



УДК 546.65-386

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЗЭ С АЛКИЛМАЛОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Т.В. Захарова, М.В. Пожаров

Институт химии Саратовского государственного университета,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: zacharova_tv@mail.ru



Потенциометрическим методом установлено комплексообразование редкоземельных элементов с алкилмалоновыми кислотами. Полученные значения констант устойчивости комплексов использованы для расчета термодинамических функций процесса комплексообразования. Спектрографические данные и квантово-механические расчеты указывают на димерный характер комплексов некоторых элементов цериевой подгруппы.

Ключевые слова: комплексообразование, алкилмалоновая кислота, редкоземельные элементы.

Analysis of Alkylmalonic Acid – Rare Earth Metal Complex Formation

T.V. Zacharova, M.V. Pozharov

The process of rare earth metal – alkylmalonic acid complex formation was established by potentiometric method. The evaluated complex stability constants were used to calculate the thermodynamic functions of the complex formation process. According to data obtained from spectrographic research and quantum mechanic schemes, some elements of the cerium subgroup form dimeric complexes with the aforementioned acids.

Key words: complex formation, alkylmalonic acid, rare earth metal.

На кафедре общей и неорганической химии Саратовского государственного университета получены соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) с органическими кислотами, которые находят практическое применение в ряде отраслей народного хозяйства. Они являются катализаторами некоторых процессов, повышают термостабильность полимеров, влияют на процесс свертывания крови, проявляют биологическую активность и др.

Уникальность электронного строения РЗЭ среди других элементов периодической системы позволяет проследить изменение свойств соответствующих соединений в зависимости от порядкового номера элемента, а многообразие органических кислот, выступающих в роли лиганда, дает возможность выявить влияние его природы.

Большой интерес представляет изучение термодинамических функций, позволяющее более полно охарактеризовать процесс комплексообразования.

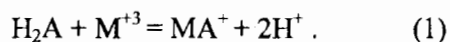
Анализ термодинамических функций комплексообразования в растворах дает возможность наиболее полно охарактеризовать протекание процессов в системе, определить направление процесса и характер взаимодействия различных веществ.

По значениям термодинамических функций возможно различить внутри- и внешнесферные комплексы. Так как образование внутрисферных комплексов связано с предварительным удалением молекул воды из внутренней сферы иона металла M^{n+}_{aq} , а связи $M^{n+}-OH_2$ являются в достаточной степени прочными, то разрыв их происходит с заметной затратой энергии, что отражается на ΔS и ΔH [1–3].

Изучение изменений энтальпии и энтропии позволяет решить вопрос о дентатности тех или иных лигандов и координационных числах РЗЭ. Монодентатный лиганд вытесняет меньшее число молекул воды из аквакомплекса центрального иона, чем полидентатный, что сопровождается понижением энтропии и чаще всего экзотермическим эффектом.

В качестве объектов исследования выбраны соединения РЗЭ с алкилмалоновыми кислотами, являющимися биологически активными лигандами. Эти соединения почти не исследованы, а данные по термодинамике комплексообразования в литературе отсутствуют.

Процесс комплексообразования алкилмалоновой кислоты и иона РЗ металла протекает по реакции



Константа устойчивости MA^+ характеризуется уравнением:

$$K = [MA^+] / [M^{3+}] [A^2] \quad (2)$$



При титровании смеси растворов хлорида металла и кислоты едким кали в растворе могут находиться в равновесии следующие частицы:



Тогда уравнения материального баланса и электронейтральности будут иметь следующий вид:

$$C_A = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] + [\text{MA}^+], \quad (3)$$

$$C_M = [\text{M}^{+3}] + [\text{MA}^+], \quad (4)$$

$$[\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] + 3C_M = 3[\text{M}^{+3}] + [\text{MA}^+] + [\text{H}^+] + \alpha C_A, \quad (5)$$

где α – число эквивалентов основания, приходящихся на 1 моль кислоты; C_A – общая концентрация лиганда в растворе, αC_A – концентрация катионов прибавленного основания.

