

УДК 546.73 : 54-386

Е.К. Трунова, Е.В. Осадчая, А.В. Васин, Т.А. Макотрик

СМЕШАНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II) С ЭТИЛЕНДИАМИНДИЯНТАРНОЙ И ЯНТАРНОЙ КИСЛОТАМИ

В зависимости от pH раствора и концентрации Co(II) методом ЭСП изучено комплексообразование в системах Co(II)—edds—suc при эквимолярных соотношениях компонентов. Установлено образование разнопротонированных смешанолигандных комплексов общего состава Co (H_nL) (H_mS) (n = 2—0; m = 1, 0), рассчитаны константы их устойчивости и диаграммы распределения. Показано, что увеличение концентрации Co(II) ведет к уменьшению ассортимента комплексов. Комплексы Co(II) с этилендиаминдиянтарной и янтарной кислотами имеют строение искаженного октаэдра, в котором связь центрального атома осуществляется с атомами кислорода диссоциированных карбоксильных групп обоих лигандов и аминогруппами edds.

ВВЕДЕНИЕ. Изучение смешанолигандного комплексообразования занимает особое место в химии координационных соединений, поскольку сочетание лигандов различной природы в одной внутренней координационной сфере комплекса позволяет увеличить их растворимость, стабилизировать неустойчивые степени окисления, увеличить скорость экстракции, подавить гидролиз и т.д. [1, 2]. Во многих работах показано участие смешанолигандных комплексов (СЛК) в биологических процессах: СЛК присутствуют в крови, лимфе живого организма, определяют значение многих жизненно важных процессов [3, 4]. Известно, что комплексы 3d-металлов на основе этилендиаминдиянтарной кислоты (edds, H₄L) обладают биологической активностью [5—7]. Введение в биологически активный комплекс второго лиганда позволяет за счет эффекта синергизма увеличить биологическую активность соединения и повысить его растворимость. В качестве второго лиганда может выступать менее объемный хелат, функциональные группы которого будут дополнять внутреннюю координационную сферу центрального атома. В работах [8—10] исследовано смешанолигандное комплексообразование в системах Fe(III)—этилендиаминдиянтарная кислота—оксикислота (винная или лимонная, HA) и Mn(II)—edds—тиомочевина (thio) при эквимолярных соотношениях компонентов. Установлено образование СЛК состава Fe(H_nL)(H_mA), Fe₂(H_n-L)₂(H_mA)₂ (n = 2—0, m = 2—0); Mn(H_nL)thio. Показано, что в подобных комплексах максимальное координационное число центрального атома реализуется за счет образования связей иона металла с донорными атомами второго лиганда. При

этом происходит как простое дополнение координационной сферы катиона за счет вытеснения молекулы воды (в случае тиомочевины), так и перераспределение дентатности между лигандами “гостя” и “хозяина” (в случае оксикислот).

Смешанолигандные комплексы кобальта (II) в водных растворах изучены сравнительно мало, смешанолигандное комплексообразование в системах, содержащих одновременно этилендиаминдиянтарную и янтарную (suc, H₂S) кислоты, не исследовано вообще. Поэтому представляет интерес исследовать СЛК Co(II) с вышеуказанными кислотами, так как кобальт (II) входит в ряд ферментов, активизирующих синтез метионина и нуклеиновых кислот, повышающих содержание белкового азота [11]. Янтарная кислота применяется в медицине как противострессовое, противовоспалительное и антиоксидантное средство, стимулирующее работу нервной системы, сердца, почек, органов дыхания и др. [12].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для синтеза комплексов использовали CoCl₂·6H₂O марки ч.д.а., янтарную кислоту марки ч. и этилендиаминдиянтарную кислоту, синтезированную по методике [13]. Точную концентрацию кобальта определяли методом трилонометрического титрования с индикатором мурексид. Растворы edds и suc готовили по точно взятой навеске. Исследования проводили в водных растворах методом электронной спектроскопии и ЯМР на ядрах ¹³C при эквимолярном соотношении компонентов и C_{Co(II)} = 1·10⁻³; 1·10⁻²; 1·10⁻¹ моль/л.

