

ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ  
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

УДК 544.332:(546.562+577.164.15)

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  $\text{Cu}^{2+}$   
С НИКОТИНАМИДОМ И НИКОТИНАТ-ИОНОМ  
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЭТАНОЛА<sup>1</sup>

© 2022 г. Н. Н. Куранова<sup>a,\*</sup>, Г. А. Гамов<sup>a</sup>, А. С. Гущина<sup>a</sup>, В. А. Шарнин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: kuranova\_nn@isuct.ru

Поступила в редакцию 12.10.2021 г.

После доработки 12.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Описан синтез комплекса меди(II) с никотинамидом и никотинат-ионом. Состав и строение комплексов установлены при помощи элементного анализа и ИК-спектроскопии. Исследованы продукты термического разложения комплексов при помощи синхронного термогравиметрического и ИК-эксперимента. Определены изменения энтальпии комплексообразования  $\text{Cu}^{2+}$  с никотинат-ионом в бинарном водно-этанольном растворителе, результаты проанализированы с позиций сольватационно-термодинамического подхода. Установлено, что различия в энтальпийных характеристиках сольватации центрального и комплексного ионов нивелируют вклад от десольватации лиганда, приводя к небольшим изменениям величины  $\Delta_{\text{tr}}H_{\text{r}}$ .

**Ключевые слова:** никотинамид, никотинат, комплексообразование, термодинамика, сольватация, влияние растворителя

**DOI:** 10.31857/S0044453722060140

В данной работе при анализе результатов исследования использован сольватационно-термодинамический подход, основанный на термодинамической характеристике сольватации всех реагентов, в развитие которого большой вклад внесли работы Г.А. Крестова и его учеников [1].

Синтез координационных соединений *d*-металлов с биологически активными веществами представляет значительный интерес для биохимии в связи с тем, что комплексы зачастую обладают более выраженными фармакологическими свойствами, чем свободные лиганды [2–6]. Распространенными объектами исследования являются пиридин-3-карбоксамид (никотинамид, витамин В<sub>3</sub>) и пиридин-3-карбоновая кислота (никотиновая кислота, провитамин РР, В<sub>3</sub>) главной биологической функцией которых является предотвращение развития пеллагры [7].

Большинство химических реакций протекает в жидкой фазе. Растворитель, являясь одновременно и средой, и реагентом способен оказывать значительное воздействие на ход химической реакции, наряду с изменением температуры, давления, воздействием электрического и магнитного полей. Использование органических, а также

смешанных растворителей дает возможность проводить реакции, не протекающие или имеющие малую скорость в водных растворах; управлять химическим процессом, изменяя скорость реакции и смещая химическое равновесие.

Основными характеристиками устойчивости комплексных соединений в растворах, наряду с константами устойчивости, служат изменения энергии Гиббса, энтропии и энтальпии реакции комплексообразования. Величины  $\lg K$  были получены в работе [8], однако, они не дают полной информации о термодинамике комплексообразования  $\text{Cu}^{2+}$  с никотинат-ионом в водно-этанольном растворителе.

Цель настоящей работы – синтез комплексов меди(II) с никотинамидом и никотинат-ионом, обладающих потенциально большей биологической активностью, чем свободные лиганды; идентификация газообразных продуктов термического разложения этих комплексов; определение термодинамических параметров реакции образования никотинатного комплекса  $\text{Cu}^{2+}$  в водно-этанольной среде.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы и синтез комплексов.** Пентагидрат сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Реахимкомплект,

<sup>1</sup> XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

Таблица 1. Характеристики синтезированных металлокомплексов

Комплекс	N, мас. %	C, мас. %	H, мас. %	O, мас. %	S, мас. %	M, г/моль	Брутто-формула
	эксперимент (расчет)						
CuSO <sub>4</sub> + 2NAm	12.26 (12.74)	32.46 (32.77)	3.59 (3.67)	29.40 (29.10)	7.20 (7.29)	439.89	Cu(NAm) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CuSO <sub>4</sub> + 2NAc <sup>-</sup>	8.55 (8.60)	44.67 (44.24)	2.91 (3.09)	24.40 (24.56)	n/d	325.76	Cu(NAc <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)

