

УДК 541.49:546.742+547.426.1

ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГЛИЦЕРИНА ПО ДАННЫМ ПРОТОННОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ И pH-ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

А.В. Рубанов, Ф.В. Девятов, Д.А. Фомичев

Аннотация

Методами ядерной магнитной релаксации и pH-потенциометрии в сочетании с методом математического моделирования описаны равновесия комплексообразования никеля(II) с глицерином в широком диапазоне pH. Выявлена самоассоциация глицерина $(\text{H}_3\text{Glr})_2$, образование внешнесферных комплексных форм $\{[\text{Ni}_{\text{aq}}]\text{H}_3\text{Glr}\}^{2+}$ и $\{[\text{Ni}_{\text{aq}}](\text{H}_3\text{Glr})_2\}^{2+}$, а также моно- и полиядерных глицератов состава: $[\text{NiH}_2\text{Glr}]^+$, $[\text{NiHGlr}]$, $[\text{Ni}_2\text{Glr}]^+$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Glr})(\text{H}_3\text{Glr})]^+$, $[\text{Ni}_4(\text{HGlr})_3(\text{H}_2\text{Glr})]\text{NO}_3$. Определены стехиометрия и константы соответствующих равновесий.

Ключевые слова: глицерин, никель, водный раствор, константы равновесий, самоассоциация, комплексообразование, pH-потенциометрия, ядерная магнитная релаксация, математическое моделирование.

Введение

Исследование особенностей структуры водных растворов глицерина и взаимодействия с катионами металлов важно как для понимания химизма равновесий комплексообразования полиолов, так и для познания природы биохимических процессов в живой клетке [1]. Кроме того, в связи с постоянным ростом потребления многоатомных спиртов (в различных областях промышленности: сельское хозяйство, пищевая и табачная промышленность, производство пластмасс, медицина, косметология и пр.) для оптимизации производственных процессов с участием полиолов необходимо знать количественные параметры (термодинамические константы) систем. Однако в справочной литературе [2] нет данных по константам образования глицератов, даже для общеизвестного глицерата меди(II). По всей видимости, это обусловлено рядом причин, одной из которых является проявление слабых кислотных свойств глицерина (и других полиолов). Например, в работе [3] глицерин рассматривается как слабая одноосновная кислота с $pK_{\text{a}} 14.76$, что с позиций химии координационных соединений означает возможность комплексообразования только в сильнощелочной среде. Поэтому в подобных системах процесс комплексообразования либо сопровождается гидролизом комплексообразователя, либо гидролиз ему (комплексообразованию) предшествует, как в случае с глицератом меди(II). Кроме того, наличие нескольких гидроксогрупп в полиолах должно неизбежно приводить к гомоконъюгации за счет межмолекулярных водородных связей. Совершенно очевидно, что в водных растворах степень самоассоциации полиола будет зависеть

от концентрационных условий, что, в свою очередь, несомненно влияет и на процесс комплексообразования. Итак, узкий диапазон рН (сильнощелочная среда) существования глицератов, конкурирующие гидролитические гетерофазные равновесия (гидролиз катиона металла) и самоассоциация лиганда существенно ограничивают исследователя в выборе экспериментального и методологического подходов в определении констант образования комплексных соединений полиолов. В связи с этим целью настоящей работы явилось описание конкурирующих равновесий в системе никель(II) – глицерин – вода с учетом всего вышесказанного.

1. Экспериментальная часть

1.1. Постановка задачи. В водных растворах полиолов на механизм молекулярных процессов значительно влияют межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи, приводящие к образованию кластеров [4]. Структура и физико-химические свойства глицерина и его растворов изучались различными методами, тем не менее вопрос о механизмах молекулярных процессов остается пока не решенным. Согласно [5], глицерин способен образовывать кластер, который представляет собой комплекс из двух-трех молекул и примерно десяти молекул воды. Радиус такого кластера составляет $\approx 0.5-0.7$ нм. Однако количественное описание равновесий самоассоциации глицерина в литературе не приводится. Таким образом, первоочередной задачей настоящей работы является определение константы и степени самоассоциации глицерина в водных растворах. В качестве метода исследования, ввиду отсутствия у глицерина оптической активности и слабых кислотно-основных свойств, исключающих возможность применения прямых методов, таких как поляриметрия и рН-потенциометрия, был выбран метод ЯМР-релаксации [1], в качестве парамагнитного зонда – катионы Ni(II). Следует заметить, что присутствие ионов никеля(II) в растворе глицерин – вода неизбежно приведет к образованию дополнительных реакций комплексообразования и гидролиза катиона. Следовательно, для достоверного определения констант и степени самоассоциации глицерина методом ЯМР-релаксации необходимо будет учесть, термодинамические параметры гидролиза катиона никеля и комплексообразования его с глицерином в тех же условиях. Таким образом, возникает необходимость рН-потенциометрического исследования комплексообразования системы Ni(II) – глицерин – вода в широком диапазоне рН. Кроме того, следует учесть возможность образования различных полядерных комплексов, для этого необходимо будет варьировать соотношения концентраций никеля(II) : глицерин в растворе.

