

УДК 541.49:546.562:546.742

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НИКЕЛЯ(II) С ДИГИДРАЗИДАМИ АДИПИНОВОЙ И МАЛОНОВОЙ КИСЛОТ В ВОДНО-ДИОКСАНОВЫХ СРЕДАХ

Т.И. Бычкова, И.А. Тюфтин

Методами спектрофотометрии, рН-метрии и математического моделирования изучены кислотно-основные и комплексообразующие свойства дигидразидов адипиновой и малоновой кислот в водно-диоксановых средах. Определены константы диссоциации протонированных форм дигидразида малоновой кислоты, составы и константы образования комплексных соединений никеля(II) с дигидразидами адипиновой и малоновой кислот. Показано, что устойчивость комплексных соединений никеля(II) одинакового состава с дигидразидами кислот согласуется с электронными свойствами лигандов. Определяющую роль в устойчивости комплексных соединений в водно-диоксановых средах играет «фактор разбавления».

Ключевые слова: методы рН-метрии, спектрофотометрия, математическое моделирование, водно-диоксановые среды, константы диссоциации, комплексообразование никеля(II) с дигидразидами адипиновой и малоновой кислот, состав и устойчивость комплексов.

Введение

Изучение процессов комплексообразования и кислотно-основного равновесия в смешанных водно-органических растворителях является актуальной задачей и привлекает внимание многих исследователей. Это связано с широким использованием неводных и смешанных сред. Знание констант диссоциации веществ в этих растворителях, а также характер влияния природы органического растворителя и его концентрации в смешанном растворителе на величины констант диссоциации лигандов и констант устойчивости комплексов необходимы для решения ряда практических задач.

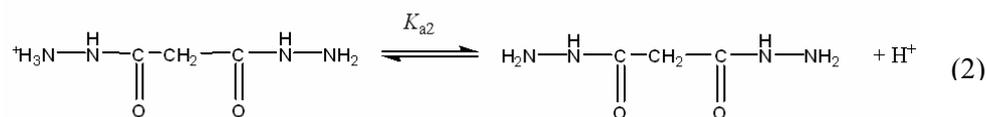
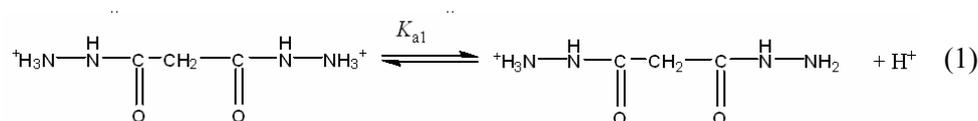
Исследования комплексных соединений переходных металлов с дигидразидами кислот в течение последних трех десятилетий проводятся достаточно интенсивно, но касаются они в основном выделения таких соединений в твердом виде и изучения их физико-химических свойств. Кислотно-основные и комплексообразующие свойства дигидразидов кислот в водных и водно-органических средах практически мало изучены или отсутствуют сведения о них, что связано в большинстве случаев с низкой растворимостью дигидразидов и небольшой устойчивостью комплексных соединений.

Цель настоящего исследования – определение кислотных свойств протонированных форм дигидразида малоновой кислоты, состава и устойчивости комплексных соединений никеля(II) с дигидразидами адипиновой и малоновой

кислот в водно-диоксановых средах, а также выявление влияния природы растворителя на процессы комплексообразования и кислотно-основных равновесий.

Результаты

Дигидразид малоновой кислоты синтезировали по реакции Курциуса действием диэтилового эфира малоновой кислоты на гидразингидрат [1]. Константы кислотной диссоциации протонированных форм дигидразида изучали рН-метрическим методом в водно-диоксановых средах при содержании органического растворителя 0.05, 0.08, 0.12, 0.17, 0.23, 0.32, 0.45, 0.55 мол. дол. при температуре 25 ± 0.05 °С (термостатирование). Для каждого исследуемого раствора проводилось не менее двух параллельных измерений рН. Ионную силу растворов поддерживали постоянной ($I = 0.01$) за счет введения нитрата калия. Диссоциация протонированных форм дигидразида малоновой кислоты может быть представлена следующими уравнениями:



Для определения констант диссоциации протонированных форм дигидразида готовили растворы дигидразида (10 мл) с определенной концентрацией (0.0080 М) и титровали водно-диоксановыми растворами хлороводородной кислоты (0.0421 М). Константы диссоциации протонированных форм дигидразида, рассчитанные по программе CPESPP [2], приведены в табл. 1. Близость констант диссоциации при титровании растворов дигидразида с различной концентрацией свидетельствует об отсутствии каких-либо иных равновесий в водно-диоксановых растворах кроме представленных. Величины ионного произведения воды в водно-диоксановых средах, необходимые для расчета констант диссоциации, взяты из работы [3].

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые титрования дигидразида в водно-диоксановых средах. Форма кривой образования с отсутствием точки перегиба в средней точке кривой свидетельствует о малом отличии последовательных констант диссоциации.

Рис. 2 отражает доленое распределение протонированных и молекулярных форм дигидразида от рН в водно-диоксановых средах. Доля накопления дипротонированной формы дигидразида малоновой кислоты (H_2L^{2+}) во всем изученном диапазоне концентраций диоксана колеблется от 0.33 до 0.96 и в целом повышается с увеличением содержания диоксана. Для формы HL^+ доля накопления составляет 0.33–0.74, а для молекулярной формы L доля накопления незначительно меняется от 0.82 до 0.95 во всем концентрационном интервале органического растворителя.

