



УДК 541.49, 546.562

Н.Н. Комлева – кандидат химических наук, доцент

Тел.: 89178666010

Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КазГАСУ)

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЗОТОСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены теоретические аспекты комплексообразующих реагентов, используемых для отмывки латунных деталей теплоэнергетического оборудования от коррозионных пленок. Спектрофотометрическим методом с применением математического моделирования изучено комплексообразование в системах Cu^{II} – Dien (диэтиленetriамин), Cu^{II} – Dien – L (L – En (этилендиамин), NH_3 , CH_3NH_2) в широкой области концентраций компонентов и pH среды. Пониженная устойчивость комплексов $[\text{Cu}(\text{DienH})]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{Dien})(\text{DienH})]^{3+}$ и $[\text{Cu}(\text{DienH})(\text{En})]^{3+}$ по сравнению соответственно с $[\text{Cu}(\text{En})]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{Dien})_2]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$ объяснена наличием внутримолекулярной водородной связи в DienH^+ . Из сопоставления электронных спектров поглощения сделан вывод, что в соединениях $[\text{Cu}(\text{Dien})(\text{DienH})]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{Dien})_2]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{Dien})(\text{En})]^{2+}$ один лиганд Dien координирован тридентатно в экваториальной плоскости, а второй – бидентатно в аксиальном и экваториальном положениях. По УФ-спектрам установлена мостиковая координация гидроксил-иона в комплексе $[\text{Cu}_2(\text{Dien})_2\text{OH}]^{3+}$.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: комплексообразование, устойчивость комплексных соединений, спектр поглощения.

N.N. Komleva – candidate of chemical sciences, associate professor

Tel.: 89178666010

Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE)

POSSIBILITY OF THE USE OF INTROGENOUS LIGANDS IN HEAT ENERGY INDUSTRY

ABSTRACT

The theoretical aspects of application of nitrogenous complexing reagents are considered for washing of brass details of heat energy equipment from corrosive films. By means of the spectrophotometrical method and the mathematical modeling the complex formation in the diethylenetriamine (Cu^{II} – Dien) and ethylene – diamine ($(\text{Cu}^{\text{II}}$ – Dien – L)(L – En, NH_3 , CH_3NH_2) systems in wide concentration range of the components and the pH – medium is studied. The low stability of the $[\text{Cu}(\text{DienH})]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{Dien})(\text{DienH})]^{3+}$, and $[\text{Cu}(\text{DienH})(\text{En})]^{3+}$ complexes relative to $[\text{Cu}(\text{En})]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{Dien})_2]^{2+}$ and $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$ is resulted from the intramolecular hydrogen bond in DienH^+ . The deduction that in the $[\text{Cu}(\text{Dien})(\text{DienH})]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{Dien})_2]^{2+}$ and $[\text{Cu}(\text{Dien})(\text{En})]^{2+}$ complexes there exist the equatorial tridentate Dien ligand and the equatorial and axial bidentate Dien ligand is drawn on the basis of the absorption spectra comparison. For the UV – spectra the hydroxide ion bridge bond in the $[\text{Cu}_2(\text{Dien})_2\text{OH}]^{3+}$ complex is determined.

KEYWORDS: complex formation, the stability complexes, the absorption spectra.

Применение комплексообразующих реагентов в различных отраслях хозяйственной деятельности человека многогранно [1]. Их используют для устранения мешающего действия катиона металлов или, наоборот, введения металлов в определенную систему [2]. Многие из них, в частности этилендиамин и диэтиленetriамин, используют для синтеза комплексонов [3, 4]. Комплексообразующие реагенты применяются для отмывки различного оборудования: химического, теплоэнергетического [5].

