

Н. В. Щеглова, Т. В. Попова, Х. М. Ярошевская

ГЕТЕРОБИЯДЕРНЫЕ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТААЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И ОКСОВАНАДИЯ(IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ключевые слова: координационная химия, гетероядерные комплексы, d-элементы.

Спектрофотометрическим методом исследованы реакции образования гетероядерных комплексов кобальта(II), никеля(II) и оксованадия(IV) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой в водных растворах. Установлены оптимальные условия формирования в растворах гетерометаллических комплексных частиц с эквимолярным соотношением компонентов в координационной сфере. Рассчитаны значения констант устойчивости гетеробиядерных комплексов.

Keywords: coordination chemistry, heteronuclear complexes, d-elements.

Reactions of formation of heteronuclear complexes of cobalt(II), nickel(II) and oxovanadium(IV) with diethylenetriaminopentaacetic acid in aqueous solutions have been investigated by spectrophotometric method. Optimal conditions for the formation of heterometallic complex particles with equimolar proportions of the components in the coordination sphere in solutions have been explored. Values of the stability constants of heterobinuclear complexes have been calculated.

Введение

Одним из приоритетных направлений развития современной координационной химии является синтез и исследование комплексных соединений переходных металлов, содержащих гомо- и гетероядерные центры. Такие комплексные соединения применяются в синтезе новых веществ и материалов, свойства которых посредством создания определенных структур и размеров целенаправленно регулируются с целью достижения новых функциональных характеристик [1-7]. Гетеробиядерные комплексы являются исходными для получения ферромагнетиков, используются в химической технологии и металлургии в качестве катализаторов и прекурсоров для дисперсных и пленочных оксидных материалов. В связи с этим изучение условий и закономерностей образования полиядерных гомо- и гетероядерных комплексных соединений переходных металлов с полидентатными карбоксилатными лигандами ряда полиаминополикарбоновых кислот в растворах представляется весьма актуальным.

Диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА, H_5X), благодаря высокой потенциальной дентатности, способна к образованию многоцентровых хелатных структур, в том числе с одновременной координацией катионов металлов разной природы. В работе приведены результаты экспериментального исследования реакций образования гетеробиядерных комплексных соединений ДТПА с катионами кобальта(II), никеля(II) и оксованадия(IV) в водных растворах с применением спектрофотометрического метода, рассчитаны количественные характеристики процессов комплексообразования и образующихся координационных частиц.

Экспериментальная часть

Регистрацию электронных спектров поглощения проводили на спектрофотометре «СФ-2000». Кислотность растворов контролировали с применением рН-метра «Анион-4100», укомплектованным комбинированным электродом ЭСЛК-01.7. Основная абсолютная погрешность измерения рН состав-

ляла $\pm 0,01$. Необходимую кислотность среды создавали растворами кислот и щелочей. Буферные растворы не применяли во избежание побочных процессов комплексообразования. Постоянство ионной силы ($I=0,1$) поддерживали добавлением 1 М раствора KCl. Все измерения выполняли при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. В работе использовали реактивы квалификации «х.ч.». Исходные растворы хлорида кобальта(II), хлорида никеля(II) и ДТПА готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Исходные растворы сульфата оксованадия(IV) получали восстановлением метаванадата натрия гидразином в среде серной кислоты.

Результаты и их обсуждение

Исследование реакций образования гетерометаллических комплексных соединений кобальта(II), никеля(II) и оксованадия(IV) с ДТПА проводили сопоставлением оптических характеристик растворов изучаемых систем с растворами гомоядерных комплексов металлов. Синглетные электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов хлорида кобальта(II) в присутствии эквимолярных количеств ДТПА характеризуются максимумом светопоглощения на длине волны 510 нм. Для растворов гомоядерных ДТПА-комплексонатов никеля(II) регистрируются дуплетные ЭСП с хорошим разрешением полос светопоглощения с максимумами на длинах волн 380 и 590 нм. Характеристический ЭСП водного раствора сульфата оксованадия(IV) имеет максимум полосы светопоглощения в видимой области на длине волны 790 нм. Введение диэтилентриаминпентаацетат-ионов в водный раствор сульфата оксованадия(IV) приводит к формированию новой дополнительной полосы светопоглощения с максимумом на длине волны 590 нм. Повышение содержания ионов металлов в составе ДТПА-комплексонатов при образовании биядерных координационных частиц сопровождается гиперхромными эффектами в ЭСП с сохранением длин волн максимумов полос светопоглощения.