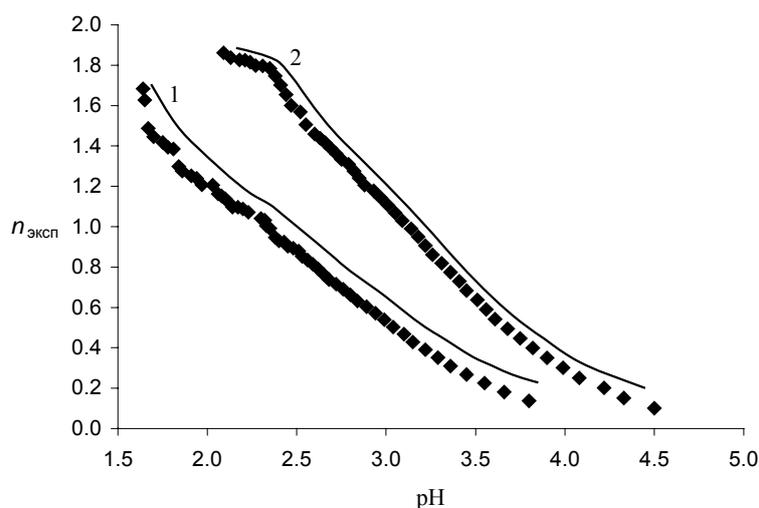


Рис. 1. Зависимость функции Бьеррума ($n_{\text{эксп}}$) от pH для системы дигидразид малоновой кислоты (L) – вода – диоксан (DO): 1) $C_L = 8 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{HCl}} = 4.2 \cdot 10^{-2}$ М, $C_{\text{DO}} = 0.23$ мол. д.; 2) $C_L = 8 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{HCl}} = 4.2 \cdot 10^{-2}$ М, $C_{\text{DO}} = 0.55$ мол. д.; $T = 298$ К

Из табл. 1 следует, что зависимость величин pK_a дигидразида от содержания диоксана носит экстремальный характер. Экстремум приходится на содержание диоксана ~ 0.12 – 0.17 мол. дол. Подобная зависимость отмечена и для моногидразидов бензойной и замещенных бензойной кислот, а также для дигидразида адипиновой кислоты в водных растворах апротонных диполярных растворителей [4–8]. С увеличением концентрации диоксана протонированные формы дигидразида малоновой кислоты становятся более сильными кислотами по сравнению с водным раствором вплоть до концентрации диоксана ~ 0.45 мол. дол., а затем кислотные свойства протонированных форм ослабевают, и при содержании диоксана 0.55 мол. дол. они становятся более слабыми кислотами по сравнению с водным раствором. В табл. 1 представлены также константы диссоциации протонированных форм дигидразида адипиновой кислоты (курсив) [8]. В водно-диоксановых средах протонированные формы дигидразида адипиновой кислоты являются более слабыми кислотами, чем те же формы дигидразида малоновой кислоты. Последнее качественно согласуется с электронодонорными свойствами углеводородного радикала. Увеличение длины углеводородной цепи приводит к увеличению электронной плотности на донорных атомах азота.

С целью сопоставления кислотных свойств протонированных форм дигидразида в различных средах экспериментально определенные значения pK_{a1} и pK_{a2} представлены в табл. 2 и на рис. 3 в шкале мольных долей («унитарные константы») с использованием соотношений, предложенных в работах [9, 10].

Согласно данным табл. 2 кислотные свойства протонированных форм дигидразида, выраженные в шкале мол. дол., повторяют ход зависимостей последних, выраженных в молярной шкале. В водно-диоксановых средах с увеличением органической добавки вплоть до 0.23–0.32 мол. дол. кислотные свойства протонированных форм усиливаются, а при дальнейшем повышении концентрации диоксана сила катионных кислот уменьшается.

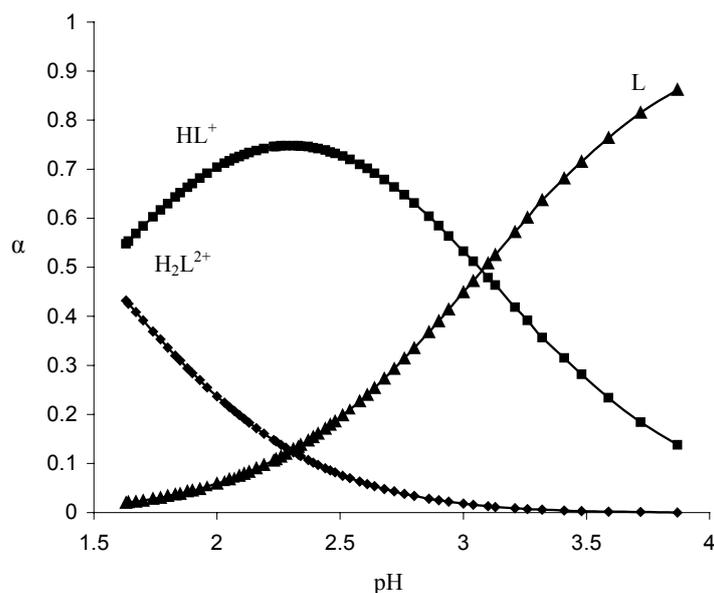


Рис. 2. Диаграмма долевого распределения протонированных и молекулярных форм в системе дигидразид малоновой кислоты (L) – вода – диоксан (0.17 мол. дол.), $C_L = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{HCl}} = 4.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$

