

УДК 544.3:544.41

С.В. Душина, В.А. Шарнин

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Представлено обобщение экспериментальных данных по термодинамике координационных равновесий ионов Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} с никотинат-ионом, никотиновой кислотой и ее амидом в водных и водно-органических растворителях. Применение сольватационно-термодинамического подхода к описанию роли растворителя в реакциях комплексообразования показало определяющую роль сольватационного вклада лиганда и его донорного центра в изменение устойчивости комплексных соединений при замене одного растворителя на другой.



Душина

Светлана Владимировна –

к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ИГХТУ
Область научных интересов: термодинамика реакций комплексообразования, структура и сольватация реагентов.
Тел.: +7(4932)30-73-46 доб. 3-28,
e-mail: dushina@isuct.ru



Шарнин

Валентин Аркадьевич –

д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии ИГХТУ, Заслуженный деятель науки РФ, Лауреат Премии Правительства РФ в области образования, Почетный работник высшего профессионального образования РФ, академик Академии инженерных наук РФ.
Область научных интересов: термодинамика реакций комплексообразования и сольватации реагентов в различных средах.
Тел.: +7(4932) 32-95-02,
e-mail: sharn@isuct.ru

Ключевые слова: термодинамика, комплексообразование, константа устойчивости, энергия Гиббса переноса, сольватация, никотинамид, никотиновая кислота

Образование координационной связи металл – лиганд может существенно изменять свойства исходных соединений, придавая им те или иные необходимые характеристики. Перспективным, например, является моделирование лекарственных средств, сконструированных на основе взаимодействий металл – лиганд (комплексотерапия) [1-3].

Биометаллы находятся в организме в виде катионов, связанных координационными связями

с лигандами. Способность образовывать прочные комплексы с металлами запрограммирована в самой структуре гетероциклов. Жестко ориентированная в пространстве неподеленная электронная пара пиридинового атома азота идеально приспособлена для координации с любыми металлическими ионами [4].

Одним из представителей производных пиридина является никотинамид ($NicNH_2$), который наряду с никотиновой кислотой рассматривается как витамин PP (от итал. preventive pellagra – предотвращающий пеллагру) [5]. В тканях орга-

* Обзорная статья

низма оба витаминоподобных вещества участвуют в синтезе коферментов никотинамидадениндинуклеотида (НАД) и никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФ). В фармацевтической химии NicNH₂ широко известен как гидротропный агент.

Никотиновая кислота кроме противопеллагрической функции улучшает углеводный обмен, действует положительно при легких формах диабета, заболеваниях печени, сердца и т. д. [6]. Очень сильно выражено сосудорасширяющее действие никотиновой кислоты, особенно по отношению к мелким сосудам и капиллярам [6-8].

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНАМИ МЕДИ(II)

Константы координационных равновесий с участием никотинамида рассчитаны из данных потенциометрического титрования и приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы устойчивости ($\lg \beta \pm 0,05$) комплексов [CuNicNH₂]²⁺ в водно-органических растворителях. I = 0,25 (NaClO₄), T = 298,2 K

Table 1. The complexes [CuNicNH₂]²⁺ stability constants ($\lg \beta \pm 0,05$) in water-organic solvents I = 0.25 (NaClO₄); 298.15 K

Растворитель	X _S , м. д.							
	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,85	0,9	0,97
вода – EtOH	1,55	1,49	1,42	1,30	1,61	1,82	–	–
вода – ДМСО	1,55	1,57	1,66	1,56	1,44	–	1,48	1,47

В водно-этанольных растворителях устойчивость комплексного соединения сначала уменьшается с ростом концентрации этанола, а при X(EtOH) > 0,5 м.д. увеличивается. Водно-диметилсульфоксидные растворители, в пределах погрешности определения константы, практически не оказывают влияние на устойчивость монолигандных комплексов меди(II) с никотиномидом (табл. 1).

Имея данные по величинам изменения энергии Гиббса переноса иона меди (II) [9-10] и лиганда [11] для данной реакции проведем анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса переноса реакции образования комплекса меди(II) с никотиномидом.

Влияние диметилсульфоксида (рис. 1а) представляется типичным случаем действия координирующего растворителя: значительно и в равной степени сольватированы центральный ион и комплексная частица в широкой области составов водно-диметилсульфоксидного растворителя. Изменение энергии Гиббса переноса лиганда невелико, формально оно определяет соответствующую термодинамическую характеристику переноса реакции.

