Журнал общей химии. 2004. Т. 74. Вып. 2

УДК 574.564.56

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) С ГАЛАКТАРОВОЙ КИСЛОТОЙ

© С. Н. Болотин, В. Ю. Фролов, В. Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет
Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149; e-mail: epr_kb@chem.kubsu.ru

Изучено комплексообразование ионов меди(II) с галактарат-ионом $[Gala]^{2-}$ в водном растворе методом потенциометрического титрования, определены константы устойчивости комплексов $[CuGala]$ и $[Cu(Gala)_2]^{2-}$. Из раствора в ДМСО, содержащего соль меди(II) и галактаровую кислоту, методом электрохимического синтеза выделено комплексное соединение и определен его состав. Структура комплекса установлена методом ЭПР.

Галактаровая кислота является представителем полиоксикислот, играющих большую роль в процессах, происходящих в организме человека и животных. Изучению ее взаимодействия с ионами металлов посвящен ряд работ [1–3], в которых рассматривается структура галактаратов различных металлов, исследуемая с помощью рентгеноструктурного метода [1] и ИК спектроскопии [2, 3]. Комплексообразование галактаровой кислоты с ионами металлов, протекающее в растворах, изучено недостаточно, видимо, по причине малой растворимости галактаровой кислоты в воде и других полярных растворителях.

Целью данной работы являлось изучение процесса комплексообразования галактаровой кислоты (I) с ионами меди(II) и определение характеристик образующихся комплексов.

Для определения констант устойчивости комплексов меди с галактарат-ионом было проведено потенциометрическое титрование раствора, содержащего ионы меди и галактаровую кислоту в соотношениях от 1:1 до 1:4 (рис. 1). Результаты титрования были обработаны на ЭВМ по следующему алгоритму: моделировали теоретическую кривую титрования при заданных условиях эксперимента и сравнивали с массивом экспериментальных значений pH. Значения констант равновесия считали равными величинам, соответствующим минимальному значению критерия сходимости результатов, в качестве которого рассматривали сумму квадратов отклонений между теоретическими и экспериментальными значениями pH раствора.

Итерационную подгонку проводили с помощью специальной программы. С целью получения более точных данных одновременно обрабатывали три потенциометрические кривые, полученные при одинаковых значениях ионной силы (0.1 M. KNO_3) и различных соотношениях c_M/c_L (0.25, 0.50, 1.00).

Поскольку данные, имеющиеся в литературе, расходятся, мы предварительно потенциометрически определили константы диссоциации в тех же условиях (температура, ионная сила), при которых исследовали комплексообразование. Получены следующие значения pK галактаровой кислоты: pK^{I} 3.04 (данная работа), 3.05 [3], 3.08 [4]; pK^{II} 3.72 (данная работа), 4.04 [3], 3.63 [4]. Рассчитанные значения констант устойчивости комплексов составили: lgK_1 4.2, lgK_2 2.9.

С целью определения структуры комплексов меди(II) с галактаровой кислотой были сняты спектры ЭПР растворов, содержащих ионы металла и лиганда в диметилсульфоксиде в различных соотношениях (рис. 2).

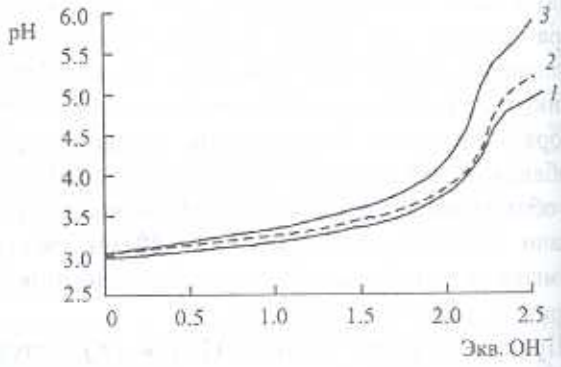


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов, содержащих медь(II) и галактаровую кислоту в соотношении 1:1 (*1*), 1:2 (*2*) и 1:4 (*3*).

