

УДК 541.49:547.217.2'217.4'279.53+547.29'054.4:546.562

doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.33-51

**КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА
1,8-БИС(ГИДРАЗИДОМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ОКТАНА
И 1,10-БИС(ГИДРАЗИДОМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ДЕКАНА
НА ПРИМЕРЕ МЕДИ(II)**

*В.В. Неклюдов¹, Г.А. Боос¹, М.М. Шулаева², О.А. Лодочникова²,
Г.А. ЧмUTOва¹, Е.П. Булавина¹, Р.Р. Амиров¹*

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
г. Казань, 420088, Россия

Аннотация

Для двух соединений, обладающих противотуберкулезной активностью, – 1,8-бис(гидразидометилсульфонил)октана и 1,10-бис(гидразидометилсульфонил)декана – в водном растворе и в среде водного диметилсульфоксида (60 об. % ДМСО) соответственно методами спектрофотометрии, рН-потенциометрии (температура 25 °С; переменная ионная сила) и математического моделирования исследованы состояние в растворе, протолитические свойства, а также поведение в реакциях комплексообразования с медью(II). 1,8-Бис(гидразидометилсульфонил)октан в водном растворе присутствует в мономерном нейтральном состоянии, 1,10-бис(гидразидометилсульфонил)декан в водно-ДМСО растворителе тетрамеризован. Медь(II) образует с 1,8-бис(гидразидометилсульфонил)октаном моноядерные комплексы состава 1:1 и 1:2, для 1,10-бис(гидразидометилсульфонил)декана оценена устойчивость комплекса состава 1:1. Комплексы меди(II) с каждым соединением получены по гетерогенной реакции и выделены в твердом виде. Структура биядерного комплекса меди(II) с 1,8-бис(гидразидометилсульфонил)октаном установлена методом РСА. Предположен состав биядерного димерного комплекса меди(II) с 1,10-бис(гидразидометилсульфонил)деканом.

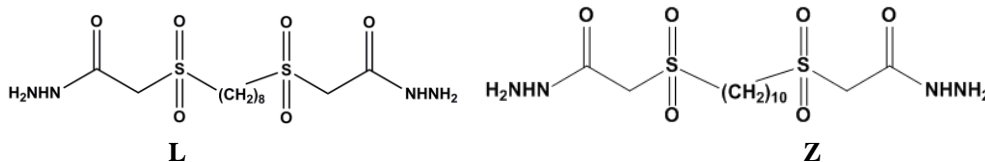
Ключевые слова: 1,8-бис(гидразидометилсульфонил)октан, 1,10-бис(гидразидометилсульфонил)декан, медь(II), протолитические свойства, комплексообразование, дентатность лигандов, пространственная структура

Введение

Направленный синтез соединений с противотуберкулезной активностью, исследование физико-химических свойств таких соединений по-прежнему продолжают оставаться актуальными. α,ω -Бис(амидо- и гидразидометилсульфинил- и сульфонил)алканы – производные серасодержащих дикарбоновых кислот – запатентованы в качестве потенциальных противотуберкулезных средств [1]. Из соединений данного ряда ранее определены количественные параметры протолитических равновесий и реакций комплексообразования в растворе только для амидных

производных [2, 3]. Соединения, включающие одновременно сульфонильные и гидразидные фрагменты, в этом плане не рассматривались.

Объектами исследования в настоящей работе явились 1,8-бис(гидразидометилсульфонил)октан (**L**) и 1,10-бис(гидразидометилсульфонил)декан (**Z**).



Сведения о состоянии соединений в растворе, способности быть лигандами в реакциях комплексообразования отсутствуют, как и в целом для α,ω -бис(гидразидосульфонил)алканов.

Исследована растворимость соединений **L** и **Z**. В воде растворимость соединения **L** составляет $1.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В этаноле соединение практически не растворимо. Присутствие неионного ПАВ Бридж-35 мицеллярной концентрации 10^{-2} моль/л (ККМ $6 \cdot 10^{-5} - 9.1 \cdot 10^{-5}$ моль/л [4]) не повышает растворимость соединения (не удается создать концентрацию C_L $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). При нагревании соединение растворяется, а при охлаждении вновь выпадает в виде обильного осадка (возможно, продукта взаимодействия соединения и ПАВ).

Вещество **Z** растворимо в воде еще менее, чем соединение **L**. Не достигается концентрация $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Введение Бридж-35 при последовательном увеличении концентраций 0.02, 0.05, 0.07 и 0.10 моль/л не приводит к увеличению растворимости соединения **Z** (в отличие от растворимости 1,5-бис(амидометилсульфонил)пентана [3]). Присутствие в растворе диметилсульфоксида (только начиная с концентрации ДМСО 60 об. % и выше) содействует растворению соединения **Z**.

Цель настоящего исследования – охарактеризовать поведение в растворах соединений **L** и **Z** – потенциально полидентатных лигандов, выявить возможность их взаимодействия с медью(II) – типичным комплексообразователем и жизненно необходимым микроэлементом.

Экспериментальная часть

Значения pH растворов измеряли на pH-метре pH/ORP Meter HANNA instruments (компания HANNA instruments Deutschland GmbH, Германия) с комбинированным электродом Ohaus ST-310. Электронные спектры поглощения (ЭСП) свежеприготовленных растворов зарегистрированы относительно растворителя на спектрофотометре SHIMADZU UV mini-1240 (фирма SHIMADZU, Япония) в кварцевых кюветах (толщину поглощающего слоя варьировали: 0.1, 1 см). В случае водно-диметилсульфоксидных сред исследуемые растворы соединения **Z** и растворы сравнения содержали диметилсульфоксид в одинаковой концентрации. Во всех остальных случаях раствором сравнения являлась вода.

Соединения **L** и **Z** синтезировали и идентифицировали согласно способу [1]. В работе применяли неионное поверхностно-активное вещество Бридж-35 фирмы MP Biomedicals, LLC (M 1199.54 г/моль). Растворы соединения **L** и ПАВ готовили по точной навеске. Использовали хлороводородную кислоту, водные рас-

творы нитратов меди(II), кобальта(II), приготовленные из кристаллогидратов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации х.ч.

Исследования выполнены в водных и водно-органических растворах, содержащих 60 об. % ДМСО. Диметилсульфоксид очищали перегонкой [5]. Стеклоанный электрод перед работой выдерживали не менее суток в водно-органическом растворителе. Калибровку стеклянного электрода проводили, согласно [6], по растворам хлороводородной кислоты различных концентраций в данном водно-органическом растворителе. Воспроизводимые значения потенциалов стеклянного электрода устанавливались в течение 5–10 мин. Ионную силу растворов создавали за счет их компонентов, поскольку введение фонового электролита понижает растворимость соединений и может влиять на процессы ассоциации в растворе.

В рассмотренных системах, содержащих медь(II), отсутствуют окислительно-восстановительные взаимодействия: спектры поглощения растворов практически не изменяются со временем (в течение 1–1.5 ч).

Экспериментальные данные, как и в работах [2, 3], обрабатывали по программе SPESSP [7]. Использована версия программы SPESSP, учитывающая ионную силу растворов при определении активности реагентов по уравнению Девис – Васильева [8]. Достоверность выбранных моделей охарактеризована факторами F и R [9, 10]. Средняя доля отклонений экспериментальных данных от расчетных (R-фактор [10]) составила менее 0.05 (5%). Отсутствие какой-либо реакции из предполагаемого набора означает, что максимальная доля накопления образующейся по соответствующей реакции формы меньше 0.05 (5%).

Синтез комплексов. При синтезе комплексов меди(II) исходили из соотношений количеств веществ медь(II) : соединение **L** (либо **Z**), равных 1:1. К навеске вещества **L** (0.0966 г, 0.25 ммоль) добавляли 1.0 мл дистиллированной воды, перемешивали, к суспензии приливали 2.5 мл 0.1 М раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.25 ммоль), снова перемешивали и через 10 мин добавляли 15 мл этанола. Несколько раз (3–4) после испарения жидкости добавляли этанол и вновь давали жидкости испариться. Аналогично поступили с веществом **Z** (0.1036 г, 0.25 ммоль). Во избежание осложняющих процесс комплексообразования окислительно-восстановительных взаимодействий, подобных тем, что наблюдались в системе медь(II) – дигидриды малоновой кислоты в водном и водно-ДМСО растворах [11], следует исходить из суспензии соединения **L** с небольшим содержанием воды.

