

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГАЛАКТУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ МЕДИ(II) И НЕОДИМА(III) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© А. И. Шеставин, С. Н. Болотин, Н. Н. Буков,
В. Т. Панюшкин

УДК 546.56:546.657: 535.243

Методами ЭПР и электронной спектроскопии изучено комплексообразование галактуроно-вой кислоты с ионом меди(II) в водном растворе. При pH > 3 сигнал ЭПР (g 2.174) под-тверждает комплексообразование по карбоксильной группе лиганда. Определены парамет-ры комплексообразования: константа равновесия, g-фактор, константа сверхтонкого взаи-модействия и среднее время жизни комплекса. По данным электронных спектров в ви-димой области определены состав комплексов меди(II) и неодима(III) и их константы ус-тойчивости.

Ранее [1] нами было показано, что в спектрах ЭПР растворов, содержащих вещества, входя-щие в состав пектина в качестве мономеров (арабиноза, рамноза, галактоза), присутствует лишь сигнал аквакомплекса меди, что свиде-тельствует об отсутствии комплексообразования. Напротив, наличие галактуроновой кислоты в пектинах обуславливает ее способность связы-вать ионы металлов. Для оценки комплексооб-разующей способности галактуроновой кислоты с d- и f-элементами в настоящей работе прове-дено исследование комплексообразования ионов меди(II) и неодима(III).

Литературные данные о величине константы диссоциации (K_d) галактуроновой кислоты от-сутствуют, поэтому значение K_d определено нами методом потенциометрического титрова-ния: $K_d = 2.96 \cdot 10^{-4}$ при ионной силе раствора, создаваемой 1 М. KNO_3 . Эта величина согласо-вется с нашими данными, полученными методом прямой кондуктометрии [2].

Из анализа спектров ЭПР водных растворов, содержащих нитрат меди(II) и галактуроновою кислоту (рис. 1), видно, что при pH > 3 сигнал ЭПР иона меди смещается (g 2.174), что свиде-тельствует о наличии в растворе комплекса меди с галактуронат-анионом. Из-за большой ши-рины обоих сигналов их линии перекрываются. Поэтому для определения параметров, харак-теризующих спектр, применяли процедуру ана-лиза полной формы линии спектра $Y(H)$ по методу спиновой матрицы плотности, что обос-новано нами ранее [3,4].

$$Y(H) = \text{Im}[p_0 Sp(\rho_0 S^+) + p_1 Sp(\rho_1 S^+)]$$

Здесь p_0, p_1 — мольные доли Cu^{2+} и CuL^+ соот-ветственно, ρ_0 и ρ_1 — соответствующие им эле-

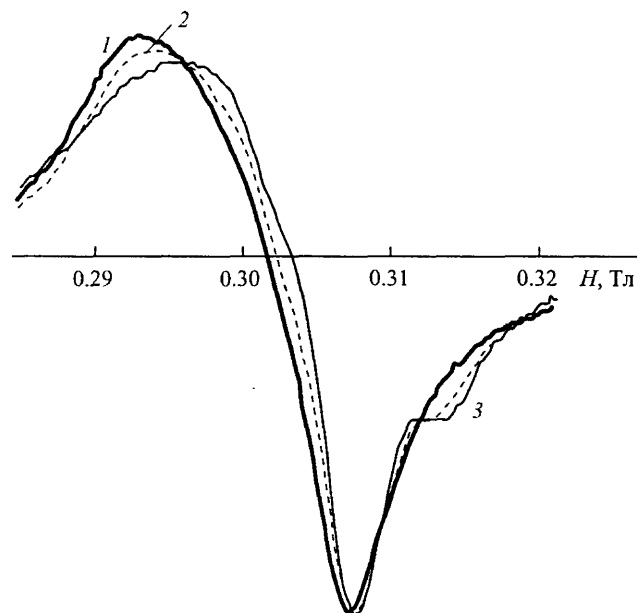


Рис. 1. Спектры ЭПР растворов, содержащих нитрат ме-ди(II) (1) и нитрат меди(II)-галактуроновою кислоту в соот-ношении 1:2 (2) и 1:4 (3) при pH 4.0.

