

УДК 541.49:546.562:546.742

**ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ МОНО-, ДИ- И ТЕТРАГИДРАЗИДОВ
В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОЙ СРЕДЕ***Т.И. Бычкова, Э.И. Гиматдинова, Н.В. Трошанин, С.Н. Подъячев***Аннотация**

Методами спектрофотометрии, рН-метрии и математического моделирования изучены кислотно-основные и комплексообразующие свойства гидразидов 4-*трет*-бутилфеноксиуксусной, резорцинилуксусной кислот и 25,26,27,28-тетракис-[гидразинокарбонилметилокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс-[4]арена в водно-диметилсульфоксидной среде (80 об. %, 0.48 мол. дол.). Определены константы диссоциации протонированных форм гидразидов, составы и константы образования комплексных соединений с медью(II) и никелем(II). С моногидразидом получены комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2 с молекулярной формой лиганда. В случае дигидразида резорцинилуксусной кислоты и 25,26,27,28-тетракис-[гидразинокарбонилметилокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс-[4]арена охарактеризованы комплексы с протонированной, молекулярной формами лигандов, а также димерные и тетрамерные комплексы. Показано, что устойчивость комплексных соединений меди(II) и никеля(II) одинакового состава с дигидразидом согласуется с последовательностью Ирвинга – Уильямса.

Ключевые слова: рН-метрия, спектрофотометрия, математическое моделирование, водно-диметилсульфоксидная среда, константы диссоциации, комплексообразование меди(II), никеля(II), моно-, ди- и тетрагидразиды.

Введение

Координационные соединения с органическими лигандами составляют наиболее перспективную область современной синтетической и прикладной химии переходных металлов. Производные гидразина, в частности гидразиды кислот, занимают особое место среди органических лигандов из-за разнообразия их донорных свойств и способности проявлять различную дентатность в зависимости от конкретных условий протекания реакций комплексообразования. Многие из таких производных биологически активны. При комплексообразовании с переходными металлами биологическая активность последних может иногда многократно усиливаться, что позволяет использовать эти соединения в качестве противоопухолевых, противовирусных, бактерицидных, психотропных агентов. Поэтому изучение их комплексов с жизненно важными микроэлементами имеет не только практическое, но и теоретическое значение.

Представляет интерес рассмотреть кислотно-основные и комплексообразующие свойства лигандов, синтезированных на основе макроциклических соединений, обладающих трехмерной архитектурой и уже являющихся традиционными объектами супрамолекулярной химии.

Цель настоящего исследования – определение кислотных свойств протонированных форм синтезированных гидразидов 4-*трет*-бутилфеноксиуксусной, резорцинилуксусной кислот и 25,26,27,28-тетраakis-[гидразинокарбонилметилокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арена в водно-диметилсульфоксидной среде, состава и устойчивости комплексных соединений меди(II) и никеля(II).

Результаты

Гидразиды кислот, используемые в работе, синтезированы в лаборатории супрамолекулярных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

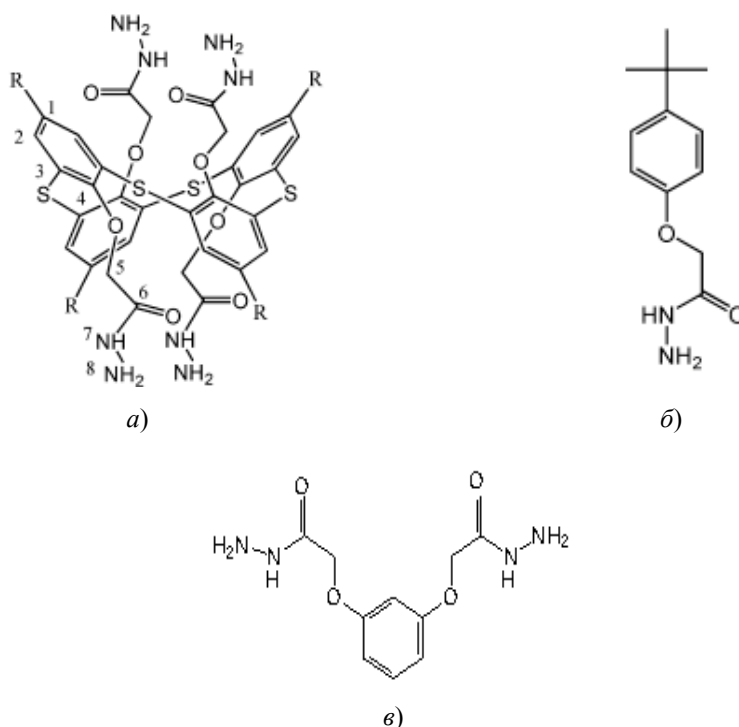
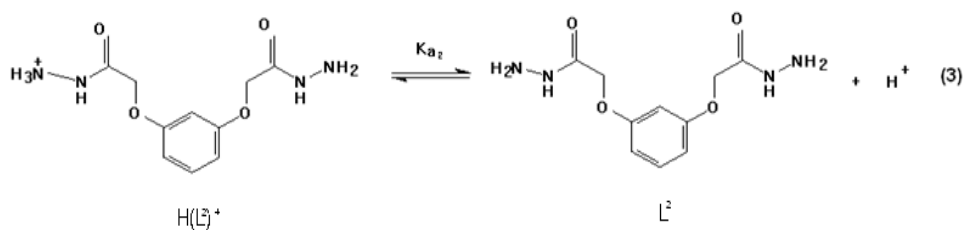
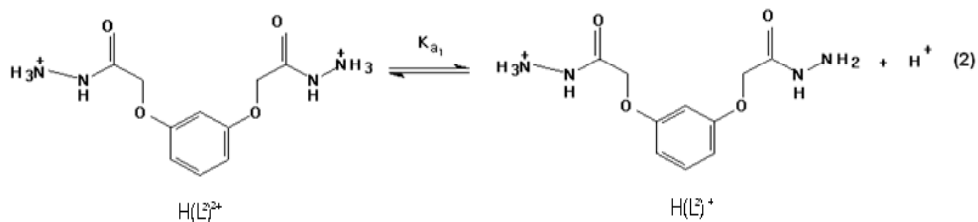
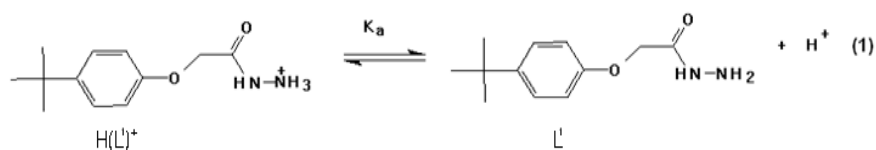


Рис. 1. а) 25,26,27,28-тетраakis[гидразинокарбонилметилокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен (*1,3-альтернат*) (L); б) гидразид 4-*трет*-бутилфеноксиуксусной кислоты (L^1); в) дигидразид резорцинилуксусной кислоты (L^2)

Синтез гидразидов осуществляли в несколько этапов. Взаимодействием этилбромацетатов с 4-*трет*-бутилфенолом и резорцином получены эфиры соответствующих (ариленоксиуксусных) кислот, которые последующей обработкой избытком гидразин гидрата переведены в моно- (L^1) и дигидразиды (L^2) [1]. Синтез тетрагидразида также проводили в несколько стадий. На первой стадии по известной методике [2] взаимодействием тиакаликс[4]арена с избытком бромуксусного эфира в присутствии Cs_2CO_3 было получено тетраэфирное производное тиакаликс[4]арена. Далее взаимодействием эфира с гидразином в среде тетрагидрофуран-этиловый спирт был получен тетрагидразид с выходом 82% [3].