Электронные спектры записывали на спектрофотометре Specord M-40 в области 30000—11000 см⁻¹. Величину pH контролировали с помо-

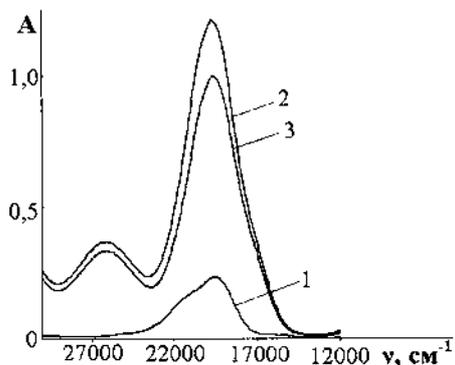


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплексов Cosuc (1), Coedds (2), Coeddsuc (3). $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

щью рН-метра рН-150 МА. Спектры ЯМР ^{13}C снимали на спектрометре Avance 400 фирмы Bruker.

На рис. 1 приведены электронные спектры поглощения иона Co(II) в моно- и смешанолигандных комплексах. Положение основных полос поглощения в ЭСП комплексов соответствует $d-d$ -переходам иона Co(II) в октаэдрическом поле, имеющих три разрешенных по спину перехода из основного состояния ${}^4T_{1g}(F)$ в состояния ${}^4T_{2g}$, ${}^4A_{2g}$ и ${}^4T_{1g}(P)$. Для сукцинатного комплекса кобальта (кривая 1) полоса поглощения имеет максимум при 19560 см^{-1} , соответствующий переходу ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ иона кобальта [14]. В спектрах Co-edds и Co-edds-suc (кривые 2 и 3 соответственно), кроме максимумов при 19720 и 19640 см^{-1} , фиксируются максимумы при 26160 и 26080 см^{-1} , соответствующие ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ -переходу Co(II) . Проявление данного запрещенного по спину перехода по сравнению с комплексом Co-suc обусловлено усилением влияния поля edds, который является объемным лигандом с большим числом донорных атомов, способных образовывать связи с центральным атомом. Следует отметить, что в СЛК максимумы полос поглощения, по сравнению с монокомплексом Coedds , смещены в длинноволновую область, что свидетельствует о прохождении процесса смешанолигандного комплексообразования: молекула янтарата внедряется во внутреннюю координационную сферу этилендиамидянтаратного комплекса, при этом происходит ослабление связей металл—комплексон из-за нарушения вторым лигандом структуры монокомплекса, что, вероятно, связано с взаимным отталкиванием лигандов. Однако структуру СЛК определяет edds как более объемный лиганд, о чем свидетельствует сходство элек-

тронных спектров моно- и смешанолигандного комплексов.

При увеличении рН растворов как для Co-edds , так и для Coedds-suc наблюдается батохромный сдвиг максимумов $d-d$ -переходов, что указывает на уменьшение степени аксиального искажения и усиление акцепторных свойств лигандов, то есть упрочению связей металл—лиганд за счет образования дополнительного числа связей Co(II) с донорными атомами лигандов по мере их депротонизации.

Для определения протонного состава образующихся комплексов изучалась зависимость изменения оптической плотности (A) от рН растворов (рис. 2). Наличие ступенек и различие градиентов наклона на приведенных кривых свидетельствует о существовании различных по степени протонирования форм комплексов. Так, при

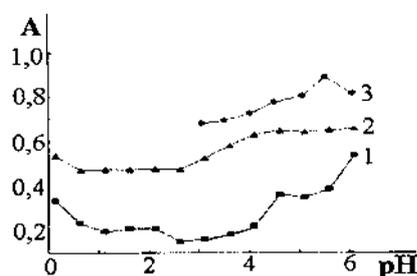


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от рН для системы Co-edds-suc : $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ (1), $1 \cdot 10^{-2}$ (2), $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л (3).

