

УДК 546.56:54-386

Кутолей Д.А., Штеменко А.В., Балиоз А.В., Исаева Л.Е., Образцов В.Б.
(Украинский государственный химико-технологический университет;
Национальная металлургическая академия Украины, ООО «НПЦ РЕАКОМ»,
г. Днепропетровск)

ОБРАЗОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ С АМИНОКАРБОКСИЛЬНЫМИ И ФОСФОНОВЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ СРЕДНЕЙ ДЕНТАНТНОСТИ

Методами постояннотоковой полярографии, ионометрии и фотометрии исследовано комплексообразование ионов Cu^{2+} в присутствии комплексона — 1-гидроксиэтилендифосфоновой кислоты и двух дополнительных лигандов средней дентантности — глицина и 1-гидроксииминодиуксусной кислоты. Показано образование в водных растворах разнолигандных комплексных соединений и рассчитаны их константы устойчивости.

Ключевые слова: разнолигандные комплексонаты, фотометрия комплексов меди(II), постояннотоковая полярография, 1-гидроксиэтилендифосфоновая кислота, 1-гидроксиэтилениминодиуксусная кислота, глицин.

В настоящее время комплексоны и комплексонаты металлов широко применяются во многих сферах человеческой деятельности — как составляющие композиций по декарбонизации промышленного оборудования, в качестве тампонажных растворов при нефтедобыче, как стимуляторы роста и микроудобрения в сельском хозяйстве [1].

При создании хелатирующих систем возможно два способа повышения эффективности связывания ионов-комплексообразователей. Первый путь основан на синтезе высокоэффективных органических веществ, содержащих в одной молекуле несколько различных по своей природе дентантных групп. Так, универсальность действия большинства комплексонов как комплексообразующих агентов основана на том, что в их состав входят дентантные группы различной природы как основного (аминные, гидроксо-группы), так и кислотного типа (карбоксо-, фосфоновые группы) [2]. Большую роль в исследовании увеличения эффективности комплексонатов находят работы по созданию комплексонов смешанного типа (КСТ), например, таких как, этилендиаминодиянтарная кислота ЭДДЯК, иминодиянтарная кислота ИДЯК. [3].

Другим путём повышения эффективности систем, содержащих комплексоны, может быть изменение состава координационной сферы иона металла. При этом отпадает необходимость синтеза новых комплексонов. Так, в литературе описывается большое число работ, посвящённых созданию и исследованию смешанных комплексных соединений классического высокодентантного комплексона ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) с лигандами низкой и средней дентантности [4].

Представляется так же перспективным использование при комплексообразовании с одним ионом металла двух хелатов низкой и средней дентантности, содержащих дентантные группы различного типа. В нашей работе будут рассмотрены системы, содержащие в качестве основного лиганда — 1-гидроксиэтилендифосфоновую кислоту (H_4hedpa), и дополнительных

лигандов средней дентантности — глицин (Hgly) и этанолдиглицин (β -гидроксиэтилениминодиуксусная кислота) (H₂hedra). β -гидроксиэтилениминодиуксусная кислота представляет собой тетрадентантный лиганд-комплексон класса иминодиуксусных кислот. Константы протонирования характеризуются следующими величинами $\lg K_1 = 2,2$, $\lg K_2 = 8,73$, а константы устойчивости для нормального комплекса ML – $\lg K = 11,86$; для биядерного ML₂ – $\lg K = 4,01$ [5].

Для системы Cu–hedra–gly в литературе присутствуют данные об образовании гетеролигандного комплекса методом ЯМР растворов [6].

Экспериментальная часть

Исследование процессов комплексообразования проводилось с помощью спектрофотометра «СФ-46» в стеклянных кюветах с $l = 0,5$ см, потенциометрические измерения проводились на рН-метре-милливольтметре «150-МА» со стеклянным комбинированным электродом «ЭСК10601/7», а также твердотельным медь-селективным электродом ЭЛИС. Постоянноточковые полярограммы были сняты на полярографе ПУ-1. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлор-серебряный электрод. Используемые реактивы соответствовали марке «ч.д.а». Реагент β -гидроксиэтилениминодиуксусная кислота был приготовлен по методике [7]. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода. Для калибровки стеклянного электрода использовались свежеприготовленные буферные растворы. Ионная сила и рН растворов поддерживались постоянными с помощью растворов NaClO₄ и NaOH.