Анализ на содержание меди. Содержание меди в образцах после растворения навесок (m , г) в избытке раствора комплексона III в присутствии аммиачно-хлоридного буфера (рН 10.40) определено спектрофотометрически с использованием построенного по стандартным растворам градуировочного графика. Градуировочная функция для λ 725 нм имеет вид:

$$A - (3.43 \pm 2.22) \cdot 10^{-3} = (73.86 \pm 1.89) \cdot m, \quad r = 0.99935,$$

где A – оптическая плотность раствора

Условия приготовления стандартных растворов такие же, как при выполнении анализа образцов.

Особенность определения состояла в том, что при обработке навески образца раствором трилона Б в присутствии аммиачно-хлоридного буфера анионы

ЭДТА (Y^{4-}) вытесняют соединения **L** (либо **Z**) из внутренней координационной сферы меди(II) за счет образования более прочного комплексоната меди(II) $[CuY]^{2-}$ ($\lg \beta$ 18.80 [12]). Появлялся осадок белого цвета, а раствор над осадком приобретал голубую окраску. Суспензию перемешивали, оставляли в закрытой склянке на сутки. Раствор и осадок хорошо расслаивались. Для анализа отбирали аликвоту раствора (надосадковой жидкости), которую фотометрировали. Находили оптическую плотность при длине волны 725 нм. Содержание меди в образце (m , г) вычислено по уравнению “ $m(Cu) - A_{725}$ ”:

$$m(Cu), \text{ г} = (10.66 \pm 0.21) \cdot 10^{-3} \cdot A + (0.46 \pm 0.28) \cdot 10^{-4}.$$

Другой осложняющий момент был связан с тем, что, в частности, стехиометрия выделенного биядерного комплекса $[Cu_2L_3](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ не совпадала с соотношением концентраций меди(II) и соединения **L** (1:1), примененных для синтеза комплекса. В итоге конечный продукт кристаллизации наряду с комплексом также содержал непрореагировавший нитрат меди(II). Вклад каждого из двух компонентов в суммарное поглощение определен как результат решения системы уравнений:

$$\begin{aligned} x + y &= m, \\ 0.0809 \cdot x + 0.3384 \cdot y &= m_{Cu}^{эк}, \end{aligned}$$

где m – навеска взятого для анализа продукта кристаллизации, x – масса биядерного комплекса, y – масса нитрата меди(II), содержащиеся в навеске, $m_{Cu}^{эк}$ – экспериментально определенное содержание меди в навеске m , 0.0809 и 0.3384 – вычисленное содержание меди в комплексе $[Cu_2L_3](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ и нитрате меди(II) соответственно.

Подобным образом поступали при анализе комплексов предположенных составов $[Cu_2Z_4](NO_3)_4$ и $[Cu_2Z_4](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$.

Рентгеноструктурный анализ. Кристалл $\{(C_{36}H_{78}Cu_2N_{12}O_{18}S_6)^{4+}, 4(NO_3)^-, 2(H_2O)\}$, $M = 1570.64$), голубые, пластинчатые, моноклинные, пространственная группа $I2/a$, при $T = 150 \text{ K}$ $a = 16.722(2)$, $b = 9.2115(15)$, $c = 42.274(8) \text{ \AA}$, $\beta = 98.298(10)^\circ$, $V = 6443.5(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Карра Apex II CCD ($T = 150 \text{ K}$, $\lambda_{Mo-K\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор). Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXT-2014/5 [13] и уточнена сначала в изотропном, а затем в анизотропном приближении по программе SHELXL-2017/1 [14]. Положения H(C) атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнялись по модели «наездник», H(N)- и H(O)-атомы водорода были выявлены из разностных рядов Фурье и уточнялись изотропно. Окончательные R-факторы равны $R_1 = 0.0422$, $wR_2 = 0.0921$. Все расчеты проводили с помощью программ WinGX [15] и APEX2 [16]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных, номер депонента 1936525.

Результаты и их обсуждение

Свойства 1,8-бис(гидразидометилсульфонил)октана. Спектры поглощения водных растворов соединения **L** различных концентраций приведены на рис. 1.

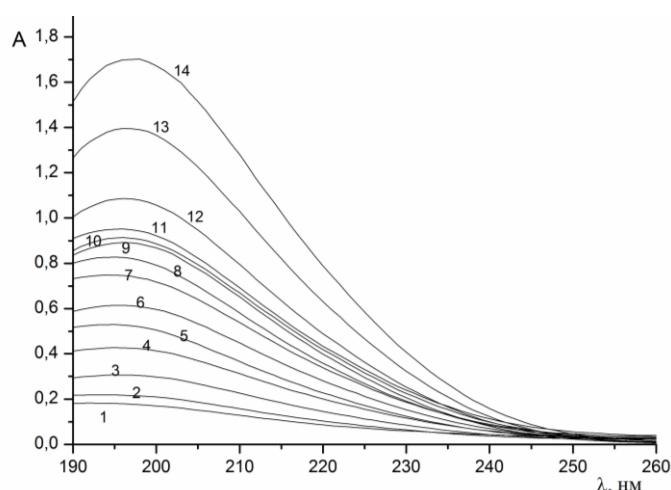


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов соединения **L**. Концентрации $C_L \cdot 10^4$, моль/л: 1 – 0.10, 2 – 0.20, 3 – 0.30, 4 – 0.40, 5 – 0.50, 6 – 0.60, 7 – 0.70; 8 – 0.80; 9 – 0.90; 10 – 1.00; 11 – 1.20; 12 – 1.50; 13 – 2.00; 14 – 10.00. $l = 1$ см. pH: 1 – 5.97, 2 – 5.98, 3 – 5.96, 4 – 5.94, 5 – 5.94, 6 – 6.97, 7 – 6.26; 8 – 5.94, 9 – 5.97, 10 – 5.94, 11 – 5.21, 12 – 6.21, 13 – 6.08

Максимум полос поглощения приходится на область длин волн 193–196 нм со средним значением молярного коэффициента поглощения $1.025 \cdot 10^4$ л/(моль·см). В области концентраций $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л увеличение содержания соединения не изменяет положение полос поглощения, возрастает лишь их интенсивность. Молярный коэффициент поглощения остается практически постоянным, что может указывать на неизменность поглощающей формы соединения **L** (вероятнее всего, мономерной). Закон Бугера – Ламберта – Бера выполняется для исследованного интервала концентраций водного раствора соединения **L** и длин волн. Полученные данные могут быть использованы для количественного определения соединения по методу градуировочных графиков, например,

$$A_{220} = (0.03689 \pm 0.00628) + (3.945 \cdot 10^3 \pm 22) \cdot C_L, \quad r = 0.99959,$$

$$A_{210} = (0.04978 \pm 0.0098) + (6.457 \cdot 10^3 \pm 35) \cdot C_L, \quad r = 0.99962,$$

$$A_{200} = (0.06454 \pm 0.01535) + (8.607 \cdot 10^3 \pm 54) \cdot C_L, \quad r = 0.99948.$$

Отметим, что влияние концентрации рассматриваемого сульфонильного производного дигидразида карбоновой кислоты в водном растворе на спектры поглощения отличается от такового влияния на спектры поглощения соответствующих производных диамидов кислот [2, 3]. Так, в случае водного раствора 1,4-бис(амидометилсульфинил)бутана по мере увеличения концентрации соединения имеет место уширение полос поглощения, что затрудняет определение положения максимума полосы поглощения. Для молярного коэффициента поглощения растворов соединения разных концентраций имела место тенденция к его уменьшению с увеличением концентрации вещества. Объяснение наблюдаемому явлению дано авторами работы [2] в предположении возможной самоассоциации соединения в водном растворе в составе кластерных структур с переменным содержанием воды и вещества (без непосредственного контакта молекул).

Равновесие	lg K	α_{\max}	pH _{max}
$\mathbf{L} + \mathbf{H}^+ \rightleftharpoons [\mathbf{LH}]^+ \quad (1)$	2.81 ± 0.04	0.42	2.87
$\mathbf{L} + 2\mathbf{H}^+ \rightleftharpoons [\mathbf{LH}_2]^{2+} \quad (2)$	5.01 ± 0.15	0.09	2.87
$2\mathbf{L} \rightleftharpoons [\mathbf{L}(\mathbf{L}^1\mathbf{H}_{-1})]^- + \mathbf{H}^+ \quad (3)$	-5.91 ± 0.07	0.59	9.61
${}^*\mathbf{L}^1 \rightleftharpoons [\mathbf{L}^1\mathbf{H}_{-1}]^- + \mathbf{H}^+ \quad (4)$	-10.3 ± 1.1	0.09	10.30
$\mathbf{L}^1 \rightleftharpoons [\mathbf{L}^1\mathbf{H}_2]^{2-} + 2\mathbf{H}^+ \quad (5)$	-19.78 ± 0.23	0.62	10.30

* \mathbf{L}^1 – имидольная форма соединения \mathbf{L} .