Поступило в Редакцию 25 января 2002 г.

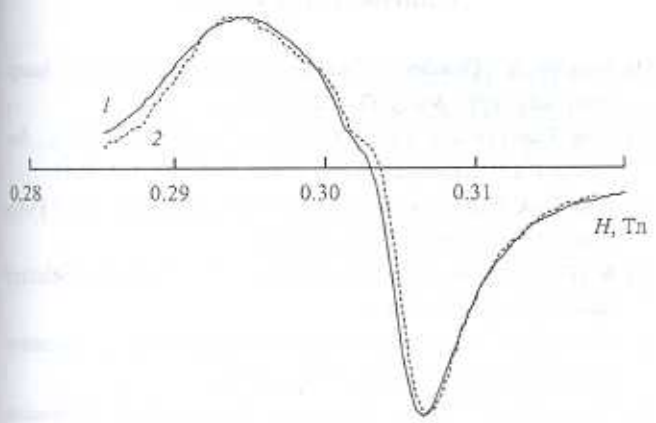


Рис. 2. Спектры ЭПР растворов, содержащих ионы меди(II) и галактаровую кислоту в ДМСО в соотношении 1:1 (*1*) и 1:4 (*2*).

Для обработки полученных спектров применяли компьютерное моделирование. Для построения теоретического спектра использовали традиционную процедуру расчета спектра ЭПР как суперпозиции кривых Лоренца [5], а также расчет спектра на основе квантовомеханического формализма спиновой матрицы плотности [6, 7]. Варьируя параметры, характеризующие процесс комплексообразования, спектральные и релаксационные характеристики комплексов, добивались совпадения экспериментального спектра с теоретическим. В качестве критерия правильности подбора использовали функцию среднеквадратичного отклонения.

Данные расчета показывают, что даже при избытке лиганда в растворе образуются только комплексы состава 1:1. Спектральные характеристики комплекса (*g*-фактор 2.116, константа СТВ 3.4 мТл) характерны для комплексов меди(II) с бидентатной координацией лиганда.

С целью получения индивидуального комплексного соединения был проведен электрохимический синтез с растворимым медным анодом в среде, содержащей насыщенный раствор LiCl в ДМСО и галактаровую кислоту. При анодном растворении при контролируемом потенциале комплексное соединение получается в результате нижеследующих реакций.

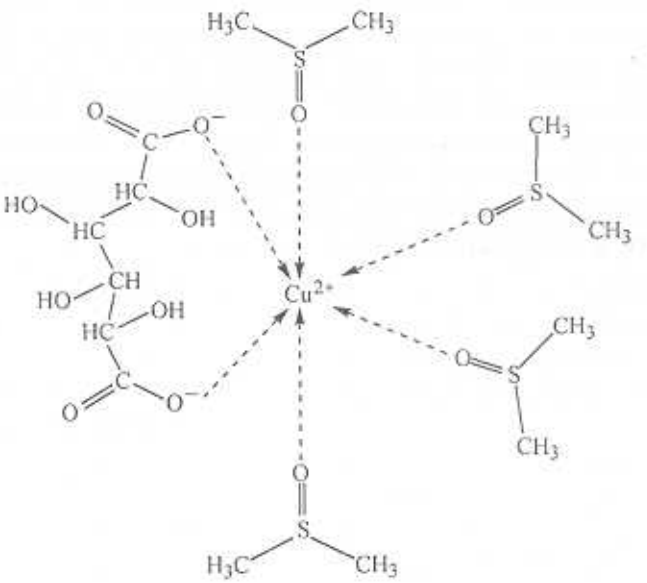
$$Cu - 2e \rightarrow Cu^{2+}$$

$$H_2L \rightarrow 2\,H^+ + L^{2-}$$

$$Cu^{2+} + L^{2-} \rightarrow CuL$$

Содержание металла в полученном соединении определяли методом комплексонометрического титрования, и, по данным анализа, содержание меди(II) в соединении составляет 10.496 %, что соответствует формуле соединения $CuL(ДМСО)_4$.

