

рентгенофазового аналізу і термогравіметрії. Оксалатний прекурсор $Pb[(Ti_{0,48}Zr_{0,52})(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$ отриманий методом осадження з використанням у якості стартових матеріалів тетрахлориду титану $TiCl_4$, оксіхлориду цирконію $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, нітрату свинцю $Pb(NO_3)_2$, щавлевої кислоти $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ і 25% водного розчину аміаку NH_3 . Згідно з даними термогравіметрії втрата молекул води з оксалатного прекурсору відбувається до $200^\circ C$, швидкість розкладання різко зростає після втрати першої з трьох оксалатних груп близько $250^\circ C$, а розкладання всіх оксалатних лігандів завершується при $350^\circ C$.

Рентгенівські дифрактограми зразків прекурсору, що пройшли термообробку протягом 40 хв при різних температурах, підтверджують повне розкладання оксалатних груп до $350^\circ C$, після чого спостерігається кристалізація PbO , а $PbTiO_3$ і $PbZrO_3$ з'являються при $450^\circ C$. Подальше зростання температури одностадійних термообробок призводить до збільшення в продуктах кількості $PbTiO_3$ і $PbZrO_3$, але утворення однорідного твердого розчину ЦТС не спостерігається навіть при $800^\circ C$. Цьому заважає конкуренція між швидкістю твердофазної реакції між простими оксидами в продуктах розкладання прекурсору і, з іншого боку, швидкістю росту частинок цих оксидів.

Щоб подолати ці труднощі, запропонований двустадійний режим термообробки: витримка прекурсору при $380^\circ C$, після чого різкий нагрів і витримка при $800^\circ C$. При використанні цього режиму однорідний твердий розчин ЦТС був успішно синтезований.

Ключові слова: цирконат-титанат свинцю, твердий розчин, синтез, оксалатний прекурсор, рентгенофазовий аналіз.

Приседский Вадим Викторович – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua.

Погибо Владимир Михайлович – канд.хим.наук, зав. отделом наноструктурных функциональных материалов Государственного учреждения Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» Национальной академии наук Украины, Донецк, Украина.

Николай Григорьевич Кисель – канд.хим.наук, ст.науч.сотр. Государственного учреждения Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» Национальной академии наук Украины, Донецк, Украина.

Удодов Иван Александрович – канд.хим.наук, ст.науч.сотр. Государственного учреждения Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» Национальной академии наук Украины, Донецк, Украина.

Мысник Ирина Васильевна – канд.хим.наук, доцент кафедры общей химии ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: irina.mysnik@mail.ru.

Ермолов Михаил Михайлович – студент ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина.

УДК 546.732+541.49'122

Ю.М.Ганнова, канд.хім.наук, доцент, **О.В. Фурман**, канд.хім.наук, доцент, **В.В. Катишева** (ДВНЗ «Донецький національний технічний університет»)

ВИЗНАЧЕННЯ УМОВ УТВОРЕННЯ ОКСИГОВАНИХ КОМПЛЕКСІВ В СИСТЕМІ КОБАЛЬТ(II)-ГЛІЦИЛАЛАНІН-ДИПІРИДИЛ

pH-Метрично та манометрично вивчено процес комплексоутворення і оксигенації в системах кобальт(II)-гліцилаланін-дипіридил в інертній атмосфері та атмосфері повітря при $25^\circ C$ і іонній силі 0,1 (0,1M KNO_3). Запропоновано обґрунтовану схему рівноваг, що включає як утворення змішанолігандних, так і однорідних комплексів, складено математичну модель процесу, розраховано індивідуальні константи рівноваги всіх стадій процесу та криві розподілу комплексів.

Ключові слова: комплексоутворення, ліганди, оксигенація, константа рівноваги, криві розподілу.

Вступ

Координаційні сполуки металів, що оборотно приєднують кисень, можуть служити моделями природних носіїв молекулярного кисню: гемоглобіну, гемэритрину, гемоціанину та ін. Синтетичні носії молекулярного кисню мають і технічний інтерес: є потенційними робочими речовинами для одержання кисню з атмосфери в м'яких умовах; можуть служити каталізаторами в гомогенно-каталітичних окисно-відновних реакціях (при координації молекулярного кисню відбувається його активація); використовуватися для підвищення ефективності роботи позитивного електрода в паливних елементах; для глибокого очищення рідин і газів від кисню, служити антиоксидантами.

З відомих у цей час комплексів, які оборотно приєднують молекулярний кисень, більшу частину становлять комплексні сполуки кобальту з різними лігандами: амінами, амінокислотами, порфіринами. Особливий інтерес представляють змішанолигандні дикислородні комплекси, що містять у внутрішній сфері поряд з π -акцепторними лігандами типу 2,2'-дипіридил, 1,10-фенантролін, фрагменти білків - амінокислоти або пептиди. Такі комплекси за принципом організації аналогічні природним переносникам O_2 , які, як відомо, мають високу ефективність. Раніше були проведені дослідження комплексоутворення й оборотного приєднання молекулярного кисню в однорідних системах кобальт(II)-діамин [1]; і кобальт(II)-дипептид (гліцилового ряду) в інертному середовищі [2] та атмосфері повітря [3-5].

