

РОЗДІЛ «ХІМІЯ. ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ. БІОТЕХНОЛОГІЇ. ЕКОЛОГІЯ»

УДК 548.736:546.562:541.49

КОВАЛЕНКО А.Л., к.х.н, доцент
БРЕЖЕ А.Р., студент

Днепродзержинский государственный технический университет

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ (II) С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Введение. В работах [1-4] изучено комплексообразование солей переходных металлов с лигандами, влияние растворителя на процесс комплексообразования, их электронные и ИК-спектры. При взаимодействии солей меди (II) с аминами в диметилформамиде (ДМФА) образуются комплексные соединения голубого цвета. Состав комплексных соединений, образующихся в растворе, исследуют методами Бьеррума [5], молярных отношений [6], сдвига равновесий [7], пересечения кривых [8].

Постановка задачи. Представляло интерес изучить процессы комплексообразования солей меди (II) с алифатическими аминами в неводных растворителях, определить их состав, устойчивость. Целью работы является выяснение влияния природы растворителя, а также природы, размера и строения радикалов алифатических аминов на процессы комплексообразования.

Результаты работы. Для определения состава образующихся комплексных соединений нитрата меди (II) с алифатическими аминами в диметилформамиде нами применялся метод Бьеррума. Алифатические амины являются сильными основаниями, с нитратом меди (II) они образуют комплексы состава 1:1 и 1:2, слабые основания с пространственно затрудненными радикалами – трибутиламин, триэтиламин, триаллиламин – образуют комплексы состава 1:1.

Расчет констант нестойкости комплексных соединений нитрата меди(II) с алифатическими аминами в диметилформамиде проводили методом «соответственных растворов» Бьеррума и методом пересечения кривых [5, 8].

Диметилформамид – полярное вещество, характеризующееся определенными значениями энергии ассоциации $E_a = 265$ кал/ моль. Диметилформамид имеет высокое донорное число ($DN = 26,6$) и обладает большой сольватационной способностью, причем сольватация может возникать не только за счет электростатического взаимодействия ионов с диполями растворителя, но и в результате донорно-акцепторного взаимодействия. Спектр поглощения растворов нитрата меди (II) в диметилформамиде имеет широкую ассиметричную полосу поглощения в ближней инфракрасной области с максимумом 775-825 нм, характерную для сольваток комплексов тетрагонально-искаженной октаэдрической конфигурации.

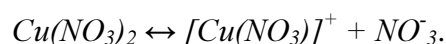
Молярная электропроводность раствора нитрата меди (II) в диметилформамиде при концентрации $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л равна $91,18 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$.

Для решения поставленной задачи исследованы процессы комплексообразования солей меди (II) с алифатическими аминами в неводных средах. Способность аминов взаимодействовать с ионами металлов связана с наличием у атома азота неподеленной пары электронов, образующих координационную связь с электроноакцепторными атомами и ионами. Донорные свойства электронной пары азота увеличиваются по мере увеличения электронной плотности в молекуле амина, сдвинутой к атому азота, а поэтому любой фактор, повышающий электронную плотность, делает основание более способным к координации. В чистых спиртах основность аминов изменяется в направлении, противоположном влиянию заместителей: первичные амины > вторичные

амины > третичные амины, что связано со стерическими эффектами взаимодействия аминов с растворителями.

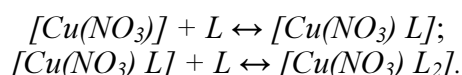
Следовательно, сила алифатических аминов, их электроннодонорные свойства зависят от ряда факторов: природы и числа радикалов, их разветвленности, а также от природы растворителя. Исследуя спектры поглощения растворов солей переходных металлов в различных растворителях в видимой области, авторы [3] установили существенное изменение оптических свойств ионов при переходе от одного растворителя к другому.

