

ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

УДК 54-386:[546.732+546.742+546.562]

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТААЦЕТАТОВ
КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

© 2022 г. Т. В. Попова^{a,*}, Н. В. Щеглова^b

^aГосударственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия

^bМарийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

*e-mail: tvorova45@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

После доработки 13.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Спектрофотометрическим методом исследованы реакции образования гетеробиядерных комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с диэтиленetriаминпентауксусной кислотой (dtpa, H₃dtpa) в водных растворах. Установлено влияние pH на формирование координационной сферы гетеробиметаллических комплексных частиц в тройных системах с эквимольным соотношением компонентов. Термодинамическая устойчивость гомо- и гетеробиядерных комплексов оценена математическим моделированием реакций образования комплексных частиц определенной стехиометрии при обработке экспериментальных данных ограниченным логарифмическим методом, адаптированным к конкретным поликомпонентным системам. Численные значения логарифмов констант устойчивости (lg β) гомобиядерных хелатов состава [Me₂dtpa]⁻ равны 24.46 ± 0.1; 25.53 ± 0.1 и 27.03 ± 0.1 для Co(II), Ni(II) и Cu(II) соответственно. Для гетеробиметаллических диэтиленetriаминпентаацетатов состава [CoNi₂dtpa]⁻, [CoCu₂dtpa]⁻, [NiCu₂Hdtpa]⁰ и [NiCu₂dtpa]⁻ значения lg β составили 25.43 ± 0.1; 25.60 ± 0.1; 17.83 ± 0.09 и 27.57 ± 0.1 соответственно.

Ключевые слова: гетеробиметаллические комплексы кобальта(II), никеля(II) и меди(II), полиаминополикарбоновые кислоты

DOI: 10.31857/S0044453722060206

Исследование условий образования и устойчивости комплексных соединений, содержащих гетерометаллические центры, является одним из приоритетных направлений развития современной координационной химии. Сочетание различных центральных атомов металлов в составе таких соединений позволяет проводить целенаправленное регулирование строения веществ и создания на их основе материалов с определенными функциональными свойствами и характеристиками. В настоящее время биметаллические комплексные соединения *d*-элементов составляют основу гетерогенных катализаторов органического синтеза [1], химиотерапевтических препаратов с улучшенными фармакокинетическими и фармакодинамическими свойствами [2], лекарственных средств, обладающих противогрибковой активностью [3]; они являются прекурсорами для получения нанооксидов суперпарамагнети-

ков и ферромагнетиков [4–6]. В результате биохимических исследований показано также, что гетероядерные комплексы усиливают каталитическую оксидазную активность в процессе атмосферной фиксации углекислого газа [7] и активируют молекулярный кислород при образовании супероксидных комплексов [8].

Высокая потенциальная дентатность и геометрическая гибкость молекулы диэтиленetriаминпентауксусной кислоты (dtpa, H₃dtpa), динамическая легкость изменения длин координационных связей при замене одного центрального атома металла другим обеспечивают эффективность применения этой кислоты в качестве лиганда для совместного хелатирования катионов разных металлов. Разнообразие реализованных сочетаний центральных атомов (германий(IV) – медь(II) [9], самарий(III), европий(III), тербий(III) или диспрозий(III) – германий(IV) [10], европий(III) или диспрозий(III) – рутений(II) [11], европий(III), гадолиний(III) или самарий(III) – кадмий(II) [12], оксованадий(IV) – кобальт(II) или ни-

¹ XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

кель(II) [13], оксованадий(IV) – титан(III), хром(III) или марганец(II) [14], кобальт(II) – никель(II) [15]) в составе комплексных частиц в гетеробиядерных хелатах определяется многообразием способов координации донорных атомов кислорода и азота молекулы dtpa.

