

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.76

СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА(III) С НЕКОТОРЫМИ  
ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ<sup>1</sup>

© 2020 г. Н. А. Скорик<sup>а, \*</sup>, Р. Р. Алимова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

<sup>б</sup>АО “Сибирь”, Новосибирск, 630096 Россия

\*e-mail: Skorikninaa@mail.ru

Поступила в редакцию 26.06.2019 г.

После доработки 19.08.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

При различных условиях установлено время достижения равновесия в системе хром(III)–органический лиганд. Выделены соединения хрома(III) с пиколиновой  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , никотиновой  $\text{CrOH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и лимонной  $\text{CrC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  кислотами, проведен их гравиметрический и термогравиметрический анализ, получены ИК-спектры. В растворе методом изомольярных серий установлен состав (1 : 1) доминирующих комплексов хрома(III) с анионами указанных кислот, методом рН-потенциометрии определены их константы устойчивости. Проведен анализ электронных спектров поглощения изученных систем. Для пиколината хрома разработана фотометрическая методика определения соли в растворе, определено значение константы растворимости  $K_S$  ( $\lg K_S = -21.52 \pm 0.29$ ), проведен квантово-химический расчет для газообразной молекулы, рассчитаны энергетические и геометрические параметры.

**Ключевые слова:** равновесие, устойчивость, комплексы, синтез, квантово-химический расчет

**DOI:** 10.31857/S0044457X2001016X

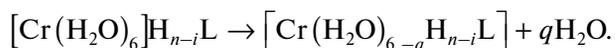
ВВЕДЕНИЕ

Изучение систем, содержащих соли хрома(III) и биологически активные органические соединения, представляет не только научный, но и практический интерес. Ион этого металла играет роль в ряде биологических процессов, и многие соединения хрома(III) с органическими кислотами (алифатические и ароматические кислоты, оксикислоты, аминокислоты) находят широкое применение в медицине и пищевой промышленности. Хром занимает центральное место в метаболизме сахара и незаменим при лечении инсулиннезависимого диабета типа II. Биологическая роль пиколината хрома(III) состоит в том, что он участвует в утилизации глюкозы инсулином, предупреждает депрессию. В отличие от хрома(VI), большинство комплексов хрома(III) не являются цитотоксическими и мутагенными, по-видимому, из-за низкой клеточной проницаемости, связанной с их октаэдрической геометрией и кинетической инертностью.

Важным является исследование систем хром(III)–органическая кислота, где протекание процесса комплексообразования иона  $\text{Cr}^{3+}$

осложнено реакциями гидролиза, полимеризации, замещения лигандов во внутренней сфере.

Основным свойством комплексов хрома(III) является их кинетическая устойчивость к реакциям замещения в водных растворах, именно поэтому так много комплексов хрома(III) удалось выделить. Многие реакции иона хрома(III) протекают в водных растворах при комнатной температуре медленно. Практически доказана инертность комплексов хрома(III) и выявлен механизм обмена лигандами. Авторы работы [1] указывают, что экспериментально определяемая скорость реакции замещения лигандов во внутренней сфере кинетически инертного аквакомплекса  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (период полубмена молекулами воды для него составляет 1–3 сут [2]) является скоростью превращения внешнесферного комплекса  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_{n-i}\text{L}$  (заряды опущены), который быстро образуется в виде ионной пары  $(\text{H}_{n-i}\text{L} - \text{любая форма лиганда})$ , во внутрисферный:



Раствор при этом подкисляется, отрыв протона может происходить как от лиганда, так и от молекулы воды аквакомплекса хрома(III).

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.1134/S0044457X2001016X

В литературе имеются данные по синтезу солей хрома(III) с органическими лигандами. Описано получение соли  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ , содержащей комплексный анион, из нитрата хрома(III), моногидрата лимонной кислоты ( $\text{H}_3\text{Cit} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) в мольном соотношении 1 : 3 и раствора NaOH при pH 5.5 [3]. Отмечается, что полученное вещество имеет фиолетовую окраску. Патент [4] содержит описание способа получения пиколината хрома(III) из водного раствора  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и пиколиновой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  (HPic): смесь реагентов кипятили в течение 15 мин, охлаждали, проводили кристаллизацию, фильтрацию, перекристаллизацию и получали темно-розовые кристаллы. Подобный состав  $\text{MPic}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  имеют желтые кристаллы пиколинатов родия(III) и иридия(III), полученные из растворов хлоридов металлов и пиколиновой кислоты при нагревании смеси в течение 4 ч [5]. Кристаллические структуры обоих комплексов определены методом рентгеновской дифракции. В комплексах пиколинатные лиганды координированы с центром в виде бидентатных N,O-доноров, образующих пятичленные циклы. Молекула воды связана с карбоксилатными фрагментами двух соседних молекул  $\text{MPic}_3$  и действует как мост между отдельными сложными молекулами. В [6] описан синтез димерного пиколината  $\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{Pic})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и его ЯМР-спектр в диметилсульфоксиде.

Анализ литературных данных по получению никотината хрома(III) указывает на большую зависимость состава соли от условий синтеза. При взаимодействии никотиновой кислоты (HNic), гексагидрата перхлората хрома и перхлората натрия в водном растворе получен трехядерный комплекс хрома(III)  $\text{Na}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{HNic})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_8 \cdot \text{HNic} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , состав которого был установлен на основании аналитических данных и результатов монокристаллического рентгеноструктурного анализа [7]. Никотиновая кислота связывается с хромом только через карбоксильный атом кислорода. Авторы [8] синтезировали оранжевые кристаллы  $\text{trans}[\text{Cr}(1,3\text{-pn})_2(\text{Nic})_2]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1,3-pn – 1,3-пропандиамин). Дейтерий ЯМР-спектроскопия указала, что два  $\text{trans-Nic}^-$ -аниона координированы через карбоксильные группы. В работе [9] описаны полученные никотинаты состава  $\text{Cr}_2\text{Nic}_3(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cr}_2(\text{HNic})_3\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а также новые тройные комплексы хром(III)–никотиновая кислота–аминокислота с гистидином  $\text{Cr}(\text{L-his})(\text{HNic})\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и анионом цистеина  $\text{Cr}(\text{L-cis-})(\text{HNic})\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (конечный pH 3.0). С помощью физических измерений найдены их характеристики, во всех случаях никотиновая кислота связана с атомом хрома(III) через карбоксильную группу.

