

Е.К.Трунова**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ
С ЭТИДЕНДИАМИНДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Установлены закономерности процесса образования комплексов $M_n(H_mL)_n$ ($n = 1-2$; $m = 3-0$) в зависимости от концентрации металла и лиганда, соотношения компонентов и кислотности растворов. Показано, что для всех монометалльных комплексов соединения одинакового протонного состава образуются в одинаковых областях рН, а повышение концентрации реагирующих веществ приводит к их димеризации. Выяснено, что по мере депротонирования комплексоната происходит повышение эффективной дентатности лиганда, сопровождающееся образованием более устойчивых комплексов. Найдена взаимосвязь природы 3d-металла между устойчивостью, строением и природой химической связи катионов с атомами азота и кислорода молекулы edds. Определено, что при формировании 3d-оболочки в рассматриваемом ряду координационные связи металлов с функциональными группами комплексона упрочняются по мере завершения этой структуры. Увеличение ионного радиуса катиона приводит к уменьшению устойчивости комплексонатов и возрастанию ионности связи М–О.

ВВЕДЕНИЕ. Создание соединений заданного состава с набором определенных свойств является важной задачей современной химии. В ее решении существенную роль играют соединения на основе комплексонатов — комплексонаты, позволяющие модифицировать химические и физико-химические параметры комплексов, придавая им требуемые свойства и качество. Основным свойством комплексонатов является их способность образовывать с большинством металлов в водных растворах устойчивые и разнообразные по форме и составу соединения. Комплексы 3d-металлов на основе комплексонатов полиаминокарбонового ряда относятся к наиболее перспективным биологически активным соединениям, что обусловлено их высокой устойчивостью, хорошей растворимостью в воде и, как следствие, легкой усвояемостью живыми организмами [1—10]. В этом отношении особо интересными являются комплексы на основе этилендиаминдиантарной кислотой (H_4edds , H_4L). Благодаря наличию в молекуле H_4edds природных фрагментов — остатков янтарной и аспарагиновой кислот, ее комплексы с биогенными металлами (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) обладают биологической активностью как за счет микроэлементов, так и edds, которая не только транспортирует микроэлемент в живой организм, но и сама является биостимулирующим компонентом [3, 6, 9].

Изучению монометалльных комплексов 3d-

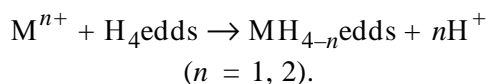
металлов с этилендиаминдиантарной кислотой в твердом состоянии и растворах посвящено достаточно большое количество работ. Описаны комплексы состава 1:1, 1:2, 2:2, 2:1, обсуждены вопросы, касающиеся их устойчивости, строения, областей существования [11—20]. В работах [21—27] рассмотрены вопросы о строении этилендиаминдисукцинатных комплексов в твердом состоянии. Однако сведения о стехиометрии и устойчивости образующихся комплексов несистематичны и противоречивы, нет единого мнения о дентатности edds в этих соединениях, не установлены закономерности комплексообразования 3d-металлов с edds в растворах. Кроме того, не учитывалась возможность одновременного существования нескольких комплексных форм в растворе, а определялась устойчивость комплекса, преобладающего в системе в данных условиях.

Цель настоящей работы — установление закономерностей образования комплексов основных биогенных металлов (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) с этилендиаминдиантарной кислотой в зависимости от рН реакционной среды, концентрации металла, соотношения металл—лиганд, природы металла-комплексообразователя и дентатности лиганда.

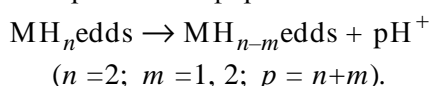
ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. При изучении комплексообразования 3d-металлов с H_4edds в растворах методами ЯМР-релаксации, электронной спектроскопии, ЯМР ^{13}C , рН-потенциометрии было установлено, что

в системах образуются комплексы различного состава, отличающиеся по степени протонирования этилендиаминдиантарной кислоты [6, 15, 18, 19]. С использованием математических программ CPE-SSP [28] и CLINP 2.1 [29] определены их константы устойчивости и области существования. Значения $\lg K_{уст}$ комплексов приведены в табл. 1.

