

# ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ МЕДИ(II) С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Н.В. Самарина, А.С. Потапов, Г.А. Домина, А.И. Хлебников

*Спектрофотометрическими методами исследовано комплексообразование ионов меди(II) с лигандами, содержащими два пиразольных цикла, связанных между собой линкером с одним, двумя или тремя донорными атомами кислорода. Установлено, что образуются комплексы состава 1:1, величина константы нестойкости комплексов уменьшается с увеличением числа атомов кислорода в линкере между гетероциклами.*

## ВВЕДЕНИЕ

Комплексные соединения меди(II) с азотсодержащими лигандами представляют интерес в связи с их антиоксидантной активностью. Такие соединения являются моделями природного антиоксиданта – фермента супероксид-дисмутазы [1-3]. При использовании ферментов, выделяемых из крови животных в качестве антиоксидантных препаратов, возможно возникновение проблем иммунной совместимости, тогда как комплексные соединения, не являющиеся белками, не вызывают нежелательных реакций иммунной системы. Комплексные соединения Cu(II) обладают еще одним преимуществом – благодаря малому размеру, они могут проникать внутрь клеток, тогда как фермент действует только в межклеточной среде. Кроме того, по сравнению с ферментами, комплексные соединения являются более доступными.

Необходимым требованием к антиоксидантным препаратам на основе комплексов является их устойчивость, так как комплексы могут распадаться в организме человека и токсичные ионы меди в свободном состоянии накапливаются в организме. По мере накопления происходит отравление. В связи с этим необходимо изучить зависимость устойчивости комплексных соединений от структуры лиганда.

Нами было исследовано комплексообразование лигандов  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  (рисунок 1) с хлоридом меди(II) в этаноле.

Для определения стехиометрии комплексов обычно применяют метод изомольных серий (метод Жоба). Методом изомольных серий можно определить, соотношение числа ионов металла и молекул лиганда в комплексе. Измерения проводят на серии растворов, в которых сумма общих концентраций иона металла и лиганда постоянна, а их отношение непрерывно изменяется. Если измерить оптическую плотность раствора, которая связана с концентрацией комплекса, и построить график ее зависимости от  $x$ , то положение максимума на этой кривой указывает на отношение стехиометрических коэффициентов в комплексном соединении  $M_nL_m$  (рисунок 1).

$$x = \frac{T_L}{T_L + T_M}, \quad (1)$$

где  $T_L$ ,  $T_M$  – концентрация лиганда и ионов металла, соответственно.

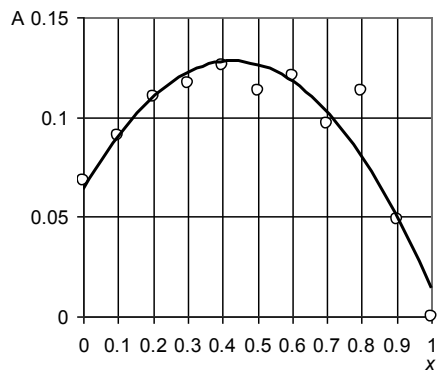
Измерения оптической плотности проводят на длине волны соответствующей максимуму комплекса в спектре. Изменение соотношения M:L, при условии что их сумма постоянна, приводит к уменьшению полосы поглощения свободного иона  $Cu^{2+}$  при 860 нм и возрастанию полосы комплекса в области 720 нм, на основании этого выбирают длину волны 720 нм (рисунок 2).

Для определения констант нестойкости комплексов был применен метод молярных отношений. Метод состоит в том, что поглощение раствора измеряют при постоянной концентрации металла, тогда как общую концентрацию лиганда варьируют. В случае образования единственного комплекса с высокой устойчивостью график зависимости  $A=f(T_L)$  представляет собой две пересекающиеся прямые. Отношение концентраций в точке пересечения дает отношение стехиометрических коэффициентов реакции [4]. При образовании комплекса средней устойчивости кривая не содержит излома и прямоли-

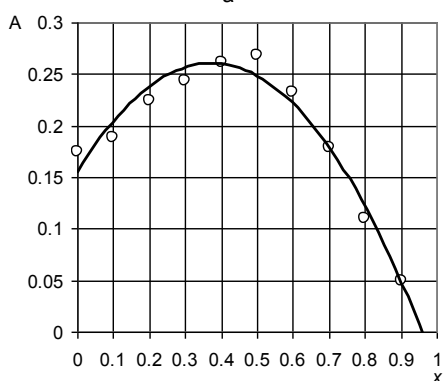
Рисунок 1. Пиразолсодержащие полидентатные лиганды

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ МЕДИ(II) С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

нейное начало графика плавно переходит в горизонтальную линию. В случае образования слабого комплекса горизонтальное плато на кривой не может быть получено в разумных интервалах концентраций металла.



