



Научная статья

УДК 541.49 + 547.781.1 + 546.56

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-15-21

ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cu^{II} С ИМИДАЗОЛОМ

Г.Б. Бобоназарзода¹, Дж.А. Давлатшоева², М. Рахимова², М.О. Гуриев³,
Ф. Мираминзода²

Гулрухсор Бобоназар Бобоназарзода к.х.н., ст.н.с., Джахонгул Асановна Давлатшоева к.х.н., доцент, заведующая кафедрой, Мубаширхон Рахимова д.х.н., профессор, профессор, Махмурод Отамуродович Гуриев соискатель, Фарида Мираминзода соискатель

¹Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, д. 17, eshova81@mail.ru

²Таджикский национальный университет, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, д. 17, kfk1964@mail.ru, tuboshira09@mail.ru, miraminzoda@mail.ru

³Таджикский государственный медицинский университет им. Авиценны, 734003 Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, д. 139

Ключевые слова:

комплексобразование,
окислительная
функция,
окислительный
потенциал

Аннотация.

Целью настоящей работы является исследование процесса комплексобразования в гетерогенной системе $\text{Cu}(0)$ - $\text{Cu}(\text{II})$ -имидазол-вода классическим методом окислительного потенциала Кларка-Никольского при температуре 288,15 К и ионной силе раствора 1,0 моль/л. Установлено, что в этой системе образуются следующие координационные соединения: $[\text{Cu}(\text{HL})_2]^{3+}$, $[\text{CuHL}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_3]^{3+}$. Процесс комплексобразования протекает в достаточно широком интервале рН от 1,0 до 10,5.

Для цитирования:

Бобоназарзода Г.Б., Давлатшоева Дж.А., Рахимова М., Гуриев М.О., Мираминзода Ф. Процессы комплексобразования Cu^{II} с имидазолом // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 1. С. 15-21. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Введение

В последние годы успешно развивается биокоординационная химия, которая изучает взаимодействие между биологически активными «металлами жизни» и не менее активными лигандами, например, аминокислотами и пептидами. Важными биологическими лигандами являются имидазол и его производные, играющие значительную биохимическую роль в системах, содержащих кольцо имидазола, и способные давать с ионами металлов устойчивые комплексные соединения [1-3]. Исходя из этого, перед нами стояла задача – исследовать процессы образования координационных соединений $\text{Cu}(\text{II})$ с имидазолом.

Анализ данных литературы показывает, что сведений о полиядерных, смешанновалентных, гетеровалентных комплексах меди, включающих Cu^+ и Cu^{2+} в



водных растворах различных полидентатных лигандов не обнаружено. Образование таких соединений, по-видимому, возможно при высоких значениях рН, а также при условии совместного присутствия в реакционной среде ионов Cu^{2+} и Cu^+ . Заметим, что об изучении процесса комплексообразования Cu^{2+} в водных растворах имидазола методом окислительного потенциала сведения так же отсутствуют.

Известно [4], что соединения Cu(I) нерастворимы или малорастворимы в воде, а соединения Cu(II) , в общем, устойчивы. Соединения Cu(I) легко окисляются и разлагаются при небольшом нагревании или воздействии света на производные Cu(II) . В растворах между всеми возможными состояниями меди устанавливается равновесие. Например, при соприкосновении металлической меди с раствором устанавливается следующее равновесие:



здесь и далее: s – твердое состояние, l – жидкое, а st – раствор.

Константа равновесия реакции, протекающей по уравнению (1), в идеальном случае должна быть равна:

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}^2} = 6.04 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.} \quad (2)$$

Ионы Cu^+ имеют конфигурацию d^{10} , а Cu^{2+} – d^9 , поэтому согласно принятым представлениям [5], в водных растворах эти ионы существуют в виде аквакомплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Для Cu^+ характерны координационные числа 2 и 4, а Cu^{2+} – 4 и 6. Cu(II) может формировать как катионные, так и анионные координационные соединения.

Образование комплексных частиц в растворах обычно протекает ступенчато, постепенно молекулы воды в аквакомплексе замещаются на лиганд [6]. В аквакомплексе $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, например, происходит быстрая внутримолекулярная трансформация тетрагональной структуры, все положения становятся эквивалентными, таким образом осуществляется быстрый обмен лигандов.