Выполнено рН-метрическое титрование растворов соединения \mathbf{L} кислотой и щелочью. Экспериментальные данные приведены на рис. 2, а в виде зависимости функции образования от рН. Обработка экспериментальных данных (R-фактор 3.40%) показала, что в кислой среде сосуществуют монопротонированная и дипротонированная частицы (равновесия (1) и (2)) Максимальная доля накопления двукратно протонированной формы $[\mathbf{LH}_2]^{2+}$ в условиях данного эксперимента составляет 9.0%.

Долевое распределение форм показано на рис. 2, б. Нумерация кривых (1)–(5) на рисунке соответствует нумерации равновесий (1)–(5).

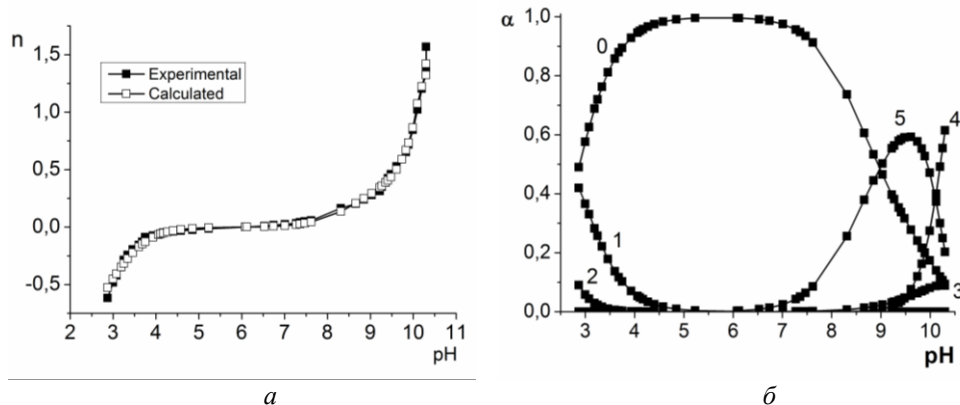


Рис. 2. Зависимость n – рН (а). Концентрации, моль/л: $C_{\mathbf{L}} 1.036 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{HCl}} 4.0 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{NaOH}} 1.72 \cdot 10^{-3}$. $V_0 = 20.0$ мл. Диаграмма долевого распределения (б) в зависимости от рН соединения \mathbf{L} , протонированных и депротонированных частиц в водном растворе: 0 – \mathbf{L} ; 1 – $[\mathbf{LH}]^+$; 2 – $[\mathbf{LH}_2]^{2+}$; 3 – $[\mathbf{L}(\mathbf{L}^1\mathbf{H}_{-1})]^-$; 4 – $[\mathbf{L}^1\mathbf{H}_{-1}]^-$; 5 – $[\mathbf{L}(\mathbf{L}^1\mathbf{H}_{-1})]^-$

Отметим в плане сопоставления, что гидразидные фрагменты адипиновой кислоты (четыре метиленовые группы отделяют гидразидные заместители), согласно [11], прочнее удерживают протоны [$\lg K_1 3.61 \pm 0.10$, $\lg K_2 6.54 \pm 0.03$, $I 0.01$ (NaNO_3) соответственно] по сравнению с соединением \mathbf{L} . Возможно, сказывается присутствие атомов кислорода двух сульфоновых групп в составе соединения \mathbf{L} , что приводит к снижению электронной плотности на реакционных центрах (первичных атомах азота гидразидных фрагментов).

Соединение \mathbf{L} образует монодепротонированную димерную частицу $[\mathbf{L}(\mathbf{L}^1\mathbf{H}_{-1})]^-$ (равновесие (3)). Мономерные имидольные формы $[\mathbf{L}^1\mathbf{H}_{-1}]^-$ и $[\mathbf{L}^1\mathbf{H}_2]^{2-}$ (равновесия (4) и (5)) существуют при более высоких значениях рН, чем димерная частица. При этом максимальная доля накопления монодепротонированной формы составляет лишь 9%. Вычислена константа димеризации процесса (6):



$$\lg K_6 = \lg K_3 - \lg K_4 = -5.9 + 10.3 = 4.4.$$

Как видно, процесс димеризации термодинамически благоприятен.

Сведения о константах диссоциации имидольных форм дигидразидов кислот, в отличие от соответствующих данных для моногидразидов кислот, в литературе отсутствуют.

Система медь(II) – 1,8-бис(гидразидометилсульфонил)октан. При определении стехиометрии и констант равновесий в системе медь(II) – **L** использовали свежеприготовленные растворы и невысокие концентрации реагентов, исключая протекание возможных окислительно-восстановительных процессов в системе. Электронные спектры поглощения водных растворов нитрата меди(II), соединения **L** и растворов, содержащих оба реагента, приведены на рис. 3, а.

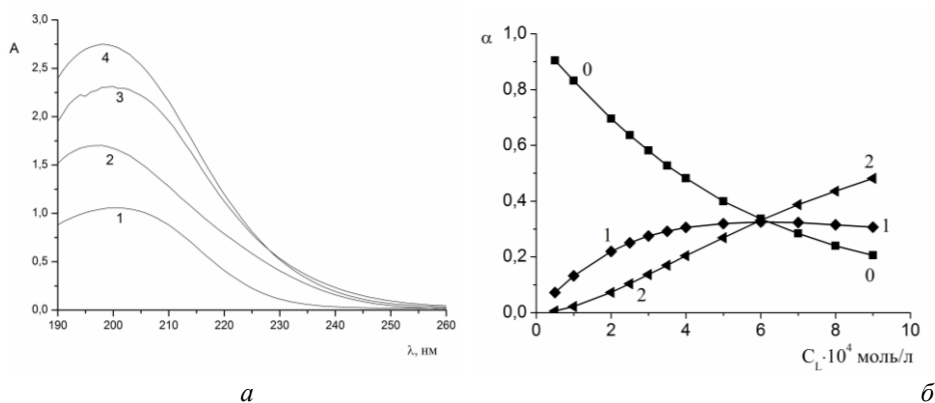


Рис. 3. Спектры поглощения (а) водных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1), соединения **L** в отсутствие (2) и в присутствии меди(II) (3), аддитивный спектр поглощения системы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -**L** (4). Концентрации, моль/л: $C_L \cdot 10^4$ (2, 3); $C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot 10^5$ (1, 3). pH: 1 – 5.40; 2 – 5.55, 3 – 5.03. $l = 1$ см. Долевое распределение комплексных форм (б) в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – **L**. $C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot 10^4$ моль/л. 0 – Cu^{2+} , 1 – $[\text{CuL}]^{2+}$, 2 – $[\text{CuL}_2]^{2+}$

Спектр поглощения раствора, содержащего нитрат меди(II) и соединение **L** (соотношение концентраций компонентов 1:4, рис. 3, а, 3), подобен спектру поглощения раствора нитрата меди(II) (λ_{max} 202–205 нм). Аддитивный и экспериментальный спектры поглощения существенно отличаются (рис. 3, а, 3, 4), что свидетельствует в пользу имеющего место в системе медь(II) – соединение **L** процесса комплексообразования. Экспериментальные полосы поглощения могут быть рассмотрены как интралигандные [17]. Введение соединения **L** в растворы меди(II) не приводит к существенному их подкислению.

Проведены две серии спектрофотометрических измерений с постоянными концентрациями меди(II) ($5.0 \cdot 10^{-5}$, $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и варьируемыми концентрациями лиганда (вплоть до девяти- либо десятикратного избытка). Совместная обработка совокупности данных обеих серий показала, что в растворах образуются два моноядерных комплекса $[\text{CuL}]^{2+}$ и $[\text{CuL}_2]^{2+}$ (R 5.30%) с лигандом в амидной форме в согласии с равновесиями (7), (8).

Равновесие	lg K	α_{\max}	pH _{max}	ϵ_{230} , л/(моль·см)
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{CuL}]^{2+}$ (7)	3.29 ± 0.13	0.33	4.14	1554
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L} \rightleftharpoons [\text{CuL}_2]^{2+}$ (8)	6.59 ± 0.14	0.48	4.47	380

Долевое распределение комплексных форм дано на рис. 3, б. Как видно, в исследуемой системе максимальная доля накопления комплекса состава М : L 1:1 (α_{\max} 0.33) достигается при четырехкратном избытке лиганда и далее мало изменяется вплоть до девятикратного избытка. Комплекс состава М : L 1:2 доминирует в системе начиная с соотношения $C_L/C_{\text{Cu}^{2+}} \approx 7$. Константы равновесия (7) и (8) одновременно являются константами устойчивости (β) комплексов. Дигидразид адипиновой кислоты также образует комплексы аналогичного состава, но более высокой устойчивости (β_1 4.74 ± 0.10 и β_2 8.08 ± 0.21 соответственно).