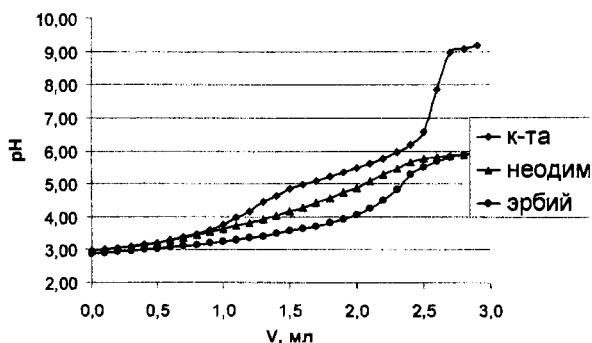
Произведя некоторые алгебраические преобразования, получаем уравнение

$$K_{\text{уст}} = \frac{C_A - X[\text{A}^{2-}]}{[\text{A}^{2-}]C_M - X[\text{A}^{2-}] - C_A},$$

где

$$\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 \right) = X. \quad (6)$$

Кривые титрования алкилмалоновой кислоты и смеси с хлоридами неодима и эрбия ($\mu = 0,2$ при $T = 293, 313, 333^\circ\text{K}$) представлены на рисунке. Так как кривые титрования смеси алкилмалоновой кислоты с хлоридом РЗЭ лежат ниже кривой титрования самой кислоты, то можно предположить, что в растворе образуется комплекс состава MA^+ , существующий в области рН от 3,2 до 5,1.



Кривые рН-метрического титрования систем аллилмалоновой кислоты и систем хлорид РЗЭ – аллилмалоновая кислота при соотношении 1:1 при 298 К

Константы устойчивости комплексных алкилмалонатов состава MeR^+ представлены в табл. 1.

Таблица 1

$\lg K_{\text{уст}}$ Алкилмалонатных комплексов РЗЭ состава MeR^+ ($C = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\mu = 0,2$, $t = 298$ К)

РЗЭ	Лиганд			
	метилмалонат	этилмалонат	диэтилмалонат	аллилмалонат
La	3,45±0,03	3,70±0,05	3,12±0,08	3,17±0,03
Ce	3,43±0,04	4,11±0,08	3,38±0,12	3,46±0,05
Pr	3,57±0,04	3,86±0,06	3,66±0,08	4,18±0,04
Nd	3,60±0,04	3,91±0,04	3,77±0,07	3,56±0,01
Sm	3,99±0,01	4,10±0,04	3,94±0,06	3,81±0,03
Eu	3,97±0,01	4,65±0,02	4,04±0,07	4,27±0,02
Gd	3,98±0,01	4,49±0,09	4,47±0,07	4,11±0,05
Tb	4,12±0,01	4,87±0,08	4,28±0,05	4,05±0,06
Dy	4,11±0,01	4,83±0,10	4,33±0,07	4,05±0,06
Ho	4,09±0,01	5,36±0,05	4,32±0,08	4,03±0,02
Er	4,18±0,02	4,41±0,04	4,43±0,09	4,11±0,03
Tm	4,23±0,01	4,51±0,08	4,31±0,06	4,21±0,04
Yb	4,28±0,01	4,37±0,08	4,31±0,05	4,17±0,05
Lu	4,16±0,01	4,47±0,10	4,30±0,09	–

Константы устойчивости алкилмалонатов РЗЭ имеют порядок примерно 10^4 . С увеличением порядкового номера элемента величины $K_{\text{уст}}$ немонотонно возрастают. Наиболее устойчивыми являются этилмалонатные комплексы, наименее устойчивыми – аллилмалонатные.

Для аллилмалонатов рассчитаны константы устойчивости комплексов при трех значениях температуры (табл. 2).

Таблица 2

$\lg K_{\text{уст}}$ аллилмалонатных комплексов РЗЭ состава MA^+ при различных T , К ($C = 10^{-2}$ моль/л; $\mu = 0,2$)

РЗЭ	293 К	313 К	333 К
La	3,17±0,03	3,52±0,04	3,45±0,05
Ce	3,46±0,05	3,56±0,06	3,52±0,04
Pr	4,18±0,04	3,67±0,04	3,54±0,06
Nd	3,56±0,01	3,54±0,02	2,89±0,02
Sm	3,81±0,03	3,83±0,02	3,74±0,03
Eu	4,27±0,02	3,93±0,03	3,86±0,01
Gd	4,11±0,05	3,89±0,06	3,89±0,06
Dy	4,05±0,06	3,95±0,07	3,84±0,05
Ho	4,05±0,06	3,93±0,06	3,92±0,04
Er	4,03±0,02	4,04±0,01	3,94±0,03
Tm	4,11±0,03	4,07±0,02	3,98±0,05
Yb	4,21±0,04	4,02±0,03	3,98±0,04



В интервале температур 293–333 К с увеличением температуры устойчивость комплекса MA^+ уменьшается (см. табл. 2), следовательно, повышение температуры ведет к разрушению данного комплекса. Для каждой температуры наблюдается некоторое возрастание $\lg K_{уст}$ комплексов по ряду РЗЭ.