Старая Купавна, Россия), никотинамид, никотиновая кислота (Merck Group, Дармштадт, Германия), ацетон (Мосреактив, Москва, Россия) использовали без предварительной очистки. Гидроксид натрия анализировали на содержание NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в его растворах путем последовательного титрования раствором 0.1000 моль/л HClO<sub>4</sub> с индикаторами фенофталеином и метиловым оранжевым. Содержание карбоната натрия в растворе NaOH не превышало 1.5%. Концентрацию хлорной кислоты определяли алкалиметрическим титрованием. Перхлорат натрия очищали двойной перекристаллизацией из воды и высушивали при 90°C до постоянной массы [9]. Спирт этиловый “ректификат” очищали перегонкой при атмосферном давлении. Содержание воды, определенное гравиметрическим методом, составляло 5.25%.

Перхлорат меди(II) синтезировали из реактива Cu(OH)<sub>2</sub> · CuCO<sub>3</sub> и хлорной кислоты [10]. Концентрацию рабочего раствора Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> определяли комплексонометрическим титрованием с этилендиаминтетраацетатом натрия с индикатором мурексидом [11]. Все растворы готовили на бидистилляте. Водно-органические растворы готовили весовым методом, учитывая содержание воды в растворах реагентов.

Координационные соединения синтезировали путем смешения водного раствора 2.4969 г (0.01 моль) CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O объемом 100 мл с раствором 2.4426 г (0.02 моль) никотинамида, либо 2.4622 г (0.02 моль) никотиновой кислоты. Полученный раствор при непрерывном перемешивании доводили до кипения и испаряли ~80% воды. К остывшему остатку приливали ~200 мл ацетона. Выпавшие кристаллы отфильтровывали под вакуумом и промывали ацетоном. В дальнейшем кристаллы высушивали при 80–90°C до постоянной массы.

**Оборудование и методы исследования.** Элементный анализ синтезированного комплекса проводили на инверсионном вольтамперометрическом анализаторе TA-4 (Томь-Аналит, Россия) и N, C, H, S-анализаторе FLESH EA1112 (Termo Quest, Италия). Результаты анализа и некоторые характеристики координационных соединений сведены в табл. 1.

Инфракрасные спектры поглощения в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> регистрировали на ИК-спектрометре с фурье-преобразованием Tensor 27 (Bruker Optics, Германия) методом диффузионного отражения. Разрешающая способность прибора составляла 5 см<sup>-1</sup>, погрешность определения волнового числа не превышала 1 см<sup>-1</sup>.

Термогравиметрическое и ДСК-исследование выполнено на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Geratebau GmbH, Германия) в интервале температур 70–500°C. Калибровку дифференциального сканирующего калориметра проводили путем определения теплот плавления металлического цинка и серебра. Масса навески образцов составляла ~5 мг. Использовали тигли, выполненные из α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эксперимент осуществляли в среде аргона. Скорость нагрева составляла 5 К/мин.

Энтальпии комплексообразования определяли на ампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой, аналогичном описанному в [12]. Измерения проводили при T = 298.15 ± 0.01 К и I = 0.25 моль/л (NaClO<sub>4</sub>).

В калориметрическую ячейку помещали 35.02 мл раствора, содержащего 0.005003 моль/л никотиновой кислоты, 0.002596 моль/л гидроксида натрия и 0.2475 моль/л перхлората натрия в качестве фонового электролита. В запаянной стеклянной ампуле находился раствор 0.2871 моль/кг перхлората меди(II) (0.6000–0.6288 г) (метод I, основной). Для водных растворов использовали также обратную методику (метод II): в ампулу помещали раствор никотината натрия (0.2163 моль/л никотиновой кислоты и 0.2144 моль/л гидроксида натрия), в ячейку – раствор перхлората меди(II) (0.005762 моль/л), хлорной кислоты (0.002521 моль/л) и перхлората натрия (до I = 0.25 моль/л). Результаты экспериментов согласуются в рамках погрешности их измерения (см. табл. 2).