Константы кислотной диссоциации протонированных форм гидразидов изучали рН-метрическим методом в водно-диметилсульфоксидном растворе (80 об. %, 0,48 мол. дол.) при температуре $25 \pm 0,05$ °С (термостатирование). Стеклоэлектрод типа ЭСЛ-43-07 предварительно выдерживали в течение 1 сут в растворе с указанным содержанием диметилсульфоксида, а затем калибровали по водно-диметилсульфоксидным растворам хлороводородной кислоты известной концентрации [4]. В исследуемом водно-диметилсульфоксидном растворителе воспроизводимые значения потенциалов стеклянного электрода устанавливались в течение 5–10 мин. Выбор в качестве растворителя водно-диметилсульфоксидного раствора обусловлен растворимостью синтезированных соединений.

Диссоциацию гидразидов в кислой области можно представить уравнениями (1)–(7):



Для определения констант диссоциации протонированных форм гидразидов готовили водно-диметилсульфоксидные растворы гидразидов (10 мл) с определенной концентрацией (0,001, 0,002 М) и титровали водно-диметилсульфоксидными растворами хлороводородной кислоты (0,0065, 0,010, 0,012 М).

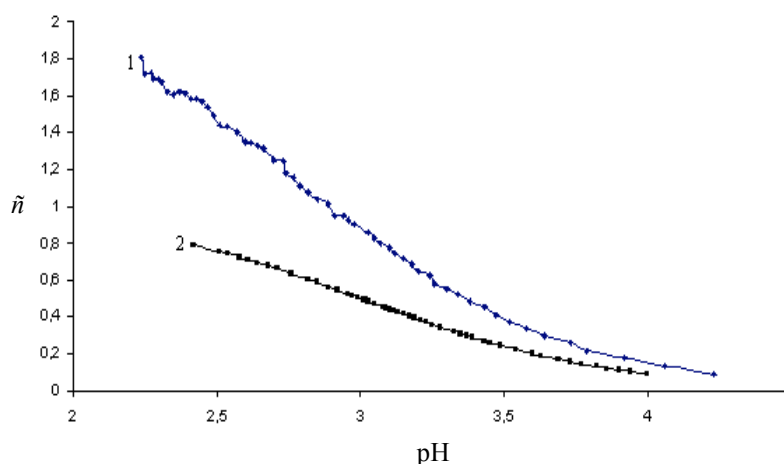


Рис. 2. Зависимость функции Бьеррума \tilde{n} от рН в водно-диметилсульфоксидном (0.48 мол. д. DMSO) растворе для гидразидов резорцинилукусусной (1) и 4-*трет*-бутил-феноксиукусусной (2) кислот: 1 – $C_{L2} = 2 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{HCl} = 1.2 \cdot 10^{-2}$ М; 2 – $C_{L1} = 2 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{HCl} = 10^{-2}$ М; T 298 К

Из подобных зависимостей путем компьютерного моделирования по программе CPRESSP [5] рассчитывали константы протолитических равновесий. Величина ионного произведения воды в водно-диметилсульфоксидной среде, необходимая для расчета констант диссоциации, взята из работы [6].

На рис. 2 в качестве примера приведены кривые титрования гидразидов в водно-диметилсульфоксидной среде. Форма кривой образования с отсутствием изгиба в средней точке (кривая 1) свидетельствует о малом отличии последовательных констант диссоциации. На рис. 3–5 приведено доленое распределение протонированных и молекулярных форм гидразидов от рН в водно-диметилсульфоксидной среде.

Как видно из рис. 3–5, доли накопления протонированных форм для моно- и дигидразида составляют 0.79, 0.69 и 0.48 соответственно. Для 25,26,27,28-тетраakis[гидразинокaрбонилметилокси]-2,8,14,20-тетраатикаликс-[4]арена доля накопления тетрапротонированной формы составляет 0.12, трипротонированной – 0.30, дипротонированной – 0.34 и монопротонированной – 0.64. При заданных концентрационных условиях протонированные формы накапливаются в достаточном количестве, что позволяет надежно определить величины pK_a .

Значения рассчитанных констант диссоциации протонированных форм гидразидов и значения рН растворов, при которых наблюдаются максимальные доли накопления этих форм, представлены в табл. 1.

Найденные константы протолитических равновесий использованы для расчета констант образования комплексных соединений меди(II) и никеля(II) с изученными гидразидами.

Комплексообразование меди(II) и никеля(II) с гидразидами в водно-диметилсульфоксидной среде изучали методами спектрофотометрии и рН-метрического титрования. Спектры поглощения были сняты на спектрофотометрах

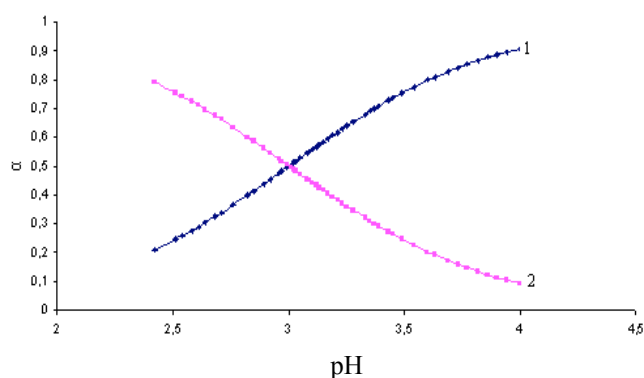


Рис. 3. Диаграмма долевого распределения протонированной и молекулярной форм гидразида 4-*tert*-бутилфеноксикарбоновой кислоты в водно-диметилсульфоксидной среде (0.48 мол. д. DMSO); $C_L = 2 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{HCl} = 0.01$ М, $T = 298$ К; 1 – L^1 , 2 – L^1H^+

