

хим. журн. -2004. -70, № 9. -С. 26—28.

6. Adrizzone S., Spinolo G., Trasatti S. // *Electrochim. Acta.* -1995. -40, № 16. -P. 2683—2686.
7. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность и пористость. -М.: Мир, 1984.
8. Foissy A., M'Pandou A., Lamarche J.M., Jaffrezic-Renault N. // *J. Colloids. Surfaces.* -1982.

-№ 5. -P. 363.

9. Ziang Z.Z., Sparks D.L., Scrivner N. // *J. Colloid Interface Sci.* -1994. № 162. -P. 244.
10. Regazzoni A.E., Blesa M.A., Maroto A.J.G. // *Ibid.* -1983. № 91. -P. 560.
11. Houchin M.R., Warren L.J. // *Ibid.* -1984. -№ 100. -P. 278.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 24.10.2005

УДК 546.732+541.49*122

Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ СИСТЕМАХ КОБАЛЬТ (II) — ФЕНАНТРОЛИН — ДИПЕПТИДЫ АЛАНИЛОВОГО РЯДА

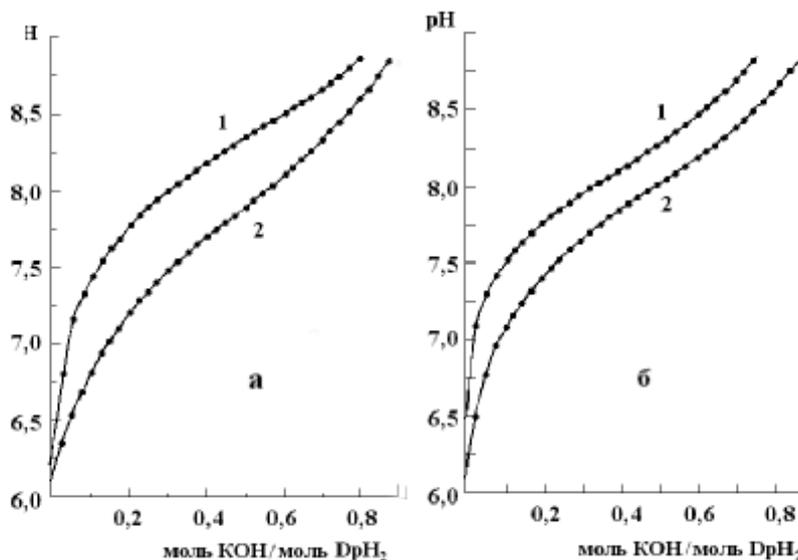
pH-Метрически изучен процесс комплексообразования в смешанолигандных системах кобальт (II)—фенантролин—дипептид в инертной атмосфере при 25 °С и ионной силе 0.1 (KNO₃). Предложена схема равновесий, включающая как образование смешанолигандных, так и однородных комплексов, составлена математическая модель процесса и рассчитаны индивидуальные константы равновесия.

Ранее [1] были изучены процессы комплексообразования в инертной атмосфере в смешанолигандных системах кобальт (II)—фенантролин—дипептиды (глицилаланин, глициллейцин). Данная работа посвящена изучению процессов комплексообразования в смешанолигандных системах кобальт (II)—фенантролин—дипептид аланилового ряда (аланилаланин — Alaala, аланилвалин — Alaval, аланилнорвалин — Alan-val, аланиллейцин — Alaleu, аланилнорлейцин — Alan-leu).

В работе были использованы: гексагидрат нитрата кобальта квалификации х.ч., фенантролин фирмы Chemapol квалификации ч.д.а., дипептиды фирмы Reanal, 0.1 н. раствор гидроксида калия, свободный от карбонатов. Комплексообразование изучалось pH-метрически на милливольтметре pH-121 при температуре 25 ± 0.1 °С и ионной силе 0.1 (KNO₃), при различных концентрациях соли кобальта и мольном отношении Co : Phen : DpH₂ = 1:1:1. Расчет значений констант равновесия проводили на ПЭВМ типа IBM PC AT по методу Нелдера и Мида [2] по про-

грамме, описанной в работе [3]. Доверительные интервалы значений констант определяли согласно [4].

