

В настоящем номере представлены статьи по материалам ежегодной научной конференции молодых ученых и аспирантов.

УДК 541.49 : 546.56 : 546.73

Е.В. Осадчая, Е.К. Трунова

СМЕШАНОЛИГАНДНЫЕ БИМЕТАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСОНАТЫ МЕДИ (II) И КОБАЛЬТА (II)

Изучены процессы комплексообразования в системе Cu—Co—этилендиаминдиантарная—янтарная кислоты при эквимольном соотношении компонентов и $C_{M(II)} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л методом ЭСП. Показано, что при $pH \geq 3.0$ в системе доминируют смешанолигандные биметальные комплексы состава $CuCoH_n edds H_m suc$ ($n = 2-0$; $m = 1, 0$). Рассчитаны константы устойчивости и установлены области их существования в зависимости от pH раствора. Смешанолигандный биметальный комплекс $CuCo edds suc$ является комплексом свернутого типа с неравноценной координацией центральных атомов с донорными группами лигандов. Ион меди связан с двумя атомами азота и тремя атомами кислорода карбоксильных групп $edds$, а ион кобальта — с двумя карбоксильными группами янтарата и одной α -COO-группой $edds$. Координационную сферу иона кобальта до октаэдра дополняют молекулы воды.

Одной из наиболее важных задач современной химии координационных соединений является синтез новых перспективных соединений заданного состава с определенными свойствами. В ее решении существенную роль играют комплексонаты металлов, позволяющие модифицировать физико-химические параметры комплексов, придавая им требуемые свойства и качества. Интерес к таким соединениям обуславливает развитие исследований по разработке новых методов синтеза комплексонатов и поиску факторов, которые влияют на физико-химические характеристики соединений и позволяют целенаправленно изменять эти характеристики.

Комплексы $3d$ -металлов с этилендиаминдиантарной кислотой ($edds$, H_4L) изучены достаточно подробно. Показано, что в монокомплексах переходных металлов координация центрального иона осуществляется через два атома азота, атом кислорода α -карбоксильной группы и два атома кислорода β -карбоксильной группы $edds$, то есть происходит замыкание двух 6-членных циклов с двумя β -карбоксильными группами и пятичленного, включающего атом азота, вторая α -COO-группа участия в координации не принимает, а вакантное место во внутренней координационной сфере занимает молекула воды [1—3]. Таким образом открывается возможность получения на основе монокомплексонатов смешанолигандных комплексов (СЛК). В качестве второго лиганда может выступать менее объемный хелант, функциональные группы которого бу-

дут дополнять внутреннюю координационную сферу центрального атома [4, 5].

С другой стороны, вследствие наличия в молекуле монометальных комплексов некоординированной карбоксильной группы $edds$, возможно получение гетерометальных комплексов (ГМК), во внутреннюю координационную сферу которых входят один, два или более металлов. В работах [6, 7] показано, что ГМ комплексы $3d$ -металлов с $edds$ имеют строение искаженного октаэдра, в которых один ион металла связан с NH- и диссоциированными β -карбоксигруппами лиганда, а координационная сфера второго иона металла образована атомами кислорода цепочечных карбоксильных групп и молекулами воды. Указанные выше свойства моно-, смешанных и бигетероядерных комплексонатов позволяют предположить возможность образования устойчивых комплексов, содержащих одновременно два иона металла и два лиганда различной природы.

Цель настоящей работы — изучение процессов комплексообразования ионов меди (II) и кобальта (II) с этилендиаминдиантарной и янтарной кислотами в водных растворах, определение состава и устойчивости образующихся смешанолигандных биметальных комплексов, областей их существования в зависимости от pH растворов.

Для синтеза четырехкомпонентных комплексонатов использовали сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и нитрат кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, янтарную кис-

лоту марки х.ч. Этилендиаминдиантарную кислоту синтезировали по методике [8]. Концентрацию ионов Cu^{2+} и Co^{2+} определяли методом трилонометрического титрования с индикатором мурексид. Растворы edds необходимой концентрации готовили по точно взятой навеске. Исследования в растворах проводили методом электронной спектроскопии при соотношении компонентов 1:1:1 и $C_{M(II)} = 1 \cdot 10^{-2}$ М. Растворитель — вода.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord M-40 в области 50000—11000 cm^{-1} .