Табл. 1

Константы диссоциации протонированных форм дигидразидов малоновой и адипиновой кислот (курсив) [8] в водно-диоксановых средах (298 K)

pK_a	Содержание диоксана, мол. дол.								
	0	0.05	0.08	0.12	0.17	0.23	0.32	0.45	0.55
$pK_{a1} \pm 0.04$	2.12	1.53	1.38	1.41	1.49	1.65	1.75	2.15	2.71
	<i>2.93</i>	<i>2.29</i>	<i>2.23</i>	<i>2.28</i>	<i>2.36</i>	<i>2.46</i>	<i>2.81</i>	<i>3.28</i>	–
$pK_{a2} \pm 0.01$	3.12	2.97	2.91	2.85	2.90	2.99	3.02	3.22	3.56
	<i>3.61</i>	<i>3.44</i>	<i>3.36</i>	<i>3.37</i>	<i>3.32</i>	<i>3.33</i>	<i>3.46</i>	<i>3.79</i>	–

Табл. 2

Константы диссоциации протонированных форм дигидразида малоновой кислоты (L) в водно-диоксановых средах в шкале мол. дол. (298 K)

pK_a^N	Содержание диоксана, мол. дол.								
	0 [8]	0.05	0.08	0.12	0.17	0.23	0.32	0.45	0.55
pK_{a1}	3.86	3.21	3.01	3.00	3.03	3.13	3.16	3.47	3.92
pK_{a2}	4.86	4.65	4.54	4.44	4.44	4.47	4.43	4.54	4.77

Полное представление о влиянии растворителя на величины констант диссоциации можно получить, зная термодинамические характеристики сольватации всех участников процесса диссоциации. Так как в литературе отсутствуют такие данные для протонированных и молекулярной форм дигидразида в водно-диоксановых средах, представляло интерес оценить разности изменений свободных

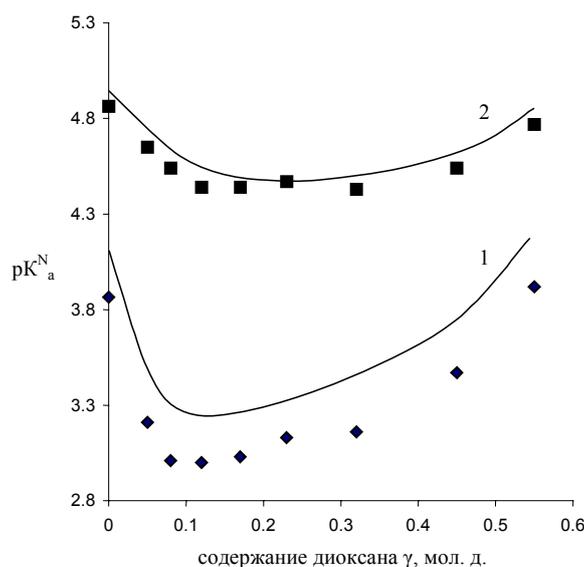


Рис. 3. Зависимость констант диссоциации от содержания диосана в мольных долях (γ): 1 – pK_{a1}^N , 2 – pK_{a2}^N

энергий переноса из воды в водно-диосановые среды для равновесий (1) и (2). Расчет выполнен с использованием следующих соотношений:

$$\Delta_{tr}G = \Delta G_S - \Delta G_{H_2O} = 5.69 (pK_S^N - pK_{H_2O}^N), \quad (3)$$

$$\Delta_{tr}G(HL^+) - \Delta_{tr}G(L) = \Delta_{tr}G(H^+) - \Delta_{tr}G, \quad (4)$$

$$\Delta_{tr}G(H_2L^{2+}) - \Delta_{tr}G(HL^+) = \Delta_{tr}G(H^+) - \Delta_{tr}G. \quad (5)$$

Здесь pK_S^N , $pK_{H_2O}^N$ – показатели констант диссоциации протонированных форм дигидразида (шкала мол. дол.) в водно-диосановом и водном растворах соответственно; $\Delta_{tr}G(H^+)$ – изменение свободной энергии при переносе протона из воды в водно-диосановые среды (шкала мол. дол.) [11]. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 можно выявить одинаковые закономерности в изменении разностей $[\Delta_{tr}G(H_2L^{2+}) - \Delta_{tr}G(HL^+)]$ и $[\Delta_{tr}G(HL^+) - \Delta_{tr}G(L)]$. Эти разности имеют экстремальную зависимость от содержания диосана аналогично величине свободной энергии переноса протона. Экстремум приходится на область составов органического растворителя, где наблюдается отклонение большинства свойств от аддитивности. В концентрационном интервале органического растворителя 0.05–0.32 мол. дол. разности имеют отрицательные значения, что может свидетельствовать о большей энергии сольватации дипротонированной формы дигидразида (H_2L^{2+}) по сравнению с монопротонированной формой (HL^+) и монопротонированной формы по сравнению с молекулярной (L). При высоких концентрациях диосана (0.45–0.55 мол. дол.) эти разности становятся положительными. Усиление сольватации протонированных форм дигидразида с ростом концентрации органического растворителя (вплоть до 0.23 мол. дол.) не коррелирует с ходом зависимостей $pK_a - \gamma$.