Авторы [10] синтезировали желтое кристаллическое вещество  $\text{CrNic}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и синее твердое вещество  $\text{CrNic}_2\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Сообщается, что никотиновая кислота в комплексе хрома(II) связана только через пиридиновый азот, в комплексе хрома(III) – через карбоксилат. Соединение со связью Cr–N имеет желтый, красный цвет, а со связью Cr–O – зеленый, синий. Хром(III) прочно связывается с OH-группами и молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  в водном растворе, в результате чего образуются полимерные комплексы, комплексы хрома(III) с никотинат-ионом в целом могут быть олатами.

Авторы работы [11] исследовали структуры  $\text{CrPic}_3$  и трех препаратов с никотинат-ионом ( $\text{CrPic}_2\text{Nic}$ ,  $\text{CrPicNic}_2$ ,  $\text{CrNic}_3$ ) при помощи жидкофазного ЯМР и твердофазного метода Фурье. Ни один препарат с никотинат-ионом не является кристаллическим, каждый исследуемый продукт имеет свой цвет. Олатная структура согласуется с наблюдением, что  $\text{CrPicNic}_2$  и  $\text{CrNic}_3$  относительно мало растворимы в  $\text{H}_2\text{O}$  и ДМСО, и может объяснить наблюдаемый синий и зеленый цвет. Проведен расчет абсолютной энергии различных молекулярных конформаций синтезированных соединений (вычисления сделаны для комнатной температуры, газовой фазы). Сравнение относительной стабильности четырех конформаций указывает на большую стабильность молекулярной конформации  $\text{CrPic}_3$ . Данных по изучению комплексообразования хрома(III) с органическими лигандами в растворах в литературе не так много, имеются также сведения о смешанном комплексообразовании. В [12] приведена константа устойчивости комплекса хрома(III) с пиколиновой кислотой состава  $[\text{CrPic}_2]^+$  ( $\lg\beta_2 = 10.22$ ,  $I = 0.5$ ). В [13] изучено гетеролигандное комплексообразование хрома(III) в системе  $\text{Cr}^{3+}\text{-H}_n\text{L-H}_2\text{Sal}$ , где  $\text{H}_n\text{L}$  – моноаминные карбоксиметильные комплексоны (метилиминодиуксусная,  $\beta$ -гидроксиэтилиминодиуксусная, нитрилотриуксусная кислоты),  $\text{H}_2\text{Sal}$  – салициловая кислота, определены константы устойчивости комплексов состава 1 : 1 : 1. С использованием спектrophотометрических данных и методов математического моделирования установлен состав и определены константы устойчивости моно- и билигандных комплексов хрома(III) с комплексоном ряда карбоксиметиленаминов и гидроксикарбоновыми кислотами алифатического (лимонная, винная) и ароматического рядов [1].

В настоящее время продолжается изучение физико-химических и биологических свойств пиколината хрома(III). Все больше споров вызывает использование пиколината хрома(III) в качестве пищевой добавки. Для сравнения с пиколином хрома(III) были синтезированы и охарактеризованы семь новых производных состава

$\text{Cr}(\text{R}-\text{Pic})_3$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Br}, \text{CF}_3, \text{Cl}, \text{COOH}, \text{CH}_3, 5\text{-OH}, 3\text{-OH}$ ) [14]. Эти комплексы хрома(III) не оказывают значительного влияния на глюкозу крови, сывороточный инсулин, общий холестерин и др. у мышей с диабетом. Указанные группы заместителей не способны явно улучшить биологическую активность  $\text{CrPic}_3$ , поэтому обоснованность применения пиколината хрома(III) в качестве пищевой добавки вызывает сомнения.

В работах [15, 16] изучено электрохимическое восстановление  $\text{CrPic}_3$  в присутствии доноров протонов, таких как аскорбиновая, бензойная и уксусная кислоты, исследуется процесс обмена внутрисферных молекул воды комплексного иона  $[\text{CrPic}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  с внешнесферными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры растворов изучаемых систем снимали на спектрофотометре Leki SS2107UV, оптическую плотность измеряли на фотоколориметре КФК-2-УХЛ 4.2 при толщине поглощающего слоя  $l = 10$  мм; pH растворов определяли на pH-метре 673 со стеклянным электродом, откалиброванным по растворам соляной кислоты с известным значением pH и определенной ионной силой. Термограммы синтезированных солей снимали на приборе Netzsch STA 449 F1 при следующих условиях: материал тигля —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , скорость нагрева — 10 град/мин, атмосфера — воздух (80 мл/мин); ИК-спектры регистрировали на спектрометре Agilent Cary 630 FTIR в частотном диапазоне 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Учитывая высокую инертность хрома(III), при проведении синтеза его соединений с органическими лигандами, изучении комплексообразования в растворах необходимо знать время, требуемое для достижения равновесия в системе. Влияние времени на скорость образования хелатов хрома(III) изучено на примере системы  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3-\text{H}_3\text{Cit}$  ( $C_{\text{Cr}} = C_{\text{Cit}} = 0.0125$  моль/л;  $\text{pH}^0$  3.5;  $V_{\text{общ}} = 15$  мл) по изменению во времени значения pH раствора (рис. 1).

Как видно из рис. 1, равновесие в системе  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3-\text{H}_3\text{Cit}$  при комнатной температуре достигается через 2–3 сут. При нагревании раствора на водяной бане ( $V_{\text{общ}} \approx \text{const}$ ) равновесие в данной системе устанавливается через 3–3.5 ч (pH изменяется от 3.5 до 2.5 за счет увеличивающегося гидролиза иона  $\text{Cr}^{3+}$  при нагревании). На основании электронных спектров поглощения (ЭСП) указанной системы, снятых при различном времени кипячения раствора (объем раствора поддерживали постоянным), сделан вывод о том, что равновесия комплексообразования, гидролиза (сравнение с ЭСП системы  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3-\text{H}_2\text{O}$  в тех

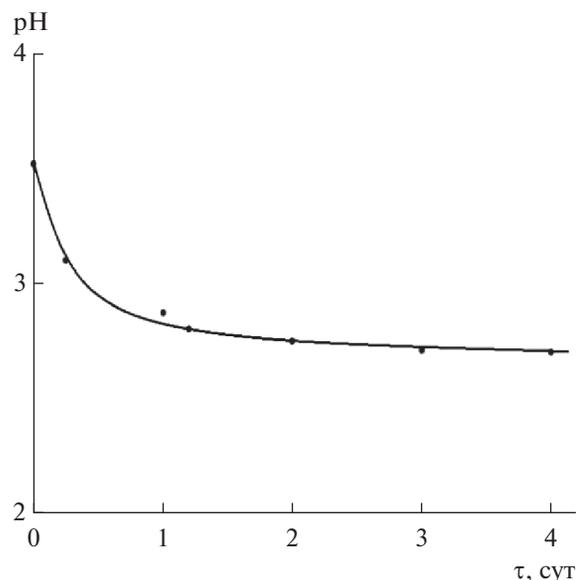
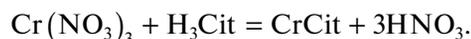


Рис. 1. Зависимость изменения pH от времени в системе  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3-\text{H}_3\text{Cit}$  при комнатной температуре.