Свойства соединения Z. Присутствие хлороводородной кислоты увеличивает растворимость соединения Z в воде, по-видимому, за счет образования протонированных форм. Добавление нитрата меди(II) к солянокислому раствору соединения Z также способствует его растворению, что может свидетельствовать в пользу процесса комплексообразования в данной системе. Собственные спектры поглощения растворов рассматриваемых соединений (систем) определены как результат вычитания поглощения соляной кислоты из соответствующих спектров поглощения соединений (рис. 4, а, 1–7). Некоторые отличия молярных коэффициентов поглощения соединения Z (рис. 4, а, 1, 4, 7) в зависимости от концентрации могут быть обусловлены различиями в степенях накопления сосуществующих протонированных частиц. Для системы медь(II) – соединение Z экспериментальные спектры 3 и 5 (для отличающихся концентраций реагентов) не совпали с аддитивными (рис. 4, а, add(3) и add(5)). Данное обстоятельство указывает на взаимодействие в рассматриваемой системе. Речь может идти о внешнесферном комплексообразовании – взаимодействии протонированных частиц Z с анионным хлоридным комплексом меди(II), как и в случае тетрахлокоупрата(II) дипротонированного 2,4,6-триаминопиримидина [18].

Присутствие ДМСО в растворе, как было отмечено, содействует растворению соединения Z. Соединение Z поглощает в области длин волн 246–249 нм (рис. 4, б). При примерно пятикратном увеличении концентрации ($1 \cdot 10^{-4}$ - $4.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) положение максимума полос поглощения не изменяется, возрастает интенсивность поглощения. Значения молярных коэффициентов поглощения ϵ_{247} уменьшаются с увеличением концентрации вещества и составляют $5.39 \cdot 10^3$, $3.53 \cdot 10^3$, $2.86 \cdot 10^3$, $2.38 \cdot 10^3$, $1.17 \cdot 10^3$ л/(моль·см) соответственно. Зависимость молярного коэффициента поглощения соединения Z от его концентрации и отклонение зависимости $A_{247} - C_Z$ от линейной позволяет предположить, что соединение склонно к полимеризации (ассоциации). Математическое моделирование результатов спектрофотометрических измерений, представленных на рис. 4, б (программа SPESSP), показало, что среди ассоциатов $nZ \rightleftharpoons Z_n$ со значениями $n = 2-10$ предпочтительным является тетрамер, для которого близкие результаты (устойчивые решения) получены путем обработки экспериментальных данных при различных длинах волн λ 255 и 260 нм.

Равновесие	lg K	α_{\max}	ϵ , л/(моль·см)
	12.83 ± 0.62	0.86	$\epsilon_{255} 5$
$4Z \rightleftharpoons Z_4$ (9)	lg K	α_{\max}	$\epsilon_{260} 4$
	13.80 ± 0.93	0.92	

Долевое распределение мономерной и тетрамерной форм дано на рис. 4, в.

Значение константы образования тетрамера следует рассматривать как оценочное (большая величина доверительного интервала из-за небольшого числа экспериментальных точек). Тем не менее рис. 4, г наглядно показывает хорошее согласие экспериментальных и вычисленных (с учетом константы тетрамеризации) значений молярных коэффициентов поглощения.

Система медь(II) – 1,10-бис(гидразидометилсульфонил)декан. В растворе, содержащем 60 об. % ДМСО, максимум полосы поглощения аквакомплекса меди(II) в УФ области претерпевает bathochromный сдвиг на 44 нм (203 и 247 нм соответственно), а молярный коэффициент поглощения в максимуме уменьшается, $\epsilon_{203} 2.13 \cdot 10^4$ и $\epsilon_{247} 5.26 \cdot 10^3$. Этот факт однозначно свидетельствует о взаимодействии меди(II) с диметилсульфоксидом. Наблюдаемые полосы поглощения в УФ области могут быть рассмотрены как полосы переноса заряда $O_{H_2O} (DMCO) \rightarrow Cu(II)$ [19]. Введение ДМСО также влияет на полосу поглощения аквакомплекса меди(II) в видимой части спектра, обусловленную *d-d*-переходами. Именно на основании этих результатов [λ 830 нм, $C_{Cu(NO_3)_2} 10^{-2}$ моль/л, $C_{DMCO} 0.03$ – 0.68 мол. дол., 10–90 об. %] определены количественные характеристики процесса комплексообразования меди(II) с ДМСО. Констатируется факт доминирования сольватоккомплекса $[Cu(DMSO)_2(H_2O)_4]^{2+}$ в исследованном концентрационном интервале ДМСО ($C_{DMCO}/C_{Cu^{2+}} = 140.5$ – 1264.5) [20].

Водно-диметилсульфоксидные (60 об. % ДМСО) растворы меди(II) и соединения **Z** поглощают в одной и той же области длин волн (λ 246–249 нм). При этом экспериментальные спектры поглощения существенно отличаются от аддитивных спектров (например, $\Delta A_{247} 0.1772$), что свидетельствует о взаимодействии соединения **Z** с диметилсульфоксидным сольватом меди(II). Отметим также, что введение соединения **Z** в водно-диметилсульфоксидные растворы меди(II) не сопровождается их подкислением. Это может означать, во-первых, что процесс комплексообразования в данной среде не осложнен окислительно-восстановительными взаимодействиями, во-вторых, можно полагать, что соединение **Z** координируется без депротонирования, то есть в амидной форме. Таким образом, полученные спектрофотометрические данные однозначно выявили факт вхождения соединения **Z** в координационную сферу меди(II) в водно-диметилсульфоксидном растворе. Оценочное значение константы устойчивости комплекса $[CuZ]^{2+}$ найдено графически (исходя из зависимости $A_{248} - C_Z/C_{Cu^{2+}}$ (рис. 5)) как результат, согласно [21], решения уравнения (10) с учетом поглощения лиганда в УФ области:

$$\epsilon_{\text{тек}} = \epsilon_1 + (\epsilon_0/\beta_1) \cdot 1/[Z], \quad (10)$$

где $\epsilon_{\text{тек}}$ – текущее экспериментальное значение молярного коэффициента поглощения, $\epsilon_0 5044$ л/(моль·см) – молярный коэффициент поглощения меди(II) (λ 248 нм) в водно-ДМСО растворе (60 об. % ДМСО), $[Z]$ – равновесная концентрация соединения **Z**. С учетом равновесия тетрамеризации (9) $[Z]^4 = (C_Z - C_{Cu^{2+}})/K_9$;