Оптимальные условия проведения реакции комплексообразования никотинат-иона с ионами меди(II) в водных и смешанных растворах подбирали с использованием программы KEV [13]. В компьютерных расчетах использовали константы протонирования никотиновой кислоты и устойчивости комплексных частиц, опреде-

**Таблица 2.** Первичные термодимические данные и результаты расчета энтальпий реакции комплексообразования никотината с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в водных растворах этанола,  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $I = 0.25 \text{ моль/л}$  ( $\text{NaClO}_4$ )

$X_{\text{EtOH}}$ , мол. доли	$C(\text{Cu}^{2+})$ , ммоль/л	$C(\text{NAc}^-)$ , ммоль/л	$C(\text{H}^+)$ , ммоль/л	$-\Delta_{\text{mix}}H$ , кДж/моль	$-\Delta_{\text{dil}}H$ , кДж/моль	$-\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+}^{**}$ , кДж/моль
0.00	4.837	4.919	2.366	5.03	0.80	9.18
	4.656	4.922	2.368	5.46	0.81	10.02
	5.064	4.915	2.365	5.27		9.54
	5.762	3.208	2.521	10.25	-0.38*	9.74*
$\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+} = -9.61 \pm 0.57$						
0.10	4.959	5.047	2.491	7.08	1.28	11.46
	5.219	5.042	2.498	7.03	1.37	11.27
	5.165	5.043	2.490	7.20		11.61
	5.820	5.033	2.484	7.54		12.01
$\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+} = -11.59 \pm 0.50$						
0.30	5.050	5.148	3.360	6.05	1.75	7.25
	5.631	5.139	3.354	6.03	1.85	7.06
	5.757	5.137	3.353	6.17		7.27
$\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+} = -7.20 \pm 0.28$						
0.50	6.307	5.146	3.365	4.90	3.42	4.03
	6.434	5.144	3.364	5.19	3.92	4.46
	5.265	5.163	3.377	4.95		4.36
$\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+} = -4.28 \pm 0.55$						
0.70	4.582	4.785	3.012	6.56	2.11	5.75
	4.372	4.791	3.015	6.90	2.21	6.33
	3.692	4.808	3.026	6.55		6.26
$\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+} = -6.11 \pm 0.79$						

\* Получены по методу II.

\*\* В анализе сольватационных вкладов реагентов эти значения принимались за стандартные  $\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+}$ .

ленные ранее [8]. Расчет молярной энтальпии реакции комплексообразования проводили по уравнению:

$$\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+} = \frac{\Delta H_{\text{mix}} - \alpha_1 \Delta H_1 - \alpha_2 \Delta H_2 - \Delta H_{\text{dil}}}{\alpha_3},$$

где  $\Delta H_{\text{mix}}$  – суммарный тепловой эффект смешения,  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  – энтальпии протонирования никотинат-иона и никотиновой кислоты [14],  $\alpha_3$  – доля образующего координационного соединения (53–69%),  $\alpha_{1,2}$  – вклад кислотно-основных равновесий (1–31%),  $\Delta H_{\text{dil}}$  – суммарный тепловой эффект разведения раствора перхлората меди(II) в растворителе соответствующего состава.

При планировании эксперимента учитывали возможность образования частиц  $[\text{Cu}(\text{NAc})_2]$  и  $[\text{CuHNAc}]^{2+}$ . Их выход не превышал 2.00 и 0.005% соответственно, не более 0.1% общего числа ионов  $\text{Cu}^{2+}$  подвергалось гидролизу. Тепловые эффекты этих процессов не учитывали.