Становило інтерес вивчити процеси комплексоутворення та оксигенації в змішанолигандних системах кобальт(II)-гліцилаланін-дипіридил в інертній атмосфері та атмосфері повітря з визначенням умов утворення оксигенованих комплексів.

Експериментальна частина

У роботі використовувалися гексагідрат нітрату кобальту кваліфікації "х.ч.", дипіридил фірми Chemapol кваліфікації "ч.д.а", гліцилаланін фірми Reanal, 0,1 N розчин гідроксиду калію вільний від карбонатів. Для дослідження рівноваги водяний розчин солі кобальту(II), гліцилаланін та дипіридил (мольне відношення 1:1:1, 1:2:1) з концентрацією 0,005 моль/л, титрувався 0,1 N розчином КОН. Вимір концентрації іонів водню (рН) проводили за допомогою рН-метра мілівольтметра рН-121. Індикаторним електродом служив скляний електрод типу ЭСЛ-43-07. Кількість приєданого молекулярного кисню визначалася манометрично на установці описаної в [6]. Усі виміри проводили при $t=25^\circ\text{C}$ і постійній іонній силі 0,1 (0,1M KNO_3).

Для розрахунку значень констант рівноваги були складені математичні моделі процесів комплексоутворення в системі кобальт(II)-гліцилаланін-дипіридил в інертній атмосфері та комплексоутворення і оксигенації в системі кобальт(II)-гліцилаланін-дипіридил в атмосфері повітря у вигляді систем нелінійних рівнянь матеріальних балансів по кобальту, гліцилаланіну, дипіридилу та рівнянь електронейтральності. Докладна методика створення математичних моделей та розрахунків за моделями наведена у [1].

Розрахунки значень констант рівноваги на ЕВМ проводили по методу Нелдера-Міда [7] за допомогою програми, описаної в [8]. Оцінку погрішності результатів проводили згідно з рекомендаціями роботи [9].

За допомогою стандартного програмного пакету MathCAD для моделі нелінійних рівнянь за експериментальними даними рН-метричного титрування,

та за розрахованими значеннями логарифмів констант комплексоутворення та оксигенації для систем кобальт(II)-гліцилаланін-дипіридил та кобальт(II)-гліцилаланін-дипіридил-кисень був виконаний розрахунок рівноважних концентрацій кобальту, дипіридилу, гліцилаланіну в інертній атмосфері та атмосфері кисню. За одержаними даними рівноважних концентрацій кобальту, дипіридилу, гліцилаланіну в інертній атмосфері та атмосфері кисню виконані розрахунки рівноважних концентрацій комплексів за якими побудовані криві розподілу концентрацій комплексів від рН розчину.

Результати та їх обговорення

На першому етапі досліджень вивчалася комплексоутворення у системі кобальт(II)-дипіридил-гліцилаланін в інертній атмосфері. У таблиці 1 приведені дані рН-метричного титрування лугом розчину суміші солі кобальту(II), гліцилаланіну та дипіридилу (мольне співвідношення 1:1:1 та 1:2:1).

Таблиця 1. Дані рН-метричного титрування лугом розчину суміші солі кобальту(II), гліцилаланіну та дипіридилу в інертній атмосфері при $t=25^{\circ}\text{C}$, $\mu = 0,1$ (KNO_3) та α – моль KOH /моль Co^{2+}

Вихідний склад суміші			
Co(II): Glyala: dipy = 1:1:1		Co(II): Glyala: dipy = 1:2:1	
α	pH	α	pH
0,24	$7,13 \pm 0,051$	0,50	$7,18 \pm 0,061$
0,31	$7,30 \pm 0,051$	0,65	$7,35 \pm 0,058$
0,38	$7,41 \pm 0,062$	0,80	$7,51 \pm 0,051$
0,44	$7,53 \pm 0,057$	0,95	$7,65 \pm 0,053$
0,51	$7,65 \pm 0,052$	1,10	$7,86 \pm 0,057$
0,58	$7,77 \pm 0,061$	1,25	$7,91 \pm 0,055$
0,65	$7,86 \pm 0,054$	1,40	$8,04 \pm 0,062$
0,72	$7,97 \pm 0,067$	1,55	$8,16 \pm 0,051$
0,76	$8,10 \pm 0,052$	1,70	$8,31 \pm 0,052$
0,86	$8,21 \pm 0,054$	1,85	$8,45 \pm 0,057$
0,92	$8,35 \pm 0,053$	2,00	$8,56 \pm 0,053$
0,99	$8,45 \pm 0,052$	–	–
1,05	$8,6 \pm 0,063$	–	–

Схема рівноваг в однорідній системі кобальт(II)-гліцилаланін в інертному середовищі складається із 7 рівнянь [2], а в однорідній системі кобальт(II)-діамин – із 10 рівнянь [1]. Слід підкреслити, що у змішанолігандній системі кобальт(II)-гліцилаланін-дипіридил в інертному середовищі схема рівноваг доповнюється чотирма рівняннями:



Розрахункові дані логарифмів констант рівноваги для системи кобальт(II)-гліцилаланін-дипіридил в інертній атмосфері наведені в таблиці 2. Криві розподілу для інертної системи кобальт(II)-гліцилаланін-дипіридил (співвідношення $\text{Co(II): Glyala: dipy} = 1:1:1$) наведені на рис.1, криві розподілу для

інертної системи кобальт(II)–гліцилаланін–дипіридил (співвідношення Co(II):Glyala:dipy = 1:2:1) наведені на рис.2.