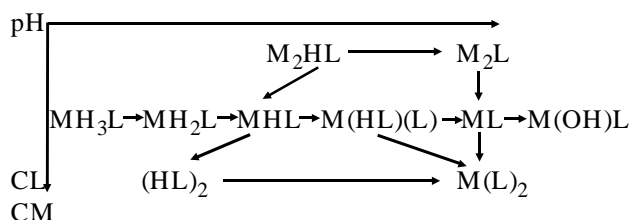
Анализ экспериментальных данных показал, что для всех изученных систем комплексообразование металлов с edds начинается в интервале pH 1.0—3.0, где в растворе доминирует H_4L -форма edds ($pK_1 = 2.92$) [3, 15, 18, 30]:



В этих условиях образуются в основном комплексы, содержащие лиганд в три- и дипротонированной форме. При дальнейшем увеличении pH происходит образование менее протонированных комплексов при диссоциации более протонированных форм:



Схему комплексообразования 3d-металлов с этилендиаминдиантарной кислотой в зависимости от pH и концентрации лиганда и металла можно представить следующим образом:



В растворах с равным pH при повышении концентрации лиганда образуются менее протонированные формы комплексов или комплексы

Т а б л и ц а 1
Значения $\lg K_{уст}$ комплексов 3d-металлов с H_4edds ($\mu = 0.1$; $t = 25$ °C)

Комплекс *	Значения $\lg K_{уст}$				
	Mn(II)	Fe(III)	Co(II)	Cu(II)	Zn(II)
MH_3L	2.13 ± 0.11	4.06 ± 0.11	3.01 ± 0.11	4.89 ± 0.10	2.56 ± 0.06
MH_2L	2.98 ± 0.06	7.60 ± 0.14	5.00 ± 0.08	7.85 ± 0.13	2.98 ± 0.08
MHL	3.84 ± 0.07	12.20 ± 0.07	12.00 ± 0.09	12.38 ± 0.08	7.96 ± 0.10
ML	12.94 ± 0.08	18.71 ± 0.08	17.13 ± 0.19	18.75 ± 0.07	13.81 ± 0.12
$M_2(H_2L)(HL)$	5.76 ± 0.11	—	9.78 ± 0.07	—	10.67 ± 0.11
$M_2(HL)(L)$	7.41 ± 0.05	25.4 ± 0.11	12.89 ± 0.07	14.23 ± 0.06	11.34 ± 0.11
$M_2(H_2L)_2$	6.06 ± 0.12	24.1 ± 0.10	—	10.59 ± 0.10	—
$M_2(L)_2$	13.47 ± 0.06	27.15 ± 0.06	—	27.51 ± 0.11	16.27 ± 0.09
$M(H_2L)_2$	3.75 ± 0.10	20.8 ± 0.05	—	—	14.87 ± 0.06
$M(HL)_2$	6.44 ± 0.08	21.2 ± 0.10	—	—	15.76 ± 0.10
$M(L)_2$	18.51 ± 0.11	29.9 ± 0.07	—	—	19.34 ± 0.13

* Формальные заряды комплексных ионов опущены.

с большим числом лигандов во внутренней координационной сфере. Независимо от природы металла и соотношения металл : edds, в области pH 2.5—4.5 преобладают комплексы с монопротонированным анионом edds. Именно $[HL]^{3-}$ -анион имеет устойчивую свернутую конформацию за счет расположения amino- и SH-групп в цис-положении относительно этиленового мостика и является наиболее способным к комплексообразованию [31].

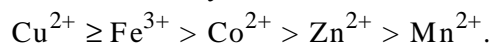
Следует отметить, что для всех рассматриваемых 3d-металлов в растворах наблюдается доминирование комплексов, содержащих лиганд в одной и той же протонной форме, примерно в одинаковом кислотном диапазоне. То есть процессы комплексообразования во всех случаях протекают однотипно с образованием ди-, монопротонированных и, наконец, средних комплексов в зависимости от области pH, в которой ведется процесс.

Строение и свойства комплексонатов 3d-металлов с этилендиаминдиантарной кислотой зависят от ряда факторов, связанных, прежде всего, с природой металла-комплексообразователя: его степени окисления, размера ионного радиуса (R), строения электронной оболочки. С этой точки зрения представляет интерес рассмотреть изменение значений констант устойчивости ком-

плексов edds с изучаемыми 3d-металлами (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+}) на примере эквимольных комплексоноватов.

В табл. 2 приведены величины ионных радиусов R [32] и значения $\lg K_{\text{уст}}$ для разнопротонированных эквимольных форм комплексов 3d-металлов с edds.

В ряду рассматриваемых 3d-переходных металлов наблюдается следующий порядок в изменении констант устойчивости:



Максимальная устойчивость наблюдается для комплексоноватов меди и железа независимо от заряда комплексного аниона. Значения $\lg K_{\text{уст}}$ для комплексов кобальта чуть ниже соответствующих им комплексов Fe^{3+} и Cu^{2+} , а для комплексов цинка и марганца они отличаются на несколько порядков.

Устойчивость в растворе депротонированных комплексов для всех исследованных металлов всегда выше, чем в случае протонированных комплексов для одного и того же катиона. То есть происходит повышение эффективной дентатности лиганда по мере уменьшения степени протонирования комплексоновата. На рис. 1 приведены зависимости $\lg K_{\text{уст}} \text{ML}$ от потенциальной основности edds (n).