С целью выяснения схемы комплексообразования сольваток комплексов нитрата меди (II) в диметилформамиде была определена молярная электропроводность раствора LiClO_4 в изучаемом растворе при концентрации $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, которая оказалась равной $101,172 \text{ ом} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Следовательно, молярная электропроводность нитрата меди (II) в ДМФА практически равна электропроводности LiClO_4 в этом же растворителе. Поэтому полагаем, что азотнокислая медь в ДМФА диссоциирует на два иона:



Взаимодействие алифатических аминов с раствором нитрата меди (II) в ДМФА практически не изменяет электропроводность, что свидетельствует о протекании процесса комплексообразования путем замещения молекул растворителя в сольваток комплексе на молекулы лигандов.

Процесс комплексообразования нитрата меди (II) с аминами можно представить:



Лиганды с большими протоноакцентропными свойствами (большими значениями $-\lg C_L$) образуют с нитратом меди (II) комплексы состава 1:1 и 1:2 (первичные и вторичные амины); третичные алифатические амины образуют комплексы состава 1:1.

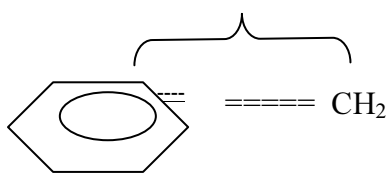
В ДМФА, в отличие от бензилового спирта [2], не наблюдается образование комплексов солей меди (II) с аминами состава 1:3 и 1:4. Это объясняется высокой донорной активностью (по сравнению со спиртами), высокой сольватирующей способностью данного растворителя, а также тем, что в октаэдрическом сольвате меди (II) две связи более слабые, чем четыре других.

pK_n комплексов меди (II) и значения $(-\lg C_L)$ лигандов, определенные в ДМФА, представленные в табл.1.

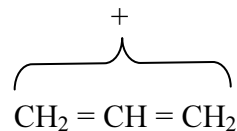
Таблица 1 – pK нестойкости комплексов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с алифатическими аминами и $-\lg C_L$ лигандов в диметилформамиде

Лиганд	pK_1	pK_2	$pK_{\text{р.общ}}$	$pK_{\text{н.общ.}}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$-\lg C_L$
Н-Бутиламин	3,00	2,45	5,45	3,62	3,12
Дециламин	3,31	2,69	6,00	3,72	3,21
Изоамиламин	3,09	2,41	5,50	3,68	3,13
Трет.бутиламин	3,15	3,00	6,15	4,04	3,59
Бензиламин	3,35	2,85	6,20	4,01	1,86
Аллиламин	2,95	2,10	5,05	3,97	2,05
Дибутиламин	2,55	2,32	4,87	4,42	2,38
Диэтиламин	2,75	2,30	5,05	4,40	2,84
Дибензиламин	2,34	2,11	4,45	3,54	-
N,N-Диметилбензиламин	2,21	2,09	4,30	3,71	-
Трибутиламин	2,41	-	2,41	2,07	-
Триэтиламин	2,70	-	2,70	2,09	1,45
Триаллиламин	1,58	-	1,58	1,35	-

Для аллил- и бензилрадикалов возможен перенос π -электронного заряда:



Бензил-катион



Аллил-катион

В бензильном радикале семь π -электронов равномерно распределены между семью атомами углерода. Связь атома азота с указанными радикалами носит в некоторой мере π -характер за счет частичного сопряжения пары электронов азота с π -электронной системой непредельного радикала.

Для комплексов нитрата меди (II) с первичными аминами наблюдается прямая линейная зависимость между pK_n и $-\lg C_L$, которая выражается прямой линией (рис.1).

