

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА 1-ГЕКСАДЕЦИЛ-4-АЗА-1-АЗОНИАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАН БРОМИДА С ИОНОМ Cu(II)

Ибатуллина М.Р.¹, Кутырева М.П.¹, Улахович Н.А.¹, Жильцова Е.П.¹, Лукашенко С.С.², Захарова Л.Я.²

¹ ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18;

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, г. Казань, ул. Арбузова 8.

e-mail: marina_ibatullina@mail.ru

поступила в редакцию 23 января 2015 года

Аннотация

Синтезирован новый поверхностно-активный металлокомплекс 1-гексадецил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]октан бромида (DABCO-16) с ионом Cu(II), исследованы его физико-химические особенности с помощью методов рН-метрического титрования, динамического светорассеяния в областях концентраций до, в точке и после ККМ, атомно-силовой микроскопии на подложках высокоориентированного пиролитического графита и слюды, ИК-, УФ-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. С привлечением математического моделирования по программе SPSSP определены pK_b в различных областях концентраций лиганда DABCO-16, константа устойчивости медного комплекса, найденная по методу насыщения.

Ключевые слова: *металлокомплексы, поверхностно-активные вещества, металломицеллы, атомно-силовая микроскопия*

Введение. Традиционными областями применения металлокомплексов поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются катализ [1], гальваника, гидрометаллургия [2], флокуляция и коагуляция [2]. Также они могут применяться в качестве регуляторов биосуспензий [2]. В биомедицинской химии и биотехнологии в основном применяются чистые ПАВ, например, декаметоксин [3] и цетримония бромид [3]. Они обладают рядом целевых свойств, которые обеспечивают их применение в биомедицине, а именно, небольшие размеры молекулы, амфифильность, стабильность. Эти свойства обеспечивают потенциал ПАВ для создания новых веществ, обладающих фармакологическими свойствами, в частности биологической активностью. Расширить возможности поверхностно-активных веществ в области биомедицинской химии позволяет создание комплексов с биофильными металлами.

Целью данной работы являлся синтез и исследование свойств металлокомплекса 1-гексадецил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]октан бромида (DABCO-16) с ионом Cu(II).

Экспериментальная часть.

Методика синтеза металлокомплекса DABCO-16 с ионом Cu(II). К раствору 3.50 г (0.00838 моля) DABCO-16 в 10 мл метанола при температуре 25 °С и перемешивании добавляли раствор 1.87 г (0.00837 моля) CuBr₂ в 10 мл метанола. Полученный раствор с осадком выстаивали 30 минут для выпадения осадка, затем помещали в центрифугу со скоростью до 5100 об/мин на 5 минут. Центрифугировали 4 раза для разделения раствора и осадка. Выпавший в осадок комплекс высушивали при нормальных условиях. Продукт представляет собой коричневое порошкообразное вещество [CuBr₂×DABCO-16] – соединение (2). Выход составил 67 %. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : $\nu_{as}CH_2$ - 2922; ν_sCH_2 - 2851; δCH_2 - 1465; δCH_3 - 1378; $\nu(C-N^+)$ - 1094; $\nu(C-N)$ - 1055; $\nu(C-N)$ - 1021, $\rho(CH_2)_n$ - 721.

Титрование проводили с помощью титровальной станции модульной конструкции AT-210 (Kyoto Electronics, Япония). Размеры агрегатов определяли на фотонном корреляционном спектрометре динамического и статического рассеяния света PhotoCor Complex и в системе для характеристики наночастиц Malvern Zetasizer Nano (угол рассеяния света составлял 90° и

173°, соответственно). Источником лазерного излучения служил газовый He–Ne лазер с длиной волны 633 нм. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе «Bruker AVANCE 400» (162 МГц).

Обсуждение результатов.

