

Ю.Н.Ганнова, Д.М.Паладе (ДонНТУ)

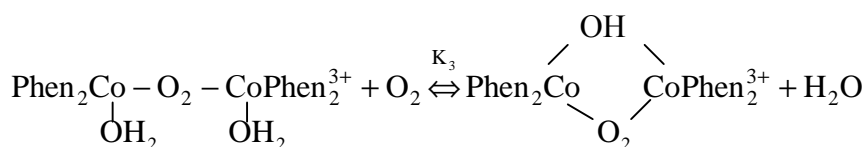
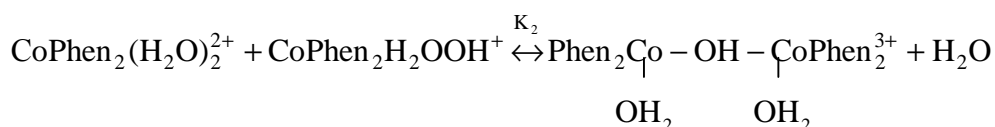
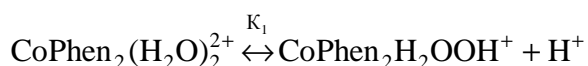
ОКСИГЕНАЦИЯ В СМЕШАННОЛИГАНДНОЙ СИСТЕМЕ КОБАЛЬТ(II)-ФЕНАНТРОЛИН-ДИПЕПТИДЫ ГЛИЦИЛОВОГО РЯДА

pH-Метрически и манометрически изучен процесс комплексообразования и оксигенации в смешаннолигандной системе кобальт(II) - фенантролин - дипептид - кислород в атмосфере воздуха при 25°C и ионной силе 0,1 (KNO₃). Предложена схема равновесий, включающая как образование смешаннолигандных, так и однородных комплексов, составлена математическая модель процесса и рассчитаны индивидуальные константы равновесия всех стадий процесса.

В продолжение ранее проведенных исследований процесса оксигенации в смешаннолигандной системе кобальт(II) с фенантролином и дипептидами (глицилаланин, глициллейцин) в атмосфере воздуха [1], нами проведены исследования процесса обратимого присоединения молекулярного кислорода образующимися комплексами в смешаннолигандной системе кобальт(II) – фенантролин – дипептид (глицилового ряда) – кислород в атмосфере воздуха.

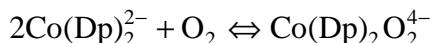
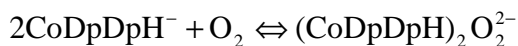
В работе были использованы: гексагидрат нитрата кобальта квалификации «х.ч», фенантролин фирмы Chemapol квалификации «ч.д.а», дипептиды фирмы Reanal, 0,1 н раствор гидроксида калия свободный от карбонатов. Комплексообразование изучалось pH-метрически на милливольтметре «pH-121» и манометрически на установке, описанной в [2], при температуре 25±0,1°C и ионной силе 0,1 (KNO₃). Расчет значений констант равновесия проводили на ПЭВМ типа Intel Pentium 386 по методу Нелдера и Мида [3] по программе, описанной в [4]. Доверительные интервалы значений констант определяли согласно [5].

Из общего числа однородных комплексов, образующихся в смешаннолигандной системе кобальт(II) – фенантролин – дипептид [6,7], способностью обратимо присоединять молекулярный кислород обладают бисфенантролиновый, бисдипептидный комплексы кобальта(II), достаточно подробно исследованные в [8,9,10,11,12]. При этом установлено [8,9] образование биядерного бимостикового оксигенированного комплекса [(CoPhen₂)₂OHO₂]³⁺ по схеме:

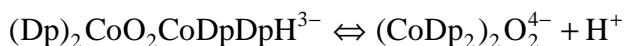
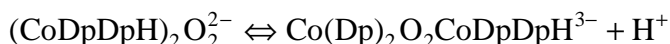


Бисдипептидный комплекс кобальта также обратимо присоединяет молекулярный кислород [11,12]. При этом кислород связывается двумя

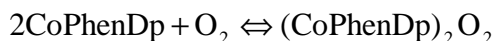
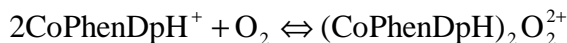
комплексами CoDpDpH^- и Co(Dp)_2^{2-} с образованием мономостиковых оксигенированных комплексов $(\text{CoDpDpH})_2\text{O}_2^{2-}$ и $(\text{CoDp})_2\text{O}_2^{4-}$.



