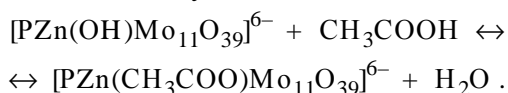


заміщення ацетат-йонем ліганду біля металу (II) у складі комплексу:



Проте значний надлишок оцтової кислоти приводить до часткового руйнування ГПК (табл. 2, зразки 13, 14) (рис. 1, крива 5) внаслідок вилучення металів (II) із складу ГПК з утворенням їх ацетатних комплексів.

Таким чином, між ненасиченим моновакантним ГПК $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ та двозарядними катіонами цинку, кадмію і ртуті, для яких характерна октаедрична конфігурація координаційної сфери комплексів, утворюються комплекси зі співвідношенням компонентів 1:1. Аква-ліганд біля металу в складі комплексу здатний депротонуватися та заміщуватися на інший ліганд (ацетат-йон).

РЕЗЮМЕ. Методом ЯМР ^{31}P , електронної спектроскопії та елементного аналізу досліджено умови утворення комплексів цинку (II), кадмію (II) та ртуті (II) з ненасиченим моновакантним гетерополианионом $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$. Установлено утворення в водних розчинах при рН 1.5—4.7 комплексів з співвідношенням

фосфор : металл : молибден = 1:1:11, которые выделены в виде малорастворимых цезиевых солей.

SUMMARY. It is studied by methods of NMR ^{31}P and electronic spectroscopy and element analyses the conditions the formation complexes of zinc (II), cadmium (II) and mercurium (II) with unsaturated monovacant heteropolyanion $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$. It is established the formation in water solution by рН 1.5—4.7 complexes with relationship phosphor : metal : molibdenium = 1:1:11, which were precipitated as insoluble salt with Cs^+ cations.

1. Чуваев В.Ф. // Журн. неорган. химии. -2002. -**47**, № 4. -С. 634—643.
2. Дубовик Д.Б., Тихомирова Т.И., Иванов А.В. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -**5**, № 9. -С. 902—920.
3. Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A. // Chem. Reviews. -1998. -**98**, № 1. -С. 327—357.
4. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. -Новосибирск: Наука, Сиб. отд-е, 1990.
5. Добрынина Н.А. // Журн. неорган. химии. -2002. -**47**, № 4. -С. 577—587.
6. Юрченко Э.Н. // Координац. химия. -1993. -**19**, № 10—11. -С. 814—830.
7. Pettersson L., Andersson I., Ohman L.-O. // Inorg. Chem. -1986. -**25**, № 26. -P. 4726—4733.
8. Демушева Л.Г., Кузнецова Л.И., Федотов М.А. // Координац. химия. -2001. -**27**, № 11. -С. 890—897.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 22.01.2004

УДК 541.49:546.56

Е.К. Трунова, А.С. Бережницкая, Е.А. Мазуренко, Т.А. Макотрик

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cu (II) С ЭТИЛЕНДИАМИНДИСУКЦИНАТОМ

Методом електронної спектроскопії досліджено комплексотворення в системі Cu (II)—edds при еквімолярних співвідношеннях компонентів і $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М. В залежності від рН розчинів виявлено утворення різних димерних форм комплексів, розраховані їх константи стійкості і діаграми розподілу. Показано, що комплекси Cu (II) з edds мають строєння искаженого октаєдра, в якому зв'язок металу-комплексотворителя здійснюється з NH- і дисоційованими карбоксигрупами ліганду.