Табл. 3

Сольватационные характеристики процессов (1), (2)

	$\Delta_r G \pm 0.2$, кДж/моль							
	Содержание диоксана, мол. дол.							
	0.05	0.08	0.12	0.17	0.23	0.32	0.45	0.55
$\Delta_r G (1)$	-3.7	-4.8	-4.9	-4.7	-4.2	-4.0	-2.2	0.3
$\Delta_r G (2)$	-1.2	-1.8	-2.4	-2.4	-2.2	-2.4	-1.8	-0.5
$\Delta_r G (H^+)$	-5.2	-7.1	-8.3	-8.1	-6.7	-4.1	-1.34	1.2
$[\Delta_r G(H_2L^{2+}) - \Delta_r G(HL^+)]$	-1.5	-2.3	-3.4	-3.4	-2.5	-0.1	0.9	0.9
$[\Delta_r G(HL^+) - \Delta_r G(L)]$	-4.0	-5.3	-5.9	-5.7	-4.5	-1.7	0.5	1.7

Для более детального обсуждения влияния диоксана на величины констант диссоциации дигидразида необходимы термодинамические данные по свободным энергиям переноса молекулярной и протонированных форм из воды в водно-диоксановые среды, но такие сведения в литературе отсутствуют.

Найденные значения констант диссоциации протонированных форм дигидразида использовали в настоящей работе для расчета констант устойчивости комплексных соединений никеля(II) с дигидразидом малоновой кислоты в водно-диоксановых средах.

Комплексообразование никеля(II) с дигидразидами адипиновой и малоновой кислот изучали методами рН-метрии и спектрофотометрии. Для всех исследуемых систем были зарегистрированы спектры поглощения растворов с постоянными концентрациями ионов металла и дигидразидов кислот в водно-диоксановых средах при содержании диоксана 0.05, 0.08, 0.12, 0.17, 0.23, 0.32, 0.45 мол. дол. На рис. 4 приведены примеры спектров поглощения водно-диоксановых растворов никеля(II) с дигидразидом малоновой кислоты при различных концентрациях гидразида и значениях рН $\sim 3-5$, которые создавались за счет введенных компонентов.

Введение дигидразида в растворы ионов никеля приводит к повышению оптической плотности и смещению максимума полосы поглощения, что указывает на образование комплексных соединений. Для серийных исследований соотношения между концентрациями комплексообразователя и лигандов в каждом водно-органическом растворителе выбраны равными 1 : 1, 1 : 2 и 2 : 1.

Из спектров поглощения водно-диоксановых растворов, содержащих никель(II) с дигидразидами кислот выбраны длины волн, при которых были измерены оптические плотности растворов в зависимости от концентрации дигидразидов кислот (рис. 5).

На рис. 5 представлены примеры зависимостей коэффициентов экстинкции (ϵ) от рН растворов никеля(II) в присутствии дигидразида малоновой кислоты. Аналогичные зависимости получены и для водно-диоксановых растворов никеля(II) с дигидразидом адипиновой кислоты. Из подобных зависимостей с использованием констант диссоциации протонированных форм дигидразидов в водно-диоксановых растворителях были рассчитаны составы и константы образования комплексов по программе CPESPP.

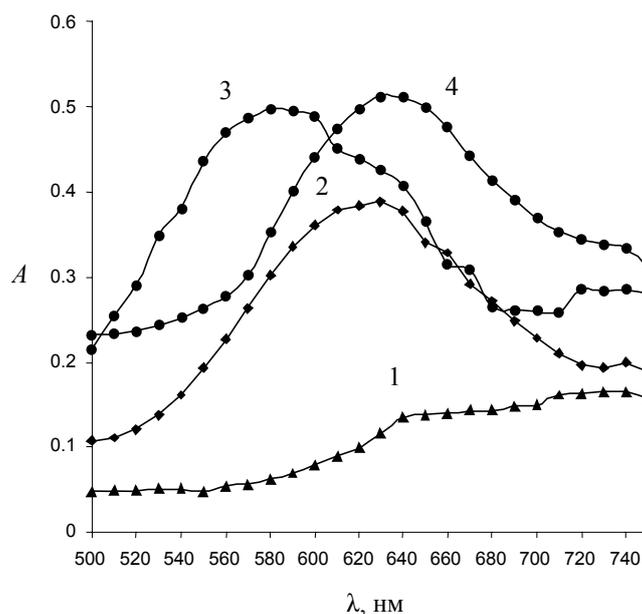


Рис. 4. Спектры поглощения водно-диоксановых растворов (0,12 мол. дол. диоксана), содержащих ионы никеля(II) и дигидразид малоновой кислоты (L): 1 – $C_{Ni^{2+}} = 2.49 \cdot 10^{-2} M$; 2 – $C_{Ni^{2+}} = 2.49 \cdot 10^{-2} M$, $C_L = 2.7 \cdot 10^{-2} M$; 3 – $C_{Ni^{2+}} = 2.50 \cdot 10^{-2} M$, $C_L = 5.4 \cdot 10^{-2} M$; 4 – $C_{Ni^{2+}} = 5.54 \cdot 10^{-2} M$, $C_L = 2.7 \cdot 10^{-2} M$, $T = 298 K$, A – оптическая плотность растворов