Спектр ЭПР полученного соединения при комнатной температуре в порошке близок к аксиальному. Параметры спектра ($g_\perp$ 2.092; $g_\parallel$ 2.21) характерны для хелатных комплексов меди(II) с близким к плоскому строением координационного узла и позволяют предположить для комплекса структуру (II).



II

Экспериментальная часть

Спектры ЭПР снимали на спектрометре Radiopan SE/X-2543. Значение магнитного поля определяли по встроенному магнитометру ЯМР JTM-6. Точное значение частоты определяли по спектру дифенилпикрилгидразина.

В работе использовали галактаровую кислоту (Merck), KNO_3 (ЧДА), KOH (ЧДА), $Cu(NO_3)_2$ (ХЧ), диметилсульфоксид (ХЧ), крахмал.

Потенциометрическое титрование проводили на приборе Иономер И-130, откалиброванном по буферным растворам. Все измерения pH растворов осуществляли при 25±0.5°C с точностью измерения 0.01 ед. pH. Буферные растворы готовили из фиксаналов: калий фталевокислый (pH 4.01 при 25°); тетраборат натрия (pH 9.18 при 25°C). В качестве измерительного электрода использова-

ли стеклянный электрод ЭСЛ-63-07, в качестве электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный.

Раствор кислоты готовили по точной навеске. Точную концентрацию гидроксида калия определяли по методике [8]. Постоянная ионная сила достигалась приготовлением всех растворов в 1 М. KNO_3. Для установления точной концентрации меди(II) применяли иодометрическое титрование.

Для электрохимического синтеза использовали асимметричный ток с импульсами прямоугольной формы в соответствии с методикой [9]. Процесс проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке, рабочий и вспомогательный электроды изготовлены из меди. Стеклянный сепаратор позволял задерживать механически в катодном пространстве мелкодисперсный порошок металла, восстанавливающегося на катоде. Ячейку термостатировали путем пропускания через рубашку воды (25°С). Потенциал поддерживали постоянным с точностью 0.001 В при помощи потенциостата ПИ-50.1.1, управляемого программатором ПР-8.

Список литературы

[1] *Saladini M., Candini M., Iacohino D., Menabue M.* // Inorg. chim. acta. 1999. Vol. 292. N 2. P. 189.

[2] *Wen Tian, Li-Min Yang, Yi-Zhuang Xu, Shi-Fu Weng, Jin-Guang Wu* // Carbohydrate Res. 2000. Vol. 324. N 1. P.45.

[3] *Wen Tian, Hua Liao, Jin-Guang Wu, Guang-Di Yang* // Polyhedron. 1997. Vol. 16. N 16. P. 2055.

[4] NISIT Standard Reference Database 46. Critically Selected Stability Constants, Ver. 5.

[5] *Вертц Дж., Болтон Дж.* Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 550 с.

[6] *Панюшкин В.Т., Буиклиский В.Д., Болотин С.Н.* Применение метода матрицы спиновой плотности в спектроскопии ЯМР и ЭПР. Краснодар: Просвещение-Юг, 1999. 116 с.

[7] *Панюшкин В.Т., Болотин С.Н., Ващук А.В.* // ЖСХ. 1997. Т. 38. № 2. С. 385.

[8] *Панюшкин В.Т., Ахрименко Н.В.* // ЖНХ. 1995. Т. 40. № 2. С. 287.

[9] *Богдашев Н.Н., Гарновский А.Д., Осипов О.А., Григорьев В.П., Гонтмахер Н.М.* // ЖОХ. 1976. Т. 46. Вып. 3. С. 675.