

0-770052

На правах рукописи



АФАНАСЬЕВА ГУЗЕЛЬ ВИТАЛЬЕВНА

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ ОБМЕН В
ВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ МЕДИ(II),
НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(II) С ГИДРАЗИДАМИ НЕКОТОРЫХ
КИСЛОТ**

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2008

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Тамара Ильинична Бычкова

Официальные оппоненты кандидат химических наук
Мустафина Асия Рафаэлевна
доктор химических наук, профессор
Половняк Валентин Константинович

Ведущая организация ГОУ ВПО Кубанский государственный университет

Защита диссертации состоится «03» июни 2008 года в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.080.03 при Казанском государственном технологическом университете по адресу:

420015, г. Казань, ул. К. Маркса 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «30» 04 2008 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000437335

Ученый секретарь
диссертационного совета

Третьякова А.Я.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Гидразиды кислот представляют собой биологически активные вещества и в настоящее время нашли применение в фармакологии. В то время как накоплено уже достаточно большое количество данных по комплексным соединениям различных гидразидов кислот в твердом состоянии, процессы комплексообразования гидразидов кислот с металлами в растворах изучены недостаточно, отчасти, ввиду низкой растворимости гидразидов. Использование органических растворителей, позволяющих увеличить растворимость гидразидов, дает возможность расширить спектр изучаемых комплексов с различными металлами и изучить влияние природы лиганда, металла и растворителя на состав и устойчивость образующихся комплексов.

Цель работы: – выявить закономерности влияния природы металлов, лигандов и среды на состав, строение, устойчивость и лабильность комплексных соединений меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с некоторыми гидразидами и дигидразидами кислот.

Научная новизна работы. Работа восполняет существенный пробел в сведениях о комплексообразовании металлов с дигидразидами кислот в водно-органических растворителях. Сопоставлена устойчивость комплексов с ароматическими гидразидами, а также с дигидразидами адипиновой и малоновой кислот в ряду металлов медь(II) - никель(II) - кобальт(II), проанализировано влияние различных растворителей на величины констант устойчивости комплексов. Термодинамически охарактеризованы новые типы комплексных соединений, содержащих в координационной сфере как амидную, так и имидную форму лиганда. Определены кинетические параметры реакций лигандного обмена в системах медь(II) - дигидразид карбоновой кислоты – вода – растворитель. Обнаружена кинетическая активность в лигандном обмене монопротонированных форм дигидразидов адипиновой и малоновой кислот, в то время как подобные формы моногидразидов ароматических кислот практически не участвуют в обмене.

На защиту выносятся:

1. Сведения о кислотно-основных свойствах протонированных форм гидразида изоникотиновой кислоты, дигидразидов малоновой и адипиновой кислот в воде и водно-органических растворах, выявлена экстремальная зависимость кислотных свойств двухзарядных катионных форм гидразидаолигандов (LH_2^{2+}). Экстремум зависимости кислотных свойств LH_2^{2+} (усиление кислотных свойств) соответствует области структурной стабилизации водно-органического раствора (0.2-0.3 мол.д.), зависимость pK_{a2} от состава растворителя имеет менее выраженный экстремум по сравнению с pK_{a1} .

2. Сведения о составах и константах устойчивости комплексов меди(II) и кобальта(II) с гидразидами бензойной, *para*-метоксибензойной и изоникотиновой кислот (ГИНК) в водно-этанольных средах, а также никеля(II) с ГИНК в водно-этанольных средах в сопоставлении с ранее полученными результатами по гидразидам бензойной и *para*-метоксибензойной кислот.

Сведения о составах и константах устойчивости комплексов дигидразида адипиновой кислоты с медью(II), никелем(II) и кобальтом(II) в воде и водно-этанольных средах, а также с медью(II) в водно-диметилсульфоксидных растворах; дигидразида малоновой кислоты с медью (II), никелем (II) и кобальтом (II) в воде и с медью (II) в водно-диметилсульфоксидных растворах.

Установлено уменьшение устойчивости комплексных соединений в ряду медь(II) – никель(II) – кобальт(II) в системах металл(II) – гидразид – вода – органиче-

ский растворитель; увеличение устойчивости комплексных соединений с возрастанием основности лигандов в ряду дигидразид малоновой кислоты – гидразид бензойной кислоты – гидразид *para*-метоксибензойной кислоты – дигидразид адипиновой кислоты, коррелирующее с увеличением нуклеофильности лигандов; повышение прочности комплексов с увеличением органической добавки объясняется «фактором разбавления», а при высоком содержании органической добавки – эффектом пересольватации или изменением характера координации лиганда (например, в случае ГИНК накоплением заметного количества изомера комплекса ML_2^{2+} , в котором второй лиганд связан с металлом монодентатно, через пиридиновый атом азота).

3. Модель циклического процесса мягкого восстановления меди(II) при подщелачивании водно-этанольных растворов меди(II) с гидразидом *para*-метоксибензойной и изоникотиновой кислот до значений $pH \sim 5$ в воздушной среде.

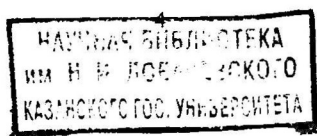
4. Доказательство образования нового комплекса с дигидразидом малоновой кислоты состава $CuL_2H_3^+$, в котором один из лигандов координирован в имидной форме, и его термодинамические характеристики.

5. Заключение о многообразии комплексов с дигидразидами адипиновой и малоновой кислот, обусловленном координацией протонированных форм LH^+ и мостиковым связыванием форм L с реализацией би-, три- и тетрадентатной координации этих лигандов. Объяснение различий в комплексообразовании дигидразидов адипиновой и малоновой кислот в водной и водно-органических средах за счет эффектов сольватации углеводородного фрагмента, существенно определяющих устойчивость биядерных комплексов состава $Cu_2L_2^{4+}$.

6. Сведения о кинетике процессов лигандного обмена в водных растворах меди(II) с гидразидами бензойной, *para*-метоксибензойной кислот и дигидразидами адипиновой и малоновой кислот, а также уникальных константах скорости реакций образования ряда моно- и бис-комплексов, рассчитанных на основе кинетических и термодинамических данных. Установлена кинетическая активность монопротонированной формы дигидразидов адипиновой и малоновой кислот, неактивной в случае моногидразидов бензойной и *para*-метоксибензойной кислот. Вывод о том, что увеличение рассчитанных величин констант скорости реакций образования моно- и бис-комплексов (CuL^{2+} и CuL_2^{2+}) в ряду лигандов дигидразид малоновой кислоты – гидразид бензойной кислоты – гидразид *para*-метоксибензойной кислоты – дигидразид адипиновой кислоты, коррелирует с увеличением нуклеофильности лигандов, что подтверждает ассоциативный механизм замещения в комплексах меди(II).

Практическая значимость работы. Результаты работы позволяют расширить области и способы применения гидразидов кислот в фармакологии, включая транспорт определенных ионов в организме человека в зависимости от pH среды, и представляют интерес для целей селективного связывания ряда ионов в промышленных растворах. Выявленные закономерности и некоторые особенности протекания процессов комплексообразования биологически важных металлов в воде и водно-органических растворителях представляют прогностическую ценность для более широкого круга объектов. Полученные подробные сведения о лигандном обмене в системах медь(II) - дигидразид карбоновой кислоты представляются полезными при изучении биологической активности данных соединений.