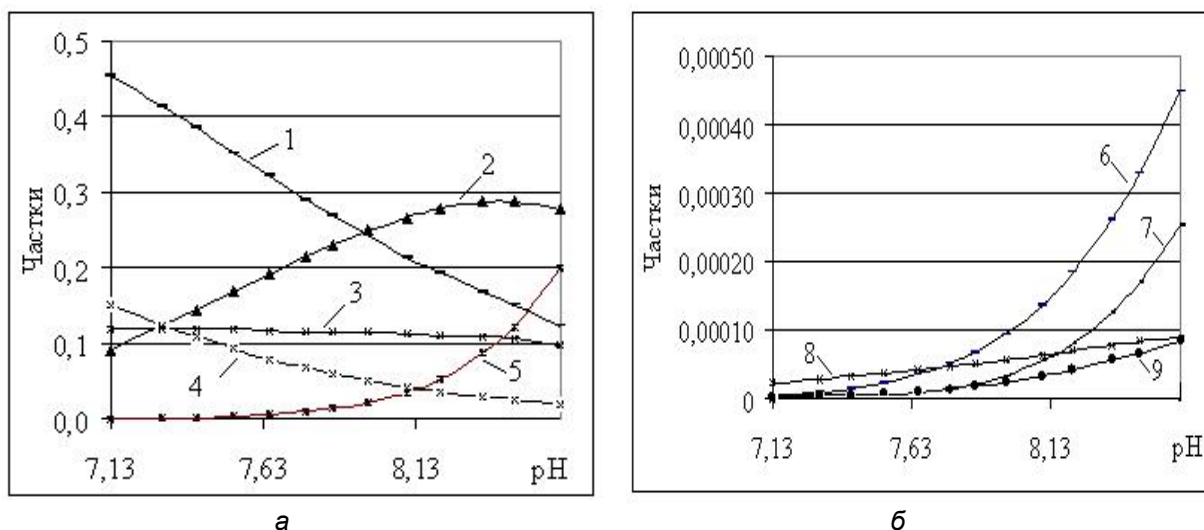


Рис. 1. Криві розподілу для інертної системи кобальт(II)–гліцилаланін–дипіридил (співвідношення Co(II):Glyala:dipy = 1:1:1): а) інтервал часток 0,0÷0,5: 1 – Co(dipy)^{2+} ; 2 – CoGlyalaH^+ ; 3 – $(\text{Co(dipy)}_2(\text{OH})_2)_2\text{OH}^{3+}$; 4 – Co(dipy)_2^{2+} ; 5 – $\text{Co(dipy)}_2(\text{OH})_2$; б) інтервал часток 0,0÷0,0005: 6 – CoGlyala ; 7 – $\text{Co(Glyala)}_2\text{H}^+$; 8 – $\text{Co(dipy)}_2\text{H}_2\text{OOH}^+$; 9 – Co(dipy)Glyala