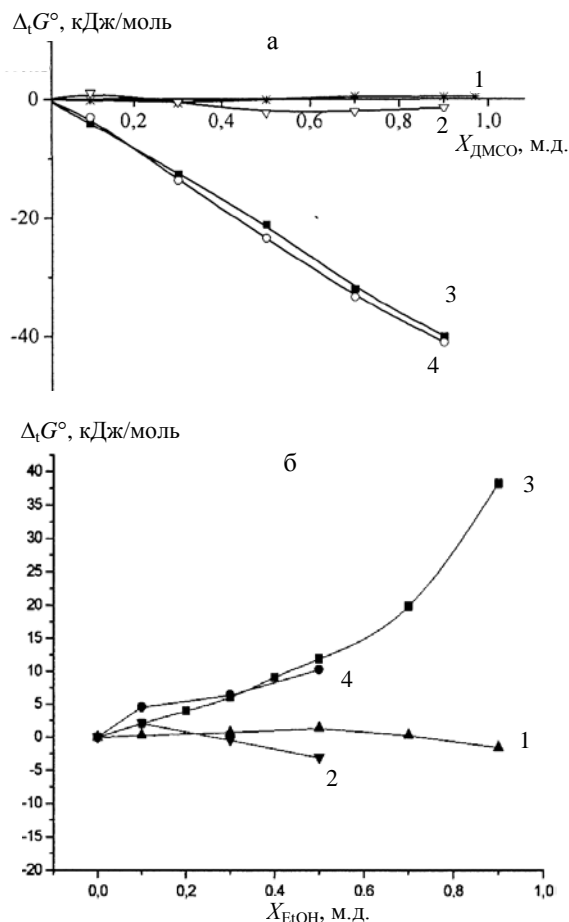


Рис. 1. Зависимости $\Delta_t G^\circ$ переноса реакции (1), никотинамида (2), Cu²⁺ [9-10] (3), комплексной частицы CuL²⁺ (4) от состава растворителей вода-диметилсульфоксид (а) и вода-этанол (б)
Fig. 1. Transfer $\Delta_t G^\circ$ dependence of reaction (1), nicotinamide (2), Cu²⁺ [9-10] (3), the complex particle CuL²⁺ (4) on the composition of the dimethylsulfoxide-water (a) and water-ethanol (б) solvent

Таблица 2

Изменения энтальпийных характеристик переноса меди (II) и никотинамидного комплекса меди (II)

Table 2. The transfer enthalpy change of copper (II) and the nicotinamide - copper (II) complex

X _{ДМСО}	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
$\Delta_{tr} H^\circ(\text{Cu}^{2+})$, кДж/моль	5,0	-31,9	-55,2	-61,6	-70,0
$\Delta_{tr} H^\circ(\text{CuL}^{2+})$, кДж/моль	4,23	-29,99	-55,34	-64,55	-71,98

Для поиска причин компенсационного характера изменения энергии Гиббса переноса центрального иона и комплексной частицы, на примере реакции образования никотинамидного комплекса меди(II), представим данные калориметрических измерений [12]. Энтальпийные характеристики переноса меди(II) и никотинамидного комплекса приведены в табл. 2. Заметно, что изменения энтальпии для них практически одинаковы. Значит, в соответствии с уравнением Гиббса –

Гельмгольца энтропийные характеристики – тоже. Таким образом, при любом соотношении концентраций вода-диметилсульфоксид не происходит сколь-либо значимых ни структурных, ни энергетических изменений в процессах сольватации центрального иона и комплекса, это идентичные энтальпийные и идентичные энтропийные процессы.

Увеличение концентрации ДМСО в растворе оказывает одинаковое влияние на устойчивость комплексов меди(II) с никотиномидом, пиридином, этилендиамином: при первых добавках ДМСО к раствору устойчивость комплексов незначительно увеличивается; в концентрированных по ДМСО растворах происходит уменьшение устойчивости. Аналогичные результаты получены, например, для аммиачных и этилендиаминовых комплексов Ni^{2+} в водно-диметилсульфоксидных растворителях [13].

