

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 661.18 : 547.233

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ  
1-ГЕКСАДЕЦИЛ-4-АЗА-1-АЗОНИАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАН  
БРОМИДА С НИТРАТОМ НИКЕЛЯ В АЦЕТОНЕ

© 2016 г. Е. П. Жильцова\*, С. С. Лукашенко\*, М. Р. Ибатуллина\*<sup>\*,\*\*</sup>,  
М. П. Кутырева<sup>\*\*</sup>, Л. Я. Захарова\*

\* Российская академия наук, Казанский научный центр, Институт органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова, Казань

\*\* Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань  
E-mail: Zhiltsova@iopc.ru

Поступила в редакцию 10.07.2015 г.

Спектрофотометрическим методом (методами Остромысленского–Жоба и молярных отношений) исследовано комплексообразование 1-гексадецил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]октан бромида с нитратом Ni(II) в ацетоне. Установлено и методом математического моделирования подтверждено образование комплексов состава лиганд : металл, равного 3 : 1 и 1 : 1. Определены константы устойчивости комплексов и изменение свободной энергии Гиббса.

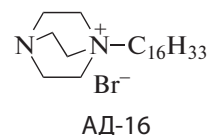
*Ключевые слова:* алкилированное производное циклического диамина 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (DABCO), переходные металлы, комплексообразование, константа устойчивости комплекса.

DOI: 10.7868/S0044453716070359

Алкилированные производные циклического диамина 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (DABCO) привлекают внимание в связи с широким спектром их практически полезных свойств. Они находят применение в качестве компонентов ионных жидкостей [1], экстрагентов нуклеозид-фосфатов [2]. Установлена также их высокая агрегационная, каталитическая и биологическая активности [3–6]. Известно, что комплексы металлов с длинноцепными аминами как линейного, так и циклического типа могут проявлять повышенную функциональную, в том числе каталитическую активность [7, 8]. В связи с этим представляет интерес получение и исследование состава и устойчивости новых комплексных соединений, в которых в качестве лиганда выступают алкилированные производные DABCO (АД).

Спектрофотометрический метод – один из наиболее удобных и информативных при изучении процесса комплексообразования в растворах. В настоящей работе методами Остромысленского–Жоба и молярных отношений (метод насыщения) проведено спектрофотометрическое исследование комплексообразования 1-гексадецил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]октан бромида (АД-16) с нитратом никеля в ацетоне. Использование АД-16 в качестве лиганда (L) обусловлено его высокими каталитическими свойствами в процессах гидролиза и аминолиза эфиров кислот

фосфора [6, 9], солюбилизующим действием по отношению к практически важным субстратам [10], проявлением антимикробного влияния [6]. Образование комплексов этого поверхностно-активного вещества (ПАВ) с металлами может привести к усилению его функциональной активности.



#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алкилированное производное DABCO (АД-16) получали взаимодействием 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана с гексадецилбромидом по методике [11]. Соль Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (степень чистоты 99%) фирмы Агрос использовали без предварительной очистки. Для приготовления растворов использовали свежеперегранный ацетон марки “ч.д.а.”.

Электронные спектры поглощения при исследовании состава и устойчивости комплекса снимали на спектрофотометре “Specord 250 Plus” в области длин волн 190–900 нм, при температуре 25 ± 0.01 °С. Для измерения использовали термостатируемые кварцевые кюветы толщиной 1.0 и

