

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ Mn—edds

Методами ЯМ-релаксации, ИК-спектроскопии и термогравиметрии исследовано комплексобразование марганца (II) с этилендиаминдигидратной кислотой в растворе и в твердом состоянии. Обнаружено образование различных комплексных форм в растворе, рассчитаны диаграммы их распределения в зависимости от pH. Показано, что выделенный в твердом виде монопротонированный комплекс $Mn(edds)$ имеет октаэдрическое строение.

Комплексы 3d-металлов с полиаминокарбонными кислотами изучены рядом авторов достаточно полно. Однако едва ли не наименьшее число работ среди них посвящено комплексобразованию марганца (II) [1—3]. В то же время, наряду с железом, кобальтом, цинком он является важным ферментоактивным микроэлементом, обеспечивающим протекание окислительно-восстановительных процессов в растениях и повышение их защитных свойств [4]. Поэтому получение сведений о комплексобразовании, составе и строении комплексов Mn (II) с хелатирующими комплексообразователями представляется весьма важным, особенно при включении его в качестве микродобавки в композиционные составы для подкормки растений.

В настоящей работе методом ядерной магнитной релаксации исследовано комплексобразование марганца (II) с этилендиаминдигидратной кислотой (edds) в водном растворе в зависимости от pH и концентрации лиганда, определены состав и структура доминирующего в исследуемых условиях комплекса. Методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии определена структура комплексоната, выделенного в твердом виде.

Для ИК-спектроскопического и термогравиметрического исследования образцы готовились через стадию осаждения гидроксида марганца с последующим добавлением H_4edds , взятой по навеске аналогично описанной в методике [5, 6]. Такой способ позволяет избежать присутствия посторонних ионов при выделении комплекса из раствора упариванием, так как он хорошо растворим в воде. В качестве исходных реактивов использовались $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч. д. а.) и дважды перекристаллизованная edds. 11,6 г $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяли в 50 мл воды и добавляли эквивалентное количество гидроксида натрия до выпадения осадка гидроксида марганца (II). Осадок отфильтровывали и несколько раз промывали водой. Затем добавляли суспензию, содержащую 20 г edds в небольшом количестве воды, и доводили объем реакционной смеси примерно до 200 мл при постоянном перемешивании. Во время синтеза pH среды поддерживали в пределах 4,5—5,0,

чтобы избежать окисления марганца (II) до марганца (III) при $pH > 5,5$, и, в то же время, добиться наиболее полного связывания его с комплексоном. С этой же целью в реакционную смесь вводили некоторый избыток лиганда, который не вступал в реакцию и оставался в осадке. После окончания реакции осадок отфильтровывали и выпаривали раствор на водяной бане до появления стеклообразной массы. Комплекс аккуратно промывали этиловым спиртом, чтобы избежать растворения комплекса, затем высушивали на воздухе. Результаты химического анализа показали содержание марганца 12,90 % (теоретически рассчитано 14,95 %).

Для исследования комплексобразования методом ядерной магнитной релаксации использовались водные растворы нитрата марганца (II) и динатриевой соли этилендиаминдигидратной кислоты Na_2H_2edds концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрация марганца определялась комплексометрическим титрованием с мурексидом. Растворы Na_2H_2edds готовились по навеске кислоты с добавлением двух эквивалентов щелочи. Ввиду повышенной способности Mn^{2+} к окислению кислородом воздуха в нейтральной и даже слабокислой среде образцы приготавливались в токе аргона.

Измерение скорости релаксации протонов воды проводили на импульсном ЯМ-спектрометре "Minispek-20" фирмы "Bruker". Измеряемым параметром была скорость спин-решеточной релаксации ($1/T_1$), из которой рассчитывалось значение коэффициента релаксационной эффективности

$$КРЭ = \frac{1/T_1}{C_{Mn(II)}} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Погрешность измерения составила ≈ 5 %. Величины КРЭ постоянны для акваиона марганца (8800 — $8200 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и каждой комплексной частицы [7]. Для количественной оценки комплексобразования проводили математическую обработку зависимостей КРЭ от pH.

ИК-спектры образцов записывали на спектрометре "Specord M-80" в частотном интервале 200 — 4000 см^{-1} в виде таблеток с KBr с содержанием образца ≈ 2 % [8].

Дериватограмму образца снимали на приборе "E. Paulic, J. Paulic, L. Erdey Q-1500" в температурном интервале 15—500 °С со скоростью нагревания образца 5 град/мин. Ошибка определения ТГ не превышала 0.5 %, количественная ошибка ДТГ — 10 % [9].

