

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.032.732:544.3.032.1:[54-386:[546.562+547.898]]

СОСТАВ И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)
С КРИПТАНДОМ[2.2.2] В ВОДНЫХ
И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. В. А. Исаева^{a,*}, К. А. Кипятков^a, Г. А. Гамов^a, В. А. Шарнин^a

^a Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 05.06.2020 г.

После доработки 05.06.2020 г.

Принята к публикации 28.09.2020 г.

Спектрофотометрическим и потенциометрическим методами изучены координационные равновесия в водно-этанольных растворах меди(II) и криптанда[2.2.2]. Показано, что ион меди(II) образует с криптандом[2.2.2] моноядерные, биядерные и протонированные комплексы. Константы устойчивости образующихся комплексов определены при $T = 298$ К и $\mu \rightarrow 0$ потенциометрическим методом в водных и водно-этанольных растворах. Установлено, что увеличение концентрации этанола в растворе приводит к повышению устойчивости моно- и биядерных комплексов меди(II) с криптандом[2.2.2] и снижению устойчивости протонированного комплекса. Показано, что рост отрицательного значения энергии Гиббса реакции образования моноядерного криптата меди(II) в водно-этанольных смесях определяется ослаблением сольватации иона комплексообразователя.

Ключевые слова: криптанд[2.2.2], комплексообразование, константа устойчивости, водно-этанольный растворитель

DOI: 10.31857/S0044453721050162

Криптанты – циклические полидентантные лиганды, способные с высокой селективностью образовывать комплексы с ионами металлов [1], что определяет их практическое применение. Криптанты используются как катализаторы химических реакций в органической химии, экстрагенты для металлов, высокоселективные сорбенты, ионофоры, для аналитического определения микрокомпонентов в природных и промышленных объектах [2]. Использование неводных и смешанных растворителей позволяет повысить фактор селективности в различных процессах, поэтому оценка устойчивости комплексов металлов с криптанами при замене растворителя требуется для выбора оптимального состава среды для протекания реакций, процессов селективного разделения химических форм, для подбора пары металл–криптан в процессах межфазного переноса.

В обзорной статье [3] показано, что даже в водных растворах устойчивость криптантов с ионами переходных металлов изучена недостаточно, константы устойчивости этих комплексов для водно-органических и органических растворителей представлены единичными данными. Устойчивость комплексов меди(II) с криптаном[2.2.2] в водном растворе определена в работах [4, 5], в некоторых индивидуальных органических рас-

творителях – в [6–9]. Для водно-органических растворителей в литературе представлены данные об устойчивости криплатов меди(II) в 95%-ном (об. %) метаноле [10]. Остается открытым вопрос о составе образующихся в растворе комплексов при взаимодействии меди(II) с криптаном[2.2.2], поскольку с ионами *d*-металлов криптанты могут образовывать моноядерные, а также биядерные и протонированные координационные соединения [4, 7, 8].

В данной работе поставлена задача установления схемы координационных равновесий в растворах меди(II) с криптаном[2.2.2], определения констант устойчивости криплатов меди(II) различного состава в водных и водно-этанольных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение констант устойчивости комплексов меди(II) с криптаном [2.2.2] проводили при температуре 298 К методом потенциометрического титрования. Дозировку титранта осуществляли объемным способом с помощью пипеточного одноканального дозатора. Для измерений использовали комбинированный рН-электрод ЭСК-10601/7 со встроенным одноклю-

чевым электродом сравнения. Внутренний раствор электрода готовили на основе водно-этанольного растворителя соответствующего состава. В каждой точке состава водно-этанольного растворителя проводили два титрования по разным методикам.

Методика 1. В ячейку помещали раствор криптанда[2.2.2] и хлорной кислоты в мольном соотношении 1 : 1 (5×10^{-3} моль/л и 5×10^{-3} моль/л соответственно). Титрантом служил раствор перхлората меди(II) (5×10^{-2} моль/л).

Методика 2. В ячейку помещали раствор криптанда[2.2.2] и хлорной кислоты в мольном соотношении 2 : 1 (5×10^{-3} моль/л и 2.5×10^{-3} моль/л соответственно). Титрант – раствор перхлората меди(II) (7×10^{-2} моль/л).