На рис. 1 приведены электронные спектры поглощения смешанолигандных биметалльных комплексов Cu^{2+} и Co^{2+} с edds и янтарной кислотами в зависимости от pH раствора. В спектрах имеются три полосы поглощения с максимумами 15360, 1956 и 26280 cm^{-1} . Первый максимум относится к $d-d$ -переходам иона $\text{Cu}(\text{II})$ ($A_{1g} \rightarrow E_g$), второй и третий — обусловлены ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ и ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ переходами иона $\text{Co}(\text{II})$. Разложение указанных полос на Гауссовы составляющие позволило обнаружить, что каждая из этих полос состоит из трех компонентов, значения волновых чисел которых в зависимости от pH раствора приведены в табл. 1.

Наличие трех электронных переходов в спектрах для каждого центрального атома свидетельствует об их октаэдрическом окружении, то есть в смешанолигандном биметалльном комплексе CuCoeddssuc и ион меди, и ион кобальта проявляют координационное число 6. Расстояние между

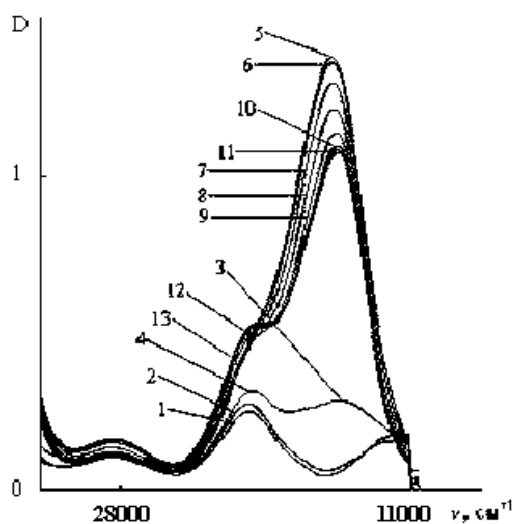


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов комплекса CuCoeddssuc в зависимости от pH: 1 — 0.13; 2 — 0.6; 3 — 0.98; 4 — 1.58; 5 — 2.08; 6 — 2.57; 7 — 2.99; 8 — 3.45; 9 — 3.96; 10 — 4.51; 11 — 4.98; 12 — 5.48; 13 — 6.13.

основными термами для иона Cu^{2+} меньше, чем для иона Co^{2+} и с увеличением pH растворов положение их максимумов изменяется по-разному. Так, в области pH 0.1—3.0 в четырехкомпонентной системе происходит сдвиг основных максимумов в низкочастотную область (26480 → 26400; 19480 → 19390; 15360 → 15040), что свидетельствует об упрочении связей металл—лиганд за счет последовательной депротонизации функциональных групп edds и suc. При pH > 3.0 происходит дальнейшее смещение полосы 15360 cm^{-1} в длинноволновую область и увеличение ее интенсивности, что указывает на образование дополнительного числа связей иона $\text{Cu}(\text{II})$ с лигандами. Положение максимума в области 26480—26620 cm^{-1} , относящегося к $d-d$ -переходам иона Co^{2+} , с ростом pH смещено в коротковолновую область, что связано с ослаблением связей Co —edds. На последний факт указывает и уменьшение интенсивности в ЭСП четырехкомпонентного комплекса полосы 19480 cm^{-1} . Вероятно, что с понижением кислотности растворов при образовании смешанолигандного биметалльного комплекса CuCoeddssuc происходит усиление связи Cu —edds, обусловленное размыканием напряженного шестичленного глицинового цикла в Co —edds, и усиление связи Co —suc за счет свободных COO -групп янтарной кислоты.

Признаком образования смешанолигандного биметалльного комплекса CuCoeddssuc свернутого типа является наличие в ЭСП последнего полос поглощения в области характеристического электронного перехода, наиболее чувствительного к изменению окружения центрального атома, а также близость одного из максимумов к положению соответствующего максимума в спектрах монометалльных, смешанолигандных или гетеробиядерных комплексов этих металлов.

Волновые числа основных максимумов поглощения в четырехкомпонентной системе близки к таковым в монометалльных этилендиаминдисукцинатных системах (15200 cm^{-1} для Cu edds и 19640, 26200 cm^{-1} — для Co edds) и резко отличаются от основных максимумов поглощения сукцинатных комплексов (1200 cm^{-1} — Cu suc, 19400 cm^{-1} — Co suc) (табл. 2).

