

УДК 541.49:546.65

**ОБ ОДНОМ ЧАСТНОМ СЛУЧАЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ
ЗАВИСИМОСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ
КОМПЛЕКСА ОТ СОСТАВА ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ**

© В. В. Цибанов. 2011

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Одной из причин наблюдаемой в эксперименте зависимости концентрационной константы устойчивости комплексного соединения от состава смешанного водно-органического растворителя является необоснованное применение закона действия масс к упрощенно отображенному равновесию комплексообразования. В некоторых случаях можно найти аналитическое описание данной зависимости, не прибегая к методу активностей Льюиса.

Ключевые слова: моделирование равновесий, комплексообразование, константа устойчивости комплекса, влияние органического растворителя на прочность комплекса, сольватация, донорно-акцепторный механизм, закон действия масс.

В публикациях по физической и аналитической химии уделяется большое внимание вопросу влияния состава водно-органической среды на устойчивость комплексных соединений [1]. Ранее исследования в данной области касались решения практических задач, например, поиска лучших условий хроматографического разделения радионуклидов РЗЭ [2]. В фундаментальном аспекте вопрос по-прежнему считается актуальным, поскольку имеет отношение к теории растворов, и его решение позволило бы углубить представления о механизмах сольватации.

Цель данной работы показать, что одной из причин экспериментально наблюдаемого изменения концентрационной (инструментальной) константы устойчивости комплексного соединения в зависимости от состава водно-органического растворителя, является некорректная формулировка равновесий комплексообразования, выполненная без учета взаимодействия компонентов реакции с молекулами среды. В ряде случаев эта зависимость может быть описана аналитически как простая функция состава раствора. Рассмотрение вопроса будет касаться равновесий в замкнутой системе, при постоянных - температуре, давлении, объеме и концентрации солевого фона.

В соответствии с классическим определением, концентрационная суммарная ступенчатая константа устойчивости β_k комплекса MA_k в растворе

$$\beta_k = \frac{[MA_k]}{[M] \cdot [A]^k}, \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

рассматривается как константа равновесия



Здесь и далее заряды не указываются, концентрации молярные.

Согласно имеющимся представлениям [1], молекулы воды и органических донорных растворителей принимают непосредственное участие в равновесиях образования-диссоциации комплексных соединений в растворах, выступая в качестве конкурента по отношению к лиганду в сольватации частиц, прежде всего – центрального катиона металла-комплексообразователя. Этот процесс, обозначаемый также термином "лигандный обмен", имеет в своей основе донорно-акцепторный механизм. Однако вышеуказанное определение данного обстоятельства не учитывает. Сформулированное в таком виде, оно относится скорее не к жидкой среде, а к воображаемому равновесию в вакууме [1, стр. 46]. Поэтому в случае растворов величина β_k превращается из константы в сложный функционал состава среды и целого ряда параметров неучтенных взаимодействий компонентов реакции (2) со средой растворителя. Фиксация данного функционала в растворителе постоянного состава, например, в воде, обеспечивается постоянством концентрации растворителя и, как принято считать, – присутствием фонового электролита. Но переход от среды одного растворителя к смешанным средам почти всегда оказывает очень сильное влияние на величину β_k , поскольку меняется молекулярно-стехиометрический состав среды растворителя – эта важнейшая характеристика системы.

Известно, что методы измерения констант комплексообразования в водно-органических средах базируются на тех же принципах, что были изначально разработаны для водных растворов. Тем же остается в своей основе и аппарат обработки опытных данных при оценке компонентов вектора $\vec{\beta}$ искомых параметров, где упрощенное определение (1) и сопряженный с ним баланс (2) неизменно используются как базис для построения соответствующей математической модели. В результате наблюдается и неизбежное явление: замена части воды на органический растворитель приводит к тому, что значения найденных концентрационных констант $\vec{\beta}$, так или иначе, изменяются с изменением состава смешанного растворителя.

