k)}$. Значения $\lg \Delta H MCl_n \cdot m Bu_{(k)}$ обычно сопоставляются с ионным потенциалом ($JP=z/r$), но при наличии ионов с разными зарядами вместо этой величины целесообразно использовать z^2/r , что оправдывается уравнением Борна.

Таблица 7

 $\Delta H MCl_n \cdot m Bu$, кДж · моль⁻¹, 248, 15 К

Ион Z^{+n}	$r^{+n}, \text{Å}$	Z^2/r	Соединение	$-\Delta H$	$\lg \Delta H$
Mn^{+2}	0,80	5,0	$MnCl_2 \cdot 2Bu$	72,4	1,5587
Fe^{+2}	0,75	5,3	$FeCl_2 \cdot 2 Bu$	74,0	1,5682
Co^{+2}	0,72	5,6	$CoCl_2 \cdot 2 Bu$	93,6	1,6207
Ni^{+2}	0,69	5,8	$NiCl_2 \cdot 2 Bu$	74,9	1,5729
Cu^{+2}	0,72	5,6	$CuCl_2 \cdot 2 Bu$	69,2	1,5616
Zn^{+2}	0,74	5,4	$Zn Cl_2 \cdot 2 Bu$	86,2	1,6355
Sb^{+5}	0,62	40,3	$SbCl_5 \cdot Bu$	116,4	2,0660
Sn^{+4}	0,71	22,5	$SnCl_4 \cdot 2 Bu$	134,8	1,8414
Ge^{+4}	0,53	30,2	$GeCl_4 \cdot 2 Bu$	108,2	1,9138
Ti^{+4}	0,68	23,5	$TiCl_4 \cdot 2 Bu$	146,8	1,8142

Рис. 3. Зависимость $\lg \Delta H$ от Z^2/r для комплексов $MCl_n \cdot m Bu$

Как видно из рис. 3 большие экзотермические изменения энтальпии сопровождают образование комплексов поливалентных ионов Sb^{+5} , Sn^{+4} , Ge^{+4} и Ti^{+4} . Кроме того, в них преобладают ковалентные связи, так как степень

ковалентности возрастает с увеличением размеров ионов и с ростом потенциала ионизации. Как видно из рис. 3 ионы-комплексообразователи металлов первой декады *d*-элементов сгруппированы в нижней части и они представляют собой промежуточные комплексообразователи (промежуточные кислоты Льюиса между жесткими и мягкими) со средними значениями всех энергетических характеристик. При этом независимо от заряда иона все значения $lg \Delta H$ укладывается близко около одной определенной линии.

В литературе накоплен огромный экспериментальный по дипольным моментам комплексных соединений.

Дипольный момент молекулы является важной молекулярной константой, характеризующей электрическую симметрию молекулы. Знание величины дипольного момента необходимо для изучения природы химической связи, оценки прочности донорно-акцепторных и межмолекулярных связей, для квантово-химических расчетов. По величине дипольного момента можно судить об изомерии и конформации органических соединений, конфигурации координационных узлов комплексов, о взаимном влиянии атомов и связей в молекуле.

С этой точки зрения представляет интерес рассмотрение зависимости $\Delta H_{MCl_2 \cdot 2L}$ от величины дипольного момента лигандов *L* (табл. 8, рис. 4).

Теория электронодонорно-акцепторного взаимодействия связывает появление дипольных моментов донорно-акцепторных связей $\mu_{да}$ с переносом заряда от молекулы донора к молекуле акцептора и его величина непосредственно связана с величиной перенесенного заряда. Использование взаимосвязи этого параметра с другими свойствами комплексов может так же дать ценную информацию о природе донорно-акцепторного взаимодействия.