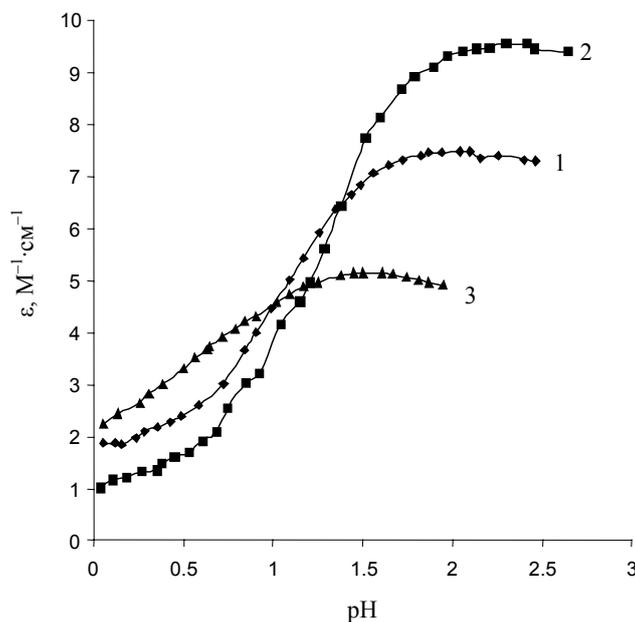


Рис. 5. Зависимости коэффициента экстинкции (ϵ) от pH водно-диоксановых растворов (0,32 мол. дол. диоксана) никеля(II) с дигидразидом малоновой кислоты (L), содержащих: 1 – $C_{Ni^{2+}} = 1.94 \cdot 10^{-2} M$, $C_L = 2.0 \cdot 10^{-2} M$, $\lambda = 620$ нм; 2 – $C_{Ni^{2+}} = 9.43 \cdot 10^{-3} M$, $C_L = 2.0 \cdot 10^{-2} M$, $\lambda = 605$ нм; 3 – $C_{Ni^{2+}} = 4.06 \cdot 10^{-2} M$, $C_L = 2.0 \cdot 10^{-2} M$, $\lambda = 635$ нм

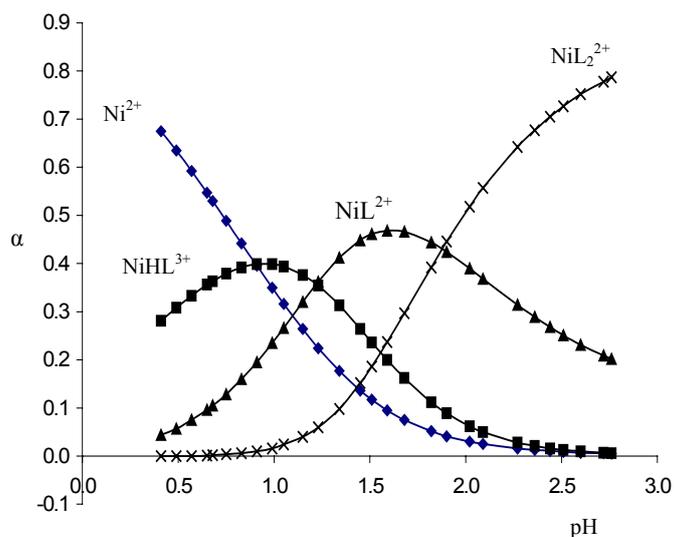


Рис. 6. Диаграммы долевого распределения комплексных форм для системы никель(II) – дигидразид малоновой кислоты (L) – вода – диоксан (70 об. %, 0.32 мол. дол.). $C_{Ni^{2+}} = 9.42 \cdot 10^{-3}$ M, $C_L = 2 \cdot 10^{-2}$ M

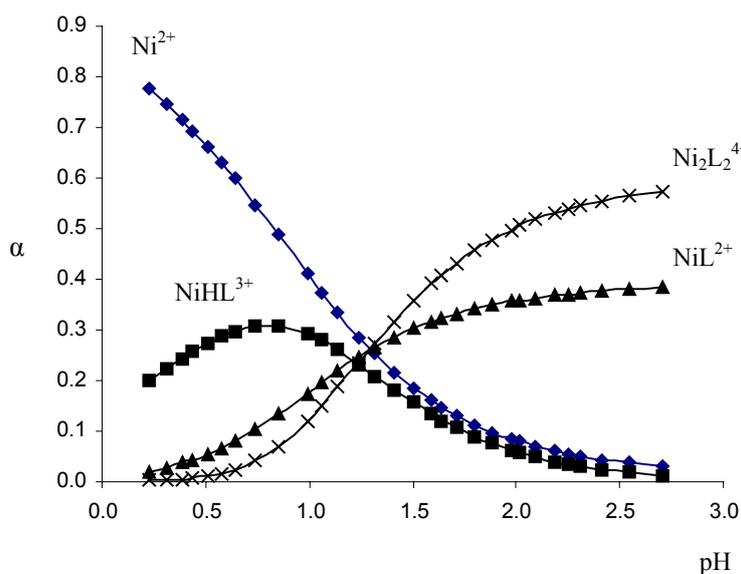


Рис. 7. Диаграммы долевого распределения комплексных форм для системы никель(II) – дигидразид малоновой кислоты (L) – вода – диоксан (40 об. %, 0.12 мол. дол.). $C_{Ni^{2+}} = 1.94 \cdot 10^{-2}$ M, $C_L = 2 \cdot 10^{-2}$ M