Для ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} эта зависимость носит почти прямолинейный характер, в то время как для Co^{2+} , Zn^{2+} и Mn^{2+} наблюдается отклонение от аддитивности, причем для Mn^{2+} отклонение наибольшее. Последнее связано, вероятно, с тем, что ион Mn^{2+} имеет наибольший ионный радиус. В целом же, с увеличением основности H_4edds устойчивость комплексоноватов возрастает до насыщения координационной емкости центрального атома. Небольшое увеличение устойчивости при переходе $\text{MnH}_3\text{L} \rightarrow \text{MnH}_2\text{L}$ связано с образованием ионной связи металла с кислородом карбоксильных групп edds, в то время как атомы азота либо сохраняются свободными и не участвуют в координации, либо (в случае комплекса MnHL) координированы слабее. Для ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Co^{2+} резкое увеличение устойчивости в ряду $\text{MnH}_2\text{L} \rightarrow \text{MnHL} \rightarrow \text{ML}$ свидетельствует об образовании прочной связи M–N в моно- и депротонированных комплексах. Подобный факт может быть объяснен с точки зрения сродства рассматриваемых металлов к азоту или

Т а б л и ц а 2

Значения констант устойчивости эквимольных комплексов 3d-металлов с этилендиаминдиэтантарной кислотой

Металл	R , нм	Анион edds / $\lg K_{\text{уст}}$			
		$[\text{H}_3\text{L}]^{1-}$	$[\text{H}_2\text{L}]^{2-}$	$[\text{HL}]^{3-}$	$[\text{L}]^{4-}$
Fe^{3+}	0.067	4.06	7.60	12.20	18.71
Co^{2+}	0.078	3.01	5.00	12.00	17.13
Cu^{2+}	0.080	4.89	7.85	12.38	18.75
Zn^{2+}	0.083	2.56	2.97	7.96	13.81
Mn^{2+}	0.091	2.13	2.98	3.84	12.94

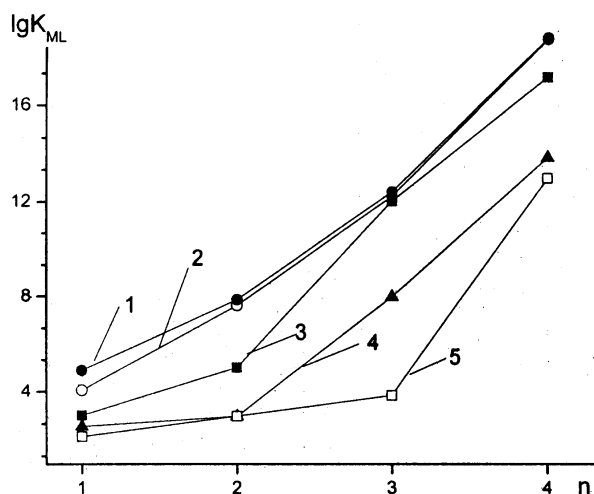


Рис. 1. Зависимость $\lg K_{\text{ML}}$ от значения формального заряда (n) H_4edds : Cu^{2+} (1), Fe^{3+} (2), Co^{2+} (3), Zn^{2+} (4), Mn^{2+} (5).

кислороду. Cu^{2+} , Fe^{3+} и Co^{2+} имеют большее сродство к азоту, в то время как Mn^{2+} — к кислороду.

Кроме того, понижение устойчивости протонированных комплексов сопряжено одновременно с удалением из сферы координации пропionatoной ветки edds, то есть с понижением дентатности лиганда. Вместе с тем диссоциация протонированных комплексоноватов происходит мягче, чем отщепление протонов в свободной H_4edds . Следует отметить, что при образовании моно- и депротонированных комплексоноватов, независимо от природы металла, edds проявляет дентатность, равную 5. Очевидно, что в координации с ионом металла в этих комплексах участвуют оба аспарагиновых фрагмента edds, образуя связи

M–O (с двумя α - и одним β -карбоксылным кислородом) и M–N (с двумя атомами азота аминогрупп). Шестое координационное место в октаэдрических комплексах 3d-металлов занимает молекула воды (рис. 2).

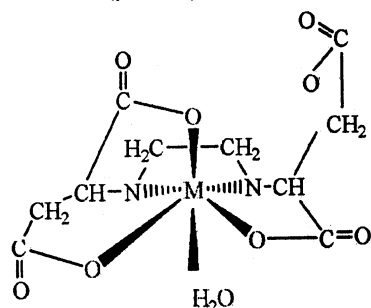


Рис. 2. Строение комплексов 3d-металлов с этилендиаминдиуксусной кислотой в растворе.

