

УДК 541.49+543.420.62+546.73+546.74

Г. Ф. Алабдулла, В. И. Корнев, Т. Н. Кропачева,
Е. В. Батуева**ГОМО- И ГЕТЕРОБИЯДЕРНЫЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТЫ
КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ А МИНОКИСЛОТ***Ключевые слова: ЭДТА, кобальт, никель, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, биядерные комплексы, константы устойчивости.*

Методом абсорбционной спектрофотометрии изучено комплексообразование в системах Co(II)–аминокислота (аспарагиновая H₂Asp, глутаминовая H₂Glu)–ЭДТА (H₄Edta) и Co(II)–Ni(II)–аминокислота–ЭДТА при различных мольных соотношениях компонентов. Математическим моделированием зависимостей оптической плотности от кислотности раствора ($A=f(pH)$) для различных длин волн в интервале 300–950 нм установлено, что в зависимости от соотношения реагентов и кислотности среды происходит образование комплексов состава $[CoAspEdta]^{+}$, $[CoGluEdta]^{+}$, $[(CoAsp)Edta(CoAsp)]^{+}$, $[(CoGlu)Edta(CoGlu)]^{+}$, $[(CoAsp)Edta(NiAsp)]^{+}$, $[(CoGlu)Edta(NiGlu)]^{+}$. Рассчитаны константы устойчивости и электронные спектры поглощения этих комплексов; высказано предположение об их структуре.

Keywords: ЭДТА, cobalt, nickel, aspartic acid, glutamic acid, binuclear complexes, stability constants.

The method of absorption spectrophotometry was applied to study the complex formation in Co(II)– amino acid (aspartic H₂Asp, glutamic H₂Glu)– EDTA (H₄Edta) and Co(II)–Ni(II)– amino acid – EDTA systems for different molar ratios of components. Mathematical modeling of optical density dependence on the acidity of solution ($A=f(pH)$) for different wavelength in the range 300–950 nm showed that depending on the ratio of the reagents and the solution acidity, formation of the complexes $[CoAspEdta]^{+}$, $[CoGluEdta]^{+}$, $[(CoAsp)Edta(CoAsp)]^{+}$, $[(CoGlu)Edta(CoGlu)]^{+}$, $[(CoAsp)Edta(NiAsp)]^{+}$, $[(CoGlu)Edta(NiGlu)]^{+}$ was observed. Stability constants and electronic absorption spectra of these complexes were calculated; their possible structures was suggested.

Введение

Комплексообразование в растворах в тройных системах катион металла–ЭДТА–вторичный лиганд (амины, аминокислоты, дикарбоновые кислоты и пр.) в зависимости от условий (мольное соотношение компонентов, кислотность среды) может приводить к образованию не только моноядерных однороднолигандных комплексов, но и значительно более сложных по составу и строению структур – моноядерных разнолигандных и полиядерных однороднолигандных комплексов, а также полиядерных разнолигандных комплексов. В серии ранних работах было установлено образование подобных комплексов двухзарядных катионов металлов состава: $[MEdtaen]^{2-}$, $[M_2en_2Edta]$, $[M_2en_4Edta]$ ($M=Ni^{2+}$, Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) [1], $[MGlyEdta]^{3-}$, $[MOxEdta]^{4-}$, $[(MGly)_2Edta]^{4-}$, $[(MOx)_2Edta]^{8-}$ ($M=Ni^{2+}$, Co^{2+} ; Gly⁻ – глицинат-ион, Ox²⁻ – оксалат-ион), $[(CuGly)_2Edta]^{2-}$, $[(CuOx)_2Edta]^{4-}$ [2], $[(CdL)_2Edta]$ ($L=en$, Gly, Ox) [3], $[(NiL_2)_3Edta]$, $[(NiL_2)_4Edta]$, $[(CuL_3)Edta]$ ($L=en$, Gly); (для комплексов, содержащих лиганды L, заряды опущены) [4]. На основании анализа электронных спектров поглощения комплексов в растворах и спектров диффузного отражения комплексов, выделенных в твердом состоянии, было сделано предположение, что в биядерных комплексах ЭДТА выполняет мостиковую функцию, равноценно связывая два катиона металла путем независимой координации двух иминодиацетатных ветвей, а вторичный лиганд донасыщает координационную сферу металла. В ассиметричных по строению трех- и четырехъядерных комплексах ЭДТА также выполняет роль мостикового лиганда, причем, ее

