

УДК 541.132:547.461

И.Ю. Капустина, О.Н. Логинова, Е.Р. Решетникова

Прогнозирование констант устойчивости комплексов Ga(III) и Cr(II)

Константа устойчивости является одной из важнейших характеристик комплексного соединения и знание этой величины необходимо для большинства процессов, где применяются или образуются комплексные соединения. Вычисление термодинамических характеристик реакций комплексообразования методами квантовой химии и статистической термодинамики сталкивается со многими трудностями и до сих пор не стало основным способом получения таких характеристик. Помимо прямого экспериментального определения термодинамических данных для исследуемой реакции широко используется оценка их с помощью полуэмпирических и эмпирических закономерностей.

Линейные корреляции между логарифмами констант устойчивости являются частным случаем правила линейности свободных энергий (ЛСЭ). История представлений, основанных на этом правиле, изложена в [1, с. 17–25]. Правило ЛСЭ обычно проверяется на линейных корреляциях между логарифмами констант устойчивости комплексов двух аналогичных катионов (M и R) с серией лигандов.

Целью работы явился поиск уравнений регрессии, устанавливающих связь между логарифмами констант устойчивости комплексов ионов металлов с частично или полностью заполненной d-оболочкой: Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Ga(III), Cr(II). Для построения уравнений регрессии использовали термодинамические константы устойчивости (β^0) состава 1:1 (β), рассчитанные по уравнению Девиса [2, с. 268–269] из экспериментальных констант устойчивости, определенных при 298 К и ионной силе (μ) не более 0,2 моль/л. Знания констант устойчивости, полученные при других условиях, в расчетах не использовали. При наличии нескольких констант устойчивости одного комплекса критическая оценка констант включала вычисление среднеарифметической величины. Если константа устойчивости какого-либо комплекса опубликована только в одной работе, то критерием ее включения в общий массив данных являлась погрешность логарифма константы устойчивости, не превышающая $\pm 0,1$. Коэффициенты (a, b) линейного уравнения регрессии ($y = a + bx$) вычисляли методом наименьших квадратов с учетом коэффициента корреляции (r) и дисперсии адекватности ($S^2_{ад}$).

Строение комплексов Ga(III) подобно структуре Zn(II) [3, с. 78–88]. У комплексов Ga(III) и Zn(II) наблюдается одинаковое распределение d-электро-

нов по энергетическим уровням в октаэдрическом поле. Следовало ожидать тесной корреляции между логарифмами констант устойчивости указанных комплексов. Это подтверждается данными рисунка 1 и уравнением регрессии (1):

$$\lg\beta(\text{GaL}) = -0,0936 + 1,920 \lg\beta(\text{ZnL}) \quad (1)$$

$$(r = 0,982 \quad S^2_{ад} = 0,429),$$

полученным на основании значений термодинамических констант устойчивости, рассчитанных по данным таблицы 1.

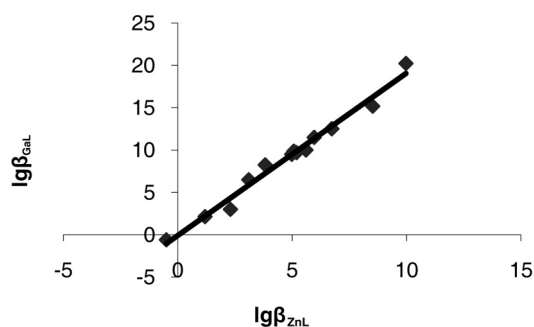


Рис. 1. Корреляция между $\lg\beta_{\text{GaL}}$ и $\lg\beta_{\text{ZnL}}$.

При построении графика (рис. 1) из рассмотрения были исключены лиганды с высокой дентатностью (13–18, табл. 1). Такие лиганды при полном использовании своих донорных атомов образуют комплексы, содержащие «невыгодные» циклы. Чтобы заставить такой цикл замкнуться, нужна дополнительная работа, необходимая для того, чтобы свободный лиганд в растворе перешел в конфигурацию, благоприятную для комплексообразования. Если эту работу компенсировать нечем, то лиганд использует лишь часть своих донорных атомов. Лиганды с высокой дентатностью (4 и выше) имеют более низкие значения $\lg\beta(\text{GaL})$.