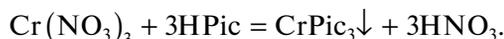
же условиях) устанавливаются через 20 мин (pH изменяется от 3.5 до 2.1). Во всех случаях отмечено изменение окраски растворов от сине-фиолетовой, принадлежащей гексаакваиону  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , до темно-синей, что доказывает протекание процесса комплексообразования с органическим лигандом. С учетом литературных и установленных нами условий достижения равновесия в системах, содержащих хром(III) и органический лиганд, выбраны методики получения солей и условия изучения комплексообразования хрома(III) с лимонной, пиколиновой и никотиновой кислотами.

Синтез цитрата хрома(III) проводили по реакции взаимодействия девятиводного нитрата хрома(III) и лимонной кислоты (мольное соотношение компонентов 1 : 1):



Для этого к 5 мл раствора, содержащего 3.32 г  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , приливали 5 мл раствора лимонной кислоты (1.74 г  $\text{H}_3\text{Cit} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). В полученном прозрачном растворе сине-фиолетового цвета ( $\text{pH}_{\text{смеси}} 1.36$ ) создавали pH ~3.7–4.0 концентрированным раствором NaOH. Смесь нагревали на водяной бане в течение 3 ч, охлаждали и выдерживали сутки (pH 2.3), высаливали цитрат хрома(III) ацетоном. Образовавшуюся массу промыли ацетоном, затем сушили на воздухе.

Синтез пиколината хрома(III) осуществляли по реакции взаимодействия девятиводного нитрата хрома(III) с пиколиновой кислотой в мольном соотношении 1 : 3 ( $V_{\text{смеси}} \sim 30$  мл):



**Таблица 1.** Данные термического и термогравиметрического методов анализа синтезированных солей хрома(III)

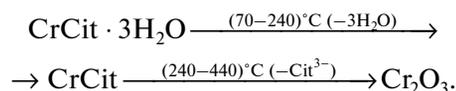
Состав соли (рН водного раствора)	H <sub>2</sub> O, %		L <sup>m-</sup> , %		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CrOH(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O, CrOHNic <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O (3.2)	12.0	10.31	67.7	69.93	21.4	21.76
Cr(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O, CrPic <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O (3.4; 1.9)	4.2	4.13	78.3	83.95	17.8	17.42
CrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> · 3H <sub>2</sub> O, CrCit · 3H <sub>2</sub> O (2.3)	16.7	18.30	60.2	64.08	26.0	25.75

В полученном прозрачном растворе 2.5 М раствором NaOH создавали рН 3.40. При стоянии раствора (2 сут) выпадал темно-розовый осадок, который промывали водой и сушили на воздухе. Пиколинат хрома также получали нагреванием смеси исходных компонентов на бане (2 ч) при рН 1.9–3.5. Состав солей, полученных в этом интервале рН, был идентичным.

При синтезе никотината хрома(III) (соотношение исходных компонентов 1 : 3) к 15 мл раствора, содержащего 2.86 г Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, приливали 15 мл слегка нагретого раствора 2.77 г никотиновой кислоты и 4.30 мл 2.5 М раствора NaOH. Полученный прозрачный раствор серо-зеленого цвета выдерживали на водяной бане в течение 3 ч, охлаждали и оставляли на сутки. Раствор с осадком приобретал серую окраску, его еще раз выдерживали на водяной бане, после охлаждения раствора (рН 3.20) выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали на воздухе.

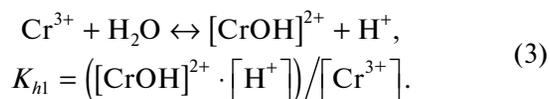
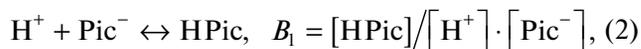
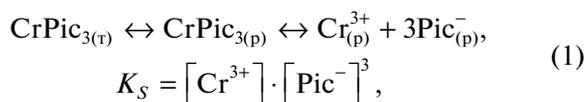
Синтезированные соли хрома(III) проанализированы на содержание воды и оксида хрома гравиметрическим методом. Для этого соли выдерживали при температуре 130°C (2 ч) для удаления воды, затем при 900°C в течение 2–3 ч до образования оксида Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание воды, органического лиганда и оксида хрома в солях было определено также с помощью термогравиметрии. Удовлетворительное совпадение результатов определения кристаллизационной воды в цитрате и пиколинате хрома(III) методами термогравиметрии ( $t_{\max} = 110$  и  $118^\circ\text{C}$  соответственно) и гравиметрии при 130°C позволило провести их усреднение. Наблюдалась хорошая сходимост гравиметрических и термогравиметрических данных при определении содержания оксида хрома(III) во всех солях. Усредненные результаты гравиметрического и термогравиметрического анализа солей приведены в табл. 1. Наблюдается удовлетворительная сходимост рассчитанных и экспериментально полученных значений содержания в солях воды, лиганда и оксида хрома. Термический распад цитрата хрома(III) CrCit · 3H<sub>2</sub>O на воздухе, по данным термограммы, протекает в несколько стадий, на что указывает изменение массы соли: эндотермический процесс дегидратации происходит в интервале

температур 70–240°C ( $t_{\max} = 110^\circ\text{C}$ ); экзотермический эффект при 240–440°C ( $t_{\max} = 410^\circ\text{C}$ ) соответствует полной термической деструкции цитрат-иона с дальнейшим образованием оксида Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



На термограмме гидроксоникотината хрома(III) CrOHNic<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O группа эндотермических эффектов при 70–340°C ( $t_{\max} = 225^\circ\text{C}$ ) соответствует дегидратации и частичной сублимации никотиновой кислоты. С экзотермическим эффектом в интервале температур 340–520°C ( $t_{\max} = 446^\circ\text{C}$ ) происходит полное выгорание никотинат-иона на воздухе и образование оксида хрома(III). Потеря воды пиколинатом хрома(III) CrPic<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O протекает с эндотермическим эффектом в интервале 70–210°C ( $t_{\max} = 118^\circ\text{C}$ ). В интервале температур 320–570°C ( $t_{\max} = 370, 518^\circ\text{C}$ ) наблюдается деструкция аниона и начало образования оксида хрома(III).

