

Введение В последнее время расширяется спектр информация о влиянии ионной силы и ионного состава среды на константы равновесий для многих систем. Большинство авторов подчеркивает необходимость поддержания постоянства ионной силы и состава фонового электролита при определении равновесных констант, никак не обосновывая конкретный выбор и не затрагивая аспекты поиска оптимальных условий, так как их роль в подобных процессах окончательно не выяснена. В работе [1] показано влияние ионной силы на константы протонирования лигандов и константы диссоциации комплексных ионов железа(II) с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридиллом и установлено повышение величин pK при увеличении ионной силы от 0,03 до 3,00 М, создаваемой раствором KCl, однако такого закономерного изменения pK равновесия реакций образования этих комплексов и коэффициентов их экстинкции, с увеличением ионной силы в указанных пределах, не наблюдается. Экспериментальные данные о влиянии ионной силы анализируются, как правило, с привлечением моделей, базирующихся на теории Дебая-Хюккеля, включающих в себя параметры, не учитывающие природу электролита. При этом термодинамические константы получают чаще всего экстраполяцией к бесконечно разбавленному состоянию констант равновесий полученных при нескольких фиксированных значениях ионной силы [2]. Кроме того, имеют место работы, где совершенно игнорируется фактор фона, либо отсутствуют упоминания о нем. В связи с этим нами была поставлена оценки значимости ионной силы при определении равновесных констант на примере систем: α -кетоглутаровая кислота (КГК)-вода и α -КГК-Cu(II)-вода. Актуальность выбранных систем предопределяется их огромной биологической ролью. Анионы α -кетоглутаровой кислоты являются ключевым продуктом цикла Кребса, образуясь при окислении изоцитрата, являясь одним из важнейших переносчиков аммиака в метаболических путях. Аминогруппы от аминокислот прикрепляются к α -кетоглутарату в реакции трансаминирования и переносятся в печень, попадая в цикл мочевины [3]. Изучение растворов данных соединений делает возможным проведение строгих математических расчетов равновесий, позволяющих в конечном итоге адаптировать полученные экспериментальные результаты в рамках моделирования реальных систем, составляя также фундамент их практического использования. Экспериментальная часть В работе использована α -кетоглутаровая кислота квалификации х.ч. (Acros). Растворы КОН и HCl готовили из реактивов марки "х.ч.". Концентрацию рабочих растворов устанавливали обычными титриметрическими методами. Хлорид калия квалификации "ч.д.а.", используемый для поддержания ионной силы, предварительно дважды перекристаллизовывали из бидистиллята. Для исследования протолитических равновесий в растворах α -кетоглутаровой кислоты использовали метод потенциометрического титрования при 298,15 К и значениях ионной силы 0,1 - 2,0 моль/л (с шагом в 0,1 моль/л). Точный объем

раствора кислоты с заданным значением ионной силы помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Начальная концентрация кислоты составляла $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Титрование проводили стандартными растворами гидроксида калия и хлороводородной кислот, содержащими “фоновый” электролит, для того чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления. Равновесную концентрацию ионов водорода определяли, измеряя электродвижущую силу цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром Р-363. В качестве нуля-инструмента использовали рН-метр-милливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла $\pm 0,1$ мВ. Температуру потенциометрической ячейки и электродов поддерживали с точностью $\pm 0,05$ °С. Потенциометрическую установку калибровали по стандартным растворам HCl и КОН, содержащими соответствующий “фоновый” электролит для создания необходимой ионной силы перед получением каждой кривой титрования. Спектрофотометрические измерения выполняли на спектрофотометре СФ-2000. Численные значения констант диссоциации рассчитывали методами Шварценбаха и Бьеррума [4]. Как оказалось, значения $pK_{a,i}$ проходят через минимум, причем, первоначально, с ростом ионной силы вплоть до значений порядка 0,6 - 0,7 наблюдается монотонный спад их величин. Согласно литературным данным подобные зависимости наблюдаются для ассоциатов, распад которых характеризуется ростом заряда частицы. Рассчитанные алгебраическим методом Шварценбаха смешанные константы диссоциации α -КГК хорошо согласуются с литературными данными [5] и аппроксимируются в рамках модельных представлений Дебая и Хюккеля (третье приближение), где - константа кислотности по i -стадии; I - ионная сила раствора; Δz^2 - алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов; b - параметр, учитывающий уменьшение диэлектрической проницаемости вблизи иона в результате поляризации дипольных молекул растворителя. Как и ожидалось, значения термодинамических констант кислотности оказались малочувствительными к природе и концентрации фонового электролита (H_2O). Для изучения процессов комплексообразования и определения оптимальных длин волн были получены спектры поглощения растворов кетоглутаровой кислоты, Cu^{2+} , и их смесей. При добавлении меди (II) к растворам α -кетоглутаровой кислоты, наблюдается гиперхромный и гипсохромный эффекты (рис. 1). В качестве оптимальной для последующих измерений была выбрана длина волны 750 нм. Рис. 1 - Зависимость оптической плотности от длины волны ($l = 5$ см, $C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) с целью исследования влияния кислотности среды на процесс комплексообразования в системе $\text{Cu(II)-}\alpha\text{-КГК-H}_2\text{O}$, нахождения оптимальных областей рН нахождения комплексов в растворе и расчета констант устойчивости были получены зависимости светопоглощения от рН при различных ионных силах раствора (рис.

2). Лиганд брали в 10 избытке, чтобы в системе была возможность образования комплексов с высшим мольным соотношением основных компонентов. Рис. 2 - Зависимость оптической плотности от pH раствора (C = 1:10; l = 5 см, C = 5•10⁻³ моль/л) Методами насыщения и изомолярных серий установлено образование комплексных частиц с мольным соотношением металл-лиганд, равным 1:1. Экспериментально показано, что варьирование ионной силы растворов в указанном диапазоне не влияет на характер электронных спектров поглощения, величины оптической плотности на длине волны максимума светопоглощения, не изменяет интервал значений pH комплексообразования и оптимальный интервал pH нахождения как моно-, так и депротонированного комплексов в водном растворе. На зависимости оптической плотности от pH раствора можно выделить следующие области: а) 0 - 2 и 2 - 3- области, связанные, по нашему мнению, с образованием и дальнейшим разрушением хлоридных комплексов меди; б) 3 - 6,5 - область комплексообразования; в) pH > 7,5 - разрушение комплексов и выпадение осадка. По экспериментально полученным кривым зависимости A = f(pH) методом Россотти [6] рассчитаны константы устойчивости альфа-кетоглутаратных меди(II) составов CuHX⁺ и CuX при разной ионной силе, изменяющихся от 0 до 2,0 моль/л и создаваемых растворами KCl, в соответствии со следующими моделями: Cu²⁺ + HL⁻ ↔ CuL + H⁺, Cu²⁺ + L⁻ ↔ CuHL⁺. Стехиометрию и устойчивость образующихся комплексонатов можно объяснить, если учесть строение гидратированного иона меди (II), а также строение α-КГ, их симметрию и характер связей. Принимая во внимание тот факт, что координационное число меди (II) равно 6, а дентатность лиганда - 2, предполагаемая структура среднего комплексоната может быть представлена следующей схемой. Как оказалось, численное значение lgβ комплекса CuX₂⁻ значимо не изменяется при увеличении ионной силы до 1,0 М (lgβ = 7,4±0,1) и уменьшается при возрастании ее до 2,0 М, в то время как для монопротонированного комплекса состава CuHX⁺ на графической зависимости lgβ = f(I) имеется минимум при I = 0,5, соответствующий lgβ=10,4±0,1.