

Литература

1. Dodou K. // Expert Opin. Investig. Drugs, 2005. — V. 14(11). — P. 1419–1434.
2. Przybylski P., Wojciechowski G., Brzezinski B., Kozubek H., Marciniak B., Paszyc S. // J. Mol. Struct., 2001. — V. 569. — P. 147–155.
3. Campbell K.N., Morris R.S., Adams R. // J. Amer. Chem. Soc., 1937. — V. 59. — P. 1723–1728.
4. Brzezinski B., Olejnik J., Paszyc S., Aripov T.F. // J. Mol. Struct., 1990. — V. 220. — P. 261–268.
5. Qian H., Nihorimbere V. // J. Zhejiang Univ. SCI, 2004. — V. 5(6). — P. 676–683.
6. Han S.S., Lo C.L., Kim J.H., Baek S.H. // Bull. Korean Chem. Soc., 2004. — V. 25(3). — P. 389–391.
7. Lebeau J., Furman C., Bernier D.-L., Duriez P., Teissier E., Cotellet N. // Free Radical Biology & Medicine, 2000. — V. 29(9). — P. 900–912.

О Рыбаченко В.И., Илькевич Н.С., Шредер Г.,
Дмитрук А.Ф., Чотий К.Ю., Боровик В.А., 2007

УДК 546.733-386

Шаповалов В.В., Фурман Е.В., Паладе Д.М. (ДонНТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ПРОЦЕССА АКВАТАЦИИ В СИСТЕМЕ
[CoPhen₂H₂OBr]²⁺-H₂O

Исследовано равновесие процесса акватации в системе [CoPhen₂H₂OBr]²⁺-H₂O при 25°C и ионной силе 0,1 (0,1M KNO₃). Предложена схема равновесий процесса акватации катиона [CoPhen₂H₂OBr]²⁺, составлена математическая модель процесса, рассчитаны индивидуальные константы равновесия всех стадий процесса и получены кривые распределения концентраций отдельных форм бромоаквадифенантролинового комплекса кобальта(III) в зависимости от pH раствора.

В водных растворах катионов комплексов кобальта(III) типа ацидо-[CoA₅X]²⁺, диацидо-[CoA₄X₂]⁺ и ацидоаква-[CoA₄H₂OX]²⁺ (где А — незаряженные лиганды типа аммиака или аминов; X — ацидолиганд) существует сложное акваэтакционное и кислотно-основное равновесие. В связи с этим обычно при исследовании реакций кислотного гидролиза (замещения ацидолиганда на молекулу воды), для подавления других возможных реакций эксперимент ведут в кислой среде, а при исследовании реакций щелочного гидролиза (замещения внутрисферного ацидолиганда на гидроксил-ион) — в щелочной среде.[1] Используя возможности вычислительной техники и математического моделирования химических процессов, можно видоизменить методику исследования процессов внутрисферного замещения. При этом исследования можно проводить в широком интервале pH. Согласно октаэдрической модели для комплексов кобальта(III) типа [CoA₄H₂OX]²⁺, [CoA₄X₂]⁺ возможны два геометрических изомера: цис- и транс-. Для бисэтилендиаминовых комплексов известны как цис-, так и транс-изомеры. Для многих из них в водных растворах возможны процессы взаимного превращения. [2] Исследуемый дифенантролиновый комплекс кобальта(III) согласно данным спектроскопических исследований [3,4] и геометрического анализа [5,6] в водных растворах изомеризации не подвергается. Следовательно, при

обосновании схемы равновесий процесса акватации катиона $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}]^{2+}$ изомеризация не учитывается.

Данная работа посвящена исследованию равновесия процесса акватации, т.е. процесса внутрисферного замещения бромид-лиганда на молекулу воды в растворе бромоаквадифенантролинокобальт(III) нитрата $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}](\text{NO}_3)_2$ (где Phen — 1,10-фенантролин). Бромоаквадифенантролинокобальт(III) нитрат $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}](\text{NO}_3)_2$ синтезирован из дибромодифенантролинокобальт(III) бромида $[\text{CoPhen}_2\text{Br}_2]\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ по методике, описанной в [7]. Измерение концентрации ионов водорода (рН) в растворе проводили рН-метрически с помощью рН-метра рН-121. Индикаторным электродом служил стеклянный электрод типа ЭСЛ-43-07. Определение концентрации бромид-ионов в исследуемом растворе выполняли методом прямой потенциометрии с помощью бромселективного электрода на рН-метре рН-121 при постоянной ионной силе 0,1 (0,1М KNO_3) при $t = 25^\circ\text{C}$.