В настоящей работе приведены результаты сравнительного спектрофотометрического исследования реакций образования гетеробиядерных комплексных соединений dtpa с катионами кобальта(II), никеля(II) и меди(II) для определения особенностей хелатирования в тройных системах и для установления состава и устойчивости гетеробиметаллических хелатов в водных растворах. Полученные данные могут служить основой для целенаправленного синтеза и выделения из растворов полимерных металлоорганических соединений с определенными функциональными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали на спектрофотометре “СФ-2000” (“Спектр”, Россия). Основные характеристики растворов контролировали на рН-метре “Анион-4100” (“Инфраспек-Аналит”, Россия), укомплектованном комбинированным электродом ЭСЛК-01.7. Абсолютная погрешность измерения рН составляла ± 0.01 . Все измерения выполняли на воздухе при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. В работе использовали реактивы квалификации “х.ч.”. Необходимую кислотность растворов создавали 1.0 и 0.1 М растворами соляной кислоты и гидроксида натрия, приготовленными из реактивов HCl (“СигмаТек”, Россия) и NaOH (“ЛенРеактив”, Россия). Постоянство ионной силы поддерживали 0.1 М раствором хлорида калия, приготовленным из реактива KCl (“Химреактив”, Россия). Исходные 0.1 М растворы хлоридов кобальта(II) и никеля(II), сульфата меди(II), а также диэтилентриаминпентауксусной кислоты получали растворением точных навесок реактивов $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (“Вектон”, Россия) и H_5dtpa (“Acros Organics”, Бельгия) в дистиллированной воде. Растворение H_5dtpa проводили при добавлении гидроксида натрия для получения растворимой тринатриевой соли. Растворы исследуемых двойных и тройных систем получали смешиванием исходных растворов солей металлов и комплексообразующего реагента, в количествах, соответствующих определенному мольному соотношению компонентов, с последующим добавлением кислоты или щелочи для создания необходимой кислотности среды. Формирование комплексных соединений регистрировали по изменению электронных спектров поглощения растворов двойных и тройных систем и по изменению оптической

плотности на характеристических максимумах полос светопоглощения при варьировании состава растворов.

Для расчета количественных характеристик процессов комплексообразования и образующихся гомо- и гетерометаллических комплексных частиц применяли известный ограниченный логарифмический метод [16, 17], основанный на математической обработке экспериментально полученных зависимостей оптической плотности от рН, с адаптацией метода к конкретным поликомпонентным комплексообразующим системам. Для моделирования реакций комплексообразования определенной стехиометрии с доминирующими формами ионизации лиганда в области рН комплексообразования в тройных системах использовали данные для построения диаграммы распределения форм ионизации лиганда в зависимости от рН, а также величины констант устойчивости гомоядерных хелатов, предварительно рассчитанные по результатам аналогичного спектрофотометрического исследования двойных систем.

Моделирование реакций комплексообразования в двойных и тройных системах проводили на основе общей схемы взаимодействия катионов металлов (M) и лиганда:



где x – количество катионов-комплексообразователей в составе комплексного иона, z – количество протонов, отщепляющихся от доминирующей формы ионизации лиганда $\text{H}_y\text{dtpa}^{y-5}$ в области рН комплексообразования.

Численные значения констант равновесия процессов комплексообразования (K_{eq}) и констант устойчивости (β) комплексных частиц рассчитывали по следующим соотношениям:

$$K_{\text{eq}} = \frac{(A_x - A_{\text{min}})(A_{\text{max}} - A_{\text{min}})^x [\text{H}^+]^z}{(A_{\text{max}} - A_x)^x (pA_{\text{max}} - (p-1)A_{\text{min}} - A_x) C_M^x \varphi},$$

$$\beta = \prod_i K_{ai},$$

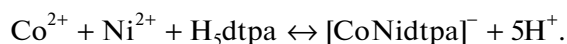
где A_{max} , A_{min} и A_x – максимальное, минимальное и промежуточные значения оптической плотности растворов в области рН комплексообразования, p – кратность избытка лиганда в растворе, φ – средняя мольная доля доминирующей в области рН комплексообразования формы ионизации лиганда, C_M – молярная концентрация катионов металлов в растворе, моль л^{-1} , K_{ai} – ступенчатые константы диссоциации лиганда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительное исследование электронных спектров поглощения двойных систем Co(II)-dtpa, Ni(II)-dtpa и Cu(II)-dtpa в видимой области при варьировании компонентного состава и pH растворов позволило подтвердить, что высокая дентатность полиаминополикарбоксилатного комплексообразующего реагента обеспечивает возможность формирования в растворах как моно-, так и бигомоядерных хелатов. В таблице 1 приведены длины волн характеристических максимумов полос светопоглощения растворов хелатов, образующихся в двойных системах в интервалах pH, оптимальных для формирования координационной сферы моно- и бигомоядерных dtpa-комплексонатов. С применением описанного выше расчетного метода были смоделированы реакции комплексообразования и рассчитаны логарифмы констант устойчивости образующихся комплексов, численные значения которых хорошо согласуются с известными литературными данными [18].