С позиций метода активностей рассматриваемое явление трактуется еще со времен основополагающих работ [4, 5] как "отклонение системы от идеальности", и непостоянство концентрационной константы устойчивости приписывается изменению

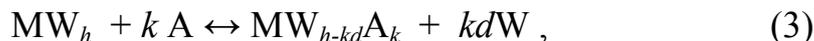
коэффициентов активности частиц, участвующих в реакции (2). Такая трактовка вполне соответствует принципу, по которому закон действия масс (ЗДМ) выполняется лишь для активностей химических форм [3]. Принцип стал каноническим, вошел во все учебники по физической химии растворов и многими исследователями стал восприниматься не как эмпирический факт, а как следствие некой доказанной теоремы. В модельных представлениях, основанных на методе активностей, большая роль отводится эффектам влияния среды растворителя, особенно диэлектрической проницаемости (ϵ), на взаимодействия заряженных и полярных частиц в растворе. Фактор до сих пор считается наиболее существенным для комплексных соединений ионного типа в среде растворителей, "близких по химической природе" [1, стр. 74]. Соответствующая данным представлениям электростатическая модель сольватации предсказывает линейную взаимосвязь $lg\beta_k$ с величиной ϵ^{-1} среды растворителя. Модель широко применялась и в ряде случаев, как сообщалось, успешно, но в целом себя не оправдала. Причина, по-видимому, в том, что в водно-органических средах один, по меньшей мере, компонент системы – вода – является активным донором электронных пар для центрального катиона комплекса, а в большинстве случаев – и оба компонента. Следовательно, в ряду водно-органических сред вряд ли вообще имеются системы, в которых сольватация по донорно-акцепторному механизму менее существенна, чем сольватация по механизму кулоновского взаимодействия, поскольку энергия первой существенно выше последней, на что указывалось еще в работе [6].

С позиций донорно-акцепторной модели сольватации феномен влияния добавки органического растворителя на концентрационную константу устойчивости может быть рассмотрен под иным углом зрения.

Прежде всего, необходимо будет признать, что уравнение реакции (2) в случае растворов, в том числе и водных, отражает не реальное равновесие, а всего лишь суммарный ("брутто") баланс металл–лиганд. Отсюда непосредственно следует, что выражение (1) для константы равновесия не имеет под собой реальной физико-химической основы, а этого уже достаточно, чтобы концентрационная константа устойчивости, определяемая в соответствии с формулой (1), и которую лучше называть опытной или инструментальной *псевдоконстантой*, обнаружила зависимость от состава водно-органической среды. Но связывать данное явление следует уже не с изменением каких-либо электрофизических параметров среды или сольватационных свойств растворителей, а с принципиальной методологической ошибкой – *приложением ЗДМ к неверно отображенному равновесию*. На языке математического моделирования подобный случай обозначается термином "подмена модели" или "использование

бессодержательной модели". Как это происходит, и что из этого следует, покажем на самом простейшем примере.

Пусть в водном растворе имеет место равновесие лигандного обмена:



(h – координационное число, d – дентатность лиганда, W – молекула воды); соответствует случаю, когда донорно-акцепторное взаимодействие между M и W сильное, а между A и W – существенно слабее. Концентрационная константа равновесия этой реакции

$$K_k = [MW_{h-kd}A_k] \cdot [W]^{kd} / ([MW_h] \cdot [A]^k). \quad (4)$$

В воде величина $[W]$ постоянна, поэтому член $[W]^{kd}$ формулы (4) можно включить в константу K_k , а символ " W " опустить. Именно такое "преобразование" лежит в основе упрощенных соотношений (1, 2), причем в выражении (1)

$$\beta_k = K_k [W]^{-kd}. \quad (5)$$

Теперь мысленно представим себе, что в раствор добавляется органический растворитель, молекулы которого обладают значительно более слабой электронодонорной функцией по сравнению с молекулами воды в отношении катиона M , а лиганда не сольватируют. Новых частиц, участвующих в комплексообразовании не появится, поэтому уравнений (3) и (4) формально достаточно для описания равновесий в растворе. Однако по мере увеличения содержания органического компонента в смешанном растворителе будет снижаться концентрация воды, и объединение члена $[W]^{kd}$ с величиной K_k неправомерно. Если данного обстоятельства не учитывать и обходиться классическим определением (1), то инструментальная псевдоконстанта β_k будет зависеть от концентрации воды в соответствии с формулой (5), а от объемной доли органического растворителя, n_s , в соответствии со следующей формулой:

$$\beta_k = K_k \{ [W]_0 (1 - n_s) \}^{-kd} = \beta_k^{(0)} (1 - n_s)^{-kd}, \quad (6)$$

где $[W]_0$ – концентрация воды в среде без органического растворителя, $\beta_k^{(0)} = K_k [W]_0^{-kd}$ – значение β_k в воде. Очевидно, было бы нелогичным объяснять такую зависимость изменением каких-либо параметров среды, помимо $[W]$, например, ϵ , пытаться учесть действие этих факторов путем введения активностей частиц вместо их стехиометрических концентраций, а потом исследовать зависимости коэффициентов активности от состава и "природы растворителя" и т.п.