$C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л $^{-2}$ в смешанолигандной системе образуются 3 типа по-разному протонированных комплексов: при $\text{pH} < 2.5$, вероятно, существует комплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{S}]^{2-}$, в области $\text{pH} 2.5-4$ — $[\text{Co}(\text{HL})\text{S}]^{3-}$, при $\text{pH} > 4$ доминирует форма $[\text{CoLS}]^{4-}$. При концентрации $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^3$ моль/л в исследуемых системах образуется большее число координационных частиц, а при $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л — меньше. Следовательно, увеличение концентрации Co(II) ведет к уменьшению ассортимента комплексов.

Количественную оценку процессов моно- и смешанолигандного комплексообразования проводили с помощью математической программы CLINP 2.1 [15], которая позволяет определить состав, долю и константы устойчивости образующихся комплексов. Значения констант устойчивости комплексов приведены в таблице.

Как видно из таблицы, в смешанолигандной системе образуются СЛК, в состав которых вхо-

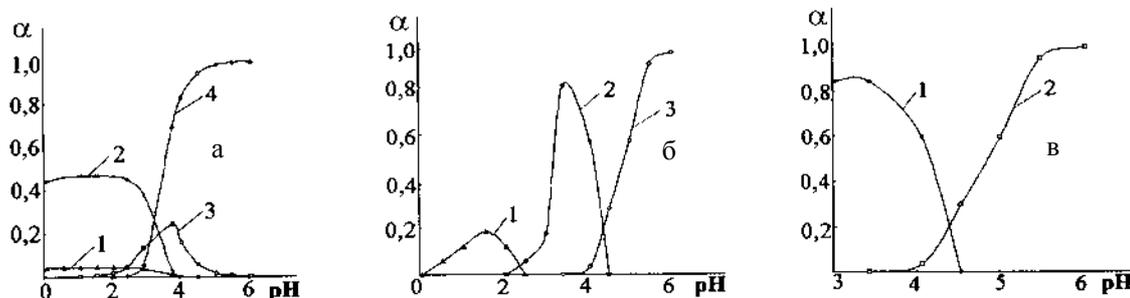


Рис. 3. Диаграммы распределения комплексов в системе $\text{Co} : \text{edds} : \text{suc} = 1:1:1$. $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л: 1 — CoH_2LS ; 2 — CoHLS ; 3 — $\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2\text{S}_2$; 4 — CoLS (а); $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л: 1 — CoH_2LS ; 2 — CoHLS ; 3 — CoLS (б); $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л: 1 — CoHLS ; 2 — CoLS (в).

Состав и значения констант устойчивости комплексных форм в системах $\text{Co(II)} : \text{suc} = 1:1$, $\text{Co(II)} : \text{edds} = 1:1$, $\text{Co(II)} : \text{edds} : \text{suc} = 1:1:1$

Система	Форма комплекса*	$\lg K_{\text{уст}}$
$\text{Co(II)} : \text{suc} = 1:1$	CoHS	5.87
	CoS	7.39
$\text{Co(II)} : \text{edds} = 1:1$	CoH_2L	5.00
	CoHL	7.99
	CoL	13.13
	$\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2\text{S}_2$	25.02
$\text{Co(II)} : \text{edds} : \text{suc} = 1:1:1$	CoH_2LS	10.99
	CoHLS	14.99
	CoLS	20.44
	$\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2\text{S}_2$	25.02

* Заряды комплексных ионов опущены.

