

*Р.А. Терентьев, В.К. Чеботарев, Е.Г. Ильина,
А.Е. Пасека, И.Ю. Полякова*

Некоторые аспекты реакционной способности динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)

R.A. Terentyev, V.K. Chebotarev, E.G. Ilyina, A.E. Paseka, I.Yu. Polyakova

Some Aspects of Disodium Salt of Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) Reactivity

Знание о реакционной способности ЭДТА позволяет уточнить ее применение в качестве титриметрического реагента. Рассмотрены термодинамический и кинетический аспекты реакционной способности ЭДТА.

Ключевые слова: реакционная способность, комплексонометрия, ЭДТА, прогнозирование.

Реакционная способность органических реагентов по отношению к ионам металлов определяется как свойствами самого реагента, так и ионами металлов. Она может рассматриваться в разных аспектах, таких как устойчивость образующихся комплексных соединений и скорость этого процесса [1, с. 23–30].

Наиболее важные свойства органического реагента, определяющие устойчивость комплексных соединений, – это электронная структура донорного атома, его положение в молекуле лиганда, размер и способность лиганда к образованию хелатных комплексов, стерические факторы. Реакционная способность органического реагента зависит от его электронной структуры, симметрии и природы реагирующего с ним иона металла, от влияния на взаимодействие различных эффектов: индуктивного, мезомерного, стерического. Донорными атомами реакционного центра в молекуле органического соединения выступают атомы неметаллов: Н, С, N, О, Р, S и т.д. [2, с. 133; 3, с. 69; 4 с. 162].

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) содержит четыре карбоксильные группы, в которых карбоксильный атом кислорода может присоединяться к центральному катиону посредством ординарной ковалентной связи, а карбонильный – с помощью донорно-акцепторной связи. К тому же в молекуле ЭДТУ имеются два третичных атома азота, способных также предоставить по одной электронной паре для образования координационной связи, образуя устойчивые пятичленные циклы. Итого, молекула ЭДТУ имеет 10 реакционных центров (четыре карбонильных, четыре карбоксильных и два аминных), однако геометрия лиганда позволяет образовывать не более шести связей с одним катионом. При этом

Knowledge about reactivity of EDTA allows us to clarify the ways of its using as titrimetric reagent. In this work thermodynamic and kinetic aspects of EDTA reactivity are considered.

Key words: reactivity, trilonometry, EDTA, prognostication.

образуются пять пятичленных металлоциклов: один этилендиаминный (Е-цикл) и четыре глицинатных (Gly-циклы). Центральный Е-цикл и два Gly-цикла лежат приблизительно в одной общей плоскости, называемой иногда «экваториальной» плоскостью координационного полиэдра. Эти два глициновых цикла обозначаются как G-циклы. Средние плоскости двух других глицинатных циклов располагаются почти перпендикулярно к экваториальной плоскости – это R-циклы (показаны на рисунке 1).

Реакционноспособными формами этилендиаминтетраацетат-иона являются депротонированная $edta^{4-}$ и частично протонированные формы. Их структуры приведены на рисунке 2.

Следует заметить, что протонирование этилендиаминтетраацетатных комплексов с катионами металлов зачастую сильно понижает их устойчивость.

Структура ЭДТА такова, что для осуществления хелатообразования требуется переход молекулы из антиконформации в другую пространственную форму (гош), этот процесс связан с дополнительными затратами энергии. На рисунке 3 этот процесс показан как переход формы I в форму II.

Такая особенность несколько снижает устойчивость образующихся комплексов и повышает селективность этилендиаминтетраацетата как реагента по сравнению с другими полиаминокарбоновыми кислотами, где возможно существование стабильных стерических изомеров, например транс-1,2-циклогександиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты (транс-ЦГДТА).