Личный вклад автора заключается в получении и математической обработке экспериментальных данных обсуждаемых в работе; анализе литературных данных и обобщении собственных результатов, написании основной части публикаций.



Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертации изложены в 2 статьях, опубликованных в отечественном научном журнале, рекомендованном ВАК, а также в тезисах 6 докладов на следующих конференциях: Студенческих научных конференциях (Казань, 2003 и 2004 гг.); Республиканском конкурсе научных работ среди студентов на соискание премии имени Н.И. Лобачевского (Казань, 2003 г.); XXI и XXIII Международных Чугаевских конференциях (Киев, 2003 г.; Одесса, 2007 г.), IX Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (Плес, 2004 г.), Всероссийском симпозиуме «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах» (Красноярск, 2006 г.); Итоговой научной конференции Казанского государственного университета (Казань, 2007 г.).

Работа выполнена на кафедре неорганической химии и в научно-исследовательской лаборатории координационных соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета, является частью исследований по основному научному направлению Химического института «Строение и реакционная способность органических, элементоорганических и координационных соединений» в рамках темы «Координационные соединения 3d-переходных, платиновых и редкоземельных металлов: термодинамика и кинетика образования в различных средах, синтез, строение, свойства, направления практического использования» (номер государственной регистрации темы 01960002010).

Автор выражает глубокую признательность научному консультанту, заведующему научно-исследовательской лабораторией координационных соединений Химического института им. А.М. Бутлерова КГУ, к.х.н. Штырлину Валерию Григорьевичу за помощь, оказанную при постановке эксперимента по изучению структуры комплексов и реакции восстановления меди(II) методом ЭПР, реакций химического обмена с помощью методов ЯМ релаксации и ЯМР, расчете данных с помощью программы SPRESSP и обсуждении полученных результатов.

Структура работы. Работа изложена на 240 страницах, содержит 29 таблиц, 41 рисунок и 122 библиографических ссылки. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений.

В первой главе рассмотрены литературные данные о кислотно-основных и комплексообразующих свойствах гидразидов некоторых органических кислот.

Вторая глава содержит постановку задачи, описание объектов исследования и проведенных экспериментов.

Главы с третьей по пятую посвящены обсуждению собственных результатов. В них описаны кислотно-основные и комплексообразующие свойства гидразида изоникотиновой кислоты и дигидразидов некоторых органических кислот. Обсуждаются свойства комплексов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с гидразидами ароматических кислот в водно-этанольных средах, а также свойства комплексов тех же металлов с дигидразидами некоторых органических кислот в воде и водно-органических средах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты исследования и методы измерения: В работе использованы нитраты меди(II), никеля(II), кобальта(II) марки «ч.д.а.» и гидразид изоникотиновой кислоты квалификации «фармакопейный». Остальные гидразиды синтезированы по литературной методике с последующей перекристаллизацией из воды и этанола и высушиванием при 60° С. Идентификацию вещества проводили по температуре плавления.

Концентрацию исходных растворов комплексообразователей определяли комплексонометрически, а концентрации гидразидов задавали по точным навескам. Применялись только свежеприготовленные растворители, которые очищали по стандартным методикам. Для поддержания заданного значения pH в работе использовали титрованные растворы азотной кислоты. Введение фонового электролита в водно-этанольные растворы и исследуемые смешанные апротонные растворители комплексов ионов металлов с гидразидами ароматических кислот и дигидами карбоновых кислот приводило к высаливанию лиганда. В связи с этим ионная сила растворов во всех системах создавалась за счет компонентов и изменялась в пределах 0.02-0.6. Следует отметить, что с теоретической точки зрения ионная сила вообще не должна оказывать влияние на изозарядные равновесия, в частности, с участием нейтральных лигандов.

Спектры поглощения были сняты на спектрофотометре «СФ-46» в кюветках толщиной 1 и 2 см для растворов меди(II), 3 и 5 см для растворов никеля(II) и кобальта(II) при 25°C (термостатирование). Оптическую плотность растворов измеряли с точностью 0.003 ед. оптической плотности. Времена спин-спиновой релаксации протонов воды (T_2) определяли на импульсном когерентном ЯМР спектрометре с частотой резонанса 15 МГц, собранном на кафедре неорганической химии КГУ. Последующую обработку релаксационных данных выполняли с использованием пакета программ Microcal Origin. Точность определения T_2 составляла $\pm 2\%$.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре Bruker-ESP-300 (рабочая частота 9.3 ГГц). Репером служил сигнал α, α' -дифенил- β -пикрилгидразида (ДФПГ). Для регистрации спектров растворы запаивали в специальные капилляры непосредственно после приготовления.

Спектры индивидуальных комплексов реконструированы из экспериментальных спектров ЭПР с учетом рассчитанных степеней их накопления с помощью специально созданной компьютерной программы. С помощью данной программы рассчитаны изотропные параметры спин-гамильтониана (g_0, A_0).

Измерения pH растворов выполняли на приборе pH-673. В исследуемых растворах воспроизводимые значения потенциалов стеклянного электрода устанавливались в течение 2-15 минут. Предварительно в условиях эксперимента pH-метрическим методом были определены константы кислотной диссоциации протонированных форм ГИНК в водно-этанольных средах и дигидразидов адипиновой и малоновой кислот в водно-органических средах при температуре 298 К (термостатирование).

Результаты и обсуждение: Кислотные свойства гидразидов некоторых кислот и комплексообразование в системах Zd-металлов с гидразидами ароматических кислот. Первая и вторая константы депротонирования формы LH_2^{2+} для ГИНК, дигидразидов адипиновой и малоновой кислот демонстрируют экстремальную зависимость от содержания органического растворителя. Зависимость $pK_{1,2}$ от состава растворителя имеет менее выраженный экстремум. Эти факты объясняются повышенной донорностью (основностью) водно-органической среды в области содержания органической компоненты 30-40 об. %, соответствующей максимальной стабилизации структуры растворителя. Схожие экстремальные зависимости от содержания этанола характерны для величин pK_1 моногидразидов некоторых замещенных бензойных кислот, в то же время для гидразида бензойной кислоты отмечается только усиление кислотных свойств.

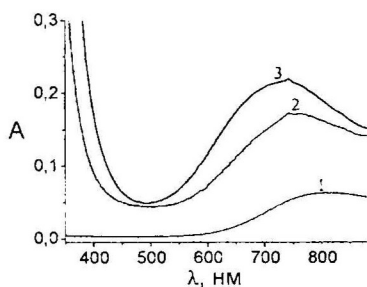


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов в системе медь(II) - гидразид изоникотиновой кислоты (L) - вода - этанол (50 об. %, 0.22 мол.д.). 1 - $c_{Cu(II)} = 4.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 - $c_{Cu(II)} = 4.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c_L = 5.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 - $c_{Cu(II)} = 4.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c_L = 1.08 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $l = 1$ см; $T = 293$ К. (A - оптическая плотность).

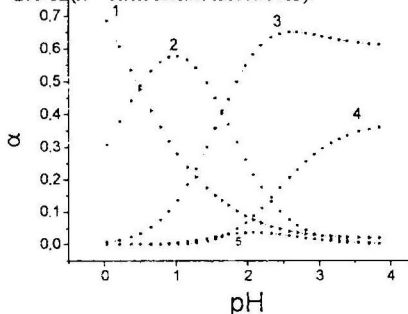


Рис. 2. Диаграмма долевого распределения комплексных форм в системе медь(II) - гидразид изоникотиновой кислоты (L) - вода - этанол (50 об. %, 0.22 мол.д.): $c_{Cu(II)} = 8.18 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c_L = 1.7 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $T = 298$ К: 1 - Cu^{2+} , 2 - $Cu(LH)^{3+}$, 3 - $Cu(L)^{2+}$, 4 - $Cu(L)_2^{2+}$, 5 - $Cu(LH)L^{3+}$.