Для синтезированного пиколината хрома CrPic<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O была определена константа растворимости  $K_S = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{Pic}^-]^3$ . Поскольку соль плохо растворима, для определения ее растворимости взяты исходные растворы с достаточно высокой концентрацией соляной кислоты (0.3–1 моль/л), рН 0.52–0 и ионной силой  $I = 1$ . Как видно из рис. 2, выход комплекса CrPic<sub>2</sub><sup>+</sup> в растворах в указанном интервале рН составляет всего ~ (8–2)%. Поэтому, пренебрегая комплексообразованием в кислых растворах, для насыщенного раствора пиколината хрома учитывали следующие равновесия и соответствующие им константы:



Из равновесия (1) видно, что в насыщенном растворе  $C_{\text{Cr}} = C_{\text{соли}}$  ( $C_{\text{соли}}$  – растворимость соли,

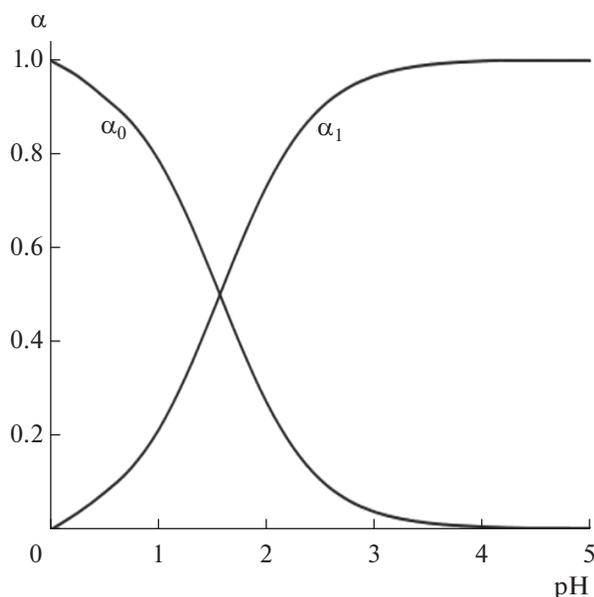


Рис. 2. Диаграмма выхода частиц  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\alpha_0$ ) и  $\text{CrPic}^{2+}$  ( $\alpha_1$ ) в зависимости от рН ( $C_L = 0.01$  моль/л,  $\lg B_1 = 5.15$ ,  $\lg \beta_1 = 5.58$ ; программа “Выход комплекса” [17]).

моль/л), тогда уравнение материального баланса по иону металла имеет вид:

$$\begin{aligned} C_{\text{Cr}} = C_{\text{соли}} &= [\text{Cr}^{3+}] + [\text{CrOH}]^{2+} \\ &= [\text{Cr}^{3+}](1 + K_{h1}/h) = [\text{Cr}^{3+}] \cdot \omega \end{aligned} \quad (4)$$

Из выражения (3) для  $K_{h1}$  найдена величина  $[\text{CrOH}]^{2+} = K_{h1} [\text{Cr}^{3+}]/h$  ( $h$  – равновесная концентрация ионов водорода  $[\text{H}^+]$ ); функция гидролиза  $\omega = 1 + K_{h1}/h$ ,  $K_{h1}$  – константа гидролиза иона  $\text{Cr}^{3+}$ , взятая равной  $7.1 \times 10^{-5}$  [1]. Из уравнения (4) получаем:  $[\text{Cr}^{3+}] = C_{\text{соли}}/\omega$ . Из уравнения (5) материального баланса по лиганду с учетом равновесия (1)

$$\begin{aligned} C_{\text{Pic}} &= [\text{HPic}] + [\text{Pic}^-] = \\ &= B_1 h [\text{Pic}^-] + [\text{Pic}^-] = [\text{Pic}^-] f = 3C_{\text{соли}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $f = 1 + B_1 h$  ( $B_1$  – константа протонизации аниона пиколиновой кислоты), находим:  $[\text{Pic}^-] = C_{\text{Pic}}/f = 3C_{\text{соли}}/f$ . При расчете функции  $f$  концентрация ионов водорода  $h$  приравнивалась к начальной концентрации раствора  $\text{HCl}$  ( $I = 1$ ), так как растворимость соли  $\text{CrPic}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (порядка  $10^{-3}$  моль/л) намного меньше начальной концентрации  $\text{HCl}$  (0.3–1 моль/л). Подставив в выражение  $K_S = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{Pic}^-]^3$  значения  $[\text{Cr}^{3+}] = C_{\text{соли}}/\omega$  и  $[\text{Pic}^-] = 3C_{\text{соли}}/f$ , имеем:

$$K_S = (C_{\text{соли}}/\omega) \cdot (3C_{\text{соли}}/f)^3 = 27C_{\text{соли}}^4/\omega f^3.$$

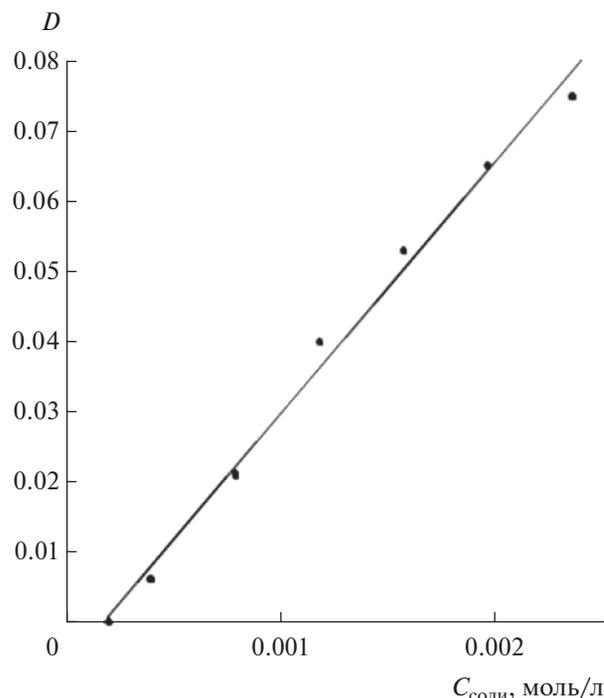


Рис. 3. Градуировочная характеристика для растворов  $\text{CrPic}_3$  ( $C_{\text{HCl}} = 0.5$  моль/л,  $I = 1$ ;  $\lambda = 440$  нм;  $l = 10$  мм;  $R^2 = 0.996$ ).

