Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 544.032.732 : 544.34 : (546.55/59 + 547.826)

Краткое сообщение

**ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ (II) С
ИЗОНИКОТИНАМИДОМ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ
РАВНОВЕСИЙ ЛИГАНДА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ**

Н.А. Чеснокова, А.С. Гущина, Н.Н. Куранова

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр-кт, 10

nadin.chesnokova@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.374

Аннотация: В работе потенциометрическим методом получены константы устойчивости комплексов меди с изоникотинамидом и константы протонирования лиганда в интервале составов водно-этанольного растворителя 0,0–0,7 мольных долей этанола при 298,2 К и ионной силе среды 0,25 (NaClO_4).

Ключевые слова: изоникотинамид, медь (II), потенциометрия, этанол, растворитель, термодинамика, водно-органические растворы.

1. Введение

Растворитель оказывает значительное влияние на равновесие химической реакции, на ее кинетические и термодинамические параметры, являясь одновременно и средой, и непосредственным участником химического процесса. Установление механизма воздействия растворителя на смещение химического равновесия представляет важнейшую проблему физической химии растворов [1].

Изоникотинамид (ИНА, L) – производное пиридина – является структурным изомером никотинамида (витамина PP), проявляет антивитаминовые свойства. Комплексы амида изоникотиновой кислоты с некоторыми металлами и амид в протонированной форме проявляют антимикобактериальную и противоопухолевую активность [2]. Медь – важный биологически активный микроэлемент, участвует в ферментативных реакциях в организме человека [3].

В настоящее время широко изучено влияние водно-этанольного растворителя на комплексообразование никотинамида (НА) [4], однако в литературе отсутствуют данные о влиянии этанола на процесс комплексообразования его изомера – изоникотинамида с медью (II). В водных растворах координация в молекулах ИНА и НА протекает по гетероциклическому атому азота [5]. Зная о противоположном действии никотинамида и изоникотинамида на организм человека, представляется интересным сравнить влияние растворителя на изучаемые процессы.

2. Метод исследования

Изоникотинамид (марки «ос.ч.») применялся без предварительной очистки. Перхлорат натрия марки «ч.» очищали перекристаллизацией из воды и высушивали при 90 °С до постоянного веса. Хлорную кислоту

марки «ч» применяли без предварительной очистки. Концентрацию кислоты устанавливали алкалиметрическим титрованием [6]. Концентрацию рабочего раствора $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ определяли комплексометрическим титрованием с этилендиаминтетраацетатом натрия [6]. Этанол марки «ректификат» очищали перегонкой при атмосферном давлении. Содержание воды, определённое пикнометрическим методом, составило 5,0925 %.

Водно-органические растворы были приготовлены весовым методом с учётом воды, содержащейся в реактивах.

Потенциометрическим титрованием определены константы протонирования изоникотинамида и образования комплексов $[(\text{CuL})^{2+}]$ в водно-этанольных растворах. Титрование проводили с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов. Электрод сравнения содержал 0,25 М раствор LiCl с соответствующей концентрацией этанола. Значения ЭДС электродной пары измеряли с точностью до 0,1 мВ. Работоспособность электродной системы для водных растворов проверяли калибровкой по образцовым стандартным буферным растворам в интервале pH от 1,68 до 9,18. Величина нернстовского углового коэффициента составила $57,3 \pm 0,7$ мВ. В водно-этанольных растворах электроды калибровали по растворам кислот с известной концентрацией.

Титрование вели в герметичной термостатируемой ячейке при температуре $298,2 \pm 0,1$ К. Постоянство ионной силы среды поддерживали перхлоратом натрия на уровне 0,25 М, так как он хорошо растворим в водно-органических растворах и подвергается полной диссоциации в них; не образует комплексных частиц с реагентами [7]. Количество добавляемого титранта определяли гравиметрически.

Подготовка эксперимента и обработка полученных данных осуществлялась при помощи пакета программ KEV [8].

3. Результаты и обсуждение

Полученные константы комплексообразования и протонирования приведены в Таблице.

Таблица. Константы протонирования ИНА в водно-этанольном растворе

$X(\text{EtOH})$, мол.д.	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7
$\lg(K[\text{HL}]^+)$	$3.47 \pm 0.03^*$	$3.14 \pm 0.01^*$	$2.39 \pm 0.02^*$	$2.34 \pm 0.03^*$	$2.13 \pm 0.01^*$
$\lg(K[\text{CuL}]^{2+})$	$1.62 \pm 0.03^*$	$1.75 \pm 0.02^*$	$1.89 \pm 0.07^*$	$2.13 \pm 0.04^*$	$2.14 \pm 0.04^*$

* погрешности полученных величин представляют собой доверительный интервал с учетом критерия Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 для серии опытов (3–4) в каждом составе смешанного растворителя.

Рис. 1. Зависимость констант протонирования пиридина [11], ИНА [12] и НА от состава растворителя.