Описываемый случай дает следующий результат. Логарифмируем соотношение (5):

$$\lg \beta_k = \lg K_k - kd \cdot \lg[W]. \quad (7)$$

Видно, что в системе с "пассивным" органическим компонентом зависимость опытной псевдоконстанты от концентрации воды в смешанном растворителе должна быть в логарифмическом масштабе линейной с тангенсом угла наклона по модулю кратным *дентатности лиганда*.

Важное замечание. Рассмотренная система является идеализацией, но продемонстрированный с ее помощью эффект "подмены модели" за счет использования усеченного определения константы устойчивости будет проявляться на системах любой сложности, сильно искажая истинный механизм явления и затрудняя его трактовку.

Приложение вывода к экспериментальным данным

Взаимосвязь вида (7) обнаружена в системе La, Ce(III) –иминодиацетат в смесях воды с 2-метоксиэтанолом (метилцеллозольвом, МТЦ) [2]. Экспериментальные данные ($\lg[W]$, $\lg\beta_1$) адекватно описываются уравнением прямой

$$\lg \beta_1 = \lg K_1 - d \cdot \lg[W], \quad (8)$$

(рис., прямые 1, 2). С 95%-ой доверительной вероятностью получены следующие МНК-оценки параметров модели (8):

$$\lg K_1 = 10.189 \pm 0.074; \quad d = 2.967 \pm 0.046; \quad r = 0,99999 \text{ (La)};$$

$$\lg K_1 = 10.64 \pm 0.66; \quad d = 3.02 \pm 0.41; \quad r = 0,99954 \text{ (Ce)};$$

r - коэффициент корреляции, число степеней свободы для каждой серии $f = 2$. Видно, что доверительные интервалы для оценок модуля тангенса угла наклона прямых включают в себя значение дентатности иминодиацетат-иона $d = 3$ [7]. Аналогичная закономерность проявляется на второй ступени комплексообразования: в результате внедрения второй молекулы лиганда в координационную сферу РЗЭ происходит вытеснение еще трех молекул воды, итого на двух стадиях высвобождается 6 молекул. Интервальные оценки модуля тангенса угла наклона прямых

$$\lg \beta_2 = \lg K_2 - 2d \cdot \lg[W], \quad (9)$$

аппроксимирующих данные ($\lg[W]$, $\lg\beta_2$) (рис., прямые 3, 4) включают величину $2d = 6$:

$$\lg K_2 = 20.0 \pm 1.6; \quad 2d = 6.43 \pm 0.96; \quad r = 0.99941 \text{ (La)};$$

$$\lg K_2 = 20.3 \pm 2.0; \quad 2d = 6.1 \pm 1.2; \quad r = 0.99902 \text{ (Ce)}.$$

К сожалению, мы не располагаем достаточно точными данными об инструментальных псевдоконстантах β_3 третьей ступени.