Основная часть

Нами изучена окислительно-восстановительная система $\text{Cu(0)}/\text{Cu(II)}$ методом окислительного потенциала [7, 8]. При этом на электроде устанавливается следующее равновесие:



В координационных соединениях гетероциклические структуры, содержащие имидазольное ядро, выступают в качестве лиганда. Рассмотрим молекулу имидазола (рис. 1).

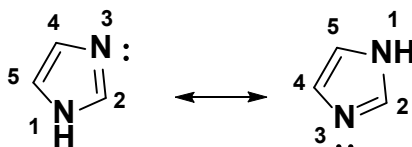


Рис. 1. Таутомерия имидазола



Его общая формула предполагает наличие в молекуле двух двойных связей и, вследствие этого, двух возможных структур. Две сопряженные двойные связи с четырьмя π -электронами дополняются неподеленной парой электронов первого атома азота, и возникает единая шести π -электронная ароматическая система. Имидазол может принимать участие в реакциях в виде нейтральной молекулы или катиона (аниона). Возможно образование комплексов либо за счет неподеленной пары азота (3), либо за счет π -дативного взаимодействия имидазольного кольца.

Кисотно-основное равновесие (рис. 2) нейтрального имидазола (II) в зависимости от природы растворителя и pH среды сдвигается в сторону сопряженного основания (I), либо в сторону сопряженной кислоты (III) или молекула остается нейтральной (II). Поэтому имидазол является очень сильным основанием, следовательно, очень слабой кислотой.

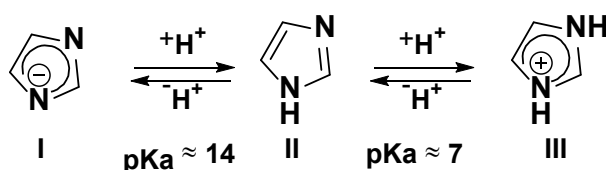


Рис. 2. Кисотно-основное равновесие имидазола

Неравномерное распределение электронной плотности в кольце имидазола дает возможность представлять большое число резонансных структур с различным распределением зарядов в нем.

В системе Cu(0)/Cu(II) гетерогенное взаимодействие компонентов окислительно-восстановительной системы представляется следующим выражением:



Для проведения эксперимента медный электрод предварительно амальгамируется. Растворимость меди в ртути при 288,15 К составляет $7,9 \cdot 10^{-3}$ атом.%. Энергия связи Cu-Cu близка к энергии связи Cu-Hg, медь не образует с ртутью прочных соединений. Поскольку энергия связей медь-ртуть и медь-медь имеют близкие значения, потенциал амальгмированного медного электрода мало отличается от потенциала чистого металла [7]. Реакцию амальгмированного медного электрода можно представить следующим образом:



Уравнение окислительного потенциала приобретает следующий вид:

$$\varphi_{\text{Cu(II)/Cu(Hg)}} = \varphi_{\text{Cu(II)/Cu(Hg)}}^0 + \nu/2 \lg (a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Cu(Hg)}}). \quad (6)$$

В разбавленных растворах это выражение приобретает вид:

$$\varphi_{\text{Cu(II)/Cu(Hg)}} = \varphi_{\text{Cu(II)/Cu(Hg)}}^0 + \nu/2 \lg [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu(Hg)}]. \quad (7)$$

В самом общем случае окислительный потенциал зависит от концентрации комплексов и лиганда, активности ионов гидроксидов, воды, а также исходной концентрации ионов меди (II) в растворе и атомов меди на поверхности амальгамы. Окислительный потенциал при этих условиях зависит только от трех переменных, т.е.

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}; \quad \text{pC}_{\text{H}_2\text{L}} = \lg C_{\text{H}_2\text{L}}; \quad \text{pC}_{\text{Cu(II)}} = \lg C_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (8)$$



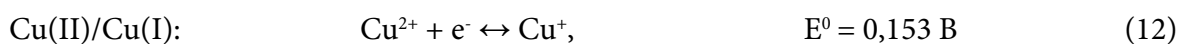
Зависимость окислительного потенциала от каждого из этих параметров при постоянстве всех остальных будет выражаться кривой, состоящей из линейных участков, соединенных плавными изгибами. На каждом линейном участке соответствующих кривых должно выполняться условие доминирования соответствующего комплексного соединения. По наклонам экспериментальных кривых можно определить общее количество координированных лигандов (L и OH^-) и ядерность комплексов.