Калориметрическую установку проверяли на надежность работы путем измерения тепловых эффектов растворения хлорида калия и реакции нейтрализации сильной кислоты ( $\text{HClO}_4$ ) сильным основанием ( $\text{NaOH}$ ) в воде. Полученные значения  $\Delta_{\text{sol}}H(\text{KCl}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = 17.226 \pm 0.023 \text{ кДж/моль}$  и  $\Delta H_{\text{N}}^0 = 55.78 \pm 0.33 \text{ кДж/моль}$  хорошо согласуются с наиболее надежными спра-

**Таблица 3.** Важнейшие линии поглощения синтезированных комплексов в ИК-спектральном диапазоне и их отнесение

Волновое число, см <sup>-1</sup>		Свободный NAm [19, 20]	Свободная NAc [17]	Отнесение полос
Cu(NAm) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu(NAc <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)			
3374 ос		3368		$\nu_{\text{асимм}}(\text{NH}_2)$
3203 ос		3161		$\nu_{\text{симм}}(\text{NH}_2)$
3700–3200 ос	3700–3200 ос			O–H валентное, вода
3086 плечо	3075 с	3060	3080	C–H валентное, пиридиновый цикл
	1657 с; 1411 плечо		1715; 1420	$\nu_{\text{асимм}}(-\text{COO}^-)$ , $\nu_{\text{симм}}(-\text{COO}^-)$
1699 с		1679		амид I, преимущественно $\nu(\text{C}=\text{O})$
1633 с		1618		амид II, $\delta(\text{NH}_2) + \text{H}-\text{O}-\text{H}$
1609 с; 1577 с; 1481 с; 1430 с	1597 с; 1571 с; 1474 ср; 1428 с	1592; 1580; 1484; 1423	1597; 1580; 1482; 1420	C=C и C=N валентные пиридинового цикла
1409 с		1395		амид III, преимущественно $\nu(\text{C}-\text{N})$
1055 с		1028		деформационное ароматического цикла
1153 с; 1121 с				$\nu_3(\text{S}=\text{O})$
972 с				$\nu_1(\text{S}=\text{O})$
655 с				$\nu_4(\text{F}_2)$ (O=S=O)

вочными величинами [15, 16]. Концентрационные условия, первичные экспериментальные данные и результаты расчетов приведены в табл. 2. Погрешности представляют собой полуширину доверительного интервала при доверительной вероятности 0.95 и объеме выборки 3–5 опытов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**ИК-спектроскопия комплексных соединений и продуктов их термического разложения.** Брутто-формулам координационных соединений, установленных по результатам элементного анализа, могут соответствовать различные структуры. Для выявления особенностей строения комплексов целесообразно провести анализ колебательных спектров поглощения. Важнейшие линии поглощения синтезированных соединений в ИК-спектральном диапазоне и их отнесение, сделанное на основании данных [17–21], сведены в табл. 3.

Никотинамид при комплексообразовании с катионами Cu<sup>2+</sup> увеличивает значения первого и третьего амидных чисел, а волновые числа колебаний пиридинового ядра изменяются на 3–17 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует в пользу комплексообразования через гетероатом азота [20]. Коротковолновое смещение линий поглощения NH<sub>2</sub>-группы по сравнению со свободным никотина-

мидом (табл. 3) также характерно при координации через атом азота [20]. Эти результаты согласуются с ранее проведенными структурными исследованиями координационных соединений ионов d-металлов с витамином B<sub>3</sub> (см., например, [22–26]).

Исходя из батохромного сдвига полос поглощения карбоксильной группы, можно предполагать, что NAc<sup>-</sup> образует координационные соединения с Cu<sup>2+</sup> также через гетероатом азота [27]. Это предположение подтверждается результатами работы [28], где были зафиксированы значительно меньшие волновые числа  $\nu_{\text{сим}}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_{\text{асим}}(\text{COO}^-)$  при присоединении ионов щелочных металлов к –COO<sup>-</sup>-группе изоникотинат-иона.

