

Література

1. Dabbabi M. Syntheses et proprietes d'hexaniobo(V)-tungstates (IV) / Dabbabi M., Boyer M. // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1976. — V. 38, № 5. — С. 1011–1014.
2. Besecker C.J. Polyoxoanion supported metal carbonyls: syntheses of the $[(OC)_3M(Nb_2W_4O_{19})]^{3-}$ anions (M=Rhenium and Manganese) / Besecker C.J., Klemperer W.G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1980. — V. 102, № 25. — С. 7598–7600.
3. Day V.W. Polyoxoanion-supported organoactinides: the $[(C_5H_5)_3U(MW_5O_{19})_2]^{5-}$ anions (M=Nb, Ta) and their thorium analogues $[(C_5H_5)_3Th(MW_5O_{19})_2]^{5-}$ / Day V.W., Klemperer W.G., Maltbie D.J. // Organometallics. — 1985. — V. 4, № 1. — С. 104–111.
4. Stein A. Salt-gel synthesis of porous transition-metal oxides / Stein A., Fendorf M., Jarvie T.P. et al. // Chem. Mater. — 1995. — V. 7, № 2. — С. 304–313.
5. Rhule J.T. Polyoxometalates in medicine / Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A., Schinazi R.F. // Chemical Reviews. — 1998. — С. 327–359.
6. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика / Бейтс Р. — Л.: Химия, 1968. — С. 94–124.
7. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Холин Ю.В. — Харьков: Фолио, 2000. — 288 с.
8. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent / Pitzer K.S., Mayorga G. // J.Phys.Chem. — 1973. — V. 77, № 19. — С. 2300–2308.
9. Бугаевский А.А. Аппроксимация и предрасчет зависимости констант равновесия реакций в растворах от состава и концентрации солевого фона с помощью метода Питцера / А.А. Бугаевский, Ю.В. Холин, Д.С. Коняев, А.В. Красовицкий // Журн. общей химии. — 1998. — Т. 68, № 5. — С. 753–757.
10. Meinrath G. Extended traceability of pH: an evaluation of the role of Pitzer's equations / Meinrath G. // Anal.Bioanal.Chem. — 2002. — V. 374. — С. 796–805.
11. Розанцев Г.М. Моделирование равновесий и изучение состояния ионов гетерополивольфрамов гольмия / Г.М. Розанцев, В.В. Игнатьева // Журн. неорган. химии. — 2006. — Т. 51, № 9. — С. 1602–1609.
12. Розанцев Г.М. Моделирование равновесий при изучении состояния ионов гетерополивольфрамов неодайма 10-го ряда / Г.М. Розанцев, В.В. Игнатьева // Коорд. химия. — 2007. — Т. 33, № 9. — С. 653–659.

© Розанцев Г.М., Вавилова С.М., Дробишев Е.Ю., Семенова К.О., 2011

Надійшла до редколегії 25.06.2010 г.

УДК 546.732+541.49'122

Ю. Н. Ганнова, В. В. Шаповалов, Е. В. Фурман (ДонНТУ)

ОКСИГЕНАЦИЯ В СМЕШАННОЛИГАНДНОЙ СИСТЕМЕ КОБАЛЬТ(II)-ФЕНАНТРОЛИН-АЛАНИЛАЛАНИН

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

Ключевые слова: комплексообразование, лиганды, оксигенация, математическая модель, константа равновесия.

Координационные соединения металлов, обратимо присоединяющие кислород, могут служить моделями природных носителей молекулярного кислорода: гемоглобина, гемэритрина, гемоцианина и др. Синтетические носители молекулярного кислорода представляют и несомненный технический интерес: являются потенциальными рабочими веществами для получения кислорода из атмосферы в мягких условиях; могут служить катализаторами в гомогенно-каталитических окислительно-восстановительных реакциях (так как при координации молекулярного кислорода происходит его активация); использоваться для повышения эффективности работы положительного электрода в топливных элементах; для глубокой очистки жидкостей и газов от кислорода, служить антиоксидантами.