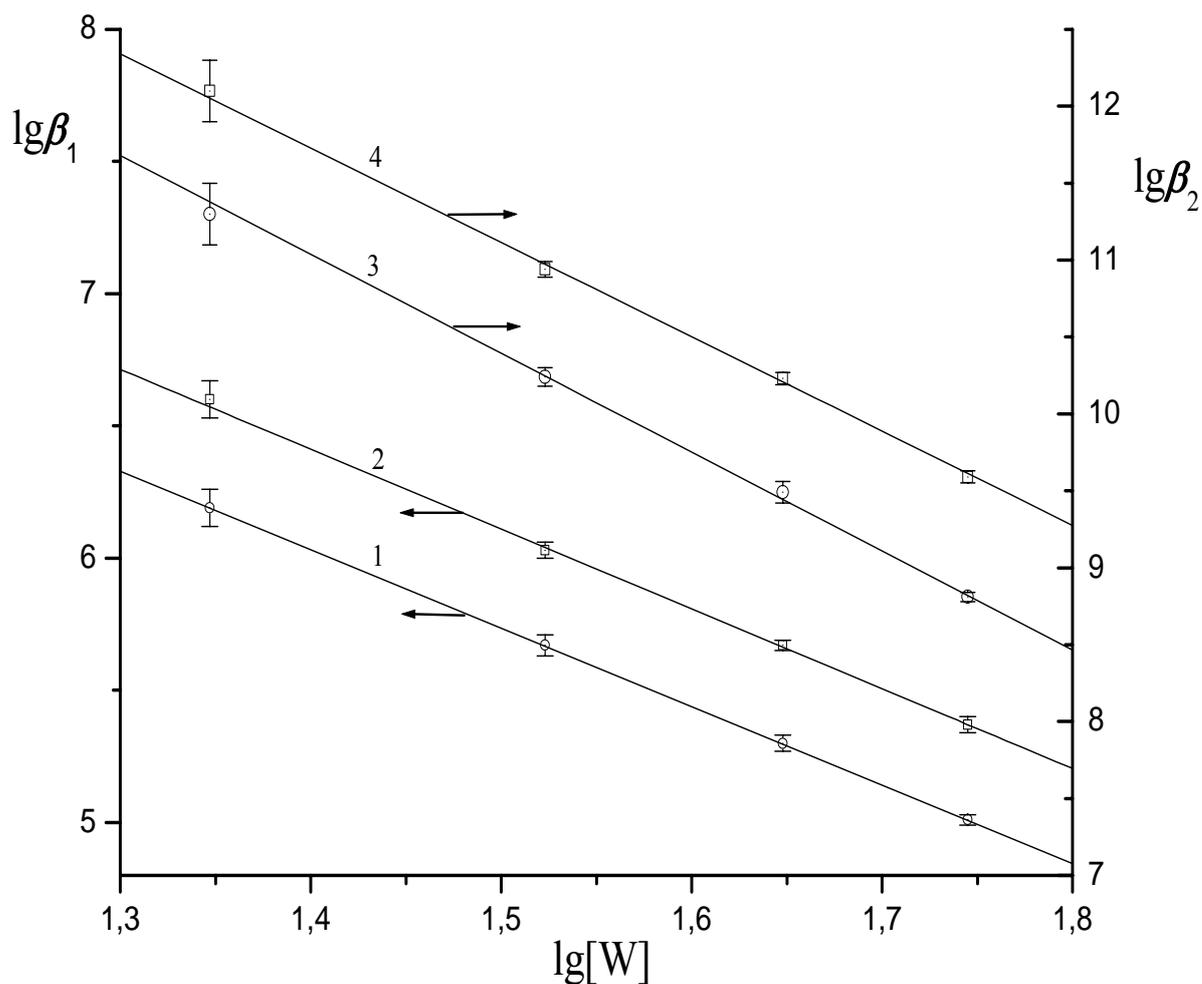


Рис. Зависимость логарифма концентрационных констант устойчивости иминодиацетатных комплексов La и Ce от логарифма молярной концентрации воды в смесях с 2-метоксиэтанолом (298⁰К, 1 М LiCl); экспериментальные данные [2] и их линейная аппроксимация; 1 – моноиминодиацетат La, 2 – моноиминодиацетат Ce, 3 – дииминодиацетат La, 4 – дииминодиацетат Ce.

Как видно из полученного результата, удается с большой точностью описать зависимость инструментальных псевдоконстант β_1 , β_2 от состава водно-органического растворителя при помощи простейшей модели (6)-(7), отклонять которую, согласно принципу редукции, пока нет оснований*. Найденные значения параметров K_1 , K_2 уже можно считать оценками *истинных* констант равновесия, но не в традиционном "термодинамическом" смысле, а в том, что они не зависят от концентрации органического компонента смешанной среды в исследованном диапазоне (в данном

* - формальная проверка адекватности моделей не может быть осуществлена, поскольку оценки псевдоконстант β_k получены нелинейным методом.

случае до $n_s = 0.6$). На этом описание рассмотренных систем в оговоренных рамках исчерпывается. Основанное на строгой стехиометрии, оно не потребовало понятий активности растворенных веществ и растворителей, отпал и вопрос о влиянии на "прочность комплекса" каких-либо иных, помимо $[W]$, параметров среды, в частности величины ε . Остается пока открытым вопрос о специфическом поведении МТЦ в системе, но вероятно оно связано с пониженной плотностью электронов у атома гидроксильного кислорода за счет "оттягивающего" влияния метоксильной группы.