В системе $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}]^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ устанавливается сложное равновесие, где в слабокислой среде основной равновесной реакцией будет реакция замещения ацидолиганда на молекулу воды (реакция акватации):



Другой равновесной реакцией, в которой принимает участие исходный комплекс, является реакция замещения ацидо-лиганда на гидроксо-анион:



наличие которой в исследуемой системе не вызывает сомнений, так как уже в воде содержится определенная концентрация гидроксильных ионов, которая с повышением рН раствора значительно возрастает. С повышением рН раствора реакция (2) будет доминировать над реакцией (1).

Исходя из общих положений координационной теории, согласно которой диссоциация молекулы воды при ее координации резко усиливается, рассматриваемую систему можно дополнить еще тремя уравнениями. Это диссоциация координированной молекулы воды бромоаквадифенантролинового комплекса кобальта(III):



а также продуктов перечисленных выше реакций — диаквадифенантролинового комплекса кобальта(III):



и далее гидроксоаквакомплекса:



Образующийся по реакции (3) гидроксобромодифенантролиновый комплекс кобальта(III) $[\text{CoPhen}_2\text{OHBr}]^+$ будет участвовать в реакциях внутрисферного замещения бромид-лиганда. При более низких значениях рН преимущественно будет идти реакция замещения бромид-лиганда на молекулу воды:



При более высоких значениях рН доминирующей будет реакция замещения бромид-лиганда на гидроксил-ион:



Константы кислотной диссоциации K_3 , K_4 и K_5 (уравнения (3), (4) и (5)) определены ранее при исследовании кислотных свойств галогеноаква- [8], диаква- и гидроксоаквадифенантролиновых комплексов кобальта(III) [9].

Таким образом, в системе $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}]^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ существует сложное равновесие, которое описывается схемой из 7 равновесий (уравнения (1)–(7)). Для этой схемы равновесий была разработана математическая модель процесса. Если вещество получается одновременно по нескольким уравнениям реакций, то в математической модели достаточно рассмотреть только одно уравнение реакции. Таким образом, для составления математической модели достаточно рассмотреть уравнения (1), (3)–(5). Математическая модель процесса получена при совместном решении уравнений материального баланса по исходному веществу, материального баланса по брому и уравнения электронейтральности (уравнения (8)–(10)). В уравнение материального баланса по исходному веществу входят концентрации всех комплексов содержащих кобальт:

$$C_{\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}} = [\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}^{2+}] + [\text{CoPhen}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}] + [\text{CoPhen}_2\text{OHBr}^+] + [\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OOH}^{2+}] + [\text{CoPhen}_2(\text{OH})_2^+] \quad (8)$$

В уравнение материального баланса по брому входят концентрации комплексов, содержащих бромид-ион, и концентрация свободного галогенид-иона:

$$C_{\text{брома}} = [\text{Br}^-] + [\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}^{2+}] + [\text{CoPhen}_2\text{OHBr}^+] \quad (9)$$

Для составления уравнения электронейтральности сумма зарядов положительно заряженных ионов приравнивается сумме зарядов отрицательно заряженных ионов:

$$2[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}^{2+}] + 3[\text{CoPhen}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}] + 2[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OOH}^{2+}] + [\text{CoPhen}_2\text{OHBr}^+] + [\text{CoPhen}_2(\text{OH})_2^+] + [\text{H}^+] + [\text{K}^+] = 2C_{\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}} + [\text{Br}^-] + [\text{OH}^-] \quad (10)$$

где $2C_{\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}}$ — концентрация, равная концентрации нитрат-ионов, вводимых в виде нитрата бромкоаквадифенантролинкобальта(III).