Определение содержания соли в насыщенных растворах пиколината хрома(III) ( $C_{\text{HCl}}^0 = 0.3$ –1 моль/л) проводили фотометрически при  $\lambda_{\text{эф}} = 440$  или 540 нм, используя для приготовления калибровочных растворов ( $C_{\text{HCl}} = 0.5$  моль/л, рН 0.30;  $I = 1$ ) стандартный раствор соли  $\text{CrPic}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с концентрацией  $2.36 \times 10^{-3}$  моль/л. Градуировочные характеристики для растворов  $\text{CrPic}_3$  при 440 (рис. 3) и 540 нм имеют хорошие коэффициенты корреляции (0.996 и 0.995 соответственно). Для определения растворимости соли к аликвоте ее насыщенного раствора прибавляли необходимые объемы 1 М раствора  $\text{HCl}$ , 2 М раствора  $\text{NaCl}$  ( $V_{\text{общ}} = 6$  мл), чтобы  $C_{\text{HCl}} = 0.5$  моль/л,  $I = 1$ , как и в калибровочных растворах. В соответствии с выходом частиц  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{CrPic}^{2+}$  (рис. 2) в 0.5 М растворах  $\text{HCl}$  (рН 0.30) присутствует ~95% акваионов хрома(III), которые и обуславливают поглощение раствора.

В табл. 2 приведены данные по определению растворимости пиколината хрома(III) в растворах с  $C_{\text{HCl}}^0 = 0.3$ –1 моль/л и результаты расчета константы растворимости соли  $\text{CrPic}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $I = 1$ ).

Комплексообразование в системах  $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_n\text{L}$  ( $\text{H}_n\text{L} = \text{HPic}, \text{HNic}, \text{H}_3\text{Cit}$ ) изучено методом изомольярных серий и рН-потенциометрически при ионной силе  $I = 0.3$ , создаваемой раствором  $\text{NaNO}_3$  (фоновый электролит имеет общий

**Таблица 2.** Результаты расчета константы растворимости  $K_S$  соли  $\text{CrPic}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по данным ее растворимости ( $K_{H1}(\text{Cr}^{3+}) = 7.1 \times 10^{-5}$ ;  $B_1 = 1.62 \times 10^5$ ;  $I = 1$ ;  $\lambda = 440$  нм),  $\lg K_S = -21.52 \pm 0.29$

№	$C_{\text{HCl}}^0 = h$ , моль/л	$f$	$\omega$	$C(\text{CrPic}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ , моль/л	$-\lg K_S$ $\text{CrPic}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
1	0.300	$4.74 \times 10^4$	1.00024	$7.53 \times 10^{-3}$	21.09
2	0.336	$5.31 \times 10^4$	1.00021	$7.99 \times 10^{-3}$	21.13
3	0.446	$7.05 \times 10^4$	1.00016	$8.45 \times 10^{-3}$	21.41
4	0.520	$8.22 \times 10^4$	1.00014	$9.56 \times 10^{-3}$	21.39
5	0.600	$9.48 \times 10^4$	1.00012	$9.74 \times 10^{-3}$	21.54
6	0.678	$1.07 \times 10^5$	1.00010	$9.79 \times 10^{-3}$	21.69
7	0.758	$1.20 \times 10^5$	1.00009	$1.05 \times 10^{-2}$	21.72
8	0.918	$1.45 \times 10^5$	1.00008	$1.14 \times 10^{-2}$	21.83
9	1.000	$1.58 \times 10^5$	1.00007	$1.17 \times 10^{-2}$	21.89

ион с компонентом растворов  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ). Фотометрически методом изомолярных серий было установлено, что во всех системах доминирует комплекс состава 1 : 1. На рис. 4 для примера приведена изомолярная серия системы  $\text{Cr}^{3+}$ – $\text{HNic}$ .

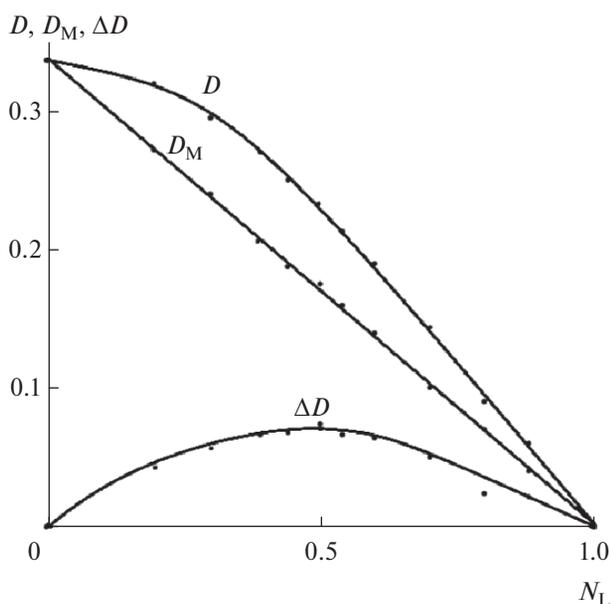
Учитывая, что данные фотометрии указывают на доминирование в изучаемых системах комплекса состава 1 : 1, при pH-потенциометрическом определении устойчивости комплексов соотношение металл : лиганд задавалось равным 1 : 1. В смесь раствора соли  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  со свободной кислотностью  $C_{\text{H}} = 1 \times 10^{-3}$  моль/л ( $\text{HNO}_3$ ) и раствора соответствующей органической кислоты вно-

сили различные объемы  $\text{NaOH}$  и выдерживали растворы 3 сут для достижения равновесия. В табл. 3 для примера приведены данные по приготовлению растворов, измерению в них величины pH и расчету по программе Бьеррум 1 [17] логарифма константы устойчивости комплекса  $[\text{CrPic}]^{2+}$  ( $\lg \beta_1 = 5.58 \pm 0.26$ ). Для комплексных ионов  $[\text{CrNic}]^{2+}$  и  $[\text{CrCit}]$ , по данным pH-потенциометрии,  $\lg \beta_1$  равен соответственно  $4.14 \pm 0.26$  и  $7.15 \pm 0.11$ .