Обнаружено, что в водно-диоксановой среде при соотношениях металл : лиганд 1 : 1, 1 : 2 и 2 : 1 никель(II) образует пять комплексов: $Ni(LH)^{3+}$, NiL^{2+} , Ni_2L^{4+} , $Ni_2L_2^{4+}$ и NiL_2^{2+} . Полидентатная природа дигидразидов проявляется, в отличие от моногидразидов [8], в образовании протонированного ($NiLH^{3+}$) и димерных (Ni_2L^{4+} , $Ni_2L_2^{4+}$) комплексов. Примеры диаграмм распределения комплексных форм приведены на рис. 6–8. Максимальные доли накопления комплексных

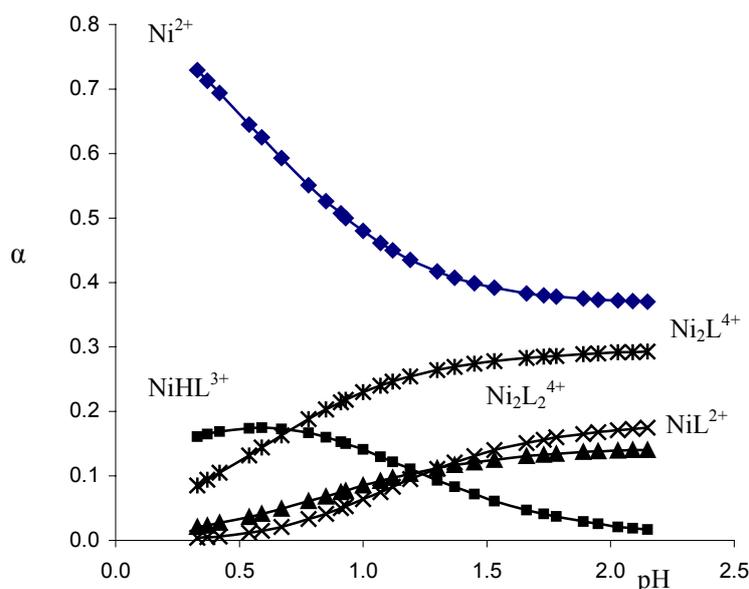


Рис. 8. Диаграммы долевого распределения комплексных форм для системы никель(II) – дигидразид малоновой кислоты (L) – вода – диоксан (20 об. %, 0.05 мол. дол.). $C_{Ni^{2+}} = 4.06 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 2 \cdot 10^{-3}$ М

форм с дигидразидом малоновой кислоты составляют: 0.64 ($Ni(LH)^{3+}$), 0.51 (NiL^{2+}), 0.40 (Ni_2L^{4+}), 0.58 ($Ni_2L_2^{4+}$), 0.92 (NiL_2^{2+}), что позволяет надежно определить их константы устойчивости. Близкие доли накопления характерны и для комплексов аналогичного состава с дигидразидом адипиновой кислоты. Константы образования комплексных форм представлены в табл. 4.

С увеличением концентрации диоксана растворимость дигидразидов адипиновой и малоновой кислот значительно понижается, что не позволило изучить процессы комплексообразования никеля(II) в водно-диоксановых средах при содержании диоксана 0.32 и 0.55 мол. дол. соответственно.

В водно-диоксановых средах при концентрации диоксана 0.45 мол. дол. димерная форма (Ni_2L^{4+}) с дигидразидом малоновой кислоты определяется с большой погрешностью и константа образования ее не приводится (табл. 4), а доли накопления димерных форм с дигидразидом адипиновой кислоты малы, поэтому константы устойчивости определяются с большей погрешностью (табл. 4). Как следует из таблицы, устойчивость комплексов с протонированной формой дигидразидов кислот состава $Ni(LH)^{3+}$ заметно ниже, чем с депротонированной (NiL^{2+}). Этот факт может быть объяснен изменением дентатности лиганда, а именно возможной координацией к металлу концевому атому азота второго гидразидного фрагмента, а также за счет меньшей основности первого гидразидного фрагмента [8]. На координацию второго гидразидного атома азота лиганда указывают и более высокие значения коэффициентов экстинкции для NiL^{2+} относительно $Ni(LH)^{3+}$.

Данные, представленные в табл. 4, позволяют сопоставить устойчивость комплексов никеля(II) с дигидразидами малоновой и адипиновой кислот. Отметим, что устойчивость комплексных соединений с дигидразидом малоновой кислоты

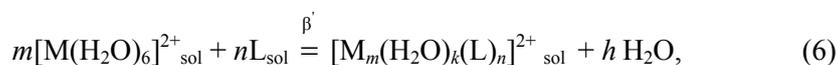
Табл. 4

Константы образования комплексов никеля (II) с дигидразидами малоновой и адипиновой кислот (выделено курсивом) в водной и водно-диоксановых средах (298 К)