бензойной и *para*-метоксibenзойной кислоты ($Cu(L^2)^{2+}$ и $Cu(L^3)^{2+}$) слабо изменяются с добавлением этанола вплоть до мольной доли 0.50 (табл. 1). Для аналогичных комплексов никеля(II) и кобальта(II) отмечается более значительный рост констант устойчивости (табл. 2).

Для всех изученных систем 3d-металлов с гидразидами ароматических кислот были зарегистрированы спектры поглощения растворов (пример дан на рис. 1). Из pH-зависимости коэффициента экстинкции при 700 нм в водно-этанольных растворах меди(II) с ГИНК при различных соотношениях металл/лиганд с помощью программы CPESP рассчитаны схемы и константы равновесий комплексообразования. Аналогичный расчет проводили для других изученных систем.

На рис. 2 в качестве примера приведена диаграмма распределения комплексных форм с ГИНК (L).

Набор комплексных форм, реализующихся в водной и водно-этанольных средах при выбранных концентрационных условиях, для всех трех ионов металлов - меди, никеля и кобальта - одинаков (табл. 1, 2). В случае гидразидов бензойной и *para*-метоксibenзойных кислот образуются только комплексные соединения состава 1:1 и 1:2 с молекулярной формой лиганда. Устойчивость комплексов всех трех металлов с гидразидом *para*-метоксibenзойной кислоты состава 1:1 и 1:2 заметно выше, чем с гидразидом бензойной кислоты, что хорошо согласуется с электронодонорными свойствами метоксигруппы в *para*-положении. Значения констант образования (β) для комплексов одинакового состава в целом уменьшаются от $Cu(II)$ к $Co(II)$, что соответствует последовательности Ирвинга-Уильямса (табл. 1).

Константы устойчивости монолигандных частиц меди с гидразидом ($Cu(L^2)^{2+}$ и $Cu(L^3)^{2+}$) слабо изменяются с добавлением этанола вплоть до мольной доли 0.50 (табл. 1). Для аналогичных комплексов никеля(II) и кобальта(II) отмечается более значительный рост констант устойчивости (табл. 2).

Таблица 1

Константы образования комплексов ($\lg\beta \pm 0.10$) меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с гидразидами бензойной (L^2), *para*-метоксибензойной (L^3) и изоникотиновой кислот (L) в воде (298 K)

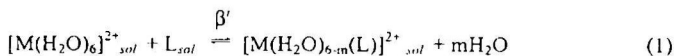
Равновесие	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)
ГБК			
$M^{2+} + L^2 \rightleftharpoons M(L^2)_2^{2+}$	3.67	3.00	2.18
$M^{2+} + 2L^2 \rightleftharpoons M(L^2)_2^{2+}$	6.10	5.23	3.73
ГБК			
$M^{2+} + L^3 \rightleftharpoons M(L^3)_2^{2+}$	3.95	3.09	2.47
$M^{2+} + 2L^3 \rightleftharpoons M(L^3)_2^{2+}$	6.56	5.40	4.21
ГИНК			
$M^{2+} + LH^+ \rightleftharpoons M(LH)^{3+}$	1.75	1.54	1.47
$M^{2+} + L \rightleftharpoons M(L)^{2+}$	3.63	3.02	2.10
$M^{2+} + LH^+ + L \rightleftharpoons M(L)(LH)^{3+}$	4.27	4.75	3.38±0.25
$M^{2+} + 2L \rightleftharpoons M(L)_2^{2+}$	5.39	5.40	3.27

Таблица 2

Константы образования ($\lg\beta \pm 0.10$) комплексов меди(II) с гидразидами бензойной (L^2), *para*-метоксибензойной (L^3) и изоникотиновой кислот (L) в водно-этанольных средах (298 K)

Равновесие	Мольная доля этанола								
	0	0.07	0.11	0.16	0.22	0.30	0.39	0.50	0.68
$Cu^{2+} + L^2 \rightleftharpoons Cu(L^2)_2^{2+}$	3.67	3.67	3.68	3.63	3.64	3.70	3.77	3.82	3.96
$Cu^{2+} + 2L^2 \rightleftharpoons Cu(L^2)_2^{2+}$	6.10	6.08	6.28	6.32	6.40	6.45	6.49	6.57	6.98
$Cu^{2+} + L^3 \rightleftharpoons Cu(L^3)_2^{2+}$	3.95	3.96	4.03	4.03	4.01	4.02	4.05	4.03	-
$Cu^{2+} + 2L^3 \rightleftharpoons Cu(L^3)_2^{2+}$	6.56	6.67	6.94	6.94	6.97	6.95	6.95	7.06	-
$Cu^{2+} + LH^+ \rightleftharpoons Cu(LH)^{3+}$	1.75	1.92	2.06	2.40	2.67	2.76	2.88	3.07	-
$Cu^{2+} + L \rightleftharpoons Cu(L)^{2+}$	3.63	3.58	3.53	3.60	3.74	3.82	4.05	4.25	-
$Cu^{2+} + LH^+ + L \rightleftharpoons Cu(L)(LH)^{3+}$	4.27	(4.15)	(4.55)	(4.60)	(4.76)	(4.83)	(4.95)	(5.04)	-
$Cu^{2+} + 2L \rightleftharpoons Cu(L)_2^{2+}$	5.39	5.37	5.63	5.68	5.78	6.14	6.40	6.60	-

В то же время константы образования монокомплексов с молекулярной и протонированной формами лиганда, $M(L)^{2+}$ и $M(LH)^{3+}$, для всех трех металлов в целом возрастают при увеличении содержания спирта, что вполне объясняется дегидратационной акваиона металла в ходе реакции (1).



$$\lg\beta'_{M(L)} = \lg\beta_{M(L)} + m \lg[H_2O] \quad (2)$$

Таблица 3

Константы образования ($\lg\beta' \pm 0.10$) и ступенчатые константы устойчивости комплексов меди(II) с гидразидами бензойной (L^2), *para*-метоксибензойной (L^3) и изоникотиновой кислот (L) в водно-этанольных средах (298 K)