Для определения оптимальной области pH образования и существования гомоядерных ДТПА-комплексонатов металлов было изучено влияние кислотности среды на оптические характеристики растворов с мольным соотношением комплексообразователь:лиганд, равным 1:1 и 2:1. Установлено, что в системе Co(II)-ДТПА комплексообразование начинается в сильноокислых средах и происходит в диапазоне ΔpH 0,8-2,2 для системы 1:1 и ΔpH 1,4-2,4 для системы 2:1. Состав координационной сферы комплексных частиц изменяется при понижении кислотности растворов как в системе с соотношением компонентов 1:1 (ΔpH 4,7-7,4), так и в системе 2:1 (ΔpH 3,8-5,2), что сопровождается возрастанием оптических характеристик растворов. Гомогенность системы с мольным соотношением металл:лиганд 1:1 в щелочных средах (ΔpH 10,2-11,5) сохраняется, а светопоглощение щелочных растворов повышается. В системе 2:1 уже при pH 9,6 происходит формирование твердой фазы гидроксида кобальта(II) голубого цвета, обусловленное гидролитическим разложением координационных частиц.

Комплексообразование в системе Ni(II)-ДТПА (1:1) начинается в сильноокислой среде при pH 0 и завершается при pH 1,5. Образующийся комплекс устойчив в интервале ΔpH 1,5-4,5. Дальнейшее подщелачивание растворов (ΔpH 4,5-6,5) приводит к изменению состава комплекса с образованием депротонированных координационных частиц, стабильных в широком диапазоне pH, включая сильнощелочные среды (pH 12,0). В системе Ni(II)-ДТПА с мольным соотношением основных компонентов 2:1 образование хелата также происходит в интервале ΔpH 0-1,5 с формированием моноядерных ди- и монопротонированных диэтилентриаминпентаацетатов никеля(II). При понижении кислотности растворов (pH > 1,8) в системе с избытком катионов никеля происходит дополнительная координация анионом лиганда второго металлического центра. Образующееся биядерное комплексное соединение устойчиво в широком интервале ΔpH 3,5-8,0. Последующее увеличение pH раствора приводит к нарушению гомогенности растворов и выделению в твердую фазу малорастворимого гидроксида никеля(II) зеленого цвета.

В растворах ДТПА-комплексов оксованадия(IV) с мольным соотношением комплексообразователь:лиганд 1:1, хелатирование происходит в интервале pH 0,5-1,4, а областью стабильного существования моноядерного комплексоната в растворе является диапазон кислотности среды с pH от 1,4 до 10,8. Дальнейшее подщелачивание растворов приводит к гидролитическому разложению ДТПА-комплексоната оксованадия(IV) с образованием коричнево-черных растворов гидроксополиванадата(IV). Образование гомобиядерного комплексного соединения оксованадия(IV) характеризуется тем же интервалом кислотности среды, однако область устойчивого существования координационных частиц в растворе ограничивается значением pH 7,0. Таким образом, во всех изученных однороднометаллических системах наблюдается гидролитическая нестабильность биядерных комплексонатов в щелочных

средах обусловленная координационной ненасыщенностью двух металлических центров-комплексообразователей при хелатировании одним анионом ДТПА.

Мольное соотношение металл:лиганд в составе гомоядерных ДТПА-хелатов кобальта(II), никеля(II) и оксованадия(IV) в растворах с оптимальными значениями pH, соответствующими существованию комплексных частиц определенного состава, подтверждали методом насыщения. Моделирование реакций комплексообразования и расчет численных значений констант равновесия и констант устойчивости гомоядерных диэтилентриаминпентаацетатов металлов проводили с применением метода Россоти, что позволило предложить схемы формирования координационных частиц в растворе и оценить устойчивость образующихся комплексных соединений. Численные значения логарифмов констант устойчивости гомоядерных ДТПА-комплексов кобальта(II), никеля(II) и оксованадия(IV) приведены в таблице 1. Полученные величины констант устойчивости для моноядерных хелатов хорошо согласуются с известными в литературе [8].