В настоящее время внимание исследователей в области химии координационных соединений привлекает создание соединений определенного состава с заданными свойствами. Среди подобных соединений особое место занимают комплексонаты 3d-металлов, применение которых разнообразно, — они используются в нефтяной и газовой промышленности для отмычки технологического оборудования, в

пищевой промышленности, медицине и т.д. [1]. Широкое применение комплексонаты переходных металлов нашли в сельском хозяйстве в качестве восполнителей нехватки микроэлементов для растений. Для получения биологически активных комплексонатов используют целый ряд лигандов — этилендиаминтетрауксусную (edta), диэтилентриаминпентауксусную (dtpu), оксоэтилендифосфоновую (oedf) кис-

© Е.К. Трунова, А.С. Бережницкая, Е.А. Мазуренко, Т.А. Макотрик, 2005

лоты и др. [2—4]. Наиболее интересной является этилендиаминдиантарная кислота (edds, L), которая, в отличие от своего структурного аналога edta, в живом организме разлагается на семь незаменимых аминокислот. Ее комплексы с Fe (III) и Mn (II) нашли применение в качестве кормовых добавок для животных и микроудобрений для растений [5]. Восполняя и поддерживая необходимый микроэлементный баланс для живых организмов, не менее важными могут стать комплексы меди, поскольку медь принимает участие в углеродном и белковом обменах в растениях, способствует синтезу витаминов В, С, Р, Е. Нехватка ионов меди приводит к снижению активности синтетических процессов [6]. Поэтому создание биологически активных комплексов на основе edds и меди (II) является интересной и актуальной проблемой. С целью нахождения оптимальных условий синтеза таких соединений и определения концентрационных режимов по их применению необходимо исследовать процессы комплексообразования в системе медь (II)—edds, определить состав, устойчивость и структуру комплексов в растворе.

Цель настоящей работы — исследование взаимодействия ионов меди (II) с этилендиаминдиантарной кислотой в растворе методом электронной спектроскопии. Электронная спектроскопия является одним из наиболее удобных и точных методов установления симметрии ближайшего окружения центрального атома для большинства ионов $3d$ -металлов. Исходя из анализа положения и интенсивности полос поглощения $d-d$ переходов, можно установить строение координационного полиэдра.

Для синтеза комплексоната меди использовали сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки х.ч. Точную концентрацию ионов Cu^{2+} определяли методом трилометрического титрования с индикатором мурексид. Растворы edds необходимой концентрации готовили по точно взятой навеске. Исследования в растворах проводили методом электронной спектроскопии при эквимолярном соотношении компонентов и $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М. Растворитель — вода.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord M-40 в области $50000-11000 \text{ см}^{-1}$.

Спектрофотометрическое исследование в системе $\text{Cu(II)} : \text{edds} = 1:1$ проводили методом сдвига равновесия. В ЭСП растворов (рис. 1) наблюдаются два максимума в области $16000-$

14000 и $38000-45000 \text{ см}^{-1}$. Первый из них соответствует переходам $B_{1g} \rightarrow E_g$ и $B_{1g} \rightarrow A_{2g}$, характерных для иона меди (II) в псевдооктаэдрическом окружении. Искажение октаэдрической конфигурации является результатом эффекта Яна-Теллера [7]. Следовательно, в комплексе с edds медь проявляет координационное число, равное 6, то есть связь центрального атома осуществляется со всеми донорными группами лиганда. Незначительный сдвиг максимума, соответствующего $d-d$ переходам иона меди (II) в длинноволновую область, при низких значениях pH (0.3—3.0) указывает на уменьшение степени аксиального искажения и усиление акцепторных свойств комплекса, то есть упрочение связей металл—лиганд. С увеличением pH происходит дальнейшее смещение максимума этой полосы в область длинных частот и увеличение ее интенсивности, что указывает на образование дополнительного числа связей Cu(II) с edds за счет депротонизации последней. Второй максимум в области $38000-45000 \text{ см}^{-1}$ относится к поглощению самого лиганда и с ростом pH также смещается в область высоких частот.