Из известных в настоящее время комплексов, обратимо связывающих молекулярный кислород, большую часть составляют комплексные соединения кобальта с различными лигандами: шиффовыми основаниями, аминами, аминокислотами, порфиринами и др. Особый интерес представляют смешаннолигандные диоксигородные комплексы, содержащие во внутренней сфере наряду с π -акцепторными лигандами типа 1,10-фенантролин, фрагменты белков- аминокислоты или пептиды. Такие комплексы по принципу организации аналогичны природным переносчикам O_2 , которые, как известно, обладают высокой эффективностью. Ранее были проведены исследования комплексообразования и обратимого присоединения молекулярного кислорода в однородных системах кобальт(II)-фенантролин [1, 2]; и кобальт(II)-дипептид (аланилового ряда) [3, 4] в инертной и в воздушной среде. Также изучено комплексообразование в смешаннолигандной системе кобальт(II)-фенантролин – дипептид (аланилового ряда) в инертной атмосфере [5]. Представляло интерес изучить процессы обратимого присоединения молекулярного кислорода смешаннолигандными комплексами, образующимися в системе кобальт(II)-фенантролин-аланилаланин-кислород.

В работе использовались гексагидрат нитрата кобальта квалификации «х.ч», фенантролин фирмы Chemapol квалификации «ч.д.а», аланилаланин фирмы Reanal, 0,1 N раствор гидроксида калия свободный от карбонатов. Для исследования равновесия водный раствор соли кобальта(II), фенантролина и аланилаланина (мольное отношение 1:1:1) с концентрацией 0,005 моль/л, титровался 0,1 N раствором KOH. Измерение концентрации ионов водорода (pH) проводили с помощью pH-метра милливольтметра pH-121. Индикаторным электродом служил стеклянный электрод типа ЭСП-43-07. Количество присоединенного молекулярного кислорода определялось манометрически на установке, описанной в [6]. Все измерения проводили при $t = 25^\circ\text{C}$ и постоянной ионной силе 0,1 (0,1M KNO_3). Расчет значений констант равновесия проводили по методу Нелдера-Мида [7] с помощью программы, описанной в [8]. Оценку погрешности результатов проводили согласно рекомендациям работы [9].

Из общего числа однородных комплексов, образующихся в смешаннолигандной системе кобальт(II)-фенантролин-дипептид [5], способностью обратимо присоединять молекулярный кислород обладают бисфенантролиновый и бисдипептидный комплексы кобальта(II), достаточно подробно исследованные в [1–4]. При этом установлено [1, 2] образование биядерного бимостикового оксигенированного комплекса $[(CoPhen_2)_2OHO_2]^{3+}$.

Бисдипептидный комплекс кобальта также обратимо присоединяет молекулярный кислород [4]. При этом кислород связывается двумя

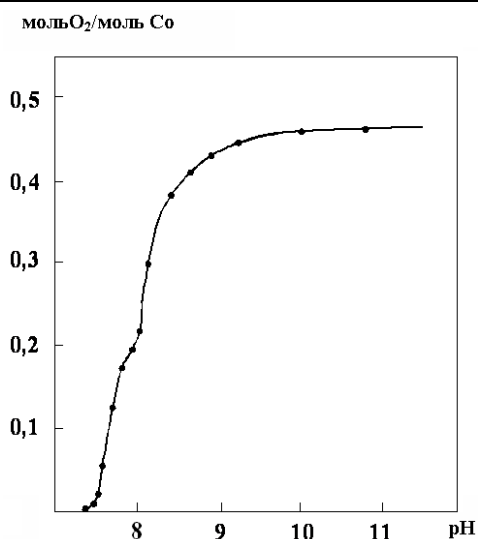
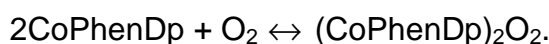
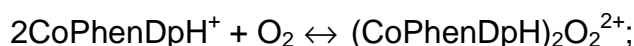


Рис. 1. Зависимость количества присоединенного кислорода в системе кобальт(II)-фенантролин-аланилаланин от pH раствора

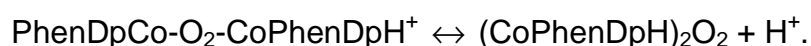
комплексами CoDpDpH^- и Co(Dp)_2^{2-} с образованием мономостиковых оксигенированных комплексов $(\text{CoDpDpH})_2\text{O}_2^{2-}$ и $(\text{CoDp})_2\text{O}_2^{4-}$. Равновесие процесса оксигенации включает в себя еще реакции перехода одного оксигенированного комплекса в другой.