дентатность по отношению к одному катиону снижается до двух. Проведенные нами в развитии этой тематики спектрофотометрические исследования систем Ni(II)–ЭДТА–вторичный лиганд (различные аминокислоты, этилендиамин, ИДА, НТА и др.) позволили определить константы устойчивости и оптимальные условия образования двух-, трех- и четырехъядерных разнолигандных комплексов состава $[(NiL)_2Edta]$, $[(NiL_2)_2Edta]$, $[(NiL_2)_3Edta]$, $[(NiL_2)_4Edta]$ [5-7]. Представляет дальнейший интерес вопрос о роли катиона (в частности, совместимости различных катионов) в образовании полиядерных разнолигандных комплексов ЭДТА, а также выяснение роли природы вторичного лиганда в стабилизации таких комплексов. В связи с этим, целью настоящей работы явилось исследование комплексообразования в системах Co(II)–аминокислота–ЭДТА (в сопоставлении с ранее изученными системами Ni(II)–аминокислота–ЭДТА [6,8,9]), а также Co(II)–Ni(II)–аминокислота–ЭДТА. Выбранные в качестве дополнительных лигандов аспарагиновая и глутаминовая кислоты, являясь гомологами, образуют с катионами металлов различные по размеру и устойчивости хелатные циклы, что может привести к различиям в совместимости при образовании разнолигандного комплексона с ЭДТА. Полученные результаты позволяют установить некоторые закономерности образования биядерных гетеролигандных этилендиаминтетраацетатов двухзарядных катионов 3d-металлов.

Экспериментальная часть

Исследования процессов комплексообразования проводили методом спектрофотометрического титрования. Оптическую плотность растворов

измеряли на спектрофотометре СФ-2000 (в области 300-900 нм с погрешностью $\pm 0,1$ нм) с использованием специально изготовленной приставки с проточной кюветой с кварцевыми стеклами (толщина поглощающего слоя 1 см). Эта установка позволяет одновременно определять величину рН и оптическую плотность раствора. Кислотность растворов измеряли на иономере И-160МИ с использованием рабочего электрода ЭС-Ю601/7 и электрода сравнения ЭСР-10101. Требуемое значение рН растворов создавали растворами NaOH и HClO₄ марки «ч.д.а.». Постоянство ионной силы ($I \approx 0,2$) поддерживали раствором NaClO₄ («ч.д.а.»). Исследования проводили при комнатной температуре (20 ± 2)°С. Растворы металлов готовили растворением солей CoSO₄ · 7H₂O и NiSO₄ · 7H₂O в воде; концентрацию ионов металлов в растворе определяли комплексонометрическим титрованием стандартным раствором ЭДТА по общепринятым методикам. Растворы комплексона и аминокислот готовили растворением препаратов марки «х.ч.» в дистиллированной воде. Математическую обработку результатов проводили с помощью программ НурСпес [10]. Модели комплексов построены с помощью программы ACD/Labs [11].

Результаты и их обсуждение

Моделирование равновесий в исследуемых системах проводили путем анализа ЭСП и кривых $A=f(pH)$, полученных для разных длин волн. Используемая программа НурСпес [10] позволяет рассчитывать константы устойчивости образующихся комплексов и их спектральные характеристики для выбранной модели комплексообразования. Вопрос о целесообразности учета той или иной комплексной формы металла решался на основе минимизации критерия Фишера, учитывающего расхождение между экспериментальными и расчетными значениями оптических плотностей для каждого компонента системы. При расчетах использовались фиксированные литературные значения констант гидролиза никеля(II) и кобальта(II), констант диссоциации ЭДТА (H₄Edta) и аминокислот (аспарагиновая H₂Asp, глутаминовая H₂Glu). В ходе расчетов рассматривалось большое количество моделей, состоящих из различных наборов частиц, включающих катионы металлов M²⁺ (M=Co²⁺, Ni²⁺), ЭДТА (Edta⁴⁻), аминокислот H₂X (X=Asp²⁻, Glu²⁻), а именно: 1) однороднолигандные комплексы состава [M_iEdta]ⁱ⁻² (i = 0 – 3), [M_iX] (i = 0, 1), MX₂²⁻; 2) разнолигандные моноядерные комплексы [MEdtaX]⁴⁻; 3) разнолигандные гомобиядерные [(MX)₂Edta]⁴⁻; 4) разнолигандные гетеробиядерные (разнометалльные) комплексы [(MX)(M'X)Edta]⁴⁻.