Выражая равновесную концентрацию каждого компонента уравнения (8)–(10) через равновесную концентрацию исходного вещества — $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}^{2+}]$ и экспериментально определяемые величины (концентрацию бромид-ионов — $[\text{Br}^-]$ и концентрацию $[\text{H}^+]$ -ионов), используя для этого выражения констант равновесия K_1 – K_7 , и, подставляя эти равновесные концентрации в уравнения (8)–(10), получаем математическую модель процесса в виде системы нелинейных уравнений:

$$C_{\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}} = [\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}^{2+}] \left(1 + \frac{K_1}{[\text{Br}^-]} + \frac{K_3}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_4}{[\text{H}^+][\text{Br}^-]} + \frac{K_1 K_4 K_5}{[\text{H}^+]^2 [\text{Br}^-]} \right) \quad (11)$$

$$C_{\text{брома}} = [\text{Br}^-] + [\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}^{2+}] + \frac{K_3[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}^{2+}]}{[\text{H}^+]}, \quad (12)$$

$$a = 2 + \left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{Br}^-] - [\text{H}^+] - \left(2 + \frac{3K_1}{[\text{Br}^-]} + \frac{2K_1K_4}{[\text{H}^+][\text{Br}^-]} + \frac{K_3}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1K_4K_5}{[\text{H}^+]^2[\text{Br}^-]} \right) \right) \cdot [\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}^{2+}] / C_{\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}}, \quad (13)$$

где a — независимая переменная, равная числу молей NaOH, добавленного на каждый моль кобальта.

Расчет индивидуальных констант равновесия в системе $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}]^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ проводили, решая систему нелинейных уравнений (8)–(10) при известных значениях исходной концентрации комплекса и экспериментально определяемых величин — концентрации бромид-ионов и ионов водорода. По математической модели ведется расчет четырех констант K_1 , K_3 , K_4 и K_5 . Значения констант K_3 , K_4 и K_5 взяты из литературы [8–9]. Остальные константы равновесия K_2 , K_6 и K_7 являются производными и могут быть рассчитаны по уравнениям (14)–(16):

$$K_2 = \frac{K_1K_4}{K_w}, \quad (14),$$

$$K_6 = \frac{K_1K_4}{K_3}, \quad (15),$$

$$K_7 = \frac{K_1K_4K_5}{K_wK_3}, \quad (16)$$

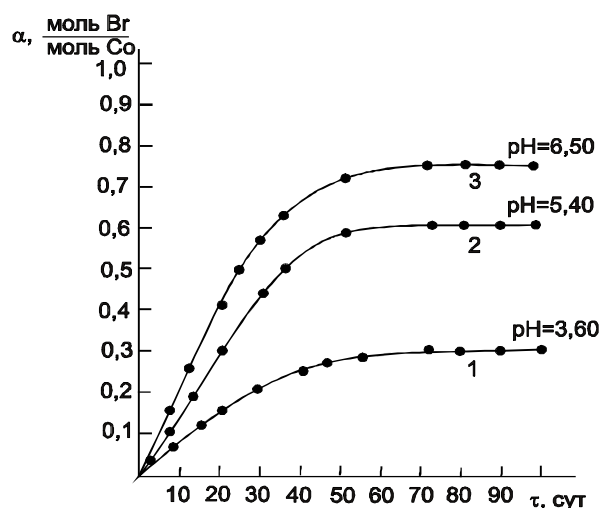


Рис. 1. Зависимость выхода бромид-иона (α) из внутренней сферы для системы $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}]^{2+} - \text{H}_2\text{O}$

1 — без добавления щелочи;

2 — с добавлением щелочи ($a = 1,0 \frac{\text{моль NaOH}}{\text{моль Co}}$);

3 — с добавлением щелочи ($a = 1,6 \frac{\text{моль NaOH}}{\text{моль Co}}$).

В ходе эксперимента приготавливались серии растворов комплекса $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}](\text{NO}_3)_2$ (концентрация 0,005 моль/л) с различным значением pH. Количество бромид-иона, вымываемого из внутренней сферы, зависит от pH раствора: с повышением pH раствора концентрация свободного бромид-иона в растворе увеличивается. Для создания pH-среды к растворам комплекса $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}](\text{NO}_3)_2$ добавлялось определенное количество 0,1N раствора NaOH. Измерения pH и концентрации вышедших из

внутренней сферы бромид-ионов проводили через каждые 3–6 суток до установления состояния равновесия. Зависимость выхода бромид-иона из внутренней сферы (при различных значениях pH) от времени представлена на рис. 1. В табл. 1 приведена зависимость равновесной концентрации бромид-иона, вышедшего из внутренней сферы комплекса $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}](\text{NO}_3)_2$, от pH.