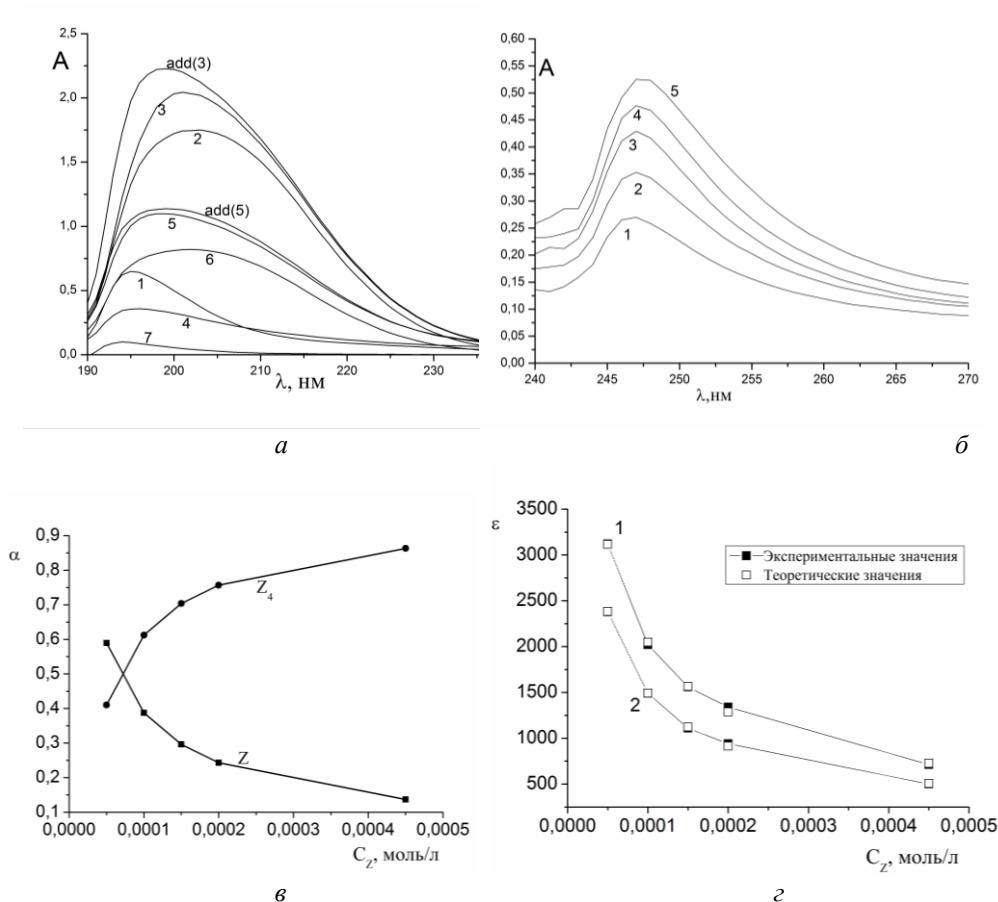


Рис. 4. Спектры поглощения (а) растворов меди(II) (2, б), соединения **Z** в отсутствие (1, 4, 7) и в присутствии (3, 5) меди(II). Концентрации, моль/л: $C_Z \cdot 10^4$: 1 – 10, 4 – 4, 7 – 1, 3 – 10, 5 – 4. $C_{Cu^{2+}} \cdot 10^4$: 2 – 10, 6 – 4, 3 – 10, 5 – 4. $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 1 – 195, 4 – 195 – 197, 7 – 193 – 195, 3 – 201, 5 – 198 – 200, 2 – 203, 6 – 199 – 204. ϵ , л/(моль·см): 1 – $\epsilon_{195} 6.48 \cdot 10^3$, 4 – $\epsilon_{196} 8.94 \cdot 10^3$, 7 – $\epsilon_{194} 9.96 \cdot 10^3$, 2 – $\epsilon_{203} 1.75 \cdot 10^4$, 6 – $2.05 \cdot 10^4$, 3 – $\epsilon_{201} 2.04 \cdot 10^4$, 5 – $\epsilon_{199} 2.74 \cdot 10^4$. Спектры поглощения соединения **Z** (б) в водно-ДМСО растворе (60 об. % ДМСО). Концентрации, моль/л: $C_Z \cdot 10^4$. 1 – 0.5, 2 – 1.0, 3 – 1.5, 4 – 2.0, 5 – 4.5. Долевые распределения (в) мономерной и тетрамерной форм (по результатам обработки экспериментальных данных при длине волны 255 нм). Экспериментальные и теоретически вычисленные значения коэффициентов молярного поглощения (г) для λ 255 нм (1) и 260 нм (2), R (λ 255 нм) 2.10%, R (λ 260 нм) 1.52%

C_Z и $C_{Cu^{2+}}$ – общие концентрации комплексообразователя и лиганда; $K_9 \approx 10^{13}$, β_1 – константа устойчивости комплекса $[CuZ]^{2+}$, ϵ_1 – молярный коэффициент поглощения комплекса состава 1:1. Результат решения: $\epsilon_1 7.86 \cdot 10^3 \pm 311$ л/(моль·см), $(\epsilon_0/\beta_1) = 0.3708 \pm 0.0199$, $\beta_1 = 5044/0.37083 = 13601.92$; $\lg \beta_1 = 4.13$, $r = 0.99856$.

Для сравнения, константа устойчивости комплекса меди(II) с дигидразидом адипиновой кислоты того же состава в том же растворителе имеет более высокое значение: $\lg \beta_1 = 5.98 \pm 0.26$ [11] (против $\lg \beta_{14.1}$ для комплекса $[CuZ]^{2+}$).

Помимо того, оценена устойчивость комплекса $[CuZ]^{2+}$ в водном растворе с учетом вклада, определяемого влиянием растворителя (эффект растворителя). Так, согласно данным [11], устойчивость комплекса меди(II) с дигидразидом

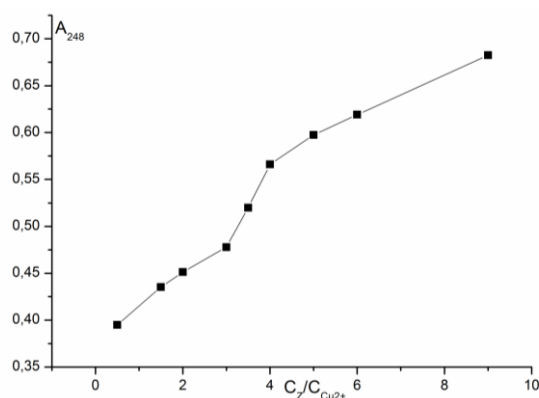


Рис. 5. Зависимость $A_{248} - C_Z/C_{Cu^{2+}}$ для водно-ДМСО раствора. $C_{ДМСО}$ 60 об. %

адипиновой кислоты при содержании ДМСО 60 об. % возрастает по сравнению с устойчивостью в водном растворе ($\Delta \lg \beta_1$ 1.24). С учетом такой «поправки» для комплекса $[CuZ]^{2+}$ в водном растворе приблизительное значение $\lg \beta_1 \approx 4.1 - 1.24 \approx 2.9$. В итоге можно видеть, что донорная способность соединения **Z** в реакции комплексообразования с медью(II) понижена в сравнении с соединением **L**. Подобная ситуация имеет место в случае комплексообразования меди(II) с дигидразидами малоновой и адипиновой кислот [11] (лиганды также отличаются числом метиленовых групп в углеводородной цепи).

Препаративно выделенные комплексы. Выделены в твердом виде комплексные соединения меди(II) с соединениями **L** и **Z**. Образованию комплекса $[Cu_2L_3](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ отвечает реакция (I):



Структура биядерного комплекса $[Cu_2L_3](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ установлена методом РСА (рис. 6). Результаты РСА подтверждают факт нахождения четырех нитрат-анионов и двух молекул воды во внешней координационной сфере. Три молекулы соединения **L** (A, B, C) выполняют роль мостиков, объединяя два центральных иона.

Соединение **L**, координирующееся в амидной форме, проявляет максимальную дентатность, равную четырем, за счет обоих гидразидных фрагментов. Каждый из трех гидразидных заместителей связывает каждый ион меди посредством атомов кислорода карбонильной и атомов азота первичной аминогрупп [координационное число меди(II) равно шести]. Оба донорных атома одного из гидразидных фрагментов находятся в экваториальной позиции, донорные атомы двух других – занимают аксиальное и экваториальное положение. Атомы азота и кислорода разных гидразидных фрагментов располагаются на транс-координате обоих центральных атомов (рис. 6, б). В итоге формируются шесть пятичленных и три 34-членных металлоцикла. Известно, что изолированные хелатные циклы с числом атомов в цикле больше шести малоустойчивы. Однако при одновременном образовании пяти- и шестичленных хелатных циклов могут стабилизироваться хелатные циклы любого размера [22]. Увеличение числа хелатных циклов может привести к дополнительному возрастанию устойчивости комплекса, поскольку донорные атомы объединены в одну частицу.

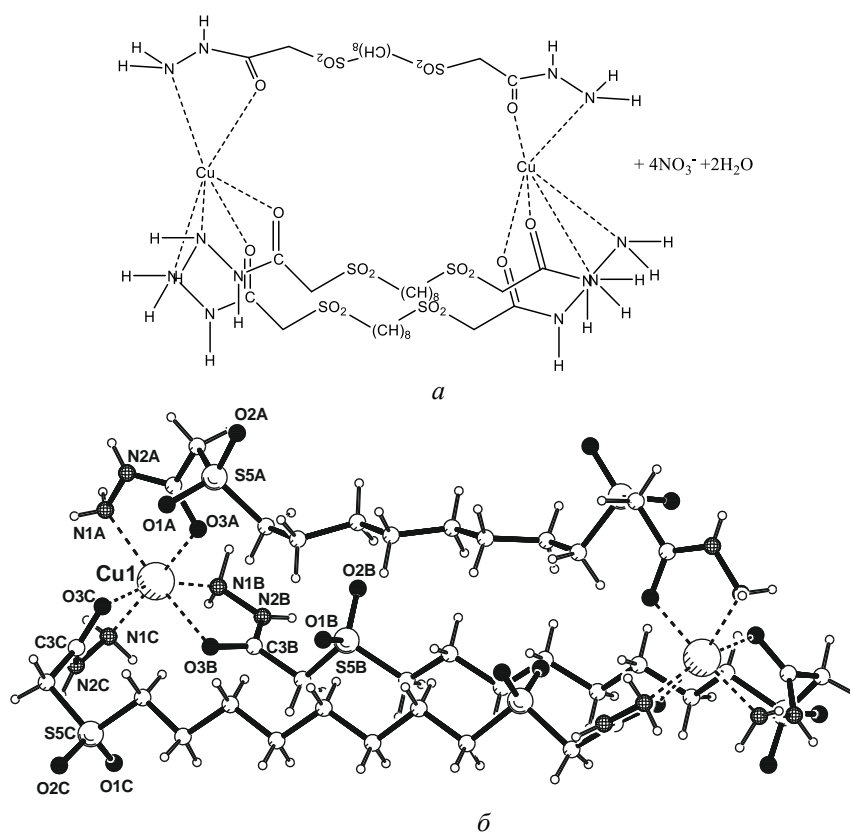


Рис. 6. Схематическое строение биядерного комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}_3](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а), молекулярная структура комплекса по данным рентгеноструктурного анализа (б). Нитрат-анионы и молекулы воды не показаны для упрощения рисунка

В кристалле комплекс находится в частном положении на поворотной оси второго порядка. Таким образом, кристаллографически независимой является половина комплекса: один атом меди и половины трёх мостиковых фрагментов, два нитрат-аниона и одна молекула воды.