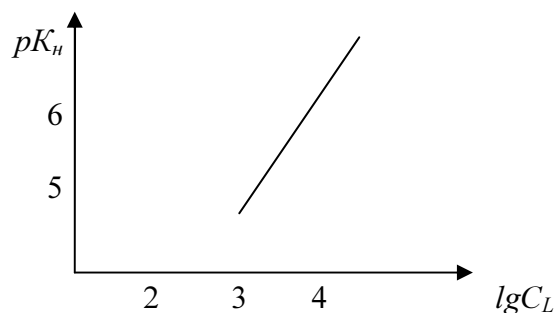


Рисунок 1 – Зависимость констант нестойкости комплексов нитрата меди(II) с алифатическими аминами от силы оснований лигандов в диметилформамиде

Выведено корреляционное уравнение этой зависимости:

$$pK_{n, \text{общ}} = 1,09 + 1,44 (-\lg C_L); \quad r = 0,857.$$

Для комплексов нитрата меди (II) с третичными и вторичными аминами отсутствует корреляция между $-\lg C_L$ и pK_n (аналогично комплексам хлорида меди (II) с аминами в бензиловом спирте), что объясняется большим влиянием пространственных эффектов на комплексообразование этих аминов с нитратом меди (II), чем это проявляется при протонизации аминов.

Сравнивая спектры растворов водного и безводного нитрата меди (II) в диметилформамиде, видим, что они несколько различаются. На основании этого следует полагать, что в сольватной оболочке нитрата меди (II), кроме ДМФА, присутствуют молекулы воды.

Сравнивая pK_n комплексов, образованных безводным и водным нитратом меди (II) с алифатическими аминами в ДМФА, полагаем, что в сольватной оболочке комплексов, полученных в ДМФА из водного нитрата меди, присутствуют молекулы воды. Важнейшей характеристикой любой химической связи является ее энергия образования или ее прочность. Калориметрически при 25⁰С были определены теплоты и рассчитаны энтальпии комплексообразования аминов с нитратом меди (II).

Тепловые эффекты реакций комплексообразования определяли в условиях полного связывания нитрата меди (II) с алифатическими аминами.

Энтальпии комплексообразования нитрата меди (II) с алифатическими аминами в ДМФА изменяются аналогично устойчивости комплексов. Аналогично зависимости pK_n комплексов нитрата меди (II) с бензил- и аллиламинами от $-\lg C_L$, энтальпии их

комплексообразования значительно выше, чем следовало ожидать по их $-\lg C_L$, что так же, как и при рассмотрении изменения устойчивости комплексов в зависимости от $-\lg C_L$, можно связать с образованием как σ -связи между комплексообразователем и лигандом, так и π -дативного взаимодействия между ними. Зависимость энтальпий образования комплексов от $-\lg C_L$ для первичных аминов с предельными радикалами выражается прямой линией аналогично зависимости pK_n от $-\lg C_L$. На основании прямолинейной зависимости энтальпий образования комплексов от $-\lg C_L$ выведено корреляционное уравнение:

$$\Delta H = -5,15 + 60,01(-\lg C_L); \quad r = 0,958.$$

Используя значения pK_n комплексов и ΔH их образования, рассчитаны энтропии этого процесса.

Процесс комплексообразования нитрата меди (II) с алифатическими аминами экзотермичен.

Энтропия комплексообразования нитрата меди (II) с аминами отрицательна, причем для первичных аминов наблюдается прямолинейная зависимость между $-\Delta S$ и $-\lg C_L$. Выведено корреляционное уравнение:

$$-\Delta S = 136,8 + 118,25 (-\lg C_L); \quad r = 0,990.$$

Для бензил- и аллиламинов наблюдается отклонение от прямолинейности $-\Delta S$ от $-\lg C_L$, упорядочение при комплексообразовании с ними больше, чем следовало ожидать по их силе, как оснований, что связано с двойственной природой взаимодействия меди (II) с такими лигандами.

Таким образом, с возрастанием силы оснований первичных алифатических аминов происходит упрочнение комплексов, увеличение экзотермичности комплексообразования и упорядоченности в исследуемых системах.