Для ионов с частично заполненной d-оболочкой Лойсингом предложено корреляционное уравнение (2), где $\lg\beta_{\text{ML}}$ для Fe(II), Co(II) и Ni(II) зависят от двух характеристик лиганда: энергии его взаимодействия с Mn(II) и разности энергий взаимодействия с Mn(II) и Zn(II):

$$\lg(\beta_{\text{ML}}/\beta_{\text{MnL}}) = \alpha_m \lg(\beta_{\text{ZnL}}/\beta_{\text{MnL}}) + \text{const.} \quad (2)$$

Вторая из этих характеристик зависит от «силы поля лиганда», вызывающей расщепление d-электронного подуровня, а первая – от всех остальных энер-

Константы устойчивости комплексов Zn(II) и Ga(III) [4, с. 1922–1926]

№ п/п	Лиганд	μ	$\lg\beta_{ZnL}$	$\lg\beta^0_{ZnL}$	$\lg\beta_{GaL}$	$\lg\beta^0_{GaL}$
1	Хлорид	0	-0,50	-0,50	-0,60	-0,60
2	Роданид	0,5	0,55	1,19	1,18	2,14
3	Фталат	0,1	2,20	3,10	5,15	6,49
4	Сульфат	0	2,30	2,30	3,00	3,00
5	Глицилглицинат	0,1	3,37	3,82	7,57	8,24
6	Оксалат	0,2	3,98	5,07	8,23	9,86
7	Валинат	0,1	4,74	5,19	9,02	9,69
8	Ацетилацетонат	0	4,98	4,98	9,50	9,50
9	Глутамат	0,1	5,07	5,96	11,2	11,5
10	Глицинат	0,1	5,16	5,60	9,33	10,0
11	Аспарагинат	0,1	5,84	6,73	11,2	12,5
12	8-оксихинолинат	0,1	8,07	8,52	14,5	15,2
13	Пирокатехинат	0,1	9,08	9,97	18,9	20,2
14	Нитрилотриацетат	0,1	10,7	12,2	13,9	15,9
15	Оксиэтилэтилендиаминтриацетат	0,1	14,5	16,1	16,9	18,9
16	Этилендиаминтетраацетат	0,1	16,5	18,3	20,3	22,9
17	Диаминоциклогексатетраацетат	0,1	18,7	20,4	22,9	25,6
18	Тиронат	0,1	10,4	12,2	19,3	21,9

гетических свойств комплекса. Используя уравнение (1), получили уравнения (3–5):

$$\lg(\beta_{FeL}/\beta_{MnL}) = 0,798 + 0,155\lg(\beta_{GaL}/\beta_{MnL}),$$

$$r = 0,939, \quad S^2_{ад} = 0,128; \quad (3)$$

$$\lg(\beta_{CoL}/\beta_{MnL}) = 0,799 + 0,225\lg(\beta_{GaL}/\beta_{MnL}),$$

$$r = 0,961, \quad S^2_{ад} = 0,139; \quad (4)$$

$$\lg(\beta_{NiL}/\beta_{MnL}) = 0,761 + 0,317\lg(\beta_{GaL}/\beta_{MnL}),$$

$$r = 0,985, \quad S^2_{ад} = 0,197. \quad (5)$$

Приняв значение свободного члена в уравнениях (3–5) равным 0,786, нашли выражение для констант устойчивости комплексов Ga(III):

$$\lg\beta_{ML} = \lg\beta_{MnL} + \alpha_m(\lg\beta_{GaL} - \lg\beta_{MnL} + 0,786), \quad (6)$$

где α_m равна 0,155 для Fe(II), 0,225 – для Co(II), 0,317 – для Ni(II).

Из уравнения (6) получили выражение для расчета логарифма константы устойчивости Ga(III):

$$\lg\beta_{GaL} = (\lg\beta_{ML} - \lg\beta_{MnL} + \alpha_m \lg\beta_{MnL} - 0,786\alpha_m) / \alpha_m, \quad (7)$$

где $\lg\beta_{ML}$ – логарифм константы устойчивости иона Fe(II), Co(II) или Ni(II).