дят по-разному протонированные формы обоих лигандов. По мере депротонирования лигандов закономерно увеличиваются значения констант устойчивости комплексов, что связано с ростом числа координированных групп в СЛК. Разница в значениях $\lg K_{\text{уст}}$ в ряду $\text{CoH}_2\text{LS} \rightarrow \text{CoHLS} \rightarrow \text{CoLS}$ составляет ~5 порядков, что дает основание предположить одинаковые структурные изменения в комплексах при последовательном депротонировании лигандов. В комплексе CoH_2LS ион кобальта координирован β -карбоксылными группами edds и полностью депротонированным остатком сукцината. Возрастание $\lg K_{\text{уст}}$ при переходе к формам CoHLS и CoLS обусловлено участием в координации к центральному атому аминогрупп этилендиаминдиантарной кислоты. В смешанолигандной системе существует также и димерный комплекс состава $\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2\text{S}_2$, константа устойчивости которого больше, чем удвоенная кон-

станта соответствующего ему мономерного комплекса CoH_2LS ($\lg K_{\text{уст. дим}} > \lg K_{\text{уст. мон}}$). Следовательно, в димерном комплексе по сравнению с мономерной формой реализуется большее число связей и хелатных циклов.

По значениям констант устойчивости были рассчитаны и построены диаграммы распределения всех образующихся комплексных форм в зависимости от pH растворов (рис. 3). Из диаграмм распределения видно, что смешанолигандные комплексы образуются уже в сильнокислой области, в которой устойчивыми являются комплексы CoH_2LS и CoHLS . С увеличением pH раствора происходит их переход в депротонированную форму. Увеличение концентрации Co(II) приводит к тому, что в системах преобладают комплексы с менее протонированными анионами edds и расширяются области их существования. Доминирующей формой комплекса для всех трех систем является комплекс CoHLS , однако в более концентрированных растворах его образование сдвигается в менее кислую область. Образование CoLS начинается при $\text{pH} > 2.5$ и происходит постепенное его накопление, а при $\text{pH} > 4.0$ эта форма полностью доминирует при всех изученных концентрациях Co(II) , поскольку с увеличением в растворе доли депротонированных форм кислот осуществляется максимальное использование дентатности лигандов при насыщении координационной емкости иона металла. При $C_{\text{Co(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается самое большое разнообразие комплексных форм (рис. 3, а). Возможно, эта концентрация является граничной, при которой равновероятно образование смешанолигандных комплексов, содержащих лиганды в разной протонной форме. Кроме того, это область, где имеется возможность перехода мономер \rightarrow димер. Последний факт подтверждается существованием в дан-

ной системе димерного комплекса $\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2\text{S}_2$ в области pH 1—5.

Изучение спектров ЯМР ^{13}C в растворах комплексов $\text{Co}(\text{II})$ с этилендиаминдиантарной и янтарной кислотами ($C_{\text{Co}(\text{II})} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л) позволило по изменению положения сигналов установить способ координации центрального атома с функциональными группами лигандов.

Молекула этилендиаминдиантарной кислоты содержит четыре группы с неэквивалентными атомами углерода: в сильных полях располагаются сигналы метиленовых углеродов $-\text{CH}_2-$ (~40 м.д. (1)) и сигналы этиленового мостика edds ($-\text{CH}_2-$)₂ (56 м.д. (2)); сигнал в области 75 м.д. относится к метиленовой группировке $-\text{CH}$ (3); в слабых полях (185—190 м.д.) фиксируются 2 сигнала, относящихся к α - и β -карбоксильным группам (4 и 5 соответственно). Для янтарной кислоты, содержащей 2 неэквивалентных атома углерода, сигнал ($-\text{CH}_2-$)-групп, расположенный в области ~43 м.д., перекрывается с сигналом $-\text{CH}_2$ edds, сигнал в области ~180 м.д. относится к карбоксильным группам сукцината (6). На рис. 4 приведены зависимости химического сдвига (δ) этих сигналов от pH при комплексообразовании $\text{Co}(\text{II})$ с edds и suc.