Расчет констант устойчивости комплексов по результатам потенциометрического титрования проводили по программе РНМЕТР [11]. При вычислении констант устойчивости комплексов в программе использован алгоритм итеративного поиска при заданных начальных приближениях констант минимума целевой функции:

$$F = \sum_{i=1}^n (\text{pH}_{\text{расч}} - \text{pH}_{\text{эксп}})^2 \omega_i, \quad (1)$$

где n – число экспериментальных точек, ω_i – весовой множитель, $\text{pH}_{\text{эксп}}$ и $\text{pH}_{\text{расч}}$ – значения pH раствора, измеренное экспериментально и рассчитанное при текущих значениях $\lg K_{\text{уст}}$.

Эксперимент проводили в отсутствие фонового электролита при малых концентрациях веществ. Ионная сила раствора в потенциометрической ячейке в конце титрования не превышала 0.025, поэтому полученные значения констант устойчивости комплексов принимали за стандартные значения этих величин ($\mu \rightarrow 0$). Экспериментальную погрешность определения констант оценивали, исходя из обработки результатов не менее двух параллельных опытов.

Электронные спектры поглощения измеряли на двухлучевом спектрофотометре UV-1800, сопряженном с ПК, по методу спектрофотометрического титрования водного раствора перхлората меди(II) (2×10^{-1} моль/л) и хлорной кислоты (1×10^{-3} моль/л) водным раствором криптанда[2.2.2] (5×10^{-2} моль/л). Измерения проводили при длине волны от 600 до 900 нм в диапазоне значений оптической плотности 0–1.2, используя кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. В качестве раствора сравнения использовали бидистиллированную воду. Погрешность определения длины волны составляла ± 0.5 нм, погрешность измерения оптической плотности не превышала 0.003 ед.

В работе использовали криптанд[2.2.2] (фирма Merk KGaA, Германия, содержание основного компонента $\geq 99\%$), хлорную кислоту (“х.ч.”) без дополнительной очистки. Перхлорат меди(II) синтезировали из основного карбоната меди(II) “х.ч.” и хлорной кислоты. Концентрацию полученного исходного раствора перхлората меди(II) определяли титрованием этилендиаминтетраацетатом натрия (ЭДТА). Этанол (“ректификат”) очищали перегонкой при атмосферном давлении, остаточное содержание воды в азеотропе учитывали при приготовлении растворов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

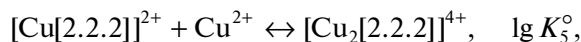
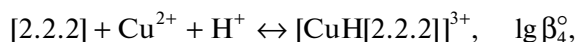
Криптанд[2.2.2] – объемный полициклический лиганд, узловые атомы азота которого соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных атома кислорода:



Размер внутримолекулярной полости криптанда[2.2.2] ($r = 0.14$ нм [12]) подходит для размещения небольшого катиона меди(II) ($r = 0.073$ нм [13]) с образованием в растворе моноядерных комплексов мольного состава 1 : 1. В работе [8] подтверждено образование в метанольной среде биядерного комплекса меди(II) с криптаном[2.2.2]. Возможность формирования протонированного комплекса катиона меди(II) с криптаном[2.2.2] в литературе не рассмотрена. Однако с криптанами [2.2.1] и [2.1.1] протонированные комплексы иона меди(II), согласно [4], в водном растворе могут образовываться. Поэтому вероятность образования с криптаном[2.2.2] протонированного комплекса в растворе нами не исключалась.

Обработка данных потенциометрического титрования с помощью программы РНМЕТР [11] с учетом образования в системе только моно- и биядерных комплексов меди(II) с криптаном[2.2.2] приводила к неудовлетворительной сходимости расчетных и экспериментальных значений pH. Введение в расчетную схему реакции образования протонированного комплекса улучшало значение критериальной функции (1) программы РНМЕТР. Процессы комплексообразования сопровождалась реакциями протонирования криптанда[2.2.2] и процессами автопротолиза растворителя (HS), константы которых для водно-этанольных смесей приведены в [14] и [15] соответственно. Проверочные расчеты с введением в расчетную модель процесса образования $[\text{CuOH}]^+$, константа равновесия которого для водного раствора взята из [16], характеризовались ухудшением описания системы ввиду нечувствительности критериальной функции РНМЕТР [11] к этой форме.