Наличие в молекуле как жестких ($-COO-$), так и мягких реакционных центров ($-N<$) и образование нескольких прочных пятичленных циклов могут

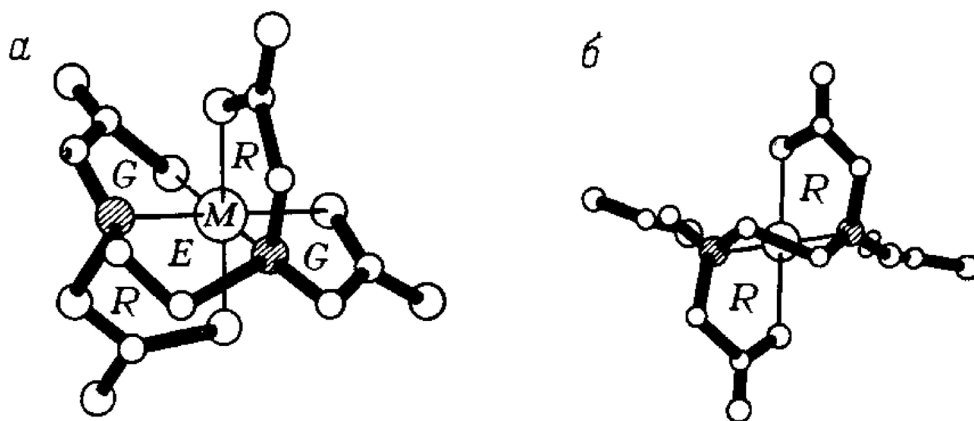


Рис. 1. Октаэдрический комплекс M:R=1:1 с гексадентатным лигандом (по Порай-Кошицу):
а) общий вид; б) проекция вдоль этилендиаминного цикла

