

Людмила Анатольевна ВОЛКОВА — ассистент кафедры органической и экологической химии химического факультета
Надежда Александровна ЕРМАКОВА — доцент кафедры органической и экологической химии химического факультета, кандидат химических наук

УДК 541.49

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОНАТОВ МЕТАЛЛОВ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ

АННОТАЦИЯ. Работа посвящена изучению комплексообразования в системах $M-M'-L$, где M - $Bi(III)$ или $Cu(II)$, M' - $Co(II)$, $Ni(II)$, $Fe(III)$; L - лимонная кислота (Cit) или этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА). Изучение таких систем затруднено в связи с отсутствием прямых методов исследования, поэтому для решения данной проблемы привлечен комплекс физико-химических методов исследования, таких как спектрофотометрия, калориметрия, ЭПР, ЯМР.

The operation is devoted to study of a complexing in systems $M-M'-L$, where M - $B(III)$ or $Cu(II)$ M' - $Co(II)$, $Ni(II)$, $Fe(III)$; L - a citric acid (Cit) or ethylenediaminetetraacetic acid ($EDTA$). The study of such systems is hampered in connection with lack of straight method of testings, therefore for a solution of a sectional problem the complex of physicochemical method of testings, such as a spectrophotometry, calorimetry, ESR, NMR is attracted.

В смешанных растворах, содержащих более одного металла и лиганд, возможно взаимодействие компонентов с образованием полигетероядерных комплексов, что может привести к получению ошибочных результатов химического анализа. Кроме того, велик теоретический интерес к выяснению механизмов окислительно-восстановительных реакций координационных соединений, к расшифровке строения и электронных взаимодействий металлоцентров с использованием их специфических оптических и электрохимических свойств [1].

Проведенные нами ранее спектрофотометрические и калориметрические исследования показали возможность образования полигетероядерных комплексов висмута (III) и двухвалентных металлов с лимонной или этилендиаминтетрауксусной кислотой [2–5]. На основании полученных данных разработана методика косвенного фотометрического определения висмута по приросту оптической плотности комплекса $Cu-Cit$ при введении соли висмута [3, 5]. Для определения структуры образующихся комплексов привлечены методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР), позволяющие по форме и положению аналитического сигнала судить о составе и строении комплексных соединений, а также о характере связи металл-лиганд.

Экспериментальная часть

Исходные растворы готовили по методикам, указанным в [5]. Кислотность среды контролировали с помощью иономера И-130.2М со стеклянным электродом с точностью $\pm 0,02$ ед. рН и варьировали прибавлением 1 М растворов $NaOH$ или H_2SO_4 .

Спектры ЭПР были получены на спектрометре PS 100.X с интерфейсным блоком в кварцевых кюветах диаметром 5 мм при температуре жидкого азота. В пло-

хо стеклующиеся растворы добавляли глицерин, содержание которого не превышало 20% по объему.

Для получения образцов в кристаллическом состоянии растворы соответствующих комплексов упаривали на водяной бане до влажных солей и высушивали на воздухе до постоянной массы.

Спектры ¹H ЯМР записывались на импульсном ЯМР-спектрометре фирмы BRUKER (Германия) MSL-400 на частоте 400,13 МГц. Образцы приготавливались растворением навесок порошков в дейтерированной воде (D₂O) непосредственно в цилиндрических ЯМР-ампулах внешним диаметром 5 мм (объем раствора 0,6 см³).

Результаты и обсуждение

Спектры ЭПР комплексов меди (II) в застеклованных растворах представляют собой анизотропные линии с разрешенными компонентами сверхтонкой структуры в параллельной ориентации. Анализ спектров ЭПР позволил определить их параметры, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры анизотропных спектров ЭПР исследованных комплексов меди (II) в водных растворах ЭДТА

Комплекс	pH	$g_{ } \pm 0,005$	$A_{ } \pm 3$ Гс	Примечание
[Cu]:[ЭДТА] [1]:[1]	3÷9	2,288	144	Литературные данные [6]
[Cu]:[ЭДТА] [1]:[1]	3	2,280	147	
[Cu]:[Bi]:[ЭДТА] [1]:[1]:[2]	3	2,280	147	
[Cu]:[Bi]:[ЭДТА] [1]:[1]:[1]	3	2,372	122	

Из таблицы видно, что параметры полученных нами спектров ЭПР для комплекса Cu-ЭДТА хорошо согласуются с данными, приведенными в литературе [6], и свидетельствуют об образовании нормального комплекса меди, в котором ЭДТА выступает как шестидентатный лиганд. Комплекс имеет структуру искаженного октаэдра, в ближайшую координационную сферу меди (II) входят два атома азота, образуя этилендиаминовый металлоцикл, и четыре атома кислорода карбоксильных группировок, формируя четыре глициновых металлоцикла. Такой же комплекс образуется в системе Cu-Bi-ЭДТА с соотношением компонентов 1:1:2.

Иначе обстоит дело в случае системы Cu-Bi-ЭДТА с соотношением 1:1:1. Известно [6, 7], что при усилении аксиальной связи лиганда с ионом металла наблюдается возрастание g-фактора и уменьшение константы сверхтонкой структуры (СТС); при экваториальном упрочнении связи g-фактор уменьшается, а константа СТС возрастает. В связи с вышесказанным можно сделать вывод о том, что в последнем случае происходит структурная перестройка и образуется комплекс Cu-Bi-ЭДТА, в котором карбоксильные группы образуют связи с ионами меди, располагаясь по аксиальной оси комплекса. Полученные данные согласуются с результатами рентгеноструктурных и ИК-спектроскопических исследований соединений висмута (III) и двухвалентных металлов с комплексами [8, 9], в которых катионы двухвалентных металлов координируют молекулы воды с образованием ионов $[M'(H_2O)_4]^{2+}$.