Расчет констант равновесия проводили по программе, описанной в [10], основанной на статическом принципе максимального правдоподобия (метод Нелдера и Мида [11]). Оценка доверительных интервалов производилась

согласно рекомендациям работы [12]. Решением на ЭВМ уравнений (11)–(16) при известных значениях исходной концентрации $C_{\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}}$ и экспериментально определяемых величин — концентрации хлорид-ионов и ионов водорода (см. табл. 1), получены значения логарифмов констант равновесия K_1 – K_7 всех стадий процесса (табл. 2).

Таблица 1. Зависимость равновесной концентрации бромид-иона, вышедшего из внутренней сферы комплекса $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}](\text{NO}_3)_2$, от pH;

$$C_{\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}} = 0,005 \text{ моль/л; } t = 25^\circ\text{C; } \mu = 0,1 \text{ (0,1 M KNO}_3\text{)}$$

$a, \frac{\text{моль NaOH}}{\text{моль Co}}$	pH	$[\text{Br}^-], \text{ моль/л}$
0	3,60 ± 0,051	0,0015 ± 6,3·10 ⁻⁵
0,20	3,75 ± 0,052	0,0016 ± 6,5·10 ⁻⁵
0,40	4,03 ± 0,059	0,0020 ± 0,9·10 ⁻⁴
0,60	4,30 ± 0,054	0,0023 ± 1,1·10 ⁻⁴
0,80	5,05 ± 0,052	0,0029 ± 1,1·10 ⁻⁴
1,00	5,40 ± 0,053	0,0032 ± 1,2·10 ⁻⁴
1,20	6,23 ± 0,049	0,0037 ± 0,7·10 ⁻⁴
1,40	6,34 ± 0,051	0,0038 ± 0,9·10 ⁻⁴
1,60	6,50 ± 0,051	0,0038 ± 1,0·10 ⁻⁴

Таблица 2. Значения логарифмов индивидуальных констант равновесия процесса акватации $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}]^{2+}$; $t = 25^\circ\text{C; } \mu = 0,1 \text{ (0,1 M KNO}_3\text{)}$

Катион	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3^*$	$\lg K_4^*$	$\lg K_5^*$	$\lg K_6$	$\lg K_7$
$[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}]^{2+}$	-3,58 ± 0,07	5,95 ± 0,06	-6,03 ± 0,05	-4,20	-6,32	-2,02 ± 0,11	5,18 ± 0,10

* - значения констант взяты из литературы [8, 9]

При проведении расчета константы K_3 , K_4 и K_5 задавались по литературным данным. Фактически по математической модели рассчитывались

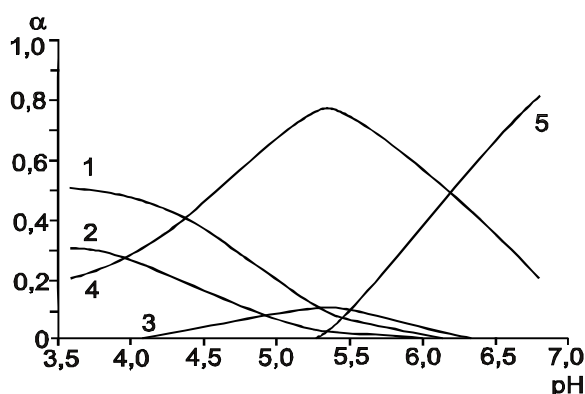


Рис. 2. Кривые распределения концентраций отдельных форм бромоаквадифенантролинового комплекса кобальта(III): 1 — $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}]^{2+}$; 2 — $[\text{CoPhen}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$; 3 — $[\text{CoPhen}_2\text{OHBr}]^+$; 4 — $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OON}]^{2+}$; 5 — $[\text{CoPhen}_2(\text{OH})_2]^+$.

константы K_1 – K_3 и K_6 – K_7 . Проверка адекватности математической модели реальному процессу проводилась путем сравнения величины константы K_3 , рассчитанной по модели, с литературными данными, найденными при исследовании кислотных свойств галогеноаквакомплекса [8].