Положение основных полос поглощения центральных ионов в четырехкомпонентной системе близки к таковым в гетерометалльной системе, в которой ион Cu^{2+} занимает так называемое внутрисферное положение. Лиганд реализует свою максимальную дентатность именно по отношению к иону меди. Координационная сфера Co^{2+} образована атомами кислорода цепочечных карбокси-

Т а б л и ц а 1

Параметры компонентов спектров поглощения комплекса CuCoeddsuc в зависимости от pH раствора

pH	Ион Cu ²⁺		Ион Co ²⁺	
	Тип перехода	ν , см ⁻¹	Тип перехода	ν , см ⁻¹
0.1	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$	11856	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	—
	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13750	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	18063
0.57	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$	11626, 12992	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	17997
	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	14507	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	19578, 21175
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	17997	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	19476, 20994
1.04	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$	12877	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	18804
	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	14622	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	19825, 21241
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	16269	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25798, 26921
1.55	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13601	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	18689
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15281, 17010	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	20138
2.07	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13733	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	18541
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15198, 16697	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	19973
			${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25653, 27201
2.58	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13733	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	18804
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15314, 16697	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	20366
3.00	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13848	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	18689
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15281, 16812	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	20220
			${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25538, 27020
3.6	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13651	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	18574
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15100, 16085	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	20138
4.00	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13470, 14984	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	19018, 20138
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15956, 17125	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25588, 27152
			${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	18986, 20368
4.51	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	14602	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	18986, 20368
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15462, 16993	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25588, 20020
5.0	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13700	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	19018, 20665
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15116, 16993	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25373, 26954
5.5	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13700	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	19089, 20204
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15116, 16664	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25670, 27069
6.0	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13157	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	19087, 20302
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	14721, 16450	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25308, 26954

льных групп и молекулами воды. В спектрах четырехкомпонентного комплекса положение терма $A_{1g} \rightarrow E_g$ иона меди практически совпадает с его

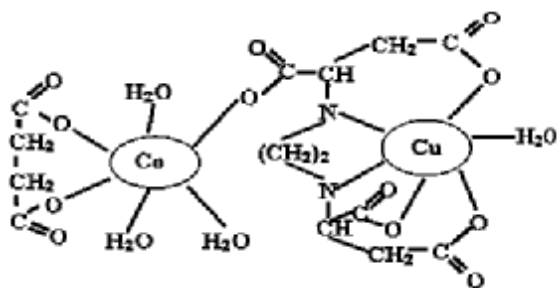
Т а б л и ц а 2

Волновые числа максимумов поглощения в ЭСП меди (II) и кобальта (II) с этилендиаминдиантарной и янтарной кислотами

Форма комплекса	ν , см ⁻¹
Cusuc	12880
Cosuc	12000
Cuedds	15400
Coedds	19880; 26800
Cueddsuc	15000
Coeddsuc	19597; 26967
CuCoedds	15120; 6240
CuCoeddsuc	15120—15080 19480; 26280

положением в комплексе Cuedds, что может свидетельствовать об одностороннем окружении Cu²⁺ как в СЛК, так и в комплексе CuCoeddsuc.

Таким образом, анализ ЭСП системы Cu : Co : edds : suc (1:1:1:1) позволяет сделать вывод об образовании в ней смешанолигандного биметалльного комплекса CuCoeddsuc свернутого типа с неравноценной координацией центральных атомов с донорными группами лигандов. Ион меди связан с двумя атомами азота и тремя атомами кислорода карбоксильных групп edds, а ион кобальта — с двумя карбоксильными группами янтарата и одной α -СОО-группой edds. Координационную сферу иона кобальта до октаэдра дополняют молекулы воды. Внутреннюю координационную сферу смешанолигандного гетероядерного комплекса формирует прежде всего этилендиаминдиантарная кислота, а молекула янтарной кислоты дополняет ее до октаэдрического строения диссоциированными карбоксильными группами. Образование комплекса свернутого типа может быть объяснено также большей электротрицательностью и меньшей ионной поляризуемостью иона Cu²⁺ по сравнению с ионом Co²⁺ и большим ионным радиусом последнего, что тоже облегчает возможность образования более прочных связей Cuedds и формированием внутренней координационной сферы четырехкомпонентного комплекса вокруг иона меди:



Для определения протонного состава образующихся четырехкомпонентных комплексов изучалась зависимость изменения величины оптической плотности D от pH (рис. 2). В области pH 0.5—2.0 наблюдается резкое увеличение интенсивности поглощения, при этом кривая имеет разные градиенты наклона по отношению к оси pH, что связано с образованием как минимум двух комплексов раз-

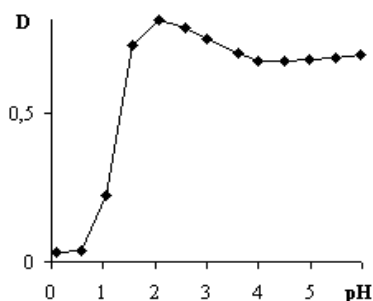


Рис. 2. Изменение величины оптической плотности (D) в системе Cu (II) : Co (II) : edds : suc = 1:1:1:1 от pH.