Результаты и их обсуждение

Для доказательства образования в растворах разнолигандных комплексов были проведены потенциометрические и фотометрические измерения серий растворов,

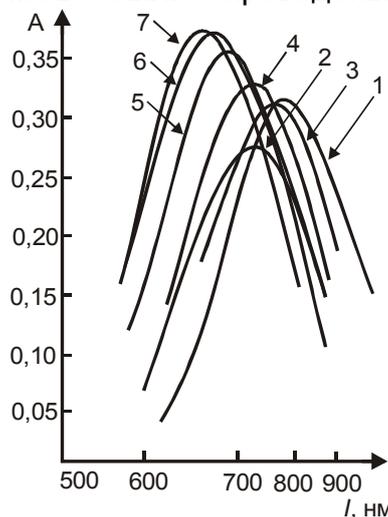


Рис.1. Спектры поглощения растворов, содержащих ионы Cu²⁺ (0,0097 моль/л), ОЭДФ (hedra) и дополнительный лиганд глицин (gly): 1- 0,01 моль/л hedra 0 моль/л gly, 2 - 0 моль/л hedra 0,01 моль/л gly, 3 - 0,01 моль/л hedra 0,005 моль/л gly, 4 – 0,01 моль/л hedra 0,01 моль/л gly, 5 - 0,01 моль/л hedra 0,015 моль/л gly, 6 - 0,01 моль/л hedra 0,04 моль/л gly, 7 - 0,01 моль/л hedra 0,08 моль/л gly. рН = 5,5, l = 0,2 М KNO₃

содержащих ионы Cu²⁺ и лиганд hedra в соотношении 1:1, что соответствует подробно описанному в литературе нормальному комплексу [8] и различные количества дополнительных лигандов.

На рис.1 представлено изменение спектров поглощения системы Cu²⁺-hedra–gly по мере увеличения концентрации глицина и постоянной концентрации стехиометрического комплекса Cu²⁺-hedra 1:1. Как видно, добавление азотсодержащего лиганда приводит к гипсохромному сдвигу максимума полосы поглощения в электронном спектре, а так же возрастанию оптической плотности растворов по отношению к гомолигандным системам. Такие спектральные изменения связывают, с одной стороны, с

вхождением атомов азота аминогрупп в экваториальную плоскость меди, а с другой — с образованием разнолигандной системы [6].

Потенциометрические измерения активности ионов Cu^{2+} показали, что активность ионов меди так же заметно изменяется при прибавлении к стехиометрическому комплексу Cu^{2+} -hedpa– 1:1 глицина в интервале

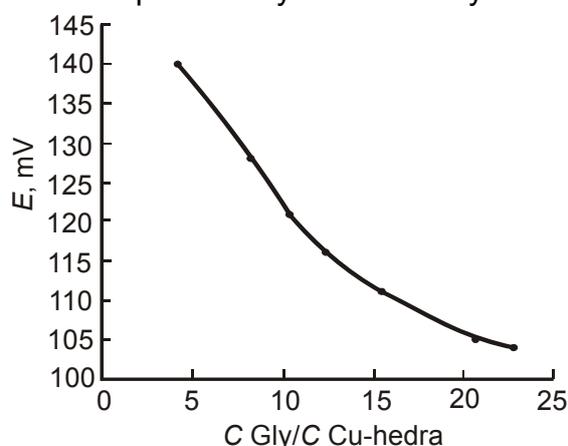


Рис.2. Зависимость потенциала медь-селективного электрода от концентрации ионов глицина в растворе, содержащем ионы Cu^{2+} (0,004 моль/л), hedpa (0,05 моль/л)

концентраций вторичного лиганда, соответствующему избытку по отношению к первичному комплексу в 4–20 раз (рис.2).