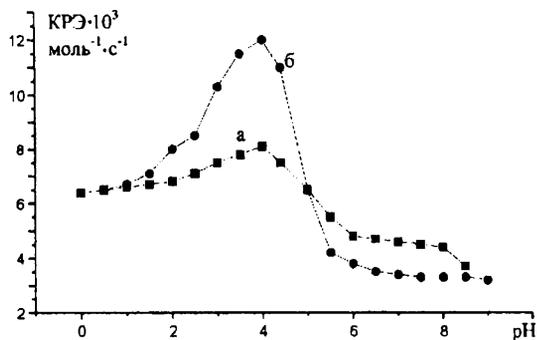
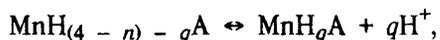


Рис. 1. Изменение КРЭ в зависимости от рН в системе Mn^{2+} —edds при соотношении компонентов: а — 1:1; б — 1:10. $C_{Mn(II)} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Для определения протонного состава образующихся комплексов в системе $Mn(II)$ — edds была исследована зависимость КРЭ от рН растворов, содержащих Mn^{2+} и edds в соотношениях 1:1 и 1:10 (рис. 1, а, б). Как видно из рисунка, кривые "состав — свойство" имеют сложный характер. Отчетливо может быть выделено несколько участков с хорошо выраженными ступенями и максимумами, для которых значения КРЭ постоянны (6840; 4938, 3960; 8210; 12100 моль⁻¹·с⁻¹), что отвечает образованию комплексных частиц, содержащих по-разному протонированные формы edds. Вероятно, комплексообразование протекает по следующим схемам:



где $n = 1-4$, $q = 1-3$.

Кроме того, на кривых наблюдается четко выраженный максимум в области рН 4 для обеих систем. По всей вероятности, в этой области рН происходит образование большого количества высокопротонированных комплексов. Резкое снижение значений КРЭ в области рН 4—5 обусловлено связыванием иона марганца молекулой edds в менее протонированные комплексы, которое заканчивается при рН около 6.5 для системы 1:10 и при рН 8.0 для системы 1:1.

При соотношении компонентов 1:10 на кривой зависимости КРЭ от рН при рН выше 3 следует отметить резкий всплеск, который обусловлен наличием протонированного комплекса и быст-

рым обменом между связанным и свободным лигандом в протонированной форме. По-видимому, это высший комплекс, содержащий edds в форме HA^{-3} . Значение КРЭ на горизонтальном участке кривой, полученной при избытке лиганда, равное 3200 моль⁻¹·с⁻¹, отличается от такового в системе 1:1. Следовательно, в системах 1:1 и 1:10 образуются комплексы различного состава, вероятно, эквимольный и высший соответственно. Таким образом, возрастание концентрации лиганда способствует более полному связыванию в комплекс акваиона марганца.

С использованием величин КРЭ при каждом исследуемом значении рН были рассчитаны равновесные концентрации иона марганца, связанного в комплекс и акваиона.

Для расчета равновесных концентраций различных форм лиганда использовалась формула

$$H_nA = C_L \beta / \left\{ [H^+]^4 / \prod_{i=1}^4 K_i + [H^+]^3 / \prod_{i=2}^4 K_i + [H^+]^2 / \prod_{i=3}^4 K_i + [H^+] / \prod_{i=4}^4 K_i + 1 \right\},$$

где C_L — равновесная концентрация свободного лиганда, β — слагаемые знаменателя, соответствующие определяемой форме этилендиаминдиантарной кислоты, K_i — ступенчатые константы диссоциации edds.

На основании сопоставления равновесных концентраций всех частиц и с учетом их взаимодействия при комплексообразовании построены диаграммы распределения комплексов, образующихся в указанных системах (рис. 2, а, б).

Согласно диаграммам распределения в системе $Mn(II)$ —edds как при соотношении 1:1, так и при соотношении 1:10, с повышением рН раствора происходит последовательное образование комплексов MnH_nA , где n меняется от 3 до 0. В кислой области рН ($0 \approx 3.0$) наряду с акваионом $Mn(II)$ существует комплекс MnH_2A , однако с увеличением концентрации лиганда область существования Mn_{aq} несколько снижается за счет образования трипротонированного комплекса MnH_3A^+ . В обеих системах происходит образование монопротонированного комплекса, который является доминирующим, поскольку именно эта форма edds наиболее реакционноспособна. Однако в системе, содержащей избыток лиганда, наблюдается тенденция к образованию комплексов с большим числом лиганда во внутренней координационной сфере.