Трактовка полученного результата и дополнительные выводы:

- если органический компонент смешанного раствора не принимает активного участия в сольватации, его влияние на "ход" инструментальной псевдоконстанты может быть учтено путем включения воды в уравнение реакции образования-диссоциации комплекса;
- в ряду бинарных водно-органических смесей с одинаковым значением n_s , составленных из воды и растворителей, обладающих существенно менее сильными электронодонорными свойствами по сравнению с водой, значения инструментальной псевдоконстанты устойчивости одного и того же комплекса должны быть примерно одинаковыми, т.к. в этих смесях $[W]$ - величина постоянная;
- та же картина должна наблюдаться и в том случае, когда сравниваемые друг с другом органические растворители близки по своей электронодонорной функции и мало различаются по плотности и молекулярной массе, иными словами, при одинаковой объемной доле в смеси с водой, они в одинаковой степени разбавляют воду и приносят в раствор одинаковое количество новых сольватирующих молекул.

В свете сделанных выводов важен следующий эмпирический факт. Замечено, что для ряда систем зависимость $lg\beta_k$ от n_s является более общей, нежели зависимость от ε . Иначе говоря, в смесях воды с разными растворителями при постоянном значении объемной доли n_s (в диапазоне до ~ 0.4) устойчивость одного и того же комплекса оказывается приблизительно одинаковой [8, 9]. Подобная картина отмечалась и в случае иминодиацетатных [2] и миндалатных (2-гидрокси-2-фенилацетатных) [10] комплексов РЗЭ в смесях воды с разными растворителями; было высказано предположение, что решающим фактором в данных системах является не какое-либо электрофизическое свойство среды, а простая величина - содержание воды в смешанном растворителе. В рамках изложенных представлений явление получает ясное истолкование.

Рассмотренный в данной работе случай аналитического описания зависимости инструментальной псевдоконстанты устойчивости комплекса от состава смешанного растворителя – сугубо частный и относится к системе с "пассивным" органическим компонентом среды, чья роль сводится к разбавлению воды и проявляется в сдвиге равновесия в сторону образования комплекса, в строгом соответствии с ЗДМ. В дальнейшем, для развития и обобщения изложенной концепции, не прибегающей к методу активностей Льюиса, целесообразным представляется рассмотрение модели равновесия комплексообразования в системе с органическим растворителем, который, наряду с водой, также участвует в ближней сольватации катиона и комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березин Б.Д., Ломова Т.Н. Реакции диссоциации комплексных соединений. М.: "Наука", 2007. 278 с.
2. Цибанов В. В., Богатырев И. О., Заборенко К. Б. //Корд. химия. 1976. 2. №2. С. 234.
3. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. М.: ИКЦ "Академкнига", 2007. С. 366.
4. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М.: "Химия", 1966. 488 с.
5. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: "Мир", 1965. 522 с. [Rossotti F.J.C. and Rossotti H. The Determination of Stability Constants and Other Equilibrium Constants in Solutions. N.-Y.: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1961. 425 p.].
6. Измайлов Н. А., Кругляк Ю. А. //Докл. АН СССР.1960. 134. С. 1390.
7. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: "Химия", 1988. С. 106.
8. Бабко А. К., Драко О. Ф. //Журн. общей химии. 1950. 20. С. 228.
9. Мигаль П. К., Плоае К. И. //Журн. неорган. химии. 1972. 17. С. 2626.
10. Цибанов В.В. Автореферат дисс. ... канд. хим. наук. М. МГУ им. М.В. Ломоносова, 1976. 31 с.

Evidence has been obtained that the main factor responsible for the dependence of the stoichiometric formation (stability) constant upon the composition of a mixed aqueous–organic solvent is a defective definition of equilibrium in solution ignoring the role of solvent donor molecules in the metal ion solvation process. The particular case of the "passive" organic component in the mixture is considered, and a simple adequate analytical description of the phenomenon is proposed for the La, Ce(III)–iminodiacetate ion–water–2-methoxyethanol system.

Keywords: complex formation, equilibria modeling, formation constant, stability constant of coordination compound, influence of organic solvent, solvation, donor-acceptor mechanism