Равновесия	$\lg \beta \pm 0.10$							
	Содержание диоксана, мол. дол.							
	0 [7]	0.05	0.08	0.12	0.17	0.23	0.32	0.45
$\text{Ni}^{2+} + \text{LH}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{HL})^{3+}$	2.52 <i>3.13</i>	2.52 <i>3.19</i>	2.56 <i>3.22</i>	2.64 <i>3.28</i>	2.69 <i>3.36</i>	2.74 <i>3.46</i>	2.75 –	2.89 –
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{L})^{2+}$	3.49 <i>4.00</i>	3.60 <i>4.20</i>	3.79 <i>4.64</i>	3.95 <i>4.88</i>	4.09 <i>5.05</i>	4.34 <i>5.37</i>	4.55 –	4.97 –
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{L} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{L})_2^{2+}$	6.40 <i>7.08</i>	6.58 <i>7.45 ± 0.14</i>	6.97 <i>7.92</i>	7.21 <i>8.09 ± 0.16</i>	7.50 <i>8.38</i>	7.78 <i>8.68 ± 0.24</i>	8.11 –	8.82 –
$2\text{Ni}^{2+} + 2\text{L} \rightleftharpoons \text{Ni}_2(\text{L})_2^{4+}$	9.18 <i>10.22</i>	9.47 <i>10.58 ± 0.27</i>	9.58 <i>10.83 ± 0.38</i>	9.78 <i>11.39 ± 0.31</i>	10.03 <i>11.88 ± 0.25</i>	10.28 <i>12.34 ± 0.17</i>	11.14 –	11.65 –
$2\text{Ni}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons \text{Ni}_2(\text{L})^{4+}$	5.53 <i>6.34</i>	5.68 <i>6.41</i>	5.77 <i>6.59</i>	5.83 <i>6.64</i>	5.87 <i>6.78</i>	6.04 <i>6.85</i>	6.39 –	– –

в целом ниже, чем с дигидразидом адипиновой кислоты. Причина понижения устойчивости комплексных соединений связана с электронными свойствами углеводородного радикала (уменьшение цепи радикала приводит к понижению электронной плотности на атомах азота).

Сопоставим найденные константы устойчивости комплексов никеля(II) в зависимости от состава растворителя (табл. 5). Эти величины для всех комплексных форм заметно увеличиваются с ростом концентрации диоксана, что можно объяснить дегидратацией иона никеля в ходе реакции:



$$\lg \beta'(\text{M}_m\text{L}_n^{2+}) = \lg \beta(\text{M}_m\text{L}_n^{2+}) + h \lg [\text{H}_2\text{O}]. \quad (7)$$

Действительно, рассчитанные по соотношению (7) значения констант $\lg \beta'$ остаются практически постоянными вплоть до содержания диоксана 0.17–0.23 мол. дол. при $h = 2$ для форм $\text{Ni}(\text{LH})^{3+}$, $h = 3$ для NiL^{2+} и $h = 4$ для Ni_2L^{2+} , NiL_2^{2+} (табл. 5). Этот факт может свидетельствовать об отсутствии пересольватации комплексообразователя в указанной области концентраций органического растворителя [12]. Постоянство приведенных значений $\lg \beta'$ согласуется также с предположением, что свободные энергии переноса молекулярных и протонированных форм из воды в водно-диоксановые растворители слабо зависят от состава среды вплоть до содержания диоксана 0.17–0.23 мол. дол. Рассчитанные значения $\lg \beta'$ для этих комплексных форм при больших содержаниях диоксана (> 0.17 –0.23 мол. дол.) ниже ожидаемых с учетом только реакции дегидратации (7). Этот факт можно отнести на счет эффекта пересольватации, то есть возможной координации к металлу молекул не только воды, но и диоксана [12].

Рассмотрим значения ступенчатых констант устойчивости комплексов никеля(II) с дигидразидами кислот. Как следует из табл. 5, соотношения констант устойчивости моно- и бис-комплексов никеля(II) с дигидразидом малоновой

Табл. 5

Рассчитанные значения $\lg \beta'$ для комплексов никеля(II) с дигидразидом малоновой и адипиновой кислот (выделено курсивом) в водной и водно-диоксановых средах

$\lg \beta'$	Содержание диоксана, мол. дол.							
	0 [8]	0.05	0.08	0.12	0.17	0.23	0.32	0.45
$\lg \beta'_{\text{NiLH}} (h = 2)$	6.01 <i>6.62</i>	5.82 <i>6.49</i>	5.76 <i>6.42</i>	5.69 <i>6.33</i>	5.61 <i>6.28</i>	5.46 <i>6.18</i>	5.23 –	5.03 –
$\lg \beta'_{\text{NiL}} (h = 3)$	8.72 <i>9.23</i>	8.55 <i>9.15</i>	8.59 <i>9.44</i>	8.53 <i>9.46</i>	8.47 <i>9.43</i>	8.42 <i>9.45</i>	8.27 –	8.18 –
$\lg \beta'_{\text{Ni}_2\text{L}} (h = 4)$	12.51 <i>13.32</i>	12.28 <i>12.94</i>	12.17 <i>12.99</i>	11.93 <i>12.74</i>	11.71 <i>12.62</i>	11.48 <i>12.29</i>	11.35 –	– –
$\lg \beta'_{\text{NiL}_2} (h = 4)$	13.38 <i>14.06</i>	13.18 <i>14.05</i>	13.37 <i>14.32</i>	13.31 <i>14.17</i>	13.34 <i>14.22</i>	13.22 <i>14.12</i>	13.07 –	13.10 –
$\lg (K_{\text{NiL}}/K_{\text{NiL}_2})$	0.58 <i>0.92</i>	0.62 <i>0.95</i>	0.61 <i>1.36</i>	0.69 <i>1.67</i>	0.68 <i>1.72</i>	0.90 <i>2.06</i>	0.99 –	1.12 –