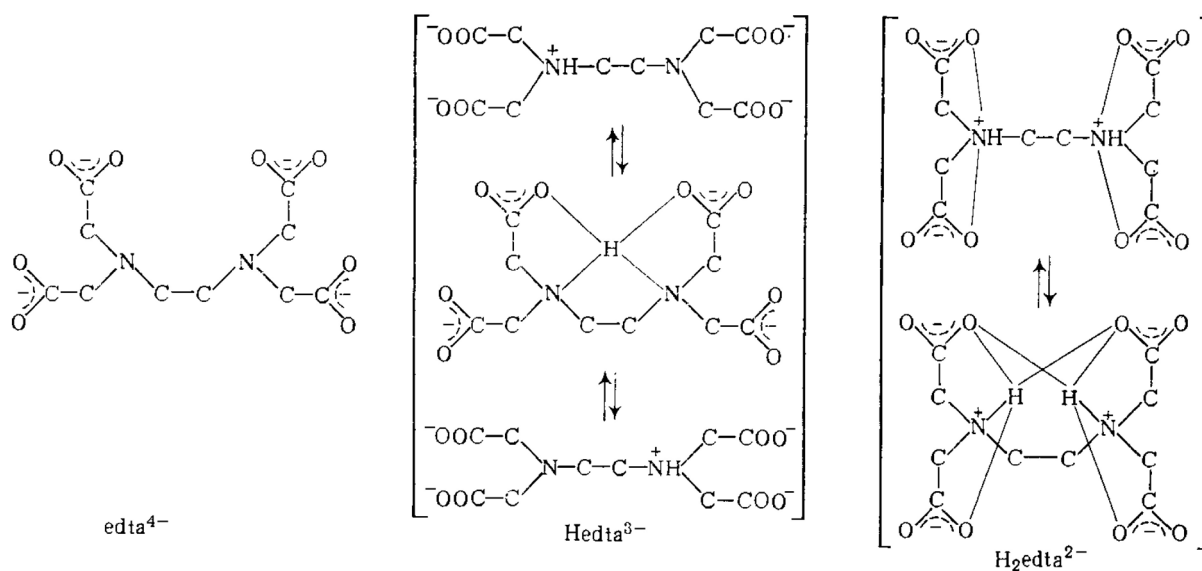


Рис. 2. Различные реакционноспособные формы ЭДТА

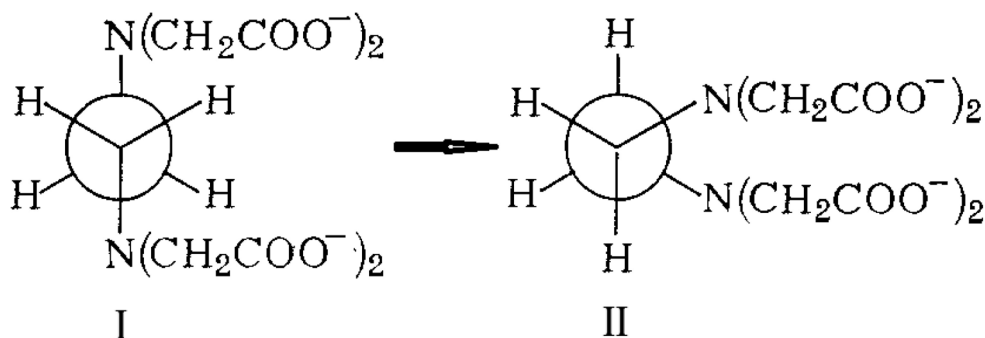


Рис. 3. Схема превращения молекулы ЭДТА в способную к хелатообразованию форму

объяснить способность ЭДТУ и ее производных, в том числе ЭДТА, к образованию довольно устойчивых комплексов с широким кругом катионов металлов и полуметаллов: известны реальные константы устойчивости комплексов ЭДТА с 44 неорганическими

катионами, самих же комплексонатов исследовано более 70.

Реакционная способность ионов металлов по отношению к различным лигандам предопределяется величинами ионных потенциалов $-z/r$ (отношение

заряда иона к его радиусу), электронной структурой и предпочтительной стехиометрией лигандов. Для щелочноземельных катионов по мере увеличения ионного радиуса устойчивость комплекса изменяется не монотонно. Отмечается такая последовательность: $\text{Ca}^{2+} \gg \text{Be}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \approx \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ra}^{2+}$. Преимущественно ионный характер связи металл – донорный атом комплексона обуславливает вполне закономерное уменьшение устойчивости комплексонатов ЭДТА с возрастанием ионного радиуса в ряду $\text{Ca}^{2+} - \text{Ra}^{2+}$. Элементы других групп способны образовывать кислые и основные комплексы с ЭДТУ, причем при этом в растворах устанавливаются довольно сложные равновесия, связанные с процессами гидролиза. Во многих случаях возможно образование смешанолигандных комплексов, а многие ионы в высоких степенях окисления, такие как железо(III), вольфрам(V), молибден(V), способны образовывать полиядерные комплексонаты, соединенные «оловыми» мостиками. Влияние заряда на прочность комплексов прослеживается довольно четко, например, комплексонаты 3d-элементов со степенью окисления +3 имеют термодинамическую устойчивость более чем на 10 порядков выше, чем соединения тех же элементов.

В плане кинетики образования комплексов реакционная способность ЭДТА с различными катионами варьируется в довольно широких пределах, наиболее низки скорости образования комплексонатов хрома(III). Так, например, при pH=4,4 и четырехкратном избытке комплексона значения констант скоростей прямых реакций образования комплексонатов хрома(III) в зависимости от степени гидратации центрального иона колеблются в пределах порядка 10^{-6} до 10^{-3} с^{-1} . Естественно, данное обстоятельство является серьезным препятствием для прямого определения хрома. Кинетически инертны также и комплексы платиновых металлов. Для сравнения можно отметить, что порядок констант скорости в случае образования комплекса с кадмием(II) около 2. Различие в скоростях образования комплексов с ЭДТА используется для селективного определения в случаях, когда комплекс одного из присутствующих в смеси катионов хотя и прочнее, чем второго, но образуется гораздо медленнее и не успевает повлиять на правильность анализа [5, с. 101; 6, с. 9–76; 7, с. 321–349].

Реакция взаимодействия ЭДТА с катионами металлов протекает с участием атомов азота и карбонильных атомов кислорода, следовательно, наибольшее значение для образования внутрикомплексных соединений имеет скопление отрицательных зарядов на атомах кислорода и азота. Чем больше электронная плотность на этих атомах, тем выше реакционная способность реагента. В молекуле этилендиаминтетраацетата натрия электронная плотность на атомах кислорода увеличивается

благодаря положительному индуктивному эффекту одной метиленовой группы ацетатного остатка, на атомы азота действует индуктивный эффект уже трех метиленовых групп. Так как эти группы, входящие в состав ацетильного радикала, окружены электроотрицательными группировками, оттягивающими на себя электронную плотность, то их индуктивный эффект будет несколько меньше аналогичного для отдельной метильной группы. Это обстоятельство является одной из причин того, что комплексы с ЭДТА менее прочны, чем с ее замещенными аналогами, такими, как ЦГДТА.