Таблица 8

Зависимость $\Delta H_{MCl_2 \cdot 2L}$ от величины дипольного момента μ лигандов *L*

Лиганд <i>L</i>	μ_L	ΔH , кДж/моль			
		$MnCl_2 \cdot 2L$	$CoCl_2 \cdot 2L$	$NiCl_2 \cdot 2L$	$CuCl_2 \cdot 2L$
H_2O	1,84	23,4	35,1	38,4	30,5
$HCONH_2 (\Phi)$	3,85	78,4	89,2	72,4	67,8
$CH_3CONH_2 (Au)$	3,87	84,7	156,8	109,8	74,8
$CO(NH_2)_2 (Mч)$	4,56	50,5	75,8	61,8	51,8
NH_3	4,00	43,5	163,6	200,6	195,8
$C_2H_5O_2N_3 (Bu)$	3,27	72,4	93,6	74,97	69,2

Для кристаллических комплексов $MCl_2 \cdot mL$ сопоставление значений энтальпии образования $\Delta H MCl_2 \cdot mL_{(k)}$ и величин дипольных моментов доноров выявило сходную нелинейную корреляцию.

Анализ дипольных моментов и энтальпий образования амидов приведенных в табл. 8 показывает следующее. Сравнение величин дипольных моментов амидов между собой показывает, что более высоким дипольным моментом обладает молекула мочевины $CO(NH_2)_2$. Разница в значениях дипольных моментов рассматриваемых моделей амидов связана с различиями в их электронной природе. Из табл. 8 следует, что величины энтальпий образования комплексов имеют, достаточно большое по абсолютной величине, значения, что указывает на их высокую стабильность.

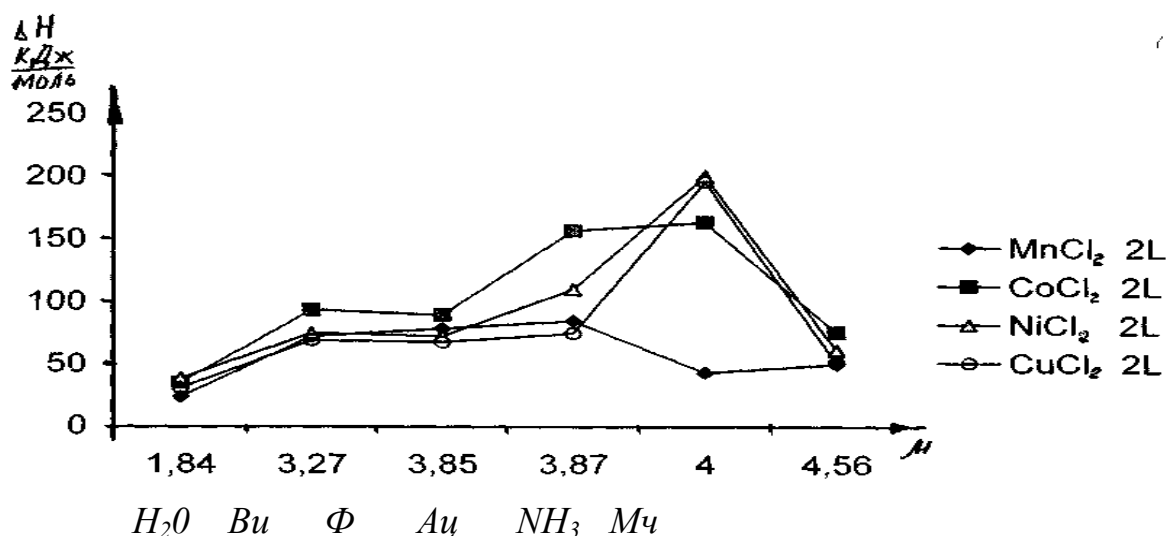


Рис. 4. Зависимость $\Delta H MCl_2 \cdot 2L$ от величины дипольного момента лиганда

При этом из зависимости $\Delta H MCl_2 \cdot 2L$ от величины дипольного момента лигандов $L(H_2O, HCONH_2 (\Phi), CH_3CONH_2 (Au), CO(NH_2)_2 (Mu), NH_3, C_2H_5O_2N_3(Bu))$, можно сделать вывод: о достоверности экспериментально полученных значений энтальпий образования $\Delta H MCl_2 \cdot mL_{(k)}$.

ВЫВОДЫ

1. Изученные в работе комплексы $MCl_n \cdot mL$ где $M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$ и $Zn(II), Sb(V), Sn(IV), Ge(IV), Ti(IV)$; $m = 1, 2$. Bu = биурет, синтезированы и идентифицированы методами физико-химического анализа. Установлено, что при взаимодействии с солями металлов координация осуществляется не через атом азота, а через кислород карбонильной группы биурета.