менты матрицы плотности, S^+ — спиновый оператор повышения.

В ходе итеративной подгонки варьировали па-раметры, характеризующие структуру комплек-са (g-фактор, константа сверхтонкого взаи-модействия A , константы уравнения Кивелсона α, β), и параметры, определяющие процесс ком-плексообразования (константа равновесия K и среднее время жизни комплекса τ).

Проблема оптимизации зависимости, содержа-щей большое количество параметров, достаточно сложна, и ее решали в несколько этапов. Сна-чала использовали метод сеток, что позволило грубо определить границы минимума рассмат-

риваемой функции. В дальнейшем применяли метод координатного спуска.

Значения кажущихся (условных) констант комплексообразования K_K [уравнение (1)] меди(II) с галактуроновой кислотой при различных pH следующие: 8.2 ± 0.2 (pH 2.5), 22 ± 0.4 (pH 3.0), 58 ± 1 (pH 3.5), 107 ± 2 (pH 4.0), 149 ± 3 (pH 4.5), 168 ± 3 (pH 5.0), 175 ± 3 (pH 5.5).

$$K_K = \frac{[\text{CuL}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-] + [\text{HL}]} \quad (1)$$

Для расчета константы равновесия $\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{CuL}^+$, определяемой соотношением (2), необходимо учесть равновесие между депротонированной и нейтральной формами $\text{HL} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{L}^-$, описываемое константой диссоциации K_D [уравнение (3)].

$$K = \frac{[\text{CuL}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-]} \quad (2)$$

$$K_D = \frac{[\text{H}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]} \quad (3)$$

Подставляя значение равновесной концентрации HL из уравнения (3) в выражение (1), получим зависимость (4) между константой равновесия реакции комплексообразования (2) и кажущейся константой устойчивости K_K , определяемой в эксперименте.

$$K_K = K \cdot K_D / ([\text{H}^+] + K_D) \quad (4)$$

Значение истинной константы равновесия комплексообразования при данной ионной силе раствора определяется обработкой зависимости (5) по методу наименьших квадратов.

$$\frac{1}{K_K} = \frac{1}{K \cdot K_D} [\text{H}^+] + \frac{1}{K} \quad (5)$$

Определение константы диссоциации кислоты описано выше; константа устойчивости $K = 180 \pm 10$. В ходе итеративной подгонки определены следующие параметры: g 2.174 ± 0.001 , A 127 ± 1 МГц, $\lg \tau$ -6.8 ± 0.2 , α $(8.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$, β $(7.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$.

Значение константы устойчивости, а также структурные характеристики (g -фактор, константа сверхтонкого взаимодействия, релаксационные параметры), приведенные выше, близки к аналогичным характеристикам комплексов

меди с ацетат-анионом [4], что позволяет предположить аналогичный характер связи иона меди с карбоксильной группой без образования дополнительной связи с атомом кислорода цикла галактуроновой кислоты.

Были получены спектры в видимой области растворов, содержащих галактуроновую кислоту и медь с различными соотношениями c_L/c_M (c_L и c_M — концентрации лиганда и иона металла соответственно). В видимой области максимум поглощения иона находится около 800 нм и при добавлении галактуроновой кислоты не смещается, а только возрастает интенсивность пика поглощения (рис. 2). Для определения состава комплексов по найденным значениям оптической плотности использовали метод мольных соотношений. Из зависимости значений оптической плотности от состава растворов видно, что комплекс меди(II) с галактуронат-анионом имеет состав 1:1 (рис. 3).