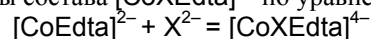
Для изучения разнометалльных комплексов необходима информация об однороднометалльных гетеролигандных комплексах Co(II) и Ni(II). Состав и устойчивость таких комплексов для Ni(II) представлены в работах [6,8,9], а двойные и тройные системы для комплексов Co(II) были исследованы в данной работе.

Математическая обработка кривых $A=f(pH)$ для двойных систем Co(II)–H₂Asp, Co(II)–H₂Glu показала, что в исследуемых системах образуется средние моно- и бис-комплексы (табл. 1). Сопоставление полученных значений с данными для комплексов никеля(II), установленных в идентичных условиях, показывает, что, как и в случае многих других лигандов, комплексы Co(II) менее устойчивые, чем Ni(II). Более высокая устойчивость аспарагиновых комплексов по сравнению с глутаминовыми также носит общий характер и объясняется более оптимальными размерами одного из двух хелатных циклов для аспарагиновой кислоты (шестичленный) по сравнению с глутаминовой (семичленный).

Таблица 1 – Константы устойчивости комплексов Co(II) и Ni(II) с аспарагиновой и глутаминовой кислотами и ЭДТА

Комплекс	Co ²⁺	Ni ²⁺ [6,8,9]
	lgβ	lgβ
[MEdta] ²⁻	16,31±0,06	18,61±0,05
[MHEdta] ⁻	18,98±0,02	21,60±0,10
[MAsp]	6,12±0,04	7,35±0,01
[MAsp ₂] ²⁻	10,00±0,20	12,75±0,01
[MAspEdta] ⁴⁻	21,21±0,30	21,95±0,12
[(MAsp) ₂ Edta] ⁴⁻	36,50±0,06	37,38±0,09
[MGlu]	5,38±0,04	6,46±0,04
[MGlu ₂] ²⁻	8,00±0,08	10,34±0,06
[MGluEdta] ⁴⁻	20,23±0,03	21,83±0,08
[(MGlu) ₂ Edta] ⁴⁻	34,27±0,18	35,20±0,13

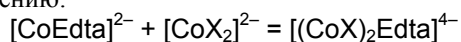
В тройных системах Co(II)–H₂X–ЭДТА (H₂X=H₂Asp, H₂Glu) при соотношении компонентов 1:1:1 в кислой среде образуются в основном комплексы Co(II), но в при рН>7 начинают формироваться гетеролигандные комплексы состава [CoXEdta]⁴⁻ по уравнению:



Так же как в случае однороднолигандных комплексов с этими аминокислотами, присоединение аспарагинат- иона идет немного лучше, чем глутамат-иона (табл. 1). Это косвенно указывает на то, что анион аминокислоты выступает в разнолигандном комплексе как тридентатный лиганд с замыканием двух металлоциклов. Присоединение аниона аминокислоты к координационно-насыщенному иону Co(II) в комплексе [CoEdta]²⁻ происходит в результате размыкания металлохелатных циклов с участием ЭДТА. Вероятно, в случае глутаминовой кислоты происходит разрушение двух глициновых циклов, а в случае аспарагиновой для высвобождения трех координационных мест дополнительно требуется и размыкание диаминоэтанового цикла.

При соотношении компонентов 2:2:1 в тройных системах Co(II)–H₂X–ЭДТА формируются комплексы состава [(CoX)₂Edta]⁴⁻ (рис. 1).

Формирование биядерных комплексов происходит путем взаимодействия моноядерных комплексов по уравнению:



Полные константы устойчивости биядерных комплексов Co(II) лишь немного ниже соответствующих комплексов Ni(II) в отличие от значительно более высокой устойчивости моноядерных однороднолигандных комплексов Ni(II) (табл. 1).