Равновесие процесса оксигенации включает в себя еще реакции перехода одного оксигенированного комплекса в другой



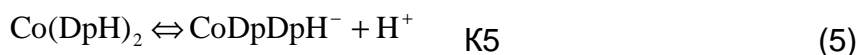
Наряду с процессом оксигенации однородных комплексов, молекулярный кислород присоединяется и смешаннолигандными фенантролиндипептидными комплексами. При этом образуются два оксигенированных комплекса $(\text{CoPhenDpH})_2\text{O}_2^{2+}$ и $(\text{CoPhenDp})_2\text{O}_2$, что подтверждается данными измерения зависимости количества присоединенного кислорода от pH раствора (см. рисунок) по реакциям:

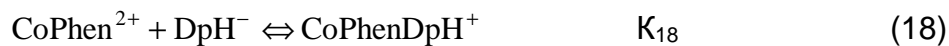
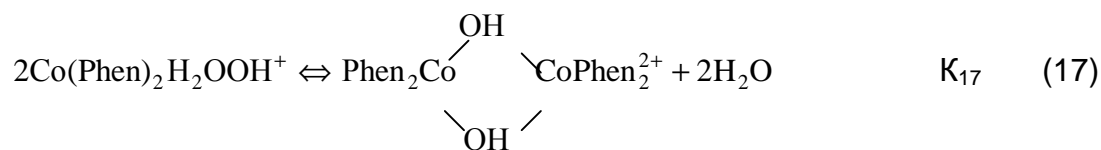
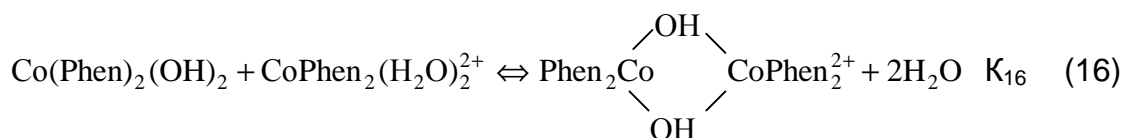
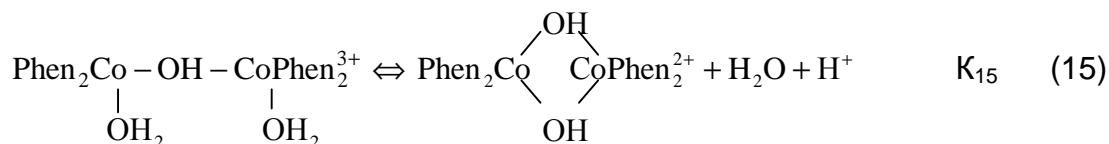
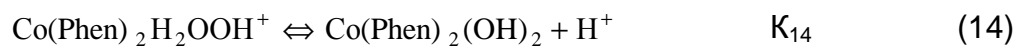
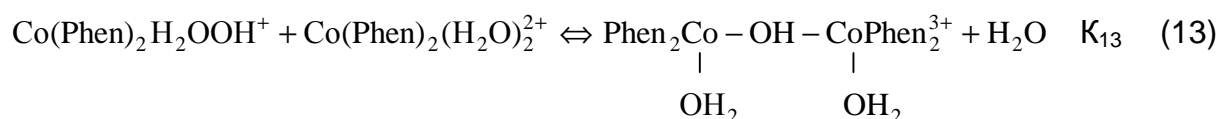
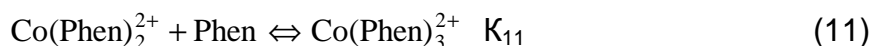
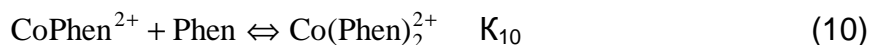