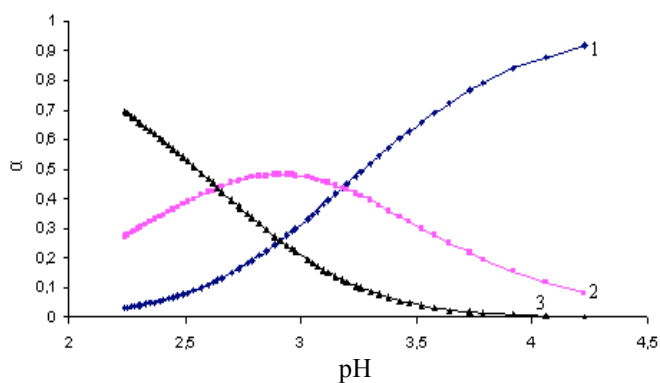


Рис. 4. Диаграмма долевого распределения протонированных и молекулярной форм гидразида резорцинилуксусной кислоты в водно-диметилсульфоксидной среде (0.48 мол. д. DMSO); $C_{L2} = 2 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{HCl} = 0.012$ М, $T = 298$ К; 1 – L^2 , 2 – L^2H^+ , 3 – $L^2H_2^{2+}$

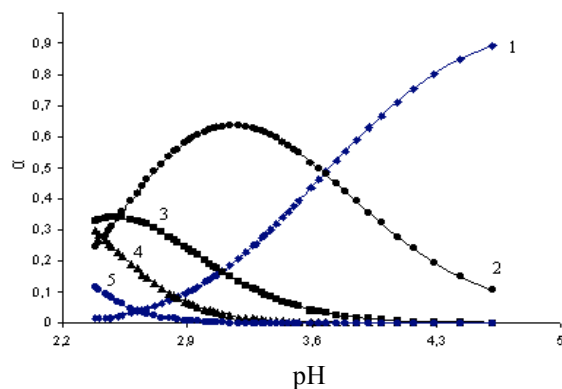


Рис. 5. Диаграмма долевого распределения протонированных и молекулярной форм тетрагидразида в водно-диметилсульфоксидной среде (0.48 мол. д. DMSO); $C_L = 10^{-3}$ М, $C_{HCl} = 6.48 \cdot 10^{-3}$ М, $T = 298$ К; 1 – L , 2 – LH^+ , 3 – LH_2^{2+} , 4 – LH_3^{3+} , 5 – LH_4^{4+}

Табл. 1

Константы диссоциации протонированных форм гидразидов в водно-диметилсульфоксидной среде ($T 298\text{K}$)

| pK_a | L^1 | L^2 | L |
|-----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| pK_{a1} | 3.00 ± 0.01 (pH 2.42) | 2.64 ± 0.02 (pH 2.24) | 1.99 ± 0.16 (pH 2.39) |
| pK_{a2} | | 3.18 ± 0.01 (pH 2.90) | 2.33 ± 0.08 (pH 2.39) |
| pK_{a3} | | | 2.52 ± 0.08 (pH 2.50) |
| pK_{a4} | | | 3.67 ± 0.02 (pH 3.14) |

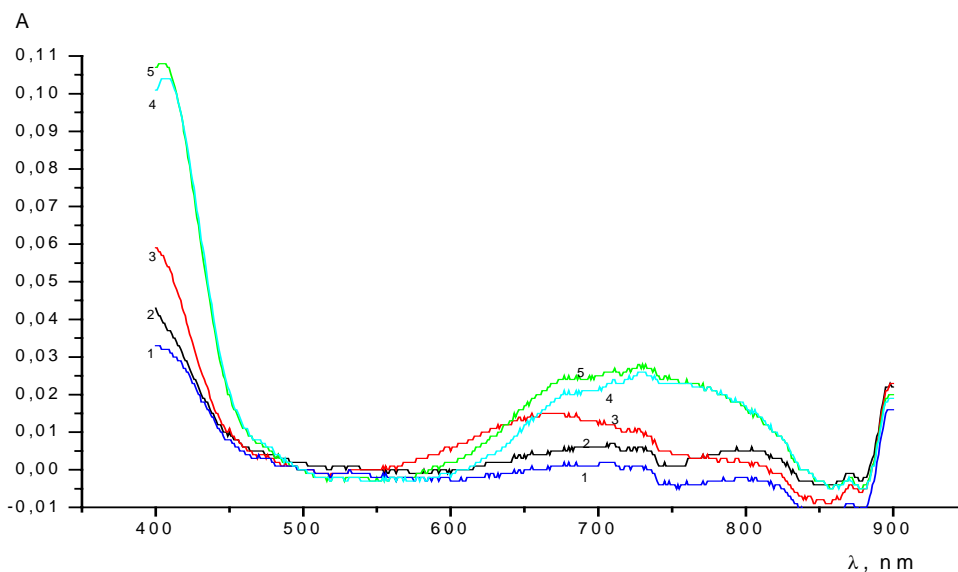


Рис. 6. Спектры поглощения водно-диметилсульфоксидных растворов (0.48 мол. д., 80 об. %), содержащих ионы никеля(II) и гидразид 4-*трет*-бутилфеноксиуксусной кислоты: 1 – $C_{Ni^{2+}} = 1.104 \cdot 10^{-2} \text{M}$; 2 – $C_{Ni^{2+}} = 2.429 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $C_{L1} = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$; 3 – $C_{Ni^{2+}} = 4.858 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $C_{L1} = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$; 4 – $C_{Ni^{2+}} = 1.104 \cdot 10^{-2} \text{M}$; 5 – $C_{Ni^{2+}} = 1.104 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $C_{L1} = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$

Lambda EZ-210 в кювете толщиной (ℓ) 1 см с точностью 0.001 ед. оптической плотности и «СФ-46» в кюветах на 2, 3 и 5 см с точностью 0.005 ед. оптической плотности. Оптическую плотность растворов измеряли по отношению к растворам сравнения, содержащим все те же компоненты, что и исследуемый раствор, за исключением комплексообразователя. Все измерения проводили при температуре 25°C , причём для каждого исследуемого раствора получали не менее двух значений оптической плотности и pH. В работе приведены усредненные значения величин оптической плотности и pH исследуемых растворов.