На устойчивость комплексов влияет также величина ионного радиуса центрального атома (рис. 3). Исследуемые ионы в зависимости от величины ионного радиуса располагаются в ряд:

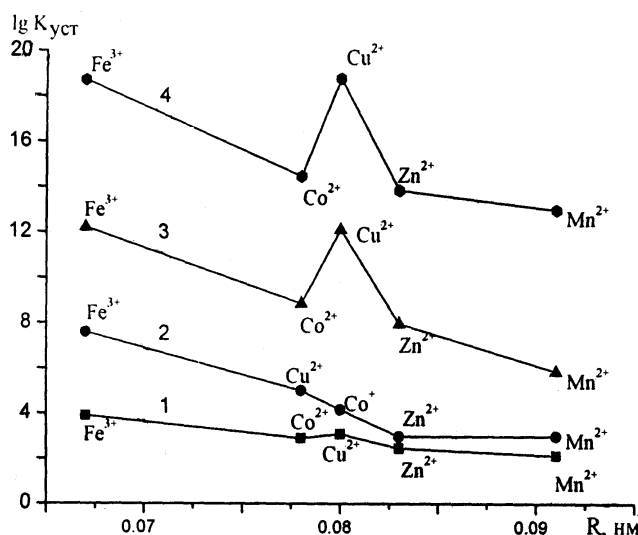
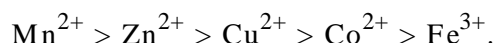


Рис. 3. Зависимость $\lg K_{уст}$ комплексов MN_nL ($n = 0, 1, 2, 3$; $\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) от ионного радиуса (R) 3d-металлов.

Устойчивость комплексов увеличивается с уменьшением ионного радиуса двухвалентных металлов с максимумом для иона меди. $\lg K_{уст}$ для иона Cu^{2+} и Fe^{3+} имеют близкие значения, несмотря на значительную разницу в ве-

личинах R , что определяется статическим фактором (в данном случае — степенью окисления). Ионы трехвалентных катионов, как правило, образуют аминокарбоксилатные комплексоны более устойчивые, чем комплексоны двухзарядных катионов [33]. То есть при прочих равных условиях, устойчивость комплексов увеличивается с возрастанием напряженности поля центрального катиона, в частности, с увеличением его заряда и уменьшением радиуса. Линейный участок изменения $\lg K_{уст}$ наблюдается для комплексов MN_3L и MN_2L , что дает основание предполагать одинаковое строение внутренней координационной сферы этих комплексов и одинаковую энергию связи в этих соединениях [34]. Для двухзарядных ионов однозначно можно сказать, что с увеличением ионного радиуса уменьшается устойчивость комплексов.

Постепенное увеличение устойчивости комплексов при их последовательной депротонизации связано с постепенным удалением молекул воды, играющих роль своеобразного буфера, из внутренней координационной сферы и равномерным сближением катиона и лиганда, возрастанием в равновесной смеси доли комплексов с увеличенной дентатностью лиганда. Меньшие значения устойчивости комплексов Mn^{2+} с edds по сравнению в комплексоны других 3d-металлов, несмотря на его больший ионный радиус, может быть связано с неполной или менее эффективной координацией Mn^{2+} части функциональных групп edds, а также с меньшим вкладом трансляционной энтропии воды при замене ее молекул в акваионе $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]$ на донорные группы лиганда.

Представляет интерес рассмотреть вопрос о влиянии термодинамических параметров на устойчивость комплексов. В работе [35] были определены значения энтальпии образования комплексов 3d-металлов с разнопротонированными анионами edds. Показано, что по мере депротонизации комплексов значения ΔH понижаются. По всей вероятности, это обусловлено координацией металлами разного числа функциональных групп edds. Большой экзоэффект для дипротонированных комплексов обусловлен образованием связи только с карбоксильными группами без изменения основности атома азота. При этом уменьшается дентатность лиганда. Низкие значения ΔH , характерные для форм MHL и ML , связаны с координацией центральными атомами не то-

лько карбоксильных, но и NH-групп edds. При этом близость ΔH указывает на аналогичность строения комплексов для всех металлов.

Если рассмотреть изменение энтропии (ΔS) для депротонированных комплексов исследованного ряда 3*d*-металлов ($\Delta S_{\text{Fe(III)}} = 188$ Дж/моль·К; $\Delta S_{\text{Co}} = 184$; $\Delta S_{\text{Cu}} = 194$; $\Delta S_{\text{Zn}} = 172$; $\Delta S_{\text{Mn}} = 156$ Дж/моль·К), то видно, что ее значения уменьшаются при переходе от меди к марганцу. ΔS для комплексов железа несколько ниже ΔS_{Cu} и выше ΔS_{Co} . Наименьшие значения ΔS наблюдаются для комплексов цинка и марганца, что может быть связано с незначительной степенью искажения октаэдрической конфигурации, поскольку системы, имеющие невысокие значения энтропии, обладают достаточно низкой вероятностью варьирования строения и формы координационного полиэдра. В то же время, чем менее упорядочена система, тем больше вероятность искажения структуры. В данном случае изменение энтропии в ряду $\text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Cu}^{2+}$ подтверждает эффект Яна–Теллера, который связан с вырожденным состоянием иона меди в комплексе, что обуславливает его неустойчивость к различным деформациям. Следовательно, практически самое высокое значение ΔS для Cu edds и вызывает неупорядоченность данной системы, а именно максимальную степень искажения координационного полиэдра.