Таблица 1 – Константы устойчивости гомоядерных ДТПА-комплексов кобальта(II), никеля(II) и оксованадия(IV)

Состав комплексных частиц	lgβ		
	Co(II)	Ni(II)	VO(IV)
[MHX]	9,03	16,69	9,97
[MX] ³⁻	22,94	21,09	16,05
[M ₂ HX]	17,64	-	-
[M ₂ X] ⁻	26,41	24,88	23,33

Для изучения возможности формирования в растворе гетерометаллических полиядерных диэтилентриаминпентаацетатов кобальта(II), никеля(II) и оксованадия(IV) было изучено влияние кислотности среды на оптические характеристики растворов с различным мольным соотношением гетерокатионов и хеланта. Установлено, что при эквимольном соотношении гетерокатионов металлов (1:1) и недостатке комплексообразующего реагента, происходит формирование гомоядерных координационных частиц. Причем в каждой из изученных систем доминируют процессы хелатирования катионов с наиболее термодинамически устойчивой координационной сферой. ЭСП растворов и интервалы водородной конкуренции, обеспечивающие оптимальные условия образования координационных частиц, совпадают с индивидуальными характеристиками гомобиядерных ДТПА-хелатов кобальта(II), никеля(II) и оксованадия(IV).

При совместном присутствии в растворе катионов металлов и комплексообразующего реагента с мольным соотношением 1:1:1 индивидуальные оптические характеристики растворов ДТПА-комплексонатов металлов изменяются по сравнению с растворами, содержащими гомоядерные комплексные частицы. Так в ЭСП растворов системы Co(II)-Ni(II)-ДТПА (1:1:1) наблюдается образование триплета из полос светопоглощения с максимумами

на длинах волн 380, 520 и 600 нм (рис. 1), что обусловлено одновременным хелатированием как катионов кобальта(II), так и катионов никеля(II) с образованием гетеробиядерных комплексных частиц. Триплетность ЭСП наблюдается и для растворов гетеросистем с участием ионов оксованадия(IV). Зарегистрированы полосы светопоглощения с максимумами на длинах волн 530, 580, 790 нм для системы VO(II)-Co(II)-ДТПА и 380, 600, 790 нм для гетерометаллической системы VO(II)-Ni(II)-ДТПА.

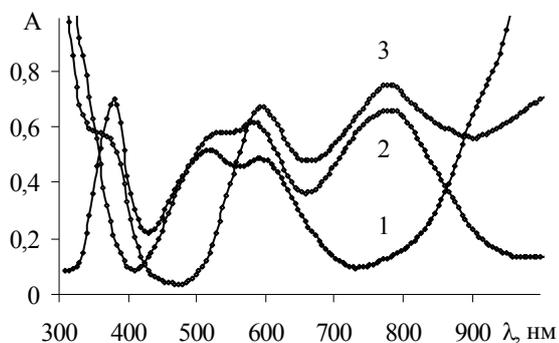


Рис. 1 – Электронные спектры поглощения растворов систем Co(II)-Ni(II)-ДТПА (1), VO(IV)-Co(II)-ДТПА (2) и VO(IV)-Ni(II)-ДТПА (3) с мольным соотношением компонентов 1:1:1: 1 – pH=5,45, l=5 см; 2 – pH=4,65, l=2 см; 3 – pH=5,28, l=2 см; C(ДТПА)=0,02 моль/л

При определении оптимальных условий образования гетерометаллических ДТПА-комплексов металлов в водных растворах установлено, что хелатирование полидентатным комплексообразующим реагентом двух координационных центров разной природы приводит к изменению интервалов кислотности среды. Так гетерометаллический комплексонат кобальта(II) и никеля(II) с ДТПА образуется в сильнокислой среде ($\Delta\text{pH}=0,8-1,5$), при этом регистрируется изменение оптических характеристик растворов на характеристических для катионов никеля(II) длинах волн, что обусловлено хелатированием ионов никеля(II) с образованием моноядерного комплекса (рис.2). При переходе в менее кислые среды образовавшийся ДТПА-комплексонат никеля(II) координирует катионы кобальта(II) с формированием гетеробиядерных координационных частиц, стабильных в интервале pH, равном 3,9-6,2.

