

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ II А-ПОДГРУППЫ С ГМДДЯК

Н. И. Лукьянова, В. М. Никольский.

Тверской государственной университет
Кафедра неорганической и аналитической химии

Потенциометрическим методом изучено комплексообразование Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} с ГМДДЯК в водных растворах. Установлено, что все исследованные металлы образуют с ГМДДЯК средние и протонированные комплексы. Рассчитаны константы ступенчатой диссоциации синтезированного комплексона и константы устойчивости обнаруженных комплексов. Проведена сравнительная характеристика констант устойчивости комплексов с металлами II А-подгруппы КПУК и КПЯК.

Ключевые слова: гексаметилендиаминдиантарная кислота (ГМДДЯК), комплексоны, производные уксусной кислоты (КПУК), комплексоны, производные янтарной кислоты (КПЯК), щелочноземельные металлы (ЩЗМ), синтез, константы диссоциации, константы устойчивости комплексов.

DOI: 10.26456/vtchem18

В последние годы учеными ТвГУ были получены несколько новых комплексонов, производных янтарной кислоты, например, гексаметилендиаминдиантарная кислота (ГМДДЯК, H_4L) [1], L-карбоксиметиласпарагиновая кислота (L-КМАК) [2]. Вопросы взаимодействия синтезированных комплексонов с различными металлами практически не освещены. В настоящей работе представлены результаты исследования процессов комплексообразования ГМДДЯК с ионами щелочноземельных металлов (ЩЗМ) в сравнении с данными по аналогичным представителям традиционных комплексонов, производных уксусной кислоты (КПУК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексаметилендиамин -N,N'-диянтарная кислота синтезирована по реакции присоединения двух молекул малеиновой кислоты к 1,6-гександиамину.

Рабочие растворы для титрования готовили следующим образом: аликвоту раствора динатриевой соли комплексона помещали в мерную колбу на 100 мл, вводили необходимое количество 1М раствора KNO_3 (ч.д.а.) для поддержания постоянной ионной силы, для перевода комплексона в форму кислоты на

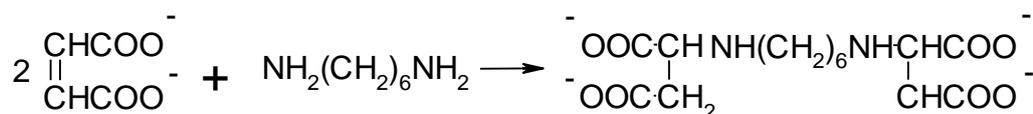
каждый эквивалент комплексона добавляли шесть эквивалентов азотной кислоты. Верхний предел концентрации комплексона в исследуемом растворе ограничен растворимостью кислой его формы – в нашем случае концентрация комплексона составляла величину $2.00 \cdot 10^{-3}$ М. При исследовании кислотно-основных свойств стандартный раствор динатриевой соли ГМДДЯК титровали стандартным раствором азотной кислоты.

Протолитические равновесия в растворах ГМДДЯК исследовали методом потенциометрического титрования при $t = 25^\circ\text{C}$ и значении ионной силы $I = 0,1$ моль/л (в качестве “фонового” электролита использован нитрат калия). Точный объем раствора динатриевой соли ГМДДЯК с заданным значением ионной силы помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Титрование проводили стандартным раствором азотной кислоты. Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали с помощью универсального иономера И-135. Температуру потенциометрической ячейки поддерживали постоянной с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Перед измерениями иономер калибровали по стандартным буферным растворам со значениями рН 1.65 и 9.18.

Математическая обработка рН-метрической кривой, усредненной из трех экспериментальных, была проведена с помощью специализированной программы расчета химических равновесий NewDALSFЕK (КСMSоft, 2000)[3].

Изучение устойчивости комплексов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с комплексонами проводили на основе анализа кривых рН-потенциометрического титрования растворов, содержащих комплексон и нитрат щелочноземельного металла в мольном отношении 1:1 и 1:3.

Синтез ГМДДЯК осуществляли аналогично [1] взаимодействием 1,6-гександиамина с двумя молекулами малеиновой кислоты:



В 200 мл воды растворяли 100 г (1,02 моль) малеинового ангидрида. Полученный раствор смешивали со 160 г 50%-ного раствора NaOH. Разогретый в процессе нейтрализации раствор смешивали с 58 г (0,5 моль) 1,6-гександиамина и кипятили 48 часов с обратным холодильником. После охлаждения реакционную смесь

подкисляли 160 мл концентрированной соляной кислоты до $\text{pH}=2,6$ и выдерживали в течение нескольких часов для формирования белого осадка. Затем осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Выход 64,6 %.