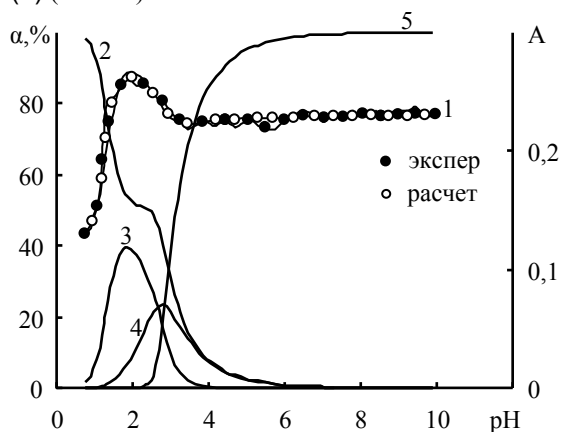


Рис. 1 – Зависимость оптической плотности (A) и долей накопления (α) комплексов от кислотности среды в системе $\text{Co(II)-Ni(II)-H}_2\text{Asp-ЭДТА}$ при мольном соотношении компонентов 2:2:1. Экспериментальные и расчетные кривые для $\lambda=511$ нм (1), Co^{2+} (2), $[\text{CoHEdta}]^-$ (3), $[\text{CoEdta}]^{2-}$ (4), $[(\text{CoAsp})_2\text{Edta}]^{4-}$ (5), $C_{\text{Co}^{2+}}=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

Образование гетерометалльных разнолигандных этилендиаминтетраацетатов Co(II) и Ni(II) в системах $\text{Co(II)-Ni(II)-H}_2\text{X-ЭДТА}$ при мольном соотношении компонентов 1:1:2:1 наблюдается в щелочной среде, в то время как при $\text{pH} < 6$ в основном существуют незакомплексованные ионы Co^{2+} и Ni^{2+} , а также моноядерные комплексоны Ni(II) состава $[\text{NiHEdta}]^-$ и $[\text{NiEdta}]^{2-}$ (рис. 2). Образование двухъядерных комплексонов в присутствии аминокислот может протекать по различным уравнениям, константы равновесия которых приведены в табл. 2.

В ряду биядерных комплексов устойчивость изменяется в последовательности: $[(\text{NiX})_2\text{Edta}] > [\text{CoNiX}_2\text{Edta}] > [(\text{CoX})_2\text{Edta}]$, т.е. замещение иона Ni^{2+} на ион Co^{2+} вызывает закономерное повышение устойчивости комплексонов. Устойчивость всех биядерных комплексов с аспарагинат-ионами в качестве вторичного лиганда немного выше, чем для глутамат-ионов, также как и для моноядерных комплексов с участием этих лигандов (табл. 1 и 2).

Положение максимумов в спектре поглощения комплекса $[(\text{CoX})\text{Edta}(\text{NiX})]^{4-}$ близко к таковым для комплексов $[\text{NiEdta}]^{2-}$ и $[\text{CoEdta}]^{2-}$ (рис. 3), что косвенно указывает на то, что оба катиона связаны с ЭДТА внутрисферно, а не по типу двойной ионной соли $\text{M}^+[\text{MEdta}]$, когда один из металлов образует с ЭДТА нормальный комплексонат с гексадентатной

координацией, а второй связан внешнесферно, т.е. типа $[\text{CoNiX}_2\text{Edta}]^{4-}$.

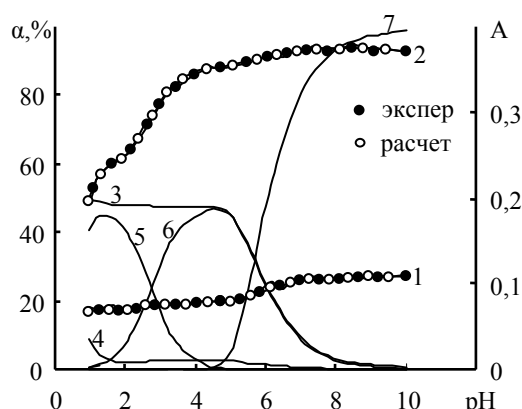


Рис. 2 – Зависимость оптической плотности (A) и долей накопления (α) комплексов от кислотности среды в системе $\text{Co(II)-Ni(II)-H}_2\text{Asp-ЭДТА}$ при мольном соотношении компонентов 1:1:2:1. Экспериментальные и расчетные кривые для $\lambda=980$ нм (1) и для $\lambda=511$ нм (2), Co^{2+} (3), Ni^{2+} (4), $[\text{NiHEdta}]^-$ (5), $[\text{NiEdta}]^{2-}$ (6), $[(\text{CoAsp})\text{Edta}(\text{NiAsp})]^{4-}$ (7), $C_{\text{Co}^{2+}}=C_{\text{Ni}^{2+}}=1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