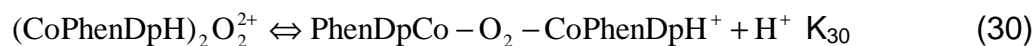
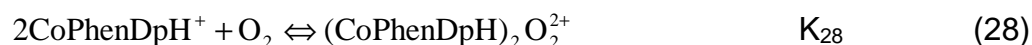
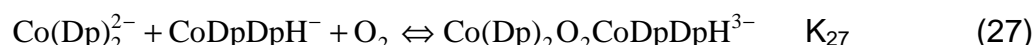
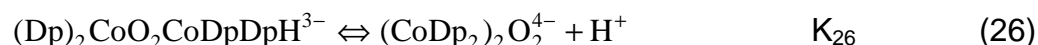
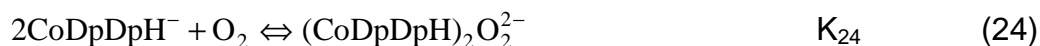
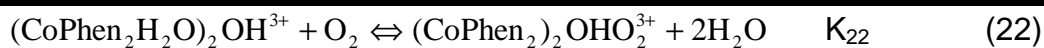
Равновесие процесса оксигенации смешаннолигандных комплексов включает в себя двухступенчатый переход первого комплекса во второй:



Таким образом, на основании полученных данных исследования однородных систем кобальт(II) – фенантролин – кислород [8,9], кобальт(II) – дипептид – кислород [11,12] и смешаннолигандных систем кобальт(II) – фенантролин – дипептид(глицилового ряда) в инертной атмосфере [6,7] получена общая схема равновесий в системе кобальт(II) – фенантролин – дипептид(глицилового ряда) – кислород, которая включает реакции:







Первые семь реакций схемы (уравнения (1)–(7)) отражают процесс образования однородных комплексов кобальта(II) с одним и двумя однозарядными анионами дипептида (DpH^-) в инертной атмосфере, а также процесс диссоциации координированного аниона дипептида [10]. Реакции (8)–(17) приведенной схемы — это реакции образования однородных фенантролиновых комплексов кобальта с одной, двумя и тремя молекулами фенантролина, а также реакции депротонирования свободного иона фенантролиния, координированных молекул воды с образованием гидроксокомплексов мономеров и димеров [8,9].

Последующие четыре реакции схемы (уравнения (18)–(21)) отражают процесс образования смешаннолигандных комплексов, содержащих одну молекулу фенантролина и один однозарядный или двухзарядный анион дипептида. Комплекс CoPhenDp может образоваться как отщеплением протона от координированного аниона DpH^- , так и взаимодействием CoDp с фенантролином [6,7]. Возможность образования комплекса CoPhenDp взаимодействием CoPhen с дважды депротонированным анионом Dp^{2-} исключена из-за отсутствия последнего в растворе [10].

Последние десять реакций схемы (уравнения (22)–(31)) — это реакции обратимого присоединения молекулярного кислорода однородными фенантролиновыми и дипептидными комплексами [8,9,11,12], а также смешаннолигандными фенантролиндипептидными комплексами кобальта [1].

Для приведенной выше схемы равновесий (уравнения (1)–(32)), аналогично методике, описанной в [1], была составлена математическая модель процесса путем совместного решения уравнений материального баланса по кобальту, фенантролину, дипептиду, и уравнения электронейтральности, используя равновесные концентрации всех компонентов уравнений, выраженные через равновесные концентрации свободных ионов кобальта, свободного дипептида, свободного фенантролина и экспериментально определяемых концентраций водородных ионов.

Равновесные константы образования однородных дипептидных комплексов кобальта(II) ($K_1 - K_7$, $K_{23} - K_{27}$), однородных фенантролиновых комплексов кобальта(II) ($K_8 - K_{17}$, K_{22}) и смешаннолигандных фенантролиндипептидных комплексов кобальта(II) ($K_{18} - K_{21}$) были рассчитаны ранее [6–12]. Расчет отдельных констант равновесия в смешаннолигандной системе в воздушной среде ($K_{29} - K_{32}$) проводили, решая на ЭВМ математическую модель в виде системы нелинейных уравнений по экспериментальным рН-метрическим данным, приведенных в табл.1. Следует подчеркнуть, что константа K_{32} рассчитана по уравнению (33) и является производной константой.

$$K_{32} = \frac{K_{28}K_{30}}{K_{20}} \quad (33)$$

Таблица 1. Данные рН-метрического титрования смешаннолигандных систем кобальт(II) – фенантролин – дипептид (глицилглицин, глицилнорвалин, глицилвалин, глицилнорлейцин) – кислород в воздушной среде $[Co^{2+}]:[DpH]:[Phen]=1:1:1$, $t=25^\circ C$, $\mu = 0,1(KNO_3)$, $\alpha = \text{моль}KOH/\text{моль}Co^{2+}$