а



б

Рисунок 1. Кривые Жоба для комплексов  $\text{CuL}^1\text{Cl}_2$  (а) и  $\text{CuL}^2\text{Cl}_2$  (б)

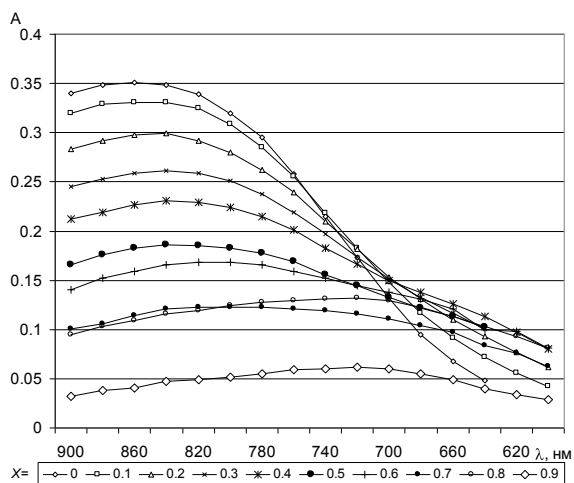
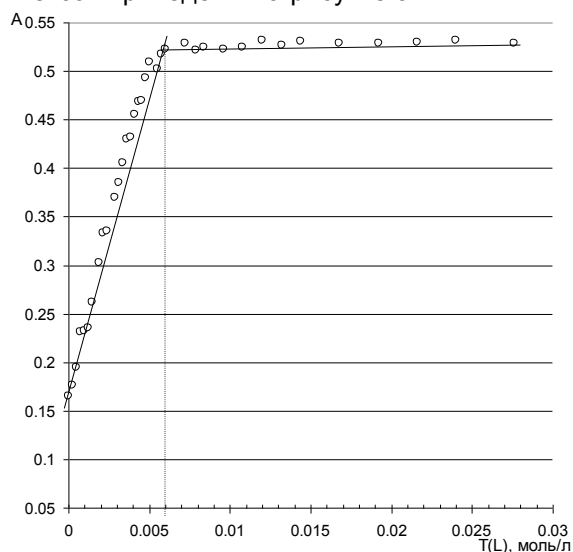


Рисунок 2. Определение максимума поглощения комплекса  $\text{CuL}^2\text{Cl}_2$

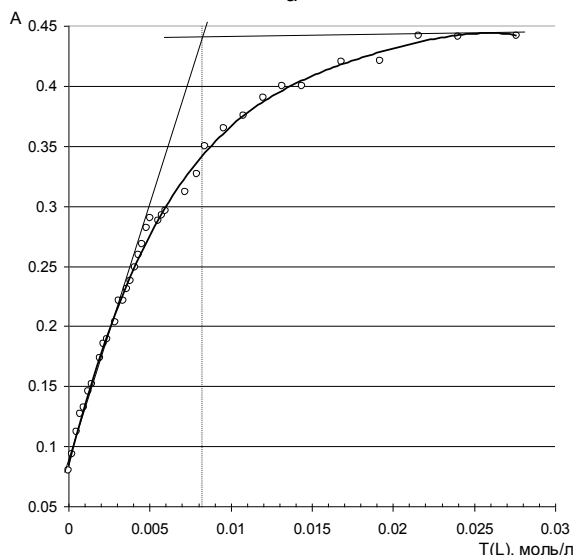
Был проведен эксперимент с лигандами  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$ ,  $\text{L}^3$  и хлоридом меди(II), растворенными в этаноле, соответственно. Концентрация металла равна  $4,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а лиганда из

менялась от 0 до 0,03 моль/л.

Полученные кривые образования комплексов приведены на рисунке 3.



а



б

Рисунок 3. Изменение оптической плотности  $A$  от концентрации лиганда  $T_L$  для комплексов  $\text{CuL}^1\text{Cl}_2$  (а) и  $\text{CuL}^2\text{Cl}_2$  (б)

Кривая образования комплекса  $\text{CuL}^1\text{Cl}_2$  представляет собой две пересекающиеся прямые (рисунок 3, а). Из этого графика определить константу нестойкости невозможно, но можно оценить ее порядок. Для этого строили расчетные кривые, при этом задавали разные величины констант нестойкости в интервале от  $10^{-2}$  до  $10^{-7}$  (рисунок 4).