Для спектрофотометрического изучения возможности образования в водных растворах гетеробиядерных dtpa-хелатов в тройных системах, содержащих катионы двух разных металлов из набора кобальт(II), никель(II), медь(II) и комплексообразующий реагент в мольном соотношении 1 : 1 : 1, проведено сопоставление электронных спектров поглощения растворов тройных систем с соответствующими спектральными характеристиками растворов моно- и бигомоядерных хелатов двойных систем. Установлено, что экспериментальные электронные спектры поглощения растворов тройных систем, представленные на рис. 1, отличаются от рассчитанных по принципу аддитивности оптических характеристик растворов гомоядерных комплексонатов, что и подтверждает формирование в растворах гетеробиметаллических комплексных частиц.

При экспериментальном определении областей pH, оптимальных для существования гетеробиядерных dtpa-комплексонатов, установлены отличия в процессах хелатирования катионов разных металлов при совместном присутствии в растворах. Образование гетеробиметаллического комплекса в тройной системе Co(II) : Ni(II) : dtpa = 1 : 1 : 1 в растворе при ΔpH 0.2–2.0 сопровождается депротонированием нейтральной молекулы комплексообразующего реагента с выделением в раствор пяти протонов и одновременным хелатированием обоих катионов металлов в соответствии со следующим уравнением:



Образующийся гетеробиядерный dtpa-хелат устойчив в широком интервале pH от 2.3 до 11.5 (рис. 2).

Таблица 1. Длины волн максимумов полос светопоглощения (λ_{max}), оптимальные интервалы pH ($\Delta\text{pH}_{\text{опт}}$) и логарифмы констант устойчивости моно- и бигомоядерных dtpa-комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II)

Состав комплекса	λ_{max} , нм	$\Delta\text{pH}_{\text{опт}}$	$\lg \beta$
[CoH ₂ dtpa] ⁻	515	1.1–3.7	8.17 ± 0.04
[CoHdtpa] ²⁻			17.47 ± 0.09
[Co(dtpa)] ³⁻		4.9–12.0	19.73 ± 0.1
[Co ₂ dtpa] ⁻		3.1–7.7	24.46 ± 0.1
[NiH ₂ dtpa] ⁻	340, 590	1.5–4.5	11.09 ± 0.05
[NiHdtpa] ²⁻			16.69 ± 0.08
[Ni(dtpa)] ³⁻		6.3–12.0	20.78 ± 0.1
[Ni ₂ dtpa] ⁻		3.8–8.0	25.53 ± 0.1
[CuH ₂ dtpa] ⁻	330, 750	1.7–5.0	12.11 ± 0.06
[CuHdtpa] ²⁻			16.24 ± 0.06
[Cu(dtpa)] ³⁻		7.0–10.0	22.14 ± 0.1
[Cu ₂ dtpa] ⁻	330, 750	2.2–7.5	27.03 ± 0.1

В тройной системе Co(II) : Cu(II) : dtpa = 1 : 1 : 1 комплексообразование начинается в сильноокислой среде (ΔpH 0.3–0.7) с формированием протонированного моноядерного хелата меди(II) состава [CuHdtpa]²⁻. С увеличением pH растворов (ΔpH 1.4–3.6) регистрируется повышение оптической плотности растворов, обусловленное одновременным депротонированием [CuHdtpa]²⁻ и внедрением в координационную сферу второго катиона металла с образованием гетеробиядерного комплекса состава [CoCu(dtpa)]⁻, стабильного при pH от 3.7 до 7.4. При переходе в щелочные среды (pH > 7.5) гетеробиметаллический хелат подвергается гидролитическому разложению с выделением в твердую фазу гидроксида меди(II), а в щелочных растворах фиксируется только моноядерный dtpa-хелат кобальта(II).

В растворах тройной системы Ni(II) : Cu(II) : dtpa = 1 : 1 : 1 процессы хелатирования также начинаются уже в сильноокислых средах, однако в интервале pH 0–0.2 сначала происходит образование моно- и дипротонированных моноядерных комплексонатов никеля(II) состава [NiH₂dtpa]⁻ и [NiHdtpa]²⁻, а последующее увеличение pH до 2.7 приводит к формированию в растворе гетеробиметаллических хелатов состава [NiCuHdtpa]⁰ и [NiCu(dtpa)]⁻ (рис. 2), для которых оптимальный интервал pH устойчивого существования в растворе ограничивается значением pH 7.2. При последующем понижении кислотности среды, как и в системе Co(II) : Cu(II) : dtpa = 1 : 1 : 1, наблюдается нарушение гомогенности системы с выделением в твердую фазу гидроксида меди(II) и обра-

