

УДК 541.4.9:546742

А.Н. Козачкова, Н.В. Царик, В.И. Пехньо

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАХЛОРОПАЛЛАДАТА КАЛИЯ С НИТРИЛОТРИМЕТИЛ-ФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Методами рН-потенциометрии и электронной спектроскопии изучено комплексообразование хлороаквакомплексов палладия (II) с нитрилотриметилфосфоновой кислотой (НТМФ) в водных растворах без введения постороннего электролита и в 0.15 моль/л КСl. Рассчитаны константы образования комплексов и диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов палладия с НТМФ. Установлено, что при соотношениях Pd(II) : НТМФ 1:1 и 1:2 образуются комплексы эквимолярного состава с бидентатной координацией лиганда.

Интенсивное исследование комплексов металлов с нитрилотриметилфосфоновой кислотой (НТМФ,  $H_6L$ ) обусловлено их широким применением в сельском хозяйстве, промышленности и в медицине [1]. Наличие в молекуле НТМФ высокоосновного атома азота и трех фосфоновых групп предполагает возможность образования прочных комплексов при координации к иону металла лиганда различными донорными атомами. Особый интерес представляют сведения о взаимодействии НТМФ с металлами платиновой группы. В литературе сообщается об образовании комплексов платины (II) с НТМФ как с бидентатной координацией лиганда через аминный атом азота и атом кислорода фосфоновой группы, так и с тридентатной координацией через аминный атом азота и два атома кислорода фосфоновых групп [2]. Данные о взаимодействии палладия (II) с НТМФ в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — изучение методами спектрофотометрии и рН-потенциометрии взаимодействия палладия (II) с НТМФ в зависимости от рН в растворах без введения постороннего электролита и в растворах с физиологической концентрацией хлорид-ионов (0.15 моль/л КСl).

В качестве исходных веществ использовали НТМФ (ч.), перекристаллизованную из водного раствора, и  $K_2PdCl_4$ , полученный по схеме, приведенной в работе [3].

Исследования проводили для систем  $K_2PdCl_4$  — НТМФ без введения постороннего электролита и в 0.15 моль/л КСl при соотношении Pd(II) :  $H_6L$ , равном 1:1 и 1:2 ( $C_{Pd(II)} = 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_{H_6L} = 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Изучали также системы с постоянной концентрацией  $K_2PdCl_4$  ( $C_{Pd(II)} = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в зави-

симоности от концентрации НТМФ и НТМФ, нейтрализованной одним, двумя и тремя эквивалентами KOH ( $C_{H_6L} = 4 \cdot 10^{-4} — 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

Измерения рН и запись электронных спектров поглощения растворов проводили через 24 и 48 ч после приготовления. Совпадение данных, полученных через 24 и 48 ч после приготовления растворов, указывает на установление равновесия.

рН растворов измеряли на Seven Easy рН-метре Mettler Toledo при 20 °С. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Spесord-M40 в кварцевой кювете с  $l = 1$  см. Константы образования комплексов и их равновесные концентрации рассчитывали по программе PSE-QUAD [4] по данным электронных спектров поглощения и рН равновесных растворов. Расчет констант образования комплексов палладия (II) с НТМФ проводили, предполагая наличие в системе хлороаквакомплексов состава  $[PdCl_4]^{2-}$ ,  $[PdCl_3(H_2O)]^-$ ,  $[PdCl_2(H_2O)_2]$ ,  $[PdCl(H_2O)_3]^+$  и всех промежуточных депротонированных форм лиганда по формуле:

$$\beta = [M_x L_y H_z Cl_q] / [M]^x [L]^y [H]^z [Cl]^q.$$

Разложение спектров на гауссовы компоненты осуществляли по стандартной программе Origin 7.