Как видно, резкий излом на графике появляется при значениях константы нестойкости  $10^{-6}$ - $10^{-7}$ , следовательно, соединение  $\text{CuL}^1\text{Cl}_2$  является комплексом высокой устойчивости.

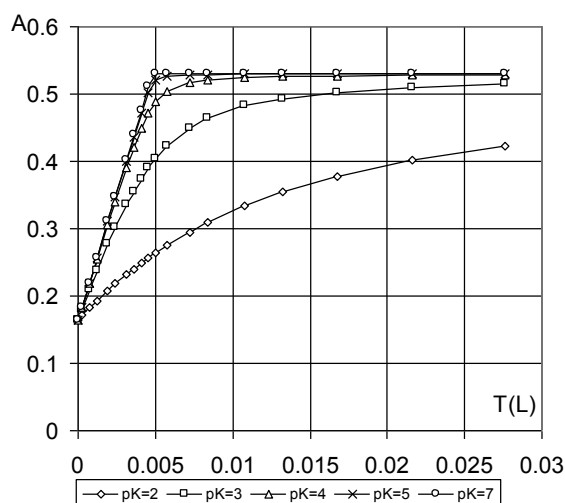


Рисунок 4. Расчетные кривые для разных величин констант нестойкости

Исходя из полученных данных (рисунок 3, б), можно сделать вывод, что соединение  $\text{CuL}^2\text{Cl}_2$  является комплексом средней устойчивости. По разности между фактической кривой и точкой пересечения касательных к ее линейным участкам находили степень диссоциации ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty}}, \quad (2)$$

где  $A_{\infty}$ ,  $A_0$  – оптическая плотность, соответствующая максимальному значению и оптическая плотность, соответствующая значению на фактической кривой.

Константу нестойкости вычисляли из закона разбавления Оствальда по формуле:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C_{ML}}{1 - \alpha}, \quad (3)$$

где  $C_{ML}$  – концентрация комплекса в растворе, моль/л.

Константа нестойкости для комплекса  $\text{CuL}^2\text{Cl}_2$  равна  $6,8 \cdot 10^{-4}$ .

Оптическая плотность растворов, содержащих хлорид меди и лиганд  $L^3$ , оставалась постоянной при любых соотношениях M:L, следовательно, комплекс  $\text{CuL}^3\text{Cl}_2$  не образуется в этих условиях.

Таким образом, комплексы с лигандами  $L^1$  и  $L^2$  являются достаточно устойчивыми в растворе, малая устойчивость комплексного соединения с лигандом  $L^3$ , вероятно, связана с влиянием энтропийного фактора. образо-

вание этого комплекса должно сопровождаться возникновением цикла большого размера (16 атомов), либо нескольких сопряженных друг с другом меньшего размера, что приводит к существенному возрастанию упорядоченности и уменьшению энтропии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения стехиометрии комплексов применяли метод изомольных серий (метод Жоба) [4]. Измерения проводили на серии растворов, в которых сумма общих концентраций иона металла и лиганда постоянна, а их отношение непрерывно изменяется. Растворы этой серии готовили путем смешения раствора соли  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией  $0,06$  моль/дм<sup>3</sup> и растворов одного из лигандов ( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ) с концентрацией  $0,03$  моль/дм<sup>3</sup> в различных соотношениях.

Измерения оптической плотности проводили на приборе Perkin Elmer 124 на длине волны, соответствующей максимуму поглощения комплекса в спектре.

Для определения констант нестойкости комплексов был применен метод молярных отношений [4]. Измерения оптической плотности проводили на приборе Perkin Elmer 124.

Был проведен эксперимент с лигандами  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  и хлоридом меди(II), растворенными в этаноле. Концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  была равна  $4,8 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, а лиганда изменялась от  $0$  моль/дм<sup>3</sup> до  $0,03$  моль/дм<sup>3</sup>. Оптическую плотность измеряли на длине волны  $670$  нм для комплекса  $\text{CuL}^1\text{Cl}_2$  и для комплекса  $\text{CuL}^2\text{Cl}_2$  на длине  $720$  нм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujimori T., Yamada S., Yasui H., Sakurai H., In Y., Ishida T. // J. Biol. Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 10. – pp. 831-841.
2. Schepetkin I., Potapov A., Khlebnikov A., Korotkova E., Lukina A., Malovichko G., Kirpotina L., Quinn M.T. // J. Biol. Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 11. – pp. 499-513.
3. Potapov A. S., E. A. Nudnova, G. A. Domina, L. N. Kirpotina, M. T. Quinn, A. I. Khlebnikov, I. A. Schepetkin // Dalton Trans. – 2009. – 4488-4898.
4. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. – М.: Мир, 1989 г. – 413 с.