Данные, необходимые для построения корреляционных диаграмм на рисунке 2, представлены в таблице 2.

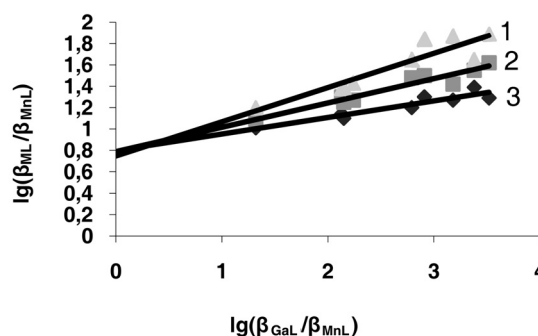


Рис. 2. Корреляция между $\lg(\beta_{ML}/\beta_{MnL})$ и $\lg(\beta_{GaL}/\beta_{MnL})$ для Fe²⁺ (1), Co²⁺ (2) и Ni²⁺ (3)

Таблица 2

Отношение констант устойчивости комплексов Mn(II) с разными металлами [5, с. 31–197]

Лиганд	$\lg(\beta^0_{FeL}/\beta^0_{MnL})$	$\lg(\beta^0_{CoL}/\beta^0_{MnL})$	$\lg(\beta^0_{NiL}/\beta^0_{MnL})$	$\lg(\beta^0_{GaL}/\beta^0_{MnL})$
Сульфат	1,01	1,09	1,20	1,32
Глицилглицинат	1,29	1,62	1,89	3,52
Оксалат	1,10	1,25	1,39	2,15
Валинат	1,27	1,42	1,87	3,18
Ацетилацетонат	–	1,27	1,43	2,24
Глутамат	1,39	1,55	1,65	3,38
Глицинат	1,30	1,50	1,84	2,91
Аспарагинат	1,20	1,48	1,65	2,79
8-оксихинолинат	1,14	1,30	1,38	2,13

Таблица 3

Сравнительная оценка термодинамических констант устойчивости комплексов Ga(III)

Лиганд	Комплексы Ga(III)								
	$\lg\beta^0$	$\lg\beta^0(1)$	$ \Delta $	$\lg\beta_{Fe}^0(6)$	$ \Delta $	$\lg\beta_{Co}^0(6)$	$ \Delta $	$\lg\beta_{Ni}^0(6)$	$ \Delta $
Сульфат	3,00	3,33	0,33	2,67	0,33	2,38	0,62	2,89	0,11
Глицилглицинат	8,24	7,61	0,63	8,30	0,06	7,32	0,92	7,40	0,84
Оксалат	9,86	9,64	0,22	8,78	1,08	–	–	8,50	1,36
Валинат	9,69	9,83	0,14	9,51	0,18	10,1	0,41	10,0	0,31
Ацетилацетонат	9,50	9,47	0,03	–	–	8,92	0,58	9,18	0,32
Глутамат	11,5	11,4	0,10	10,9	0,60	10,5	1,00	11,4	0,10
Глицинат	10,0	9,97	0,03	9,50	0,50	10,2	0,20	10,3	0,30
Аспарагинат	12,5	12,8	0,30	13,0	0,50	11,6	0,90	13,2	0,70
8-оксихинолинат	15,2	16,6	1,40	14,7	0,50	15,9	0,70	15,8	0,60

Таблица 4

Сравнительная оценка констант устойчивости комплексов Cr(II) при $\mu = 0,1$ моль/л [6, с. 76]