Известно, что при растворении  $K_2PdCl_4$  образуются хлороаквакомплексы Pd (II), равновесные концентрации которых зависят от концентрации хлорид-ионов [5]. В растворе с концентрацией  $K_2PdCl_4$   $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л в равновесии находятся следующие хлороаквакомплексы Pd(II):  $[PdCl_4]^{2-}$  —  $1.96 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[PdCl_3H_2O]^-$  —  $1.23 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[PdCl_2(H_2O)_2]$  —  $5.34 \cdot 10^{-4}$  моль/л и  $[PdCl(H_2O)_3]^+$  —  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л, максимум суммарной

полосы поглощения которых находится при  $23200\text{ см}^{-1}$ . В электронных спектрах поглощения систем без введения постороннего электролита с постоянной концентрацией  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  в зависимости от концентрации НТМФ в области рН 2.33—2.69 наблюдается рост интенсивности со смещением максимума полосы поглощения при  $23200\text{ см}^{-1}$ , соответствующей хлороаквакомплексам Pd(II), к  $25300\text{ см}^{-1}$ , что, скорее всего, обусловлено образованием комплекса с НТМФ (рис. 1). Аналогичные изменения наблюдаются в электронных спектрах поглощения системы с постоянной концентрацией  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  в зависимости от концентрации НТМФ, нейтрализованной одним эквивалентом КОН, в области рН 2.42—2.93.

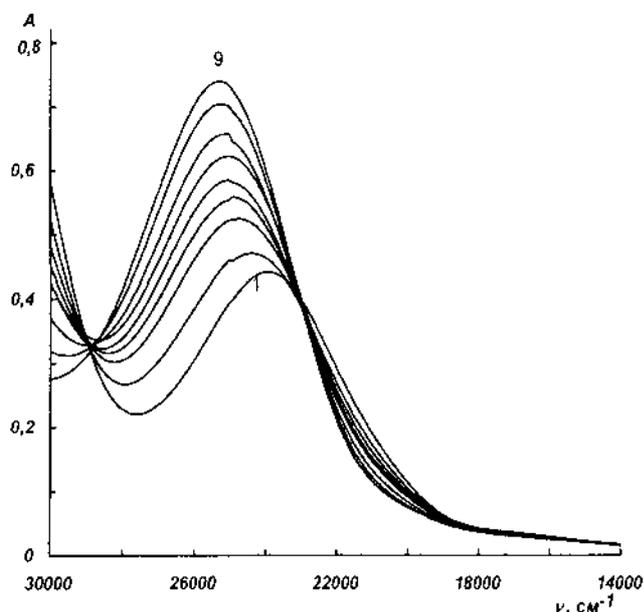
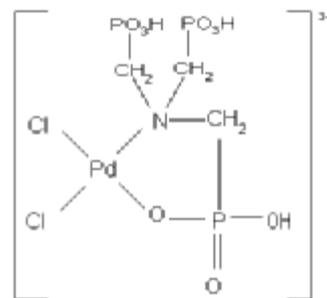


Рис. 1. Электронные спектры поглощения системы  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ :НТМФ.  $C_{\text{Pd(II)}}=2 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_{\text{НТМФ}}=4 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, рН: 1 — 2.69; 2 — 2.59; 3 — 2.48; 4 — 2.44; 5 — 2.40; 6 — 2.36; 7 — 2.32; 8 — 2.27; 9 — 2.23.

#### Константы образования комплексов Pd(II) с НТМФ

Состав комплексов	$\lg \beta$	
	без введения постороннего электролита	в 0.15 моль/л KCl
$[\text{PdH}_3\text{LCl}_2]^{3-}$	40.37 ( $3 \cdot 10^{-2}$ )	39.68 ( $4 \cdot 10^{-2}$ )
$[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{4-}$	36.89 ( $1 \cdot 10^{-2}$ )	36.91 ( $5 \cdot 10^{-2}$ )
$[\text{PdHLCl}_2]^{5-}$	33.08 ( $6 \cdot 10^{-2}$ )	33.44 ( $6 \cdot 10^{-2}$ )
$[\text{PdLCl}_2]^{6-}$	—	26.19 ( $8 \cdot 10^{-2}$ )

На основании данных рН-потенциометрии и спектрофотометрии этих систем рассчитана константа образования комплекса состава  $[\text{PdH}_3\text{LCl}_2]^{3-}$  (таблица). Можно предположить, что в данном комплексе НТМФ координирована к Pd(II) атомом азота и атомом кислорода фосфоновой группы. Два оставшиеся места в координационной сфере Pd(II) занимают анионы хлора.