В комплексе $[\text{Cu}_2\text{L}_3](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при координационном числе меди(II), равном шести, октаэдрическая конфигурация центральных ионов, судя по длинам связей и валентных углов координационного полиэдра, существенно искажена (табл. 1).

Следует отметить, что атомы кислорода сульфонильных групп соединения **L** в координации не участвуют в отличие от 1,5-бис(амидометилсульфонил)пентана. Так, в комплексе меди(II) состава 1:2 1,5-бис(амидометилсульфонил)пентан проявляет дентатность, равную двум, координируясь посредством атомов кислорода карбонильной и сульфонильной групп одного из концевых фрагментов с образованием шестичленного металлоцикла [3]. В то же время исследуемое соединение **L** координируется подобно дигидразидам карбоновых кислот, в частности, дигидразидам азелаиновой кислоты [23], в котором два гидразидных фрагмента отделены семью метиленовыми группами.

Табл. 1

Избранные геометрические параметры комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}_3](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

а) валентные углы, град

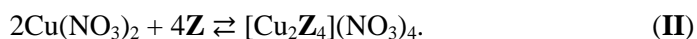
Угол	Значение, град	Угол	Значение, град
O3A-Cu1-O3B	86.87(9)	O3B-Cu1-N1B	76.78(10)
O3A-Cu1-O3C	94.65(9)	O3B-Cu1-N1C	91.76(11)
O3A-Cu1-N1A	79.94(10)	O3C-Cu1-N1A	86.96(10)
O3A-Cu1-N1B	92.05(11)	O3C-Cu1-N1B	158.29(10)
O3A-Cu1-N1C	173.43(11)	O3C-Cu1-N1C	78.80(10)
O3A-Cu1-N2A	51.65(9)	N1A-Cu1-N1B	114.57(12)
O3B-Cu1-O3C	82.99(8)	N1A-Cu1-N1C	100.07(12)
O3B-Cu1-N1A	162.71(11)	N1B-Cu1-N1C	93.90(12)

б) длины координационных связей, Å

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Cu1-O3A	1.963(2)	Cu1-N1A	2.142(3)
Cu1-O3B	2.241(3)	Cu1-N1B	2.099(3)
Cu1-O3C	2.196(2)	Cu1-N1C	1.996(3)

Таким образом, соединение **L** образует с медью(II) комплексы, состав которых в водном растворе и в твердом состоянии отличается. Помимо того, препаративно выделенный комплекс устойчив при хранении в сухом состоянии, он не подвержен окислительно-восстановительным превращениям в отличие от существующих в водном растворе комплексов. По-видимому, в биядерном комплексе $[\text{Cu}_2\text{L}_3](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет место стабилизация состояния окисления центрального атома кристаллической решеткой (один из общих способов стабилизации состояния окисления [24]). Стабилизация осуществляется за счет повышенной координационной насыщенности центрального атома при образовании кристаллов по сравнению с насыщенностью, имеющейся в газе или растворе [24]. В дополнение к рентгеноструктурным данным для биядерного комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}_3](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выполнен элементный анализ на содержание меди. Определение выполнено спектрофотометрически по аналогии с [18] путем перевода соединения $[\text{Cu}_2\text{L}_3](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в комплексонат меди(II) [12] в присутствии аммиачно-хлоридного буфера (pH 10.40). Экспериментально определенное содержание меди согласуется с теоретически вычисленным, так, для $[\text{Cu}_2\text{L}_3](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено (%): Cu 8.09, найдено 8.04.

В случае комплекса меди(II) с соединением **Z** не оказалось пригодных для РСА кристаллов. Определено содержание меди в продукте реакции. Комплекс меди(II) с соединением **Z**, вероятнее всего, отличается по стехиометрии от комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}_3](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Можно полагать с учетом склонности соединения **Z** и комплекса состава 1:2 к полимеризации, что по реакции (II) образуется комплекс $[\text{Cu}_2\text{Z}_4](\text{NO}_3)_4$, не содержащий воды, либо с ее включением в состав комплекса:



Однако результаты элементного анализа на содержание меди не позволяют обоснованно различить комплексы $[\text{Cu}_2\text{Z}_4](\text{NO}_3)_4$ и $[\text{Cu}_2\text{Z}_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К примеру, для $[\text{Cu}_2\text{Z}_4](\text{NO}_3)_4$ вычислено (%): Cu 6.24, найдено 6.09; для $[\text{Cu}_2\text{Z}_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено (%): Cu 6.14, найдено 5.99. Можно, тем не менее, отдать предпочтение

комплексу, не содержащему воды, с учетом практической нерастворимости (весьма малой растворимости) самого соединения **Z** в воде.

Синтезированные комплексы $[\text{Cu}_2\text{L}_3](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в концентрации $6.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $[\text{Cu}_2\text{Z}_4](\text{NO}_3)_4$ ($4.92 \cdot 10^{-4}$ моль/л) не растворяются в смешанном растворителе (60 об. % ДМСО). При длительном хранении (около месяца) раствор над нерастворившимся комплексом $[\text{Cu}_2\text{L}_3](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приобрел желтоватую окраску, что может быть отнесено на счет возможных окислительно-восстановительных взаимодействий в данном смешанном растворителе, как и в водном растворе.

Обратим внимание на тот факт, что нитрат кобальта(II) по отношению к соединению **L** ведет себя иначе, чем нитрат меди(II). В условиях описанного с медью(II) эксперимента (соотношение реагентов 1:1) не наблюдалось образование комплекса кобальта(II) в твердом виде. Визуально – соединение не растворилось (даже при выдерживании на водяной бане). Осадок сохраняет белый цвет (цвет нерастворившегося соединения **L**), а раствор над осадком имеет розоватую окраску (практически бесцветный). При соотношении реагентов нитрат кобальта(II) : соединение **L**, равном 2:1, изменений не наблюдалось, введение гидроксида натрия также не способствовало увеличению растворимости.

Можно полагать, что причина существенных отличий в комплексообразующей способности меди(II) и кобальта(II) относительно 1,8-бис(гидразидометилсульфонил)октана та же, что в случае различного поведения меди(II) и железа(III) в системах с 1,5-бис(амидометилсульфонил)пентаном [3]. А именно: в силу эффекта Яна – Теллера искаженная октаэдрическая координационная сфера аквакомплекса меди(II) (d^9) допускает вхождение в ее состав трех бидентатных фрагментов лиганда с дальнейшим искажением (нарушением) конфигурации. Пример тому – биядерный комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}_3](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В случае достаточно устойчивого аквакомплекса кобальта(II) (d^7) с конфигурацией правильного октаэдра стерические препятствия вхождению лиганда в координационную сферу имеют место не только в силу собственных свойств лиганда (его большой размер), но и по причине несоответствия требованиям комплексообразователя, по возможности, (с минимальными искажениями) сохранить собственную геометрию.

Таким образом, 1,8-бис(гидразидометилсульфонил)октан и 1,10-бис(гидразидометилсульфонил)декан, различающиеся длиной спейсера, отличаются и по растворимости, склонности к полимеризации. Синтезированные подобно соответствующим амидным производным в качестве новых противотуберкулезных средств эти потенциально полидентатные лиганды образуют с медью(II) катионные моно- и биядерные хелатные комплексы ($\text{pH} \approx 4.5\text{--}5.0$). Выделенные препаративно комплексы с каждым из двух соединений имеют разный состав, не совпадающий с таковым для комплексов, существующих в растворе.