Для систем  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{HPic}$  и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{HNic}$  ( $C_{\text{Cr}} = C_{\text{L}} = 0.025$  моль/л;  $V_{\text{общ}} = 10$  мл;  $I = 0.3$  ( $\text{NaNO}_3$ )) в видимой области спектра сняты ЭСП. Во всех растворах pH создавали растворами  $\text{HNO}_3$  или  $\text{NaOH}$ , растворы оставляли на 3 сут для достижения равновесия (pH 2.9–3.1). На рис. 5 приведены спектры поглощения нитрата хрома(III), смеси соли металла и пиколиновой кислоты. Спектры поглощения систем  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{HNic}$  и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{H}_3\text{Cit}$  похожи на спектр системы  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{HPic}$ .

Квантово-химический расчет структуры пиколината хрома(III) проведен с помощью программы Gaussian 09 [18] при использовании метода функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP и базисным набором 6–31G (d). При помощи полной оптимизации молекулы находили стационарные точки на поверхности потенциальной энергии. В результате проведены расчеты предполагаемой структуры пиколината хрома(III) в газовой фазе (расположение в пространстве центрального атома и лигандов, длины связей, валентные углы), полной и относительной энергии газообразной молекулы, а также ИК-спектра пиколината хрома с целью сравнения его с экспериментально полученным. Рассчитанная структура исследуемой молекулы показана на рис. 6.

Результаты квантово-химического расчета полной и относительной (разность значений полной энергии молекулы  $E_{\text{полн}}$  и энергии нулевых



**Рис. 4.** Зависимость  $D$ ,  $D_M$  и  $\Delta D$  от мольной доли лиганда в изомолярных растворах системы  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{HNic}$ – $\text{NaNO}_3$  ( $C_{\text{Cr}}^0 = C_{\text{Nic}}^0 = 0.05$  моль/л;  $V_{\text{общ}} = 10$  мл; pH ~3.1;  $I = 0.3$ ;  $\lambda = 400$  нм).

колебаний  $E_{ZPE}$ ) энергий пиколината хрома(III) приведены в табл. 4.

В соответствии с рис. 6 проведены расчеты геометрических параметров структуры – длин связей, валентных углов плоских пятичленных циклов в молекуле хрома(III) с пиколиновой кислотой (табл. S1, S2). Сравнение рассчитанных и экспериментально полученных частот колебаний ИК-спектра молекулы пиколината хрома(III) представлено в табл. S3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При внесении в раствор соли хрома(III) лиганда наблюдается изменение кислотности, повышение оптической плотности, небольшое смещение максимумов полос поглощения комплексов хрома(III) по сравнению с гидратированным ионом металла, отличие молярных коэффициентов поглощения от значений молярных коэффициентов поглощения исходных веществ. Максимумы полос поглощения, соответствующие им значения оптической плотности, а также разность этих величин в системах  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-HNic}(\text{HPic})\text{-H}_2\text{O}$  с одинаковой концентрацией компонентов и близким значением pH представлены в табл. 5 (для величин  $\Delta\lambda$  гипсохромное смещение обозначено знаком минус). Невысокие коэффициенты молярного поглощения растворов, содержащих акваионы хрома(III) и его комплексы, при длинах волн 411–399, 575–544 нм (17.24–26.76, 14.08–20.40 соответственно) указывают на то, что полосы при этих длинах волн принадлежат  $d-d$ -переходам электронов иона  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ). В спектрах изученных систем наблюдаются две полосы поглощения, которые можно отнести к электронным  $d-d$ -переходам иона  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ):  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (в диапазоне 399–411 нм) и  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  (в диапазоне 544–575 нм), что подтверждается данными работ [9, 19]. Из табл. 5 видно, что в системах с лигандами наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов полос поглощения ( $\lambda_{\text{max}}$ ) акваионов хрома(III), который указывает на увеличение энергии расщепления атомных  $d$ -орбиталей хрома(III) кристаллическим полем лигандов по сравнению с расщеплением в случае акваиона хрома(III). Это расщепление больше в случае пиколинат-иона, образующего более устойчивый хелатный комплекс с ионом  $\text{Cr}^{3+}$ , чем никотинат-ион.

В табл. 6 приведены данные по константам устойчивости комплексов хрома(III) с анионами лимонной, пиколиновой и никотиновой кислот, определенные в настоящей работе, и для сравнения представлены литературные данные по устойчивости комплексов железа(III) с этими же лигандами. Близость ионных радиусов трехвалентных хрома и железа обуславливает близость констант устойчивости их комплексов. Несколько большую устойчивость комплексов иона  $\text{Fe}^{3+}$

**Таблица 3.** Данные определения константы устойчивости комплекса  $[\text{CrPic}]^{2+}$  pH-потенциометрическим методом ( $C_L^0 = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $C_{\text{Cr}}^0 = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $C_H = 1 \times 10^{-3}$  моль/л,  $C_{\text{щел}}^0 = 1.07 \times 10^{-2}$  моль/л,  $I = 0.3$ ,  $\lg B_1 = 5.15$  (пересчет с  $I = 0.1$ )),  $\lg \beta_1 = 5.58 \pm 0.26$

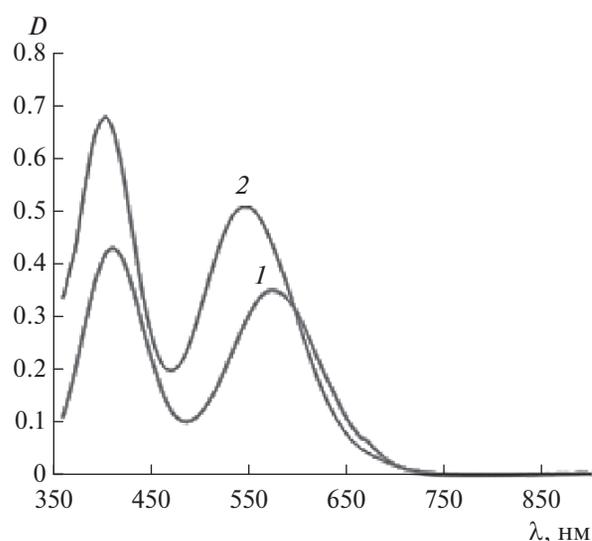
№	$V_{\text{Cr}}$ , мл	$V_{\text{HPic}}$ , мл	$V_{\text{NaOH}}$ , мл	pH	$\lg \beta_1$
1	5.0	5.0	0.22	2.74	5.71
2	5.0	5.0	0.44	2.90	5.20
3	5.0	5.0	0.66	2.89	5.55
4	5.0	5.0	0.88	3.01	5.35
5	5.0	5.0	1.10	3.12	5.27
6	5.0	5.0	1.32	3.14	5.53
7	5.0	5.0	1.54	3.18	5.77