Сульфат-ион в свободном состоянии или в симметричном окружении (например, молекул растворителя) относится к точечной группе симметрии T<sub>d</sub>. В ИК-спектре такого иона активны две линии поглощения: антисимметричное валентное колебание  $\nu_3(\text{F}_2)$  (S=O) (~1105 см<sup>-1</sup>) и антисимметричное деформационное  $\nu_4(\text{F}_2)$  (O=S=O) (~615 см<sup>-1</sup>) [29, 30]. При монодентантной или бидентантной координации симметрия сульфат-иона понижается до C<sub>3v</sub> или C<sub>2v</sub> соответственно, и в ИК-спектре появляются новые линии поглощения, а старые расщепляются. Наличие в ИК-спектре трех

пиков, соответствующих поглощению связи S=O (табл. 3) свидетельствует о монодентантной координации [29].

Таким образом, в ближайшее окружение иона металла в комплексе с никотиномидом входят две молекулы лиганда, сульфат-ион (через одну связь S=O) и молекулы воды, достраивающие координационную сферу металла до наиболее вероятной гексагональной структуры [27]. Отсутствие сульфат-иона в координационной оболочке меди(II) в комплексе с никотинат-ионом подтверждает, что никотиновая кислота при комплексообразовании депротонируется.

В ИК-спектре продуктов разложения комплекса Cu(NAm)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при любой температуре не удается обнаружить линии поглощения аммиака. В интервале температур 282–440°C для координационного соединения меди(II) присутствуют три высокоинтенсивные линии с максимумами поглощения 1375, 1357 и 1340 см<sup>-1</sup>. Эти пики могут соответствовать валентному колебанию N–C в изоциановой кислоте или метиленимине. Однако, других полос, характерных для изоциановой кислоты либо ее изомеров, либо метиленимина, в спектрах не наблюдается.

Схема термического разложения никотинамида с выделением CO, изоциановой либо цианистоводородной кислот была предложена авторами [31]: Cu(NAm)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> выделяет воду в интервале 168–232°C (199°C); небольшое количество пиридина, воды, а также углекислый газ выделяются в диапазоне 282–440°C (T<sub>макс</sub> = 325°C). Спектр газообразных продуктов термического разложения никотината меди(II) демонстрирует наличие небольшого количества воды при 62–103°C. Выделение диоксида углерода и пиридина происходит в диапазоне температур 278–330°C с максимумом при 304°C.

**Термодинамика реакций комплексобразования в растворах.** На основании экспериментальных и литературных данных [8] рассчитаны молярные энтальпии реакции образования комплексного соединения состава [CuNAc]<sup>+</sup>, а также энергии Гиббса и энтропия указанного процесса (табл. 4).

Для реакции комплексобразования наблюдается усиление экзотермичности процессов при добавлении небольшого количества неводного растворителя к воде. Дальнейший рост содержания органического компонента в растворе способствует уменьшению теплового эффекта реакции.

В водном растворе протеканию реакции способствует изменение как энтропии, так и энтальпии. При увеличении неводного компонента в системе до 0.75 мол. доли энтропийный вклад возрастает на ~15.5 кДж/моль (табл. 4), в то время как изменение энтальпии реакции меняется все-

**Таблица 4.** Термодинамические характеристики процесса комплексобразования меди(II) с никотинат-ионом в водно-органических средах, кДж/моль; T = 298.15 K, I = 0.25 моль/л (NaClO<sub>4</sub>)

X <sub>EtOH</sub> , мол. доли	0.0	0.1	0.3	0.5	0.70	
-Δ <sub>r</sub> G <sub>[CuNAc]<sup>+</sup></sub>	± 0.30 [8]	21.58	21.69	27.00	30.42	33.56
-Δ <sub>r</sub> H <sub>[CuNAc]<sup>+</sup></sub>	± 0.79	9.61	11.59	7.20	4.28	6.12
TΔ <sub>r</sub> S <sub>[CuNAc]<sup>+</sup></sub>	± 0.95	11.97	10.10	19.80	26.14	27.44

го на ~ 3.5 кДж/моль. Таким образом, наблюдаемое снижение ΔG<sub>r</sub> на 12 кДж/моль обусловлено энтропийным вкладом.