Следует иметь в виду, что при выполнении экспериментов могут протекать такие процессы, как:

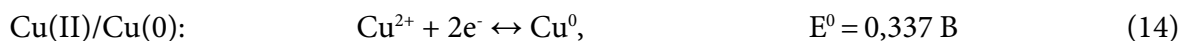


При этом реакции (9) и (10) идут только в кислой области растворов. Константа равновесия реакции (10) равна $6,04 \cdot 10^{-7}$ лишь в идеальном случае.

Таким образом, при использовании полуэлемента $Cu(II)/Cu(0)$ для потенциометрического изучения комплексообразования в водных растворах в широком интервале рН и концентраций компонентов в системе наряду с ионами $Cu(II)$ возможно появление некоторых количеств ионов $Cu(I)$. Это, по-видимому, будет влиять на течение процессов комплексообразования, а также на результаты оксидометрических измерений. Например, при введении в исследуемую среду медного амальгамированного электрода, в зависимости от условий эксперимента, возможно появление новых окислительно-восстановительных пар типа:



Существование окислительно-восстановительного равновесия (12) можно установить, если измерить потенциал на платиновом электроде. В результате возможной реализации электродной реакции (13), измеряемая величина окислительного потенциала на медном амальгамированном электроде будет значительно отличаться от значения равновесного электродного потенциала соответствующей электрохимической реакции:



Согласно теории метода окислительного потенциала, получены экспериментальные кривые зависимости, указанные выше. Сравнение наклонов экспериментальных кривых (математическая модель или матрица) (табл. 1) с частными производными уравнения окислительного потенциала (уравнение 15) позволило рассчитать численные значения базисных частиц g , s , l и k (количество атомов меди, ионов водорода, лиганда и гидроксильных групп в комплексе, соответственно), составить таблицу химической модели процессов образования комплексов $Cu(II)$ (табл. 2).

Общее уравнение окислительного потенциала φ для исследованной системы имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{1}{2} \vartheta \lg C_0 + \frac{1}{2} \vartheta \lg \sum_1^q \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k q \beta_{qslk}^{\frac{1}{q}} G_{qslk}^{\frac{q-1}{q}} [H_{b-n} L^{n-}]^{\frac{1}{q}} h^{-\frac{k}{q}} [Cu^{(2)+}]^q, \quad (15)$$



где: φ^0 – стандартный окислительный потенциал, C_0 – концентрация Cu(II); $v = 2,303RT/F$; q – число атомов Cu(II) в координационном соединении (ядерность комплексного соединения), k – число протонированных групп лиганда, x – число групп L^b , y – число координированных гидроксильных групп, r – число координированных молекул воды, m – заряд координационного соединения Cu(II), l – число лиганда в комплексе, u – число координированных лигандов A , v – число координированных гидроксильных групп, w – число координированных молекул воды, n – заряд координационного соединения восстановленной формы металла. Активность воды для исследованных разбавленных растворов является величиной постоянной и принимается равной единице.

Величины r , m , u , n с другими параметрами связаны следующими соотношениями:

$$r = 6q - 2x - y; \quad m = (n +)q - x - y; \quad w = 6p - u - v; \quad n = 2p - u - v. \quad (16)$$

Установлено, что в исследованной системе образуются всего пять комплексов (табл. 1), четыре из которых содержат гидроксильные группы во внутренней сфере: $[Cu(HL)_2]^{3+}$, $[CuHL(OH)]^{2+}$, $[Cu(HL)_2(OH)]^{2+}$, $[Cu_2(HL)_2(OH)_2]^{4+}$, $[Cu_2(HL)_2(OH)_3]^{3+}$. Они формируются и существуют интервале pH от 1,0 до 10,0. Особенность этой системы заключается в том, что все образующиеся координационные соединения существуют в довольно узком интервале (0,6 - 2,4 единицы pH). Процесс комплексообразования идет до pH = 10,5.