личного протонного состава. Точка перегиба на кривой $D \rightarrow \text{pH}$ соответствует константе диссоциации COO-групп этилендиаминдиантарной кислоты ($\text{p}K=2.35$), что может свидетельствовать об образовании в сильнокислых растворах монометаллических комплексов с edds. В области pH 2.5—3.5 кривая имеет линейную зависимость, а при $\text{pH} \geq 4.0$ значения оптической плотности становятся постоянными. Вероятно, при pH 2.5—3.5 в системе образуются смешанолигандные гетерометаллические комплексы разного протонного состава, а в слабкокислых средах лиганды полностью депротонированы и в этих условиях доминирует комплекс состава CuCoLS.

С использованием математической программы CLINP 2.1 [9] были рассчитаны константы устойчивости всех форм комплексов, образующихся в системе Cu (II) : Co (II) : edds : suc = 1:1:1:1 (табл. 3).

Как видно из табл. 3, в эквимолярной системе Cu—Co—edds—suc образуются как монометаллические, смешанолигандные, гетерометаллические, так и четырехкомпонентные комплексы, которые до-

минируют в области $\text{pH} > 3.5$. Значения констант устойчивости смешанолигандных гетеробиядерных комплексов выше констант устойчивости соответствующих им моно- или двойных комплексов, что указывает на образование в комплексе CuCoedds—suc дополнительного числа связей по сравнению с более простыми соединениями. Возрастание констант устойчивости депротонированного комплекса CuCoLS по сравнению с комплексами, содержащими протонированные формы обоих лигандов, связано как с образованием связей центральных атомов с диссоциированными амино-группами edds, так и с "хелатным" эффектом за счет образования устойчивых пятичленных β -аланиновых циклов иона меди с функциональными атомами комплексона.

Близкие значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов CuCoH₂LS, CuCoL и CuLS (23.01, 24.58 и 24.99 соответственно) свидетельствуют о том, что в четырехкомпонентном комплексе ион меди связан с NH- и COO⁻-группами edds примерно одинаковыми по прочности связями. Более высокое значение $\lg K_{\text{уст}}$ CuCoHLS связано с участием в координации второй аминогруппы комплексона. Значительно большее значение $\lg K_{\text{уст}}$ комплекса CuCoLS относительно средних двойных или тройных комплексов связано с участием в координации с ионом Co²⁺ диссоциированных карбоксильных групп янтарной кислоты.

На основании значений констант устойчивости построены диаграммы распределения разных комплексных форм в системе Cu (II) : Co (II) : edds : suc = 1:1:1:1 в зависимости от pH растворов (рис. 3). Из диаграмм видно, что образование смеша-

Т а б л и ц а 3

Значения констант устойчивости и области существования комплексов в системе Cu (II)—Co (II)—edds—suc

Форма комплекса	$\lg K_{\text{уст}}$	Область pH
CoS	7.39	0.5—1.7
CoL	14.00	0.5—1.7
CuL	17.13	0.5—2.5
CuHLS	19.56	0.5—2.5
CoLS	20.44	0.5—2.0
CuCoL	24.58	1.0—3.7
CuLS	24.99	2.0—4.0
CuCoH ₂ LHS	20.03	1.0—4.5
CuCoH ₂ LS	23.01	2.8—4.3
CuCoHLS	27.90	>3.0
CuCoLS	31.90	>3.5