Таким образом, при расчетах констант комплексообразования меди(II) с криптаном[2.2.2] учитывались следующие процессы, протекающие в растворе:



Методика 2 потенциометрического титрования обеспечивала достаточный выход всех трех комплексов, однако одновременный расчет констант их образования затруднителен ввиду высокой корреляции определяемых величин. Методика 1 не обеспечивала условий образования биядерного комплекса, с максимальным выходом образовывался протонированный криптан меди(II), что позволяло определять по методике 1 достоверно значение $\lg \beta_4^\circ$. Полученную величину $\lg \beta_4^\circ$ использовали при обработке результатов титрования по методике 2, рассчитывая значения $\lg K_3^\circ$ и $\lg K_5^\circ$.

Используя полученные для водного раствора константы образования криптанов меди(II), константы протонирования криптана[2.2.2] [14] и автопротолиза воды [15] построили диаграмму долевого распределения частиц в зависимости от pH раствора при различном соотношении $Cu^{2+} : [2.2.2]$ (рис. 1). Диаграммы показывают, что максимальный выход протонированного криптана меди(II) вне зависимости от соотношения металл : лиганд находится в диапазоне $pH \approx 6-7$. При сдвиге в щелочную область начинается преобладание в растворе непротонированных форм криптанов меди(II). Количественное соотношение в растворе $[Cu[2.2.2]]^{2+}$ и $[Cu_2[2.2.2]]^{4+}$ определяется соотношением исходных концентраций перхлората меди(II) и криптана[2.2.2].

Для подтверждения адекватности выбранной математической модели равновесных процессов сняты спектры поглощения растворов перхлората меди(II) и ее комплексов с криптаном[2.2.2]. Поскольку криптан[2.2.2] не поглощает свет в видимой и УФ-части спектра, затруднительно проводить спектрофотометрическое титрование его раствора раствором перхлората меди(II), обеспечивая тем самым достаточный выход комплекса $[Cu[2.2.2]]^{2+}$. При указанных в экспериментальной части условиях спектрофотометрического титрования выход моноядерного комплекса Cu^{2+} с криптаном[2.2.2] не превышал 0.18%, поэтому изменение спектра свидетель-

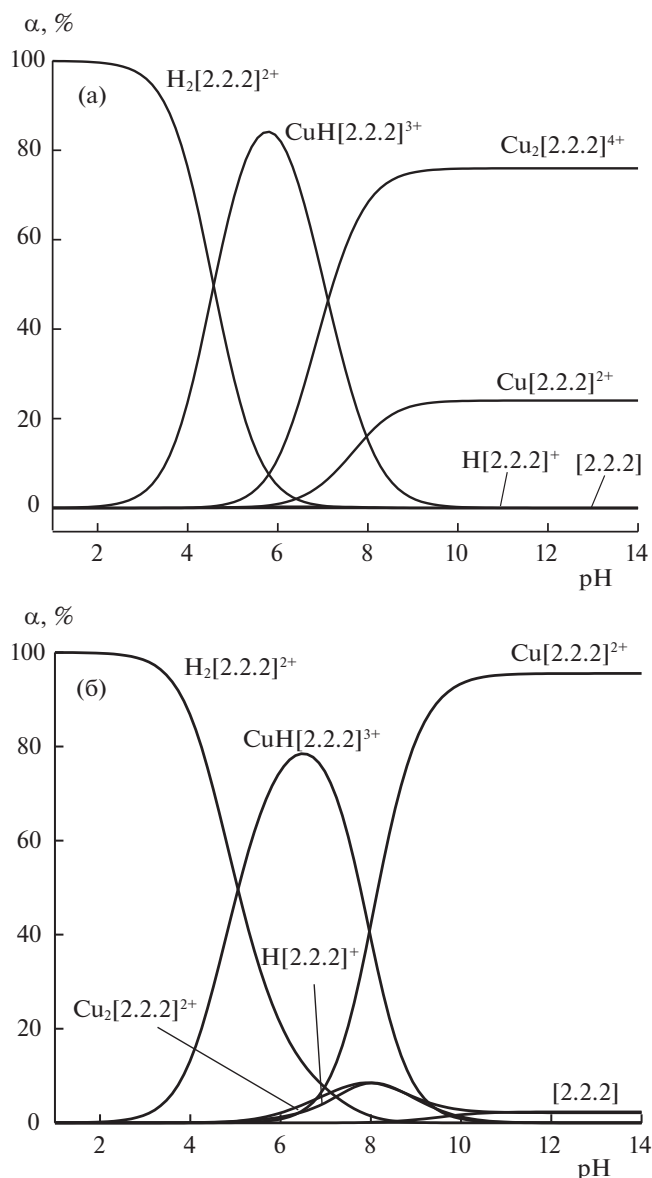


Рис. 1. Диаграмма долевого распределения частиц в зависимости от pH при мольном соотношении $Cu^{2+} : [2.2.2]$, равном 2 : 1 (а), 1 : 1 (б).