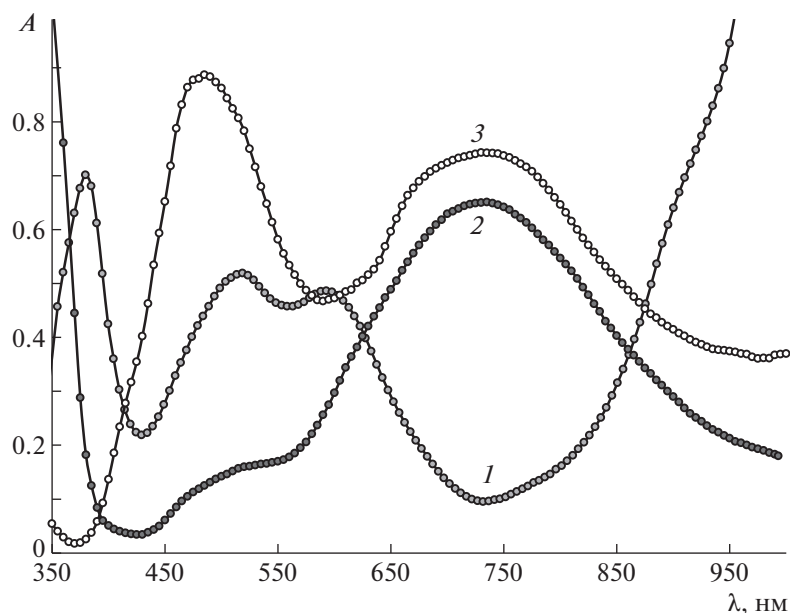


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов гетеробиядерных комплексов: $\text{Co(II)} : \text{Ni(II)} : \text{dtpa} = 1 : 1 : 1$ (1), $\text{Co(II)} : \text{Cu(II)} : \text{dtpa} = 1 : 1 : 1$ (2), $\text{Ni(II)} : \text{Cu(II)} : \text{dtpa} = 1 : 1 : 1$ (3). $C(\text{Co}^{2+}) = C(\text{Ni}^{2+}) = C(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{dtpa}) = 1.0 \times 10^{-2}$ моль л^{-1} , $l = 1$ см, $\text{pH} = 5.5$ (1), 7.0 (2) и 5.1 (3).

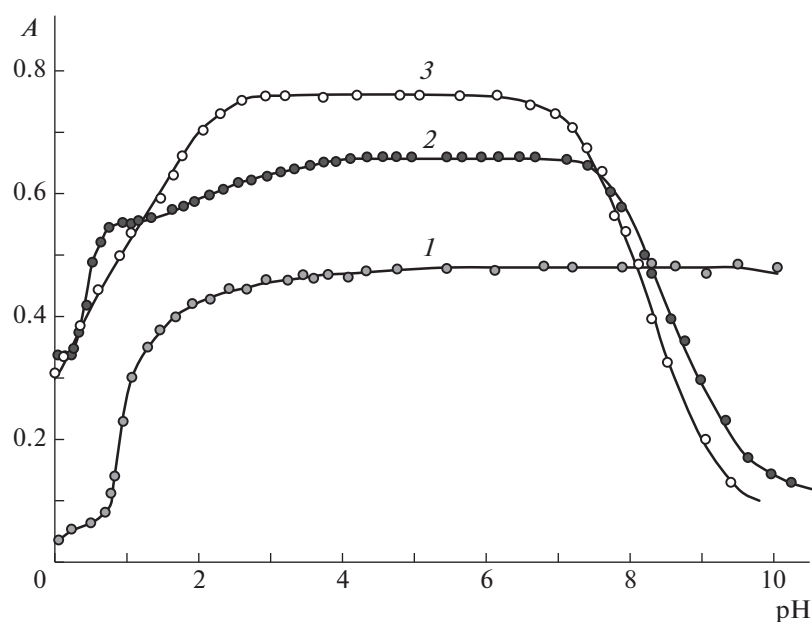


Рис. 2. Зависимости оптической плотности растворов (A) от pH : $\text{Co(II)} : \text{Ni(II)} : \text{dtpa} = 1 : 1 : 1$ (1), $\text{Co(II)} : \text{Cu(II)} : \text{dtpa} = 1 : 1 : 1$ (2), $\text{Ni(II)} : \text{Cu(II)} : \text{dtpa} = 1 : 1 : 1$ (3). $C(\text{Co}^{2+}) = C(\text{Ni}^{2+}) = C(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{dtpa}) = 1.0 \times 10^{-2}$ моль л^{-1} , $l = 1$ см, $\lambda = 580$ (1), 740 (2) и 690 (3) нм.

зованием в растворе моноядерного dtpa -хелата никеля(II). Следовательно, наличие оксофильных катионов меди(II) в составе гетеробиметаллических комплексов, является причиной понижения устойчивости к гидролизу dtpa -хелатов

$\text{Ni(II)}\text{--Cu(II)}$ и $\text{Co(II)}\text{--Cu(II)}$ в щелочных растворах.