Большие значения $\lg K_{\text{уст}}$ для средних комплексонов ML связаны с полным заполнением лигандом внутренней сферы комплекса. При этом для всех изученных металлов сохраняется координационное число 6, но для комплексов Mn и Zn, имеющих меньшее значение $\lg K_{\text{уст}}$, вероятно, увеличивается расстояние донорных атомов, то есть происходит менее сильное искажение октаэдра, что связано со взаимным расположением металлоциклов в структуре комплексов.

Стерические возможности R-S-конформера этилендиаминдиантарной кислоты таковы, что 3*d*-металлы образуют связь лишь с тремя атомами кислорода карбоксильных групп и двумя атомами азота edds, формируя 5 хелатных колец. Как было показано на примере комплекса Co edds, для *d*-металлов характерно образование устойчивого этилендиаминного металлоцикла, двух пятичленных глициновых и одного шестичленного β-аланинового циклов [27]. Поскольку комплексы Cu^{2+} , Fe^{3+} и Co^{2+} более ус-

тойчивы, чем соответствующие им комплексы Mn^{2+} и Zn^{2+} , вероятно, что для цинковых и марганцевых комплексов комбинация этилендиаминного цикла с углом $\text{NMN} < 90^\circ$ и двух глициновых циклов с углом $\text{NMO} > 90^\circ$ уменьшает искажение октаэдра в экваториальной плоскости. В комплексах edds с ионами Cu^{2+} , Fe^{3+} и Co^{2+} реализуется структура сильно искаженного октаэдра, в экваториальной плоскости которого лежат два пятичленных глициновых цикла и один шестичленный β-аланиновый цикл, образованные атомами азота, двумя α- и одной β-карбоксильными группами edds. Высокая координационная емкость edds и склонность ее к свернутой конформации определяют строение комплексов в виде искаженного октаэдра, в которых карбонильные атомы кислорода остаются вне сферы действия металла-комплексообразователя. При формировании 3*d*-оболочки в рассматриваемом ряду координационные связи металлов с функциональными группами комплексона упрочняются по мере завершения этой структуры. Средние расстояния связей M–O и особенно M–N для шестивершинных комплексонов металлов, скорее всего, будут минимальными для меди, что и приводит к максимальному тепловому эффекту образования комплексов CuL.

По данным электронной спектроскопии для комплексов Mn(II), Fe(III) и Co(II) с edds [15, 19, 27] рассчитаны силы осциллятора (P), нефелоксетический параметр (β) и параметр ковалентности ($b_{1/2}$). Смещение полос *d*–*d*-переходов в электронных спектрах поглощения связано с изменением энергии орбиталей при образовании ковалентных связей между ионами металлов и лигандом, называемым нефелоксетическим эффектом (β) [36]. Согласно работам К.Б.Яцимирского, β характеризует ионность связи, а $(1-\beta)$ — соответственно ковалентность [37].

В электронных спектрах поглощения комплексов Me edds ($M = \text{Mn(II)}, \text{Fe(III)}, \text{Co(II)}$) полосы, соответствующие *d*–*d*-переходам ионов металлов, смещены в длинноволновую область спектра по сравнению с их положением в спектрах свободного акваированного иона. На основании разницы в энергиях переходов можно рассчитать величину нефелоксетического параметра по формуле:

$$\beta = \nu_{\text{комплекс}} / \nu_{\text{аква}},$$

где $\nu_{\text{комплекс}}$ и $\nu_{\text{аква}}$ — соответственно частота перехода в спектре комплекса и аква-иона, см^{-1} .

Исходя из величины β можно определить параметр ковалентности $b^{1/2}$ в первом приближении:

$$b^{1/2} = \sqrt{(1-\beta)/2}.$$

Сила осциллятора P также свидетельствует о характере связи, она рассчитана по формуле:

$$P = 9.2 \cdot 10^{-9} \epsilon \cdot \delta,$$

где ϵ — молярный коэффициент поглощения; δ — полуширина линии.

Следует отметить, что подобные расчеты проводились ранее только для комплексов лантанидов. В случае переходных металлов нефелоксетический параметр определяли исходя из соотношения параметров Рака. Полученные нами результаты для комплексов Medds подтверждают сделанные выводы об устойчивости комплексов, что дает возможность применения данных формул для ионов d -металлов.

Ионы марганца (II) в высокоспиновых комплексах имеют конфигурацию d^5 . Основной терм для этой электронной конфигурации — 6S , а другие термы с такой мультиплетностью отсутствуют. В связи с этим все переходы иона Mn^{2+} запрещены по мультиплетности и обладают очень слабой интенсивностью ($\epsilon < 0.1$), что и обуславливает достаточно низкие значения силы осциллятора. Приведенные в табл. 3 параметры указывают на то, что по возрастанию ковалентной составляющей комплексы можно разместить в ряд $\text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$. Наиболее ионный тип связи будет в марганцевых комплексах, а в комплексах железа связь металла с донорными группами лиганда носит преимущественно ковалентный характер. Для Coedds и Mnedds силы осцилляторов основного перехода в комплексе возрастают по сравнению с акваионом почти в 2 раза, что, по-видимому, связано с достаточно высоким положением возбужденного уровня и защищенностью его от воздействий поля лиганда.