На рис. 6 в качестве примера представлены спектры поглощения водно-диметилсульфоксидных растворов никеля(II) с 4-*трет*-бутилфеноксиуксусной кислотой. Введение гидразида в растворы указанного иона (1) приводит к некоторому повышению оптической плотности и смещению максимума полосы поглощения в коротковолновую область, что указывает на образование комплексных соединений. Однако из-за ограниченной растворимости гидразидов

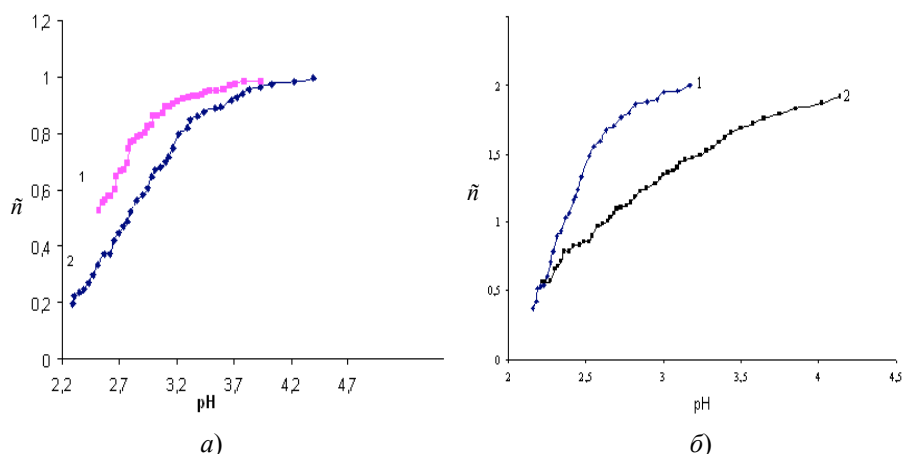


Рис. 7. а) зависимость функции Бьеррума \tilde{n} от рН в водно-диметилсульфоксидном растворе меди(II) с гидразидом 4-*tert*-бутилфеноксиуксусной кислоты: 1 – $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1.94 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{L}1} = 2 \cdot 10^{-3}$ М; 2 – $C_{\text{Cu}^{2+}} = 9.94 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{L}1} = 2 \cdot 10^{-3}$ М; б) зависимость функции Бьеррума \tilde{n} от рН в водно-диметилсульфоксидном растворе меди(II) с дигидразидом резорцинилуксусной кислоты: 1 – $C_{\text{Cu}^{2+}} = 4.104 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{L}2} = 2 \cdot 10^{-3}$ М; 2 – $C_{\text{Cu}^{2+}} = 9.72 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{L}2} = 2 \cdot 10^{-3}$ М

и невозможностью варьировать соотношения между комплексообразователями и лигандами в широком диапазоне концентраций, а также невысокой оптической плотности растворов комплексообразование меди(II) и никеля(II) изучали методом рН-метрического титрования.

Для рН-метрического титрования готовили водно-диметилсульфоксидные растворы с соотношением компонентов медь(II) : моногидразид 4-*tert*-бутилфеноксиуксусной кислоты, равным 1 : 1 и 1 : 2, и с дигидразидом резорцинилуксусной кислоты, равным 1 : 1, 1 : 2 и 2 : 1, а затем титровали водно-диметилсульфоксидным раствором хлороводородной кислоты (0.005 и 0.012 М). В случае никеля(II) с дигидразидом соотношение составляло 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1.

На рис. 7 в качестве примера приведены зависимости функции Бьеррума \tilde{n} от рН в водно-диметилсульфоксидном растворе меди(II) с моно- и дигидразидами кислот. Долевое распределение комплексных форм представлено на рис. 8–9. В системе медь(II) – гидразид 4-*tert*-бутилфеноксиуксусной кислоты обнаружены два комплекса с молекулярными формами гидразида состава $\text{Cu}(\text{L}^1)^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{L}^1)_2^{2+}$, доли накопления которых составляют ~ 0.8 и 0.5 . В водно-диметилсульфоксидном растворе меди(II) с дигидразидом резорцинилуксусной кислоты при соотношении металл : лиганд, равном 1 : 2, образуются четыре комплекса: $\text{Cu}(\text{L}^2\text{H})^{3+}$, $\text{Cu}(\text{L}^2\text{H})_2^{4+}$, $\text{CuL}^2(\text{L}^2\text{H})^{3+}$ и $\text{Cu}(\text{L}^2)_2^{2+}$. Кроме того, в водно-диметилсульфоксидных растворах меди(II) при соотношении медь(II) : дигидразид – 2 : 1 – зафиксирован биядерный комплекс состава $\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2^{4+}$, который накапливается в большом количестве (доля 0.96). Минимальная доля накопления характерна для комплексов с протонированной формой состава 1 : 1 и 1 : 2.

Результаты рН-метрического исследования в водно-диметилсульфоксидном растворе получены и для системы никель(II) – дигидразид резорцинилуксусной кислоты. На рис. 10 представлены зависимости функции Бьеррума от рН в водно-

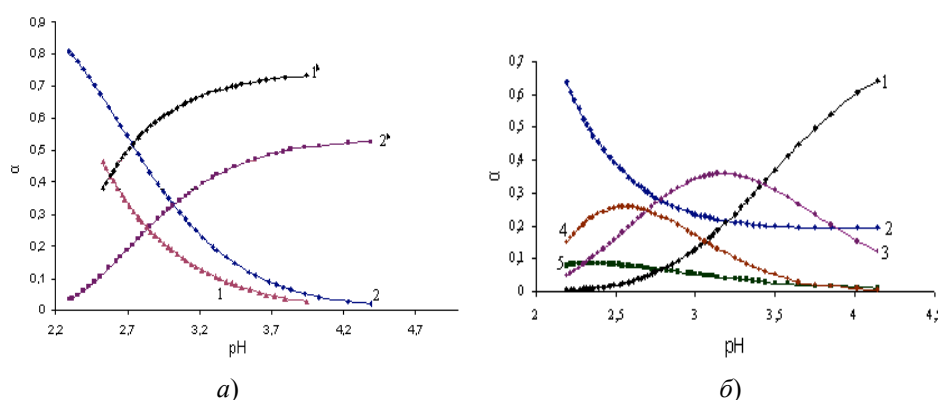


Рис. 8. *а*) диаграмма долевого распределения комплексных форм в водно-диметилсульфоксидном растворе меди(II) с гидразидом 4-*tert*-бутилфеноксиуксусной кислоты ($C_{L1} = 2 \cdot 10^{-3}$ М): 1 – Cu^{2+} ($1.944 \cdot 10^{-3}$ М), 1' – $\text{Cu}(\text{L}^1)^{2+}$; 2 – Cu^{2+} ($9.936 \cdot 10^{-4}$ М), 2' – $\text{Cu}(\text{L}^1)_2^{2+}$. *б*) диаграмма долевого распределения комплексных форм в водно-диметилсульфоксидном растворе меди(II) с гидразидом резорцинилуксусной кислоты ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 9.72 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{L2} = 2 \cdot 10^{-3}$ М): 1 – $\text{Cu}(\text{L}^2)_2^{2+}$, 2 – Cu^{2+} , 3 – $\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{L}^2\text{H})^{3+}$, 4 – $\text{Cu}(\text{L}^2\text{H})^{3+}$, 5 – $\text{Cu}(\text{L}^2\text{H})_2^{4+}$