Таблица 1. Экспериментальные значения наклонов кривой зависимости окислительного потенциала от концентрационных переменных (стехиометрическая матрица) для системы Cu(0)Hg-Cu(II)-имидазол-вода при температуре 288,15 K, $I = 1,0$; $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

№ п/п	Интервал нахождения наклонов по шкале pH	Предпожит. состав комплексов				Константа образования комплекса β_{gslk}
		pH	$pC_{Cu(II)}$	pC_L		
1	1,2 - 3,2	$-2v$	$-v$	$2v$	$[Cu(HL)_2]^{2+}$	β_{10220}
2	3,2 - 4,8	$-2v$	$-v$	v	$[CuHL(OH)]^+$	β_{10111}
3	4,5 - 6,9	$-3v$	$-v$	$2v$	$[Cu(HL)_2(OH)]^+$	β_{10221}
4	6,6 - 7,4	$-2v$	$-v/2$	v	$[Cu_2(HL)_2(OH)_2]^{2+}$	β_{20222}
5	7,4 - 10,0	$-2v$	$-v/2$	v	$[Cu_2(HL)_2(OH)_3]^+$	β_{20223}

Анализ наклонов экспериментальных зависимостей от каждой из концентрационных переменных позволил составить химическую модель равновесий, существующих в изученной системе (табл. 2).

Таблица 2. Химическая модель равновесий системы Cu(0), Hg-Cu(II)-имидазол-вода при температуре 288,15 K, $I = 1,0$; $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

№ п/п	Cu(II)	H	L	OH	Состав комплекса
	g	s	l	k	
1	1	2	2	0	$[Cu(HL)_2]^{2+}$
2	1	1	1	1	$[CuHL(OH)]^+$
3	1	2	2	1	$[Cu(HL)_2(OH)]^+$
4	2	2	2	2	$[Cu_2(HL)_2(OH)_2]^{2+}$
5	2	2	2	3	$[Cu_2(HL)_2(OH)_3]^+$



Прежде чем приступить к расчету констант равновесия или других ионных равновесий в исследуемой системе, необходимо рассчитать значения экспериментальной окислительной функции [9]. Экспериментальная окислительная функция $f_{\text{Э}}^0$ вычисляется по экспериментально измеренным значениям окислительного потенциала, согласно следующему выражению:

$$f_{\text{Э}}^0 = C_r / C_o \exp^{(\varphi - \varphi^0)n/v}, \quad (17)$$

где $\exp$ – основание натуральных логарифмов, φ – экспериментально измеренное значение окислительного потенциала, φ^0 – кажущееся значение нормального или стандартного окислительного потенциала, а $v = 2,303RT/F$.

Применение окислительной функции основано на приближении теоретической окислительной функции $f_{\text{Т}}^0$ методом итерации до совпадения с экспериментальной $f_{\text{Э}}^0$ окислительной функцией. Теоретическая окислительная функция выражается уравнением (18):

$$f_{\text{Т}}^0 = 1/C_o \left\{ \sum_1^q \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k q \beta_{qslk}^{\frac{1}{q}} G_{qslk}^{\frac{q-1}{q}} [H_{b-n} L^{n-}]^{\frac{1}{q} h - \frac{k}{q}} [Me^{(z-e)+}]^q \right\} \quad (18)$$

В уравнении (18) приняты следующие обозначения: $f_{\text{Т}}^0$ – теоретическая окислительная функция; C_o – концентрация Cu(II) ; q – число атомов окисленной формы, s – число водородных ионов, l – число атомов лиганда, k – число гидроксильных групп, β_{qslk} – общая константа образования комплекса, G_{qslk} – концентрация полиядерных форм, H – обозначение атома водорода, L – обозначение лиганда, n – степени ионизации поликарбоновой кислоты, Me – обозначение металла комплексообразователя, z – заряд металла или редокслиганда, e – число электронов, участвующих в электродной реакции.

Зависимости экспериментальной и теоретической окислительной функций от pH представлены на рисунке 3.

После 8-10 итераций, т.е. последовательных приближений, можно найти наиболее близкие значения констант образования установленных в исследуемой системе координационных соединений (табл. 3).