Для определения протонного состава образующихся комплексов изучалась зависимость изменения величины оптической плотности A от pH (рис. 2). В области pH 0.5—3.0 происходит линейное увеличение A , при pH 3.5 наблюдается резкий скачок интенсивности, что свидетельствует о наиболее стабильном (энергетически выгодном) состоянии комплекса определенного состава. При дальнейшем повышении pH до 5.5 кривая снова имеет линейную

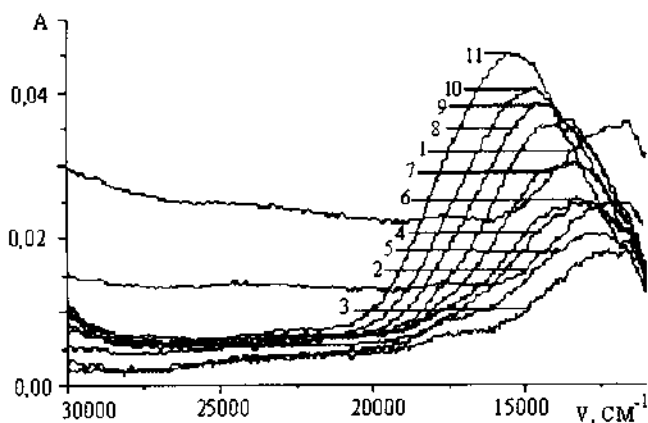


Рис. 1. ЭСП комплексов Cu(II) с edds ($C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М) в зависимости от pH растворов: 1 — 0.5; 2 — 1; 3 — 1.5; 4 — 2; 5 — 2.5; 6 — 3; 7 — 3.5; 8 — 4; 9 — 4.5; 10 — 5; 11 — 5.5.

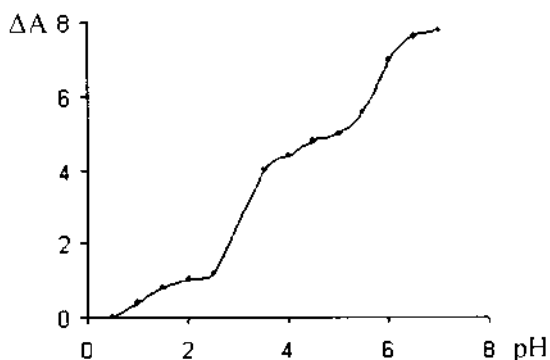


Рис. 2. Изменение величины оптической плотности (A) в системе $\text{Cu}(\text{II}) : \text{edds} = 1:1$ в зависимости от pH.

зависимость, а при $\text{pH} \geq 6.0$ значения оптической плотности выходят на постоянные значения. Изменение оптической плотности от pH обусловлено образованием как минимум четырех типов комплексов.

Для количественной оценки процессов комплексообразования в системе $\text{Cu}(\text{II})-\text{edds}$ использовалась математическая программа CLINP 2.1 [8], позволяющая определить состав, долю и константы диссоциации образующихся комплексов. В матрицу для расчетов вводили константы диссоциации edds: $\sum \lg K_n$ (-2.95, -3.88, -6.83, -9.96) при $n=1-4$ и константы устойчивости комплексов CuH_3edds [9]. Для расчета использовали модели комплексов, которые по предварительным данным могли бы образовываться в данной системе. Адекватность модели эксперименту оценивали по уровню погрешности измеренных светопоглощений (0.12) и по совпадению рассчитанной и экспериментальной кривых зависимости A от pH. Комплексы, при введении которых в модель для расчета достигалась

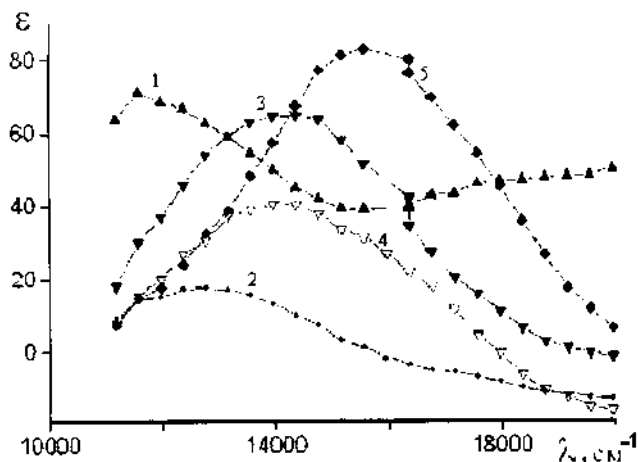


Рис. 3. Изменение значений молярных коэффициентов поглощения (ϵ) в зависимости от длины волны комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с edds.