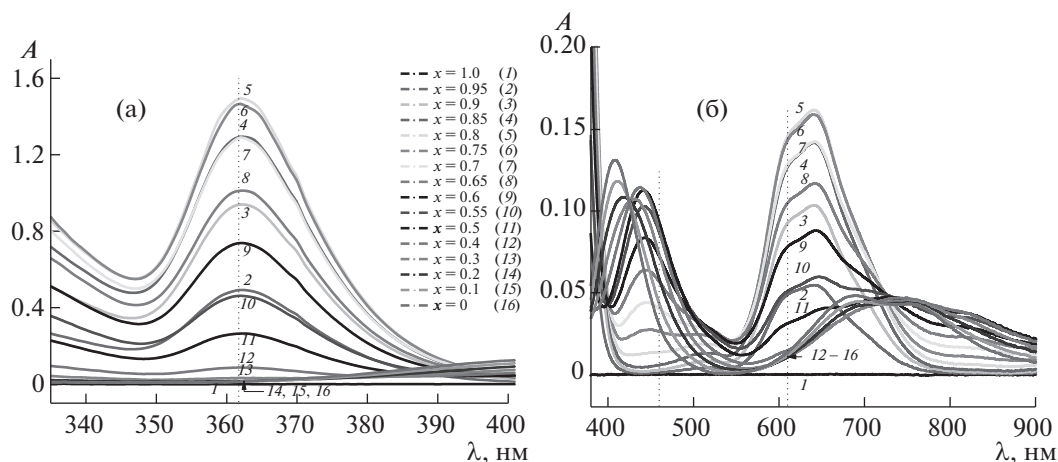


Рис. 1. Электронные спектры растворов АД-16 с  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ацетоне при различных величинах  $X = c_{\text{АД-16}} / (c_{\text{АД-16}} + c_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2})$  в диапазонах длин волн 340–400 нм (а) и 380–900 нм (б);  $c_{\text{АД-16}} = 0\text{--}0.005$  М,  $c_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = 0\text{--}0.005$  М,  $c_{\text{общ}} = 0.005$  М,  $l = 1$  см,  $25^\circ\text{C}$ .

0.5 см. Точность измерения оптической плотности ( $A$ ) составляла  $\pm 1\%$ .

**Оценка состава и констант устойчивости.** При изучении комплексообразования в качестве растворителя использовали ацетон. Рабочие растворы АД-16 готовили растворением его точных навесок в органическом растворителе. Растворы, содержащие ионы  $\text{Ni}(\text{II})$ , готовили из соответствующего нитрата. Составы и константы образования комплексов определяли методом Остромысленского–Жоба из зависимостей интенсивности поглощения раствора от объемных соотношений растворов лиганда (АД-16) и соли равной концентрации и методом насыщения из зависимостей интенсивности поглощения раствора от концентрации лиганда при постоянной концентрации соли.

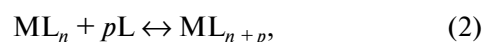
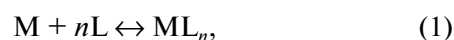
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для установления параметров комплексообразования ионов  $\text{Ni}(\text{II})$  с лигандом АД-16 в растворе ацетона проведены спектральные исследования. Согласно данным электронной спектроскопии в ацетоне установлено, что в диапазоне длин волн 340–1100 нм лиганд АД-16 не имеет полос поглощения (рис. 1). В аналогичных условиях соль  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  имеет полосу поглощения при длине волны 409 нм и широкую смешанную полосу с максимумами при 686 и 756 нм (рис. 1). Введение в раствор АД-16 соли  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  приводит к изменению спектральной картины вследствие образования комплексных соединений. В электронных спектрах смеси АД-16– $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ацетоне наблюдается исчезновение полосы при 409 нм и появление новых полос при  $\lambda = 362$  нм (т.е. с гипсохромным сдвигом

на 47 нм) и 442 нм (т.е. с bathochromным сдвигом на 33 нм). Кроме того, исчезает максимум при 686 нм, появляются новая полоса при 641 нм (т.е. с гипсохромным сдвигом на 45 нм) и новый максимум при 816 нм в наиболее длинноволновой смешанной полосе (рис. 1).

На рис. 1а, б приведены электронные спектры в системе АД-16– $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при различных соотношениях компонентов  $X = C_{\text{АД-16}} / (C_{\text{АД-16}} + C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2})$ , и при постоянной их суммарной концентрации (0.005 моль/л). Характер зависимости оптической плотности смеси от значения  $X$  при длинах волн 362 и 610 нм, а также 460 нм (рис. 2) свидетельствует о том, что в системе АД-16– $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  образуются две комплексные формы. Первой соответствуют полосы поглощения с максимумами при 362 нм (рис. 1а) и 641 нм (рис. 1б) и состав  $M : L = 1 : 3$  ( $M$ –металл); второй–полосы поглощения с максимумом при 442 нм (рис. 1б) и состав  $M : L = 1 : 1$ .