Таблица 2 – Предполагаемые уравнения реакций, константы равновесия реакций и константы устойчивости комплексов состава $[(\text{CoX})\text{Edta}(\text{NiX})]^{4-}$

Уравнение реакции	Аминокислота (H_2X)			
	H_2Asp		H_2Glu	
	$\lg\beta$	$\lg K_i$	$\lg\beta$	$\lg K_i$
$[\text{NiEdta}]^{2-} + [\text{CoX}_2]^{2-} \rightleftharpoons [(\text{CoX})\text{Edta}(\text{NiX})]^{4-}$		8,03 ±0,20		7,99 ±0,08
$[\text{CoEdta}]^{2-} + [\text{NiX}_2]^{2-} \rightleftharpoons [(\text{CoX})\text{Edta}(\text{NiX})]^{4-}$		7,58 ±0,06		7,95 ±0,08
$[\text{NiX}] + [\text{CoXEdta}]^{4-} \rightleftharpoons [(\text{CoX})\text{Edta}(\text{NiX})]^{4-}$	36,64 ±0,05	8,08 ±0,30	34,60 ±0,18	7,91 ±0,09
$[\text{CoX}] + [\text{NiXEdta}]^{4-} \rightleftharpoons [(\text{CoX})\text{Edta}(\text{NiX})]^{4-}$		8,57 ±0,12		7,39 ±0,09

Предполагаемое схематичное строение и 3D-модель биядерного комплекса имеют вид, представленный на рис. 4, что согласуется с литературными представлениями о строении аналогичных комплексов [1-4]. Октаэдрические сферы ионов металлов в гомо- или гетеробиядерном комплексе связаны между собой диаминоэтановым мостиком ЭДТА. Причем, последняя равноценно связывается с каждым ионом металла за счет

тридентатной иминодиацетатной группировки. Анионы аминокислот донасыщают координационную сферу металлов, образуя два хелатных цикла, один из которых пятичленный, второй – шестичленный (H_2Asp) или семичленный (H_2Glu). Именно различие в размере циклов объясняет немного более высокую устойчивость с участием в качестве дополнительного лиганда аспарагинат-ионов в сравнении с глутамат-ионами (табл. 1 и 2).

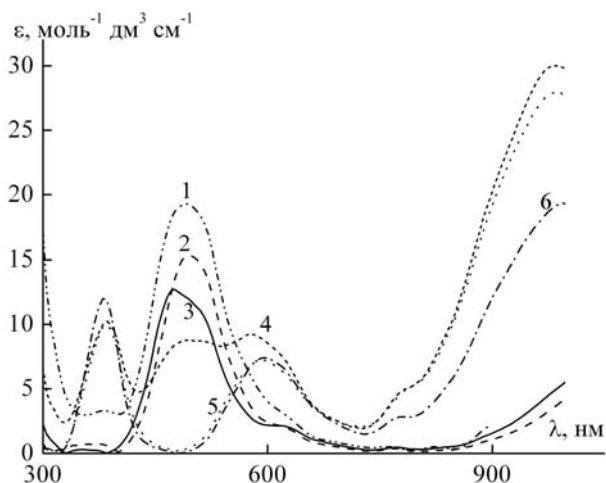


Рис. 3 – Рассчитанные спектры поглощения комплексов $[(CoAsp)Edta(CoAsp)]^{4-}$ (1), $[CoHedta]^{2-}$ (2), $[CoEdta]^{2-}$ (3), $[(CoAsp)Edta(NiAsp)]^{4-}$ (4), $[NiEdta]^{2-}$ (5), $[NiHedta]^{2-}$ (6)