2. Калориметрически исследованы энтальпии растворения комплексов $MCl_n \cdot mL$, компонентов комплексов $MCl_{n(k)}$ и $Bu_{(k)}$ в соответствующих растворителях и растворах. Определены термохимические характеристики

комплексов $MCl_n \cdot mBu$: энтальпии образования ΔH , стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^0 [298,15 K]$, энтальпии диссоциации ΔH_0 , отсутствующие в литературе.

3. Установлено, что зависимость энтальпий образования ΔH комплексов $MCl_n \cdot mBu$ от заряда ядра Z^{+n} и радиуса иона r^{+n} имеет немонотонный характер. Энтальпия образования ΔH комплекса хлорида меди с биуретом, как энтальпия образования ΔH комплексов амидами $CuCl_2 \cdot 2L$ (где $L =$ формамид, мочеви́на), имеет экстремальный характер с минимумом на хлориде меди;

4. Зависимость $lg \Delta H$ от Z^2 / r для комплексов $MCl_n \cdot mBu$ носит линейный характер. Существование этих линейных зависимостей свидетельствует о том, что в общей классификации основных комплексообразователей приведенные здесь ионы Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} могут быть охарактеризованы как промежуточные комплексообразователи со средними значениями всех энергетических характеристик;

5. Сопоставление значений дипольного момента биурета и литературных данных доноров комплексов $MCl_2 \cdot mL$ энтальпии образования $\Delta H MCl_2 \cdot mL_{(k)}$ и величин дипольных моментов доноров выявило сходную нелинейную корреляцию.

6. На основании полученных термодимических данных и литературных данных проведен сравнительный анализ донорных свойств биурета с кислород- и азотсодержащими лигандами, следующая последовательность донорной способности лигандов: N,N – диметилформамид > уротропин > ацетамид > формамид > биурет > мочеви́на; ацетилацетон > биурет.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих трудах

1. Термохимия комплекса хлорида кобальта с биуретом $CoCl_2 \cdot 2NH_2 CO NH CO NH_2$ // “Технология и перспективы современного инженерного образования, науки и производства” / Межд. конф. посвященной 45-летию организации Фрунзенского политехнического института. – Бишкек, 1999. – С. 13-16 (соавт. Баткибекова М.Б., Усубалиев Д.У., Абдылдаева Ф.А.).

2. Термохимия аддукта хлорида никеля с биуретом $NiCl_2 \cdot 2(NH_2CO)_2 NH$ // “Современные технологии и управление качеством в образовании, науке и производстве: опыт адаптации и внедрения” / Межд. конф. – Бишкек, 2001. – С. 58-63.

3. Термохимия аддуктов хлоридов Sb^{+5} , Mn^{+2} , Zn^{+2} с органическими донорами // Вестник КНУ им. Жусупа Баласагына. – 2003. – №1 – С. 118-123 (соавт. Баткибекова М.Б., Стамбекова Б.Б., Абдылдаева Ф.А., Тамабаева Г.О.).

4. К оценке донорной способности ацетил ацетона и биурета // Известия КНТУ. – 2004. – №6. – С. 137-142.

5. Термическая устойчивость аддуктов марганца и железа с биуретом $MnCl_2 \cdot 2(N_3H_5C_2O_2)$ и $FeCl_2 \cdot 2(N_3H_5C_2O_2)$ // Материалы 46-ой научно-технической конференции студентов, магистров, аспирантов и молодых ученых КНТУ. – Бишкек, 2004. – С. 147-153.

6. ИК-спектры аддуктов хлоридов $Sn(IV)$, $Ti(IV)$, $Ge(IV)$ с биуретом // “Образование через науку”. Межд. симпозиум, посв. 50-летию ФПИ-КТУ. – Бишкек, 2004. – С. 345-347 (соавт. Абдылдаева Ф.А.).

7. Термохимия аддуктов биурета с хлоридами некоторых d-металлов // Известия Национальной академии наук Кыргызской Республики. – 2005. – №2. – С. 60-64.

8. Термохимия аддукта хлорида меди с биуретом $CuCl_2 \cdot 2(NH_2CO)_2NH$ // “Поиск”. – 2005. – С. 24-29 (соавт. Баткибекова М.Б., Усубалиев Д.У.).