ствовало о наличии других комплексных форм меди(II). В электронном спектре поглощения для октаэдрического аквакомплекса Cu^{2+} характерна низкоинтенсивная полоса при 600–900 нм с максимумом при 808 нм, соответствующая переходу $t_{2g}-e_g$ [17]. При добавлении к раствору $Cu(ClO_4)_2$ в присутствии хлорной кислоты возрастающего количества криптана[2.2.2] наблюдается гипсохромный сдвиг этого пика (рис. 2).

При помощи программного обеспечения KEV [18] и констант устойчивости комплексов $[CuH[2.2.2]]^{3+}$ и $[Cu_2[2.2.2]]^{4+}$, определенных по данным потенциометрического титрования, бы-

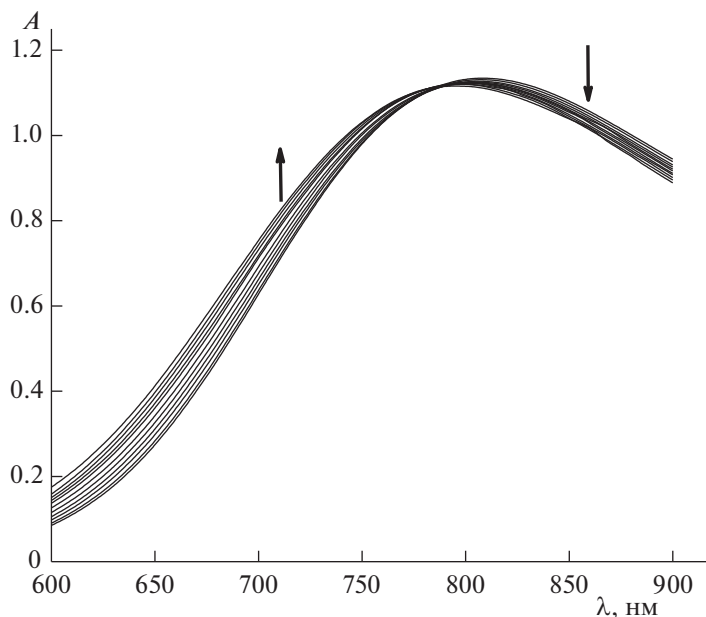


Рис. 2. Изменения электронного спектра раствора Cu(II) при добавлении криптанда[2.2.2].

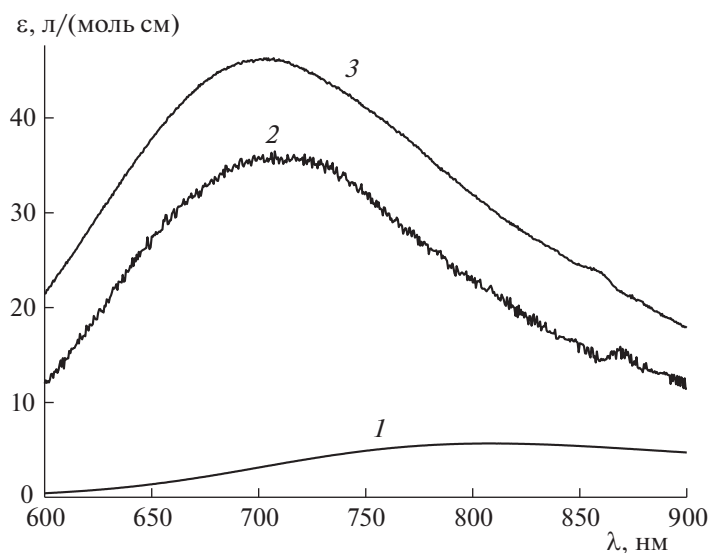


Рис. 3. Спектры водных растворов Cu(II) (1), протонированного комплекса Cu(II) с криптандом[2.2.2] (2) и биядерного комплекса Cu(II) (3) с криптандом[2.2.2].