	Константа	Мольная доля этанола								
		0	0.07	0.11	0.16	0.22	0.30	0.39	0.50	0.68
L^2	$\lg\beta'_{Cu(L^2)}$	7.15	7.01	6.90	6.71	6.58	6.46	6.33	6.08	5.68
	$\lg K_{Cu(L^2)}$	3.67	3.67	3.68	3.63	3.64	3.70	3.77	3.82	3.96
	$\lg K_{Cu(L^2)_2}$	2.43	2.41	2.60	2.69	2.76	2.75	2.72	2.75	3.02
	$\lg(K_{Cu(L^2)} / K_{Cu(L^2)_2})$	1.24	1.26	1.08	0.94	0.88	0.95	1.05	1.07	0.94
	$\lg\beta'_{Cu(L^2)_2}$	13.06	12.72	12.72	12.48	12.28	11.97	11.61	11.06	10.42
L^3	$\lg\beta'_{Cu(L^3)}$	7.43	7.28	7.25	7.11	6.95	6.78	6.61	6.29	
	$\lg K_{Cu(L^3)}$	3.95	3.96	4.03	4.03	4.01	4.02	4.05	4.03	
	$\lg K_{Cu(L^3)_2}$	2.61	2.71	2.91	2.91	2.96	2.93	2.90	3.03	
	$\lg(K_{Cu(L^3)} / K_{Cu(L^3)_2})$	1.34	1.25	1.12	1.12	1.05	1.09	1.15	1.00	
	$\lg\beta'_{Cu(L^3)_2}$	13.52	13.31	13.38	13.10	12.85	12.47	12.07	11.55	
L	$\lg\beta'_{Cu(L,H)}$	5.23	5.24	5.28	5.48	5.61	5.52	5.44	5.33	
	$\lg\beta'_{Cu(L)}$	7.11	6.90	6.75	6.68	6.68	6.58	6.61	6.51	
	$\lg K_{Cu(L)}$	3.63	3.58	3.53	3.60	3.74	3.82	4.05	4.25	
	$\lg K_{Cu(L)_2}$	1.76	1.79	2.10	2.08	2.04	2.32	2.35	2.35	
	$\lg(K_{Cu(L)} / K_{Cu(L)_2})$	1.87	1.79	1.43	1.52	1.70	1.50	1.70	1.90	
	$\lg\beta'_{Cu(L)_2}$	12.35	12.01	12.07	11.84	11.66	11.66	11.52	11.12	

Действительно, из табл. 3 видно, что значения $\lg\beta'$ для них ($\lg\beta'_{M(L)}$ и $\lg\beta'_{M(L,H)}$), рассчитанные по соотношению (2) с учетом бидентатной координации лиганда ($m = 2$), остаются практически постоянными во всем диапазоне составов водно-органического растворителя. Рассчитанные значения $\lg\beta'$ (при различных m) для комплексов с гидразидами бензойной и *para*-метоксибензойной кислот состава 1:1 и 1:2, а также с гидразидом изоникотиновой кислоты состава 1:2 не остаются постоянными как в силу эффекта сольватации лигандов, так и ввиду возможной внутри- и внешне-сферной координации к металлу молекул этанола.

Для гидразида изоникотиновой кислоты величины $\lg(K_{M(L)}/K_{M(L)_2})$ выше статистических значений при высоких содержаниях этанола. Этот несколько неожиданный факт можно объяснить изменением способа координации L , а именно образованием заметного количества изомера комплекса $M(L)_2^{2+}$, в котором второй лиганд связан с металлом монодентатно, через пиридиновый атом азота.

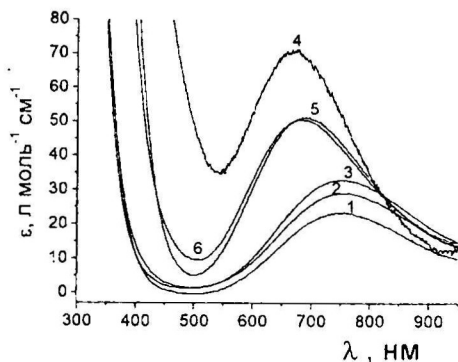


Рис. 3. Реконструированные электронные спектры поглощения индивидуальных комплексов в водных и водно-этанольных растворах меди(II) с гидразидом изоникотиновой кислоты (L) при 293 К: 1 - CuL_2^{2+} - H_2O , 2 - CuL_2^{2+} - H_2O -EtOH (50 об%), 3 - CuL_2^{2+} - H_2O -EtOH (80 об%), 4 - CuL_2^{2+} - H_2O , 5 - CuL_2^{2+} - H_2O -EtOH (50 об%), 6 - CuL_2^{2+} - H_2O -EtOH (80 об%).

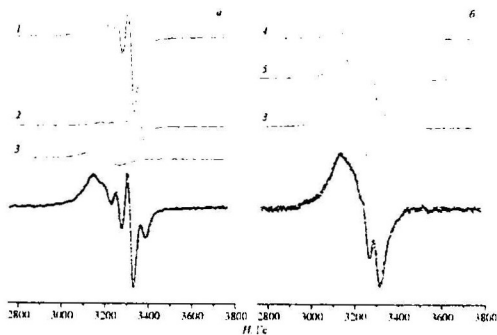


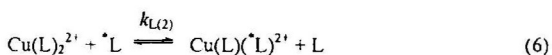
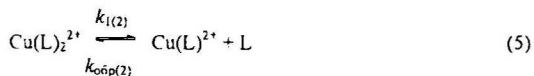
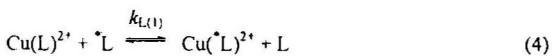
Рис. 4. Экспериментальные (обозначены точками) и рассчитанные спектры ЭПР в системах медь(II)-гидразид *пара*-метоксibenзойной кислоты (L^3)-вода при pH = 2.43 (а) и медь(II)-гидразид изоникотиновой кислоты (L)-вода-этанол (80 об%) при pH = 0.66 (б). $c_{\text{Cu(II)}} = 4.91 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{L}^3} = 1.00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $c_{\text{L}} = 1.04 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T = 293$ К: 1 - $\text{Cu}(\text{L}^3)_2^{2+}$ ($A_0 = 49.1 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, $g_0 = 2.162$), 2 - $\text{Cu}(\text{L}^3)_2^{2+}$ ($A_0 = 52.5 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, $g_0 = 2.130$), 3 - Cu^{2+} , 4 - $\text{Cu}(\text{L})_2^{2+}$ ($A_0 = 46.1 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, $g_0 = 2.162$), 5 - $\text{Cu}(\text{LH})_2^{3+}$ ($A_0 = 45.6 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, $g_0 = 2.171$).

Сделанные заключения подтверждаются при анализе параметров электронных и ЭПР спектров обнаруженных комплексов меди(II). Примеры реконструированных электронных спектров представлены на рис. 3, а результаты моделирования некоторых ЭПР спектров показаны на рис. 4.

Данные указывают на координацию этанола в моно-, но не бис-комплексах, а также на координацию одного из лигандов в составе бис-комплекса через пиридиновый атом азота.

Интересно поведение изученных систем при подщелачивании растворов до значений pH=5 в воздушной среде. Так, в присутствии L^3 наблюдается медленная эволюция электронных спектров поглощения в кинетическом режиме их регистрации, которая сопровождается непрерывным понижением pH. В спектрах ЭПР регистрируется повышение доли акваиона Cu^{2+} , который через 36 ч становится единственной ЭПР-детектируемой формой. Все вышеописанные факты объясняются протеканием следующего циклического процесса. Мягкое восстановление меди(II) гидразидом ароматической кислоты $\text{RC}(\text{O})\text{NHNH}_2$ приводит к образованию коллоидной меди, которая вновь окисляется кислородом воздуха до ионов меди(II), возвращающихся в процесс окисления гидразидного лиганда.

Лигандный обмен в водных растворах меди(II) с гидразидами ароматических кислот характеризуется следующими реакциями (L обозначает любой из трех изучаемых ароматических гидразидов).



При этом константы скорости реакции первого кинетического порядка ($k_{1(i)}$) соответствуют процессам диссоциации комплексов Cu(L)_2^{2+} или Cu(L)^{2+} и связаны с константами скорости реакций их образования ($k_{\text{обр}(i)}$) соотношением (7).

$$k_{\text{обр}(i)} = k_{1(i)} K_i \quad (7)$$

Здесь K_i – ступенчатая константа устойчивости комплекса Cu(L)_i^{2+} ($i = 1$) или Cu(L)_2^{2+} ($i = 2$).