При исследовании изменения оптической плотности от величины pH при постоянной длине волны 670 нм для системы Cu^{2+} -hedpa-heida 1:1:1 было обнаружено, что в присутствии обоих лигандов вид кривой зависимости оптической плотности от pH отличается от аналогичных кривых для гомолигандных систем (рис. 3).

Необходимо отметить, что комплексообразование в системе Cu^{2+} -heida проходит уже в кислой

среде. Так, измерения оптической плотности растворов, выполненные по методу молярных отношений при pH=2,8, показывают, что при этой кислотности проходит явно выраженное комплексообразование в отношении Cu^{2+} -heida 1:1 (рис.4).

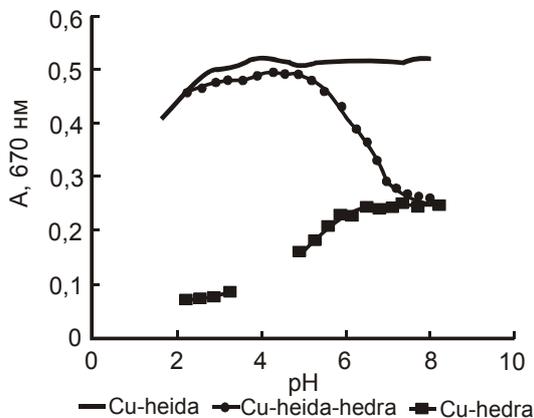


Рис.3. Зависимость оптической плотности от pH растворов, содержащих ионы Cu^{2+} (0,004 моль/л), hedpa (0,05 моль/л) в присутствии гидроксиэтилидениминодиуксусной кислоты (0,01 моль/л) и в отсутствии ($\lambda = 670\text{ нм}$)

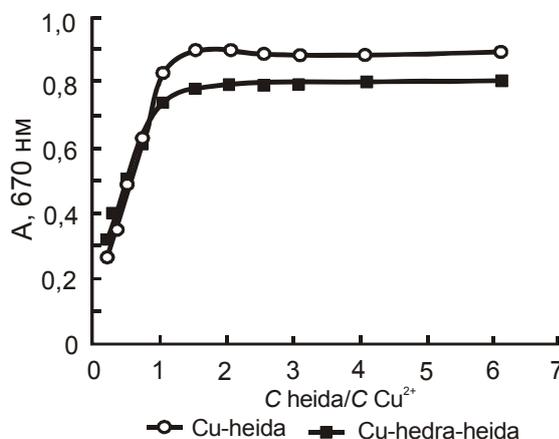


Рис.4. Зависимость оптической плотности растворов, содержащих ионы Cu^{2+} (0,0097 моль/л), ОЭДФ (hedpa) (0,01 моль/л) и дополнительные количества лиганда – гидроксиэтилидениминодиуксусной кислоты (heida). pH= 2,8, I=0,2 M KNO_3

Для системы Cu^{2+} -hedpa при такой величине pH происходит образование осадка нерастворимого комплексного соединения. А для системы Cu^{2+} -hedpa при добавлении β -гидроксиэтилениминодиуксусной кислоты по методу молярных отношений, осадкообразования не происходит и кривая насыщения даёт то же отношение Cu^{2+} -heida, но величины оптической плотности меньше после области перегиба кривой, что может говорить о том, что в случае системы Cu^{2+} -hedpa-heida уже при таком pH происходит образование разнолигандного

комплекса. На основании этих данных были выбраны величины pH, при которых проводились полярографические исследования (рис. 3).