Лиганд	$\lg\beta_{MnL}$	$\lg\beta_{ZnL}$	$\lg\beta_{CuL}$	$\lg\beta_{CrL}$ (справ.)	$\lg\beta_{CrL}$ (7)	$ \Delta $	$\lg\beta_{CrL}$ (9)	$ \Delta $
Ацетат	1,40	1,57	2,38	1,78	1,85	0,07	1,46	0,32
Оксалат	3,82	4,85	5,60	3,85	4,14	0,29	4,15	0,30
Малонат	2,01	2,80	5,04	3,92	3,16	0,76	3,16	0,76
Сукцинат	5,90	6,85	10,6	8,70	7,89	0,81	7,70	1,00
ЭДТА(HY^{2-})	6,90	9,00	11,5	–	8,44	–	8,31	–
8-оксихинолинат	6,80	8,50	12,2	–	7,80	–	8,92	–
Цитрат	3,72	4,98	5,60	4,62	4,11	0,51	4,66	0,04
Тартрат	1,44	3,31	3,00	–	1,73	–	1,82	–
Салицилат	5,90	6,85	12,0	8,80	8,66	0,14	8,45	0,35
ЭДТА(Y^{4-})	14,0	16,3	18,8	15,5	15,5	0	15,5	0

В таблице 3 приведены термодинамические константы устойчивости комплексов Ga(III), полученные по данным таблицы 2 и рассчитанные по уравнениям (1) и (6), а также абсолютные значения их разностей, которые в среднем составляют 0,4 ($|\Delta|$). Результаты расчета по уравнениям (1) и (6) показывают удовлетворительную сходимость.

Развивая методику Лойсинга, Кэннон [3, с. 88] предложил для устойчивости Cr(II) уравнение

$$\lg\beta_{CrL} = 0,55 \lg\beta_{CuL} + 1,09 \lg\beta_{MnL} - 0,64 \lg\beta_{ZnL} \quad (7)$$

Применение данного уравнения требует знания констант устойчивости комплексов трех металлов, что затрудняет его практическое использование. Опираясь на корреляционное уравнение (8),

$$\lg\beta_{ZnL} = 0,593 + 1,110 \lg\beta_{MnL}, \quad r = 0,983 \quad S_{ад}^2 = 0,331, \quad (8)$$

связывающее константы устойчивости комплексов Mn(II) и Zn(II), из уравнения (7) получили уравнение (9):

$$\lg\beta_{CrL} = 0,55 \lg\beta_{CuL} + 0,379 \lg\beta_{MnL} - 0,380. \quad (9)$$

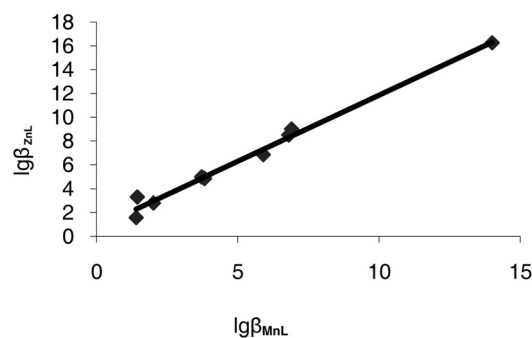


Рис. 3. Корреляция между $\lg\beta_{MnL}$ и $\lg\beta_{ZnL}$

Данное уравнение удобней для оценки констант устойчивости Cr(II), так как содержит меньше постоянных. В таблице 4 представлены константы устойчивости комплексов Cr(II), рассчитанные по уравнениям (7) и (9), а на рисунке 3 – корреляционная зависимость между логарифмами констант устойчивости комплексов Mn(II) и Zn(II).

Библиографический список

1. Пальм, В.А. Основы количественной теории органических реакций / В.А Пальм. – Л., 1967.
2. Васильев, В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов / В.П. Васильев. – М., 1982.
3. Кумок, В.Н. Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворах / В.Н. Кумок. – Томск, 1977.
4. Захарова, Е.А. Устойчивость комплексных соединений галлия в водных растворах / Е.А. Захарова, В.Н. Кумок // Журнал общей химии. – 1968. – Т. 38. – №9.
5. Яцимирский, К.Б. Константы устойчивости комплексов металлов с биолгандами / К.Б. Яцимирский, Е.Е. Крисс, В.Л. Гвяздовская. – Киев, 1979.
6. Винокуров, Е.Г. Прогнозирование констант устойчивости комплексов хрома (III) и хрома (II) / Е.Г. Винокуров, В.В. Бондарь // Журнал координ. химии. – 2003. – Т. 29. – №1.