Так для отмывки от продуктов коррозии теплообменных поверхностей, выполненных из латуни, используются различные композиции на основе

комплексообразующих реагентов, потому что из-за больших концентраций ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} отмывка хлороводородной кислотой затруднена. При одновременном присутствии железосодержащих и медьсодержащих отложений очистка проводится в два этапа. На первом этапе удаляются оксиды (или соединения меди, $\text{pH} \approx 7$), на втором этапе ($\text{pH} \approx 4$) – оксиды железа или его соединения [6]. Одновременное удаление меди и железа невозможно, поскольку ионы железа образуют более устойчивые комплексы с ЭДТА, чем медь. Комплексные соединения меди (II) с этилендиамином и диэтиленetriамином в нейтральной и особенно в слабощелочной среде являются довольно



Таблица

**Константы устойчивости и спектральные параметры комплексов меди(II)
с диэтилентриамином при 298 К и $c_{\text{КС1}}=1,0$ моль/л**

Комплекс	$\lg \beta$	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\varepsilon_{\text{макс}}$, МОЛЬ ⁻¹ ·Л·СМ ⁻¹	$\lambda_{\text{пл}}$, нм	$\varepsilon_{\text{пл}}$, МОЛЬ ⁻¹ ·Л·СМ ⁻¹
[Cu(DienH)] ³⁺	8,73±0,04	700	50		
[Cu(Dien)] ²⁺	15,91±0,03	615	76		
[Cu(Dien)OH] ⁺	20,98±0,04 (20,62±0,08) *	600	77		
[Cu(Dien)(DienH)] ³⁺	20,03±0,03	610	117	840	54
[Cu(Dien) ₂] ²⁺	21,28±0,04	630	115	850	80
[Cu ₂ (Dien) ₂ OH] ³⁺	40,66±0,04 (40,20±0,06) *	600 325	76 147		
[Cu(DienH)(En)] ³⁺	18,84±0,04	580	86		
[Cu(Dien)(En)] ²⁺	21,56±0,03	630	96	860	68
[Cu(Dien)NH ₃] ²⁺	19,19±0,09	580	90		
[Cu(Dien)CH ₃ NH ₂] ²⁺	19,29±0,04	580	103		
[Cu(En)] ²⁺	10,75	670	36		
[Cu(En) ₂] ²⁺	20,07	545	67		

устойчивыми. Можно предположить, что этилендиамин и диэтилентриаммин могут быть использованы в качестве добавок в композиции для отмычки оборудования выполненного на основе медных сплавов.

При взаимодействии лигандов с катионами металлов образуются комплексные соединения. При этом необходимо учитывать прочность гомо- и гетеролигандных комплексов, их растворимость, кинетику комплексообразования, эффекты стабилизации при образовании разнолигандных комплексов.

В данной работе схемы и константы равновесий комплексообразования рассчитывали из зависимостей молярного коэффициента экстинкции $\bar{\varepsilon}$ от pH среды при заданных концентрациях металла и лиганда и нескольких длинах волн. Необходимые для расчетов значения логарифмов ступенчатых констант протонирования аминов при ионной силе 1 и $T=298$ К заимствованы из литературы и составляют для Dien – 4,87; 9,36 и 10,03 [7, 8], En – 7,49 и 10,17 [9], CH₃NH₂ – 10,75 [10], NH₃ – 9,50 [11].

Опираясь на результаты предыдущей работы [12], провели сравнительное изучение устойчивости и электронных спектров поглощения диэтилентриаминовых гомолигандных комплексов и гетеролигандных с моно- и диаминами. В качестве последних были выбраны аммиак, метиламин и этилендиамин. Исследование выполнено методом спектрофотометрии.

На рис. 1 приведены зависимости $\bar{\varepsilon}$ от pH при различных концентрациях металла в УФ-области спектра (рис. 2). Моделирование кривых на рис. 1 однозначно свидетельствует, что при подщелачивании раствора доминирующей формой становится вначале [Cu₂(Dien)₂OH]³⁺, а затем [Cu(Dien)OH]⁺. Зависимости $\bar{\varepsilon}$ от pH в системах Cu^{II} – Dien – NH₃ и Cu^{II} – Dien – CH₃NH₂ (рис. 2) адекватно описываются при учете наряду с гомолигандными также и гетеролигандных комплексов, соответственно [Cu(DienH)(En)]³⁺, [Cu(Dien)(En)]²⁺, [Cu(Dien)NH₃]²⁺ и [Cu(Dien)CH₃NH₂]²⁺.