Образование двух комплексных форм с составами 1 : 3 и 1 : 1 подтверждено также данными метода молярных отношений (рис. 3). Тем не менее, существование в растворе как минимум двух комплексов ставит вопрос о правильности соотношения величин  $X_{\text{max}}$  на зависимостях рис. 2 с составом образующихся комплексных соединений. В связи с этим проведен математический анализ полученных результатов. В соответствии с экспериментальными данными для исследуемой системы, содержащей металл и лиганд, наиболее вероятно реализация следующих равновесий:



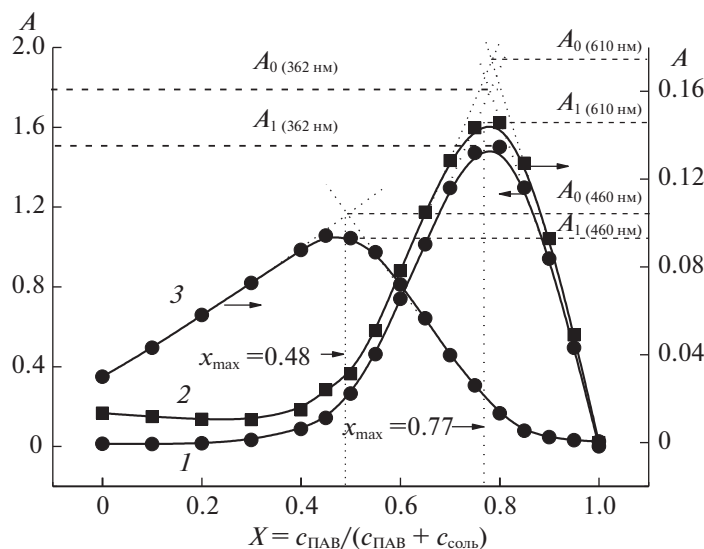


Рис. 2. Зависимости величины оптической плотности в растворах АД-16 с  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ацетоне от соотношения  $X$  при 362 (1), 610 (2) и 460 нм (3); остальные условия см. рис. 1.

в которых для образующихся комплексов  $\text{ML}_n$  и  $\text{ML}_{n+p}$  значение  $n = 1$ , а  $p = 2$ . Согласно [12, 13], в этом случае положение максимума на кривой Жоба описывается выражением

$$\frac{X_{\max}}{1 - X_{\max}} = n - \frac{p(n+p)c_2}{c_{\text{общ}}(1 - X_{\max})} + \frac{pc_2}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)c_1 + c_2} \left[ 1 + \frac{n(c_1 + c_2) + pc_2}{c_{\text{общ}}(1 - X_{\max})} \right], \quad (3)$$

где  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  — коэффициенты экстинкции  $M$  и комплексов  $\text{ML}_n$  и  $\text{ML}_{n+p}$ ,  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации этих же комплексов,  $c_{\text{общ}}$  — суммарная концентрация смесевых растворов  $M$  и  $L$ .

Для равновесия (1), т.е. образования комплекса  $\text{ML}$ , на длине волны 460 нм, (рис. 1, 2) использование уравнения (3) затруднено вследствие наличия большого числа неизвестных параметров. Однако, в случае равновесия (2) при длине волны 362 нм коэффициент экстинкции  $M$   $\varepsilon_0 \approx 0$  (рис. 1). Кроме того, при допущении, что на этой длине волны поглощает преимущественно второй комплекс, т.е.  $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$  и, следовательно, величина  $\varepsilon_1 c_1 / \varepsilon_2 \ll c_2$ , уравнение (3) может быть преобразовано в выражение:

$$\frac{X_{\max}}{1 - X_{\max}} = n - \frac{p(n+p)c_2}{c_{\text{общ}}(1 - X_{\max})} + p \left[ 1 + \frac{n(c_1 + c_2) + pc_2}{c_{\text{общ}}(1 - X_{\max})} \right]. \quad (4)$$

Согласно (4), в присутствии в растворе, помимо комплекса  $\text{ML}_{n+p}$ , до 50% соединения состава  $\text{ML}$  ( $n = 1$ ), значение стехиометрического коэффициента лиганда ( $s = n + p = 1 + p$ ) в комплексе  $\text{ML}_{n+p}$  близко к трем (рис. 4). Это свидетельствует о близости найденного методом Жоба состава комплекса  $\text{ML}_3$  (рис. 2) к истинному значению.

Для систем со ступенчатым комплексообразованием (уравнения (1), (2)) фиксируемая экспериментальным путем оптическая плотность ( $A_{\text{эфф}}$ ) может быть записана в виде уравнения [14]:

$$A_{\text{эфф}} = \varepsilon_M[M] + \varepsilon'_L C'_L + \varepsilon_1[\text{ML}_n] + \varepsilon_2[\text{ML}_{n+p}], \quad (5)$$