Благодарности. Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенное исследование методом РСА.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Литература

1. Пат. 259125. РФ. α,ω -Бис(амидо- и гидразидометилсульфинил- и сульфонил)алканы, обладающие противотуберкулезной активностью, и α,ω -бис(метоксикарбонилметилсульфинил- или сульфонил)алканы для их получения / С.Г. Фаттахов, М.М. Шулаева, М.А. Кравченко, Д.Н. Мингалеев, С.Н. Скорняков, О.Г. Синяшин. – № 2015101008/04, заявл. 12.01.2015, опубл. 20.07.2016, Бюл. № 20. – 23 с.
2. Неклюдов В.В., Боос Г.А., Шулаева М.М., Чмутова Г.А., Багина Ю.И., Сальников Ю.И., Амиров Р.Р. Состояние в растворе и комплексообразующие свойства 1,4-бис(амидометилсульфинил)бутана в отношении железа(III), меди(II), кобальта(II), никеля(II) и марганца(II) // Изв. АН. Сер. хим. – 2017. – № 4. – С. 628–635. – doi 10.1007/s11172-017-1783-y.
3. Неклюдов В.В., Боос Г.А., Чмутова Г.А., Шулаева М.М., Багина Ю.И., Амиров Р.Р. 1,5-Бис(амидометилсульфонил)пентан в реакциях комплексообразования с медью(II) и железом(III) // Журн. общ. химии. – 2018. – Т. 88, Вып. 8. – С. 1352–1360. – doi 10.1134/S1070363218080194.
4. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. – М.: Химия, 1982. – 749 с.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
6. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. – Харьков: Вища шк., 1981. – 152 с.
7. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 287 с.
8. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. – М.: Высш. шк., 1982. – 320 с.
9. Щербакова Э.С., Гольдштейн И.П., Гурьянова Е.Н., Кочешков К.А. Метод обработки на ЭВМ результатов физико-химического исследования комплексных соединений в растворах // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1975. – № 6. – С. 1262–1271.
10. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
11. Афанасьева, Г.В. Комплексообразование и химический обмен в водных и водно-органических растворах меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с гидразидами некоторых кислот: Дис. ... канд. хим. наук: – Казань, 2008. – 240 с.
12. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. – М.: Изд-во иностр. лит. 1960. – 580 с.
13. Sheldrick G.M. SHELXT – integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv. – 2015. – V. 71, Pt. 5. – P. 3–8. – doi: 10.1107/S2053273314026370.
14. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. – 2015. – V. 71, Pt. 1. – P. 3–8. – doi: 10.1107/S2053229614024218.
15. Farrugia L.J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography // J. Appl. Cryst. – 1999. – V. 32, Pt. 4. – P. 837–838. – doi: 10.1107/S0021889899006020.
16. APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A, Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA: BrukerAXS Inc., 2006.
17. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. В.М. Вдовенко. – М.; Л.: Химия, 1964. – 268 с.
18. Неклюдов В.В., Воронина Ю.К., Боос Г.А., Шулаева М.М., Фаттахов С.Г., Сальников Ю.И. Препараты пиррафен, мелафен и входящие в их состав компоненты в ре-

- акции с хлоридом меди(II) в солянокислой среде // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2012. – Т. 154, кн. 4. – С. 105–111.
19. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. – М.: Мир, 1987. – Ч. 1. – 491 с.
 20. *Сальников Ю.И., Боос Г.А., Гибадуллина Х.В.* Сольватация меди(II) и ЭДТА в некоторых водно-органических средах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1991. – Т. 17, № 5. – С. 20–24.
 21. *Россотти Ф., Россотти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. – М.: Мир, 1965. – 564 с.
 22. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
 23. *Цицишвили А.Д., Цуцунава Т.И., Гогоршвили П.В., Харитонов Ю.Я.* Комплексные соединения кобальта, никеля и меди с дигидразидом азелаиновой кислоты // Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. – Тбилиси: Ин-т физ. и орган. химии, 1978. – Вып. 3. – С. 21–23.
 24. *Киселев Ю.М.* О методах стабилизации состояний окисления переходных металлов // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 11. – С. 1826–1835.

Поступила в редакцию
13.09.2019

Неклюдов Вадим Вячеславович, кандидат химических наук, магистрант Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: sacredbox@hotmail.com

Боос Галина Арведовна, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: Galina.Boos@kpfu.ru

Шулаева Марина Михайловна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии нуклеотидных оснований

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
ул. Арбузова, д. 8, г. Казань, 420088, Россия
E-mail: mshulaeva@iopc.ru

Лодочникова Ольга Александровна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией дифракционных методов исследования

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
ул. Арбузова, д. 8, г. Казань, 420088, Россия
E-mail: lod_olga@mail.ru

Чмутова Галина Алексеевна, доктор химических наук, профессор кафедры органической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: Galina.Tschmutowa@kpfu.ru

Булавина Елизавета Павловна, студент Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: bulawinaeliazaweta@yandex.ru

Амиров Рустэм Рафаэльевич, доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: ramirov@kpfu.ru

ISSN 2542-064X (Print)
ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2020, vol. 162, no. 1, pp. 33–51

doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.33-51

**Complexes of 1,8-bis(hydrazidomethylsulfonyl)octane
and 1,10-bis(hydrazidomethylsulfonyl)decane with Copper(II)**

V.V. Neklyudov^{a*}, G.A. Boos^{a**}, M.M. Shulaeva^{b***}, O.A. Lodochnikova^{b****},
G.A. Chmutova^{a*****}, E.P. Bulavina^{a*****}, R.R. Amirov^{a*****}

^aKazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

^bArbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences, Kazan, 420088 Russia

E-mail: * sacredbox@hotmail.com, ** anezka_93@mail.ru, *** mshulaeva@iopc.ru,
**** lod_olga@mail.ru, ***** lod_olga@mail.ru, ***** bulawinaelizaweta@yandex.ru,
***** ramirov@kpfu.ru

Received September 13, 2019

Abstract

1,8-bis(hydrazidomethylsulfonyl)octane and 1,10-bis(hydrazidomethylsulfonyl)decane differ by hydrocarbon spacer length, solubility in water, and polymerization tendencies. They and their amides are known to be new antitubercular agents. The substances act as polydentate ligands; in the pH range of 4.5–5.0 and with copper(II), they form cationic mono- and binuclear complexes. Preparatively isolated copper complexes with each of the two compounds have different compositions, which also differ from the composition of complexes in the solution.

Keywords: 1,8-bis(hydrazidomethylsulfonyl)octane, 1,10-bis(hydrazidomethylsulfonyl)decane, copper(II), acid-base properties, complexation, ligand denticity, three-dimensional structure, elemental analysis, X-Ray crystallography

Acknowledgments. We are grateful to the staff of Distributed Spectral-Analytical Center of Shared Facilities for Study of Structure, Composition and Properties of Substances and Materials of Federal Research Center of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences for their research with the help of the XRC method.

The study is performed according to the Russian Government Program of Competitive Growth of Kazan Federal University.

Figure Captions

Fig. 1. Absorption spectra of the aqueous solutions of **L** compound. Concentrations of $C_L \cdot 10^4$, mol/L: 1 – 0.10, 2 – 0.20, 3 – 0.30, 4 – 0.40, 5 – 0.50, 6 – 0.60, 7 – 0.70; 8 – 0.80; 9 – 0.90; 10 – 1.00; 11 – 1.20; 12 – 1.50; 13 – 2.00; 14 – 10.00. $l = 1$ cm. pH: 1 – 5.97, 2 – 5.98, 3 – 5.96, 4 – 5.94, 5 – 5.94, 6 – 6.97, 7 – 6.26; 8 – 5.94, 9 – 5.97, 10 – 5.94, 11 – 5.21, 12 – 6.21, 13 – 6.08.

Fig. 2. $n - pH$ dependence (a). Concentrations, mol/L: C_L $1.036 \cdot 10^{-3}$, C_{HCl} $4.0 \cdot 10^{-3}$, C_{NaOH} $1.72 \cdot 10^{-3}$. $V_0 = 20.0$ mL. Diagram of sharing (b) depending of the pH value of **L** compound of protonated and deprotonated particles in the aqueous solution. 0 – **L**; 1 – $[LH]^+$; 2 – $[LH_2]^{2+}$; 3 – $[L^1H_1]^-$; 4 – $[L^1H_2]^{2-}$; 5 – $[L(L^1H_1)]^-$.

Fig. 3. Absorption spectra (a) of the aqueous solutions of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1), **L** compound without (2) and with copper(II) (3), additive absorption spectrum of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -**L** system (4). Concentrations, mol/L: C_{L} $2 \cdot 10^{-4}$ (2, 3); $C_{\text{Cu}^{2+}}$ $5 \cdot 10^{-5}$ (1, 3). pH: 1 – 5.40; 2 – 5.55, 3 – 5.03. $l = 1$ cm. Sharing of complex forms (b) in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -**L** system. $C_{\text{Cu}^{2+}}$ $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L. 0 – Cu^{2+} , 1 – $[\text{CuL}]^{2+}$, 2 – $[\text{CuL}_2]^{2+}$.