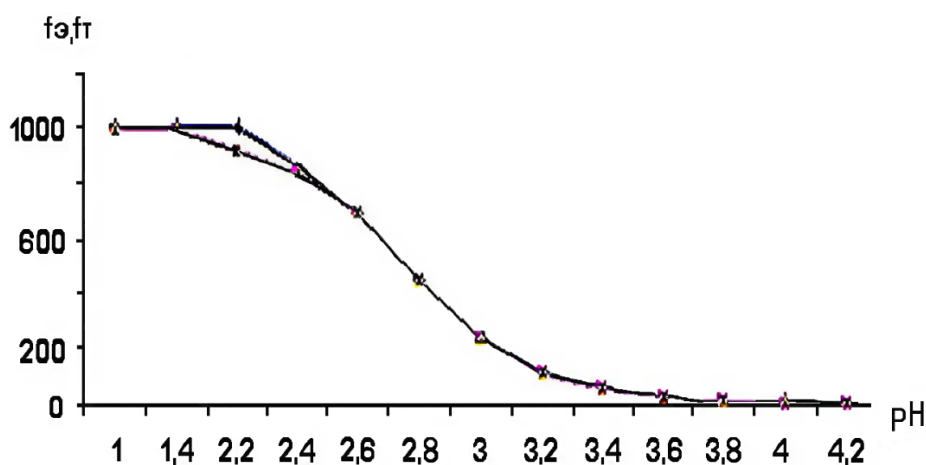


Рис. 3. Зависимости теоретической и экспериментальной окислительной функций от pH для системы Cu(0)Hg-Cu(II) -имидазол-вода при $I = 1.0$; $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л



Таблица 3. Рассчитанные значения модельных параметров координационных соединений, образующихся в системе Cu(0)Hg-Cu(II)-имидазол-вода при температуре 288,15 К, $I = 1,0$; $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

№ п/п	Состав комплекса	Константа образ. $lg\beta_{qpslk}$	α_{max} , %	pH
1	$[Cu(HL)_2]^{2+}$	$4,99 \pm 0,02$	24,2	2,2
2	$[CuHL(OH)]^+$	$11,38 \pm 0,02$	22,4	3,8
3	$[Cu(HL)_2(OH)]^+$	$2,19 \pm 0,02$	32,4	5,5
4	$[Cu_2(HL)_2(OH)_2]^{2+}$	$6,50 \pm 0,02$	72,4	7,6
5	$[Cu_2(HL)_2(OH)_3]^+$	$20,69 \pm 0,02$	100,0	9,2

Исследования процессов комплексообразования в различных окислительно-восстановительных системах и проведенные расчеты показывают, что введение окислительной функции значительно упрощает и ускоряет расчеты, позволяет более точно определить состав координационных соединений в растворах, а в случае гетероядерного и гетеровалентного комплексообразования – осуществить приближение равновесных концентраций металлов. Расчеты считаются завершенными, когда теоретическая и экспериментальная зависимости окислительной функции от pH между собой хорошо согласуются. Следует отметить, что применение окислительной функции не только удобно для расчетов, но и позволяет более четко определить начало образования комплекса окисленной или восстановленной формы металла. При этом с ростом pH окислительная функция уменьшается, когда в реакцию вступает окисленная форма металла, а при образовании комплексов восстановленной формы численное значение f^0 не меняется или возрастает [9].

Список источников

1. Ульям Д. Металлы жизни. М: Мир, 1975, 236 с.
2. Эйхгорн Г. Бионеорганическая химия. М: Мир, 1978, 293 с.
3. Катритский Л., Маевская Д. Химия гетероциклических соединений. Изд. Ростовского ГУ, 1975, 315 с.
4. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник по химии. Киев: Химия, 1974, 366 с.
5. Дрюча Г., Пени Р. Бионеорганическая химия. М: Мир, 1983, 27-45.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Часть 3. Химия переходных элементов. М.: Мир, 1969, 592 с.
7. Никольский Б.П., Пальчевский В.В., Пендин А.А., Якубов Х.М. Оксредметрия. Л.: Химия, 1975, 305 с.
8. Якубов Х.М. Применение оксредметрии в комплексообразовании. Душанбе.: Дониш, 1965, 109 с.
9. Юсупов З.Н. Патент РТ. № 1. 297. Способ определения состава и констант образования координационных соединений, 2001.

Поступила в редакцию 22.10.2024

Одобрена после рецензирования 20.02.2025

Принята к опубликованию 04.03.2025