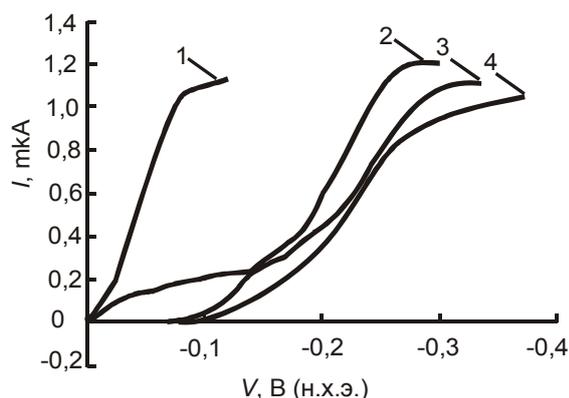


Рис.5. Полярограммы при разряде ионов Cu^{2+} (0,0098M) в присутствии различных лигандов: 1 — в отсутствие лигандов, 2 — с ОЭДФ(0,01моль/л), 3 — с глицином(0,01моль/л), 4 — с 1-гидроксиэтилидениминодиуксусной кислотой (0,01моль/л)

образования ионов Cu^{2+} с двумя лигандами были приготовлены серии растворов для полярографических измерений, в которых концентрация ионов металлов и 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты сохранялась постоянной, а концентрация второго лиганда изменялась.

В случае системы Cu-hedpa-gly наблюдается смещение в область отрицательных значений потенциала полуволны ионов Cu^{2+} при увеличении концентрации глицина (рис.6).

Для системы $\text{Cu}^{2+}\text{-hedpa-heida}$ при увеличении концентрации ионов heida^{2-} наблюдалось значительное уменьшение величины диффузного тока (рис. 7).

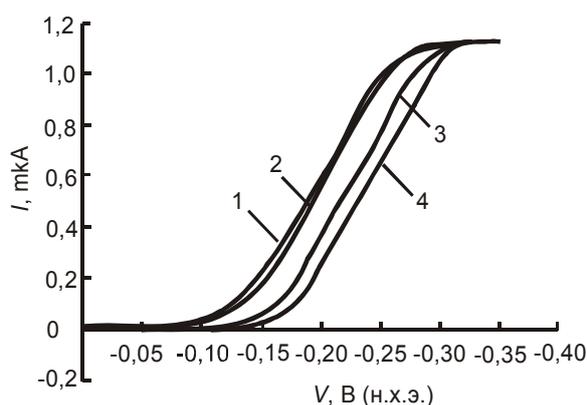


Рис.6. Полярограммы при разряде ионов Cu^{2+} (0,0098M) в присутствии постоянной концентрации hedpa (0,01M) и различных количества глицина (gly): 1- 0,02моль/л , 2 - 0,04 моль/л , 3 - 0,12 моль/л , 4 -0,25 моль/л. pH =6,5, I=0,2 M NaClO_4

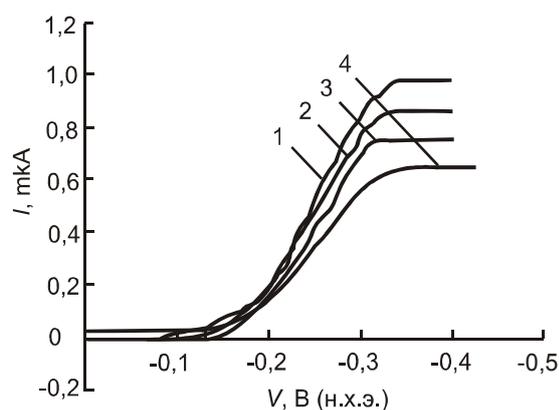
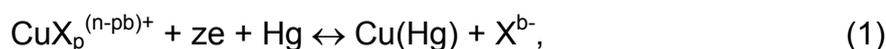


Рис.7. Полярограммы при разряде ионов Cu^{2+} (0,0098M) в присутствии постоянной концентрации hedpa (0,01M) и различных количества гидроксиэтилидениминодиуксусной кислоты (heida): 1- 0,08моль/л , 2 -0,1 моль/л , 3 -0,12 моль/л , 4 -0,20 моль/л. pH =6,0, I=0.2 M NaClO_4

Восстановление комплексного иона меди до металлического состояния может быть представлено уравнением:



где Cu(Hg) представляет собой амальгаму, образующуюся на каплюющем ртутном электроде, X^{b-} — комплексобразующее вещество (лиганд), z — количество электронов. В работе [9] показано, что если вышеупомянутая реакция на РКЭ протекает необратимо, то при 25°C:

$$\Delta E_{1/2} / \Delta \lg(\text{X}^{b-}) = -n \cdot 0,059 / z, \text{ где } E_{1/2} \text{ — потенциал полуволны, } z=2.$$

Т.о., по наклону кривой зависимости $E_{1/2}$ от активности лиганда можно определить координационное число n .