Рассмотрим приведенные выше критерии реакционной способности. Единицы измерения констант скоростей реакций зависят от порядка реакции. Порядок реакции и константу скорости определяют экспериментально, это трудоемкий и занимающий много времени процесс. Сравнить между собой можно только реакции одного порядка. Сравнительная оценка реакционной способности органических соединений по константам равновесия проще, нагляднее, но возможна лишь для реакций с одинаковой стехиометрией. Мы предлагаем простой, универсальный способ оценки реакционной способности соединений по степеням протекания реакций в точке эквивалентности (СП):

$$СП = 100\% - \frac{c_3(V_0 + V_m)}{c_0 V_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где $c_3(V_0 + V_m)$ – количество неоттитрованного вещества в точке эквивалентности (т.э.), моль-экв; $c_0 V_0$ – исходное количество определяемого вещества, моль-экв.

СП измеряется в процентах, а потому проста для понимания, позволяет сравнивать реакции любого порядка и стехиометрии. По константам равновесия ($K_{\text{равн}}$) реакций рассчитываются величина скачка на кривой титрования, СП в процентах, концентрация реагента (C_R) в т.э. в моль/л. Все перечисленные выше характеристики можно использовать как параметры для оценки реакционной способности реагентов [8, с. 25].

ЭДТА на способен в различных средах образовывать внутрикомплексные соединения различной прочности с ионами широкого круга металлов, т.е. обладает различной реакционной способностью, зависящей от условий. Поэтому ее можно регулировать, изменяя значение pH. Реагент образует внутрикомплексные соединения более чем с 40 катионами, но только 38 из них достаточно устойчивы. Этилендиаминтетраацетаты образуют прочные комплексы с большинством катионов в довольно узком диапазоне pH, индивидуальных для каждого иона [9, с. 203–205].

По известным из литературы реальным константам образования комплексов – константам устойчивости

хелатов, которые характеризуют прочность внутри-комплексных соединений ионов металлов с ЭДТА и соответственно реакционную способность, рассчитаны СП в процентах, концентрации реагента и иона металла в т.э. (см. таблицу). Для этого была использована формула (1), с учетом того, что

$pC_{mz} = \frac{1}{2}(pC_0 + \lg \beta_{MY})$, где c_0 – исходная концентрация определяемого вещества, β_{MY} – константа устойчивости комплексоната – концентрация комплексона, прилитого в данной точке титрования [10, с. 37; 11, с. 328–329].

Параметры реакционной способности ЭДТАNa ($c_{ЭДТА} = 0,1000$ моль/л, $c_M = 0,1000$ моль/л, $V_a = 10,00$ мл)