α	рН			
	Glygly	Gly n-val	Gly n-leu	Glyval
0,10	7,01	7,08	7,06	7,16
0,20	7,22	7,44	7,36	7,49
0,30	7,99	7,71	7,69	7,62
0,40	7,52	7,88	7,86	7,72
0,50	7,61	7,98	8,02	7,82
0,60	7,71	8,01	8,13	7,90
0,70	7,82	8,03	8,25	7,97
0,80	7,88	8,08	8,34	8,03
0,90	7,94	8,16	8,43	8,06
1,00	8,04	8,24	8,51	8,10
1,10	8,09	8,35	8,59	8,24
1,20	8,15	8,46	8,67	8,36
1,30	8,24	8,55	8,73	8,46
1,40	8,37	8,64	8,78	8,50
1,50	8,51	8,72	8,82	8,52
1,60	8,61	8,84	8,90	8,58
1,70	8,70	8,95	8,98	8,65
1,80	8,83	9,09	9,12	8,75
1,90	8,97	9,26	9,32	8,90
2,00	9,16	9,42	9,51	9,04

Примечание: в таблице даны средние значения, доверительный интервал не превышает $\pm 0,07$

Адекватность математической модели реальному процессу проверялась:
 – путем сравнения константы K_3 , полученной расчетным путем по математической модели, со значением, взятым из литературы [13]. Отклонение

значения константы, рассчитанной по модели, от значения константы, взятой из литературы, составляет не более 0,22 логарифмических единиц;

– сравнением кривых титрования, полученных экспериментальным путем (на рисунке — точки) с кривыми титрования, рассчитанными по математической модели (на рисунке — линии). Доверительные границы не превышают 0,1 единицы рН.

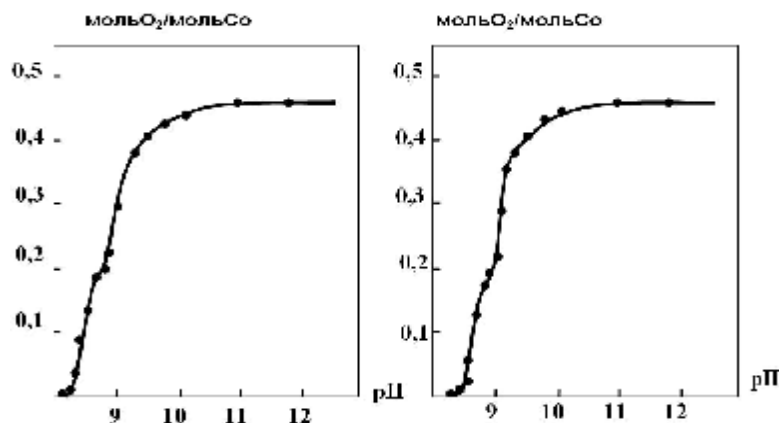


Рисунок. Зависимость количества присоединенного кислорода от количества щелочи, добавленной к раствору смеси соли кобальта фенантролина и дипептида (мольное отношение 1:1:1) 1-глицилаланин, 2-глициллейцин.

Полученные значения логарифмов индивидуальных констант равновесия процесса комплексообразования в системе кобальт(II) – фенантролин – дипептид глицилового ряда (глицилглицин, глицилвалин, глицилнорвалин, глицилнорлейцин) – кислород приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения логарифмов индивидуальных констант равновесия процесса комплексообразования в системе кобальт(II) – фенантролин – дипептид (глицилглицин, глицилнорвалин, глицилвалин, глицилнорлейцин) – кислород в воздушной среде при $t=25^{\circ}\text{C}$, $\mu = 0,1(\text{KNO}_3)$.