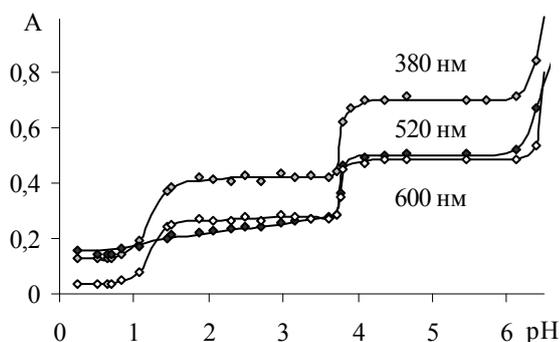


Рис. 2 – Зависимость оптической плотности растворов от pH системы Co(II)-Ni(II)-ДТПА (1:1:1); C(ДТПА)=0,02 моль/л, l=5 см

Последовательное хелатирование катионов металлов анионами комплексообразующего реагента сохраняется и для систем VO(II)-Co(II)-ДТПА и VO(II)-Ni(II)-ДТПА. В этих гетерометаллических системах также наблюдается уменьшение оптимального интервала pH по сравнению с процессами формирования гомоядерных комплексонатов. Так для системы VO(II)-Co(II)-ДТПА оптимальный диапазон кислотности среды, соответствующий стабильному нахождению гетерометаллического комплексоната, составляет 2,2-6,3 единиц pH (рис.3).

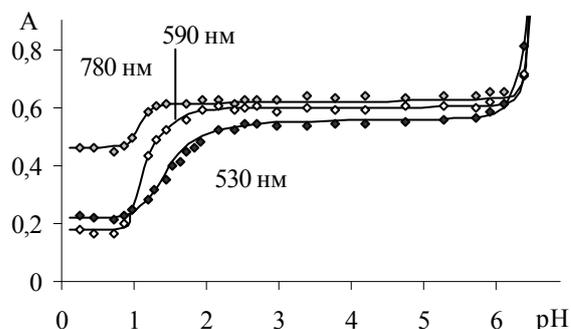


Рис. 3 – Зависимость оптической плотности растворов от pH системы VO(II)-Co(II)-ДТПА (1:1:1): C(ДТПА)=0,02 моль/л, l=2 см

В системе VO(II)-Ni(II)-ДТПА с эквимольным соотношением компонентов оптимальный интервал pH для гетерометаллических комплексных частиц составляет 2,5-5,0 единицы pH (рис.4). Таким образом во всех изученных системах область существования гетеробиядерных ДТПА-комплексонатов с различными по природе координационными центрами ограничивается только слабокислыми средами в отличие от гомобиядерных ДТПА-хелатов этих металлов. Увеличение щелочности растворов во всех изученных системах сопровождается доминированием конкурирующих гидролитических процессов и выделением в твердую фазу малорастворимых гидроксоформ.

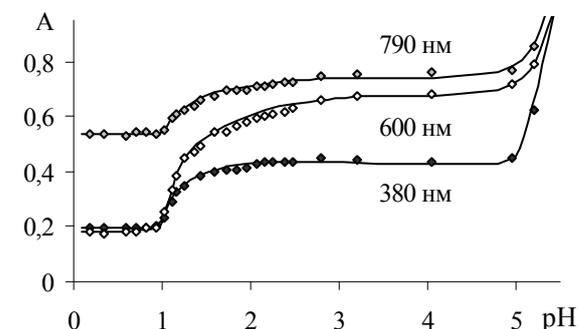


Рис. 4 – Зависимость оптической плотности растворов от pH системы VO(II)-Ni(II)-ДТПА (1:1:1): C(ДТПА)=0,02 моль/л, l=2 см