Это предположение подтверждается соответствием экспериментально наблюдаемого максимума полосы поглощения данного комплекса ( $\nu = 25300\text{ см}^{-1}$ ) с максимумом, рассчитанным исходя из суммы инкрементов донорных атомов [6], входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса ( $\nu = 25500\text{ см}^{-1}$ ).

Для проверки полученных на основании расчета по программе PSEQUAD результатов проведено разложение полос поглощения на гауссовы компоненты при условии наличия в системе двух окрашенных частиц — хлороаквакомплексов Pd(II) с суммарной полосой поглощения при  $23200\text{ см}^{-1}$  и комплекса состава  $[\text{PdH}_3\text{LCl}_2]^{3-}$  с максимумом при  $25300\text{ см}^{-1}$ . Характер изменения интенсивности обеих полос (рис. 2) при увеличении концентрации НТМФ, полученных при разложении полос на гауссовы компоненты, повторяет характер изменения интенсивности этих же полос, рассчитанных исходя из равновесных концентраций комплексов и молярных коэффициентов поглощения ( $\epsilon$ ), полученных по программе PSEQUAD.

Кривые титрования системы  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ :НТМФ=1:1 во всей области рН проходят ниже кривой титрования НТМФ, что свидетельствует о выделении протонов при комплексообразовании.

В электронных спектрах поглощения систем  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ :НТМФ=1:1 и 1:2 при повышении рН от 2.3 до 4 наблюдается незначительный рост интенсивности полосы поглощения с максимумом при  $25300\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о связывании большей части палладия (II) в комплекс с НТМФ уже в кислой среде с рН около 2. Повышение рН в исследуемых растворах выше 4 приводит к рез-

кому росту интенсивности полосы поглощения и сдвигу максимума к  $26000\text{ см}^{-1}$ , что может быть вызвано гидролизом комплексов палладия (II).

По данным рН-потенциометрии систем  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ : НТМФ=1:1 и 1:2 с учетом полученной константы образования комплекса  $[\text{PdH}_3\text{LCl}_2]^{3-}$  рассчитаны константы образования комплексов состава  $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{4-}$  и  $[\text{PdHLCl}_2]^{5-}$  (таблица).

Отсутствие в электронных спектрах поглощения систем  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ : НТМФ=1:1 и 1:2 полос с максимумом, отличающимся от максимума комплекса  $[\text{PdH}_3\text{LCl}_2]^{3-}$ , свидетельствует об одинаковом составе внутренней координационной сферы комплексов  $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{4-}$  и  $[\text{PdHLCl}_2]^{5-}$ , которые образуются при депротонировании некоординированных атомов кислорода фосфоновых групп НТМФ.

Полученные значения констант образования комплексов эквимолярного состава использованы для построения диаграмм распределения равновесных концентраций комплексов различного состава в зависимости от рН (рис. 3, а).

Из рисунка видно, что уже при рН 2.5 около 80% Pd(II) находится в комплексе  $[\text{PdH}_3\text{LCl}_2]^{3-}$ , что свидетельствует о сильной хелатообразующей способности лиганда.

В растворе 0.15 моль/л KCl с концентрацией  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$   $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л в равновесии находятся следующие хлороаквакомплексы Pd(II):  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  —  $1.51 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{PdCl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$  —  $4.78 \cdot 10^{-4}$  и  $[\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  —  $1.05 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

При физиологической концентрации хлорид-ионов в электронных спектрах поглощения растворов с постоянной концентрацией  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  при увеличении концентрации НТМФ, нейтрализован-

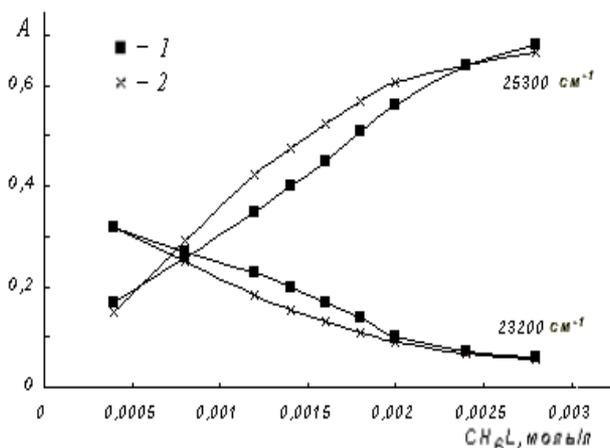


Рис. 2. Разложение полос на гауссовы компоненты: оптические плотности, полученные при разложении на гауссовы компоненты (1) и при использовании данных расчета по программе PSEQUAD (2).