Константы устойчивости и спектральные параметры всех обнаруженных комплексов приведены в таблице. Там же для сравнения представлены характеристики соединений [Cu(En)]²⁺ и [Cu(En)₂]²⁺, заимствованные из работы [13].

Приведенные в таблице данные позволяют сделать заключение о способах координации лигандов в диэтилентриаминовых комплексах меди(II).

Комплекс [Cu(Dien)(DienH)]³⁺ характеризуется меньшей устойчивостью, коротковолновым сдвигом $\lambda_{\text{макс}}$ и меньшей интенсивностью длинноволнового плеча по сравнению с [Cu(Dien)₂]²⁺, что отвечает более слабой аксиальной координации Dien H⁺ по сравнению с Dien, т.е. аксиальное положение в первом комплексе часть времени остается свободным. Особое поведение формы Dien H⁺ обусловлено, очевидно, наличием в ней внутримолекулярной водородной связи,

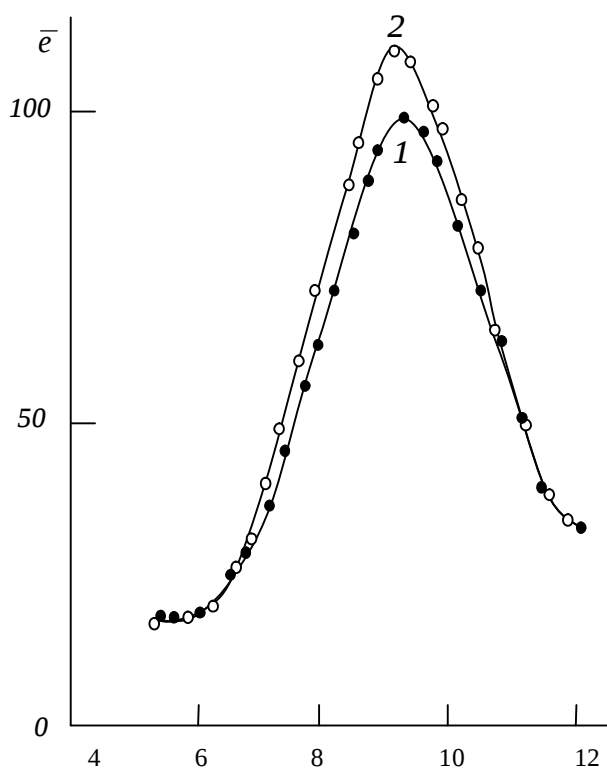


Рис. 1. Зависимости $\bar{e}$ от pH в растворах меди (II) с диэтилентриамином:
 1 – $c_{\text{Cu}^{II}} = 3,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{Dien}} = 3,07 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 – $c_{\text{Cu}^{II}} = 4,97 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{Dien}} = 4,97 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $c_{\text{KNO}_3} = 1,0$ моль/л, $l = 330$ нм