Мольное соотношение компонентов в гетеробиметаллических комплексах исследованных тройных систем экспериментально подтвержде-

но методом серий насыщения в растворах с оптимальной кислотностью среды. Для расчета количественных характеристик образующихся гетеробиядерных dtpa-комплексов Co(II)–Ni(II), Ni(II)–Cu(II) и Co(II)–Cu(II) применяли те же методы и подходы, что и при математической обработке экспериментальных спектрофотометрических данных для гомобиядерных систем. Для подтверждения достоверности полученных экспериментальных данных все измерения проводили в трехкратной повторности. Полученные значения параллельных измерений использовали для определения доверительного интервала при расчете логарифмов констант устойчивости образующихся в водных растворах моноядерных, гомобиядерных и гетеробиядерных гомолептических dtpa-хелатов. Численные значения логарифмов констант устойчивости гетеробиметаллических диэтилентриаминпентаацетатов состава [CoNi dtpa][–], [CoCu dtpa][–], [NiCuH dtpa]⁰ и [NiCu dtpa][–] равны 25.43 ± 0.1; 25.60 ± 0.1; 17.83 ± 0.09 и 27.57 ± 0.1 соответственно. Высокая координирующая способность катионов меди(II) по отношению к аминокарбоксилатному лиганду обеспечивает более значительную величину термодинамической устойчивости гетеробиметаллических хелатов, содержащих этот металлоцентр.

Таким образом, сравнительное спектрофотометрическое исследование реакций образования гетеробиядерных комплексных соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой позволило установить отличие в последовательности координации аминокарбоксилатного лиганда двумя разными центральными атомами. Наличие катионов меди(II) в составе гетеробиметаллических dtpa-хелатов одновременно способствует повышению термодинамической устойчивости комплексных гетеробиядерных частиц и понижению их устойчивости к гидролизу в щелочных средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maldonado C.S., De la Rosa J.R., Lucio-Ortiz C.J. et al.* In book: Direct synthesis of metal complexes. Elsevier, 2018. P. 369. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811061-4.00010-4>
2. *Van Niekerk A., Chellan P., Mapolie S.F.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 30. P. 3432. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900375>
3. *Mashaly M.M., Ismail T.M., El-Maraghy S.B. et al.* // J. Coord. Chem. 2004. V. 57. № 13. P. 1099. <https://doi.org/10.1080/00958970412331281881>
4. *Столяров И.П., Черкашина Н.В., Якушев И.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 487. <https://doi.org/10.1134/S003602362004021X>
5. *Mitsuhashi R., Ueda T., Mikuriya M.* // Magnetochemistry. 2019. V. 5. № 5. P. 1. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry5010005>
6. *Dey A., Tripathi S., Shanmugam M. et al.* In book: Organometallic Magnets. Springer Nature Switzerland AG, 2019. P. 77. https://doi.org/10.1007/3418_2018_9
7. *Das A., Goswami S., Sen R. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 9. P. 5787. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00121>
8. *Wind M.-L., Hoof S., Braun-Cula B. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 10. P. 6866. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00279>
9. *Сергиенко В.С., Александров Г.Г., Сейфуллина И.И. и др.* // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 876. <https://doi.org/10.1134/1.1803307>
10. *Rusakova N., Smola S., Martsinko E. et al.* // J. Fluoresc. 2008. V. 18. № 2. P. 247. <https://doi.org/10.1007/s10895-007-0224-y>
11. *Dehaen G., Verwilt P., Eliseeva S.V. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 20. P. 10005. <https://doi.org/10.1021/ic200726t>
12. *Liu Q., Wan F., Qiu L.X. et al.* // RSC Advances. 2014. V. 4. P. 27013. <https://doi.org/10.1039/c4ra02953d>
13. *Щеглова Н.В., Попова Т.В., Ярошевская Х.М.* // Вестн. технол. унив. 2014. Т. 17. № 14. С. 127. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3329.8642>
14. *Попова Т.В., Щеглова Н.В., Киселева В.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 8. С. 1857. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-1084-2>
15. *Dhaliwal G.S.* // IJSR. 2016. V. 5. № 5. P. 1390.
16. *Роскотти Ф., Роскотти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965. 410 с.
17. *Бек М.* Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. 359 с.
18. *Anderegg G., Arnaud-Neu F., Delgado R. et al.* // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. № 8. P. 1445. <https://doi.org/10.1351/pac200577081445>