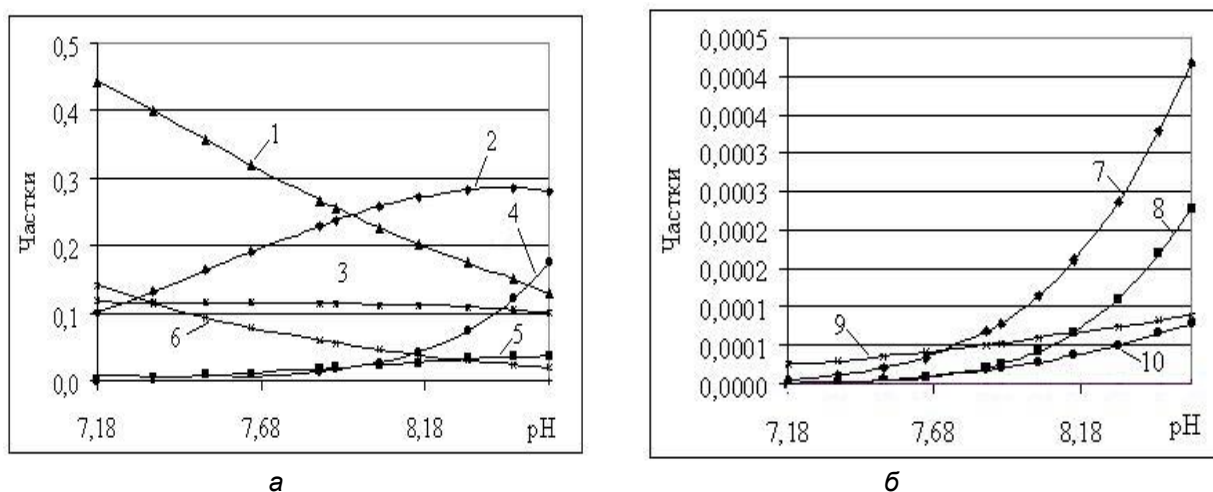


Рис. 2. Криві розподілу для інертної системи кобальт(II)–гліцилаланін–дипіридил (співвідношення Co(II):Glyala:dipy = 1:2:1): а) інтервал часток 0,0÷0,5: 1 – Co(dipy)^{2+} ; 2 – CoGlyalaH^+ ; 3 – $(\text{Co(dipy)}_2(\text{OH})_2)_2\text{OH}^{3+}$; 4 – $\text{Co(dipy)}_2(\text{OH})_2$; 5 – Co(GlyalaH)_2 ; 6 – Co(dipy)_2^{2+} ; б) інтервал часток 0,0÷0,0005: 7 – CoGlyala ; 8 – $\text{Co(Glyala)}_2\text{H}^+$; 9 – $\text{Co(dipy)}_2\text{H}_2\text{OOH}^+$; 10 – Co(dipy)Glyala

Таблиця 2. Логарифми констант рівноваги утворення змішанолігандних комплексів системи кобальт(II)–гліцилаланін–дипіридил в інертній атмосфері

$\lg K_{18}$	$3,285 \pm 0,0412$
$\lg K_{19}$	$6,605 \pm 0,0512$
$\lg K_{20}$	$-12,06 \pm 0,0505$
$\lg K_{21}$	$5,44 \pm 0,0485$

Доля комплексу Co(dipy)GlyalaH^+ набагато більша за частку Co(dipy)Glyala , і при $\text{pH} = 8,1$ досягає свого максимального значення 0,302.

Доля комплексу Co(dipy)GlyalaH^+ набагато більша за частку Co(dipy)Glyala , і при $\text{pH} = 8,04$ досягає свого максимального значення 0,299.

На другому етапі досліджень вивчалоя комплексоутворення та оксигенація у системі кобальт(II)- гліцилаланін-дипіридил в атмосфері повітря. В таблиці 3 наведені данні рН-метричного титрування лугом розчину суміші солі кобальту(II), гліцилаланіну та дипіридилу (мольне співвідношення 1:1:1 та 1:2:1) в атмосфері кисню.

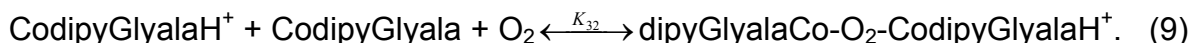
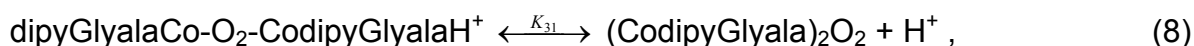
Таблиця 3. Дані рН-метричного титрування лугом розчину суміші солі кобальту(II), гліцилаланіну та дипіридилу (мольне співвідношення 1:1:1 та 1:2:1) в атмосфері кисню, при $t = 25^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1$ (KNO_3), $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, α - мольКОН/моль Co^{2+}

Вихідний склад суміші			
Co(II):Glyala:dipy = 1:1:1		Co(II):Glyala:dipy = 1:2:1	
α	pH	α	pH
0,09	7,35 ± 0,052	0,11	7,16 ± 0,052
0,15	7,56 ± 0,058	0,17	7,32 ± 0,054
0,18	7,64 ± 0,050	0,23	7,44 ± 0,061
0,22	7,70 ± 0,066	0,29	7,51 ± 0,058
0,27	7,79 ± 0,054	0,35	7,60 ± 0,065
0,31	7,84 ± 0,053	0,41	7,67 ± 0,059
0,33	7,87 ± 0,057	0,51	7,77 ± 0,061
0,37	7,92 ± 0,068	0,57	7,83 ± 0,051
0,40	7,96 ± 0,054	0,64	7,89 ± 0,052
0,43	8,00 ± 0,063	0,70	7,95 ± 0,067
0,50	8,11 ± 0,051	0,77	8,01 ± 0,051
0,53	8,16 ± 0,060	0,84	8,10 ± 0,054
0,56	8,21 ± 0,054	0,90	8,16 ± 0,057
0,60	8,28 ± 0,056	–	–
0,66	8,40 ± 0,065	–	–

Із загального числа однорідних комплексів, що утворюються в змішанолігандній системі кобальт(II)-гліцилаланін-дипіридил-кисень, здатністю оборотно приєднувати молекулярний кисень мають гліцилаланіновий та дипіридиловий комплекси кобальту(II), які досить докладно досліджені в [1-5]. У роботі [1] встановлено утворення біядерного бімісткового оксигенованого комплексу $[(\text{Codipy})_2\text{OHO}_2]^{3+}$. Бісдипептидний комплекс кобальту також оборотно приєднує молекулярний кисень [4]. Тому схема рівноваг в інертній системі доповнюється утворенням однорідних оксигенованих комплексів (6 рівнянь) [1,4].