Для очистки полученного продукта его растворяли в 10%-ном растворе NaOH и пересаждали подкислением до $\text{pH}=2,6$ концентрированной соляной кислотой. После прекращения выпадения осадка его отфильтровывали, промывали водой и сушили при температуре не выше 120°C .

Для перевода комплексона в форму растворимой натриевой соли навеску вещества обрабатывали достаточным количеством раствора гидроксида натрия, избыток которого в полученном растворе устанавливали потенциометрическим титрованием.

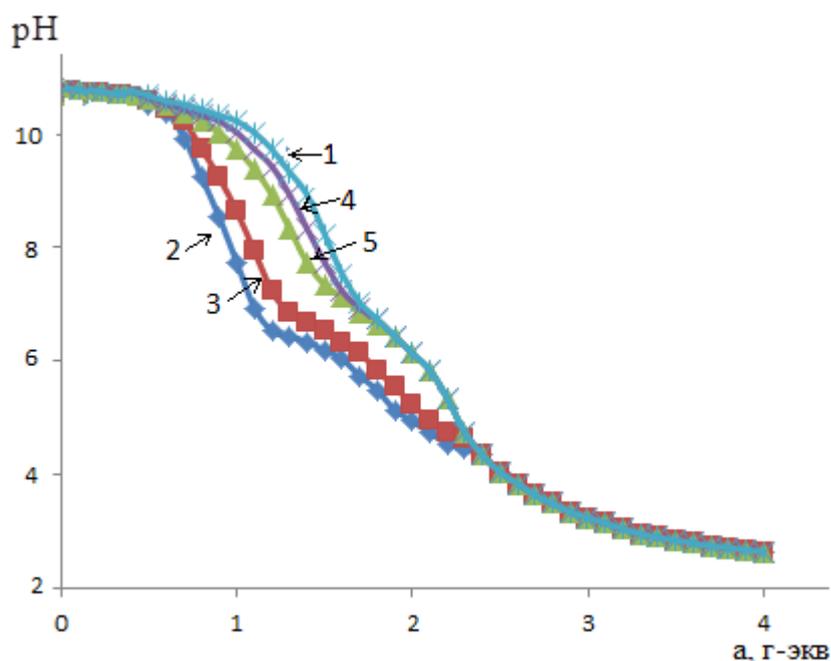


Рис. Кривые потенциометрического титрования растворов: ГМДДЯК (1); ГМДДЯК с Mg^{2+} (2); с Ca^{2+} (3); с Sr^{2+} (4); с Ba^{2+} (5); $C_L = C_{\text{Me}} = 0,001 \text{ M}$. $I = 0,1$. $T = 298 \text{ K}$. a – количество эквивалентов кислоты, добавленных при титровании на 1 моль комплексона. На кривых титрования точки – эксперимент, линии – расчет.

В образовании комплексов с ионами ЩЗМ принимают участие лишь частицы MeHL^- и MeL^{2-} . Совпадение кривых титрования чистой ГМДДЯК и ее смесей с нитратами ЩЗМ при $a <$

0,5 указывает на отсутствие в рассматриваемых системах гидроксокомплексов.

Для выяснения вопроса о существовании двухъядерных комплексов щелочноземельных металлов было проведено титрование растворов комплексонов, содержащих 3-кратный избыток металла. Полученные кривые титрования полностью совпадают с кривыми, полученными при соотношении концентраций металла и лиганда 1:1. Этот факт указывает на отсутствие в изученных системах двухъядерных комплексов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе обработки результатов титрования синтезированного комплексона получены следующие значения логарифмов констант ступенчатой диссоциации: $pK_1 = 2.94 \pm 0.05$, $pK_2 = 3.88 \pm 0.07$, $pK_3 = 5.99 \pm 0.08$, $pK_4 = 10.25 \pm 0.04$. Анализируя результаты изучения процессов диссоциации ГМДДЯК можно отметить, что величины pK_1 и pK_2 , соответствующие диссоциации карбоксильных групп практически не изменяются. Резкое увеличение pK_3 и pK_4 доказывает наличие «бетаиновых» протонов. При этом диссоциация протонов от H_4L и H_3L^- , по-видимому, происходит в результате их отщепления от β -карбоксильных групп ГМДДЯК, а α -карбоксильные группы изначально депротонированы в процессе реализации цвиттер-ионного строения.