Рис. 2. Зависимость констант устойчивости комплексов меди с пиридином [11], изоникотинамидом (ИНА) и никотинамидом (НА) [12] от состава растворителя.

В литературных источниках имеются данные о константах протонирования ИНА и устойчивости комплекса $[(CuL)^{2+}]$ в водных растворах: $\lg(K[HL]^+) = 3,61$ (Спектрофотометрия, при $t = 25 \pm 0,1$ °C [9]; $\lg(K[CuL]^{2+}) = 1,83$ (Потенциометрия, при $t = 25 \pm 0,1$ °C, при ионной силе $I = 0,5$ (KNO_3)) $I = 0,5$ (KNO_3) [10]. Различия в полученных нами и литературных данных объясняются разными условиями эксперимента.

С ростом концентрации этанола в растворе значения констант протонирования ИНА уменьшаются. Аналогичная зависимость $\lg K = f(X(EtOH))$ наблюдается для пиридина и НА (см. рис 1).

Константы протонирования ИНА необходимы для расчета констант устойчивости комплексов, поскольку эти процессы в растворе протекают одновременно. Кроме того изучение основных свойств ИНА в водно-органических растворах представляет самостоятельный интерес в связи с биологической активностью его протонированной формы.

Устойчивость комплексов меди (II) с ИНА увеличивается с ростом содержания спирта в растворе, аналогичную зависимость имеют изменения в устойчивости комплексов с пиридином (см. рис. 2).

Зависимость констант устойчивости НА комплекса меди имеет сложный характер с минимальным значением при мол.д. 0,5.

4. Заключение

Значения констант комплексообразования меди (II) с ИНА увеличиваются с ростом содержания спирта в растворе, аналогичную зависимость имеют константы комплексообразования меди (II) с пиридином. Основность ИНА, а также его структурного изомера – НА и пиридина уменьшается с ростом концентрации этанола в растворе. Константы изучаемых процессов получены потенциометрическим методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект № 14.Z56.18.877-МК).

Библиографический список:

1. **Крестов, Г.А.** Термодинамика ионных процессов в растворах / Г.А. Крестов. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.
2. **Lacková, D.** Syntheses, crystal structures, and IR spectra of isonicotinamide-isonicotinamidium bis(isonicotinamide)-tetrakis(isothiocyanato)ferrate(III) and isonicotinamidium chloride / D. Lacková, I. Ondřejkovičová, Z. Padělková, M. Koman // Journal of Coordination Chemistr. – 2014. – V. 67. – I. 9. – P. 1652-1663.
3. **Румянцев, Е.В.** Химические основы жизни / Е.В. Румянцев, Е.В. Антипа, Ю.В. Чистяков. – М.: Химия, КолосС, 2007. – 560 с.
4. **Шарнин, В.А.** Комплексообразование в неводных средах: Сольватационный подход к описанию роли растворителя / В.А. Шарнин, Т.Р. Усачева, И.А. Кузьмина и др.; под ред. В.А. Шарнина. – М.: Ленанд, 2019. – 301 с.
5. **Đaković, M.** Uncommon isonicotinamide supramolecular synthons in copper (II) complexes directed by nitrate and perchlorate anions / M Đaković, Z Popović // Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry. – 2009. – V. 65. – P. m361-m366.
6. **Васильев, В.П.** Аналитическая химия. Часть 2. Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.

7. **Бек, М.** Исследование комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надьпал; пер. с англ. С.Л. Давыдовой. – М.: Мир, 1989. – 413 с.
8. **Meshkov, A.N.** KEV: a free software for calculating the equilibrium composition and determining the equilibrium constants using UV-Vis and potentiometric data / A.N. Meshkov, G.A. Gamov // *Talanta*. – 2019. – V. 198. – P. 200-205.
9. **Balahura, R.J.** Preparation and characterization of nitrogen bonded nitrile and amide complexes of pentaamminecobalt (III)-linkage isomers of cyanopyridines / R.J. Balahura // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1974. – V. 52. – № 9. – P. 1762-1773.
10. **Lenarcik, B.** Stability and structure of *Co* (II), *Ni* (II), *Cu* (II), *Zn* (II) and *Cd* (II) complexes with substituted pyridines. Part VII. Complex forming capacity of 3-substituted pyridines / B. Lenarcik, M. Rzepka // *Polish Journal of Chemistry*. – 1981. – I. 3. – V. 55. – P.503-516.
11. **Фадеев, Ю.Ю.** Изменение устойчивости пиридиновых комплексов меди (II) в водных растворах диметилсульфоксида / Ю.Ю. Фадеев, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов // *Журнал неорганической химии*. – 1995. – Т. 40. – Вып. 12. – С. 1981-1983.
12. **Sharnin, V.A.** Potentiometric and calorimetric study on stability of nicotinamide complexes of silver (I) and copper (II) in aqueous ethanol and dimethylsulfoxide / V.A. Sharnin, S.V. Dushina, M.A. Zevakin, et al. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2009. – V. 362. I. 2. – P. 437-442.