**Таблица 4.** Рассчитанные значения полной и относительной энергий молекулы пиколината хрома(III)

Молекула	Полная энергия $E_{\text{полн}}$ (с учетом энергии нулевых колебаний), $E_h^*$	Относительная энергия $E_{\text{отн}}$ , $E_h$
$\text{CrPic}_3$	-2353.34324674	-0.28290874

\* 1 Хартри,  $E_h = 2625.5$  кДж/моль.

( $d^5$ ) по сравнению с ионом  $\text{Cr}^{3+}$  ( $d^3$ ) с кислород- и азотсодержащими лигандами можно объяснить большей электростатичностью иона железа(III) и большим его сродством к донорным атомам кислорода и азота. Увеличение устойчивости комплексов хрома(III) в ряду  $[\text{CrNic}]^{2+}$ ,  $[\text{CrPic}]^{2+}$ ,  $[\text{CrCit}]$  находится в соответствии с зарядами ани-



**Рис. 5.** ЭСП систем: 1 –  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{Cr}} = 0.025$  моль/л); 2 –  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\text{-HPic}$  ( $C_{\text{Cr}} = C_L = 0.025$  моль/л).

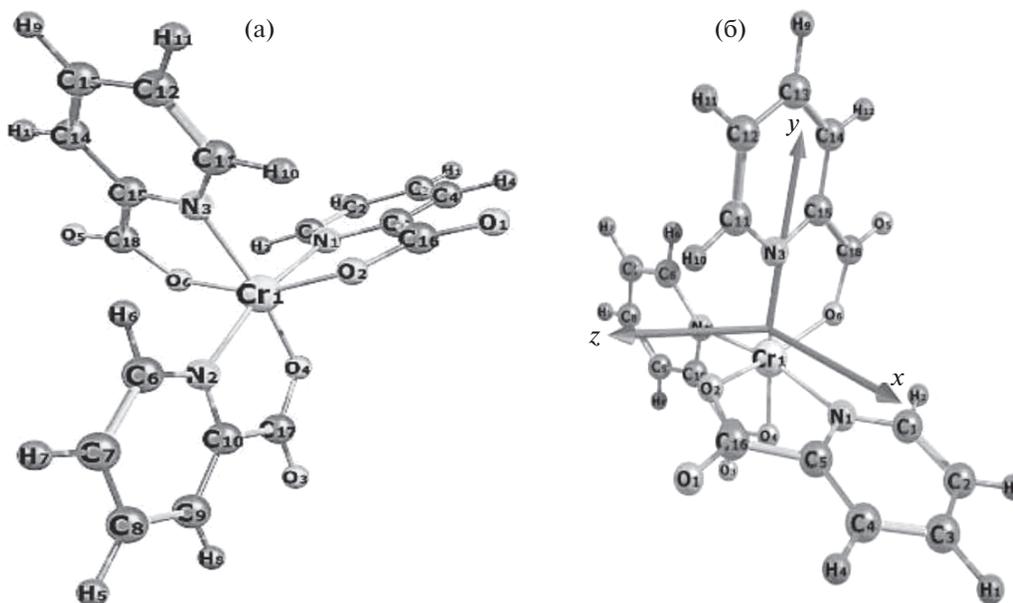


Рис. 6. Рассчитанная структура пиколината хрома(III): а – общий вид молекулы  $\text{CrPic}_3$ ; б – ориентация молекулы  $\text{CrPic}_3$  относительно декартовой системы координат.

онов и основностью кислот ( $\lg B_1$  4.81, 5.15, 5.49 соответственно).

Из данных квантово-химических расчетов для газообразной молекулы пиколината хрома(III) можно сделать вывод, что частица  $\text{CrPic}_3$ , как и ожидалось, располагается в пространстве в форме октаэдра. Центральный ион хрома(III) образует три плоских пятичленных цикла посредством донорных атомов кислорода и азота бидентатных лигандов пиколиновой кислоты. Полученная большая отрицательная величина энергии молекулы пиколината хрома(III) (табл. 4) свидетельствует о высокой устойчивости данного соединения. Предположительно, это можно объяснить образованием прочной связи центрального атома хрома(III) с донорными атомами кислорода и азота пиридин-2-карбоновой кислоты в пятичленных циклах.

Сумма валентных углов плоского пятиугольника составляет  $540.0^\circ$ , сумма рассчитанных валентных углов пятичленных циклов 1, 2, 3 в молекуле пиколината хрома(III), по данным табл. S2,

составляет  $543.4^\circ$ ,  $539.9^\circ$  и  $539.7^\circ$  соответственно, что говорит о плоском расположении их в пространстве с учетом погрешности. Малая величина валентных углов  $\text{O}_2\text{Cr}_1\text{N}_1$ ,  $\text{O}_4\text{Cr}_1\text{N}_2$ ,  $\text{N}_3\text{Cr}_1\text{O}_6$  ( $78^\circ$ – $83^\circ$ ), отличающаяся от  $108^\circ$  (валентный угол в плоском пятиугольнике), объясняется тем, что при октаэдрической координации при образовании пятичленных циклов ионом хрома(III) происходит вытягивание связей  $\text{Cr}-\text{O}$ ,  $\text{Cr}-\text{N}$  и вследствие этого уменьшение валентного угла. Значения этих длин связей в табл. S1 выделены полужирным шрифтом. В работе [21] методом рентгеновской кристаллографии найдены структурные характеристики  $\text{CrPic}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (длины связей, валентные углы), близкие полученным квантово-химическим методом в данной работе (табл. 7). Расхождение значений длин связей в молекуле пиколината хрома(III) между теоретическим расчетом в программе Gaussian 09 и данными, полученными методом рентгеновской кристаллографии [21], составляет:  $0.01$ – $0.06$  Å для связей  $\text{Cr}_T-\text{N}_n$  и  $0.04$ – $0.07$  Å для связей  $\text{Cr}_T-\text{O}_n$ , что можно считать