Используя эмпирическое уравнение Полинга можно оценить ионность или ковалентность связи по уравнению:

$$I = 1 - \xi;$$

$$\xi = \exp \left[\frac{-(\chi_A - \chi_B)^2}{4} \right],$$

Т а б л и ц а 3

Значения силы осциллятора (P), нефелоксетического параметра (β) и параметра ковалентности ($b_{1/2}$) для комплексов $3d$ -металлов с edds

Металл	ν , см^{-1}	$P \cdot 10^4$	β	$b_{1/2}$
Fe^{3+}_{aq}	30000	1.95	—	—
Feedds	27160	36.4	0.905	0.226
Mn^{3+}_{aq}	25500	0.60	—	—
Mnedds	24200	1.21	0.949	0.160
Co^{3+}_{aq}	22300	0.68	—	—
Coedds	20200	1.57	0.910	0.212

Т а б л и ц а 4

Значения параметров связи I и ξ для комплексов $3d$ -металлов с edds

Комплекс	χ_{Me}	I_{M-N}	ξ_{M-N}	I_{M-O}	ξ_{M-O}
		$\chi_N = 3.04$		$\chi_O = 3.44$	
Mnedds	1.55	0.426	0.574	0.591	0.409
Znedds	1.65	0.383	0.616	0.551	0.449
Feedds	1.83	0.307	0.693	0.477	0.523
Coedds	1.88	0.286	0.714	0.456	0.544
Cuedds	1.90	0.277	0.723	0.447	0.552

следовательно,

$$I = 1 - \exp \left[\frac{-(\chi_A - \chi_B)^2}{4} \right],$$

где χ_A и χ_B — значения электроотрицательности двух атомов, образующих связь; I — степень ионности связи; ξ — степень ковалентности.

Таким образом, были проведены теоретические расчеты степени ковалентности связи в комплексах Medds (табл. 4).

Анализ рассчитанных параметров связи I и ξ показывает, что наибольший ковалентный вклад в связях $M-O$ наблюдается для железо- и кобальтсодержащих комплексов, а наименьший — для марганцевого. Теоретически полученные результаты о характере связи согласуются с выводами, сделанными на основании расчета по экспериментальным данным (табл. 3).

К сожалению, в случае комплексов цинка и меди расчет силы осциллятора, нефелоксетичес-

кого параметра и параметра ковалентности затруднен ввиду отсутствия полос поглощения в видимой области (для цинка) и широкой полосы поглощения комплекса меди. Кроме того, при комплексообразовании максимум полосы поглощения Cu^{2+} смещен в коротковолновую область спектра, что уже не дает возможности использования приведенных выше расчетов, поскольку β будет больше 1. Поэтому оценить характер связи в комплексах $\text{Cu}(\text{edds})$ можно по данным ЭПР.

В литературе, несмотря на большое количество работ, посвященных изучению комплексов $\text{Cu}(\text{edds})$, отсутствуют их исследования методом ЭПР. Нам впервые удалось получить спектры ЭПР комплекса меди (II) с edds в растворах при 77 К (рис. 4) и рассчитать значения g -фактора.

Спектр ЭПР (рис. 4) замороженного раствора представляет собой суперпозицию двух моноядерных комплексов различного состава, что свидетельствует о диссоциации полиядерных форм в растворе за счет взаимодействия с молекулами растворителя.

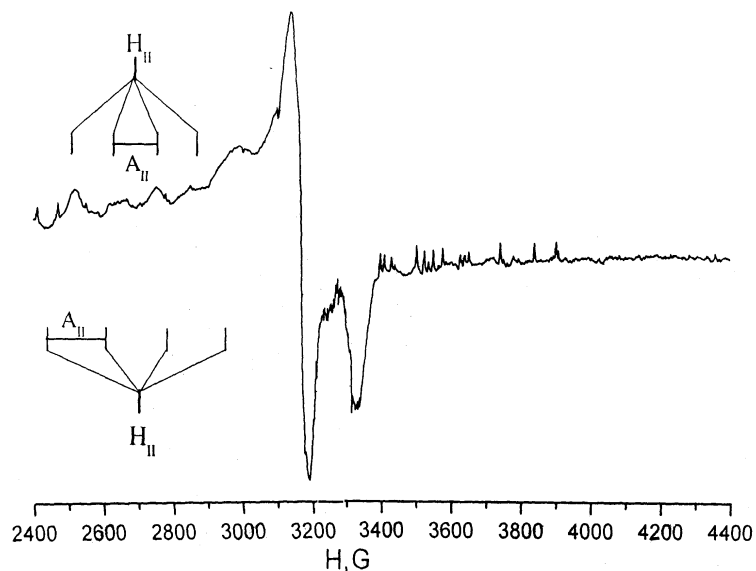


Рис. 4. Спектр ЭПР комплекса меди с этилендиаминдиуксусной кислотой. $T = 77$ К.