Как видно из рис. 4, в СЛК-системе до pH 4.0 сигналы CH_2 -групп, $\beta\text{-COO}^-_{\text{edds}}$ и $\text{COO}^-_{\text{suc}}$ смещаются в слабое поле, сигналы этиленового мостика и $\alpha\text{-COO}_{\text{edds}}$ не меняют своего положения. Сигналы метиленового углерода значительно смещены в сильное поле. Подобный сдвиг сигналов обусловлен образованием связи иона $\text{Co}(\text{II})$ с β -карбоксильными группами edds и $\text{COO}^-_{\text{suc}}$. При увеличении pH (5.0—6.0) сигналы метиленовых углеродов, этиленового мостика и CH -группы существенно смещаются в сильное поле, что связано с координацией аминогрупп edds к иону $\text{Co}(\text{II})$ и поляризацией связи $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$ при депротонировании лигандов, сопровождающейся уменьшением электронной плотности на атомах кислорода и водорода с одновременным ее увеличением на атомах углерода. В этой же области pH происходит значительный сдвиг сигнала $\beta\text{-COO}_{\text{edds}}$ в область слабых полей, а положение сигналов $\alpha\text{-COO}_{\text{edds}}$ и COO_{suc} остается неизменным, что обусловлено расширением внутренней сферы комплекса Coedds за счет увеличения расстояний $\text{Co}-\text{N}$ при присоединении второго лиганда. Очевидно, при этих pH молекула edds является полностью депротонированной и средний смешанолигандный комплекс образуется при диссоциации

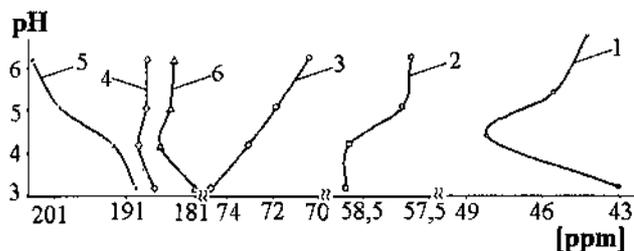


Рис. 4. Смещение сигналов ^{13}C в зависимости от pH раствора в комплексе Coedds suc : 1 — CH_2 ; 2 — $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_{\text{edds}}$; 3 — CH_{edds} ; 4 — $\alpha\text{-COOH}_{\text{edds}}$; 5 — $\beta\text{-COOH}_{\text{edds}}$; 6 — COOH_{suc} .

монопротонированного соединения. Одна карбоксильная группа edds при метиновом углероде участия в координации не принимает. Кроме того, сильное смещение сигнала CH -группы в слабых растворах является следствием индукционного эффекта, возникающего в результате депротонирования аминогрупп и вхождения во внутреннюю координационную сферу комплекса молекулы янтарной кислоты.

Таким образом, при исследовании смешанолигандного комплексообразования $\text{Co}(\text{II})$ с edds и янтарной кислотой установлено образование СЛК, в которых в зависимости от pH растворов и $C_{\text{Co}(\text{II})}$ оба лиганда находятся в разной степени протонирования. Строение СЛ комплексов определяет edds как более объемный лиганд, янтарная кислота дополняет вакантные координационные места центрального атома до октаэдра (к.ч. $\text{Co}(\text{II})=6$) карбоксильными группами.

РЕЗЮМЕ. В залежності від pH розчину та концентрації $\text{Co}(\text{II})$ методом ЕСП вивчено комплексоутворення в системах $\text{Co}(\text{II})\text{—edds—suc}$ при еквімолярних співвідношеннях компонентів. Встановлено утворення різнопротонованих змішанолигандних комплексів загального складу $\text{Co}(\text{H}_n\text{L})(\text{H}_m\text{S})$ ($n = 2\text{—}0$; $m = 1, 0$), розраховано константи їх стійкості та побудовано діаграми розподілу. Показано, що збільшення концентрації $\text{Co}(\text{II})$ веде до зменшення асортименту комплексів. Комплекси $\text{Co}(\text{II})$ з етилендіаміндиантарною та янтарною кислотами мають будову викривленого октаедру, в якому зв'язок центрального атома здійснюється з атомами кисню дисоційованих карбоксильних груп обох лігандів та аміногрупами edds.