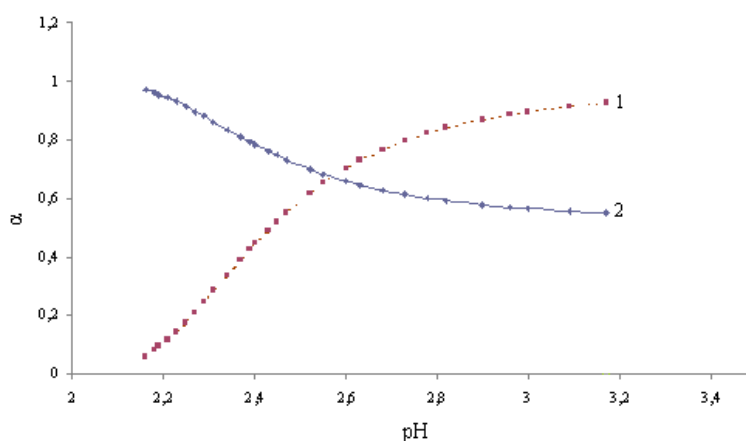


Рис. 9. Диаграмма долевого распределения комплексных форм в водно-диметилсульфоксидном растворе меди(II) с дигидразидом резорцинилуксусной кислоты ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 4.04 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{L2} = 2 \cdot 10^{-3}$ М): 1 – $\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2^{4+}$, 2 – Cu^{2+}

диметилсульфоксидном растворе никеля(II) с дигидразидом. В данной системе при соотношениях никель(II) : дигидразид, равных 1 : 1, 1 : 2 и 2 : 1, зафиксированы комплексы $\text{Ni}(\text{L}^2\text{H})^{3+}$, $\text{Ni}(\text{L}^2)_2^{2+}$, $\text{Ni}_2(\text{L}^2)^{4+}$, $\text{Ni}_2(\text{L}^2)_2^{4+}$, максимальные кель(II) – моногидразид комплексные соединения не обнаружены. Работа по исследованию этой системы будет продолжена.

Константы образования обнаруженных комплексов меди(II) и никеля(II) с гидразидом 4-*tert*-бутилфеноксиуксусной и резорцинилуксусной кислот представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, в случае гидразида 4-*tert*-бутилфеноксиуксусной кислоты с медью(II) образуются только комплексные соединения состава 1 : 1 и 1 : 2 с молекулярной формой лиганда. Для дигидразида резорцинилуксусной

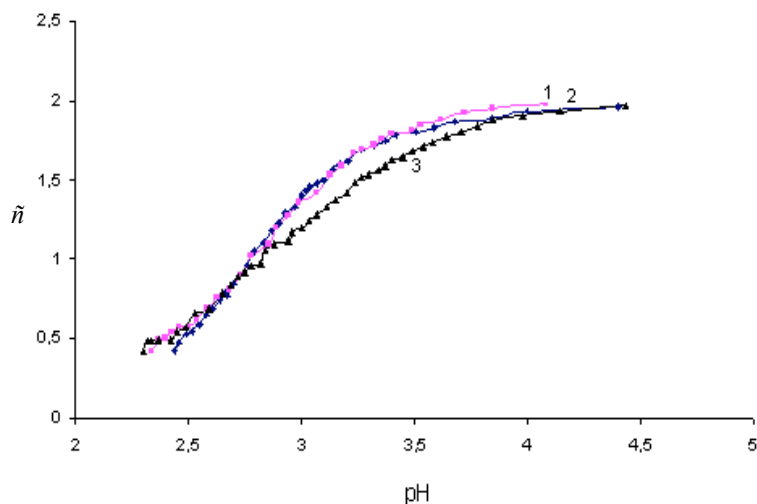


Рис. 10. Зависимость функции Бьеррума \hat{n} от pH в водно-диметилсульфоксидном растворе никеля(II) с дигидразидом резорцинилукусной кислоты: 1 – $C_{Ni^{2+}} = 4.0755 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{L_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{HCl} = 0.012$ M; 2 – $C_{Ni^{2+}} = 9.295 \cdot 10^{-4}$ M, $C_{L_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{HCl} = 0.012$ M, 3 – $C_{Ni^{2+}} = 1.914 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{L_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{HCl} = 0.010$ M

Табл. 2

Константы образования комплексных соединений меди(II), никеля(II) с гидразидами 4-*трет*-бутилфеноксиукусной (L^1) и резорцинилукусной (L^2) кислот в водно-диметилсульфоксидном растворе (0.48 мол. д. ДМСО)

| Равновесия | $\lg \beta$ | | $\lg(K_1/K_2)$ |
|----------------------------------------------------------------|------------------|-----------------|----------------|
| | L^2 | L^1 | |
| $Cu^{2+} + L^2H^+ \rightleftharpoons Cu(L^2H)^{3+}$ | 3.27 ± 0.20 | | |
| $Cu^{2+} + 2L^2H^+ \rightleftharpoons Cu(L^2H)_2^{4+}$ | 7.09 ± 0.08 | | 0.55 |
| $Cu^{2+} + L^2 + L^2H^+ \rightleftharpoons Cu(L^2)(L^2H)^{3+}$ | 7.58 ± 0.06 | | |
| $Cu^{2+} + L^1 \rightleftharpoons Cu(L^1)^{2+}$ | | 3.74 ± 0.05 | |
| $2Cu^{2+} + 2L^2 \rightleftharpoons Cu_2(L^2)_2^{4+}$ | 10.67 ± 0.04 | | |
| $Cu^{2+} + 2L^2 \rightleftharpoons Cu(L^2)_2^{2+}$ | 7.34 ± 0.07 | | |
| $Cu^{2+} + 2L^1 \rightleftharpoons Cu(L^1)_2^{2+}$ | | 6.14 ± 0.05 | 1.34 |
| $Ni^{2+} + L^2H^+ \rightleftharpoons Ni(L^2H)^{3+}$ | 2.51 ± 0.11 | | |
| $Ni^{2+} + 2L^2 \rightleftharpoons Ni(L^2)_2^{2+}$ | 6.52 ± 0.06 | | |
| $2Ni^{2+} + L^2 \rightleftharpoons Ni_2(L^2)^{4+}$ | 5.37 ± 0.21 | | |
| $2Ni^{2+} + 2L^2 \rightleftharpoons Ni_2(L^2)_2^{4+}$ | 8.41 ± 0.08 | | |

кислоты кроме комплекса состава 1 : 2 установлено также образование моно- и бис-комплексов с протонированной формой лиганда (LH^+), биядерных комплексов и комплекса, содержащего в координационной сфере протонированную и молекулярную формы лиганда. Устойчивость комплексных соединений одинакового состава с дигидразидом уменьшается в ряду $Cu > Ni$, что соответствует последовательности Ирвинга – Уильямса.