Наряду с процессом оксигенации однородных комплексов, молекулярный кислород присоединяется и смешаннолигандными фенантролин-дипептидными комплексами. При этом образуется 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 (рис. 1) которые

образуются по реакциям:

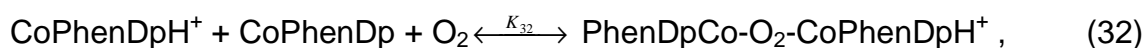
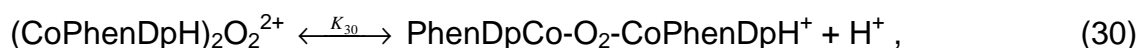
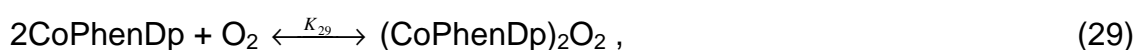
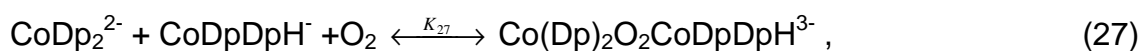
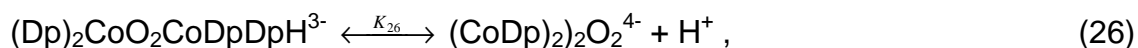
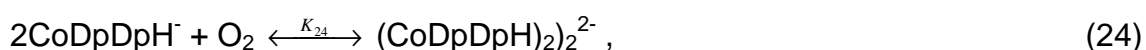
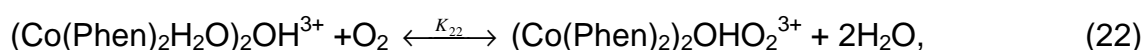
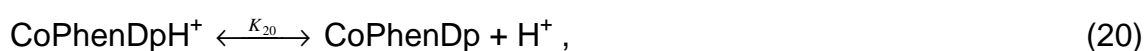
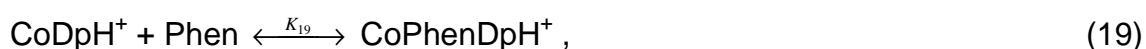
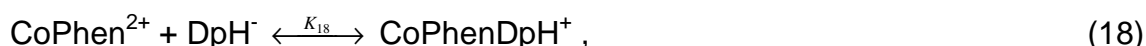
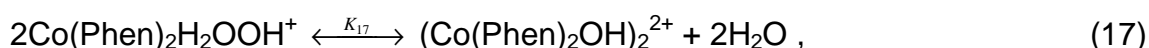
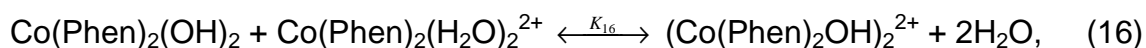
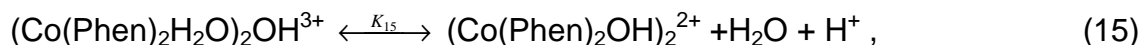
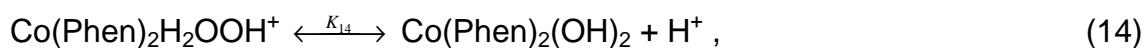
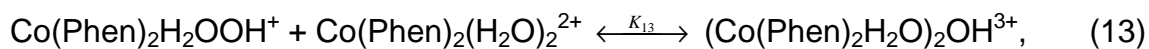
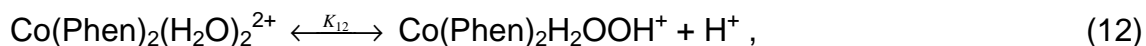
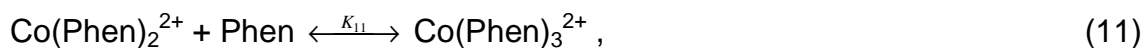
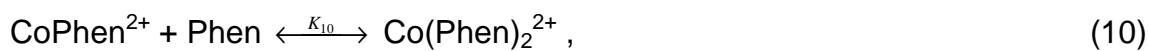


Равновесие процесса оксигенации смешаннолигандных комплексов включает в себя двухступенчатый переход первого комплекса во второй:



Таким образом, на основании полученных данных исследования однородных систем кобальт(II)-фенантролин-кислород [1, 2] и кобальт(II)-дипептид-кислород [4], общая схема равновесий в системе кобальт(II)-фенантролин-аланилаланин-кислород включает в себя реакции:





где K_1 – K_{32} — константы равновесия всех стадий процесса.