Для анализа влияния растворителя на равновесие реакции наиболее перспективным считается сольватационно-термодинамический подход [1], “основанный на термодинамической характеристике сольватации (переноса) всех реагентов реакций в растворах”. Анализ сольватационных вкладов каждого из участников процесса комплексобразования в изменение энергии Гиббса (энтальпии) реакции позволяет более подробно оценить влияние растворителя на термодинамику реакции. Эти вклады вычисляются по следующим уравнениям:

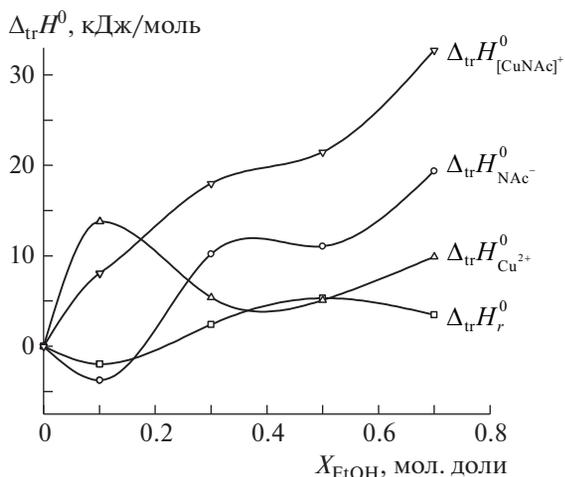
$$\Delta_{tr}G_r = -RT(\ln K_s - \ln K_w),$$

$$\Delta_{tr}G^0 = \Delta_{tr}H^0 - T\Delta_{tr}S^0,$$

$$\Delta_{tr}Y^0 = \Delta_{tr}Y_s^0 - \Delta_{tr}Y_w^0 = \Delta_{tr}Y_{ML}^0 - \Delta_{tr}Y_M^0 - \Delta_{tr}Y_L^0,$$

где Δ<sub>tr</sub>Y<sub>ML</sub><sup>0</sup>, Δ<sub>tr</sub>Y<sub>M</sub><sup>0</sup> и Δ<sub>tr</sub>Y<sub>L</sub><sup>0</sup> – изменение термодинамической характеристики при переносе комплексного иона, иона металла и лиганда из воды (w) в растворитель (s); Y = G, H, S.

В соответствии с сольватационно-термодинамическим подходом, рассмотрим вклады всех реагентов в изменение теплового эффекта реакции комплексобразования. Замещение молекулы растворителя во внутренней координационной сфере центрального иона на никотинат-ион приводит к существенным изменениям в энергетике сольватации комплексного иона по сравнению с центральным ионом (рис. 1). Слабое изменение энтальпии реакции комплексобразования с увеличением содержания неводного компонента связано с тем, что различия в энтальпийных характеристиках сольватации центрального и комплексного ионов во всей области составов водно-этанольного растворителя нивелируют вклад от десольватации лиганда. Подобные различия в сольватации центрального и комплексного ионов наблюдались при образовании этилендиаминового [33], а также никотинамидного [34] комплекса меди(II) в этаноле.



**Рис. 1.** Изменение энтальпии при переносе центрального [32] и комплексного ионов, никотинат-иона и реакции комплексообразования никотинат-иона с ионами меди(II) из воды в растворитель вода–этанол.