На основании данных постоянноточковой полярографии была построена зависимость потенциала полуволны восстановления ионов Cu^{2+} от концентрации дополнительного лиганда — глицина (рис.7). В общем случае:

$$dE_{1/2} + 0,059/2 \lg i_{dM}/i_{dM(L)} = 0,059/2n \lg [L] + 0,059/2 \lg K_n$$

Так как $i_{dM}/i_{dM(L)} = 1$, получаем:

$$dE_{1/2} = 0,059/2n \lg [L] + 0,059/2 \lg K_n$$

Из наклона $0,059n/2$ и точки пересечения прямой $[(0,059/2)\lg K_n]$ линейной зависимости $dE_{1/2}$ от $-\log C \text{ gly}$ (рис.8) рассчитываем значения n и $\lg K_n$:



Учитывая $\lg K=6,0$ комплекса CuHhedpa^- , общая константа устойчивости такой комплексной частицы CuHhedpa gly^{2-} $\beta = 13,5$, что совпадает с величиной, найденной в работе [6].

На основании данных полярографии для системы Cu^{2+} -hedpa–heida была построена линейная зависимость величины $dE_{1/2} + n \lg(i_{\text{Cu}^{2+}}/i_{\text{Cu}^{2+}})$ от $\lg C \text{ heida}$ (рис. 9). Для 1-гидроксиэтилениминодиуксусной кислоты n оказалось равным 0,5, что может соответствовать реакции:

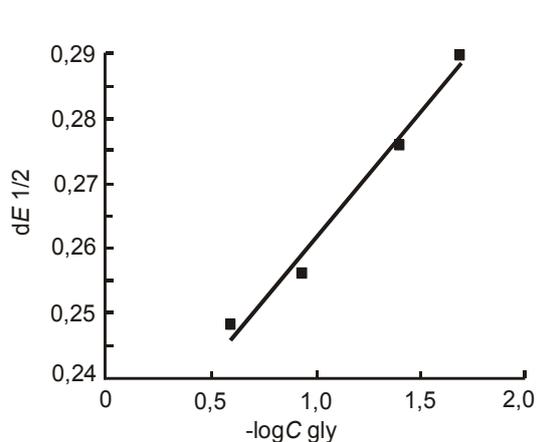
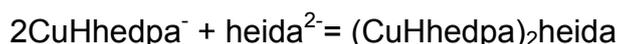


Рис.8. Зависимость сдвига потенциала полуволны при разряде ионов Cu^{2+} в растворе от концентрации дополнительного лиганда — глицина (gly) при постоянной концентрации hedpa. pH =6,5

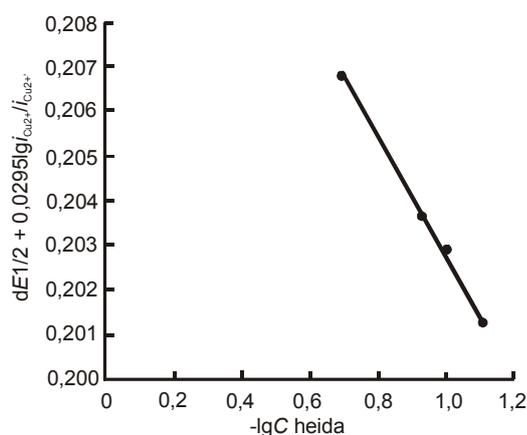


Рис.9. Исследование образования комплекса Cu^{2+} с дополнительного лигандом гидроксиэтилениминодиуксусной кислотой при постоянной концентрации гидроксиэтилениди-дифосфоната. pH =6,0