В табл. приведены сравнительные данные по устойчивости комплексов ЩЗМ с КПУК: этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), триметилендиаминтетрауксусной кислоты (ТМДТА), 1, 4-бутилендиаминтетрауксусной кислоты (ДБАТА), пентаметилендиаминтетрауксусной кислоты (ПМДТА) и гексаметилендиаминтетрауксусной кислоты (ГМДТА), а также с комплексонами, производными янтарной кислоты: ЭДДЯК и ГМДДЯК при ионной силе $I = 0,1$ (KNO_3).

Таблица

Логарифмы констант устойчивости комплексов щелочноземельных элементов с комплексонами (298 К)

Комплексон	Комплекс	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
ЭДТА	<i>МУ</i>	8,69 [4]	10,57 [4]	7,78 [4] 8,63 [5]	8,63 [4] 7,76 [5]
	<i>МНУ</i>	2,3 [5]	3,5 [5]	2,3 [5]	2,1 [5]
ТМДТА	<i>МУ</i>	6,66 [6] 6,02 [5]	7,12 [6]	5,17 [5]	4,24 [5]

	<i>MNY</i>	2,9 [5]	3,0 [5]	2,4 [5]	2,1 [5]
ДБАТА	<i>MU</i>	6,23 [5] 3,4 [5]	5,05 [5]	4,42[5]	3,77[5]
	<i>MNY</i>		3,45 [5]	2,9 [5]	2,4 [5]
	<i>M₂Y</i>		2,0 [5]		
ПМДТА	<i>MU</i>	5,2 [7]	4,62 [6]		
	<i>MNY</i>	3,6 [5]	3,6 [7]	2,7 [5]	2,4 [5]
	<i>M₂Y</i>		2,6 [5]		
ГМДТА	<i>MU</i>	3,36 [2]	3,28 [2]	2,40 [2]	2,11 [2]
	<i>MNY</i>	4,21 [2]	4,15 [2]	3,57 [2]	2,80 [2]
	<i>M₂Y</i>	2,30 [2]	2,69 [2]	1,91 [2]	1,28 [2]
ЭДДЯК	<i>MU</i>	5,95 [8]	4,44 [8]	3,00 [8]	2,35 [8]
	<i>MNY</i>	2,63 [8]	2,50 [8]	1,90 [8]	1,53 [8]
	<i>M₂Y</i>	2,19 [8]	2,01 [8]	1,19 [8]	1,05 [8]
ГМДДЯК	<i>MU</i>	4,20±0,07	4,04±0,08	3,43±0,05	2,78±0,09
	<i>MNY</i>	4,84±0,1	4,62±0,12	4,21±0,14	3,23±0,19

Из таблицы следует, что устойчивость комплексов, образуемых ЦЗМ со всеми комплексонами уменьшается в ряду $Ca > Sr > Ba$, что связано с увеличением размеров ионов соответствующих металлов. С другой стороны, с ростом количества метиленовых цепочек в представленном ряду комплексонов, наблюдается ослабление связи каждого лиганда с металлами. Наибольшей прочностью обладают пятичленные хелатные циклы (у ЭДТА и ЭДДЯК), что согласуется с выводами других исследователей процессов комплексообразования [2, 7, 9, 10] основанными на положениях органической химии для простой одинарной связи. При наличии полуторных связей более устойчивыми становятся шестичленные циклы (бензол). Так, химические свойства циклопентана подобны свойствам парафина – это трудноокисляемые и малореакционноспособные соединения, тогда как циклогексан при повышенной температуре отщепляет три моля водорода и превращается в бензол с полуторными углерод-углеродными связями.