Таблица 5. Результаты исследования систем  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3-\text{HNic}(\text{HPic})-\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{Cr}} = C_{\text{L}} = 0.025$  моль/л;  $\tau = 3$  сут)

Система	$\text{p}[\text{H}]^\circ$	$\text{p}[\text{H}]_\tau$	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$D_{\text{max}}$	$\Delta\lambda$ , нм	$\epsilon$ , л/(см моль)	$\Delta D$
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3-\text{H}_2\text{O}$	3.5	2.9	412;	0.431;	–	17.24;	–
			575	0.352	–	14.08	
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3-\text{HNic}$	3.6	3.1	411	0.465	–1	25.80;	0.034
			574	0.467	–1	18.68	0.115
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3-\text{HPic}$	3.7	2.9	399	0.669	–13	26.76;	0.238
			544	0.510	–31	20.40	0.158

**Таблица 6.** Данные по устойчивости комплексов хрома(III) и железа(III)

$\text{Cr}^{3+}$ ( $r_{\text{и}} = 0.061$ нм)		$\text{Fe}^{3+}$ ( $r_{\text{и}} = 0.064$ нм)		
комплекс	$\lg \beta_1$	комплекс	$\lg \beta_1$	литература
[CrCit]	$7.15 \pm 0.11$	—	—	—
[CrPic] <sup>2+</sup>	$5.58 \pm 0.26$	[FePic] <sup>2+</sup>	5.88	[20]
[CrNic] <sup>2+</sup>	$4.14 \pm 0.26$	[FeNic] <sup>2+</sup>	4.60	[20]

**Таблица 7.** Длины связей (Å) в молекуле пиколината хрома(III), полученные квантово-химическим расчетом и методом рентгеновской кристаллографии

Квантово-химический расчет в программе Gaussian 09		Рентгеновская кристаллография [21]	
$\text{Cr}_i-\text{O}_n$	$\text{Cr}_i-\text{N}_n$	$\text{Cr}_i-\text{O}_n$	$\text{Cr}_i-\text{N}_n$
1.877	2.054	1.945	2.045
1.902	2.089	1.946	2.055
1.900	2.122	1.955	2.063

удовлетворительным. Авторы работы указывают, что в кристалле пиколината атом хрома координирует три атома азота, три атома кислорода и имеет искаженную октаэдрическую геометрию. Каждая молекула воды играет роль мостика водородной связи и соединяет два соседних комплекса. В работе [5] структура пиколинатов родия(III) и иридия(III) определена методом рентгеновской кристаллографии, структурные характеристики близки к таковым в настоящей работе. Например, величина угла  $\text{N}_2\text{Cr}_1\text{O}_4$  (рис. 6, табл. S2) составляет  $82.8^\circ$ , а в работах [5] и [21] —  $81.75^\circ$  (пиколинат родия(III)),  $80.72^\circ$  (пиколинат иридия(III)) и  $80.5^\circ$  (пиколинат хрома(III)).

Удовлетворительное совпадение рассчитанного в программе Gaussian 09 и экспериментально полученного ИК-спектров (табл. S3) свидетельствует о том, что в пиколинате хрома(III)  $\text{CrPic}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  центральный атом хрома имеет октаэдрическое окружение, а кристаллизационная молекула воды располагается вне этого окружения.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Таблица S1.** Рассчитанные значения длин связей в молекуле пиколината хрома(III).

**Таблица S2.** Рассчитанные значения валентных углов плоских пятичленных циклов в молекуле пиколината хрома(III).

**Таблица S3.** Сравнение экспериментально полученных и рассчитанных частот ИК-спектра пиколината хрома(III).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнев В.И., Микрюкова Г.А. // Вестник Удмуртского университета. Химия. 2006. № 8. С. 163.
2. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 222 с.
3. Gabriel C., Raptopoulou C.P., Drouza C. et al. // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 3209. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.05.077>
4. Boynton Herb, Evans Gary W. et al. Pat. US 5087623A. Published: The February of 11, 1992.
5. Semanti Basu, Peng Shie-Ming, Lee Gene-Hsiang, Bhat-tacharya Samaresh // Polyhedron. 2005. V. 24. № 1. P. 157. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.10.015>
6. Chakov N.E., Collins R.A., Vincent J.B. // Polyhedron. 1999. V. 18. Issue 22. P. 2891. [https://doi.org/10.1016/S0027-5387\(99\)00208-9](https://doi.org/10.1016/S0027-5387(99)00208-9)
7. Gonazler-Vergara E., Hegenauer J., Saltman P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 66. P. 115. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85799-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85799-0)
8. Green C.A., Bianchini R.J., Legg J.I. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 2713. <https://doi.org/10.1021/ic00185a032>
9. Vicens M., Fiol J.J., Terrbn A. // Inorg. Chim. Acta. 1992. V. 192. P. 139. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83183-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83183-7)
10. Cooper J.A., Anderson B.F., Buckley P.D., Blackwell L.F. // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 91. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84211-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84211-5)
11. Broadhurst C.L., Schmidt W.F., Reeves III J.B. et al. // J. Inorg. Biochem. 1997. V. 66. № 2. P. 119.
12. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. London: Chemical society. 1964. Part 3 (1). P. 435. <https://lib.ugent.be/catalog/rug01:000022724>
13. Корнев В.И., Микрюкова Г.А. // Химическая физика и мезоскопия. 2005. Т. 7. № 1. С. 71.
14. Jie Chai, Yanfei Liu, Jinglong Dong et al. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 466. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.05.041>
15. Uddin K.M., Alrawashdeh A.I., Debnath T. et al. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1189. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.015>
16. Rodríguez Cordero M.I., Piscitelli V., Borrás C. et al. // J. Mol. Liquids. 2015. V. 211. P. 401. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.019>
17. Скорик Н.А., Чернов Е.Б. Расчеты с использованием персональных компьютеров в курсе химии комплексных соединений. Томск: Изд. ТГУ, 2009. 92 с.
18. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, Revision A.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
19. Мезенцев К.В., Михайленко Ю.А. // Вестник КузГТУ. 2010. № 6. С. 121.
20. Пальчевский В.В., Хорунжий В.В., Щербакова В.И. // Коорд. химия. 1984. Т. 10. № 8. С. 1076.
21. Mohammad Hakimi // J. Korean Chem. Society. 2013. V. 57. № 6. P. 721.