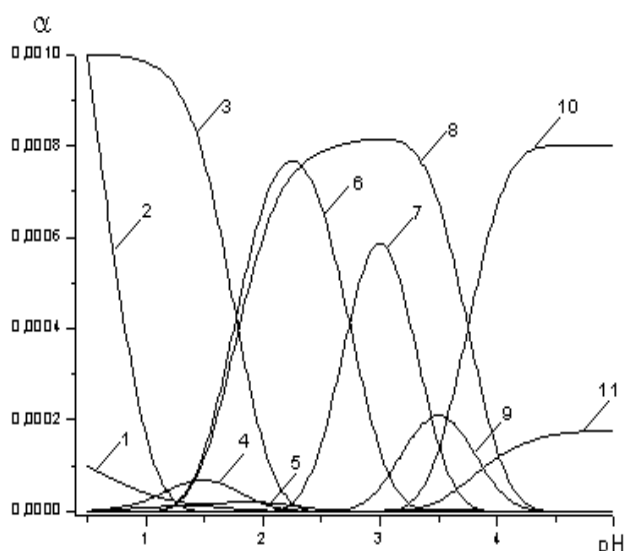


Рис. 3. Диаграмма распределения комплексных форм в системе Cu (II) : Co (II) : edds : suc = 1:1:1:1 от pH: 1 – CoS; 2 – CoL; 3 – CuL; 4 – CuHLS; 5 – CoLS; 6 – CuCoL; 7 – CuLS; 8 – CuCoH₂LHS; 9 – CuCoH₂LS; 10 – CuCoHLS; 11 – CuCoLS.

нолигандных биметаллических комплексов начинается в области pH ≥ 2.5. Наряду с четверными комплексами образуются устойчивые моно-, СЛ и ГМ комплексы с разными протонными формами лигандов, однако их области существования несколько сужены по сравнению с областями существования комплексов CuCoH_nLH_mS (n = 2—0, m = 1, 0), что объясняется большей термодинамической устойчивостью смешанолигандных биметаллических соединений. Преобладающей формой четырехкомпонентного комплекса является депротонированный комплекс CuCoLS, который существует в области pH > 4.5.

РЕЗЮМЕ. Вивчено процеси комплексоутворення в системі Cu—Co—етилендіаміндіянтарна—янтарна кислоти при еквімоларному співвідношенні компонентів та C_{Cu(II)} = 1·10⁻² моль/л методом ЕСП. Показано, що при pH ≥ 3.0 в системі домінують змішанолигандні біметалічні комплекси складу CuCoH_neddsH_msuc (n = 2—0; m = 1, 0). Розраховано константи стійкості та визначено області їх існування в залежності від pH розчину. Змішанолигандний біметалічний комплекс CuCoeddsuc є комплексом згорнутого типу з неравноцін-

ною координацією центральних атомів з донорними групами лігандів. Йон міді зв'язаний з двома атомами азоту та трьома атомами кисню карбоксильних груп edds, а йон кобальту — з двома карбоксильними групами янтартату та однією α-COO-групою edds. Координаційну сферу йона кобальту до октаедру доповнюють молекули води.

SUMMARY. The process of complexes formation in system Cu(II)—edds at equimolar proportional and C_{Cu(II)} = 1·10⁻³ M by method of electronic spectroscopy, was investigated. At pH ≥ 3.0 in system predominantly formation mixed ligand bimetallic complexes CuCoH_neddsH_msuc (n = 2—0; m = 1, 0) was observed. The constant of stabilities of complexes was calculated. The region of existence at others pH was established. The mixed ligand bimetallic CuCoeddsuc complexes the reductive (convolume) type with has unequal coordination of central atoms with donor groups of ligand by method of electronic spectroscopy was shown. In complexes the ion of copper bonds with two atoms of nitrogen and three atoms of oxygen carboxylic group's edds was established. The ion of cobalt bonds with two carboxylic group disuccinates and α-COO-group edds. The octahedral configuration ion of cobalt was realized due to two molecules of water.

1. Гороховатская М.Я, Тананаева Н., Костромин Н.А., Трунова Е.К. // Журн. теорет. и эксп. химии. -1990. -**26**, № 2. -С. 196—201.
2. Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Мазуренко Е.А., Макотрик Т.А. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 4. -С. 87—91.
3. Majer J., Springer V., Kopecka B. // Chem. Zvesti. -1966. -**20**, № 6. -Р. 414—422.
4. Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Роговцов А.А., Шевченко Ю.Б. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 5. -С. 6—9.
5. Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Тананаева Н.Н. // Там же. -1991. -**57**, № 12. -С. 1239—1243.
6. Трунова Е.Е., Бережницкая А.С., Груша В.В. // Там же. -2004. -**70**, № 9. -С. 7—9.
7. Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Макотрик Т.А., Мазуренко Е.А. // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -№ 3. -С. 28—31.
8. Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Макотрик Т.А., Роговцов А.А. // Там же. -2001. -№ 4. -С. 28—31.
9. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.

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

Поступила 26.11.2007