Наличие минимальных и максимальных значений $\lg K_{уст}$ в области цериевой и соответственно иттриевой подгрупп свидетельствует о моодентатности лиганда.

По температурной зависимости констант устойчивости рассчитаны термодинамические функции процесса комплексообразования аллилмалонатных комплексов. Из табл. 3 видно, что ΔG процесса комплексообразования имеет отрицательные величины, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса. По ряду РЗЭ ΔG уменьшается, следовательно, процесс образования комплекса для иттриевой подгруппы выражен в большей степени по сравнению с цериевой подгруппой, что коррелируется с упрочнением комплексов в том же ряду.

Таблица 3

ΔG (кДж/моль) образования комплексов состава MA^+ в системе MCl_3 – аллилмалоновая кислота при 293, 313, 333 К ($C_M = C_L = 2 \cdot 10^{-3}$, моль/л)

РЗЭ	293 К	313 К	333 К
La	17,5±0,9	21,5±0,8	17,6±0,9
Ce	19,4±0,6	21,5±0,6	22,4±0,4
Pr	24,2±0,7	22,6±0,7	23,4±0,4
Nd	19,3±1,8	21,2±0,5	18,4±0,2
Sm	21,7±0,2	23,3±0,4	24,1±0,4
Eu	24,4±0,3	23,6±0,3	23,4±1,0
Gd	23,4±0,6	23,2±0,6	24,7±0,7
Dy	23,1±1,1	23,4±1,1	24,5±0,4
Ho	23,0±0,2	23,9±0,6	24,8±1,2
Er	22,1±1,3	23,9±0,9	25,0±0,9
Tm	22,8±0,4	24,2±0,3	25,4±0,6
Yb	23,4±0,6	24,2±0,4	25,4±0,6

Отрицательные значения ΔH по ряду Рт–Yb (табл. 4) указывают на преобладание процесса комплексообразования над процессом разрушения аквакомплекса металла и лиганда.

Изменение ΔH при комплексообразовании зависит главным образом от разницы в

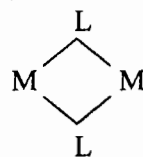
Таблица 4

Термодинамические функции комплексообразования аллилмалоновой кислоты с РЗЭ

РЗЭ	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
La	15,194	114
Ce	2,774	77
Pr	–30,458	–23
Nd	–24,398	–17
Sm	–3,821	61
Eu	–31,824	–25
Gd	–14,159	32
Dy	–13,148	34
Mo	–10,101	44
Er	–0,870	73
Tm	–2,791	68
Yb	–8,783	50

энергиях связи $M - H_2O$ и $M - L$. Увеличению энтальпии способствует образование в значительной степени ковалентных и двойных связей металл–лиганд, а также стабилизация образовавшегося комплекса полем лиганда [4].

В работе [5] приведены значения константы устойчивости $K_{уст}$ аквакомплекса Nd ($K_{уст} = 1,7$), константа устойчивости аллилмалонатного комплекса неодима на три порядка выше. Высокое абсолютное значение ΔH для аллилмалонатного комплекса неодима можно объяснить лишь тем фактом, что в растворе может существовать не мономерный, а димерный комплекс состава $M_2L_2^{2+}$:



Наличие данного димера в растворе было установлено методом спектрографии высокого разрешения для производных малоновой кислоты. Изменение энтропии ΔS отражает термодинамическую вероятность данного состояния системы (степень неупорядоченности в системе связано с различными типами движения атомов и молекул, а также изменением числа частиц в системе и их дегидратацией, сопровождающейся высвобождением молекул гидратной воды).

Уменьшение числа частиц в системе всегда вызывает отрицательные изменения



ΔS , что свидетельствует об образовании более упорядоченных систем. Отрицательные значения энтропии для комплекса неодима также подтверждают существование димера. Особо высокое значение ΔS для некоторых комплексов РЗЭ может свидетельствовать о внутрисферном характере комплекса.