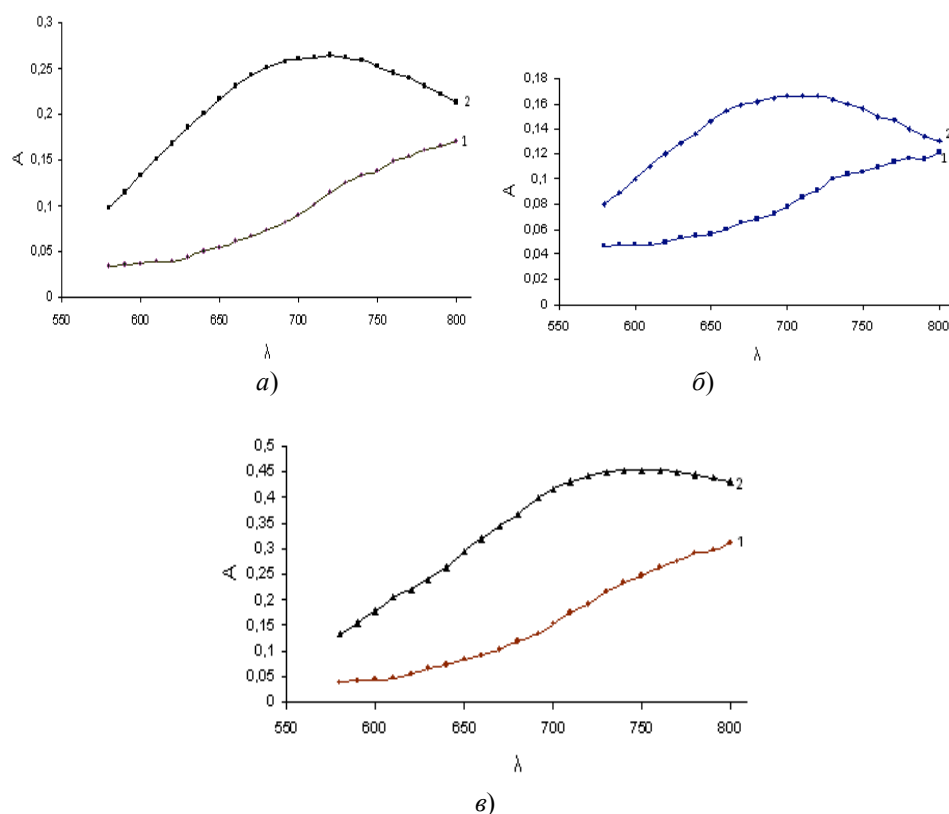


Рис. 11. Электронные спектры поглощения водно-диметилсульфидных растворов (0,48 мол. д., 80 об. %), содержащих ионы меди(II) и тетрагидразид: а) 1 – $C_{\text{Cu}^{2+}} = 2.034 \cdot 10^{-3}$ М; 2 – $C_{\text{Cu}^{2+}} = 2.034 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 10^{-3}$ М; б) 1 – $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1.017 \cdot 10^{-3}$ М; 2 – $C_{\text{Cu}^{2+}} = 9.944 \cdot 10^{-4}$ М, $C_L = 10^{-3}$ М; в) 1 – $C_{\text{Cu}^{2+}} = 4.068 \cdot 10^{-3}$ М; 2 – $C_{\text{Cu}^{2+}} = 4.023 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 10^{-3}$ М

Обращает на себя внимание тот факт, что комплексные соединения меди(II) с дигидразидом состава 1 : 2 ($\text{Cu}(\text{L}^2\text{H})_2^{4+}$, $\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{L}^2\text{H})^{3+}$, $\text{Cu}(\text{L}^2)_2^{2+}$) обладают практически одинаковой устойчивостью. Это может указывать на однотипный способ координации лигандов (бидентатный). Известны литературные данные по устойчивости комплексов меди(II) и никеля(II) с дигидразидами (малоновой, адипиновой) кислот [7], которые свидетельствуют о бидентатной координации этих лигандов (через атомы кислорода и азота амино-группы).

Из сопоставления данных в табл. 2 следует, что отношение логарифмов ступенчатых констант устойчивости моно- и бискомплексов меди(II) [$\lg(K_{\text{Cu}(\text{L})} / K_{\text{Cu}(\text{L})_2})$] с гидразидом 4-*трет*-бутилфеноксиуксусной кислоты несколько превышает статистически ожидаемое для координации бидентатных лигандов (1.2 [8]), что может быть связано со стерическим отталкиванием координированных молекул гидразида при условии вхождения в координационную сферу еще и молекул органического растворителя. В случае комплексов меди(II) с дигидразидом резорцинилуксусной кислоты отношение логарифмов ступенчатых констант устойчивости (0.55) значительно ниже статистически

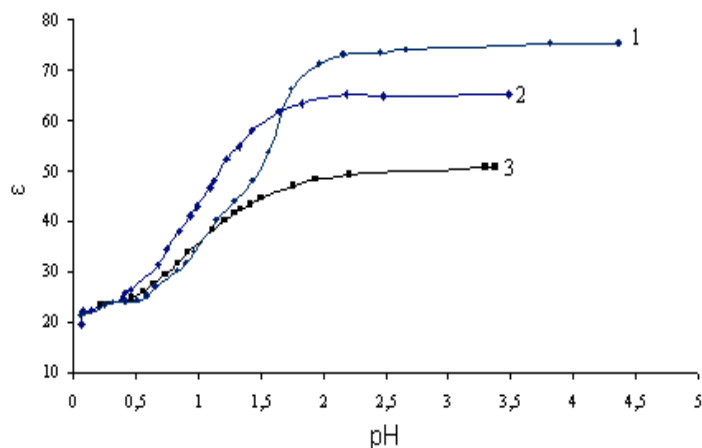


Рис. 12. Зависимость коэффициента экстинкции (ϵ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) от pH для водно-диметилсульфоксидных растворов (0.48 мол. д., 80 об. % ДМСО) в системе медь(II) – тетрагидразид: 1 – $C_L = 10^{-3}$ М, $C_{\text{Cu}^{2+}} = 9.944 \cdot 10^{-4}$ М, λ 730, ℓ 5 см; 2 – $C_L = 10^{-3}$ М, $C_{\text{Cu}^{2+}} = 2.034 \cdot 10^{-3}$ М, λ 720, ℓ 5 см; 3 – $C_L = 10^{-3}$ М, $C_{\text{Cu}^{2+}} = 4.023 \cdot 10^{-3}$ М, λ 740, ℓ 2 см, T 298 К

ожидаемых для координации бидентатных лигандов. Можно предположить, что комплекс стабилизируется посредством внутрисферного π/π -взаимодействия.