Fig. 4. Absorption spectra (a) of copper(II) solutions (2, 6), **Z** compound without (1, 4, 7) and with (3, 5) copper(II). Concentrations, mol/L: $C_{\text{Z}} \cdot 10^4$: 1 – 10, 4 – 4, 7 – 1, 3 – 10, 5 – 4. $C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot 10^4$: 2 – 10, 6 – 4, 3 – 10, 5 – 4. λ_{max} , nm: 1 – 195, 4 – 195–197, 7 – 193–195, 3 – 201, 5 – 198–200, 2 – 203, 6 – 199–204. ϵ , L/(mol·cm): 1 – ϵ_{195} $6.48 \cdot 10^3$, 4 – ϵ_{196} $8.94 \cdot 10^3$, 7 – ϵ_{194} $9.96 \cdot 10^3$, 2 – ϵ_{203} $1.75 \cdot 10^4$, 6 – $2.05 \cdot 10^4$, 3 – ϵ_{201} $2.04 \cdot 10^4$, 5 – ϵ_{199} $2.74 \cdot 10^4$. Absorption spectra of **Z** compound (b) in aqueous DMSO solution (60 vol. % DMSO). Concentrations, mol/L: $C_{\text{Z}} \cdot 10^4$. 1 – 0.5, 2 – 1.0, 3 – 1.5, 4 – 2.0, 5 – 4.5. Sharing of (c) monomeric and tetrameric forms (based on the analysis of experimental data for λ 255 nm). Experimental and theoretically calculated values of the molar absorptivity coefficients (d) for λ 255 nm (1) and 260 nm (2), R (λ 255 nm) 2.10%, R (λ 260 nm) 1.52%.

Fig. 5. $A_{248} - C_{\text{Z}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ dependence for the aqueous DMSO solution. C_{DMSO} 60 vol. %.

Fig. 6. Schematic structure of $[\text{Cu}_2\text{L}_3](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ binuclear complex (a), molecular structure of the complex based on the data of X-ray crystallography (b). Nitrate anions and water molecules are not shown for simplification purposes.

References

1. Fattakhov S.G., Shulaeva M.M., Kravchenko M.A., Mingaleev D.N., Skornyakov S.N., Sinyashin O.G. α, ω -Bis(amide- and hydrazide methyl sulfinyl- and sulphonyl)alkanes having antituberculous activity and α, ω -Bis(methoxy carbonyl methyl sulfinyl- or sulphonyl)alkanes for their production. Patent RF no. 2015101008/04, 2016. (In Russian)
2. Neklyudov V.V., Boos G.A., Shulaeva M.M., Chmutova G.A., Bagina Y.I., Salnikov Yu.I., Amirov R.R. Solution state and complexing ability of 1,4-bis(amidomethylsulfinyl)butane toward iron(III), copper(II), cobalt(II), nickel(II), and manganese(II). *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, no. 4, pp. 628–635. doi: 10.1007/s11172-017-1783-y.
3. Neklyudov V.V., Boos G.A., Chmutova G.A., Shulaeva M.M., Bagina Y.I., Amirov R.R. Complex formation of 1,5-bis(amidomethylsulfonyl)pentane with copper(II) and iron(III). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 88, no. 8, pp. 1672–1680. doi: 10.1134/S1070363218080194.
4. Schönfeldt N. *Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte*. Stuttgart, Wiss. Verlagsges. mbH, 1976. 40 Abb., 137 Tab., XXIV, 1288 S. (In German)
5. Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion. A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*. New York, Wiley, 1973. 560 p.
6. Aleksandrov V.V. *Kislotalnost' nevodnykh rastvorov* [Acidity of Nonaqueous Solutions]. Kharkov, Vish. Shk., 1981. 152 p. (In Russian)
7. Salnikov Yu.I., Glebov A.N., Devyatov F.V. *Poliyadernnye komplekсы v rastvorakh* [Polynuclear Complexes in Solutions]. Kazan, Izd. Kazan. Univ., 1989. 287 p. (In Russian)
8. Vasil'ev V.P. *Termodinamicheskie svoystva rastvorov elektrolitov* [Thermodynamic Properties of Electrolyte Solutions]. Moscow, Vyssh. Shkola, 1982. 320 p. (In Russian)
9. Shcherbakova E.S., Gol'dshtein I.P., Gur'yanova E.N., Kocheshkov K.A. Method of treatment of the results of a physicochemical investigation of complex compounds in solutions on an electronic computer. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1975, vol. 24, no. 6, pp. 1165–1172. (In Russian)
10. Hartley F.R., Burgess C., Alcock R.M. *Solution in Equilibria*. New York, Ellis Horwood, 1980. 361 p.
11. Afanas'eva G.V. Complex formation and chemical exchange in water and water-organic solutions of copper(II), nickel(II), and cobalt(II) with hydrazides of some acids. *Diss. Cand. Chem. Sci.* Kazan, 2008. 240 p. (In Russian)
12. Příbil R. *Komplexony v chemické analýze*. Praha, Nakladatelství Československé akad., 1957. 473 s. (In Czech)
13. Sheldrick G.M. *SHELXT – integrated space-group and crystal-structure determination*. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2015, vol. 71, pt. 5, pp. 3–8. doi: 10.1107/S2053273314026370.

14. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, vol. 71, pt. 1, pp. 3–8. doi: 10.1107/S2053229614024218.
15. Farrugia L.J. *WinGX* suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, vol. 32, pt. 4, pp. 837–838. doi: 10.1107/S0021889899006020.
16. APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A, Bruker Advanced X-ray Solutions. Madison, Wis., BrukerAXS Inc., 2006.
17. *Спектроскопические методы в химии комплексных соединений* [Spectral Methods in the Chemistry of Complex Compounds]. Vdovenko V.M. (Ed.). Moscow, Khimiya, 1964. 268 p. (In Russian)
18. Neklyudov V.V., Voronina Yu.K., Boos G.A., Shulaeva M.M., Fattakhov S.G., Salnikov Yu.I. Pirafeneband melafene drugs and their components in the reaction with copper(II) chloride in a chloride medium. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2012, vol. 154, no. 4, pp. 105–111. (In Russian)
19. Lever A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy (Studies in Physical and Theoretical Chemistry)*. Elsevier Sci., 1986. 864 p. (In Russian)
20. Salnikov Yu.I., Boos G.A., Gibadullina Ch.V. Solvation of copper(II) and ethylenediamine tetraacetic acid in some water–organic solvent media. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, 1991, vol. 17, no. 5, pp. 20–24. (In Russian)
21. Rossotti F.J.C., Rossotti H. *The Determination of Stability Constants and Other Equilibrium Constants in Solution*. New York, Toronto, London, McGraw-Hill Book Co., 1961. 425 p.
22. Umland F., Janssen A., Thierig D., Wunsch G. *Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern*. Frankfurt am Main, Frankfurt Akad. Verlagsges., 1971. 759 S. (In German)
23. Tsitsishvili A.D., Tsutsunava T.I., Gogorishvili P.V., Kharitonov Yu.Ya. Complexes of cobalt(II), nickel(II), and copper(II) with dihydrazide of aselaic acid. *Issled. Obl. Khim. Kompleksn. Prostykh Soedin. Nek. Perehodnykh Redk. Met.*, 1978, no. 3, pp. 21–23. (In Russian)
24. Kiselev Yu.M. Stabilization of oxidation states in transition metals. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 52, no. 11, pp. 1717–1725. doi: 10.1134/S0036023607110149.

Для цитирования: Неклюдов В.В., Боос Г.А., Шулаева М.М., Лодочникова О.А., Чмутова Г.А., Булавина Е.П., Амиров Р.Р. Комплексообразующие свойства 1,8-бис(гидразидометилсульфонил)октана и 1,10-бис(гидразидометилсульфонил)декана на примере меди(II) // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2020. – Т. 162, кн. 1. – С. 33–51. – doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.33-51.

For citation: Neklyudov V.V., Boos G.A., Shulaeva M.M., Lodochnikova O.A., Chmutova G.A., Bulavina E.P., Amirov R.R. Complexes of 1,8-bis(hydrazidomethylsulfonyl)octane and 1,10-bis(hydrazidomethylsulfonyl)decane with copper(II). *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2020, vol. 162, no. 1, pp. 33–51. doi: 10.26907/2542-064X.2020.1.33-51. (In Russian)