Отклонение значений константы, вычисленной по математической модели от значения константы, взятой из литературы, составляет около 0,08–0,1 логарифмических единиц. Удовлетворительное совпадение значений константы K_3 , рассчитанной по модели, с литературными данными,

свидетельствует об адекватности математической модели реальному процессу.

Зная константы равновесия всех стадий процесса, можно получить кривые распределения концентраций отдельных форм комплексов кобальта(III) в зависимости от pH раствора. Кривые распределения для системы $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}]^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) получены при совместном решении системы трех нелинейных уравнений, включая уравнения материального баланса по исходному веществу (уравнение 11), материального баланса по брому (уравнение (12)) и уравнения электронейтральности (уравнение (13)), методом Левенберга-Маркварда, при использовании стандартного пакета программ MathCad и Excel. Анализ кривых распределения показывает, что в этих системах существует сложное акватационное и кислотно-основное равновесие.

При $\text{pH}=3,5\div 4,5$ основными веществами, присутствующими в растворе будут: исходный комплекс $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OBr}]^{2+}$; продукт замещения ацидо-лиганда в исходном комплексе на молекулу воды — $[\text{CoPhen}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ (уравнение (1)) и гидроксоакватетраминовый комплекс $[\text{CoPhen}_2\text{H}_2\text{OON}]^{2+}$, образующийся как за счет кислотной диссоциации координированной молекулы воды в диаквакомплексе (уравнение (4)), так и за счет замещения ацидо-лиганда в исходном комплексе на гидроксил-ион (уравнение (2)). При pH выше 5,4 доля гидроксоакватетраминового комплекса уменьшается за счет его превращения в дигидроксокомплекс (уравнение (5)). При $\text{pH}=4,0\div 4,5$ в растворе обнаруживается ацидогидроксокомплекс, образующийся вследствие кислотной диссоциации координированной воды в исходном комплексе (уравнение (3)). Концентрация ацидогидроксокомплекса достигает своего максимального значения при $\text{pH}=5,3$, после чего доля его быстро уменьшается. Уменьшение концентрации происходит как за счет образования гидроксоаквакомплекса (уравнение (6)), так и за счет образования дигидроксокомплекса (уравнение (7)). При pH выше 6,5÷7 в растворе практически содержится только дигидроксокомплекс.

Литература

1. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизм неорганических реакций. — М.: Мир, 1971. — 592 с.
2. Bjerrum J., Rasmussen S.E. Acid-base, cis-trans, and complex equilibria in the cobalt(III)-ethylenediamine system. // Acta Chem. Scand, 1952. — Vol. 6. — P. 1265–1284.
3. Аблов А.В., Паладе Д.М. Соли цис-диаквадифенантролинкобальта(III) // Журн. неорган. химии, 1961. — Т. 6. — С. 1110–1114.
4. Паладе Д.М. Пространственная конфигурация и кислотно-основные свойства солей диаквабисдипиридилкобальта(III) // Ж. неорган. химии, 1969. — Т. 14. — С. 452 — 456.
5. Паладе Д.М. Геометрический анализ комплекса транс- $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]^+$ // Ж. неорг. химии, 1969. — Т. 14. — № 3. — С. 763–765.
6. Паладе Д.М. Состав предполагаемого транс- $[\text{CoPhen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ // Ж. неорг. химии, 1969. — Т. 14. — № 10. — С. 2772–2775.
7. Попов Ю.Л., Паладе Д.М. Соли галогеноаквадифенантролин-кобальта(III) // Ж. неорган. химии, 1973. — Т. 18. — № 11. — С. 3009–3013.
8. Паладе Д.М., Чудаева Г.В., Попов Ю.Л. Кислотные свойства фенантролиновых и дипиридиловых ацидоакватетраминов кобальта(III) // Коорд. химия, 1978. — Т. 4. — № 3. — С. 422–426.
9. Аблов А.В., Паладе Д.М. Соли цис-диаквадифенантролинкобальта(III) // Ж. неорган. химии, 1961. — Т. 6. — № 5. — С. 1110–1114.
10. Ожерельев И.Д., Антонова Г.В. Программа поиска экстремума функции // Деп. ОНИИТЭХИМ. №1150-XII 86. — 1987. — 21 с.
11. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. — М.: Мир, 1975. — 534 с.
12. 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.

Обшарповалов В.В., Фурман Е.В., Паладе Д.М., 2007