лась адекватность модели эксперименту, приведены в таблице.

На рис. 3 показана зависимость значений молярных коэффициентов экстинкции (ϵ) от длины волны комплексов меди (II) с edds. Наибольшие значения имеют комплексы $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2$, $\text{Cu}_2(\text{HL})_2$ и $\text{Cu}_2(\text{L})_2$. Комплексы $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})$ и $\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L})$ по значениям занимают промежуточное положение. Причем при переходе $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{HL})_2 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{L})_2$ максимумы смещены в длинноволновую область, что однозначно свидетельствует о значительном повышении устойчивости этилендиаминдисуццианатов меди за счет отщепления третьего и четвертого протонов от COO-групп edds, то есть происходит образование связей сначала с α -, а затем с β -карбоксыльными группами лиганда. Для комплексов, содержащих по-разному протонированные группы edds, значения молярного коэффициента экстинкции ниже, чем для ди-, моно- и тетрапротонированного комплексов, а положение максимума ϵ для $\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L})$ практически совпадает с таковым для $\text{Cu}_2(\text{HL})_2$. Очевидно, это связано с тем, что в монопротонированном комплексе связи центрального атома с функциональными группами лиганда более прочные, чем в $\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L})$ за счет образования хелатного цикла. При отщеплении одного про-

Протонный состав, значения констант диссоциации и коэффициентов молярной экстинкции комплексов меди (II) с edds

Комплекс	$\lg K_{\text{дис}}$		ϵ_{max}
	Уравнение диссоциации	Значение	
$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2$	$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL}) + \text{H}^+$	-0.65 ± 0.17	73.1
$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})$	$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL}) \rightarrow \text{Cu}_2(\text{HL})_2 + \text{H}^+$	-3.54 ± 0.06	19.8
$\text{Cu}_2(\text{HL})_2$	$\text{Cu}_2(\text{HL})_2 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L}) + \text{H}^+$	-5.3 ± 0.4	64.5
$\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L})$	$\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L}) \rightarrow \text{Cu}_2(\text{L})_2 + \text{H}^+$	-5.5 ± 0.3	40.0
$\text{Cu}_2(\text{L})_2$			86.3

тона от COO-группы и образовании $\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L})$ цикл размыкается, и связь $\text{Cu}-\text{COO}^-$ становится более слабой. В депротонированном комплексе ион меди связан со всеми донорными атомами лиганда за счет дополнительного замыкания двух β -карбокисильных групп.

Значения $\lg K_{\text{дис}}$ в ряду $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL}) \rightarrow \text{Cu}_2(\text{HL})_2 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L}) \rightarrow \text{Cu}_2(\text{L})_2$ закономерно увеличиваются (по абсолютной величине) (таблица). Причем $\lg K_{\text{дис}}$ комплекса $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2$ значительно ниже, чем $\lg K_{\text{дис}}$ $\text{Cu}_2(\text{HL})_2$ (0.65 и 5.3). Следовательно, отщепление протона происходит намного легче в дипротонированном, чем в монопротонированном комплексе. Значение $\lg K_{\text{дис}}$ (3.54) для $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})$ близко к pK_2 edds, что однозначно указывает на образование координационной связи металла с диссоциированными карбокисильными группами. Величины $\lg K_{\text{дис}}$ для комплексов $\text{Cu}_2(\text{HL})_2$ и $\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L})$ примерно одинаковы и немного ниже pK_3 edds, что свидетельствует о координации металла-комплексообразователя атомами азота edds.