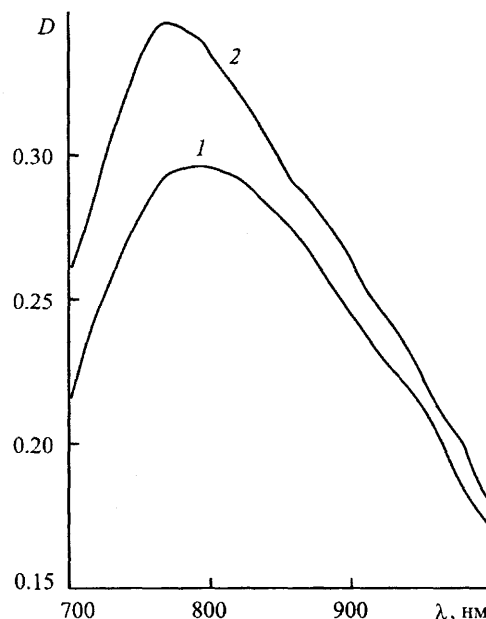


Рис. 2. Электронные спектры растворов, содержащих нитрат меди(II) (1) и нитрат меди(II)-галактуроновую кислоту в соотношении 1:4 (2) pH 5.0.

Из выражений для констант равновесия [уравнения (2, 3)] реакций комплексообразования и диссоциации галактуроновой кислоты, условий материального баланса [соотношения (6)] и свойства аддитивности оптической плотности [выражение (7)] получили уравнение (8) для расчета константы устойчивости комплекса.

$$c_L = [\text{HL}] + [\text{L}^-] + [\text{CuL}^+], \quad (6)$$

$$c_M = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuL}^+]$$

$$D = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}[\text{Cu}^{2+}] + \varepsilon_{\text{CuL}^+}[\text{CuL}^+] \quad (7)$$

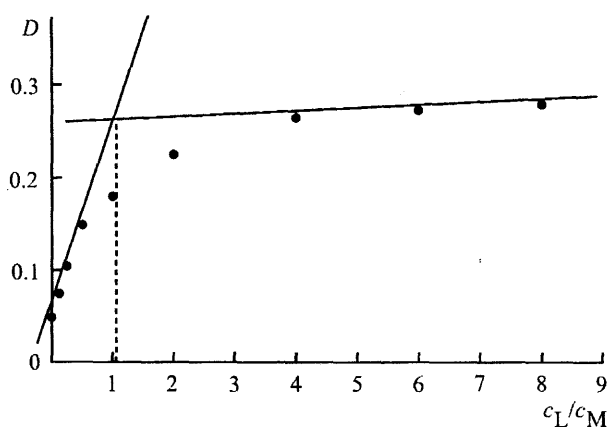


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов от соотношения концентраций галактуроновой кислоты и ионов меди(II) при pH 5.0.

$$\frac{1}{K} = \frac{c_M c_L K_D \epsilon}{([H^+] + K_D) \Delta D} - c_M - \frac{K_D}{[H^+] + K_D} + \frac{\Delta D}{\Delta \epsilon} \quad (8)$$

Здесь $\Delta \epsilon = \epsilon_{CuL^+} - \epsilon_{Cu^{2+}}$, ΔD — разница между оптическими плотностями исследуемого раствора и раствора нитрата меди(II).

При pH 5.0 значения $\epsilon_{CuL^+}^{800 \text{ нм}}$ и $\epsilon_{Cu^{2+}}^{800 \text{ нм}}$ равны 70.56 и 12.60 л/(см·моль) соответственно, $\Delta \epsilon$ 57.96 л/(см·моль). Значение константы комплексообразования, рассчитанное по уравнению (7), для растворов с различными соотношениями c_L/c_M составило 165 ± 15 .

Для изучения комплексообразующей способности с f-элементами было исследовано комплексообразование галактуроновой кислоты с ионом неодима. В области ~ 430 нм изучали поведение сверхчувствительного перехода $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ иона Nd^{3+} по методике [5]. Как видно из рис. 4, при до-