Рассмотрим результаты исследования комплексообразования ионов металлов с тетрагидразидом. На рис. 11 представлены спектры поглощения водно-диметилсульфоксидных растворов меди(II) с тетрагидразидом при различных соотношениях металл : лиганд. С учетом полидентатного характера лиганда соотношения между ионом комплексообразователя и лигандом в растворе составляли 1 : 1, 2 : 1 и 4 : 1.

Как видно из рис. 11, введение тетрагидразида в растворы меди(II) приводит к увеличению оптической плотности растворов и смещению максимума полосы поглощения в коротковолновую область, что может указывать на комплексообразование в системе. Растворы устойчивы во времени, и их оптическая плотность не изменяется в течение 3–4 ч.

Для исследования процесса комплексообразования в системе были выбраны три длины волны: 720, 730 и 740 нм для различных соотношений медь(II) : лиганд.

Из зависимостей молярного коэффициента экстинкции от pH (рис. 12) были рассчитаны по программе CPRESSP константы равновесий образования комплексов с учетом найденных значений констант кислотной ионизации тетрагидразида и их доли накопления. Результаты спектрофотометрического исследования в водно-диметилсульфоксидном растворе для системы медь(II) – тетрагидразид представлены в табл. 3. Как следует из таблицы, при различных соотношениях медь(II) : тетрагидразид в растворе накапливаются семь комплексов – $\text{Cu}(\text{LH}_3)^{5+}$, $\text{Cu}(\text{LH}_2)^{4+}$, $\text{Cu}(\text{LH})^{3+}$, $\text{Cu}(\text{L})^{2+}$, $\text{Cu}_2(\text{LH}_2)^{6+}$, $\text{Cu}_2(\text{L})^{4+}$, $\text{Cu}_4(\text{L})^{8+}$. В табл. 3 приведены также значения pH, при которых наблюдаются максимальные доли накопления комплексных форм.

Табл. 3

Константы образования комплексов меди(II) с тетрагидразидом (L) в водно-диметилсульфоксидной среде (T 298 К)

| Равновесия | $\lg \beta$ | pH | α |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------|----------|
| $\text{Cu}^{2+} + \text{LH}_3^{3+} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{LH}_3)^{5+}$ | 4.53 ± 0.20 | 0.51 | 0.28 |
| $\text{Cu}^{2+} + \text{LH}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{LH}_2)^{4+}$ | 6.17 ± 0.10 | 1.15 | 0.41 |
| $\text{Cu}^{2+} + \text{LH}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{LH})^{3+}$ | 7.11 ± 0.22 | 1.56 | 0.23 |
| $\text{Cu}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{L})^{2+}$ | 9.51 ± 0.08 | 4.36 | 1.0 |
| $2\text{Cu}^{2+} + \text{LH}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}_2(\text{LH}_2)^{6+}$ | 8.86 ± 0.16 | 0.68 | 0.13 |
| $2\text{Cu}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons \text{Cu}_2(\text{L})^{4+}$ | 13.62 ± 0.06 | 3.49 | 0.75 |
| $4\text{Cu}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons \text{Cu}_4(\text{L})^{8+}$ | 17.02 ± 0.10 | 3.37 | 0.96 |

Поскольку растворимость тетрагидразида ограничена (10^{-3} М), не удалось создать концентрационные условия, при которых накапливались бы комплексные формы с большим содержанием лиганда, чем представленные в табл. 3. В таблице представлены также максимальные доли накопления комплексов в определенной области pH.

Из табл. 3 следует, что устойчивость комплекса $\text{Cu}(\text{L})^{2+}$ выше, чем устойчивость протонированных комплексных форм состава 1 : 1 ($\text{Cu}(\text{LH}_3)^{5+}$, $\text{Cu}(\text{LH}_2)^{4+}$, $\text{Cu}(\text{LH})^{3+}$). Этот факт можно объяснить меньшей основностью первых трех гидразидных фрагментов, а также возможной координацией к иону металла концевому атому азота соседнего гидразидного фрагмента, в результате которой осуществляется тридентатная координация лиганда в комплексе $\text{Cu}(\text{L})^{2+}$. Возможность тридентатной координации лиганда сохраняется и в комплексе $\text{Cu}_2(\text{L})^{4+}$. В комплексе $\text{Cu}_4(\text{L})^{8+}$ четыре гидразидных фрагмента выступают в качестве бидентатных.

Образование биядерных комплексов $\text{Cu}_2(\text{LH}_2)^{6+}$ и $\text{Cu}_2(\text{L})^{4+}$ весьма выгодно, поскольку сопровождается присоединением Cu^{2+} к $\text{Cu}(\text{LH}_2)^{4+}$ и $\text{Cu}(\text{L})^{2+}$ с довольно высокими значениями ступенчатых констант образования ($\lg K = 2.7$ и 4.1 соответственно, табл. 3).

На рис. 13, 14 представлены электронные спектры поглощения растворов никеля(II) и кобальта(II) в присутствии тетрагидразида. Из рисунков видно, что оптическая плотность растворов ионов металлов в присутствии гидразида при различных соотношениях металл : лиганд меняется незначительно относительно поглощения комплексообразователей и практически не зависит от pH, что не позволяет проводить количественные расчеты.

Эти факты, а также ограниченная растворимость лиганда не позволяют использовать спектрофотометрический метод для изучения комплексообразования в названной системе. При исследовании комплексообразования никеля(II) и кобальта(II) с тетрагидразидом методом pH-метрического титрования наблюдали осадок, который не исчезал при низких значениях pH ~ 2 .

Не удалось изучить процесс комплексообразования в системе оксованадий(IV) – тетрагидразид. Оптические плотности растворов практически не менялись с изменением pH и в процессе съемки не оставались постоянными.