По значениям констант диссоциации и коэффициентов молярной экстинкции были рассчитаны диаграммы распределения всех образующихся комплексных форм в зависимости от pH растворов (рис. 4). С повышением pH растворов в системе происходит последовательное накопление комплексов состава $\text{Cu}_2(\text{H}_n\text{L})$ и $\text{Cu}_2(\text{H}_n\text{L})(\text{H}_{n-1}\text{L})$, где $n=2-0$. Комплексообразование в системе $\text{Cu}(\text{II}) : \text{edds}$ начинается в сильноокислой области, и комплекс $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2$ существует до pH 2.5. Одновременно с ним накапливается смешанный комплекс $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})-$

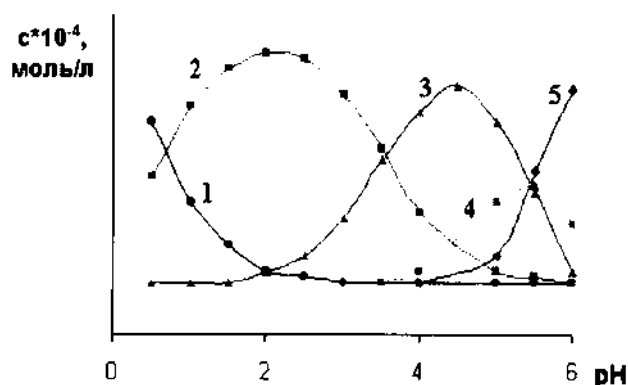


Рис. 4. Диаграмма распределения комплексных форм в системе $\text{Cu}(\text{II}) : \text{edds} = 1:1$ в зависимости от pH: 1 — $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})_2$; 2 — $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})$; 3 — $\text{Cu}_2(\text{HL})_2$; 4 — $\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{L})$; 5 — $\text{Cu}_2(\text{L})_2$.

(HL), который преобладает в области pH 1.5—4.0. При pH 2.0 происходит накопление димерного монопротонированного комплекса $\text{Cu}_2(\text{HL})_2$, который существует в области pH 3.7—6.0. В состав всех приведенных выше комплексов входит монопротонированный анион edds. Именно эта форма лиганда является наиболее реакционноспособной, поскольку в анионе HL^{3-} реализуется свернутая гош-конформация и лиганд подготовлен к принятию иона-комплексообразователя. При дальнейшем повышении pH в системе накапливается устойчивый депротонированный комплекс $\text{Cu}_2(\text{L})_2$, который существует в широком кислотном диапазоне (pH ≥ 4.5).

В спектрах диффузного отражения (СДО) наблюдаются два широких максимума в области 18000—14500 и 38000—45000 cm^{-1} . Первый экстремум указывает, как и в случае ЭСП в растворе, на псевдооктаэдрическое окружение центрального атома, при этом координационное число меди равно 6. Небольшой сдвиг в длинноволновую область указывает на уменьшение степени аксиального искажения, причиной которого может быть усиление акцепторных свойств комплексона. В случае СДО наблюдается расщепление этой полосы, что соответствует двум $d-d$ переходам. Отсутствие аналогичного расщепления в ЭСП может быть связано с невысокой концентрацией исследуемых растворов.

Таким образом, исходя из анализа экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ с edds имеют строение искаженного октаэдра, в котором связь металла-комплексообразователя осуществляется с NH- и диссоциированными карбоксигруппами лиганда. В биметальных комплексах два иона меди связаны между собой мостиковой молекулой воды.

РЕЗЮМЕ. Методом електронної спектроскопії досліджено комплексоутворення в системі $\text{Cu}(\text{II})-\text{edds}$ при еквімолярному співвідношенні компонентів та $C_{\text{Cu}(\text{II})} = 1 \cdot 10^{-3}$ М. У залежності від pH розчинів помічено утворення різних димерних форм комплексів, розраховано їх константи стійкості та діаграми розподілу. Показано, що комплекси $\text{Cu}(\text{II})$ з edds мають будову деформованого октаедру, в якому зв'язок металу-комплексоутворювача відбувається з NH- та дисоційованими карбоксигрупами ліганду.