1.2. Методика эксперимента. В настоящей работе были использованы нитрат никеля(II) и глицерин квалификации «ч.д.а.». Концентрацию катиона определяли трилонометрически. Все измерения проводили при постоянной температуре 25.0 ± 0.1 °С. При рН-метрическом титровании использовали бескарбонатную щелочь и продувку растворов аргоном.

Измерения времен спин-спиновой релаксации T_2 проводили на импульсном малогабаритном ЯМР-релаксметре Minispec MQ20 (Bruker, Германия)

с рабочей частотой 19.75 МГц (погрешность измерения до 1 отн. %). Важно отметить, что согласно теории ЯМР [6] коэффициент спин-спиновой релаксационной эффективности (КРЭ₂) будет зависеть от концентрации протонов (молекул воды) в растворе. Поскольку с увеличением содержания глицерина в растворе концентрация воды будет уменьшаться, возникает необходимость учитывать этот вклад:

$$\text{КРЭ}_2 = \frac{1}{BT_2} \cdot \frac{C'_{\text{aq}}}{C_{\text{aq}}}, \quad (1)$$

где B – концентрация релаксирующих ядер парамагнетика (моль/л), T_2 – время спин-спиновой релаксации (с), C'_{aq} и C_{aq} – концентрации воды в растворе глицерина и в воде (= 55.39 моль/л) соответственно. C'_{aq} рассчитывали, используя справочные данные плотности его водных растворов [7].

Активность протонов определяли на высокоомном потенциометре рН-150М с точностью 0.02 ед. рН. рН-метр калибровали по стандартным буферным растворам.

Состав осадковых форм, выделенных в областях максимального накопления (см. рис. 5–8) и растворенных в 0.1н НСl, определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA-2000DV (Perkin Elmer, США).

Обработку экспериментальных данных всех использованных методов проводили методом математического моделирования по программе CPESP (Complex Formation Parameters of Equilibria in Solutions with Solid Phases) [8]. Эта программа позволяет в случае многокомпонентных систем определять константы образования и физико-химические параметры комплексов. Суть программы заключается в нахождении в ходе итерационной процедуры минимума функционала F :

$$F = \sum_{k=1}^N \left[\left(Q_{k,\text{эксп}} - Q_{k,\text{теор}} \right) \cdot \omega_k \right]^2, \quad (2)$$

где $Q_{k,\text{эксп}}$ и $Q_{k,\text{теор}}$ – экспериментально измеряемое свойство раствора в k -м эксперименте и его теоретический аналог, N – число экспериментов, ω_k – среднеквадратичная ошибка.

Подробно этапы математического моделирования многокомпонентных систем по данным различных физических и физико-химических методов приведены в монографии [8].

Необходимо отметить, что преимущество программы CPESP заключается в возможности оперировать активностями ионов и, следовательно, получать значения термодинамических констант равновесий с учетом изменения ионной силы в ходе эксперимента. Это позволило не использовать фоновый электролит для поддержания ионной силы на определенном уровне, тем самым исключая дополнительные межчастичные взаимодействия в системе.