ли рассчитаны спектры индивидуальных форм иона меди(II), сосуществующих в растворе (рис. 3). Кроме того, следует отметить, что комплексообразование существенно увеличивает интенсивность запрещенного по симметрии $d-d$ -перехода. Спектры протонированного и биядерного комплекса схожи между собой ($\lambda_{\max} = 707$ нм), в то время как светопоглощение комплекса $[\text{Cu}_2[2.2.2]]^{4+}$, включающего два иона меди, более значительно.

Значения констант образования моноядерных, протонированных и биядерных комплексов меди(II) с криптандом[2.2.2] в водных и водно-этанольных растворах приведены в табл. 1. Для водного раствора полученное значение $\lg K_3^\circ = 6.68$ согласуется с литературными данными $\lg K_3 = 7.1$ ($\mu = 0.05(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) [5] и $\lg K_3 = 6.81$ ($\mu = 0.1(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) [4]. Константы образования в водном растворе протонированного и биядерного комплексов меди(II) с криптандом[2.2.2] срав-

нить не с чем, поскольку в литературе отсутствуют даже оценочные значения этих величин. В [8] приводится константа образования $[\text{Cu}_2[2.2.2]]^{4+}$ $\lg K_5 = 4.56$ ($\mu = 0.05(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) в 100% метаноле.

Константа образования в водном растворе $[\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}$ меньше констант устойчивости моноядерных комплексов меди(II) с криптандами [2.1.1] и [2.2.1], равных 7.78 и 7.56 лог. единиц соответственно [4]. При образовании комплексов размеры полостей криптандов [2.1.1] ($r = 0.08$ нм [12]) и [2.2.1] ($r = 0.11$ нм [12]) более соответствуют размеру иона меди(II), определяя этим больший выигрыш от криптанного эффекта.

При образовании биядерного комплекса с криптандом [2.2.2] размер иона Cu^{2+} и электростатические силы не позволяют второму катиону проникнуть внутрь полости. Координация второго иона меди(II) осуществляется с атомом азота вне сферы макроцикла с константой $\lg K_5^\circ = 3.42$, сопоставимой с константой устойчивости комплекса меди(II) с аммиаком ($\lg K_{\text{уст}}^\circ = 4.03$ [19]).

Данные рис. 4 показывают, что добавление в водный раствор этанола приводит к незначительному росту констант устойчивости моно- и биядерных комплексов меди(II) с криптандом [2.2.2]. Прирост в водно-этанольных смесях константы $\lg K_5^\circ$, характеризующей присоединение иона Cu^{2+} к моноядерному комплексу без вхождения в полость лиганда, соизмерим с ростом константы устойчивости моноаммиаката меди(II) [19] (рис. 4).

Константы протонирования криптандов характеризуются величиной, превышающей константы образования их комплексов с Cu^{2+} , однако при образовании протонированных комплексов меди(II) с различными криптандами не прослеживается зависимость величины $\lg \beta_4$ от протолитических свойств лиганда, а также от его размера. С ионом меди(II) криптанды [2.1.1] и [2.2.1] образуют в водном растворе протонированные комплексы с константами равными 15.29 и 12.70 лог. единиц соответственно ($\mu = 0.1(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) [4], имея практически равную устойчивость моноядерных комплексов с Cu^{2+} [4] и близкие значения констант протонирования ($\lg K_1 = 11.32$ ($\text{H}[2.1.1]^+$) и $\lg K_1 = 11.02$ ($\text{H}[2.2.1]^+$) ($\mu = 0.1(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) [4]), в то время как для $[\text{CuH}[2.2.2]]^{3+}$ в водном растворе величина $\lg \beta_4^\circ = 14.65$ при константе протонирования криптанда [2.2.2] $\lg K_1^\circ = 9.87$ [14]. При этом изменение $\lg \beta_4^\circ$ для протонированного комплекса с криптандом [2.2.2] при повышении концентрации этанола в растворе идет симбатно с уменьшением константы протонирования криптанда [2.2.2] [14]

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов меди(II) с криптандом [2.2.2] в водном и водно-этанольных растворах при $T = 298$ К и $X_{\text{EtOH}} = 0.0, 0.1, 0.2$ и 0.4 мол. доли

Константа	0.0	0.1	0.2	0.4
$\lg K_3^\circ \pm 0.09$	6.68	6.77	6.82	7.13
$\lg \beta_4^\circ \pm 0.08$	14.65	14.45	13.99	13.81
$\lg K_5^\circ \pm 0.09$	3.42	3.49	3.54	3.60

(рис. 4), что свидетельствует о превалирующем вкладе константы протонирования лиганда в изменение устойчивости его протонированного комплекса с медью(II).