Проведем анализ сольватационных вкладов реагентов [14] для реакции образования никотинамидного комплекса меди **в водно-этанольном растворителе** (рис. 16). Вклад ионной составляющей ($\Delta_r G^\circ(CuL^{2+}) - \Delta_r G^\circ(Cu)$) практически равен вкладу лиганда ($\Delta_r G^\circ(L)$), причем с незначительным преобладанием сольватации сначала центрального иона, затем комплексной частицы. Но на фоне ослабления сольватации иона меди(II) в водно-спиртовых растворах по сравнению с водой, наблюдается стабилизация лиганда и дестабилизация комплексной частицы.

Надо отметить [15], что информативность такого подхода к описанию роли растворителя в реакциях комплексообразования несколько ограничена, ввиду того, что:

- сольватационные вклады металла и лиганда в термодинамическую характеристику переноса реакции образования координационного соединения берутся в целом; не выделяются вклады от пересольватации **донорного центра лиганда** и **координационного места иона металла**;
- **реакция комплексообразования** рассматривается как реакция присоединения, а не **обмен молекул растворителя** во внутренней координационной сфере центрального иона **на лиганд**.

В работе [15] показаны способы решения этих проблем и установлено (рис. 2), что протеканию процесса образования никотинамидного комплекса меди(II) способствует десольватация гетероциклического азота в водно-этанольном растворителе. Некоторое увеличение $\Delta_r G_r$ ($X_{EtOH}=0,1-0,3$ м.д.) связано с усилением сольватации координационного центра иона Cu^{2+} в растворителе вода – этанол.

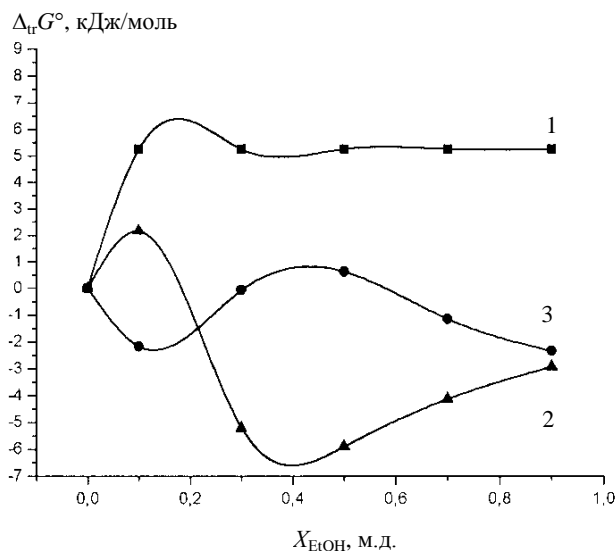


Рис. 2. Энергии Гиббса пересольватации донорного центра лиганда (1), координационного места иона Cu^{2+} (2), и реакции образования никотинамидного комплекса меди (3)

Fig. 2. Gibbs energies of resolution of the ligand donor center (1), the ion Cu^{2+} coordination center (2) and the reaction (3)

Известно [16-22], что характерной особенностью никотиновой кислоты и ее структурных аналогов является тот факт, что в растворе она может существовать в двух формах: молекулярной (HA^0) и цвиттер-ионной (HA^+) (рис. 3). Координационные равновесия меди (II) с никотинатионом протекают, преимущественно, с участием пиридинового атома азота.

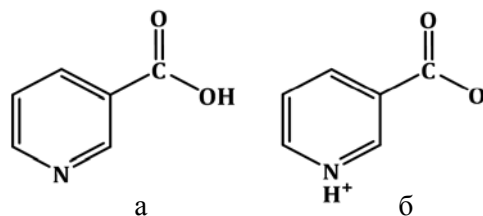


Рис. 3. Структурные формулы молекулярной (а) и цвиттер-ионной (б) формы никотиновой кислоты

Fig. 3. Structure formula of molecular (a) and Zwitter-ion (b) forms of nicotinic acid

Устойчивость никотинатного комплекса меди в водно-этанольном растворителе увеличивается (рис. 4а). Этому способствует эндогенный характер изменения сольватации и центрального иона, и лиганда. Сольватация аниона кислоты в смеси протонных растворителей с разными константами автопротолиза и разными тенденциями к образованию водородных связей ослабевает при добавлении этанола к воде. Зависимость $\Delta_r G(L) = f(X_{EtOH})$ показывает дифференцирующее влияние воды и этилового спирта на анион слабой кислоты в процессе присоединения протона.

В водно-диметилсульфоксидном растворителе (рис. 4б) сольватация ионов Cu^{2+} усиливается.