9. Некоторые закономерности соотношений термохимических характеристик образования комплексов хлоридов p- и d-элементов с биуретом $MCl_2 \cdot 2(NH_2CO)_2NH$ и свойствами ионов металлов // Известия КГТУ. – 2006. – № 9. – С. 112-117 (соавт. Баткибекова М.Б.).

Муркамилова Айнура Молдокуловнанын «Кээ бир p-, d-элементтеринин биурет менен хлорид комплекстеринин термохимиясы» деген темадагы 02.00.01 – органикалык эмес химия адистиги боюнча химия илимдерини кандидаты окумуштулук даражасына көрсөтүлгөн диссертациясынын кортундусу

Негизги сөздөр: биурет, металлдардын туздары, комплекстер, синтез, касиетери, термохимия, пайда болуу энтальпиясы ΔH , $\Delta H^0[298,15K]$ стандарттык пайда болуу энтальпиялары, диссоциация энтальпиясы ΔH_0 , E_{M-L} байланыштардын орточо энергиясы.

Изилдөөнүн объектиси: $MCl_n \cdot mBu$ комплекстик кошулмалар мында $M = Mn^{+2}(I), Fe^{+2}(II), Co^{+2}(III), Ni^{+2}(IV), Cu^{+2}(V)$ и $Zn^{+2}(VI), Sb^{+5}(VII), Sn^{+4}(VIII), Ge^{+4}(IX), Ti^{+4}(X)$; $m = 1, 2$ $Bu =$ биурет.

Иштин максаты: кээ бир p-, d-элементтеринин биурет менен хлорид комплекстеринин физико – химиялык жана термохимиялык касиетерин изилдөөдө, биуретин MCl_n акцепторлору жана донорунун мунөздөмөсү менен термохимиялык маалыматтардын катыштарынын закон ченемдүүлүктөрүн көрсөтүдө турат.

Изилдөөлөрдүн жолдору: химиялык. ИК-спектроскопиялык, рентгенофазалык, $MCl_n \cdot mBu$ комплекстерин калориметриялык изилдөө. ИКС-29 ЛОМО спектрофотометр, ДРОН-1 и ДРОН-2 дифрактометрлер, изотермикалык калориметр, компьютер Pentium-4.

Изилдөөлөрдүн жыйынтыктары: Алынган комплекстердин $MCl_n \cdot mBu$ иште эксперименталдык, калориметирдик маалыматардын негизинде жана адабияттардын маалыматарын пайдалануу менен комплекстердин (пайда болуу энтальпиялары, $\Delta H^0[298,15K]$ стандарттык пайда болуу энтальпиялары, диссоциация энтальпиясы ΔH_0) эсептелип чыгарылды.

$MCl_n \cdot mBu$ комплекстеринин пайда болуу энтальпияларынын ΔH төмөнкүлөргө көз карандылыгын аныкталды.

- ядронун заряды Z^{+n} бир калиптагы мунөзгө ээ эмес;

- иондун радиусу r^{+n} чоьойгон сайын элементардин кислоталык касиеттери азаят;
- $MCl_n \cdot mBu$ комплекстер учун $\lg H_{M-Bu}$ нин Z^2 / r тен болгон көз карандылыгы сызыктуу мунөзгө ээ;
- биурет жана башка органикалык донолордун комплекстеринин $MCl_2 \cdot mL$ пайда болуу энтальпияларынын $\Delta H_{MCl_2 \cdot mL(k)}$ дипольдук учурларын жана донолордун дипольдук учуларын салыштыруу сызыктуу эмес корреляцияны көрсөтү;

Библиографиясы 123 дананы камтыйт.

РЕЗЮМЕ

диссертации Муркамиловой Айнуры на тему: «Термохимия комплексов хлоридов некоторых р- и d-элементов с биуретом», на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Ключевые слова: биурет, соли металлов, комплексы, синтез, свойства, термохимия, энтальпии образования ΔH , стандартные энтальпии образования $\Delta H^0 [298, 15K]$, энтальпии диссоциации ΔH_θ , средней энергии связи E_{M-L} .

Объект исследования: комплексные соединения $MCl_n \cdot mBu$ где $M = Mn^{+2} (I), Fe^{+2} (II), Co^{+2} (III), Ni^{+2} (IV), Cu^{+2} (V)$ и $Zn^{+2} (VI), Sb^{+5} (VII), Sn^{+4} (VIII), Ge^{+4} (IX), Ti^{+4} (X)$; $m=1,2$ $Bu =$ биурет.