На рисунке приведены кривые титрования чистых дипептидов (аланилаланила и аланилнор-

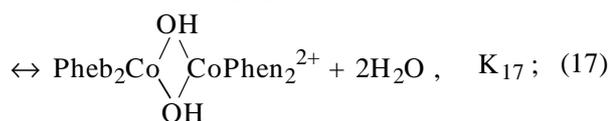
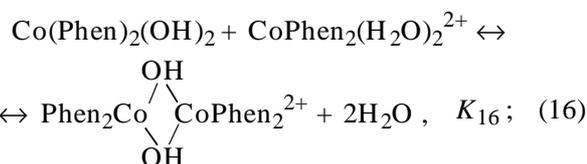
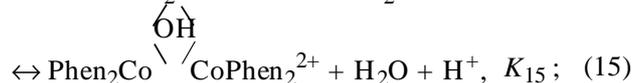
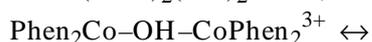
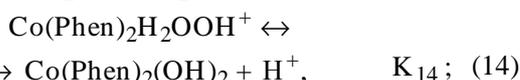
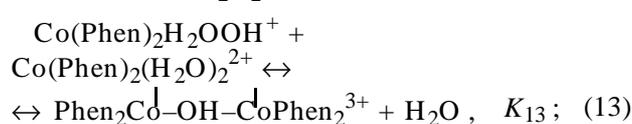
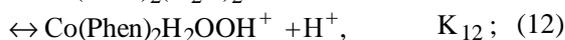
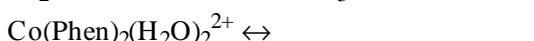
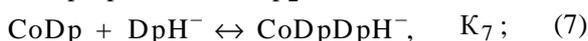
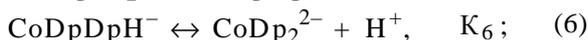
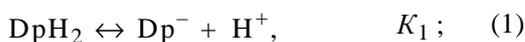


Кривые титрования раствора дипептидов (1) и смеси монофенантролинового комплекса кобальта (II) и дипептида в атмосфере аргона (2). Точки — экспериментальные данные, линии — расчетные кривые: а — Ala n-val, б — Alaala.

© Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе, 2006

валина) и смеси соли кобальта, фенантролина и дипептида в инертной атмосфере. Кривые титрования смеси соли кобальта, фенантролина и дипептида в инертной атмосфере проходят ниже кривых титрования чистого дипептида, что говорит о координации иона кобальта (II) с анионом дипептида. Ранее [5] было установлено калориметрически, что с ионом кобальта координируется только однозарядный анион дипептида DpH^- . При добавлении более 1.1 моль щелочи на моль кобальта (или, что то же самое, на моль дипептида) к раствору смеси соли кобальта, фенантролина и дипептида (молярное отношение 1:1:1) наблюдается помутнение раствора за счет частичного образования гидроксида кобальта. Аналогичный вид имеют кривые титрования смеси монофенантролинового комплекса кобальта (II) с дипептидами всего аланилового ряда.

Как и в предыдущих исследуемых системах [1], в смешанолигандных системах кобальт (II)—фенантролин—дипептид в инертной атмосфере устанавливается сложное равновесие, состоящее из 21 уравнения реакций:



Первые 7 реакций схемы (уравнения (1)—(7)) — это реакции образования различных однородных дипептидных комплексов кобальта (II), а также реакции депротонирования свободной молекулы дипептида и координированных монозарядных анионов дипептида (DpH^-) [6]. Последующие 10 реакций схемы (уравнения (8)—(17)) — это реакции образования различных однородных фенантролиновых комплексов кобальта (II), а также реакции депротонирования катиона фенантролина ($PhenH^+$), депротонирования координированных молекул воды и образования гидроксо- и дигидроксокомплексов кобальта (мономеров и димеров) [7, 8]. Последние 4 реакции схемы (уравнения (18)—(21)) — это реакции образования смешанолигандных комплексов кобальта как взаимодействием $CoPhen^{2+}$ с анионами дипептида DpH^- (18), так и, наоборот, взаимодействием $CoDpH^+$ с фенантролином (19), а также депротонирования координированного DpH^- -аниона (20) с образованием комплекса $CoPhenDp$. Последняя реакция — образование $CoPhenDp$ взаимодействием $CoDp$ с фенантролином $Phen$ (уравнение (21)). Реакция взаимодействия $CoPhen$ с дважды депротонированным анионом дипептида невозможна из-за отсутствия в растворе свободного аниона Dp^{2-} [6].