Оборотно приєднують молекулярний кисень також і змішанолігандні комплекси CodipyGlyalaH^+ (рівняння (1),(2)) і CodipyGlyala (рівняння (3),(4)) з утворенням оксигенованих біядерних мономостікових ($\mu\text{-O}_2$) комплексів $(\text{CodipyGlyalaH})_2\text{O}_2^{2+}$ і $(\text{CodipyGlyala})_2\text{O}_2$. При цьому перший оксигенований комплекс переходить в другий, з утворенням проміжного комплексу $\text{dipyGlyalaCoO}_2\text{CodipyGlyalaH}^+$ за реакціями:





Загальна схема рівноваг процесу комплексоутворення та оксигенації в змішанолігандній системі кобальт(II)–гліцилаланін–дипіридил–кисень в атмосфері повітря включає 32 реакції.

Значення логарифмів індивідуальних констант рівноваги для системи кобальт(II)–гліцилаланін–дипіридил–кисень наведені в таблиці 4.

Таблиця 4. Значення логарифмів констант рівноваги

$\lg K_1^*$	-8,40	$\lg K_{12}^*$	-10,93	$\lg K_{23}^*$	7,43
$\lg K_2^*$	3,23	$\lg K_{13}^*$	3,96	$\lg K_{24}^*$	6,62
$\lg K_3^*$	2,13	$\lg K_{14}^*$	-11,42	$\lg K_{25}^*$	-10,52
$\lg K_4^*$	-11,39	$\lg K_{15}^*$	-11,66	$\lg K_{26}^*$	-10,73
$\lg K_5^*$	-10,78	$\lg K_{16}^*$	3,62	$\lg K_{27}^*$	7,13
$\lg K_6^*$	-11,03	$\lg K_{17}^*$	2,73	$\lg K_{28}$	$6,51 \pm 0,0482$
$\lg K_7^*$	2,74	$\lg K_{18}$	$3,285 \pm 0,0412$	$\lg K_{29}$	$7,69 \pm 0,0531$
$\lg K_8^*$	-4,43	$\lg K_{19}$	$6,605 \pm 0,0512$	$\lg K_{30}$	$-10,93 \pm 0,0542$
$\lg K_9^*$	6,06	$\lg K_{20}$	$-12,06 \pm 0,0505$	$\lg K_{31}$	$-10,39 \pm 0,0538$
$\lg K_{10}^*$	5,36	$\lg K_{21}$	$5,44 \pm 0,0485$	$\lg K_{32}$	$6,83 \pm 0,0563$
$\lg K_{11}^*$	4,60	$\lg K_{22}^*$	4,01	–	–

* - значення констант наведені в [1-5]

Криві розподілу для системи кобальт(II)–гліцилаланін–дипіридил–кисень з співвідношенням $\text{Co(II):Glyala:dipy}=1:1:1$ наведені на рис. 3, співвідношенням $\text{Co(II):Glyala:dipy}=1:2:1$ наведені на рис. 4.