Цель диссертационной работы состояла в исследовании физико-химических и термохимических свойств комплексов хлоридов некоторых p - и d -элементов с биуретом, в выявлении закономерностей соотношений термохимических данных с характеристиками акцепторов MCl_n и донора – биурета.

Методы исследования: химический, ИК спектроскопия, рентгенофазовый, калориметрическое исследование комплексов $MCl_n \cdot mBu$; спектрофотометр ИКС-29 ЛОМО, дифрактометры ДРОН-1 и ДРОН-2, изотермический калориметр, компьютер Pentium-4.

Результаты исследования: На основании полученных комплексов $MCl_n \cdot mBu$ в работе экспериментальных калориметрических данных и с использованием литературных данных вычислены: термохимические характеристики комплексов (энтальпии образования ΔH , стандартные энтальпии образования $\Delta H^0 [298, 15 K]$, энтальпии диссоциации ΔH_θ)

Выявлены зависимости энтальпий образования ΔH комплексов $MCl_n \cdot mBu$ от:

- заряда ядра Z^{+n} имеет немонотонный характер;
- по мере увеличения радиуса иона r^{+n} убывают кислотные свойства элементов;
- зависимость $\lg H_{M-Bu}$ от Z^2 / r для комплексов $MCl_n \cdot mBu$ носит линейный характер;

- сопоставление значений дипольного момента биурета и других доноров комплексов $MCl_2 \cdot mL$ энтальпии образования $\Delta H MCl_2 \cdot mL_{(k)}$ и величин дипольных моментов доноров выявило сходную нелинейную корреляцию;

Библиография содержит 123 наименований.

SUMMARY

**of the dissertation of Murkamilova Aynura Moldokulovna on the theme
“Thermochemistry of chlorides complexes of some p- and d-elements
with biuret” presented for candidate of chemical sciences degree on the
specialty 02.00.01 – inorganic chemistry**

Key words: biuret, metals salt, complexes, synthesis, properties, thermochemistry, enthalpies of ΔH formation, standard enthalpies of $\Delta_f H^0$ formation [298, 15 K], enthalpies of ΔH_d dissociation, average energy of bond E_{M-L} .

Subject of investigation: complex compounds $MCl_n \cdot mBu$ where $M = Mn^{+2}$ (I), Fe^{+2} (II), Co^{+2} (III), Ni^{+2} (IV), Cu^{+2} (V), Zn^{+2} (VI), Sb^{+5} (VII), Sn^{+4} (VIII), Ge^{+4} (IX), Ti^{+4} (X); $m = 1, 2$ $Bu =$ biuret.

Aim of work: the aim of the thesis is to investigate physical-chemical and thermochemical properties of chlorides complexes of some p-and d-elements with, to reveal the regularities of relations of the thermochemical data with acceptors properties MCl_n , and donor – biuret.

Methods of investigation: chemical, infrared spectroscopy, roentgenphasic, calorimetric investigation of complexes $MCl_n \cdot mBu$.

Equipment: spectrophotometer IKS-29 LOMO, diffractometers DRON-1 and DRON-2, isothermal calorimeter, computer Pentium-4.

Results of research: Thermochemical properties of complexes (enthalpies of ΔH formation, standard enthalpies of $\Delta_f H^0$ formation [298, 15 K], enthalpies of ΔH_d dissociation) were got on the basis of the received complexes $MCl_n \cdot mBu$ in work of experimental calorimetric data and with the usage of literal data.

It was revealed that enthalpies of ΔH formation of $MCl_n \cdot mBu$ complexes depend on the following points:

- nuclear charge of Zn^{+n} has non-monotone character;
- acid properties of elements decrease while the radius of ion r^{+n} increasing;
- dependence of $lg H_{M-Bu}$ on Z^2 / r for $MCl_n \cdot mBu$ complexes has linear character;
- comparison biuret dipole moment values and other donors of $MCl_2 \cdot mL$ complexes of enthalpy of $\Delta H MCl_2 \cdot mL_{(k)}$ formation with values of donors dipole moments revealed similar nonlinear correlation.