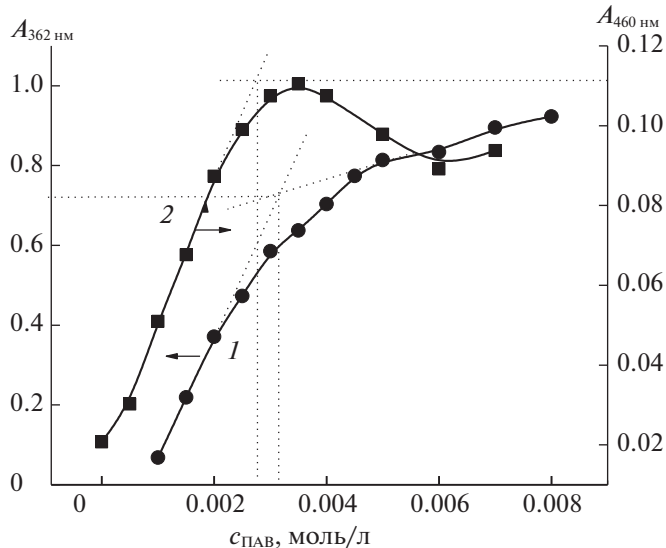
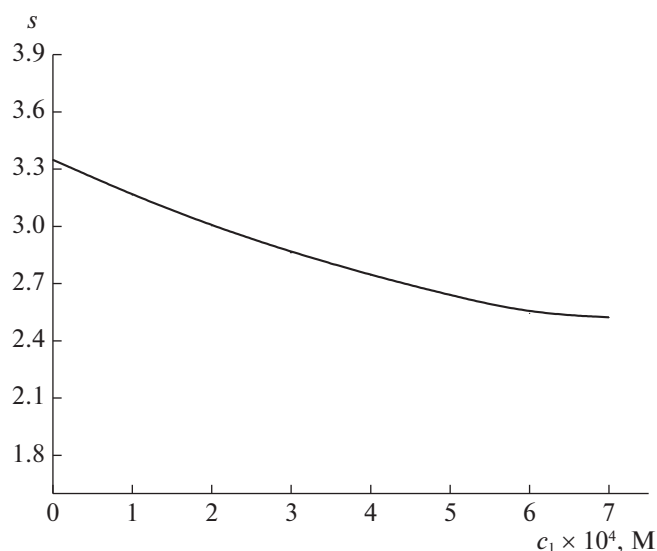


Рис. 3. Зависимости оптической плотности растворов АД-16 с  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ацетоне от концентрации АД-16 при  $\lambda = 362$  нм,  $c_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = 0.001$  М,  $l = 0.5$  см (1) и при  $\lambda = 460$  нм,  $c_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = 0.003$  М,  $l = 1$  см (2);  $25^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.** Расчетные значения индекса  $s = n + p$  в комплексе  $ML_{n+p}$  (уравнение (2)) в присутствии комплекса  $ML$  (уравнение (1)) в растворах АД-16 с  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  в ацетоне при  $X_{max} = 0.77$  (концентрация ионов металла  $0.00125$  М),  $n = 1$ ,  $c_{общ} = 0.005$  М,  $\lambda = 362$  нм,  $25^\circ C$ .

где  $\epsilon'_L$  — средний смешанный коэффициент экстинкции всех форм лиганда, за исключением связанного в комплексы  $ML_n$  и  $ML_{n+p}$ ,  $c'_L$  — концентрация этих форм лиганда. При наличии практически индивидуальных неперекрывающихся полос поглощения образующихся в системе АД-16– $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  комплексов составов  $M : L = 1 : 3$  и  $1 : 1$ , отсутствие или существенно более слабое поглощение катионов металла по сравнению с поглощением образующихся комплексов на рабочих длинах волн, отсутствие поглощения лиганда на последних приводит к тому, что фиксируемая в методе Остромысленского–Жоба величина  $A_{эфф}$  определяется преимущественно присутствием соответствующего комплекса и слабо зависит от наличия второго комплекса и несвязанных в комплексы исходных компонентов системы. Можно отметить также близость рассчитанных методами Остромысленского–Жоба и

молярных отношений значений степени диссоциации комплексов (таблица):

$$\alpha = (A_0 - A_1)/A_0. \quad (6)$$

В методе Остромысленского–Жоба  $A_0$  — оптическая плотность, отвечающая комплексу при полном отсутствии диссоциации,  $A_1$  — оптическая плотность максимума экспериментальной кривой (рис. 2); в методе молярных отношений  $A_0$  и  $A_1$  — оптическая плотность соответственно точки пересечения касательных на кривой насыщения (рис. 3) и экспериментальное значение  $A$ , отвечающее найденной для точки пересечения концентрации ПАВ.