Параметры спектров ЭПР ($g_{\parallel} = 2.4$, $A_{\parallel} = 140$ Гс и $g_{\perp} = 2.3$, $A_{\perp} = 170$ Гс) указывают на то, что координационное окружение ионов меди состоит из двух атомов кислорода и двух атомов азота. Отсутствие линий в низкополевой области указывает на образование моноядерного комплек-

са (наличие одного координационного центра).

Связь между параметрами спектров ЭПР и молекулярными орбиталями комплексов меди можно оценить по степени ковалентности связи в экваториальной плоскости по формуле:

$$\alpha^2 = \frac{A_{\parallel}}{P} + (g_{\parallel} - g_e) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - g_e) + 0.04,$$

где $P = 0.0360 \text{ см}^{-1}$, $g_e = 2.0023$;

$$g_{\perp} = \frac{3g_0 - g_{\parallel}}{2}.$$

Для чисто ионных связей лигандов с $\text{Cu}(\text{II})$ в экваториальной плоскости $\alpha^2 = 1$, для чисто ковалентной — $\alpha^2 = 0.5$. Рассчитанный по этой формуле параметр α для комплекса $\text{Cu}(\text{edds})$ ($\alpha^2 = 0.781$) находится между $\alpha_{\text{ион}}^2$ и $\alpha_{\text{ковал}}^2$, что может свидетельствовать о равноценности ковалентной связи $\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{N}$.

ВЫВОДЫ. Таким образом, исходя из результатов исследования комплексов $3d$ -металлов с этилендиаминдиуксусной кислотой можно установить следующие закономерности. Во всех комплексах edds по отношению к металлу-комплексообразователю реализует дентатность 5, образуя связи с центральным атомом посредством атомов кислорода двух α - и одной β -карбоксильных групп и двух атомов азота аминогрупп. Вторая карбоксильная группа в силу стерических затруднений участия в координации не принимает, а служит мостиком при формировании димерных моноядерных комплексов. Ионы $3d$ -металлов в комплексах с edds формируют искаженное октаэдрическое окружение, образуя с донорными атомами лиганда одновременно два пятичленных глициновых цикла и один шестичленный β -аланиновый цикл, лежащие в экваториальной плоскости, в аксиальной позиции находятся пятичленный этилендиаминовый цикл, некоординированная β -карбоксильная группа edds и молекула воды, которая дополняет координационную емкость ц.а. до октаэдра. Устойчивость в растворе депротонированных комплексов для всех исследованных металлов всегда выше, чем в случае протонированных комплексов для одного и того же катиона, что связано меньшим числом координированных донорных

атомов лиганда и меньшим числом металлохелатных циклов, образующихся в протонированных соединениях. Причем максимальная устойчивость наблюдается для комплексов Cu(II).

РЕЗЮМЕ. Встановлено закономірності процесу утворення комплексів $M_n(H_mL)_n$ ($n = 1-2$; $m = 3-0$) у залежності від концентрації металу і ліганду, співвідношення компонентів та кислотності розчинів. Показано, що для всіх монометальних комплексів сполуки однакового протонного складу утворюються в однаковому діапазоні рН, а підвищення концентрації реагуючих речовин призводить до їх димеризації. З'ясовано, що по мірі депротонування комплексонату відбувається підвищення ефективної дентатності ліганду, яке супроводжується утворенням більш стійких комплексів. Знайдено взаємозв'язок природи $3d$ -металу зі стійкістю, будовою і природою хімічного зв'язку іонів металів з атомами азоту та кисню молекули edds. Визначено, що при формуванні $3d$ -оболонки координаційні зв'язки металів з функціональними групами комплексону зміцнюються по мірі завершення цієї структури. Збільшення іонного радіусу катіону призводить до зменшення стійкості комплексонатів та посиленню іонності зв'язку M—O.

SUMMARY. The regularities of the formation of $M_n(H_mL)_n$ ($n = 1-2$; $m = 0-3$) complexes depending on metal and ligand concentrations, components ratio and acidity of the solutions are determined. It was shown that the compounds of the same proton composition are formed in the same pH range for all monometallic complexes and the increasing of the reactants concentrations leads to the dimerization of the complexes. It was shown that the increase of ligand effective denticity takes place during the deprotonation of the complexonate, which is accompanied by formation of more stable complexes. The relation between the nature of the $3d$ -metal and stability, structure and nature of the chemical bonding between metal ions and nitrogen and oxygen atoms of the edds molecule is determined. It was shown that coordination bonds between metals and functional groups of the complexone are strengthened during the formation of the $3d$ -shell upon the completion of this structure. The increase of the ionic radius of the cation leads to the decrease in the stability of complexes and to the increase in the ionic character of the M—O bond.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н.М., Лаврова О.Ю., Темкина В.Я. // Обзорная информация. -М.: НИИТЭХИМ, 1984.
2. Мартыненко Л.И., Кузьмина Н.П. // Проблемы химии комплексонатов. -Калинин, 1986. -С. 3—7.