Результаты кинетических расчетов представлены в табл. 4 вместе с данными для соответствующих комплексов с гидразидом изоникотиновой кислоты, полученными ранее.

Таблица 4

Константы скорости реакций лигандного обмена (k_1 , k_L) и образования комплекса ($k_{\text{обр}}$), времена спин-спиновой релаксации (T_{2M}) и ступенчатые константы устойчивости ($\lg K$) комплексов меди(II) с гидразидами изоникотиновой (L), бензойной (L^2) и пара-метоксibenзойной кислот (L^3) при 298 K.

Комплекс	$\lg K$	k_1, c^{-1}	$k_L, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	$k_{\text{обр}}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	T_{2M}, c
Cu(L)_2^{2+}	3.63	$6.0 \cdot 10^4$	$1.4 \cdot 10^7$	$2.6 \cdot 10^8$	$6.0 \cdot 10^{-7}$
Cu(L)_2^{2+}	1.76	$3.6 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^7$	$2.1 \cdot 10^7$	$6.0 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cu(L}^2)_2^{2+}$	3.67	$(5.0 \pm 0.5) \cdot 10^4$	$(6.7 \pm 0.9) \cdot 10^7$	$2.3 \cdot 10^8$	$(6.1 \pm 0.9) \cdot 10^{-7}$
$\text{Cu(L}^2)_2^{2+}$	2.43	$(2.5 \pm 0.3) \cdot 10^5$	$(2.1 \pm 0.3) \cdot 10^7$	$6.7 \cdot 10^7$	$(5.8 \pm 0.8) \cdot 10^{-7}$
$\text{Cu(L}^3)_2^{2+}$	3.95	$(5.6 \pm 0.6) \cdot 10^4$	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^8$	$5.0 \cdot 10^8$	$(5.8 \pm 0.8) \cdot 10^{-7}$
$\text{Cu(L}^3)_2^{2+}$	2.61	$(3.6 \pm 0.4) \cdot 10^5$	$(4.6 \pm 0.4) \cdot 10^7$	$1.5 \cdot 10^8$	$(5.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-7}$

Комплексообразование выбранных ионов металлов с дигидразидом адипиновой кислоты в тех же растворителях протекает следующим образом. В водной среде при соотношениях металл/лиганд 1:1, 1:2 и 2:1 образуются пять комплексов, однако в случае кобальта(II) последние две формы являются минорными (табл. 5). Кроме того, в водных растворах меди(II) при высоких соотношениях металл/лиганд зафиксированы еще три комплекса $\text{Cu}_2\text{L(LH)}^{5+}$, Cu(LH)_2^{4+} , CuL(LH)^{3+} .

Таблица 5

Константы образования ($\lg\beta$) комплексов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с дигидразидом адипиновой кислоты (L^5) в водной среде (298 K)

Равновесие	$\lg\beta$		
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)
$M^{2+} + L^5H^+ \rightleftharpoons M(L^5H)^{3+}$	3.63 ± 0.06	3.33 ± 0.03	2.63 ± 0.10
$M^{2+} + L^5 \rightleftharpoons M(L^5)^{2+}$	4.74 ± 0.04	4.00 ± 0.03	2.79 ± 0.06
$2M^{2+} + L^5 \rightleftharpoons M_2(L^5)^{4+}$	7.67 ± 0.04	6.84 ± 0.02	4.73 ± 0.14
$2M^{2+} + 2L^5 \rightleftharpoons M_2(L^5)_2^{4+}$	12.08 ± 0.02	10.22 ± 0.08	-
$M^{2+} + 2L^5 \rightleftharpoons M(L^5)_2^{2+}$	8.08 ± 0.21	6.55 ± 0.06	-

Таблица 6

Константы образования, $\lg\beta$, и отношения ступенчатых констант устойчивости, $\lg(K_1/K_2)$, комплексов никеля(II) с дигидразидом адипиновой кислоты (L^5) в сопоставлении с данными для гидразидов бензойной (L^2) и *para*-метоксибензойной кислот (L^3) в водной среде (298 K)

Равновесие	$\lg\beta$	$\lg K_1/K_2$
$Ni^{2+} + L^5H^+ \rightleftharpoons Ni(L^5H)^{3+}$	3.13	0.92
$Ni^{2+} + L^5 \rightleftharpoons Ni(L^5)^{2+}$	4.00	
$2Ni^{2+} + L^5 \rightleftharpoons Ni_2(L^5)^{4+}$	6.34	
$Ni^{2+} + 2L^5 \rightleftharpoons Ni(L^5)_2^{2+}$	7.08	
$Ni^{2+} + (L^2) \rightleftharpoons Ni(L^2)^{2+}$	3.00	0.77
$Ni^{2+} + 2(L^2) \rightleftharpoons Ni(L^2)_2^{2+}$	5.23	
$Ni^{2+} + (L^3) \rightleftharpoons Ni(L^3)^{2+}$	3.09	
$Ni^{2+} + 2(L^3) \rightleftharpoons Ni(L^3)_2^{2+}$	5.40	0.78

экстинкции для форм $M(L^5)^{2+}$ относительно $M(L^5H)^{3+}$.

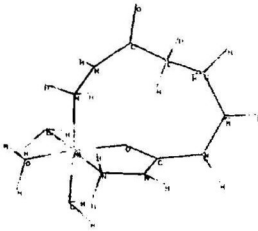


Рис. 5. Предполагаемая структура комплекса никеля(II) с дигидразидом адипиновой кислоты состава $Ni(L^5)^{2+}$, оптимизированная методом ММ+.

этанол, коррелируют с rK_{21} и отражают, таким образом, изменение основности среды.

Как следует из табл. 6, устойчивость комплексов с дигидразидом адипиновой кислоты состава 1:1 повышена относительно моногидразидов, что можно отнести на счет возможной координации к металлу концевому атому азота второго гидразидного фрагмента {рис. 5, структура $Ni(L^5)^{2+}$ }. На это указывают и гораздо более высокие значения коэффициентов

Однако для бис-хелатной (тетраденатной) координации существуют конформационные ограничения. Это обстоятельство делает весьма выгодным присоединение M^{2+} к $M(L^5)^{2+}$.

Проанализируем зависимости найденных констант устойчивости комплексов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) от состава растворителя (табл. 7). Константы устойчивости протонированных комплексов состава $M(HL^5)^{3+}$ со всеми тремя металлами обнаруживают экстремальную зависимость от содержания

В то же время константы образования трех других комплексов с нейтральной формой лиганда возрастают при увеличении содержания этанола от 0.11 до 0.50 мол. д., что хорошо объясняется дегидратацией акваионов металлов, как обсуждалось ранее.

