

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 составляла $\pm 0,01$. 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 $20 \pm 2^\circ C$. 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 комплексонатов металлов. Синглетные электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов хлорида кобальта(II) в присутствии эквимольных количеств ДТПА характеризуются максимумом светопоглощения на длине волны

510 нм. Для растворов гомоядерных ДТПА-комплексонатов никеля(II) регистрируются дуплетные ЭСП с хорошим разрешением полос поглощения с максимумами на длинах волн 380 и 590 нм. Характеристический ЭСП водного раствора сульфата оксованадия(IV) имеет максимум полосы поглощения в видимой области на длине волны 790 нм. Введение диэтилентриаминпентаацетат-ионов в водный раствор сульфата оксованадия(IV) приводит к формированию новой дополнительной полосы поглощения 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 поглощения. Для определения оптимальной области pH образования и существования гомоядерных ДТПА-комплексонатов металлов было изучено влияние кислотности среды на оптические характеристики растворов с мольным соотношением комплексобразователь:лиганд, равным 1:1 и 2:1. Установлено, что в системе Co(II)-ДТПА комплексообразование начинается в сильноокислых средах и происходит в диапазоне pH 0,8-2,2 для системы 1:1 и pH 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 (pH 4,7-7,4), так и в системе 2:1 (pH 3,8-5,2), что сопровождается возрастанием оптических характеристик растворов. Гомогенность системы с мольным соотношением металл:лиганд 1:1 в щелочных средах (pH 10,2-11,5) сохраняется, а поглощение 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 pH 1,5-4,5. Дальнейшее подщелачивание растворов (pH 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 pH 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 pH 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 мооядерного 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 гидроксополиванадат(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 Россотти, 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 мооядерных 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	$\lg \beta$ Co(II)	$\lg \beta$ Ni(II)	$\lg \beta$ VO(IV)
[MNX]	9,03	16,69	9,97
[MX] ₃	22,94	21,09	16,05
[M ₂ NX]	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 образование 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 поглощения 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 поглощения 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 (DpH=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 комплексонатов 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 Табл. 2. Таблица 2 - Схемы образования и константы устойчивости гетеробиядерных ДТПА-комплексов кобальта(II), никеля(II) и оксованадия(IV).

Уравнение комплексообразования $\lg \beta$

$$\text{Co}^{2+} + [\text{NiX}]^{3-} \rightarrow [\text{CoNiX}]^{-} \quad 27,97$$

$$\text{Co}^{2+} + [\text{VOX}]^{3-} \rightarrow [\text{VOCoX}]^{-} \quad 24,70$$

$$\text{VO}^{2+} + [\text{NiH}_2\text{X}]^{-} \rightarrow [\text{NiVOX}]^{-} + 2\text{H}^{+} \quad 25,73$$