Спектрографическое исследование дало возможность установить механизм комплексообразования. Ряд фактов (инкремент смещения полос поглощения комплексов, величина тангенса угла наклона кривой, отношения логарифма концентраций различных комплексных форм от логарифма концентрации лиганда) позволили сделать заключение о возможном способе координации металла с лигандом. Показано, что при образовании комплексов неодима имеет место координация ионом металла каждый раз двух карбоксильных групп от различных анионов кислоты. Установлено, что неодим образует в зависимости от pH раствора и соотношения компонентов полиядерные комплексы состава $M_2L_2^{2+}$, $M_3L_4^+$, $M_4L_6^0$, $M_2L_4^{2-}$, $M_3L_6^{3-}$.

Методом ЯМР доказана полимерность диэтилмалоната лантана и показано, что в случае диэтилмалоната лютеция полимерность отсутствует [7].

Квантово-механические расчеты электронного строения производных малоновой

кислоты подтверждают установленные нами закономерности протекания процесса комплексообразования [8].

Библиографический список

1. Glover W.J., Madden P.A. Raman spectra of ionic liquids: A simulation study of $LaCl_3$ and its mixtures with alkali chlorides // J. Chem. Phys. 2004. Vol.121, №15. P.7293–7303.
2. Papatheodorou G.N., Ostvold T. Thermodynamic Studies of Binary Charge Unsymmetrical Fused Salt Systems: Calorimetric and EMF Measurements of Liquid Lanthanum (III) Chloride – Alkali Chloride Mixtures // J. Chem. Phys. 1974. Vol.78, №2. P.181.
3. Hazebroucq S., Picard G.S., Adamo C. A theoretical investigation of gadolinium (III) solvation in molten salts // J. Chem. Phys. 2005. Vol.122. P.224512.
4. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов. М., 1974. 273 с.
5. Яцмирский К.Б., Костромина Н.А., Шеек З.А. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев, 1966. 405 с.
6. Бузько В.Ю., Кушхов Х.Б., М.Б. Бузько, Панюшкин В.Т. АВ INITIO изучение структуры и устойчивости комплексов $[LaCl_N]^{(3-N)+}$ ($N = 1-8$) // Журн. неорг. химии. 2008. Т.53, №11. С.1899–1905.
7. Захарова Т.В. Синтез и физико-химическое исследование соединений РЗЭ с некоторыми алкилзамещенными малоновыми кислотами. Саратов, 1977. 25 с.
8. Захарова Т.В., Васина А.А. Квантово-химическое изучение электронного строения производных малоновой кислоты // Химические науки: Сб. науч. тр. Саратов, 2006. Вып.3. С.36–39.

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013–14+544.344.4]

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В РАЗРЕЗЕ 2 ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА – ПИРИДИН – МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА – ХЛОРИД КАЛИЯ

Д.Г. Черкасов

Институт химии Саратовского государственного университета,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Визуально-политермическим методом в интервале 5–80°C исследованы фазовые равновесия и критические явления в разрезе 2 тетраэдра состава четверной системы вода – пиридин – масляная кислота – хлорид калия, включающей тройную жидкостную систему с замкнутой областью расслаивания. Найдены зависимости состава критических точек растворимости от температуры. Изотермы фазовых состояний системы, построенные на плоскости треугольника разреза при шести температурах, позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы разреза тетраэдра состава с изменением температуры.

Ключевые слова: фазовые равновесия, критические явления, четверная система, фазовая диаграмма, топологическая трансформация, пиридин, масляная кислота, калия хлорид, визуально-политермический метод, замкнутая область расслаивания, моноктика, критическая точка растворимости.



Phase Equilibria and Critical Phenomena for Cut 2 of the Quaternary System Water – Pyridine – Butyric Acid – Potassium Chloride

D.G. Cherkasov

Phase equilibria and critical phenomena in cut 2 of the quaternary system water – pyridine – butyric acid – potassium chloride whose constituent ternary liquid system had a closed binodal curve were studied by means of the visual-polythermal method within 5–80°C. We have determined the temperature dependence of the solution composition corresponding to the critical solution point of the immiscibility region. Phase state isotherms constructed on the triangle of the cut for six temperatures have allowed topological transformation of the phase diagram for the examined cut of the composition tetrahedron with temperature changes to be revealed.

Key words: phase equilibria, critical phenomena, quaternary system, phase diagram, topological transformation, pyridine, butyric acid, potassium chloride, visual-polythermal method, closed binodal curve, monotectic, solubility critical point.