Изменение устойчивости моноядерного комплекса меди(II) с криптандом [2.2.2] рассмотрим, исходя из изменения сольватационных характеристик реагентов:

$$\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}3}^\circ = \Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ([2.2.2]) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Cu}^{2+}), \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}3}^\circ = -2.303RT(\lg K_{3\text{mix}}^\circ - \lg K_{3\text{w}}^\circ), \quad (3)$$

где $\lg K_{3\text{mix}}^\circ$ и $\lg K_{3\text{w}}^\circ$ – константа устойчивости в водно-этанольном растворителе и в воде.

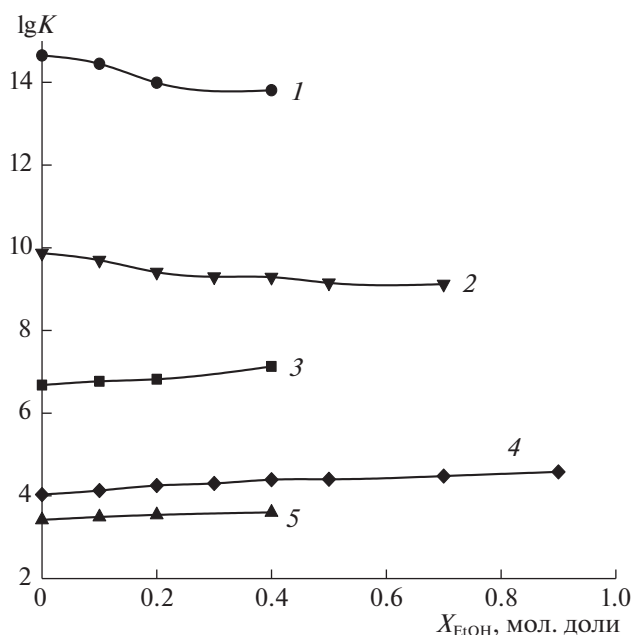


Рис. 4. Изменение констант устойчивости комплексов меди(II) и константы протонирования криптанда [2.2.2] в водно-этанольных растворах: 1 – $[\text{CuH}[2.2.2]]^{3+}$ ($\lg \beta_4^\circ$), 2 – $\text{H}[2.2.2]^+$ ($\lg K_1^\circ$), 3 – $[\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}$ ($\lg K_3^\circ$), 4 – $[\text{CuNH}_3]^+$, 5 – $[\text{Cu}_2[2.2.2]]^{4+}$ ($\lg K_5^\circ$).

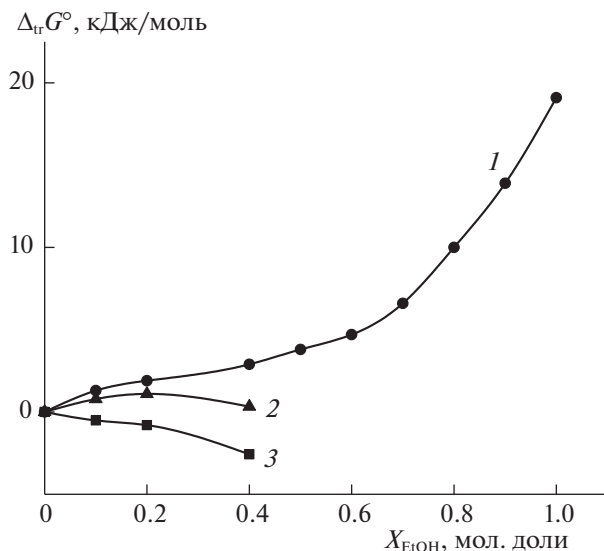


Рис. 5. Изменение энергии Гиббса реакции образования моноядерного комплекса меди(II) с криптандом[2.2.2] и пересольватации реагентов в растворителе вода–этанол: 1 — $\Delta_{tr}G^\circ(\text{Cu}^{2+})$, 2 — $(\Delta_{tr}G^\circ([\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}) - \Delta_{tr}G^\circ([2.2.2]))$, 3 — $\Delta_{tr}G^\circ G_3$.