SUMMARY. The complexes formation in system $\text{Cu}(\text{II})-\text{edds}$ at equimolar proportional and $C_{\text{Cu}(\text{II})} = 1 \cdot 10^{-3}$ M by method of electronic spectroscopy, was investigated.

At others pH of solution formation of dimeric forms was observed. The constants of stabilities and diagram of distribution was calculated. The complexes Cu (II) with edds has deformed octahedral configuration shown. In this complex bonds between central metal and ligand across NH- and dissociations carboxylic groups was realized.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты. -М.: Химия, 1988.
2. Жаворонков Н.М. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва. -1984. -29, № 3. -С. 261—265.
3. Wallace A., Wallace G.A. // J. Plant. Nutr. -1983. -6, № 4. -Р. 456—459.
4. Wallace A. // Ibid. -1983. -6, № 4. -Р. 425—428.

5. Мазуренко Е.А., Трунова Е.К. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 7. -С. 24—32.
6. Яцимирский К.Б. Биологические аспекты координационной химии. -Киев: Наук. думка, 1979.
7. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Ч. 3.
8. 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.
9. Majer J., Springer V., Kopecka B. // Chem. Zvesti. -1966. -20, № 6. -Р. 414—422.

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

Поступила 11.06.2004

УДК 544.18.143

В.В. Соловйов, Л.О. Черненко

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ВЗАЄМОДІЙ $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$ У РОЗПЛАВАХ, ЩО МІСТЯТЬ ВОЛЬФРАМАТИ

На основі результатів неемпіричних розрахунків проведено аналіз енергетичних і електронних характеристик взаємодій $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$, що реалізуються на фоні розбавлених хлоридних розплавів. Встановлено, що можливість утворення катіонізованих аніонів $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ обумовлена як наявністю катіонного оточення, так і електронодонорними властивостями атома вольфраму, які стимулюються катіонним складом розплаву.

В роботі [1] була проведена квантово-хімічна оцінка альтернативних шляхів взаємодії структурних часток розбавленого розплаву зі вмістом вольфраматів у рамках моделі катіон-аніонних взаємодій, результати якої показали, що взаємодія аніона WO_4^{2-} з одно- і двозарядними катіонами протікає через стадію утворення стійких катіонізованих аніонів виду $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ з широким спектром координаційних чисел n .

Констатація можливості утворення катіонізованих аніонів [1] в об'ємі розбавленого розплаву на основі порівняльного аналізу тільки енергетичних характеристик квантово-хімічного дослідження не дає повного уявлення про характер взаємодій вольфрамат-йона з катіонами розплаву. Це обумовлює необхідність детально дослідити особливості впливу катіонного оточення на зміну геометричної і електронної будови аніона WO_4^{2-} . З цією метою в даній роботі детально досліджено процеси

взаємодії вольфрамат-йона з одно- і двозарядними катіонами (Li^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+}).

Розрахунки проводились за програмним комплексом GAMESS [2] методом Хартрі-Фока у валентно-розщепленому базисі SBK-31G з додаванням на атомах кисню і катіона по шість компонент поляризаційних d -функцій. Часткове врахування ефектів електронної кореляції в екстремальних точках потенціальної поверхні взаємодії $WO_4^{2-} \dots M^{m+}$ здійснювалось із застосуванням теорії збурення Меллера-Плесета 2-го порядку (MP-2) [3], що найбільше відповідає методам і цілям нашої роботи. Особливості використання програми описано в роботі [1].

На рис. 1 представлена оптимізована тетраедрична структура вольфрамат-йона, яка підтверджується даними по спектроскопії в розбавлених розплавах хлоридів лужних металів [4], а відстань $R_{W-O} = 17.89$ нм (рис. 1) знаходиться у доброму узгодженні з експеримен-

© В.В. Соловйов, Л.О. Черненко, 2005