Таблица 7

Константы образования ($\lg\beta \pm 0.10$) комплексов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с дигидразидом адипиновой кислоты (L^5) в водно-этанольных средах (298 K)

Равновесие	Содержание этанола, мол. д.							
	0	0.07	0.11	0.16	0.22	0.30	0.39	0.50
$Cu^{2+} + L^5H^+ \rightleftharpoons Cu(L^5H)^{3+}$	3.63	3.56	3.96	4.01	4.04	4.25	4.65	4.79
$Cu^{2+} + L^5 \rightleftharpoons Cu(L^5)_2^{2+}$	4.74	5.08	5.21	5.45	5.55	6.08	6.31	6.88
$2Cu^{2+} + L^5 \rightleftharpoons Cu_2(L^5)_4^{4+}$	7.67	8.07	8.07	8.25	8.52	8.53	9.34	9.77
$2Cu^{2+} + 2L^5 \rightleftharpoons Cu_2(L^5)_2^{4+}$	12.08	--	--	--	--	--	--	--
$Cu^{2+} + 2L^5 \rightleftharpoons Cu(L^5)_2^{2+}$	8.08	--	--	--	--	--	--	10.82
$Ni^{2+} + L^5H^+ \rightleftharpoons Ni(L^5H)^{3+}$	3.13	3.00	3.24	3.30	3.37	3.50	3.78	4.05
$Ni^{2+} + L^5 \rightleftharpoons Ni(L^5)_2^{2+}$	4.00	4.01	4.16	4.24	4.42	4.80	5.11	5.60
$2Ni^{2+} + L^5 \rightleftharpoons Ni_2(L^5)_4^{4+}$	6.34	6.73	6.81	6.94	7.12	7.40	7.81	8.28
$2Ni^{2+} + 2L^5 \rightleftharpoons Ni_2(L^5)_2^{4+}$	10.22	10.56	10.68	10.88	--	--	--	--
$Ni^{2+} + 2(L^5) \rightleftharpoons Ni(L^5)_2^{2+}$	7.08	--	7.82	--	--	--	--	9.22
$Co^{2+} + L^5H^+ \rightleftharpoons Co(L^5H)^{3+}$	2.63	2.87	3.18	3.25	3.33	3.42	3.55	3.62
$Co^{2+} + L^5 \rightleftharpoons Co(L^5)_2^{2+}$	2.79	3.45	3.56	3.84	3.98	4.11	4.21	4.66
$2Co^{2+} + L^5 \rightleftharpoons Co_2(L^5)_4^{4+}$	4.73	--	--	--	--	--	--	7.04

Таблица 8

Рассчитанные значения $\lg\beta'$ для комплексов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с дигидразидом адипиновой кислоты (L^5) в водной и водно-этанольных средах

$\lg \beta'$	Содержание этанола, мол. д.							
	0	0.07	0.11	0.16	0.22	0.30	0.39	0.50
$\lg \beta'_{CuL^5H} (m=2)$	7.12	6.87	7.17	7.10	6.99	7.02	7.20	7.04
$\lg \beta'_{CuL^5} (m=3)$	9.97	10.05	10.03	10.08	9.97	10.23	10.14	10.26
$\lg \beta'_{CuL^5} (m=4)$	14.65	14.69	14.49	14.43	14.41	14.06	14.44	14.27
$\lg \beta'_{CuL^5_2} (m=4)$	15.06	--	--	--	--	--	--	15.32
$\lg \beta'_{NiL^5H} (m=2)$	6.62	6.31	6.45	6.39	6.32	6.27	6.33	6.30
$\lg \beta'_{NiL^5} (m=3)$	9.23	8.98	8.98	8.87	8.83	8.95	8.94	8.98
$\lg \beta'_{NiL^5} (m=4)$	13.32	13.35	13.23	13.12	13.01	12.93	12.91	12.78
$\lg \beta'_{NiL^5_2} (m=4)$	14.06	--	14.24	--	--	--	--	14.62
$\lg \beta'_{CoL^5H} (m=2)$	6.11	6.18	6.39	6.34	6.28	6.19	6.10	5.87
$\lg \beta'_{CoL^5} (m=3)$	8.02	8.42	8.38	8.47	8.40	8.26	8.04	8.04
$\lg \beta'_{CoL^5} (m=4)$	11.71	--	--	--	--	--	--	11.54

Рассчитанные значения констант $\lg\beta'$ остаются практически постоянными вплоть до содержания этанола 0.50 мол. д. (табл. 8). Этот факт служит хорошим аргументом в пользу тридентатной координации L^5 в $M(L^5)_2^{2+}$, бидентатной координации лигандов в $M(L^5H)^{3+}$, $M(L^5)_2^{2+}$, и тетрадентатной в $M_2(L^5)_4^{4+}$.

Комплексообразование меди(II) с дигидразидом адипиновой и малоновой кислот в средах вода – диметилсульфоксид и химический обмен в системах медь(II) – дигидразид – вода. Константы устойчивости комплексов всех составов возрастают при увеличении содержания ДМСО от 0.06 до 0.68 мол. д. Увеличение этих констант с ростом содержания ДМСО вполне объясняется дегидратацией акваиона металла. Аналогичные системы с дигидразидом малоновой кислоты характеризуются резкими изменениями оптической плотности при $pH > 3.5$. Данные изменения коэффициента экстинкции с возрастанием pH в этих условиях свидетельствуют об образовании новой комплексной формы с высоким коэффициентом поглощения, которая не накапливается в заметной степени в исследованной системе медь(II) – дигидразид адипиновой кислоты. Полное описание данных спектрофотометрии в системе медь(II) – дигидразид малоновой кислоты (L^4) достигается с учетом образования 8 комплексных форм: $Cu(L^4H)^{3+}$, $Cu(L^4)_2^{2+}$, $Cu_2(L^4)_4^{4+}$, $Cu_2(L^4)_2^{4+}$, $Cu(L^4H)(L^4)_2^{4+}$, $Cu(HL^4)_2^{4+}$, $Cu(L^4)_2^{2+}$ и $Cu(L^4)(L^4H)_2^+$.

Таблица 9

Константы образования ($\lg\beta \pm 0.10$) комплексов меди(II) с дигидразидом малоновой кислоты (L^4) в среде вода-диметилсульфоксид при 298 K

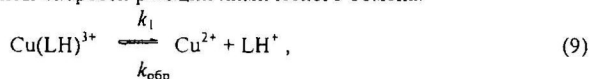
	Содержание ДМСО, мол. д.			
	0	0.10	0.20	0.48
$Cu^{2+} + HL^{4+} \rightleftharpoons Cu(L^4H)^{3+}$	2.97	3.36	3.76	4.51
$Cu^{2+} + L^4 \rightleftharpoons Cu(L^4)_2^{2+}$	4.35	4.68	5.19	5.67
$2Cu^{2+} + L^4 \rightleftharpoons Cu_2(L^4)_4^{4+}$	6.22±0.15	6.78	7.74±0.15	8.47
$2Cu^{2+} + 2L^4 \rightleftharpoons Cu_2(L^4)_2^{4+}$	10.87	11.66	13.04	13.34±0.16
$Cu^{2+} + 2L^4 \rightleftharpoons Cu(L^4)_2^{2+}$	7.45	7.96	8.78	9.92
$Cu^{2+} + H(L^4)^+ + L^4 \rightleftharpoons Cu(L^4)_2H^3$	6.36±0.16	6.80	7.67	8.46
$Cu^{2+} + 2H(L^4)^+ \rightleftharpoons Cu(L^4H)_2^{4+}$	4.94±0.13	5.32±0.14	6.31	7.22
$Cu^{2+} + 2L^4 \rightleftharpoons Cu(L^4)_2H_2^+ + H^+$	3.42	3.81	4.71	5.95

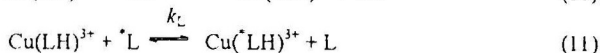
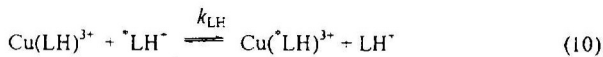
Рассмотрим информацию о химическом обмене в системах медь(II) - дигидразид адипиновой кислоты (L^5) и медь(II) - дигидразид малоновой кислоты (L^4), полученную методом ЯМ релаксации (далее L - дигидразид карбоновой кислоты).