SUMMARY. Complexation in $\text{Co}(\text{II})\text{—edds—suc}$ systems at equimolar components ratios was studied by UV-Vis spectroscopy depending of pH and Co concentration. Formation of mixed ligand complexes of general formula $\text{Co}(\text{H}_n\text{L})(\text{H}_m\text{S})$ ($n = 2\text{—}0$; $m = 1, 0$) observed, stability

constants and complexes-distribution diagrams were calculated. It was shown that increasing of Co(II) concentration results in decreasing of diversity of formed complexes. Cobalt complexes with ethylenediaminedisuccinic and succinic acids adopt distorted octahedral structure, with bonding of metal ion to deprotonated carboxy groups of both ligands and aminogroups of edds.

1. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. -М.: Химия, 1983.
2. Барханова Н.Н., Дятлова Н.М., Фридман А.Я. // Журн. неорган. химии. -1973. -18, № 6. -С. 1489—1494.
3. Bhattacharya P.K. // J. Sci. and Ind. Res. -1981. -20, № 6. -Р. 382—395.
4. Яцимирский К.Б. Биологические аспекты координационной химии. -Киев: Наук. думка, 1979.
5. Мазуренко Е.А., Трунова Е.К. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 7. -С. 24—32.
6. Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Груша В.В. // Там же. -2004. -70, № 9. -С. 7—9.
7. Шадчина Т.М., Прядкина Г.О., Трунова О.К. //

Физиология и биохимия культурных растений. - 2008. -40, № 5. -С. 435—440.

8. Тананаева Н.Н., Трунова Е.К., Мазуренко Е.А. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 12. -С. 1239—1243
9. Тананаева Н.Н., Трунова Е.К., Макотрик Т.А., Мазуренко Е.А. // Там же. -2001. -67, № 3. -С. 27—31.
10. Трунова Е.К., Роговцов А.А., Мазуренко Е.А., Шевченко Ю.Б. // Там же. -2003. -69, № 5. -С. 6—9.
11. Гроссе Э., Вайсмантель Х. Химия для любознательных. Изд. 2-е. -Л: Химия, 1985.
12. Сребродольский Б.И. Мир янтаря. -Киев: Наук. думка, 1988. -С. 144.
13. Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Роговцов А.А., Макотрик Т.А. // Вопросы химии и хим. технологии. -2001. -№ 4. -С. 28—31.
14. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч. 3. -М: Мир, 1969. -С. 286—287.
15. 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 29.04.2010

УДК 544.353

Р.М. Пшеничний, Р.М. Савчук, А.І. Самчук, А.О. Омельчук

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ТА ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ У ЄВТЕКТИЧНОМУ РОЗПЛАВІ LiF—NaF

Методами ізотермічного насичення, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), рентгенофазового аналізу досліджено розчинність La_2O_3 , Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Ho_2O_3 , Tm_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Sr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , ZnO , CdO у розплавленій евтектичній суміші NaF—LiF . Встановлено, що між розчинністю досліджених оксидів та теплотами утворення цих оксидів, значеннями електронегативностей виконуються лінійні кореляційні залежності. У продуктах взаємодії розплаву-розчинника з оксидом РЗЕ ідентифіковані оксофториди РЗЕ.

ВСТУП. Розплавлені сольові суміші знайшли широке використання в якості реакційних середовищ у різних галузях науки та техніки [1—6]. Зокрема, без них неможливе отримання металів з високим негативним значенням електродного потенціалу (серед яких лужні, лужно-земельні, рідкісноземельні метали, алюміній) та сплавів на їх основі [1—4]. Легкоплавкі фторидні суміші металів з невеликим перегином захвату теплових нейтронів (літій, натрій, цирконій тощо) рекомендо-

вано використовувати в якості носіїв ядерного палива в атомних реакторах нового покоління [5, 6]. Композиції на основі галогенідів цирконію, рідкісноземельних елементів різних ступенів окиснення прозорі в ІЧ-області спектру. Завдяки унікальним оптичним характеристикам їх використовують як матеріали оптичної електроніки та фотоніки, лазерної техніки [7].

Однією з необхідних умов функціонування розплавлених реакційних середовищ є контроль за

© Р.М. Пшеничний, Р.М. Савчук, А.І. Самчук, А.О. Омельчук, 2010