

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ЯМР ^1H

Д. Э. ШАРОЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 X 1994

Ранее нами было изучено комплексообразование диалкилсульфоксидов с ионами $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ в водных растворах [1]. Со структурной точки зрения особый интерес представляют сольваток комплексы ионов $\text{Cu}(\text{II})$, в которых проявляется связанное с эффектом Яна-Теллера тетрагональное искажение [2]. Полученные результаты указывают на возможность применения метода ЯМР ^1H в исследовании комплексообразования парамагнитных ионов с большим временем электронной релаксации [3]. Кроме того, эти системы могут быть применены в качестве инициаторов анионной полимеризации [4], а также имеют биологическую активность [5]. Измерены парамагнитные сдвиги и уширения в спектрах ЯМР ^1H диметилсульфоксида в водных растворах в присутствии нитрата и хлорида меди (II) при комнатной температуре. На основании полученных данных оценено значение константы устойчивости комплекса состава $[\text{Cu}(\text{DMCO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

Спектры ЯМР ^1H сняты на спектрометре «Tesla BS-497» (100 МГц). Растворы готовились в D_2O . Химические сдвиги измерены относительно внутреннего стандарта трет-бутилового спирта (5 об. %). Стабилизация спектрометра проведена по ^2H . Отсчет парамагнитных сдвигов сигналов проводили от положения соответствующей линии в аналогичной смеси сульфоксида и D_2O . Ошибка в измерении парамагнитного сдвига не более 0,02 м. д. Использовали $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ марки «ч. д. а.» ДМСО очищали перегонкой в вакууме.

Добавление нитрата и хлорида меди (II) к водно-диметилсульфоксидному раствору приводит к парамагнитному сдвигу (в сторону слабого поля) и уширению сигналов воды и сульфоксида. Наблюдается прямолинейная зависимость δ_{CH_3} от $C_{\text{Cu}^{2+}}$ в концентрационном интервале от 0 до 0,9 моль/л. Наибольший сдвиг в сторону слабого поля сигнала метильной группы составляет 0,3 м. д. для $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 0,5 м. д. для CuCl_2 . Из зависимости парамагнитного сдвига от концентрации ДМСО, экстраполируя к нулевой концентрации ионов Cu^{2+} , найдены значения остаточных сдвигов δ_0 , характеризующих комплекс состава $\text{ML}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ [1, 6]. Проведенные измерения позволили оценить K_f комплекса состава $[\text{Cu}(\text{DMCO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Константа устойчивости того комплекса (K_f) определяется из уравнения

$$K_y = \frac{K_1}{55,5} = \frac{\delta_0}{c \cdot \delta_c}, \quad (1)$$

где δ_0 — остаточный сдвиг, δ_c — сдвиг в комплексе, c — концентрация соли в растворе, а K_1 — константа равновесия процесса



Следует отметить, что при высоких концентрациях ДМСО образуются комплексы переменного состава $[Cu(H_2O)_{6-x}(\text{ДМСО})_x]^{2+}$. Так как значение δ_c для $Cu(II)$ отсутствовало, оно было определено из уравнения Свифта—Конника [1, 6]:

$$\frac{1}{\tau_k} = 4\pi\nu_0\delta_c(\theta_k - \theta_L), \quad (2)$$

где $\frac{1}{\tau_k}$ — скорость обмена лиганда между комплексом и раствором,

ν_0 — рабочая частота спектрометра, а $\theta = \frac{\Delta}{\delta}$ (Δ — величина ушире-

ния сигнала, а δ — смещение сигнала). θ_L определили экспериментально, а θ_k оценили как отношение уширения сигнала к его смещению при максимально исследованной концентрации иона меди ($C_{Cu^{2+}} = 0,9$ моль/л). Разница $(\theta_k - \theta_L)$ для $CuCl_2$ составила 0,45, а для $Cu(NO_3)_2$ — 0,34. Из работы [7] известно, что скорость обмена лиганда для комплекса ДМСО и Cu^{2+} равна $7,9 \cdot 10^3$ с⁻¹. Используя значения соответствующих параметров из уравнения (2) получены значения $\delta_k = 2,9$ м. д. для $CuCl_2$ и $\delta_k = 2,2$ м. д. для $Cu(NO_3)_2$. Остаточные сдвиги соответственно были 0,16 и 0,12 м. д. Подставляя значения δ_0 и δ_k в уравнение (1) при постоянной концентрации $C_{Cu^{2+}} = 0,4$ моль/л для обоих случаев было получено практически одинаковое значение $K_{уст.}$, равное $1,4 \cdot 10^{-1}$ л/моль. Таким образом, характер аниона (Cl^- и NO_3^-) практически не влияет на значение $K_{уст.}$. Из этого следует, что анион фактически не конкурирует с H_2O и ДМСО в процессе комплексообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркрян Ш. А. — ЖСХ, 1988, т. 29, № 5, с. 70.
2. Хьюи Дж. — Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. 696 с.
3. Маров И. Н., Костромина Н. А. — ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1974. 267 с.
4. Маркрян Ш. А., Саркисян Э. Г., Казоян Е. А. — ВМС, сер. Б, 1995, т. 37, № 1, с. 163.
5. Маркрян Ш. А., Вартанян М. К., Татевосян А. О., Григорян К. Р., Мкртчян Г. Г. — Физиология и биохимия растений, 1992, т. 24, № 2, с. 169.
6. Матвеев В. В. — ЖСХ, 1986, т. 27, № 3, с. 134.
7. Viggie G. S., Ng P. J. — Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, № 8, p. 2477.