Для приведенной выше схемы равновесий (уравнения (1)—(21)) аналогично методике, описанной в работе [1], была составлена математическая модель процесса путем совместного решения уравнений материального баланса по кобальту, фенантролину, дипептиду и уравнения электронеutrальности, используя равновесные концентрации всех компонентов уравнений, выраженные через равновесные концентрации свободных

Т а б л и ц а 1

Данные рН-метрического титрования щелочью раствора смеси соли кобальта (II)—дипептида (аланилового ряда)—фенантролина (мольное отношение 1:1:1) в инертной атмосфере ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\mu=0.1\text{ (KNO}_3\text{)}$; α — моль KOH на моль Co^{2+})

α	рН					α	рН				
	Alaala	Ala n-val	Ala n-leu	Alaval	Alaleu		Alaala	Ala n-val	Ala n-leu	Alaval	Alaleu
0.05	6.48	6.39	6.44	6.49	6.42	0.50	8.22	8.12	8.17	8.25	8.14
0.10	7.20	7.01	7.15	7.26	7.10	0.55	8.31	8.23	8.24	8.32	8.25
0.15	7.38	7.37	7.36	7.46	7.30	0.60	8.42	8.37	8.36	8.40	8.35
0.20	7.56	7.45	7.51	7.62	7.46	0.65	8.53	8.44	8.42	8.59	8.47
0.25	7.69	7.69	7.66	7.76	7.60	0.70	8.60	8.52	8.51	8.68	8.60
0.30	7.80	7.78	7.78	7.88	7.72	0.75	8.72	8.61	8.60	8.71	8.70
0.35	7.90	7.85	7.86	7.96	7.82	0.80	8.81	8.75	8.77	8.82	8.84
0.40	8.01	7.96	7.95	8.04	7.93	0.85	8.94	8.80	8.87	8.93	8.95
0.45	8.13	8.04	8.04	8.13	8.02	0.90	9.13	9.20	9.22	9.09	9.16

П р и м е ч а н и е. Приведены средние значения, доверительный интервал не превышает ± 0.07 .

Т а б л и ц а 2

Значения логарифмов индивидуальных констант равновесия процесса комплексообразования в системе кобальт (II)—фенантролин—дипептид (аланилового ряда) в инертной атмосфере ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\mu=0.1\text{ (KNO}_3\text{)}$)

$\lg K_i$	Alaala	Ala n-val	Ala n-leu	Alaval	Alaleu
$\lg K_1$	-8.40	-8.45	-8.49	-8.44	-8.31
$\lg K_2$	3.38	3.12	3.04	2.66	2.57
$\lg K_3$	2.14	2.15	2.08	2.02	2.01
$\lg K_4$	-11.14	-11.05	-11.11	-10.98	-10.92
$\lg K_5$	-10.66	-10.52	-10.48	-10.38	-10.13
$\lg K_6$	-10.84	-10.83	-10.65	-10.55	-10.47
$\lg K_7$	2.62	2.68	2.71	2.62	2.80
$\lg K_8$	-5.04	-5.04	-5.04	-5.04	-5.04
$\lg K_9$	7.25	7.25	7.25	7.25	7.25
$\lg K_{10}$	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70
$\lg K_{11}$	5.95	5.95	5.95	5.95	5.95
$\lg K_{12}$	-10.16	-10.16	-10.16	-10.16	-10.16
$\lg K_{13}$	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41
$\lg K_{14}$	-11.05	-11.05	-11.05	-11.05	-11.05
$\lg K_{15}$	-11.11	-11.11	-11.11	-11.11	-11.11
$\lg K_{16}$	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75
$\lg K_{17}$	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46
$\lg K_{18}$	2.75 ± 0.04	2.64 ± 0.04	2.66 ± 0.04	2.33 ± 0.04	2.29 ± 0.04
$\lg K_{19}$	6.62 ± 0.07	6.77 ± 0.08	6.87 ± 0.07	6.92 ± 0.07	6.97 ± 0.06
$\lg K_{20}$	-11.26 ± 0.09	-11.11 ± 0.08	-11.16 ± 0.05	-11.12 ± 0.06	-11.05 ± 0.07
$\lg K_{21}$	6.50 ± 0.07	6.71 ± 0.07	6.82 ± 0.08	6.78 ± 0.08	6.84 ± 0.09

ионов кобальта, свободного дипептида, свободного фенантролина и экспериментально определяемых концентраций водородных ионов.

Равновесные константы образования однородных дипептидных комплексов кобальта (II) (K_1 — K_7) и однородных фенантролиновых комплексов кобальта (II) (K_8 — K_{17}) были рассчитаны ранее [6—8]. Расчет отдельных констант равновесия в смешанолигандной системе в инертной атмосфере (K_{18} — K_{21}) проводили, решая на ЭВМ математическую модель в виде системы нелинейных уравнений по экспериментальным рН-метрическим данным, приведенным в табл. 1. Следует подчеркнуть, что константы K_{19} , K_{21} — производные, они рассчитаны по уравнениям:

$$K_{19} = \frac{K_9 K_{18}}{K_7}; \quad (22)$$

$$K_{21} = \frac{K_9 K_{18} K_{20}}{K_2 K_4}. \quad (23)$$

Адекватность математичес-

кой модели реальному процесу перевірялась порівнянням константи K_3 , отриманої розрахунком шляхом математичної моделі з значенням, взятим з літератури [9], відхилення їх значень складає не більше 0.22 логарифмічних одиниць; порівнянням кривих титрування, отриманих експериментальним шляхом (на рисунку це точки) з кривими титрування розрахованими за математичною моделлю (на рисунку — лінії), довірительні межі не перевищують 0.1 одиниць рН.