3. Костромина Н.А., Тананаева Н.Н., Гороховатская М.Я. // Проблемы современной бионеорганической химии. -Новосибирск: Наука, 1986. -С. 282—293.
4. Островская Л.К. // Физиология и биохимия культурных растений. -1986. -**18**, № 6. -С. 591—603.
5. Gooz R.J., German S. // Communications in Soil Science and Plant Analysis. -2001. -**32**. -P. 2317—2323.
6. Мазуренко Е.А., Трунова Е.К. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 7. -С. 24—32.
7. Никольский В.М., Пчелкин П.Е., Шаров С.В. и др. // Успехи современного естествознания. -2004. -№ 2. -С. 71—77.
8. Gonzalez D., Obrador A., Alvarez J.M. // J. Agric. Food Chem. -2007. -**55**, № 17. -P. 7084—7092.
9. Шадчина Т.М., Прядкина Г.О., Трунова О.К. // Физиология и биохимия культурных растений. -2008. -**40**, № 5. -С. 435—440.
10. Chen L., Liu T., Ma Ch. // J. Phys. Chem. A. -2010. -**114**, № 1. -P. 443—454.
11. Фридман А.Я., Леонтьева М.В., Дятлова Н.М. // Координац. химия. -1986. -**12**, № 6. -С. 736—739.
12. Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф. // Изв. высш. учеб. заведения. Химия и хим. технология. -1987. -**30**, № 7. -С. 20—22.
13. Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Никольский В.М., Лыткина Н.И. // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 2. -С. 341—344.
14. Whitburn J.S., Wilkinson S.D., Williams D.R. // Chemical Speciation and Bioavailability. -1999. -**11**, № 3. -P. 85—93.
15. Трунова Е.К., Гороховатская М.Я., Роговцов А.А., Микитенко Д.Н. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 6. -С. 84—87.
16. Orata M., Huvosnen H., Saarinen H., Aksela R. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2002. -№ 24. -P. 4644—4648.
17. Гринчин С.Н., Тукумова Н.В., Литвиненко В.Э. и др. // Химия и хим. технология. -2007. -**50**, № 10. -С. 32—34.
18. Гороховатская М.Я., Трунова Е.К., Тананаева Н.Н., Костромина Н.А. // Теорет. и эксперимент. химия. -1990. -**26**, № 2. -С. 196—201.
19. Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Роговцов А.А., Шевченко Ю.Б. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 5. -С. 6—9.
20. Albano J.P. // Hort Science. -2012. -**47**, № 2. -P. 269—274.
21. Pavelcik F., Kettman V., Majer J. // Coll. Czech. Chem. Comm. -1979. -**44**, № 4. -P. 1070—1079.
22. Pavelcik F., Garaj J., Majer J. // Acta Cryst. -1980. -**B36**. -P. 2152—2154.
23. Kryger L., Rasmussen S.E. // Acta Chem. Scand. -1973. -**27**, № 7. -P. 2674—2676.
24. Ковалева И.Б., Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И. // Журн. неорган. химии. -1992. -**37**, № 1. -С. 78—85.
25. Трунова Е.К., Роговцов А.А., Мазуренко Е.А., Макотрик Т.А. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 9. -С. 3—7.

-
26. Цабель М., Позняк А.Л., Стополянская Л.В., Павловский В.И. // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 3. -С. 493—496.
 27. Trunova E.K., Dudko A.V., Osadsha E.V. et al. // Acta Crystall. Section E. -2011. -**67**, № 11. -Р. 1547—1548.
 28. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. -Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989.
 29. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
 30. Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Мазуренко Е.А., Макотрик Т.А. // Укр. хим. журн. -2005.-**71**, № 4. -С. 87—91.
 31. Костромина Н.А. // Теорет.и эксперимент. химия. -1991. -№ 3. -С. 323—329.
 32. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971.
 33. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
 34. Яцимирский К.Б. // Журн. неорган. химии. -1966. -**11**, № 11. -С. 2429—2436.
 35. Герасимчук А.И., Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Макотрик Т.А. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 9. -С. 22—27.
 36. Klíxbull Chr., Jorgensen A. // Acta chem. Scand. -1957. -№ 11. -Р. 980—981.
 37. Давыденко Н.К., Яцимирский К.Б. // Теорет. и эксперимент. химия. -1970. -**6**, № 5. -С. 620—628.

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

Поступила 25.06.2013