Данные о сольватации криптанда[2.2.2] в водно-этанольных растворах отсутствуют, однако ввиду того, что ион металла в моноядерном криптанном комплексе экранирован полостью от растворителя, значения изменения энергии Гиббса пересольватации частиц $\text{Cu}[2.2.2]^{2+}$ и [2.2.2] должны быть близки между собой. Расчеты с использованием значений ΔG° переноса Cu^{2+} из воды в водно-этанольный растворитель [20] показали, что изменение энергии Гиббса пересольватации криптанда[2.2.2] и криптанного комплекса меди(II) практически полностью компенсируют друг друга (рис. 5). Незначительное ослабление сольватации иона Cu^{2+} определяет малый рост устойчивости $\text{Cu}[2.2.2]^{2+}$ в области составов водно-этанольного растворителя 0.0–0.4 мол. доли EtOH. В области высоких концентраций этанола в растворе, согласно [20], начинается резкий рост $\Delta_{tr}G^\circ(\text{Cu}^{2+})$ (рис. 5), что предполагает более значительное возрастание устойчивости комплекса $[\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}$. Это не противоречит данным работы [8], в которой показано, что константа устойчивости моноядерного комплекса меди(II) в 100%-ном метаноле на ~2 лог. единицы превышает значение $\lg K_3$ в водном растворе. При этом изменение $\Delta G^\circ(\text{Cu}^{2+})$ в водно-метанольном растворителе [21], так же как в водно-этанольном, наи-

более сильно происходит в области высоких концентраций спирта.

Ослабление сольватации иона меди(II) в водно-спиртовой среде способствует росту устойчивости и биядерного комплекса $[\text{Cu}_2[2.2.2]]^{4+}$. В области низких концентраций этанола изменение константы образования этого комплекса незначительно (табл. 1), при переходе от воды к 100%-ному метанолу $\lg K_5$ увеличивается на 1 лог. единицу [8]. При этом как в водно-этанольном растворителе, так и в 100%-ном метаноле [8] рост устойчивости моноядерного комплекса меди(II) с криптандом[2.2.2] относительно водного раствора в 2 раза превышает прирост устойчивости биядерного комплекса.

Таким образом, в работе установлена возможность образования в растворе не только моно- и биядерных комплексов меди(II) с криптаном[2.2.2], но и протонированного комплекса. Расчеты с использованием полученных констант устойчивости $[\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}$ в водных и водно-этанольных растворах, позволили выявить определяющую роль изменения сольватного состояния иона-комплексобразователя в смешанном растворителе в изменении устойчивости его комплекса с макроциклом.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект 14.Z56.20.2026-МК).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehn J.-M.* // *Strukture and Bonding*. 1973. V. 16. P. 1.
2. *Хираока М.* Краун-соединения. Свойства и применение. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 363 с.
3. *Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A., Lamb J.D. et al.* // *Chem. Rev.* 1985. V. 85. № 4. P. 271.
4. *Amaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J.* // *Helv. Chim. Acta.* 1977. V. 60. № 8. P. 2633.
5. *Buschman H.-J., Cleve E., Schollmeyer E.* // *J. Coord. Chem.* 1997. V. 42. P. 127.
6. *Lewandowski A., Malinska J.* // *New J. Chem.* 1996. V. 20. № 6. P. 653.
7. *Arnaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. № 21. P. 5641.
8. *Spiess B., Arnaud-Neu F., Schwing-Weill M.J.* // *Helv. Chim. Acta.* 1979. V. 62. № 5. P. 1531.
9. *Bessiere J., Lejaille M.* // *Anal. Lett.* 1979. V. 12. P. 753.
10. *Anderegg G.* // *Helv. Chim. Acta.* 1981. V. 64. № 6. P. 1790.
11. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // *Журн. неорган. химии.* 1986. Т. 31. № 1. С. 10.

12. *Lehn J.-M., Sauvage J.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 6700.
13. *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник. Мн.: Современная школа, 2005. 608 с.
14. *Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 4. С. 600.
15. *Woollej E.H., Hurkot D.G., Herber L.G.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 22. P. 3908.
16. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.
17. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. 560 с.
18. *Meshkov A.N., Gamov G.A.* // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.
19. *Мухеев С.В., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1709.
20. *Senanayake G., Muir D.M.* // Electrochim. Acta. 1988. V. 33. P. 251.
21. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.