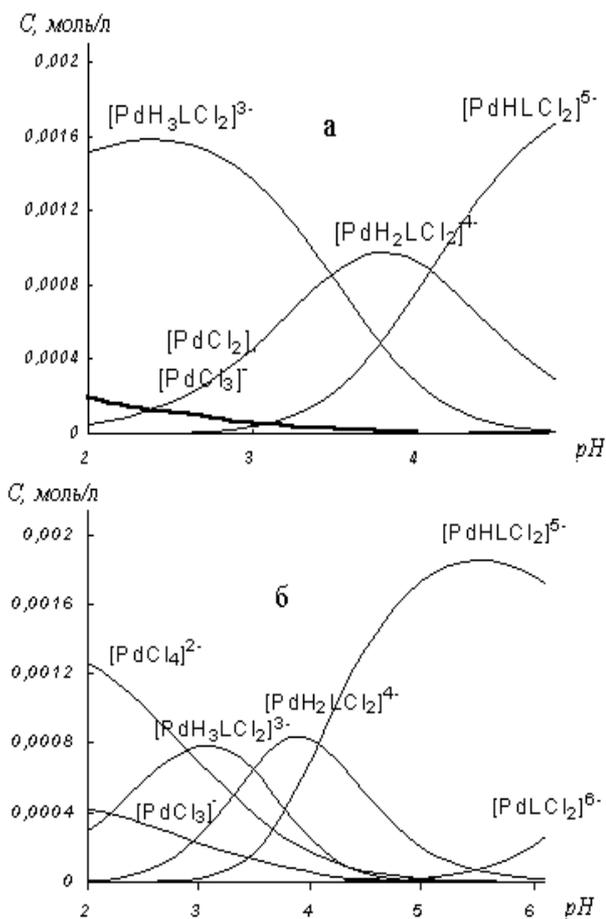


Рис. 3. Диаграмма распределения равновесных концентраций комплексов различного состава в зависимости от рН в системе  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ : НТМФ=1:1 (а — без введения постороннего электролита, б — в 0.15 моль/л KCl).

ной как двумя, так и тремя эквивалентами щелочи, и растворов, содержащих  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ : НТМФ=1:1 и 1:2, при увеличении рН происходит сдвиг максимума суммарной полосы хлороаквакомплексов Pd(II) к  $\sim 25300\text{ см}^{-1}$  (рис. 4), что соответствует образованию комплексов Pd(II) с НТМФ с составом хромофора, аналогичным описанному для комплексов, образующимся в системах без добавления посторонних электролитов.

По данным рН-потенциометрии и спектрофотометрии систем, содержащих  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  и НТМФ в 0.15 моль/л KCl, были рассчитаны константы образования комплексов  $[\text{PdH}_3\text{LCl}_2]^{3-}$ ,  $[\text{PdH}_2\text{LCl}_2]^{4-}$ ,  $[\text{PdHLCl}_2]^{5-}$  и  $[\text{PdCl}_2]^{6-}$  (таблица), значения которых близки к величинам констант для комплексов аналогичного состава, рассчитанных для систем без добавления посторонних электролитов.