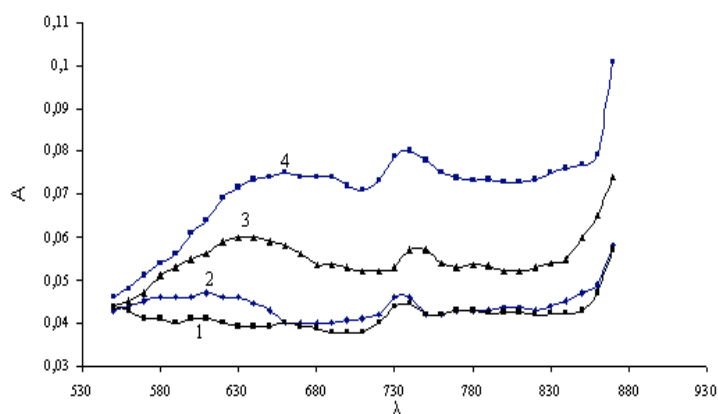


Рис. 13. Спектры поглощения водно-диметилсульфоксидных растворов (0.48 мол. д., 80 об. %), содержащих ионы никеля(II) и тетрагидразид (L): 1 – $C_{Ni^{2+}} = 1.0304 \cdot 10^{-3}$ М, рН 5.8; 2 – $C_{Ni^{2+}} = 1.03 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 10^{-3}$ М, рН 6.5; 3 – $C_{Ni^{2+}} = 1.99 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 10^{-3}$ М, рН 5.35; 4 – $C_{Ni^{2+}} = 3.97 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 10^{-3}$ М, рН 5.5; l 2 см

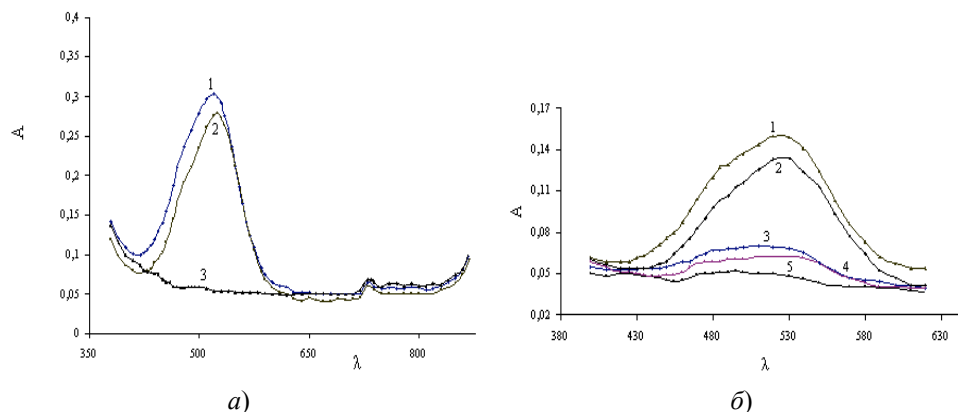


Рис. 14. Электронные спектры поглощения водно-диметилсульфоксидных растворов (0.48 мол. д., 80 об. %), содержащих ионы кобальта(II) и тетрагидразид: а) 1 – $C_{Co^{2+}} = 4 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 10^{-3}$ М, рН 5.2; 2 – $C_{Co^{2+}} = 4 \cdot 10^{-3}$ М, рН 5.5; 3 – $C_L = 10^{-3}$ М, рН 6.3; l 5 см; б) 1 – $C_{Co^{2+}} = 4 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 10^{-3}$ М, рН 6.3; 2 – $C_{Co^{2+}} = 4 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L = 10^{-3}$ М, рН 0.15; 3 – $C_{Co^{2+}} = 9.83 \cdot 10^{-4}$ М, $C_L = 10^{-3}$ М, рН 6.3; 4 – $C_{Co^{2+}} = 9.83 \cdot 10^{-4}$ М, $C_L = 10^{-3}$ М, рН 0.80; 5 – $C_{Co^{2+}} = 9.83 \cdot 10^{-4}$ М; l 2 см

Растворы меняли свою окраску (от синих к болотному, затем к бурому цвету, и наконец из растворов выпадал темно-бурый осадок). Все это свидетельствовало о протекании окислительно-восстановительного взаимодействия в системе.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что из рассмотренных 3d-ионов металлов только медь(II) образует комплексные соединения с 25,26,27, 28-тетраис[гидразинокарбонилметилокси]-2,8,14,20-тетратиака-ликс[4]ареном (1,3-альтернат).

Summary

T.I. Bychkova, E.I. Gimatdinova, N.V. Troshanin, S.N. Podyachev. Protolytic and Complexing Properties of Some Mono-, Di- and Tetrahydrazides in Water-Dimethylsulfoxide Media.

Acid-base and complexing properties of 4-*tert*-butylphenoxyacetic acid hydrazide, resorcinol acetic acid dihydrazide, and 25,26,27,28-tetrakis[hydrazinocarbonylmethoxy]-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene have been studied in water-dimethylsulfoxide media (80 vol. %, 0.48 mol) by spectrophotometry, pH-titration, and mathematical modeling. The dissociation constants of the protonated forms of the hydrazides have been determined. The compositions and the formation constants of the complexes with copper(II) and nickel(II) have been calculated. For the monohydrazide, 1 : 1 and 1 : 2 stoichiometry complexes with molecular form of the ligand have been obtained. For the case of resorcinol acetic acid dihydrazide and 25,26,27,28-tetrakis[hydrazinocarbonylmethoxy]-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene, complexes with molecular and protonated forms of the ligands as well as dimeric and tetrameric complexes have been characterized. It has been found that the stability of the copper(II) and nickel(II) complexes of similar composition is in agreement with the Irving–Williams series.

Key words: pH measurements, spectrophotometry, mathematical modeling, water-dimethylsulfoxide media, dissociation constants, complexation of copper(II) and nickel(II), mono-, di- and tetrahydrazides.

Литература

1. *Podyachev S.N., Syakaev V.V., Sudakova S.N., Shagidullin R.R., Osyanian D.V., Avvakumova L.V., Buzykin B.I., Latypov S.K., Bauer I., Habicher W.D., Kononov A.I.* Synthesis of new calix[4]arenes functionalized by acetylhydrazide groups // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2007. – V. 58, No 1–2. – P. 55–61.
2. *Lhotak P., Stastny V., Zlatuskova P., Stibor I., Michlova V., Tkadlecova M., Havlicek J., Sykora J.* Synthesis and ¹H NMR complexation study of thiacalix[4]arene tetraacetates // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 2000. – V. 65, No 5. – P. 757–758.
3. *Подъячев С.Н., Судакова С.Н., Сякаев В.В., Бурмакина Н.Е., Коновалов А.И.* Синтез новых гидразонов на основе стереоизомеров 1,3-альтернат тетратиакаликс[4]арена // *Журн. орган. химии.* – 2010. – Т. 46, № 8. – С. 1162–1166.
4. *Александров В.В.* Кислотность неводных растворов. – Харьков: Вища шк., 1982. – 152 с.
5. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
6. *Быкова Л.Н., Новиков А.В.* Ионное произведение некоторых апротонных диполярных растворителей // *Журн. аналит. химии.* – 1983. – Т. 38, № 7. – С. 1191–1196.
7. *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.
8. *Бек М., Надьял И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. – М.: Мир, 1989. – 413 с.

Поступила в редакцию
01.03.12

Бычкова Тамара Ильинична – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Tamara.Bychkova@ksu.ru*

Гиматдинова Эльвира Назмиевна – студент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

Трошанин Никита Владиславович – ученик Лицея при Казанском (Приволжском) федеральном университете.

Подъячев Сергей Николаевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.