Основополагающие принципы органической химии [11] учитывают тот факт, что валентный угол (угол между связями) в ненапряженном фрагменте C–C–C составляет 109° , и кольца, в которых сохраняется это значение, более стабильны, чем те, где углы сильно отклоняются от этого значения. Напряжение, возникающее в циклических системах в результате искажения валентных углов, носит название байеровского – по имени немецкого химика А. Байера, впервые предложившего такое объяснение устойчивости насыщенных колец. Так, в трехчленных кольцах, где валентный угол составляет всего 60° , кольца сильно

напряжены и легко разрываются; некоторые из их реакций напоминают реакции двойной связи C=C. Четырехчленные кольца также напряжены (валентный угол 90°), но не столь сильно. Пятичленные кольца почти плоски и их углы равны 108° ; поэтому они ненапряжены и стабильны. В таких шестичленных кольцах, как циклогексан, атомы углерода не лежат в одной плоскости; такие циклы являются складчатыми, что уменьшает напряжение кольца. Пяти- и шестичленные кольца являются наиболее обычными. Большие кольца также способны снижать угловое напряжение путем образования складок, но в некоторых из них (от семи- до двенадцатичленных) атомы водорода на противоположных сторонах кольца сближаются настолько, что их отталкивание делает соединение менее стабильным (прелоговское напряжение, по имени швейцарского химика В. Прелога, открывшего этот эффект).

Поведение иона магния в комплексах ЦЗМ с КПУК неоднозначно. С ростом ионного радиуса металлов наблюдается понижение устойчивости комплексов $\lg K_{MgL} > \lg K_{CaL} > \lg K_{SrL} > \lg K_{BaL}$ у комплексонов в ряду ДБАТА – ГМДТА. А у комплексонов ЭДТА и ТМДТА устойчивость комплекса магния ниже, чем устойчивость с кальцием. Это можно объяснить сочетанием минимального размера иона магния и слишком тесным соседством донорных групп ЭДТА и ТМДТА в результате которых возникает их взаимное отталкивание [12].

При рассмотрении изменения устойчивости комплексов ЦЗМ в ряду КПЯК аномалий устойчивости комплексов не наблюдается. С ростом ионного радиуса металлов наблюдается понижение устойчивости комплексов $\lg K_{MgL} > \lg K_{CaL} > \lg K_{SrL} > \lg K_{BaL}$.

Список литературы

1. Loginova E.S., Nikolskii V.M., Tolkacheva L.N., Lukyanova N.I. // Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2016, V. 65, No. 9, P. 2206 – 2210, DOI: 1066-5285/16/6509-2206.
2. Loginova E.S., Nikol'skii V.M. // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2017, V. 11, No. 4, P. 708–713, DOI: 10.1134/S1990793117040200.
3. <http://sinisha.chat.ru/nonie/products/newdalsfek/>
4. Гридчин С.Н., Тукумова Н.В., Литвиненко В.Э., Лыткин А.И., Никольский В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т.50. Вып.10. С.32.
5. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. – М.: Химия, 1970. – 417с.
6. Богдан Н. М. // Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону. – 2007. – № 7 – С. 174–182.

7. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 351с.
8. Горелов И. П. Дис... докт. хим. наук.– М.:Калинин, 1979.– С. 113.
9. Schwarzenbach G. // Helv. Chim. Acta. 1952, V. 35, P. 2344.
10. Желиговская Н. Н., Черняев И. И. Химия комплексных соединений, М.; Высшая школа, 1966, С. 80.
11. <http://www.students.by/articles/54/1005478/print.htm>
12. Sanchiz J., Esparza P., Dominguez S. et al.//Jnrg. chem. acta. – 1999. –V.291. – P.158.

POTENTIOMETRIC STUDY OF COMPLEX FORMATION OF METALS OF II A-SUBGROUP WITH GMDDS

N. I. Lukyanova, V.M. Nikolskiy

Tver state university

The complexation of Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} with GMDDS in aqueous solutions was studied by a potentiometric method. It is established that all the metals studied form the medium and protonated complexes with GMDDS. The step dissociation constants of the synthesized complexon and the stability constants of the detected complexes are calculated. A comparative characteristic of the constants of complexes with metals of the II A-subgroup of CAAD and CSAD was made, and the corresponding conclusions were drawn.

Keywords: *hexamethylenediamine succinic acid (GMDDS), complexones, acetic acid derivatives (CAAD), complexants, succinic acid derivatives (CSAD), alkaline earth metals (AEM), synthesis, dissociation constants, the stability constants of complexes.*

Об авторах:

ЛУКЪЯНОВА Наталья Ивановна – аспирант 4 года обучения, кафедра неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: small_light69@mail.ru

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – профессор, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ, e-mail: p000797@tversu.ru

Поступила в редакцию 11 мая 2018 года