По мнению ряда исследователей [10, 11, 12], природа центрального атома Bi определяет склонность этилендиаминтетраацетатов висмута к полимеризации. Конкретный вид цепочек является отражением воздействия внешнего катиона, который вступает в конкурентную борьбу за использование концевых атомов кис-

лорода R⁻ и G⁻ циклов. Катионы двухвалентных металлов встраиваются в полимерные цепочки комплексоната висмута, дополнительно координируя воду.

При образовании гетероядерных соединений вхождение второго металла в комплекс приводит к нарушению симметрии и распределения электронной плотности в комплексной частице, изменению ее коэффициента релаксационной эффективности [13]. Это проявляется в изменении характера и положения сигнала в спектрах ЯМР.

Анализ полученных ЯМР спектров для исследованных систем показал наличие новых полос в спектрах смешанных растворов по сравнению со спектрами индивидуальных комплексов, а также изменение интенсивности сигналов. Отмечено увеличение доли свободного лиганда, что объясняется структурными перестройками и изменением стехиометрии образующихся комплексов.

В ходе проведенных исследований из-за сложности получения кристаллических образцов для анализа, адекватных строению комплексных частиц в растворе, плохой растворимости твердых образцов в дейтерированной воде, затрудненности контроля рН растворов, что может привести к сдвигу ионных равновесий, не во всех случаях оказалось возможным сделать количественную обработку спектров. Однако изменения характера ЭПР и ЯМР спектров однозначно указывают на изменение структуры образующихся комплексных соединений в растворах, содержащих смесь ионов металлов, по сравнению с индивидуальными комплексами.

Экспериментальная часть работы выполнена при участии сотрудников Института катализа СО РАН (г. Новосибирск), Института химии твердого тела УрО РАН и Лесотехнической академии (г. Екатеринбург).

ЛИТЕРАТУРА

1. Глебов А. Н., Гинзбург В. В., Журавлева Н. Е. Полиядерные, гетероядерные, гетеро-валентные комплексы в растворе // Коорд. хим. 1998. Т. 24. № 8. С. 580–587.
2. Ермакова Н. А., Волкова Л. А., Кудрявцева И. В. Закономерности образования разнометальных этилендиаминтетраацетатных комплексов // Тез. докл. VII Всерос. конф. «Органические реагенты в аналитической химии». Саратов, 1999. С. 132.
3. Ермакова Н. А., Волкова Л. А. Взаимное влияние компонентов при фотометрическом определении тяжелых металлов // Тез. докл. IV Всерос. конф. «Экоаналитика-2000» с международным участием. Краснодар, 2000. С. 294–295.
4. Ермакова Н. А., Волкова Л. А., Стешенцева Л. В. Термодинамические исследования образования полигетероядерных комплексов в системах Cu-Co-ЭДТА и Cu-Bi-ЭДТА // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2002. Т. 45. № 5. С. 113–115.
5. Волкова Л. А., Ермакова Н. А. Исследование и аналитическое применение гетероядерных цитратных комплексов висмута (III) и меди (II) // Вестник ТГУ. 2001. № 3. С. 187–192.
6. Вишневская Г. П., Шапник М. С., Сафин Р. Ш. Исследование комплексов меди (II) с этилендиаминтетрауксусной кислотой и этилендиамином методом ЭПР // Журн. неорг. химии. 1981. Т. 26. Вып. 10. С. 2781–2785.
7. Маров И. Н., Костромина Н. А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1979. 268 с.
8. Порай-Кошиц М. А., Анцышкина А. С., Школьников Л. М., Садиков Г. Г., Давидович Р. Л. Кристаллическая и молекулярная структура тригидратов бис-[(μ-этилендиаминтетраацетато) висмутата (1-)] гексааквокобальтата (II) и – никеля (II) состава [M(H₂O)₆][Bi(μ-Edta)]₂·3H₂O // Коорд. хим. 1995. Т. 21. № 4. С. 311–317.
9. Логинов А. А., Медков М. А., Карасев В. Е., Давидович Р. Л. Соединения висмута (III) и двухвалентных металлов с комплексонами // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 11. С. 1134–1138.
10. Старикова З. А., Сысоева Т. Ф., Макаревич С. С., Ершова С. Д. Кристаллическая и молекулярная структура тригидрата этилендиамин — N,N,N',N'-тетраацетатовисмутата натрия // Коорд. хим. 1991. Т. 17. Вып. 3. С. 317–321.

11. Школьников Л. М., Порай-Кошиц М. А., Давидович Р. Л., Чен-Джи Ху, Джао-Ксион Кси. Кристаллическая структура моноклинной модификации дигидрата этилендиамина – N,N,N',N'-тетраацетато (3-) висмута (III) // Коорд. хим. 1994. Т. 20. № 8. С. 593–596.

12. Анцышкина А. С., Садиков Г. Г., Позняк А. Л., Сергеенко В. С., Михайлов Ю. Н. Кристаллическая структура $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Ox})][\text{Bi}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{Ala})_2][\text{Bi}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{CN}_3\text{H}_6)[\text{Bi}(\text{Edta})(\text{H}_2\text{O})]$: некоторые аспекты этилендиаминтетраацетатов висмута // Журн. неорг. химии. 1999. Т. 44. № 5. С. 727–742.

13. Попель А. А. Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. М.: Химия, 1978. С. 9–195.