DAVCO-16 (1) является КПАВ с бициклической головной группой и алкильным радикалом, содержащим 16 атомов углерода. В ИК-спектрах DAVCO-16 присутствуют характерные полосы колебаний групп углеводородного радикала ПАВ. Полоса при 1095 см^{-1} соответствует валентным колебаниям фрагмента C-N^+ , а при частотах 1058 и 990 см^{-1} валентным колебаниям группы C-N . Маятниковые колебания длинного алкильного радикала проявляются на частоте 721 см^{-1} . В спектре ЯМР на ядрах ^1H присутствуют характерные для DAVCO-16 химические сдвиги: группа CH_3 проявляется в области 0.88 м.д. триплетом, алкильный радикал в середине цепочки имеет химический сдвиг порядка 1.30-1.47 м.д. и проявляется мультиплетом, группа CH_2 , находящаяся в конце цепочки, имеет мультиплетный химический сдвиг около 1.80 м.д., колебания связей $\text{N-(CH}_2)_3$ выходят триплетом на 3.24 м.д., CH_2 –группа алкильного радикала, связанная с азотом, проявляется мультиплетом на 3.35 м.д., а колебания связей $\text{N}^+(\text{CH}_2)_3$ находятся на 3.50 м.д. и представлены триплетом.

Методом рН-метрического титрования изучен процесс ионизации DAVCO-16 в воде. Экспериментальные данные обработаны методом математического моделирования по программе SPRESS. Установлено, что в областях концентраций до точки критической концентрации мицеллообразования (ККМ), в точке ККМ и после неё данный КПАВ существует в виде протонированных ассоциатов состава $[\text{H}_3(\text{DAVCO-16})_5]^{3+}$ с $\text{pK}_b=29.1$, $[\text{H}_3(\text{DAVCO-16})_3]^{3+}$ с $\text{pK}_b=22.8$ и $[\text{H}_7(\text{DAVCO-16})_7]^{7+}$ с $\text{pK}_b=52.6$ соответственно.

С использованием метода динамического светорассеяния (DLS) изучены водные растворы DAVCO-16. Установлено, что в растворах ПАВ формируются частицы двух типов – мелкие (порядка 1-9 нм) и крупные (в пределах 150-300 нм) (рисунки 1,2). Отличительной особенностью растворов DAVCO-16 по сравнению с растворами традиционных КПАВ, например цетилтриметиламмоний бромида, является наличие крупных агрегатов и их преимущественное существование в растворе в области ККМ, а также относительное уменьшение их количества при дальнейшем увеличении концентрации КПАВ.

Возможной причиной этого может являться существование в области ККМ структур преимущественно везикулярного типа, переходящих после ККМ в агрегаты мицеллярного строения.

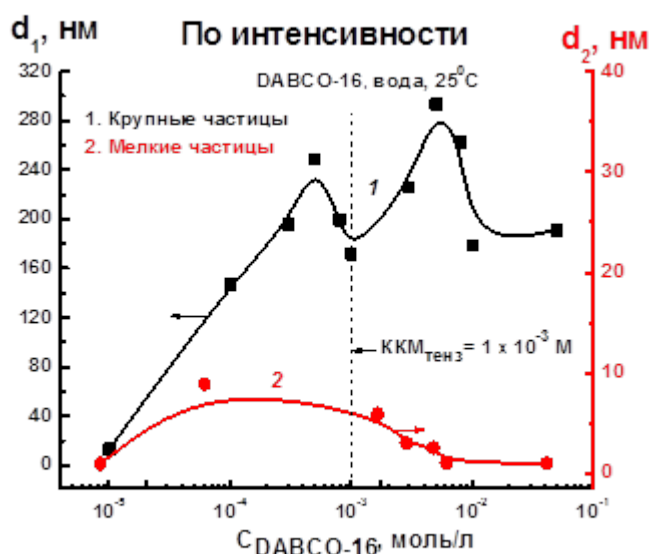


Рисунок 1. – Размер крупных (1) и мелких (2) агрегатов DAVCO-16 в воде, определенный с использованием параметра интенсивности, 25°C .