С учетом вычисленных долей накопления (α) всех присутствующих частиц, включая акваион (α_0), а также равновесных концентраций лигандов $[LH^+]$ и $[L]$ по программе Origin рассчитаны константы скорости реакций химического обмена согласно соотношению (8).

$$(c_M T_{2p})^{-1} = \alpha_0 K_0 + \sum_i \alpha_i \{K_{A(i)} + P_i (k_{i(a)} + k_{LH(i)}[LH^+] + k_{L(i)}[L])\} \quad (8)$$

На примере формы $Cu(LH)^{3+}$ продемонстрируем, каким процессам отвечают найденные константы скорости реакций химического обмена:





Константа скорости реакции первого кинетического порядка (k_1) соответствует процессу диссоциации комплекса $\text{Cu}(\text{LH})^{3+}$ и связана с константой скорости реакции его образования ($k_{\text{обп}}$) соотношением (12).

$$k_{\text{обп}} = k_1 \cdot K \quad (12)$$

где K – ступенчатая константа образования $\text{Cu}(\text{LH})^{3+}$. Найденные по уравнению (12) значения $k_{\text{обп}}$ также представлены в табл. 10.

Таблица 10

Константы скорости реакций лигандного обмена (k_i , k_{LH} , k_{L}) и образования ($k_{\text{обп}}$), а также ступенчатые константы устойчивости ($\lg K$) комплексов меди(II) с дигидразидами адипиновой (L^5) и малоновой кислот (L^4) при 298 К (значение $\lg K$ для $\text{Cu}_2\text{L}(\text{LH})^{5+}$ отвечает присоединению LH^+ к Cu_2L^{4+})

Комплекс	$\lg K$	k_i, c^{-1}	$k_{\text{LH}}, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$	$k_{\text{L}}, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$	$k_{\text{обп}}, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$
$\text{Cu}_2\text{L}^5(\text{L}^5\text{H})^{5+}$	2.80	$7.3 \cdot 10^5$	$8.5 \cdot 10^7$	$1.7 \cdot 10^8$	$4.6 \cdot 10^8$
$\text{Cu}(\text{L}^5\text{H})^{3+}$	3.63	$6.1 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^8$	$2.2 \cdot 10^8$	$2.6 \cdot 10^8$
$\text{Cu}(\text{L}^5\text{H})_2^{4+}$	2.97	$1.1 \cdot 10^5$	$4.1 \cdot 10^7$	$7.5 \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^8$
$\text{CuL}^5(\text{L}^5\text{H})^{3+}$	3.04	$7.8 \cdot 10^4$	$3.6 \cdot 10^7$	$7.5 \cdot 10^7$	$8.6 \cdot 10^7$
$\text{Cu}(\text{L}^5)^{2+}$	4.74	$1.1 \cdot 10^4$	$8.9 \cdot 10^7$	$1.6 \cdot 10^8$	$6.0 \cdot 10^8$
$\text{Cu}(\text{L}^5)_2^{2+}$	3.34	$7.1 \cdot 10^4$	$3.3 \cdot 10^7$	$4.4 \cdot 10^7$	$1.6 \cdot 10^8$
$\text{Cu}(\text{L}^4\text{H})^{3+}$	2.97	$1.1 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^7$	$4.4 \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^8$
$\text{Cu}(\text{L}^4\text{H})_2^{4+}$	1.97	$3.1 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^7$	$2.2 \cdot 10^7$	$2.9 \cdot 10^7$
$\text{CuL}^4(\text{L}^4\text{H})^{3+}$	2.01	$2.8 \cdot 10^5$	$8.9 \cdot 10^6$	$2.0 \cdot 10^7$	$2.8 \cdot 10^7$
$\text{Cu}(\text{L}^4)^{2+}$	4.35	$1.0 \cdot 10^4$	$3.3 \cdot 10^7$	$6.7 \cdot 10^7$	$2.2 \cdot 10^8$
$\text{Cu}(\text{L}^4)_2^{2+}$	3.10	$3.6 \cdot 10^4$	$9.1 \cdot 10^6$	$2.1 \cdot 10^7$	$4.5 \cdot 10^7$

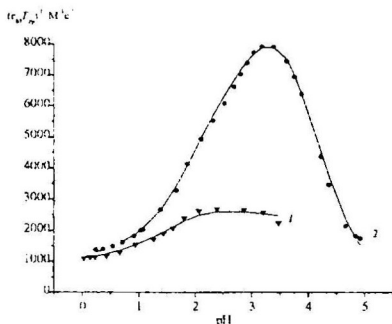


Рис.6. Зависимости параметра $(c_M T_{2p})^{-1}$ от pH в системе медь(II) – дигидразид малоновой кислоты – H_2O ; $c_{\text{Cu(II)}} = 1.15 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (1), $4.43 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (2), $c_{\text{L}} = 1.20 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (1), $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (2), $T = 298 \text{ K}$

Отметим, что в случае биядерных комплексов Cu_2L^{4+} и Cu_2L^{4+} значения констант k_i , k_{LH} и k_{L} слишком малы для их надежного определения, что отражает низкую лабильность мостиковых бис-хелатных лигандов L. С другой стороны, в комплексе с дигидразидом адипиновой кислоты состава $\text{Cu}_2\text{L}^5(\text{L}^5\text{H})^{5+}$ один из лигандов (L^5H^+) не является мостиковым, что обеспечивает его высокую лабильность. Однако подобный комплекс с дигидразидом малоновой кислоты в заметной степени не накапливается.

Обнаруженная нами новая форма комплекса состава $\text{CuL}^4(\text{L}^4\text{H})^{3+}$ с дигидразидом малоновой кислоты имеет настолько низкую лабильность, что опреде-

лить кинетические параметры реакций обмена с ее участием не представляется возможным. Этот факт можно объяснить инертностью имидной формы $L^4(H_{11})$, которая медленно протонируется и, возможно, образует водородную связь с другим координированным лигандом (L^4), затрудняя и его обмен. Существует четкая корреляция между уменьшением параметра $(c_M T_{2p})^{-1}$ и увеличением доли накопления формы $CuL^4(L^4(H_{11}))^+$, что служит доказательством не только образования новой формы, но и надежного определения константы ее устойчивости.

В отличие от моногидразидов в реакциях лигандного обмена активной является не только депротонированная форма дигидразида адипиновой кислоты (L^5), но и монопротонированная (L^5H^+). Активность последней формы обусловлена присутствием одного свободного нуклеофильного центра, блокированного в протонированных формах других моногидразидов.

В ряду лигандов дигидразид малоновой кислоты (L^4) – гидразид бензойной кислоты (L^2) – гидразид *para*-метоксибензойной кислоты (L^3) – дигидразид адипиновой кислоты (L^5) рассчитанные величины констант скорости реакций образования ($k_{обз}$) моно- и бис-комплексов (CuL^{2+} и CuL_2^{2+}) увеличиваются согласно последовательности, соответствующей увеличению нуклеофильности лигандов (pK_a): L^4 (3.13) – L^2 (3.27) – L^3 (3.37) – L^5 (3.61). Этот факт подтверждает ассоциативный механизм замещения лигандов в комплексах меди(II).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом рН-метрии определены константы кислотной ионизации гидразида изоникотиновой кислоты, дигидразидов малоновой и адипиновой кислот в воде и водно-этанольных растворах, а также данных дигидразидов в средах вода – аprotонный растворитель (диметилсульфоксид, диметилформамид, диоксан). Экстремальные зависимости констант ионизации от состава водно-органического растворителя объяснены повышенной донорностью среды в области содержания органического компонента 30–40 об. %.