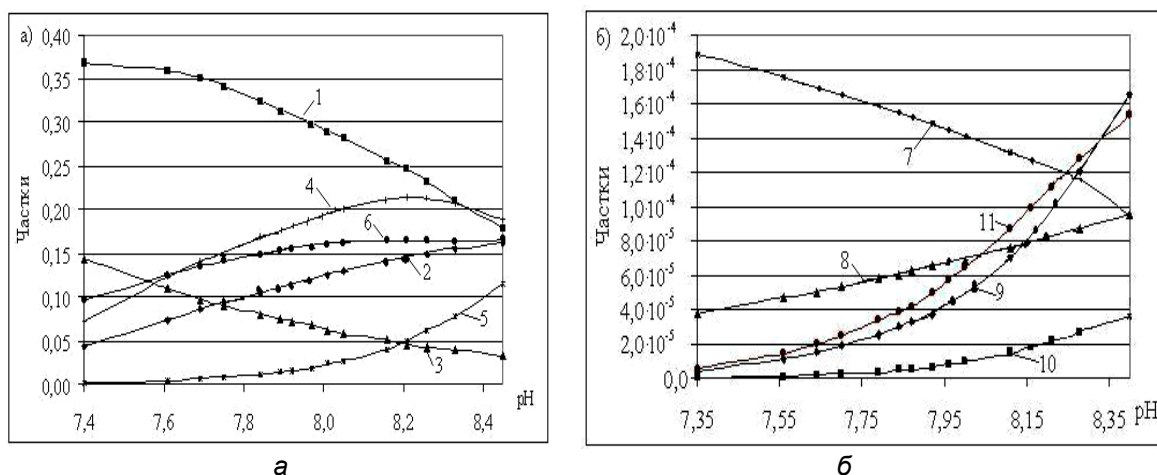


Рис. 3. Криві розподілу для системи кобальт(II) – гліцилаланін – дипіридил – кисень (співвідношення $\text{Co(II):Glyala:dipy} = 1:1:1$): а) інтервал часток $0,00 \div 0,40$: 1 – Codipy^{2+} ; 2 – CoGlyalaH^+ ; 3 – Co(dipy)_2^{2+} ; 4 – $(\text{CodipyGlyalaH})_2\text{O}_2^{2+}$; 5 – $\text{Co(dipy)}_2(\text{OH})_2$; 6 – CodipyGlyala ; б) інтервал часток $0,0 \div 2,0 \cdot 10^{-4}$: 7 – $(\text{Codipy}_2(\text{OH})_2)_2\text{OH}^{3+}$; 8 – $\text{Co(dipy)}_2\text{H}_2\text{OOH}^+$; 9 – CoGlyala ; $\text{Co(Glyala)}_2\text{H}^+$; 10 – CodipyGlyalaH^+ ; 11 – $(\text{CodipyGlyala})_2\text{O}_2\text{H}^+$