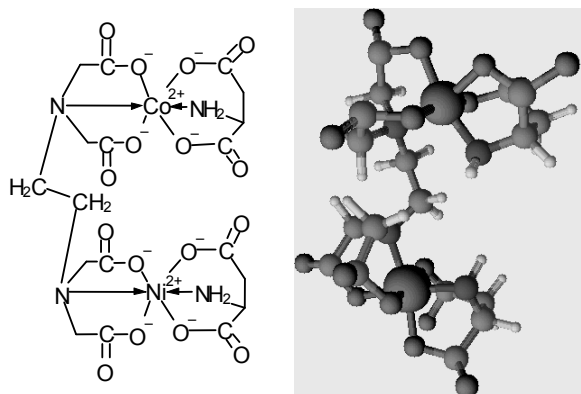


Рис. 4 – Предполагаемая структура комплекса $[(NiAsp)Edta(CoAsp)]^{4-}$

Заключение

Таким образом, результаты работы показывают, что в при избытке катионов Co^{2+} и Ni^{2+} по отношению к ЭДТА и только в присутствии дополнительных лигандов (аминокислот) в растворе образуются разнолигандные гомо- и гетеробиядерные комплексы состава $[(NiX)_2Edta]^{4-}$, $[(CoX)_2Edta]^{4-}$, $[NiCoX_2Edta]^{4-}$. Это согласуется с полученными нами данными по образованию гомополиядерных комплексов ЭДТА с катионами Ni^{2+} и целым рядом других вторичных лигандов, таких дипиридил, этилендиамин, аминокислоты, ИДА, НТА [5-9]. Во всех этих комплексах ЭДТА выступает как структурообразующий три- или бидентатный (по отношению к каждому катиону металла) лиганд, а дальнейшее насыщение координационной емкости катионов происходит за счет вторичных низкоцентных лигандов. Близость электронного строения и ионных радиусов Co^{2+} ($3d^7$, $r=72$ пм) и Ni^{2+} ($3d^8$, $r=69$ пм) обуславливает их хорошую совместимость в гетеробиядерных комплексах, устойчивость которых близка к устойчивости соответствующих гомобиядерных комплексов. Роль природы вторичного лиганда в стабилизации этих комплексов ЭДТА вероятно невелика, что доказывается широким спектром таких лигандов, входящих в состав этих комплексов.

Литература

1. Н.Н. Барханова, А.Я. Фридман, Н.М. Дятлова, *Журн. неорг. химии*, **17**, 11, 2982-2988 (1972).
2. Н.Н. Барханова, А.Я. Фридман, Н.М. Дятлова, *Журн. неорг. химии*, **18**, 2, 432-435 (1973).
3. А.Я. Фридман, Н.М. Дятлова, Н.Н. Барханова, О.Е. Вшивцева, *Журн. неорг. химии*, **19**, 7, 1741-1745 (1974).
4. А.Я. Фридман, Н.Н. Барханова, О.Е. Вшивцева, *Журн. неорг. химии*, **26**, 7, 1792-1799 (1981).
5. В.И. Корнев, Н.С. Булдакова, *Химическая физика и мезоскопия*, **14**, 2, 285-291 (2012).
6. В.И. Корнев, Н.С. Булдакова, Т.Н. Кропачева, *Химическая физика и мезоскопия*, **16**, 2, 289-294 (2014).
7. В.И. Корнев, Н.С. Булдакова, М.В. Дидик, *Журн. неорг. химии*, **59**, 6, 808-813 (2014).
8. Н.С. Булдакова, В.И. Корнев, *Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия*, **3**, 13-18 (2013).
9. В.И. Корнев, Н.С. Булдакова, *Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия*, **4**, 15-20 (2013).
10. P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta*, **43**, 10, 1739-1753 (1996).
11. <http://www.acdlabs.com> (дата обращения 5.08.2013г.)

© Г. Ф. Алабдулла, асп. каф. фундаментальной и прикладной химии, Институт естественных наук, ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет», gusoon82@gmail.com; В. И. Корнев, д-р хим. наук, проф. той же кафедры, nah@uni.udm.ru; Т. Н. Кропачева, канд. хим. наук, доц. той же кафедры, krop@uni.udm.ru; Е. В. Батуева, зав. лаб. экспериментальной и прикладной химии той же кафедры.

© G. F. Alabdullah, postgraduate student, Departments of fundamental and applied chemistry, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Professional Education «Udmurt State University», gusoon82@gmail.com; V. I. Kornev, Doctor of chemistry, Professor, the same Department, nah@uni.udm.ru; T. N. Kropacheva, Candidate of Chemistry, Associate Professor, the same Department, krop@uni.udm.ru; E. V. Batueva, Head of the Laboratory of Experimental and Theoretical Chemistry, the same Department.