Первые семь реакций схемы (уравнение (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 [3]. Реакции схемы (уравнения (8)–(17)) — 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 [1, 2].

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. Возможность образования комплекса CoPhenDp взаимодействием CoPhen с дважды депротонированным анионом Dp^{2-} исключена из-за отсутствия последнего в растворе [5].

Последние десять реакций схемы (уравнения (22)–(32)) — это реакции обратимого присоединения молекулярного кислорода однородными фенантролиновыми и дипептидными комплексами [1, 2, 4], а также смешаннолигандными фенантролиндипептидными комплексами кобальта.

Для приведенной выше схемы равновесия (уравнения (1)–(32)) аналогично методике описанной в [10], была составлена математическая модель процесса. В основу математической модели процесса положены уравнения материального баланса по кобальту, фенантролину, аланилаланину и уравнения электронейтральности. Выразив равновесные концентрации каждого компонента уравнения материального баланса через равновесные концентрации свободных ионов кобальта, аланилаланина, фенантролина и экспериментально определяемые концентрации ионов водорода, используя для этого выражения констант равновесия, получена математическая модель процесса в виде системы нелинейных уравнений.

Равновесные константы образования однородных аланилаланиловых комплексов кобальта(II) (K_1 – K_7 , K_{23} – K_{27}), однородных фенантролиновых комплексов кобальта(II) (K_8 – K_{17} , K_{22}) и смешаннолигандных фенантролиналанилаланиновых комплексов кобальта(II) в инертной системе (K_{18} – K_{21}) были рассчитаны ранее [1–5]. Расчет отдельных констант равновесия в смешаннолигандной системе в воздушной среде (K_{29} – K_{32}) проводили, решая на ЭВМ систему нелинейных уравнений при известных исходных значениях концентраций свободных ионов кобальта, лигандов и экспериментальных рН-метрических данных (табл. 1).

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

Co-Phen-Alaala							
α	pH	α	pH	α	pH	α	pH
0,10	7,23	0,60	8,07	1,10	8,27	1,60	8,74
0,15	7,42	0,65	8,08	1,15	8,29	1,65	8,82
0,20	7,49	0,70	8,09	1,20	8,32	1,70	8,87
0,25	7,54	0,75	8,10	1,25	8,34	1,75	9,00
0,30	7,68	0,80	8,12	1,30	8,39	1,80	9,09
0,35	7,75	0,85	8,15	1,35	8,44	1,85	9,18
0,40	7,88	0,90	8,17	1,40	8,50	1,90	9,26
0,45	7,92	0,95	8,21	1,45	8,55	1,95	9,35
0,50	8,05	1,00	8,23	1,50	8,61	2,00	9,44
0,55	8,06	1,05	8,25	1,55	8,68		

Значения логарифмов индивидуальных констант равновесия процесса комплексообразования в системе кобальт(II)–фенантролин–аланилаланин приведены в таблице 2.

Таблиця 2. Значения логарифмов индивидуальных констант равновесия процесса комплексообразования и оксигенации в системе кобальт(II)–фенантролин–аланилаланин–кислород в воздушной среде при $t = 25^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1$ (0,1M KNO_3)

K_i	$\lg K_i$	K_i	$\lg K_i$	K_i	$\lg K_i$
K_1	-8,40	K_{12}	-10,16	K_{23}	7,70
K_2	3,38	K_{13}	2,41	K_{24}	6,78
K_3	2,14	K_{14}	-11,05	K_{25}	-10,27
K_4	-11,14	K_{15}	-11,11	K_{26}	-10,49
K_5	-10,66	K_{16}	2,75	K_{27}	7,35
K_6	-10,84	K_{17}	1,46	K_{28}	$6,59 \pm 0,04$
K_7	2,62	K_{18}	2,75	K_{29}	$7,68 \pm 0,04$
K_8	-5,04	K_{19}	6,62	K_{30}	$-10,88 \pm 0,05$
K_9	7,25	K_{20}	-11,26	K_{31}	$-10,55 \pm 0,07$
K_{10}	6,70	K_{21}	6,50	K_{32}	$6,97 \pm 0,07$
K_{11}	5,95	K_{22}	4,77		