Следует отметить, что в 0.15 моль/л KCl до

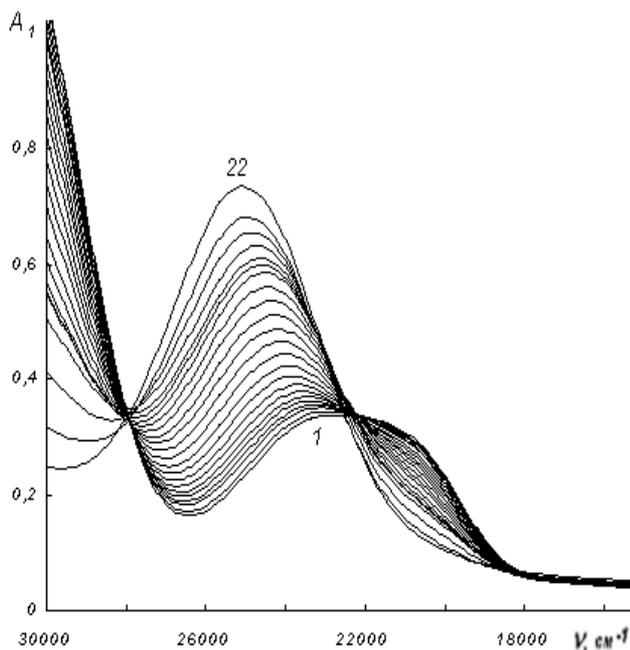


Рис. 4. Электронные спектры поглощения системы  $K_2PdCl_4$ : НТМФ = 1:1 в 0.15 моль/л КСl. рН: 1 – 2.31; 2 – 2.41; 3 – 2.5; 4 – 2.55; 5 – 2.6; 6 – 2.66; 7 – 2.72; 8 – 2.78; 9 – 2.85; 10 – 2.92; 11 – 2.99; 12 – 3.06; 13 – 3.14; 14 – 3.33; 15 – 3.43; 16 – 3.54; 17 – 3.69; 18 – 3.96; 19 – 4.24; 20 – 4.98; 21 – 5.13; 22 – 5.65.

рН 6.0 образование гидроксокомплексов в изучаемых системах не наблюдалось.

Из построенной диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов палладия (II) с НТМФ в 0.15 моль/л КСl (рис. 3, б) видно, что в кислой среде при рН 2—3.5 концентрация образующихся комплексов меньше, чем в системах без добавления посторонних электролитов. Это может быть обусловлено как разной устойчивостью исходных хлороаquaкомплексов палладия (II), так и смещением равновесия реакции взаимодействия палладия (II) с НТМФ в сторону исходных реагентов при избытке хлорид-ионов.

В результате проведенных исследований установлено, что в растворах при соотношении  $K_2PdCl_4$ : НТМФ = 1:1 и 1:2 образуются комплексы только эквимольного состава с бидентатно

координированным лигандом. Во всех комплексах, образующихся в растворах без введения посторонних электролитов и в 0.15 моль/л КСl, ближайшее окружение Pd(II) составляют атом азота и атом кислорода фосфоновой группы НТМФ и два аниона хлора. При повышении рН происходит депротонирование некоординированных атомов кислорода фосфоновых групп НТМФ без изменения внутренней координационной сферы комплексов Pd(II).

**РЕЗЮМЕ.** Методами рН-потенціометрії та електронної спектроскопії вивчено комплексоутворення хлороаquaкомплексів паладію (II) з нітрлотриметилфосфоновою кислотою (НТМФ) у водних розчинах без введення стороннього електроліту і в 0.15 моль/л КСl. Розраховано константи утворення комплексів і діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів паладію з НТМФ. Встановлено, що при співвідношеннях Pd(II): НТМФ 1:1 та 1:2 утворюються комплекси еквімолярного складу з бідентатною координацією ліганду.

**SUMMARY.** By means of spectrophotometric and pH-potentiometric methods the complex formation of chloroaqua complexes of palladium (II) with nitrilotrimethylphosphonic acid (NTMP) in aqueous solutions without introduction of foreign electrolyte and in 0.15 mol/l KCl has been studied. Formation stability constants of the complexes and concentration distribution have been computed. It was found that equimolar complexes, in which the ligand is bidentate, are formed at the ratios Pd(II): NTMP = 1:1 and 1:2.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
2. Appleton T.G., Hall J.R., McMahon I.J. // Inorg. Chem. -1986. -25. -P. 726—734.
3. Царик Н.В., Козачкова А.Н., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1—2. -С. 19—22.
4. Zekany L., Nagypal I. // Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by P.J. Leggett. -New York: Plenum Press, 1985. -P. 291—353.
5. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. -New-York: Plenum Press, 1976. -Vol. 4. -P. 107.
6. Козачкова А.Н., Царик Н.В., Костромина Н.А., Пехньо В.И. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 3—4. -С. 15—18.