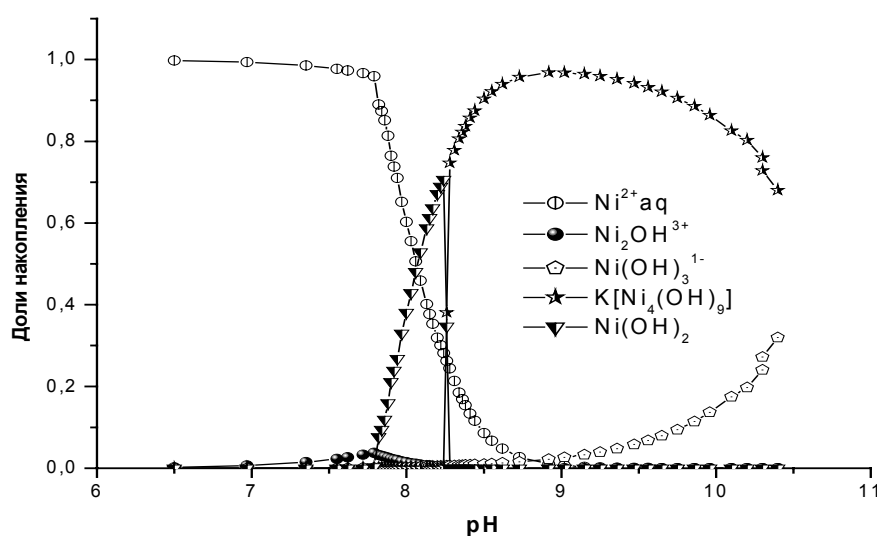


Рис. 1. Доли накопления различных гидроксоформ в системе Ni(II) – H₂O; $C^0(\text{Ni}^{2+}) = 0.0183$ моль/л [9]

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Гидролитические свойства Ni(II). Термодинамические параметры гидролитических равновесий нитрата никеля(II) при титровании гидроксидом калия были изучены нами ранее [9] методами pH-потенциометрии, ЯМР-релаксации и последующего математического моделирования полученных экспериментальных данных.

Как видно из рис. 1, гидролиз ионов никеля(II) начинается при $\text{pH} > 7.5$ с образования гидроксида никеля(II), который затем переходит в тетраядерный гидроксокомплекс.

2.2. Гомоконьюгация глицерина и конкурирующие равновесия в системе Ni(II) – глицерин. Одной из первоочередных задач было изучение самоассоциации глицерина методом протонной магнитной релаксации. Поскольку в ходе эксперимента существенно увеличивали содержание глицерина, КРЭ₂ рассчитывали с помощью соотношения (1).

Как видно из рис. 2, значение КРЭ₂ для раствора даже с минимальным содержанием глицерина ниже, чем КРЭ₂ акваиона никеля. Это свидетельствует либо о внешнесферной координации за счет водородных связей с гидратной оболочкой никеля, либо о внедрении глицерина в первую координационную сферу. Поскольку, как и в случае системы никель(II) – D-сорбит [10], при $\text{pH} 6$ наблюдается неизменность электронных спектров поглощения ионов никеля(II) в видимой области, был сделан вывод о внешнесферности комплексообразования. Математическое моделирование магнитно-релаксационных данных (рис. 2) с учетом гидролитических равновесий по никелю(II) [9] показало, что адекватное описание системы в слабокислой среде соответствует образованию форм 1–3 (табл. 1). Таким образом, согласно [6], изменение КРЭ₂ (рис. 2) будет определяться

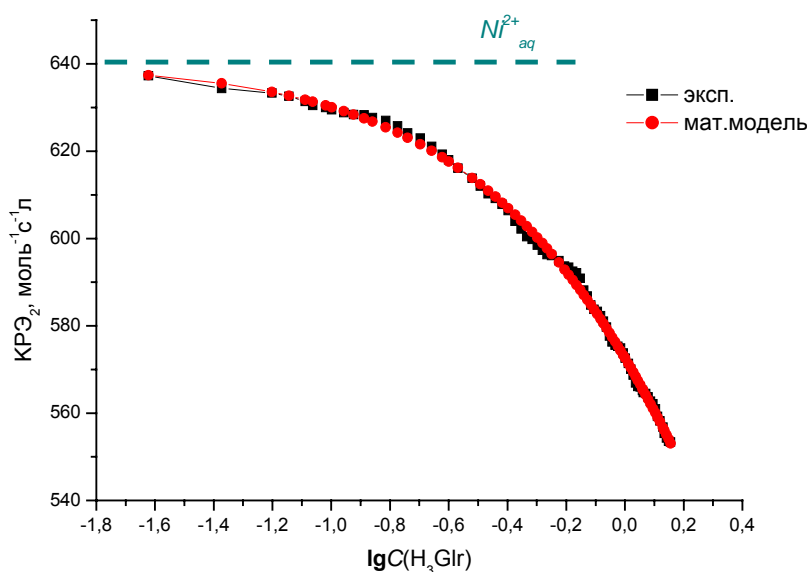


Рис. 2. Зависимость спин-спиновой релаксационной эффективности от концентрации глицерина с учетом содержания воды; $C(\text{Ni}^{2+}) = 0.0096$ моль/л, pH 6.1