Все это позволяет рассчитать эффективные значения параметров процесса комплексообразования —  $\alpha$ , константу устойчивости комплекса ( $\beta$ ), константу нестойкости ( $K$ ), а также изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) при температуре  $298.15$  К [15, 16]. Константу устойчивости комплекса общего состава  $M_mL_s$  рассчитывали по способу Бабко [14, 17]:

$$\beta = [(1 - \alpha)c_{M,1}]^m / [m(\alpha c_{M,1})^m ((s/m)\alpha c_{M,1})^s], \quad (7)$$

где  $c_{M,1}$  — общая концентрация металла в растворе с максимальным значением  $A$  на кривой изомолярной серии (рис. 2). Значения  $K$  и  $\Delta G$  определяли по уравнениям:

$$K = 1/\beta, \quad (8)$$

$$\Delta G = -2.3RT \lg \beta. \quad (9)$$

Найденные значения  $\alpha$ ,  $K$ ,  $\beta$ ,  $\Delta G$  приведены в таблице. Из полученных данных видно, что образующийся в растворах АД-16– $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  комплекс с соотношением металла к ПАВ, равном  $1 : 3$ , является комплексом высокой устойчивости. Комплекс состава  $1 : 1$  характеризуется существенно более низким значением  $\lg \beta$  и более высоким значением изменения свободной энергии Гиббса. Это свидетельствует о том, что образование комплекса указанного состава менее предпочтительно.

Таким образом, установлено, что алкилированное производное 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана в ацетоне образует с переходным металлом комплексы различного состава и степени устойчивости. При этом имеет место тенденция пре-

Эффективные значения степени диссоциации ( $\alpha$ ), константы нестойкости ( $K$ ), константы устойчивости ( $\beta$ ) комплексов АД-16 с нитратом  $Ni(II)$ , изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) их образования в ацетоне

$M : \text{ПАВ}$	$\lambda$ , нм	$\alpha$	$K$ , моль/л	$\beta$ , л/моль	$\lg \beta$	$-\Delta G$ , кДж/моль
1 : 3	362	0.158 (0.167)	$3.9 \times 10^{-11}$	$2.56 \times 10^{10}$	10.4	59.3
	610	0.154	$3.5 \times 10^{-11}$	$2.86 \times 10^{10}$	10.5	59.6
1 : 1	460	0.0854 (0.0807)	$1.99 \times 10^{-5}$	50200	4.7	26.8

Примечание. В скобках приведено значение, рассчитанное из данных метода насыщения.

имущественного образования комплекса с более высоким содержанием лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 15-03-05434\_а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vecchi A., Melai B., Marra A. et al.* // J. Org. Chem. 2008. V. 73. № 16. P. 6437.
2. *Tabushi I., Imuta J., Seko N., Kobuke Y.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 19. P. 6287.
3. *Menger F.M., Persichetti R.A.* // J. Org. Chem. 1987. V. 52. № 15. P. 3451.
4. *Tamkovich N.V., Malyshev A.V., Konevets D.A. et al.* // Russ. J. Bioorg. Chem. 2007. V. 33. № 2. P. 233.
5. *Pashirova T.N., Zhiltsova E.P., Kashapov R.R. et al.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2010. V. 59. № 9. P. 1745.
6. *Zhiltsova E.P., Pashirova T.N., Kashapov R.R. et al.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2012. V. 61. № 1. P. 113.
7. *Bhattacharya S., Kumari N.* // Coordination. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 17–18. P. 2133.
8. *Griffiths P.C., Fallis I.A., Tatchell T. et al.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 144. № 1–2. P. 13.
9. *Жильцова Е.П., Кашипов Р.Р., Захарова Л.Я. и др.* // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 2. С. 241.
10. *Kashapov R.R., Pashirova T.N., Kharlamov S.V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 35. P. 15891.
11. *Zakharova L.Ya., Pashirova T.N., Kashapov R.R. et al.* // Kinetics and Catalysis. 2011. V. 52. № 2. P. 179.
12. *Katzin L.I., Gebert E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 12. P. 5455.
13. *Woldbye F.* // Acta Chem. Scandinavica. 1955. V. 9. № 2. P. 299.
14. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. В.М. Вдовенко. М.: Химия, 1964. 268 с.
15. *Бабко А.К.* Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев: АН УССР, 1955. 328 с.
16. *Антипова И.А., Муха С.А., Медведева С.А.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 3. С. 379.
17. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.