Изменения оптических характеристик растворов при варьировании pH, экспериментально зарегистрированные в изученных системах, доказывают образование гетерометаллических координационных частиц, формирование которых является

процессом последовательного хелатирования присутствующих в растворе гетерокатионов металлов анионами ДТПА. Образование в растворе гетеробиядерных диэтилентриаминпентаацетатных комплексов кобальта(II), никеля(II) и оксованадия(IV) было подтверждено и методом насыщения. Для оценки количественных характеристик процессов комплексообразования в исследованных гетерометаллических системах применяли адаптированный к конкретным системам расчетный вариант метода Россотти, что позволило из возможных смоделированных реакций выбрать оптимальную, и получить численные значения логарифмов констант устойчивости гетеробиядерных диэтилентриаминпентаацетатов, представленные в таблице 2.

Таблица 2 – Схемы образования и константы устойчивости гетеробиядерных ДТПА-комплексов кобальта(II), никеля(II) и оксованадия(IV)

Уравнение комплексообразования	$\lg\beta$
$\text{Co}^{2+} + [\text{NiX}]^{3-} \rightarrow [\text{CoNiX}]^{-}$	27,97
$\text{Co}^{2+} + [\text{VOX}]^{3-} \rightarrow [\text{VOCoX}]^{-}$	24,70
$\text{VO}^{2+} + [\text{NiH}_2\text{X}]^{-} \rightarrow [\text{NiVOX}] + 2\text{H}^{+}$	25,73

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (Грант №13-03-97059).

Литература

1. Е.Э. Марцинко, И.И. Сейфуллина, Т.Г. Вербейская, *Коорд. химия*, **31**, 8, 953-960 (2005).
2. А.М. Макаревич, П.Р. Абдюшев, Н.М. Сорокина, И.Е. Корсаков, Н.П. Кузьмина, *Коорд. химия*, **32**, 10, 738-742 (2006).
3. Ю.К. Пирский, А.В. Березовская, В.С. Кублановский, *Укр. хим. журн.*, **74**, 6, 99-102 (2008).
4. Г.А. Костин, А.О. Бородин, Ю.В. Шубин, Н.В. Куратьева, В.А. Емельянов, П.Е. Плюсин, М.Р. Галлямов, *Коорд. химия*, **35**, 1, 57-64, (2009).
5. А.А. Сидоров, М.Е. Никифорова, Н.В. Заузолкова, Е.Н. Зорина, М.А. Кискин, В.В. Зюзин, Е.Ф. Жарикова, С.В. Савилов, Ж.В. Доброхотова, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **53**, 7, 69-73 (2010).
6. Г.А. Костин, А.О. Бородин, Н.В. Куратьева, Е.Ю. Семитут, *Коорд. химия*, **39**, 4, 244-250 (2013).
7. Т.В. Попова, Н.В. Щеглова, Т.В. Смотрина, Е.В. Мотовилова, *Булеров. сообщения*, **36**, 12, 110-114 (2013).
8. Stability Constants Database SCQUERY. Version 1.38. IUPAC and Academia software SCQUERY. (1997).

© **Н. В. Щеглова** – канд. хим. наук, доц. каф. химии Марийского госуд. ун-та, ecoanalit@marsu.ru; **Т. В. Попова** – канд. хим. наук, проф. каф. химии Московского госуд. областного гуманитарного института, tvpopova45@yandex.ru; **Х. М. Ярошевская** – канд. хим. наук, проф. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ.

© **N. V. Scheglova** - candidate of chemical sciences, associate professor, department of chemistry, the Institute of medicine and natural sciences, Federal state budgetary educational institution of higher professional education "Mari state university", ecoanalit@marsu.ru; **T. V. Popova** - candidate of chemical sciences, professor, department of chemistry, Pharmaceutics Faculty, Moscow State Regional Institute of Humanities (MGOGI); **H. M. Yaroshevskaya** - PhD, professor of Department of Physical and Colloidal Chemistry KNRTU.