2. Методом СФ-метрии в сочетании с математическим моделированием определены составы и константы устойчивости координационных соединений меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с моно- и дигидразидами в водной и водно-этанольных средах. Выявлена зависимость устойчивости комплексов от состава, природы и концентрации растворителя, а также природы металла и лиганда. Изменения констант устойчивости комплексов коррелируют с изменением основности лигандов в водно-этанольной среде, объясняются «фактором разбавления», а при высоком содержании органической добавки – эффектом пересольватации или сменной способа координации лиганда с образованием в случае гидразида изоникотиновой кислоты заметного количества изомера комплекса $M(L_2)^{2+}$, в котором второй лиганд связан с металлом через пиридиновый атом азота.

3. Зафиксировано и изучено образование элементной меди при подщелачивании растворов меди(II) – гидразид ароматической кислоты в воздушной среде. Предложена модель циклического процесса медленного восстановления меди(II) в данной системе.

4. Методами СФ-метрии и математического моделирования в водных и водно-этанольных растворах ионов металлов с дигидразидами адипиновой и малоновой кислот (L) определены константы образования комплексных форм состава $M(LH)^{3+}$, ML^{2+} , M_2L^{4+} , $M_2L_2^{4+}$ и ML_2^{2+} ($M = Cu(II), Ni(II)$ и $Co(II)$). В случае $Cu(II)$ с обоими дигидразидами охарактеризованы еще два комплекса состава $Cu(LH)_2^{4+}$ и $CuL(LH)^{3+}$, а

также $\text{CuL}(\text{LH}_1)^+$ для дигидразида малоновой кислоты и $\text{Cu}_2\text{L}(\text{LH})^{5+}$ для дигидразида адипиновой кислоты. Сравнительный анализ констант устойчивости в водных и водно-этанольных растворах указывает на тридентатную координацию L в ML^{2+} , бидентатную координацию лигандов в $\text{M}(\text{LH})^{3+}$, ML_2^{2+} и тетрадентатную в M_2L^{4+} и $\text{M}_2\text{L}_2^{4+}$. Изменения констант устойчивости всех комплексных соединений в водно-органических средах существенно определяются эффектом дегидратации акваионов металлов. Многообразие комплексов с дигидразидами адипиновой и малоновой кислот обусловлено координацией протонированных форм LH^+ и мостиковым связыванием форм L. Различия в комплексообразовании дигидразидов адипиновой и малоновой кислот с медью(II) в водной, водно-этанольной и водно-диметилсульфоксидной средах объясняются различной основностью лигандов и эффектом сольватации углеводородного фрагмента, существенно определяющим устойчивость биядерных комплексов состава $\text{Cu}_2\text{L}_2^{4+}$.

5. Методом ЯМ релаксации определены константы скорости реакций лигандного обмена в водных растворах меди(II) с гидразидами бензойной, пара-метоксибензойной кислот и дигидразидами адипиновой и малоновой кислот. На основе полученных кинетических и термодинамических данных рассчитаны значения констант скорости реакций образования ряда моно- и бис-комплексов. Предложена структурная интерпретация кинетических данных.

6. Установлена кинетическая активность монопротонированной формы дигидразидов адипиновой и малоновой кислот, неактивной в случае моногидразидов бензойной и пара-метоксибензойной кислот. Увеличение констант скорости реакций образования моно- и бис-комплексов (CuL^{2+} и CuL_2^{2+}) в ряду лигандов дигидразид малоновой кислоты – гидразид бензойной кислоты – гидразид пара-метоксибензойной кислоты – дигидразид адипиновой кислоты (L), коррелирующее с увеличением нуклеофильности лигандов, подтверждает ассоциативный механизм замещения в комплексах меди(II).

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Афанасьева Г.В. Комплексообразование и лигандный обмен в водных и водно-этанольных растворах меди(II) и никеля(II) с гидразидами некоторых ароматических кислот / Г.В. Афанасьева, Т.И. Бычкова, В.Г. Штырлин, А.Р. Шакирова, Р.Р. Гарипов, Ю.И. Зявкина, А.В. Захаров // ЖОХ. - 2006. - Т.76, вып. 3. - С.365 - 374.

2. Афанасьева Г.В. Состав, устойчивость и строение комплексных соединений меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с дигидразидом адипиновой кислоты в водной и водно-этанольных средах / Г.В. Афанасьева, Т.И. Бычкова, В.Г. Штырлин, А.Р. Шакирова, А.В. Захаров // ЖОХ. - 2006. - Т. 76, вып. 5 - С.794-802.

3. Афанасьева Г.В. Состав и строение комплексных соединений меди(II) с гидразидами некоторых ароматических кислот в водно-этанольных средах / Г.В. Афанасьева // Итоговая конференция им. Н.И. Лобачевского. - Тез. докл. - Казань, 2003. - С. 40

4. Шакирова А.Р. Комплексообразование никеля (II) и меди (II) с гидразидами бензойной, пара-метоксибензойной и изоникотиновой кислот в водно-этанольных растворах / А.Р. Шакирова, Т.И. Бычкова, Г.В. Афанасьева, В.Г. Штырлин, А.В. Захаров // XXI Межд. Чугаевск. конференция по координационной химии. - Тез. докл. - Киев, 2003 - С. 415.

5. Шакирова А.Р. Комплексообразование никеля(II) и меди(II) с дигидразидом адипиновой кислоты в водно-этанольных средах / А.Р. Шакирова, Т.И. Бычкова, Г.В. Афа-

насьева, В.Г. Штырлин, А.В. Захаров // IX Международная конференция "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". – Тез. докл. - Плес, 2004. – С. 460.

6. Афанасьева Г.В. Комплексные соединения кобальта(II) с гидразидами бензойной, пара-метоксибензойной и изоникотиновой кислот в водно-этанольных средах / Г.В. Афанасьева, О.В. Манушина, Т.И. Бычкова, В.Г. Штырлин, А.В.Захаров // Всероссийский симпозиум «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах». - Тез. докл. - Красноярск, 2006 - С. 112.

7. Афанасьева Г.В. Комплексообразующие и протолитические свойства дигидрида адипиновой кислоты в водных растворах апротонных диполярных растворителей / Г.В. Афанасьева, Л.Р. Афиногенова, Т.И. Бычкова, В.Г. Штырлин, А.В. Захаров // Всероссийский симпозиум «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах». - Тез. докл. - Красноярск, 2006 - С. 113.

8. Афанасьева Г.В. Комплексообразование меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с дигидразидом малоновой кислоты в воде / Г.В. Афанасьева, Т.И. Бычкова, Н.В. Кириллова, В.Г. Штырлин, А.В. Захаров // XXIII Межд. Чугаевск. конференция по координационной химии. - Тез. докл. - Одесса, 2007 - С. 276.



Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства
Казанского государственного университета
Тираж 100 экз. Заказ 106/4

420008, ул. Профессора Нужи́на, 1/37
тел.: 231-53-59, 292-65-60