не изменением вероятностного фактора, а некоторым увеличением параметра r – расстояния наибольшего сближения протонов координированной воды и парамагнетика (для $\{[\text{Ni}_{\text{aq}}]\text{H}_3\text{Glr}\}^{2+}$ на 1.9% и 3.4% для $\{[\text{Ni}_{\text{aq}}](\text{H}_3\text{Glr})_2\}^{2+}$ по сравнению с акваионом). Это означает, что гидроксогруппы глицерина не вытесняют молекулы воды из первой координационной сферы никеля, а только переориентируют их за счет водородных связей. Низкая устойчивость $\{[\text{Ni}_{\text{aq}}]\text{H}_3\text{Glr}\}^{2+}$ и $\{[\text{Ni}_{\text{aq}}](\text{H}_3\text{Glr})_2\}^{2+}$ ($K_{\text{уст}} \sim 2$, см. табл. 1) также свидетельствует в пользу внешне-сферного характера координации.

Расчитанные по данным табл. 1 доли накопления для каждой из этих форм приведены на рис. 3. Таким образом, использование парамагнитного зонда – иона никеля(II) – позволило определить также и степень самоассоциации глицерина, равную двум, и константу образования этого димера (табл. 1). Последнее согласуется с выводами работы [5] о существовании кластера, состоящего из двух-трех молекул глицерина. Однако введение в нашу математическую модель тримера существенно ухудшало значение критерия Фишера, при этом доля накопления этой формы не превышала 4%.

По всей видимости, направленность водородных связей и пространственное расположение гидроксогрупп глицерина относительно друг друга и молекул воды способствуют эффективному связыванию именно двух молекул, то есть образованию димера.

Рассмотрим состояние системы Ni(II) – глицерин – вода с учетом гидролиза катиона и димеризации глицерина в широком диапазоне pH и варьировании концентрации как никеля(II), так и лиганда. Все экспериментальные данные, полученные в ходе pH-потенциметрического титрования и измерения времен спин-спиновой релаксации, обрабатывались с помощью математического моделирования. При этом значения констант гидролиза и димеризации оставались фиксированными, «приближали» значения констант и индивидуальных

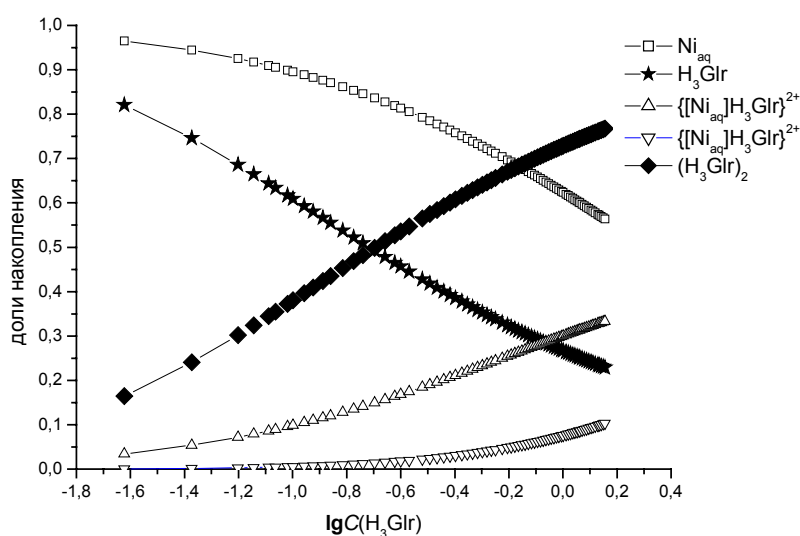


Рис. 3. Доли накопления различных форм в системе Ni^{2+} – глицерин; $C(\text{Ni}^{2+}) = 0.0096$ моль/л

Табл. 1

Стехиометрия, константы равновесий и коэффициенты релаксационной эффективности комплексных форм в системе Ni(II) – глицерин – вода