Отримані значення логарифмів індивідуальних констант рівноваги процесу комплексоутворення в системі кобальт (II)—фенантролін—діпептид аланілового ряду (аланілаланін, аланілнорвалін, аланілнорлейцин, аланілвалін, аланіллейцин) наведені в табл. 2.

РЕЗЮМЕ. рН-Метрично досліджено процес комплексоутворення у змішанолігандній системі кобальт (II)—фенантролін—діпептид в інертній атмосфері при 25 °С та йонній силі 0.1 (KNO₃). Запропоновано схему рівноваг, що містить як утворення змішанолігандних, так і однорідних комплексів, складено математичну модель процесу і розраховано індивідуальні константи рівноваг усіх стадій процесу.

SUMMARY. We have studied process of complex formation in mixed ligand system of cobalt (II)—phenantro-

lin—dipeptide at the inert atmosphere at 25 °C and ion force 0.1 (KNO₃), with the help of pH-measuring. We propose a scheme of equilibriums. That includes both formation of mixed ligand complexes and homogeneous complexes. Also we have made up mathematical model and have calculated individual equilibrium constants of all steps of this process.

1. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // ВХХТ. -2002. -№ 4. -С. 22—25.
2. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. -М.: Мир, 1975.
3. Ожерельев И.Д., Антонова Г.В. // Деп. ОНИИ-ТЭХИМ, № 1150—ХІІ 86, 1987.
4. Щербакова Э.С., Бугаевский А.А., Карнов И.И. и др. Математические вопросы исследования химических равновесий. -Томск: Изд-во Томск. унта, 1978.
5. Ожерельев И.Д. Автореф. дис. ... канд. хим.наук. -Одесса, 1987.
6. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // Вопросы химии и хим. технол. -2002. -№ 1. -С. 11—14.
7. Паладе Д.М., Ишков Б.В., Ганнова Ю.Н. // Координац. химия. -2003. -29, № 2. -С. 117—121.
8. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н., Ишков Б.В. // Наук. праці ДонНТУ. Сер. хім. і хім. технол. -2001. -Вип. 33. -С. 8—19.
9. Константы устойчивости комплексов металлов с биолгандами / Под ред. К.Б. Яцимирского. -Киев: Наук. думка, 1979.

Донецкий государственный технический университет

Поступила 28.04.2005

УДК 541.182:549.514

Д.В. Шистка, Е.И. Оранская, И.Г. Шапиро, Ю.И. Горников, В.В. Брей

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ WO₃/ZrO₂, ДОПИРОВАННОГО ЭЛЕМЕНТАМИ II—VI ГРУПП

Изучены фазовый состав и каталитическая активность WO₃/ZrO₂, допированного ионами Zr²⁺, Al³⁺, Cr⁶⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Ce³⁺, VO²⁺ и Bi³⁺, в реакции деалкилирования кумола. Показано, что допирование WO₃/ZrO₂ различными элементами приводит как к повышению, так и к понижению его каталитической активности. Найдена корреляция между каталитическими свойствами и изменением температурных границ существования тетрагональной фазы оксида циркония в допированном WO₃/ZrO₂.

Вольфраматсодержащий диоксид циркония, как и сульфатированный ZrO₂, относится к твердым суперкислотам ($H_0 \leq -14.52$) [1] и рассматривается как перспективный катализатор для процессов изомеризации *n*-C₄–C₇ алканов [2, 3] и ацилирования ароматических соединений, в частности, анизола [4]. Известно, что промоти-

рование SO₄²⁻/ZrO₂ оксидами железа, марганца [5], кремния [3], алюминия [6], галлия [7] повышает активность катализаторов изомеризации. Для WO₃/ZrO₂ каталитический эффект при допировании его ионами различных элементов изучен в меньшей степени. Промотирующее влияние Al₂O₃ для вольфраматсодержащего ZrO₂ отмеча-

© Д.В. Шистка, Е.И. Оранская, И.Г. Шапиро, Ю.И. Горников, В.В. Брей, 2006