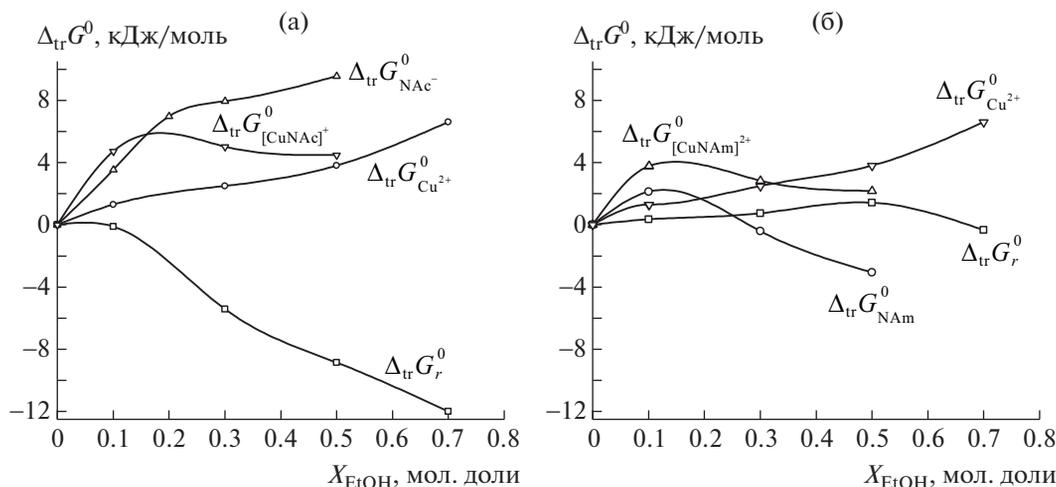
На рис. 2 приведены изменения энергии Гиббса при переносе реакции комплексообразования ионов меди(II) с никотинат-ионом (а) и никотинамидом (б) [35] из воды в смешанные водно-этанольные растворы. Данные по энергии Гиббса переноса иона-комплексообразователя взяты из [36]. Десольватация никотинат-иона при увеличении содержания неводного компонента, а также компенсация вкладов центрального и комплексного ионов способствуют снижению энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования (рис. 2а).

Изменения сольватационных характеристик двух комплексных ионов –  $\Delta_{tr}G^0_{[CuNAc]^+}$  и  $\Delta_{tr}G^0_{[CuNAm]^{2+}}$

при смене состава растворителя подобны (рис. 2). Различия в  $\Delta_{tr}G$  при переносе реакций комплексообразования ионов меди(II) с никотинат-ионом и никотинамидом из воды в ее смеси с этанолом связаны со значительными различиями в сольватации лигандов.

Таким образом, проведен синтез комплексов меди(II) с никотинамидом и никотинат-ионом в кристаллической фазе. При помощи элементного анализа установлено, что катион связывается в обоих случаях с двумя лигандами. При комплексообразовании с никотинамидом в координационную сферу центрального иона входит также сульфат-ион, выступающий в качестве монодентатного лиганда. При термическом разложении комплексов аммиак не выделяется, но среди продуктов деструкции обнаружены вода, углекислый газ, пиридин и, предположительно, изоциановая кислота или метиленимин. Изменение энтальпии комплексообразования  $Cu^{2+}$  с никотинат-ионом достигает минимума при  $X_{EtOH} = 0.1$  мол. доли и максимума – при  $X_{EtOH} = 0.5$  мол. доли. Установлено, что различия в энтальпийных характеристиках сольватации центрального и комплексного ионов во всей области составов водно-этанольного растворителя нивелируют вклад от десольватации лиганда и обуславливают S-образный характер изменения  $\Delta_{tr}H_r$ .

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования (проект FZZW-2020-0009). Для проведения ИК-спектрального и элементного анализа, а также синхронного термогравиметрического и ИК-эксперимента использованы ресурсы Центра кол-



**Рис. 2.** Сольватационные вклады реагентов в реакции комплексообразования меди(II) с никотинат-ионом (а) и никотинамидом (б) [36] в водно-этанольных растворах.

лективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. и др. Комплексообразование в неводных растворах. М.: Наука, 1989. 256 с.
2. Chernyavskaya A.A., Loginova N.V., Polozov G.I. et al. // Pharm. Chem. J. 2006. V. 40. P. 413. <https://doi.org/10.1007/s11094-006-0141-4>
3. Singh K., Barwa M.S., Tyagi P. // Eur. J. Med. Chem. 2006. V. 41. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2005.06.006>
4. Phaniband M.A., Dhumwad S.D. // Transit. Met. Chem. 2007. V. 32. P. 1117. <https://doi.org/10.1007/s11243-007-0295-2>
5. Yu L.C., Lai L., Xia R., Liu S.L. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. P. 1313. <https://doi.org/10.1080/00958970802590667>
6. Kaya A.A., Demircioglu Z., Celenk Kaya E., Buyukgun-gor O. // Heterocyclic Commun. 2014. V. 20. P. 51. <https://doi.org/10.1515/hc-2013-0160>
7. Elvehjem C.A., Tepley L.J. // Chem. Rev. 1943. V. 33. P. 185. <https://doi.org/10.1021/cr60106a001>
8. Граждан К.В., Гущина А.С., Душина С.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 11. С. 2597. Grazhdan K.V., Gushchina A.S., Dushina S.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 11. P. 2597. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-1195-9>
9. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
10. Шумахер И. Перхлораты. М.: ТНТИХим, 1963. 256 с.
11. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Практикум по аналитической химии. М.: Химия, 2000. 103 с.
12. Перельгин И.С., Кимтис Л.Л., Чижик В.И. и др. Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1995. С. 251–260.
13. Meshkov A.N., Gamov G.A. // Talanta. 2019. V. 198. P. 200. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.107>
14. Куранова Н.Н., Душина С.В., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 5. С. 892. Kuranova N.N., Dushina S.V., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 5. P. 792. <https://doi.org/10.1134/S0036024410050146>
15. Kilday M.V., Marthada V. // J. Research NBS. 1980. V. 85. № 6. P. 467. <https://doi.org/10.6028/jres.085.027>
16. Vanderzee C.E., Swanson J.A. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 2. P. 285.
17. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C59676&Units=SI&Mask=80#IR-Spec> (Accessed 05.08.2021)
18. Gu H.-W., Xiao S.-X., Xiao H.-Y. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. P. 4797. <https://doi.org/10.1021/ie202891s>
19. Brown D.W., Floyd A.J., Sainsbury M.J. Organic Spectroscopy. John Wiley&Sons, 1988.
20. Bayari S., Atac A., Yurdakul S. // J. Mol. Struct. 2003. V. 655. P. 163. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00256-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00256-4)
21. Bruno T.J., Svoronos P.D.N. Handbook of Basic Tables for Chemical Analysis, 3d Ed. CRC Press, Boca Raton, 2011.
22. Allan J.R., Baird N.D., Kassyk A.L. // J. Therm. Anal. 1979. V. 16. P. 79. <https://doi.org/10.1007/BF01909635>
23. Icbudak H., Heren Z., Kose D.A., Necefoglu H. // J. Therm. Anal. Cal. 2004. V. 76. P. 837. <https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000032269.12381.42>
24. Semiha C., Ender B., Katsuyuki A., Emine C. // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. P. 314. <https://doi.org/10.1002/crat.200510580>
25. Kose D.A., Necefoglu H. // J. Therm. Anal. Cal. 2008. V. 93. P. 509–514. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8712-5>
26. Dziejewska-Kulaczewska A., Mazur L., Ferenc W. // J. Therm. Anal. Cal. 2009. V. 96. P. 255. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9851-z>
27. Batten S.R., Harris A.R. // Acta Cryst. E. 2001. V. 57. m9–m11. <https://doi.org/10.1107/S1600536800018742>
28. Koczon P., Piekut J., Borawska M., Lewandowski W. // J. Mol. Struct. 2003. V. 651–653. P. 651. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00146-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00146-7)
29. Efthymiou C.G., Kitos A.A., Raptopoulou C.P. et al. // Polyhedr. 2009. V. 28. P. 3177. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.04.015>
30. Papatriantafyllopoulou C., Manessi-Zoupa E., Escuer A., Perlepes S.P. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 634. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.02.075>
31. Al-Saif F.A., Refat M.S. // J. Mol. Struct. 2012. V. 1021. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.04.057>
32. Hefter G., Marcus Y., Warghone W.E. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 8. P. 2773.
33. Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 12. С. 2028.
34. Курьшева А.С., Шарнин В.А., Леденков С.Ф. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 229. Kuryshева A.S., Sharnin V.A., Ledenkov S.F. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2004. V. 78. № 2. P. 166.
35. Sharnin V.A., Dushina S.V., Zevakin M.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 437. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.04.053>
36. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.