кислоты в концентрационном интервале 0–0.17 мол. дол., в отличие от дигидразида адипиновой кислоты, близки к теоретическому значению для статистического фактора при бидентатной координации лигандов – $\lg K_1/K_2 = 0.68$ [13]. Это обстоятельство позволяет пренебречь стерическим отталкиванием между двумя лигандами и молекулами диоксана в координационной сфере никеля(II) и согласуется со слабой координирующей способностью 1,4-диоксана [12]. Отношения логарифмов ступенчатых констант устойчивости моно- и бис-комплексов с дигидразидом адипиновой кислоты (табл. 5) зависят от состава среды и значительно превышают статистически ожидаемое значение для координации бидентатных лигандов. В этом случае вхождение второго лиганда в координационную сферу затрудняется в виду стерического отталкивания между двумя более объемными лигандами. При высоких концентрациях диоксана (≥ 0.23 мол. дол.) отношения логарифмов ступенчатых констант устойчивости моно- и бис-комплексов никеля(II) с дигидразидом малоновой кислоты также зависят от состава среды, что может служить свидетельством стерического отталкивания между двумя лигандами и молекулами диоксана в сольватных оболочках лигандов и координационной сфере никеля(II). Подобное заключение предполагает знание термодинамических характеристик лиганда. Работа в этом направлении будет продолжена.

Summary

T.I. Bychkova, I.A. Tyuftin. Complexation of Nickel(II) with Adipic and Malonic Acid Dihydrazides in Water-Dioxane Media.

Acid-base and complexing properties of adipic and malonic acid dihydrazides in water-dioxane media have been investigated by spectrophotometry, pH-metry, and mathematical simulation. Dissociation constants of the protonated forms of malonic acid dihydrazides, as well as composition and formation constants of the complexes of Ni(II) with adipic and malonic acid dihydrazides have been determined. It is demonstrated that stability of Ni(II) complexes of the same composition with dihydrazides is in agreement with electronic properties of ligands. The “dilution factor” plays a key role in stability of the complexes in water-dioxane media.

Key words: pH-metry, spectrophotometry, mathematical simulation, water-dioxane media, dissociation constants, complexation of nickel(II) with adipic and malonic acid dihydrazides, composition and stability of complexes.

Литература

1. *Смит П.А.С.* Реакция Курциуса // Органические реакции. Сб. 3 / Под ред. Р. Адамса, В. Бахмана, Дж. Джонсона, Г. Снайдера, Л. Физера. – М.: Иностран. лит., 1951. – С. 322–426.
2. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
3. *Быкова Л.Н., Новиков А.В.* Ионное произведение некоторых апротонных диполярных растворителей // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38, № 7. – С. 1191–1196.
4. *Боос Г.А., Бычкова Т.И., Закирова Э.Р.* Кислотно-основные свойства гидразида п-хлорбензойной кислоты в некоторых водно-органических средах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1987. – Т. 30, № 9. – С. 116–118.
5. *Бычкова Т.И., Боос Г.А., Мусина Г.А.* Влияние сольватационных и электронных эффектов на протолитические и комплексообразующие свойства некоторых гидразидов кислот в водно-органических средах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1987. – Т. 30, № 2. – С. 30–34.
6. *Бычкова Т.И., Боос Г.А., Аксенова Л.Ф.* Протолитические равновесия в водно-органических растворах гидразидов бензойной и изоникотиновой кислот // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65, № 9. – С. 2412–2417.
7. *Бычкова Т.И., Боос Г.А., Дмитрук И.Ю.* Кислотно-основные равновесия гидразида бензойной кислоты и его производных в водно-органических средах. – Черкассы, 1994. – 11 с. – Деп. в ИНИИТЭХим г. Черкассы 20.09.94, № 114 хп-94.
8. *Афанасьева Г.В.* Комплексообразование и химический обмен в водных и водно-органических растворах меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с гидразидами некоторых кислот: Дис. ... канд. хим. наук. – Казань, 2008. – 240 с.
9. *Wells C.F.* Ionic Solvation in methanol + water mixtures, free energies of transfer from water // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1973. – V. 69, No 5. – P. 984–992.
10. *De A.Z., Atta A.K.* Studies of the dissociation of 2,4,6 trinitrophenol in aqueous mixtures of methanol and ethanol at 25 °C // Can. J. Chem. – 1985. – V. 63, No 11. – P. 3129–3132.
11. *Wells C.F.* Ionic Solvation in water + co-solvent Mixtures // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1978. – V. 74, No 6. – P. 1569–1582.
12. *Садькова Е.Р.* Комплексообразование никеля(II) с гидразидами ряда ароматических кислот в водно-органических средах: Дис. ... канд. хим. наук. – Казань, 1998. – 234 с.
13. *Бек М. Надьял И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. – М.: Мир, 1989. – 413 с.

Поступила в редакцию
28.10.10

Бычкова Тамара Ильинична – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: Tamara.Bychkova@ksu.ru

Тюфтин Иван Андреевич – студент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.