Комплекс	$\lg \beta$	СП, %	c_R	Комплекс	$\lg \beta$	СП, %	c_R
CoY(III)	40,60	100,0**	$1,585 \times 10^{-21}$	SnY(II)	18,30	99,9(8)55	$2,239 \times 10^{-10}$
TiY(III)	37,80	100,0**	$3,981 \times 10^{-20}$	VO ₂ Y(II)	18,00	99,9(8)37	$3,162 \times 10^{-10}$
ZrY(IV)	29,50	100,0**	$5,623 \times 10^{-16}$	TiO ₂ Y(IV)	17,50	99,9(7)89	$5,623 \times 10^{-10}$
BiY(III)	27,50	99,9(12)9*	$5,623 \times 10^{-15}$	AlY(III)	17,46	99,9(7)88	$5,888 \times 10^{-10}$
PuY(IV)	26,10	99,9(12)4	$2,818 \times 10^{-14}$	CdY(II)	16,46	99,9(7)63	$1,862 \times 10^{-09}$
VY(III)	25,90	99,9(12)3	$3,548 \times 10^{-14}$	CoY(II)	16,31	99,9(7)56	$2,213 \times 10^{-09}$
UY(IV)	25,83	99,9(12)2	$3,846 \times 10^{-14}$	ZnY(II)	16,26	99,9(7)53	$2,344 \times 10^{-09}$
PuY(III)	25,75	99,9(12)2	$4,217 \times 10^{-14}$	CeY(II)	15,81	99,9(7)21	$3,936 \times 10^{-09}$
ThY(IV)	25,30	99,9(11)86	$7,079 \times 10^{-14}$	VO ₂ Y(V)	15,55	99,9(6)89	$5,309 \times 10^{-09}$
InY(III)	25,30	99,9(11)86	$7,079 \times 10^{-14}$	LaY(III)	15,50	99,9(6)89	$5,623 \times 10^{-09}$
MnY(III)	24,90	99,9(11)78	$1,122 \times 10^{-13}$	FeY(II)	14,20	99,9(6)50	$2,512 \times 10^{-08}$
FeY(III)	24,23	99,9(11)51	$2,427 \times 10^{-13}$	MnY(II)	14,20	99,9(6)50	$2,512 \times 10^{-08}$
CrY(III)	23,40	99,9(10)87	$6,310 \times 10^{-13}$	CaY(II)	10,59	99,9(4)68	$1,603 \times 10^{-06}$
ScY(III)	23,00	99,9(10)8	$1,000 \times 10^{-12}$	UO ₂ Y(VI)	10,40	99,9(4)60	$1,995 \times 10^{-06}$
HgY(II)	21,80	99,9(10)2	$3,981 \times 10^{-12}$	MgY(II)	9,12	99,99983	$8,710 \times 10^{-06}$
GaY(III)	20,50	99,9(9)64	$1,778 \times 10^{-11}$	SrY(II)	8,80	99,99975	$1,259 \times 10^{-05}$
CuY(II)	18,80	99,9(8)75	$1,259 \times 10^{-10}$	ReY(II)	8,40	99,99960	$1,995 \times 10^{-05}$
NiY(II)	18,62	99,9(8)69	$1,549 \times 10^{-10}$	BaY(II)	7,78	99,99919	$4,074 \times 10^{-05}$
PdY(II)	18,50	99,9(8)64	$1,778 \times 10^{-10}$	AgY(I)	7,31	99,9986	$6,998 \times 10^{-05}$

Примечание. * – 99,9(5)8=99,9999998; ** – 100,0>99,9(12).

Из данных таблицы видно, что все эти параметры можно использовать для оценки реакционной способности динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. Для этого были взяты степени протекания реакции, концентрации реагентов в точке стехиометричности. Если считать, что при равных условиях условные константы близки к приведенным реальным, то по концентрациям реагента все взаимодействующие с ним ионы можно расположить в ряд последовательности протекания реакций: Co(III), Tl(III), Zr(IV) и т.д.

Таким образом, реакционная способность динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты с различными катионами определена с помощью β , СП и концентраций реагента в точке стехиометричности. В данном случае наглядна оценка с использованием степеней протекания реакции, хотя можно применять и остальные параметры, такие как константы устойчивости образующихся хелатов или концентрации реагентов в точке эквивалентности.

Библиографический список

1. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М., 1970.
2. Нейланд О.Я. Органическая химия. – М., 1990.
3. Гаммет Л. Основы физической органической химии. – М., 1972.
4. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – 2-е изд. – Л., 1965. – Т. III.
5. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. – М., 1975.
6. Пришибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / пер. с англ. А.И. Волкова. – М., 1975.
7. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М., 1988.

8. Чеботарев В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения : монография. – Барнаул, 1999.

9. Терентьев Р.А., Пасека А.Е., Полякова И.Ю., Опекунова Я.Н. и др. Перспективы развития фундаментальных наук // Перспективы развития фундаментальных наук : труды

V международной конференции студентов и молодых ученых (Томск, 20–23 мая 2008 г.). – Томск, 2008.

10. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии : практ. пособие. – М., 1984.

11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М., 1989.