Следует подчеркнуть, что константы K_{31} и K_{32} являются производными и могут быть рассчитаны по уравнениям (33, 34):

$$K_{31} = \frac{K_{20}^2 \cdot K_{29}}{K_{28} \cdot K_{30}}, \quad (33)$$

$$K_{32} = \frac{K_{28} \cdot K_{30}}{K_{20}} \quad (34).$$

Адекватность математической модели реальному процессу проверялась:

– путем сравнения константы K_3 , полученной расчетным путем по математической модели, со значением, взятым из литературы [11]. Отклонение значения константы рассчитанной по математической модели, от значения константы, взятой из литературы, составляет не более 0,08–0,1 логарифмических единиц;

– сравнением экспериментальных данных рН-метрического титрования с рассчитанными по математической модели. Доверительный интервал не превышает 0,1 единицы рН.

Литература

1. Паладе Д.М. Математическое моделирование процесса образования биядерного бимостикового оксигенированного фенантролинового комплекса кобальта(II) / Д.М. Паладе, Ю.Н.Ганнова, Б.В. Ишков // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. — 2001. — Вып. 33. — С. 8–19.

2. 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.

3. Паладе Д.М. Комплексообразование кобальта(II) с некоторыми дипептидами аланилового ряда в инертной атмосфере / Д.М. Паладе, Ю.Н. Ганнова // Вопросы химии и химической технологии. — 2002. — № 1. — С. 11–14.

4. 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.

5. Ганнова Ю.Н. Комплексообразование в смешаннолигандных системах кобальта(II)-фенантролин-дипептиды аланилового ряда / Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе // Укр.хим.журнал. — 2006. — № 9. — С. 12–15.
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 / Химмельблау Д. — 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. Щербакова Э.С. 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. Ганнова Ю.Н. Оксигенация в смешаннолигандной системе кобальт(II)-фенантролин-дипептиды(глицилового ряда) / Ю.Н. Ганнова, Д.М. Паладе // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. — 2006. — Вип. 108(8). — С. 8–14.
11. Константы устойчивости комплексов металлов с биолгандами / Под ред. К.Б.Яцемирского. — К.: Наукова думка, 1979. — 223 с.

© Ганнова Ю.Н., Шаповалов В.В., Фурман Е.В., 2011

Надійшла до редколегії 28.02.2011 г.

УДК 539.192

Е. А. Беляева, Е. С. Фомина, Ю. Б. Высоцкий (ДонНТУ)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ДИМЕРИЗАЦИИ *ТРАНС*- МОНОЕНОВЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ

В рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ были проведены расчеты термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) димеризации транс-моноеновых карбоновых кислот с общей брутто-формулой $C_nH_{2n-2}COOH$, где n варьировали от 18 до 26. Кроме того, были рассчитаны значения энтальпии и энергии Гиббса образования, а также абсолютной энтропии для соответствующих мономеров. Показано, что положение двойной связи в углеводородном радикале не влияет на величины термодинамических параметров образования мономеров и термодинамические параметры димеризации.

Ключевые слова: квантово-химический полуэмпирический метод РМЗ, термодинамические параметры, транс-моноеновые карбоновые кислоты, кластеры, мономеры, димеры.

Введение. Ненасыщенные карбоновые кислоты широко распространены в природе, в частности они являются основными составляющими биологических мембран. Благодаря своей активности они находят широкое применение в производстве различных материалов и в медицинской промышленности.

Известно, что и насыщенные ($C_nH_{2n+1}COOH$) и моноеновые ($C_nH_{2n-2}COOH$) карбоновые кислоты проявляют поверхностно-активные свойства в водных растворах, образуя тонкие пленки на поверхности воды. С помощью рентгеновской спектроскопии было показано, что, при условии