№	Форма	$\lg K \pm (0.03 \div 0.15)$		КРЭ ₂ ± (2÷30), моль ⁻¹ с ⁻¹ л
		рН-метрия	ЯМР-релаксация	
1	$(\text{H}_3\text{Glr})_2$	–	0.71	–
2	$\{[\text{Ni}_{\text{aq}}]\text{H}_3\text{Glr}\}^{2+}$	–	0.25	576
3	$\{[\text{Ni}_{\text{aq}}](\text{H}_3\text{Glr})_2\}^{2+}$	–	0.23	523
4	$[\text{NiH}_2\text{Glr}]^+$	–6.95	–6.98	1735
5	$[\text{NiHGlr}] \downarrow$	–14.98	–15.21	396
6	$[\text{Ni}_2\text{Glr}]^+$	–20.13	–20.37	383
7	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Glr})(\text{H}_3\text{Glr})]^+$	–4.94	–5.09	571
8	$[\text{Ni}_4(\text{HGlr})_3(\text{H}_2\text{Glr})\text{NO}_3] \downarrow$	38.41	38.65	24

КРЭ_{2,i} только разумных с химической точки зрения комплексных форм различного стехиометрического состава. Была получена итоговая матрица, представленная в табл. 1, рассчитаны распределения долей накопления каждой формы в исследованном диапазоне рН и концентраций компонентов (рис. 5–8).

На рис. 4 представлена зависимость КРЭ₂ от рН. Поведение зависимости явно свидетельствует об изменениях в первой координационной сфере ионов никеля(II).

Так, в слабокислой области рН, как рассматривалось выше, внешнесферное комплексообразование приводит к уменьшению КРЭ₂ относительно акваиона. В слабощелочной области рН (7.3–7.6) происходит увеличение КРЭ₂ за счет образования формы $[\text{NiH}_2\text{Glr}]^+$ как результат депротонирования внешнесферного комплекса $\{[\text{Ni}_{\text{aq}}]\text{H}_3\text{Glr}\}^{2+}$. Дальнейшая депротонизация ($\text{pH} > 7.6$) приводит к резкому спаду КРЭ₂ никеля(II), что соответствует началу образования осадковых гидроксиформ никеля(II).

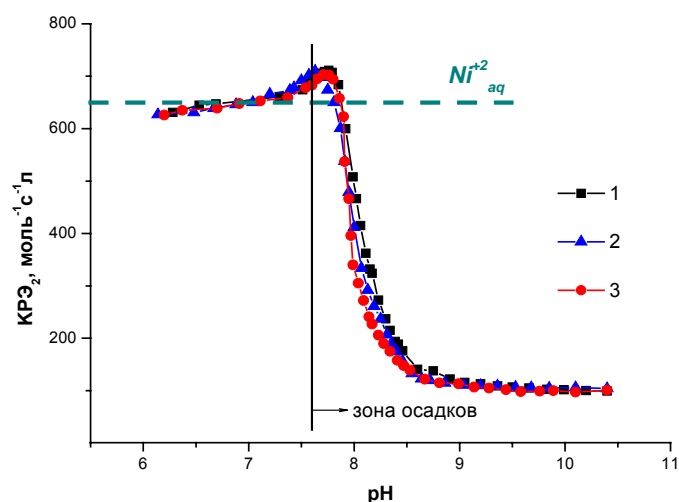


Рис. 4. Зависимость КРЭ₂ от pH системы Ni²⁺ – глицерин – H₂O; C(Ni²⁺) = 0.0096 моль/л; C(H₃Glr): 1 – 0.0217 моль/л, 2 – 0.0395 моль/л, 3 – 0.1976 моль/л

