

ВЛИЯНИЕ МЕЖЛИГАНДНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ

Замалютин В.В., Подзоров А.А., Рукк Н.С., Михайлов В.А., Скрыбина А.Ю.,
Полякова Т.А.

МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Россия, 119571, Москва, проспект Вернадского д.86,
тел. 8(495)9368912, roukkn@inbox.ru

Термодинамическая модель, предложенная в [1] для количественной оценки эффекта кооперативности в супрамолекулярных полиметаллических системах, была применена для описания комплексообразования в одноядерных системах с КЧ = 4, 6 с нейтральными и анионными монодентатными лигандами, а также в октаэдрических комплексах с бидентатными лигандами. Использовались справочные данные из [2,3] для нулевой ионной силы. Модель учитывает межлигандное взаимодействие введением параметра u^{LL} в уравнение Бьеррума

$$\beta_n^{ML} = C_n^m (f^{ML})^n (u^{LL})^{\frac{n(n-1)}{2}},$$

где f^{ML} – параметр, описывающий взаимодействие металл-лиганд; $m = \text{КЧ}$; C_n^m – число сочетаний из m по n для монодентатных лигандов; $C_n^m = 12, 30, 24$ при $n = 1, 2, 3$ для октаэдрических комплексов с бидентатными лигандами. Оптимальные значения параметров для каждой из моделей были найдены применением метода наименьших квадратов к величинам $\lg \beta_n$.

Показано, что учет межлигандных взаимодействий в подавляющем большинстве случаев существенно, вплоть до полного совпадения с экспериментом, улучшает описание констант образования по сравнению с моделью Бьеррума. Практически во всех системах $u^{LL} < 1$, т.е. наблюдается отрицательный кооперативный эффект.

Литература

1. *Hamacek J., Borkovec M., Piguet C.* A Simple Thermodynamic Model For Quantitatively Addressing Cooperativity in Multicomponent Self-Assembly Processes–Part 1: Theoretical Concepts and Application to Monometallic Coordination Complexes and Bimetallic Helicates Possessing Identical Binding Sites// *Chem. Eur. J.* 2005. **V. 11**. P. 5217-5227.
2. *Martell A.E., Smith R.M.* Critical Stability Constants. **V. 5**. N.-Y. : Plenum Press, 1982. 604 pp.
3. *Sillen L. G., Martell A. E.* Stability Constants of Metal-Ion Complexes. No. 17. - London: The Chemical Society, Burlington House. 1964. 754 pp.