lgK _i	Glygly	Gly n-val	Gly n-leu	Glyval
1	2	3	4	5
lgK ₁	-8,26	-8,32	-8,41	-8,23
lgK ₂	3,49	3,18	3,15	3,32
lgK ₃	2,39	2,09	2,14	2,49
lgK ₄	-11,25	-11,19	-11,09	-11,14
lgK ₅	-10,95	-10,61	-10,60	-10,84
lgK ₆	-11,14	-10,83	-10,84	-10,62
lgK ₇	2,69	2,67	2,63	2,79
lgK ₈	-5,04	-5,04	-5,04	-5,04
lgK ₉	7,25	7,25	7,25	7,25
lgK ₁₀	6,70	6,70	6,70	6,70
lgK ₁₁	5,95	5,95	5,95	5,95
lgK ₁₂	-10,16	-10,16	-10,16	-10,16
lgK ₁₃	2,41	2,41	2,41	2,41
lgK ₁₄	-11,05	-11,05	-11,05	-11,05
lgK ₁₅	-11,11	-11,11	-11,11	-11,11
lgK ₁₆	2,75	2,75	2,75	2,75
lgK ₁₇	1,46	1,46	1,46	1,46
lgK ₁₈	3,14	2,64	2,58	2,86
lgK ₁₉	6,90	6,71	6,68	6,79
lgK ₂₀	-11,36	-11,18	-11,04	-11,05
lgK ₂₁	6,79	6,72	6,73	6,88

Продолжение табл.2

1	2	3	4	5
lgK ₂₂	4,77	4,77	4,77	4,77
lgK ₂₃	7,35	7,58	7,69	7,70
lgK ₂₄	6,55	6,72	6,75	6,78
lgK ₂₅	-10,54	-10,30	-10,26	-10,08
lgK ₂₆	-10,74	-10,55	-10,48	-10,24
lgK ₂₇	7,05	7,15	7,11	7,32
lgK ₂₈	6,54	6,49	6,58	6,64
lgK ₂₉	7,68±0,04	7,56±0,06	7,65±0,05	7,70±0,05
lgK ₃₀	-10,99±0,07	-10,75±0,04	-10,78±0,05	-10,76±0,07
lgK ₃₁	-10,59±0,07	-10,54±0,06	-10,23±0,06	-10,28±0,05
lgK ₃₂	6,91±0,07	6,92±0,04	6,84±0,05	6,93±0,07

Литература

1. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // ВХХТ, 2004. — № 1. — С. 36–40.
2. Паладе Д.М., Шаповалов В.В., Борейко М.К. // Коорд. химия, 1975. — Т.1. — № 10. — С. 1342–1345.
3. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. — 534 с.
4. Ожерельев И.Д., Антонова Г.В. Программа поиска экстремума функции // Деп. ОНИИТЭХИМ. — № 1150-ХИ 86. — 1987. — 21 с.
5. Щербакова Э.С., Бугаевский А.А., Карпов И.И. и др. Математические вопросы исследования химических равновесий. Томск: Изд. томск. ун-та, 1978. — 230 с.
6. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // ВХХТ, 2002. — № 4. — С. 22–25.
7. Ганнова Ю.Н., Паладе Д.М. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2005. Вип. 95.— С. 7–12.
8. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н., Ишков Б.В. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2001.— Вип. 33. — С. 8–19.
9. Паладе Д.М., Ишков Б.В., Ганнова Ю.Н. // Коорд. химия, 2003. — Т. 29.— № 2. — С. 117–121.
10. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // Коорд. химия, 2003. — Т. 29. — № 2. — С. 113–116.
11. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // ВХХТ, 2002. — № 6 — С. 32–36.
12. Ганнова Ю.Н., Паладе Д.М. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2004. — Вип. 77. — С. 17–22.
13. Константы устойчивости комплексов металлов с биолгандами./ Под ред. К.Б. Яцемирского // Киев: Наукова думка, 1979. — 223 с.

Ó Ганнова Ю.Н., Паладе Д.М., 2006

УДК 546.43'64'561'562:542.943-16 + 548.526

Приседский В.В., Виноградов В.М., Волкова Е.И., Мнускина И.В., Лебедев К.А. (ДонНТУ)

ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ДИФфуЗИОННЫХ ЗОН В РЕАКЦИЯХ СИНТЕЗА ОКСИДОВ МЕДИ И КУПРАТОВ

Проведен анализ некоторых особенностей в строении и развитии диффузионных реакционных зон на примере реакций синтеза медьсодержащих оксидных фаз.

Быстрый прогресс в области направленного создания новых твердотельных материалов с самыми различными свойствами лежит в основе многих удивительных достижений современной техники. Естественно, такой прогресс невозможен без достаточно точного и детального понимания