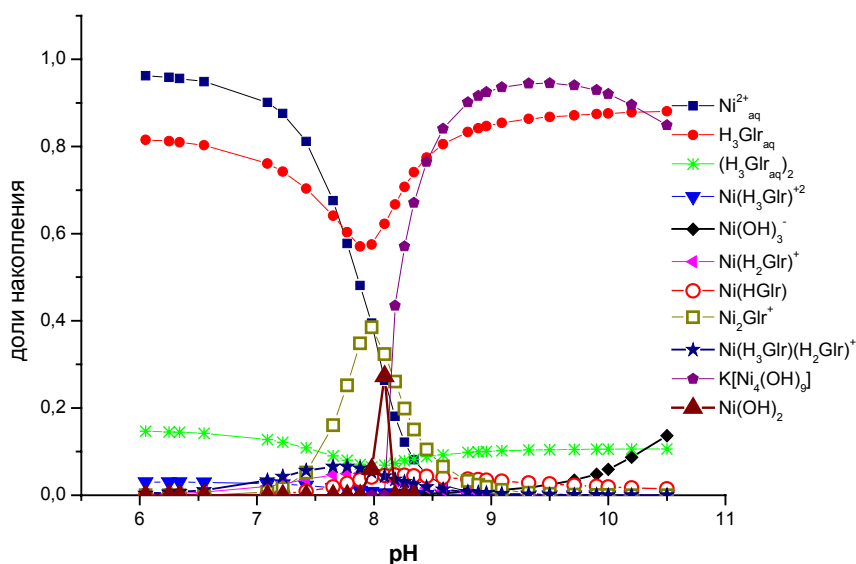


Рис. 5. Доли накопления различных форм в системе Ni²⁺ – глицерин (1:1); C(Ni²⁺) = 0.0197 моль/л, C(H₃Glr) = 0.0217 моль/л

Анализируя распределения долей накопления (рис. 5–8), можно сделать следующие замечания: а) формы $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{Glr})(\text{H}_2\text{Glr})]^+$ и $[\text{Ni}_2\text{Glr}]^+$ накапливаются в области pH 7.6–8.3, где должны существовать $[\text{Ni}(\text{OH})_2] \downarrow$ и $\text{Ni}_2(\text{OH})^{3+}$, но в присутствии избытка глицерина гидроксоформы не накапливаются, то есть процесс образования этих форм, по-видимому, идентичен образованию глицерата меди(II) из соответствующего гидроксида; б) доля биядерного комплекса $[\text{Ni}_2\text{Glr}]^+$ высока даже при значительном избытке глицерина, который, по всей видимости, лишь дважды депротонирован, а ионы никеля дополнительно координируются мостиковой гидроксогруппой – $\text{Ni}_2(\text{OH})^{3+}$, что стабилизирует форму $[\text{Ni}_2\text{Glr}]^+$.

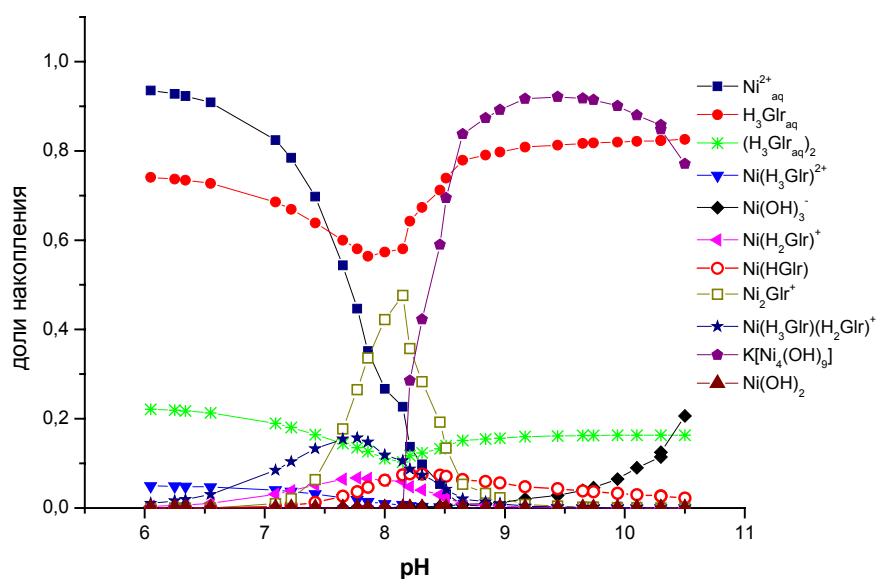


Рис. 6. Доли накопления различных форм в системе Ni^{2+} – глицерин (1 : 2); $C(\text{Ni}^{2+}) = 0.0197$ моль/л, $C(\text{H}_3\text{Glr}) = 0.0395$ моль/л