Необходимо отметить падение величины предельного тока для этой серии. Так как $I_{пр} = zFkC_M$, где $k = D/\delta$ — коэффициент массопереноса, F — число Фарадея и по условиям эксперимента концентрация ионов меди(II) $C_M = \text{const}$ и $\delta = \text{const}$, то на изменение величины предельного тока может влиять только коэффициент диффузии иона, разряжающегося на электроде. Очевидно, образование большого разнолигандного биядерного медь-содержащего ассоциата приводит к уменьшению величины коэффициента диффузии, а, следовательно, и к уменьшению величины предельного тока, что и наблюдалось экспериментально.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, что гидроксидэтилендифосфонаты меди(II) в условиях эксперимента обладают способностью взаимодействовать с дополнительными лигандами средней координационной ёмкости в водных растворах. 1-Гидроксидэтилендифосфоновая кислота, являясь тетрадентантным лигандом по отношению к одному иону металла, образует с дополнительными лигандами в растворе разнолигандные комплексы. В случае дополнительного бидентантного лиганда, образующего с металлом нормальные комплексы с константой устойчивости, меньшей чем у 1-гидроксидэтилендифосфоновой кислоты ($K_{CuGly} = 8,1$ [10], $K_{CuHedpa} = 11,8$, $K_{CuHhedpa} = 6,0$ [8]), происходит дополнение координационной сферы меди(II) молекулой глицина. Когда в условиях эксперимента в комплексообразовании участвуют 1-гидроксидэтилендифосфоновая кислота (без образования бипротонированных комплексов) и тетрадентантный лиганд с нормальными комплексами такой же устойчивости, как β -гидроксидэтилениминодиуксусная кислота, то в водном растворе происходит перераспределение координационных мест комплексонов с образованием сложных ассоциатов. Этому процессу так же может способствовать тот факт, что оба комплексона способны образовывать в растворе биядерные комплексы.

Литература

1. Мартыненко Л.И., Митрофанова Н.Д., Кузьмина Н.П., Ковалёва И.Б. Комплексоны и проблемы экологии // ЖВХО, 1991. — № 5. — С. 327(71).
2. Сергиенко В.С. Является ли 1-гидроксиэтилендифосфоновая кислота комплексонами? // Журнал неорганической химии, 2000. — Т. 45. — № 6. — С. 948–949.
3. Шаров С.В., Кудряшова Н.В., Никольский В.М., Горелов И.П. Регуляторы роста и развития растений на основе экологически чистых комплексонов / Тез. докл. IV Междунар. конф. по экологической химии. — Кишинев, 2005. — С. 59.
4. Дятлова Н.М., Фридман А.Я., Барханова Н.Н. Об образовании смешанных соединений этилендиаминтетраацетатов металла с моно- и бидентантными лигандами в растворе // Журнал неорганической химии, 1975. — Т. XX. — Вып. 4. — С. 993–995.
5. Пршибл Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. — М.: «Мир», 1975. — С. 70–72.
6. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А. Полиядерные и разнолигандные комплексы меди(II) и никеля(II) с 1-оксиэтандиндифосфоновой кислотой // ЖОХ, 1987. — Т. 57. — Вып. 7. — С. 1526–1529.
7. Schwarzenbach G., Anderegg, Schelder W., Senn H. Preparation of iminodiacetic acid compounds // Helv. Chim. Acta, 1955. — V. 38. — P. 1166.
8. Комплексоны и комплексонаты металлов // Дятлова Н.М., Тёмкина В.Я., Попов К.И. — М.: Химия, 1988. — С. 544.
9. Keefer R.M. Polarographic Determination of Cupric Glycinate and Cupric Alaninate Complex Ions // J. Amer. Chem. Soc., 1946. — № 11. — P. 2329–2331.
10. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. — М.: «Мир», 1979. — С. 330.