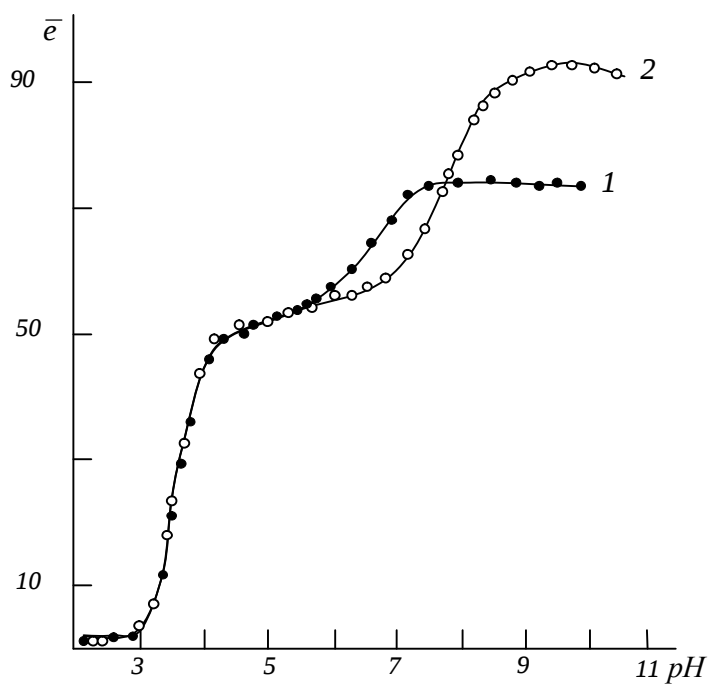


Рис. 2. Зависимости $\bar{e}$ от pH в системах $\text{Cu}^{II} - \text{Dien} - \text{NH}_3$ (1) и $\text{Cu}^{II} - \text{Dien} - \text{CH}_3\text{NH}_2$ (2):
 $c_{\text{Cu}^{II}} = 4,97 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{Dien}} = 5,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c_{\text{NH}_3} = 0,504$ моль/л, $c_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = 0,490$ моль/л;
 $c_{\text{KCL}} = 1,0$ моль/л, $l = 550$ нм



ослабляющей координацию двух из трех атомов азота диэтиленetriамина. По той же причине комплексы $[\text{Cu}(\text{Dien H})]^{3+}$ и $[\text{Cu}(\text{DienH})(\text{En})]^{3+}$ гораздо менее устойчивы, чем $[\text{Cu}(\text{En})]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}$ соответственно (см. таблицу).

В биядерном комплексе $[\text{Cu}_2(\text{Dien})_2\text{OH}]^{3+}$ в качестве мостикового лиганда выступает OH^- -ион, на что указывает интенсивная полоса поглощения в ближней УФ-области спектра (см. таблицу). Подобная полоса характерна для димерных карбоксилатов, μ -диалкоксидов и μ -дигидроксокомплексов меди(II) [14, 15-18].

Правильный подбор лигандов и их концентрационных соотношений может обеспечить повышение металлоемкости и другие положительные свойства композиции для отмычки технических узлов изготовленных на основе медных сплавов.

Литература

1. Дятлова Н.М. ЖВХО. Т. 29. – М., 1984. – С. 256.
2. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. – М.: Химия, 1970. – 417 с.
3. Яшукский В.Г., Самойлова О.И. Усп. хим. Т. 45. – М., 1976. – С. 1537.
4. Темкина В.Я., Цирульников Н.В., Ластовский Р.П. ЖВХО. Т. 29. – М., 1984. – С. 293.
5. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 554 с.
6. Дятлова Н.М., Терехин С.Н., Маклакова В.П. и др. Применение комплексонов для отмычки и ингибирования солеотложения в различных энерго- и теплосистемах. – М.: НИИ ТЭХИМ, 1986. – С. 34.
7. Evtimova B., Scharff J.P., Paris M. // Bull. Soc. chim. France. 1969. № 1. P. 81.
8. Evtimova B., Paris M.R. // Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci. 1969. V. 22. № 4. P. 443.
9. Bjerrum J., Nielsen E.J. // Acta Chem. Scand. 1948. № 2. P. 297.
10. Arishima T., Hamada K., Takamoto S. // Nippon Kagaku Kaishi. 1973. № 6. P. 1119.
11. Ilcheva L., Bjerrum J. // Acta Chem. Scand. 1976. V. A30. № 5. P. 343.
12. Штырлин В.Г., Захаров А.В., Евгеньева И.И. Журн. неорган. химии, Т. 28, 1983, № 2. – С. 435.
13. Bjerrum J., Nielsen E.J. // Acta Chem. Scand. 1948. № 2. P. 297.
14. Bjerrum J., Ballhausen C.J., Jorgensen C.K. // Acta Chem. Scand. 1954. V. 8. № 7. P. 1275.
15. Duggan M., Hathaway B.J., Mullane J.I. / J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1980. № 4. P. 690.
16. Dubicki L. // Austral. J. Chem. 1972. V. 25. № 6. P. 1141.
17. Kida S., Nishida J., Sakamoto M. // Bull. Chem. Soc. Japan, 1973. V. 46. № 8. P. 2428.
18. Sakamoto M., Kida S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. № 10. P. 3298.