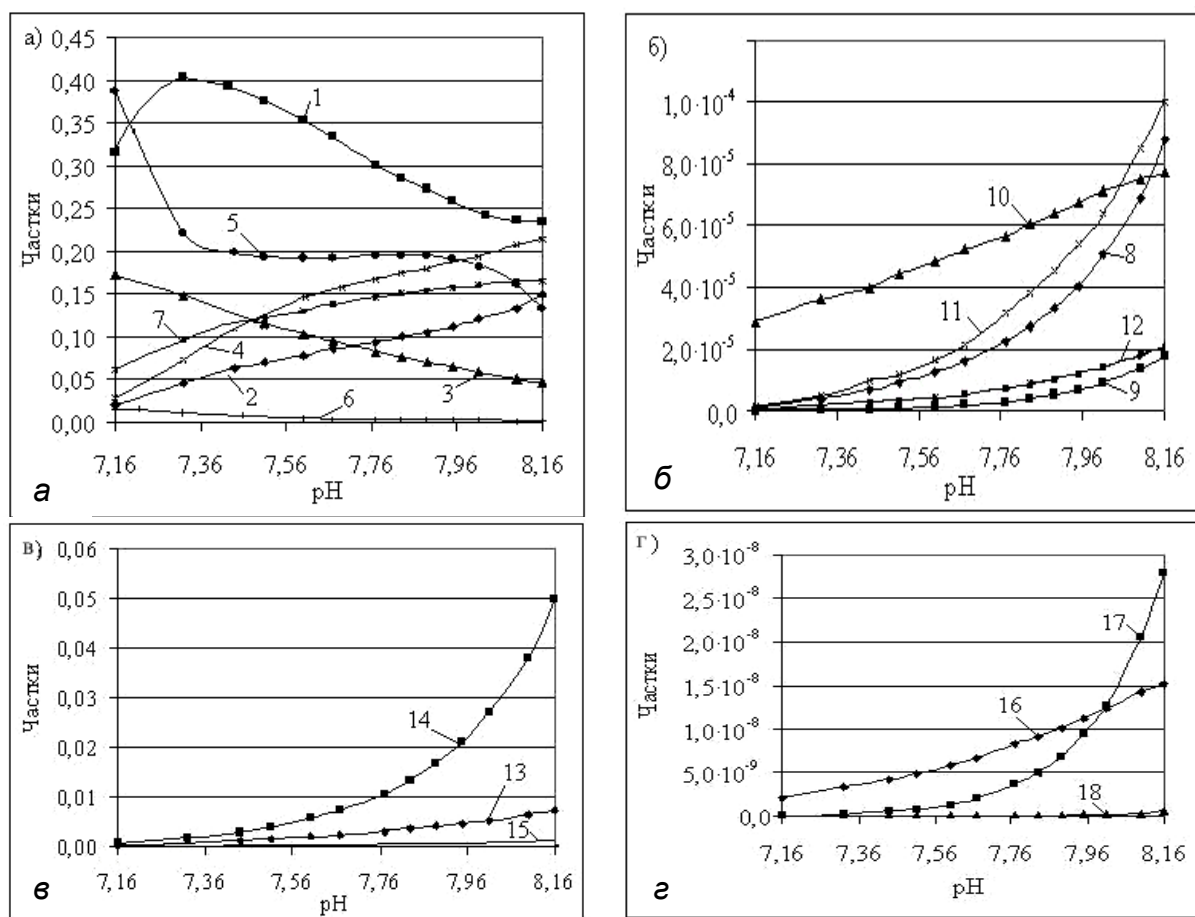


Рис. 4. Криві розподілу для системи кобальт(II)–гліцилаланін–дипіридил–кисень (співвідношення $\text{Co(II):Glyala:dipy} = 1:2:1$): а) інтервал часток $0,0 \div 0,4$: 1 – Co(dipy)^{2+} ; 2 – CoGlyalaH^+ ; 3 – Co(dipy)_2^{2+} ; 4 – $(\text{Co(dipyGlyalaH)}_2\text{O}_2)^{2+}$; 5 – $(\text{Co(dipy)}_2(\text{OH})_2)_2\text{OH}^{3+}$; 6 – Co(dipy)_3^{2+} ; 7 – Co(dipyGlyalaH)^+ ; б) інтервал часток $0,0 \div 1,0 \cdot 10^{-4}$: 8 – CoGlyala ; 9 – $\text{Co(Glyala)}_2\text{H}^+$; 10 – $\text{Co(dipy)}_2\text{H}_2\text{OON}^+$; 11 – $(\text{Co(dipyGlyala)}_2\text{O}_2)\text{H}^+$; 12 – Co(dipyGlyala) ; в) інтервал часток $0,0 \div 0,05$: 13 – Co(GlyalaH)_2 ; 14 – $\text{Co(dipy)}_2(\text{OH})_2$; 15 – $(\text{Co(dipy)}_2)_2\text{OHO}_2^{3+}$; г) інтервал часток $0,0 \div 3,0 \cdot 10^{-8}$: 16 – $(\text{Co(dipy)}_2)_2\text{OH}_2^{2+}$; 17 – $(\text{Co(dipyGlyala)}_2\text{O}_2)$; 18 – частка кисневмісних комплексів складу $\text{Co}_x\text{Glyala}_y\text{O}_2$

Адекватність математичної моделі реальному процесу перевірялася шляхом порівняння константи K_3 , отриманої розрахунковим шляхом по математичній моделі, з літературним значенням [10]. Відхилення значення константи розрахованої по математичній моделі, від значення константи, узятої з літератури становить не більш $0,08$ – $0,1$ логарифмічних одиниць.

Максимальна концентрація $(\text{Co(dipyGlyalaH)}_2\text{O}_2)^{2+}$ складає $1,23 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³, для $(\text{Co(dipyGlyala)}_2\text{O}_2)$ – $4,87 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³, при $\text{pH} = 8,21$, для $(\text{Co(dipyGlyala)}_2\text{O}_2\text{GlyalaH}^+)$ – $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ при $\text{pH} = 8,4$.

Максимальна концентрація для $(\text{Co(dipyGlyalaH)}_2\text{O}_2)^{2+}$ складає $1,6 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³, для $(\text{Co(dipyGlyala)}_2\text{O}_2)$ складає $2,097 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³, для $(\text{Co(dipyGlyala)}_2\text{O}_2\text{H}^+)$ – $7,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, при $\text{pH} = 8,16$.

Для змішанолігандної інертної системи кобальт(II)–гліцилаланін–дипіридил для обох співвідношень $\text{Co(II):Glyala:dipy} = 1:1:1$ та $\text{Co(II):Glyala:dipy} = 1:2:1$ максимум утворення змішанолігандного комплексу Co(dipyGlyalaH)^+ зміщується по осі pH в бік збільшення, а для комплексу Co(dipyGlyala) залишається практично незмінним. Максимальну частку складає комплекс Co(dipyGlyalaH)^+ для обох співвідношень.

Для змішанолігандної системи кобальт–гліцилаланін–дипіридил–кисень в залежності від вихідного співвідношення $\text{Co(II):Glyala:dipy}=1:1:1$ чи $\text{Co(II):Glyala:dipy}=1:2:1$ максимума утворення змішанолігандних оксигеновмісних комплексів зміщуються у бік зменшення рН, тобто при співвідношенні $\text{Co(II):Glyala:dipy}=1:1:1$ змішанолігандні оксигеновані комплекси досягають максимальних концентрації при менших значеннях рН. Для кожної з систем характерне перевищення частки комплексу $(\text{Co}(\text{dipyGlyalaH})_2\text{O}^{2+}_2$ серед оксигенованих змішанолігандних комплексів. Частка $(\text{Co}(\text{dipyGlyalaH})_2\text{O}^{2+}_2$ є незмінною для обох співвідношень і дорівнює 0,214.