комплекса образована двумя иминогруппами, тремя карбоксильными группами и одной молекулой воды. Таким образом, можно предположить, что комплекс имеет форму октаэдра.

Данные, полученные методом термогравиметрии, позволяют уточнить сделанные предположения. На дериватограмме (рис. 3) первое уменьшение массы образца в интервале 60—150 °С объясняется наличием в нем воды. Расчет показывает отщепление трех молекул воды, а отсутствие термических эффектов исключает процессы, приводящие к изменению структуры комплекса. В сочетании с ИК-спектроскопическими данными можно утверждать, что одна из трех молекул воды входит во внутреннюю координационную сферу комплекса, а две являются кристаллизационными.

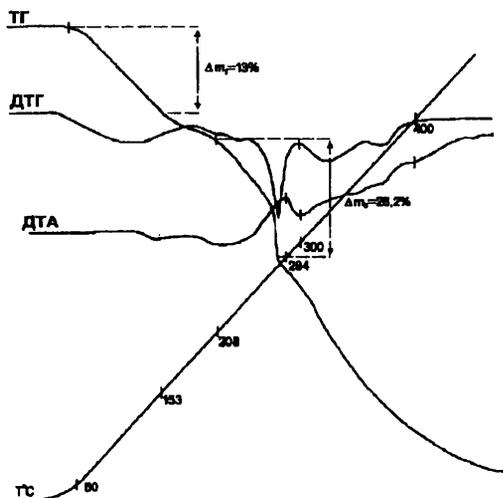
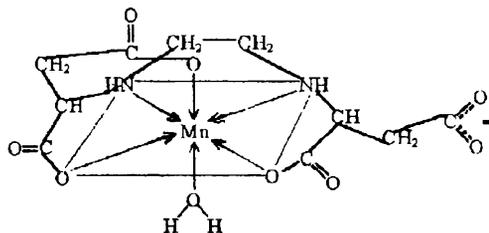


Рис. 3. Дериватограмма комплекса MnEDDS, выделенного при pH 5.5.

Вторая потеря массы образца при 208—280 °С связана с разрывом координационных связей между донорными группами лиганда и центральным ионом. Разрушение внутренней координационной сферы подтверждается значительным эндозэффектом. При дальнейшем повышении температуры в интервале 300—370 °С происходит окончательный разрыв связей между атомами лиганда, сопровождающийся поглощением энергии. Возможно, постепенный разрыв связей металл—лиганд при температурах более высоких, чем 208 °С, приводит к образованию нестабильных комплексов с продуктами температурного

разложения edds, и при дальнейшем повышении температуры к их последовательному разрушению. Последнее объясняет незначительные термоэффекты в этом интервале температур. Увеличение относительной массы образца, сопровождающееся небольшим эндозэффектом при 405 °С, можно объяснить образованием оксида Mn(IV).

Таким образом, данные термогравиметрического анализа в хорошем соответствии с результатами ИК-спектроскопии позволяют предположить следующую структуру внутренней координационной сферы комплекса MnEDDS.



РЕЗЮМЕ. Методами ЯМ-релаксації, ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії досліджено комплексоутворення мангану (II) з етилендіаміндіантарною кислотою в розчині та твердому стані. Виявлено утворення декількох комплексів у розчині, розраховано діаграми їх розподілу в залежності від pH. Показано, що виділений у твердому вигляді протонований комплекс має октаедричну будову.

SUMMARY. By the methods NM-relaxation, IR-spectroscopy, and thermogravimetry was researched the complexes formation of manganese (II) with ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid both in solution and in solid state. The formation various forms of complexes in solution was disclosed and diagrams of their distribution with depending on pH was calculate. It was shown, that Mn (II) monoprotonated complex in solid state have octahedral structure.

1. Majer J., Springer V., Kopecka B. // Chem. zvesti. -1966. 20. -P. 414—422.
2. Самсонов А. П., Горелов И. П. // Журн. неорган. химии. -1974. -19. -Вып. 8. -С. 2115—2117.
3. Проблемы химии комплексов: Сб. науч. тр. -Калинин: Калининский госуниверситет, 1985.
4. Лебедев С. И. Физиология растений. -М.: Агропромиздат, 1988.
5. Пат. США 3 980.462. -Опубл. 1976.
6. Springer V., Kotoucek M., Majer J. // Chem. zvesti. -1980. -34, № 12. -P. 184—189.
7. Попель А. А. Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. -М.: Химия, 1978.
8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1965.
9. Берг Л. Г. Введение в термографию. -М.: АН СССР, 1961.
10. Цундель Д. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. -М.: Мир, 1971.