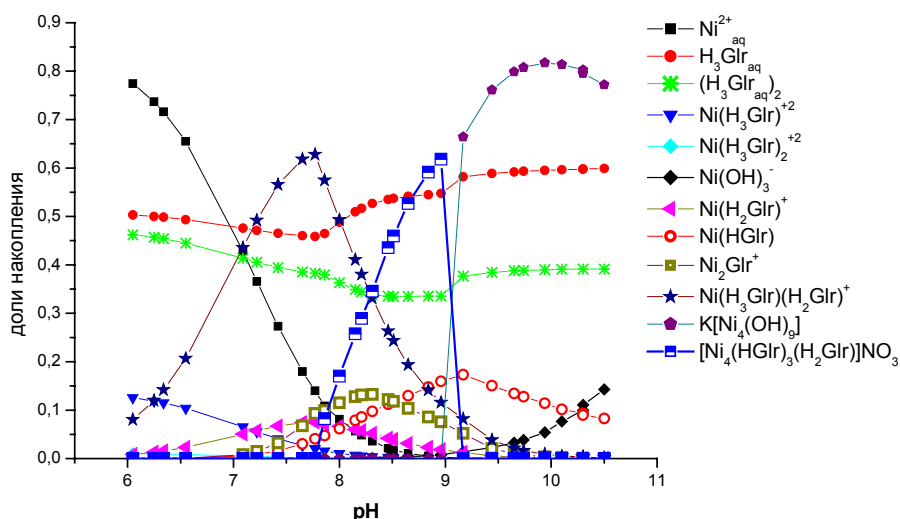


Рис. 7. Доли накопления различных форм в системе Ni^{2+} – глицерин (1:10); $C(\text{Ni}^{2+}) = 0.0197$ моль/л, $C(\text{H}_3\text{Glr}) = 0.1976$ моль/л

Тетраядерный комплекс $[\text{Ni}_4(\text{HGlr})_3(\text{H}_2\text{Glr})]\text{NO}_3 \downarrow$ образуется только при многократном избытке глицерина. При $\text{pH} > 9$ (рис. 7) $[\text{Ni}_4(\text{HGlr})_3(\text{H}_2\text{Glr})]\text{NO}_3 \downarrow$ резко переходит в тетраядерную форму $\text{K}[\text{Ni}_4(\text{OH})_9] \downarrow$, а глицерин при этом освобождается. Таким образом, в сильнощелочной среде катион практически полностью гидролизуеться и не принимает участие в комплексообразовании с глицерином, как следовало бы ожидать (на примере глицерата меди). Этот факт не противоречит представлениям химии координационных соединений,

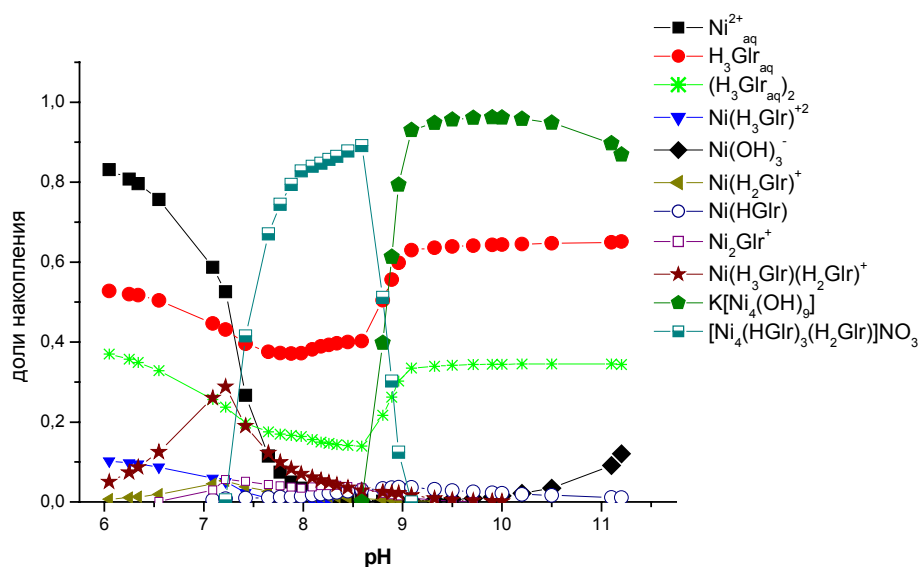


Рис. 8. Доли накопления различных форм в системе Ni^{2+} – глицерин (1:2); $C(\text{Ni}^{2+}) = 0.0593$ моль/л, $C(\text{H}_3\text{Glr}) = 0.1302$ моль/л

поскольку, кроме кислотно-основных свойств лиганда, огромное влияние имеет и природа комплексообразователя. Так, например, медь(II) за счет значительного эффекта Яна – Теллера в ряде случаев способна заметно увеличить устойчивость комплексов, в отличие от никеля(II) и других катионов, не обладающих данным эффектом.