Список використаної літератури

1. Паладе Д.М. Комплексообразование и оксигенация в системах кобальт(II)-диамин-кислород / Д.М. Паладе, Б.В. Ишков., Ю.Н. Ганнова // Координ.химия. — 2003. — Т. 29. — № 2. — С. 117–121.
2. Комплексообразование кобальта(II) с некоторыми дипептидами глицилового ряда в инертной атмосфере / Д.М. Паладе, Ю.Н. Ганнова // Координ.химия. — 2003. — Т. 29, № 2. — С. 113–116.
3. Паладе Д.М. Обратимое присоединение молекулярного кислорода некоторыми дипептидными комплексами кобальта(II) / Д.М. Паладе, Ю.Н. Ганнова // ВХХТ. — 2002. — № 6. — С. 32–36.
4. Ганнова Ю.Н. Комплексы кобальта(II) с дипептидами глицилового ряда, как переносчики молекулярного кислорода / Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2004. — Вип. 77. — С. 17–22.
5. Ганнова Ю.Н. Переносчики молекулярного кислорода – комплексы кобальта(II) с дипептидами аланилового ряда / Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе // Укр.хим.журнал. — 2006. — № 4. — С. 81–84.
6. Паладе Д.М. Обратимое присоединение молекулярного кислорода комплексами кобальта(II) с 1,10-фенантролином / Д.М. Паладе, В.В. Шаповалов, М.К. Борейко // Коорд. химия. — 1975. — Т.1, № 10. — С. 1346–1351.
7. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование / Д. Химмельблау. — М.: Мир, 1975. — 534 с.
8. Ожерельев И.Д. Программа поиска экстремума функции / И.Д. Ожерельев, Г.В. Антонова // Деп. ОНИИТЭХИМ. №1150-ХИ 86, 1987. — 21 с.
9. Математические вопросы исследования химических равновесий / Э.С. Щербакова, А.А. Бугаевский, И.И. Карпов и др. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1978. — 230 с.
10. Константы устойчивости комплексов металлов с биолгандами / Под ред. К.Б.Яцемирского. — К.: Наукова думка, 1979. — 223 с.

Надійшла до редколегії 07.12.2012.

Ю.Н.Ганнова, Е.В. Фурман, В.В. Катышева ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИГЕНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ КОБАЛЬТ(II)-ГЛИЦИЛАЛАНИН-ДИПИРИДИЛ

рН-Метрически и манометрически изучен процесс комплексообразования и оксигенации в системе кобальт(II)-глицилаланин-дипиридил в инертной атмосфере и в атмосфере воздуха при 25⁰С и ионной силе 0,1 (0,1М КНО₃). Предложена обоснованная схема равновесий, включающая как образование смешаннолигандных, так и однородных комплексов, составлена математическая модель процесса, рассчитаны индивидуальные константы равновесия всех стадий процесса и кривые распределения комплексов.

Ключевые слова: комплексообразование, лиганды, оксигенация, константа равновесия, кривые распределения

Ju. Gannova, E. Furman, V. Katysheva THE IDENTIFICATION OF FORMATION CONDITIONS FOR OXYGENATED COMPLEXES IN THE SYSTEM COBALT (II)-GLITSILALANIN-DIPYRIDIL

The process of complexing and oxygenation in the system cobalt (II)-glitsilalanin-dipyridil in inert atmosphere and in ambient atmosphere at 25°C and ionic strength 0,1 (0,1M KNO₃) is studied manometricly and by pH-metry. In the work geksohydrate of nitrate cobalt of qualification "chemically pure.", dipyridil of qualification firms Chemapol, glitsilalanin of firms Reanal, 0,1 N a solution of oxyhydroxide of potassium of free from carbonates were used. For research of balance water solution of salt of cobalt (II), glitsilalanin and dipyridil (a molar ratio 1:1:1, 1:2:1) with concentration 0,005 mole/l, was titrated by 0,1 N solution of KOH. Measurement of ion density of hydrogen (pH) made by means of millivoltmeter pH-metre pH-121. As an Indicator electrode, the glass electrode of type ESL-43-07 served.

We have proposed schemes of the equilibriums, including both formation mixed ligand, and homogeneous complexes for the systems cobalt (II)-glitsilalanin-dipyridil in inert atmosphere and in ambient atmosphere. individual equilibrium constants of all stages of process were calculated. For calculations of values of equilibrium constants mathematical models of processes of complexing in the system cobalt (II)-glitsilalan-dipyridil in inert atmosphere and also complexing and oxygenation in system cobalt (II)-glitsilalan-dipyridil in ambient atmosphere in the form of systems of the nonlinear equations of mass balances on cobalt, glitsilalanin, dipyridil and the equations electroneutrality have been made.

By means of standard software package Mathcad for model of the nonlinear equations under experimental data pH - metrical titration, and on the calculated values of logarithms of constants complexing and oxygenation for systems cobalt (II)-glitsilalanin-dipyridil and cobalt (II) - glitsilalanin-dipyridil -oxygen has been executed calculations of equilibrium concentrations of cobalt, dipyridil, glitsilalanin in inert atmosphere and oxygen atmosphere. Under the received data of equilibrium concentrations of cobalt, dipyridil, glitsilalanin in inert atmosphere and ambient atmosphere have been executed calculations of equilibrium concentrations of complexes. By results of calculation of equilibrium concentrations of complexes distribution curves of concentration of complexes from pH a solution have been constructed.

Keywords: *the complexing, ligands, oxygenation, an equilibrium constant, distribution curves*

Ганнова Юлія Николаевна – канд.хим.нук, доцент кафедри "Прикладная экология и охрана окружающей среды", ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, E-mail: Gannovaj@mail.ru.

Фурман Елена Викторовна – канд.хим.нук, доцент кафедри "Прикладная экология и охрана окружающей среды", ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, E-mail: Elena_Furman@mail.ru.

Катышева Виктория Вячеславовна – студентка 4-го курса кафедри "Прикладная экология и охрана окружающей среды", ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, E-mail: Rabbit – hole@bk.ru.