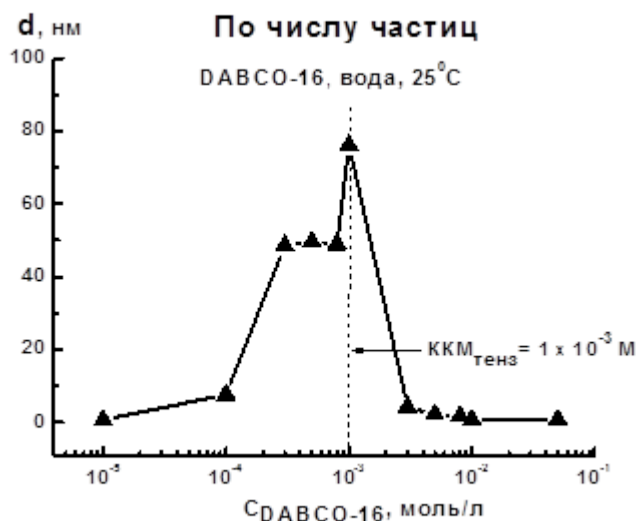


Рисунок 2. – Размер агрегатов DABCO-16 в воде, определенный с использованием параметра числа частиц, 25 °C.

О сложном составе супрамолекулярных структур этой системы свидетельствуют также высокие значения индекса полидисперсности (от 0.2 до 0.7) и наличие двойного дзета-потенциала. Для мелких частиц последний показатель находится в пределах 38-80 mV, а для крупных агрегатов - от 24 до 51 mV.

Синтезирован новый комплекс координационно-активного ПАВ DABCO-16 с ионом Cu(II) (рисунок 3) – соединение (2).

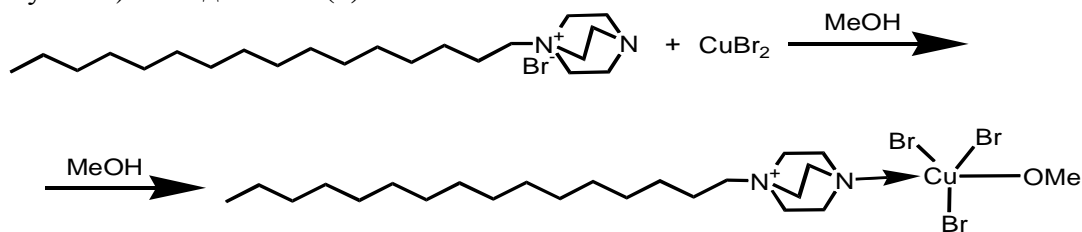


Рисунок 3. – Схема синтеза.

В ИК-спектрах комплекса (2) присутствуют полосы колебаний, характерные для DABCO-16, при этом наблюдается смещение полосы валентных колебаний связи C-N на 30 см⁻¹, что указывает на участие в комплексообразовании незаряженного атома азота КПАВ.

Методом рентгеноструктурного анализа была установлена структура комплекса Cu(II) с DABCO-16 (рисунок 4). Ион меди в данном комплексе имеет координацию тригональной бипирамиды с координационным числом 5. В экваториальной плоскости пирамиды лежат атомы брома. Аксиальными лигандами являются молекулы DABCO-16 и метанола. Длина связи медь-кислород 2.02 Å, длина связи медь-азот 2.06 Å, длины связей медь-бром примерно одинаковы (2.46Å, 2.50 Å, 2.52 Å соответственно).

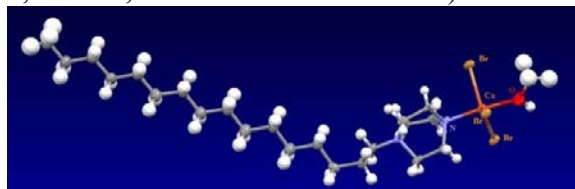


Рисунок 4. – Кристаллическая структура комплекса.