Из рассмотрения термодинамических свойств комплексообразования нитрата меди (II) с аминами следует, что на устойчивость, энтальпии и энтропии комплексообразования оказывают влияние пространственные факторы, связанные с числом радикалов в амине, а также природа этих радикалов.

В табл.2 приведены термодинамические характеристики процесса комплексообразования нитрата меди (II) с аминами как средние величины из нескольких измерений.

Таблица 2 – Термодинамические характеристики комплексообразования нитрата меди (II) с алифатическими аминами в диметилформамиде

Комплекс	$-\Delta G$, кдж/моль	$-\Delta H$, кдж/моль	$-\Delta S$, дж/моль.град
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2)_2$	31,1	181,7	505
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2[\text{n-CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2]_2$	34,3	187,6	515
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{nzo-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2)_2$	31,1	182,8	509
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$	28,8	71,6	143
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}]_2$	27,8	69,5	139
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	35,4	145,3	368
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2)_2$	28,8	138,2	366
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{N}$	9,0	10,9	6
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	15,4	44,2	96
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$	13,7	75,7	208
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$	24,6	26,7	7,2

Выводы. Установлено, что нитрат меди (II) в диметилформамиде образует сольватоккомплексы тетрагонально-искаженной октаэдрической конфигурации состава 1:1;

1:2. Определены pK_b алифатических аминов в диметилформамиде. Проведена корреляция между pK нестойкости комплексов нитрата меди (II) с алифатическими аминами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеева В.Ф. Спектрофотометрическое изучение растворов хлорной меди / Сергеева В.Ф., Дементьев В.С. // Журнал неорганической химии. – 1960. – №7, т.5. – С.1601-1604.
2. Калиниченко Л.Т. Исследование комплексообразования хлорида и нитрата меди (II) с пиридином и его производными: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Калиниченко Л.Т. – Днепропетровск, 1979. – 227с.
3. Сахаров А.П. О комплексообразовании меди с алифатическими аминами: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Сахаров А.П. – Томск, 1970. – 155с.
4. Крамарева Н.А. Исследование комплексообразования бромистого никеля (II) с этаноламином, пиридином и его замещенными в неводных растворителях: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Крамарева Н.А. – Днепропетровск, 1976. – 129с.
5. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций / Бьеррум Я. – М.: ИЛ. – 1961. – 308с.
6. Антипова-Каратаева И.И. Исследование комплексов в растворах с помощью спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях / Антипова-Каратаева И.И. // В кн.: Современные методы анализа. Методы исследования химического состава и строения вещества. – М.: Наука, 1965. – С.107-122.
7. Булатов М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / Булатов М.И., Калинин И.П. – Л.: Химия, 1976. – 376с.
8. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворителях / Гутман В. – М.: Мир, 1971. – 220с.

Поступила в редколлегию 05.06.2013.

УДК 665.663.4

ЛАРИЧЕВА Л.П., к.т.н., доцент
КОЛЯДА О.Є., студент

Дніпродзержинський державний технічний університет

ВПЛИВ ЯКОСТІ ПРОПАНУ НА ПРОЦЕС ОХОЛОДЖЕННЯ СИРОВИННОЇ СУМІШІ ПРИ ДЕПАРАФІНІЗАЦІЇ НАФТОВИХ ОЛИВ

Вступ. Для отримання низьких температур, які не можуть бути досягнуті охолодженням природними охолоджуючими агентами (водою, повітрям), використовують штучний холод. Найбільшим споживачем холоду у нафтопереробній промисловості є виробництво нафтових олив (депарафінація олив та знеоливлення гачів), які є основним видом змащувальних матеріалів, призначення яких – зниження тертя та зносу поверхонь, що труться.

Початковим процесом виробництва нафтових олив є вакуумна перегонка мазуту, всі подальші стадії виробництва зводяться до різних видів очищення дистильованої та залишкової сировини від сполук, що погіршують експлуатаційні властивості олив.