References:

1. **Krestov, G.A.** Thermodynamics of ionic processes in solutions / G.A. Krestov. – 2-e izd., pererab. – L.: Khimiya, 1984. – 272 p. (In Russian).
2. **Lacková, D.** Syntheses, crystal structures, and IR spectra of isonicotinamide-isonicotinamidium bis(isonicotinamide)-tetrakis(isothiocyanato)ferrate(III) and isonicotinamidium chloride / D. Lacková, I. Ondrejčková, Z. Padělková, M. Koman // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2014. – V. 67. – I. 9. – P. 1652-1663.
3. **Rumyantsev, E.V.** The chemical basis of life / E.V. Rumyantsev, E.V. Antina, Yu.V. Chistyakov. – M.: Khimiya, KolosS, 2007. – 560 p. (In Russian).
4. **Sharnin, V.A.** Complexation in non-aqueous media: Solvation approach to the description of the role of dissolve / V.A. Sharnin, T.R. Usacheva, I.A. Kuz'mina et al.; pod red. V.A. Sharnina. – M.: Lenand, 2019. – 301 p. (In Russian).
5. **Đakovic, M.** Uncommon isonicotinamide supramolecular synthons in copper (II) complexes directed by nitrate and perchlorate anions / M Đaković, Z Popović // *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*. – 2009. – V. 65. – P. m361-m366.
6. **Vasil'ev, V.P.** Analytical chemistry. Part 2. Physico-chemical methods of analysis / V.P. Vasil'ev. – M.: Vyssh. shk., 1989. – 384 p. (In Russian).
7. **Beck, M.** Chemistry of complex equilibria / M. Beck, I. Nagypál; per. s angl. S.L. Davydovoj. – M.: Mir, 1989. – 413 p. (In Russian).
8. **Meshkov, A.N.** KEV: a free software for calculating the equilibrium composition and determining the equilibrium constants using UV-Vis and potentiometric data / A.N. Meshkov, G.A. Gamov // *Talanta*. – 2019. – V. 198. – P. 200-205.
9. **Balahura, R.J.** Preparation and characterization of nitrogen bonded nitrile and amide complexes of pentaamminecobalt (III)-linkage isomers of cyanopyridines / R.J. Balahura // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1974. – V. 52. – № 9. – P. 1762-1773.
10. **Lenarcik, B.** Stability and structure of *Co* (II), *Ni* (II), *Cu* (II), *Zn* (II) and *Cd* (II) complexes with substituted pyridines. Part VII. Complex forming capacity of 3-substituted

pyridines / B. Lenarcik, M. Rzepka // Polish Journal of Chemistry. – 1981. – I. 3. – V. 55. – P.503-516.

11. **Fadeev, Yu.Yu.** Changes in the stability of copper (II) pyridine complexes in aqueous solutions of dimethyl sulfoxide / Yu.Yu. Fadeev, V.A. Sharnin, V.A. Shormanov // Zhurnal neorganicheskoy khimii. – 1995. – V. 40. – I. 12. – P. 1981-1983. (In Russian).

12. **Sharnin, V.A.** Potentiometric and calorimetric study on stability of nicotinamide complexes of silver (I) and copper (II) in aqueous ethanol and dimethylsulfoxide / V.A. Sharnin, S.V. Dushina, M.A. Zevakin, et al. // Inorganica Chimica Acta. – 2009. – V. 362. I. 2. – P. 437-442.

Short communication

**THERMODYNAMICS OF COMPLEX FORMATION OF COPPER (II) WITH
ISONICOTINAMIDE AND ACID-BASIC EQUILIBRIUM OF LIGAND
IN WATER-ORGANIC SOLUTIONS**

N.A. Chesnokova, A.S. Gushchina, N.N. Kuranova

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.374

Abstract: The stability constants of copper complexes with isonicotinamide and the ligand protonation constants in a range of compositions of a water-ethanol solvent of 0,0–0,7 molar fractions of ethanol at 298,2 K and an ionic strength of the medium 0,25 (NaClO_4) were obtained by potentiometric methods.

Keywords: *isonicotinamide, copper (II), potentiometry, ethanol, solvent, thermodynamics, aqueous-organic solutions.*

Чеснокова Надежда Алексеевна – магистрант факультета фундаментальной и прикладной химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Гущина Александра Сергеевна – к.х.н., доцент кафедры «Общая химическая технология», ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Куранова Наталия Николаевна – инженер НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Nadezhda A. Chesnokova – undergraduate student, Fundamental and Applied Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Alexandra S. Gushchina – Ph. D., Assistant Professor, Department of General Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Nataliya N. Kuranova – Engineer, Research Institute of Thermodynamics and Kinetics of Chemical Processes, Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Поступила в редакцию/received: 10.09.2019; после рецензирования/revised: 18.10.2019; принята/accepted 04.11.2019.