В заключение отметим, что внешнесферный $\{[\text{Ni}_{\text{aq}}]\text{H}_6\text{Srb}\}^{2+}$ имеет $K_{\text{уст}} \sim 5$ [10], а $\{[\text{Ni}_{\text{aq}}]\text{H}_3\text{Glr}\}^{2+}$ – около 2, поскольку сорбит, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$, по сути, является линейно «удвоенным» глицерином, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Это свидетельствует о конформационно гибкой эффективной «посадке» D-сорбита на координированные ионом никеля(II) молекулы воды с образованием большего числа водородных связей, чем в случае глицерина (разница в ΔG образования этих форм составляет ~ 17 кДж/моль).

Summary

A.V. Rubanov, F.V. Devyatov, D.A. Fomichev. Behaviour of Ni(II) in Glycerol Aqueous Solutions According to the Data of Proton Magnetic Relaxation and pH-Potentiometry.

The equilibria of complex formation between Ni(II) and glycerol in a wide range of pH have been studied by nuclear magnetic relaxation, pH-potentiometry, and mathematical modelling. The self-association of glycerol $(\text{H}_3\text{Glr})_2$ and the formation of outer-sphere complexes $\{[\text{Ni}_{\text{aq}}]\text{H}_3\text{Glr}\}^{2+}$ and $\{[\text{Ni}_{\text{aq}}](\text{H}_3\text{Glr})_2\}^{2+}$ as well as mono- and polynuclear glycerates $[\text{NiH}_2\text{Glr}]^+$, $[\text{NiHGlr}]$, $[\text{Ni}_2\text{Glr}]^+$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Glr})(\text{H}_3\text{Glr})]^+$ and $[\text{Ni}_4(\text{HGlr})_3(\text{H}_2\text{Glr})]\text{NO}_3$ have been observed. The stoichiometry and equilibrium constants have been calculated.

Key words: glycerol, nickel, aqueous solution, equilibrium constants, self-association, complex formation, pH-potentiometry, nuclear magnetic relaxation, mathematical modelling.

Литература

1. *Худайбердыев В.Н.* Изучение особенностей межмолекулярного взаимодействия водных растворов глицерина методом спиновых зондов // Докл. АН УзССР. – 1982. – № 8. – С. 24–26.
2. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part B: Organic ligands.* – Oxford; N. Y.: Pergamon Press, 1979. – VIII + 1263 p.
3. *Bottari E.* Acid dissociation of glycerine // Ann. Chem. – 1983. – V. 73, No 5. – P. 473–480.
4. *Ястремский П.С., Харькин В.С.* О межмолекулярном взаимодействии в водно-спиртовых смесях по диэлектрическим данным // Журн. физ. химии. – 1982. – Т. 56, № 1. – С. 28–32.
5. *Маломуж Н.П., Слинчак Е.Л.* Кластерная структура разбавленных водно-спиртовых растворов и особенности молекулярного рассеяния света в них // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 11. – С. 1983–1988.
6. *Попель А.А.* Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. – М.: Химия, 1978. – 224 с.
7. *Рахманкулов Д.Л.* Физические и химические свойства глицерина. – М.: Химия, 2003. – 200 с.
8. *Сальников Ю.И.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
9. *Девятов Ф.В., Рубанов А.В.* Гидролитические свойства Ni(II), Cu(II), Dy(III) // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2006. – Т. 148, кн. 1. – С. 92–101.
10. *Рубанов А.В., Девятов Ф.В.* Равновесия ассоциации и комплексообразования в системе D-сорбит – никель(II) – вода // Изв. АН. Сер. хим. – 2010. – № 8. – С. 1555–1559.

Поступила в редакцию
13.06.12

Рубанов Алексей Владимирович – старший лаборант кафедры неорганической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: arubanov@rambler.ru

Девятов Федор Владимирович – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: fedor.devyatov@ksu.ru

Фомичев Дмитрий Алексеевич – студент кафедры неорганической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: Dmit-fomic@rambler.ru