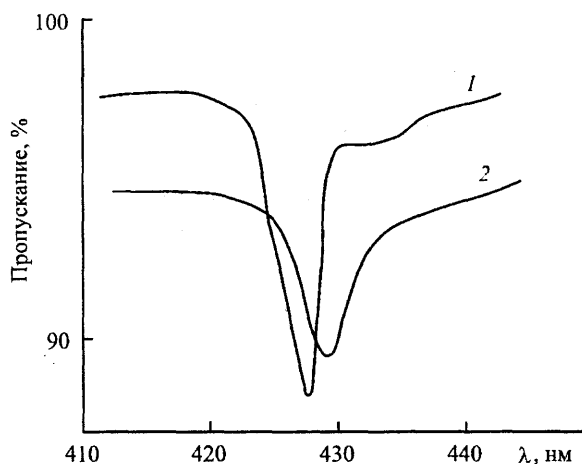


Рис. 4. Электронные спектры пропускания растворов нитрата неодима(III) (1) и нитрата неодима(III)—галактуроновой кислоты (2).

бавлении галактуроновой кислоты происходит характерный сдвиг полосы в длинноволновую область, что свидетельствует об образовании комплекса [6]. Анализ величины смещения и интенсивности пиков в спектрах растворов нитрата неодима и нитрата неодима—галактуроновой кислоты с соотношением c_L/c_M от 0.125 до 8 позволяет определить состав комплекса (1:1) и величину константы устойчивости K 28 ± 3 .

Экспериментальная часть

В работе использовали $Cu(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ марки ХЧ, $Nd(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ марки ХЧ, галактуроновую кислоту производства фирмы Merck, KNO_3 марки ЧДА.

Готовили растворы с соотношением c_M/c_L от 0.125 до 20 для меди и от 0.125 до 8 для неодима при pH от 2 до 5.5. Для установления точной концентрации раствора меди(II) применяли иодометрическое титрование, а для определения концентрации раствора неодима(III) — комплексометрическое титрование. Раствор галактуроновой кислоты готовили по точной навеске. Для измерения pH использовали иономер универсальный ЭВ-74, откалиброванный по буферным растворам. Буферные растворы готовили из фиксаналов: натрий тетраборнокислый (pH 9.18 при 25°C), калий фталевокислый (pH 4.01 при 25°C); pH варьировали добавками растворов КОН и HNO_3 в фоновом электролите.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре Radiopan SE/X-2543. Значение магнитного поля определяли по встроенному магнитометру ЯМР JTM-6. Точное значение частоты получали по спектру дифенилпикрилгидразила.

Максимум поглощения иона меди(II) в видимой области находится около 800 нм, что создает некоторые проблемы при съемке спектров на спектрофотометре Specord UV-Vis. Поэтому спектры растворов меди(II) и галактуроновой кислоты были получены сочетанием двух спектров, снятых с помощью приборов Specord UV-Vis в области 400—800 нм и МДР-23 в области 800—1200 нм. Так как заметного смещения положения максимума нет, а расчет базировался на определении оптической плотности, то в дальнейшем использовали прибор Specord UV-Vis. Спектры растворов неодима(III) и галактуроновой кислоты получали на спектрометре Specord UV-Vis в диапазоне ~ 430 нм с максимальным разрешением по оси волновых чисел.

Список литературы

- [1] *Shestavin A.I., Bolotin S.N., Paniushkin V.T.* // VII International Conference «The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions». Ivanovo, 1998. P. 377.
- [2] *Шеставин А.И., Болотин С.Н., Сухно И.В.* // Тезисы докладов III Всероссийской конференции «Экоаналитика-98». Краснодар, 1998. С. 450.
- [3] *Панюшкин В.Т., Буйклиский В.Д., Болотин С.Н.* Применение метода матрицы спиновой плотности в спектроскопии ЯМР и ЭПР. Краснодар: Просвещение-Юг, 1999. 116 с.
- [4] *Панюшкин В.Т., Болотин С.Н., Ващук А.В.* // ЖСХ. 1997. Т. 38. № 2. С. 383-386.
- [5] *Панюшкин В.Т., Буков Н.Н., Афанасьев Ю.А.* // Ж. прикл. спектр. 1977. Т. 27. Вып. 2. С. 399-401.
- [6] *Буков Н.Н., Панюшкин В.Т.* // Коорд. хим. 1978. Вып. 10. С. 1102-1107.