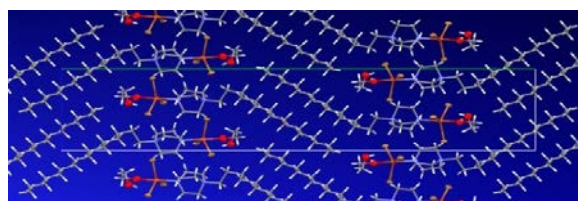


Рисунок 5. – Элементарная ячейка упаковки комплекса.

Кроме молекулы метанола, которая координирует атом меди, в кристалле комплекса имеется сольватная молекула метанола. Обе молекулы метанола связаны между собой водородной связью. Длинные алкильные заместители в кристалле выстроены параллельно за счёт дисперсионных сил. Таким образом, в кристалле реализуется упаковка (рисунок 5) с чередованием гидрофобных слоёв, представленных алкильными заместителями, и гидрофильных слоёв, состоящих из бициклической головной группы DABCO-16, меди и метанола. Алкильные радикалы длины C_{16} обычно имеют транс-конформацию вдоль связей С-С по всей длине цепи. Однако в данной структуре вдоль связи C_2-C_3 наблюдается гош-конформация, что дает возможность атому брома от соседней молекулы подойти к положительно заряженному атому азота DABCO-16.

Методами тензиометрии и кондуктометрии исследована агрегационная способность комплекса (2) в воде. Для комплекса со стехиометрией 1:1 значение ККМ, полученное данными методами, составляет 0.65 и 0.61 мМ, соответственно.

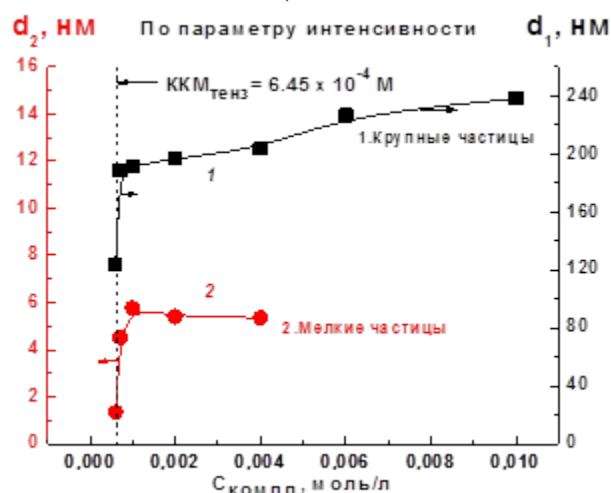


Рисунок 6. – Размер крупных (1) и мелких (2) агрегатов комплекса в воде, определенный с использованием параметра интенсивности, 25 °С.

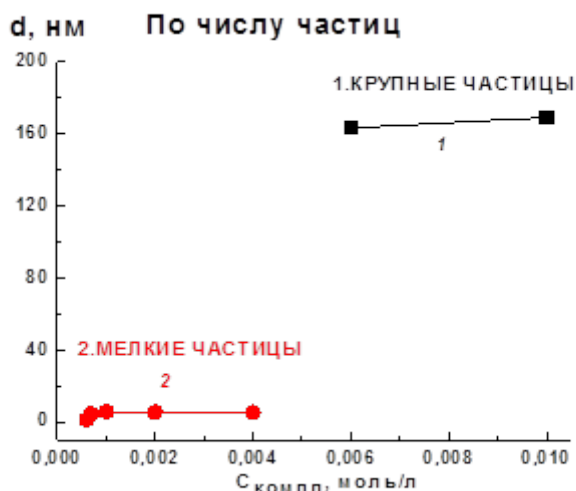


Рисунок 7. – Размер крупных (1) и мелких (2) агрегатов комплекса в воде, определенный с использованием параметра числа частиц, 25 °С.

Для исследуемого комплекса в области концентраций, близких к ККМ и выше, происходит одновременное формирование ассоциатов малых и больших размеров (рисунок 6). С ростом концентрации амфифила их гидродинамический диаметр возрастает, соответственно, с 1 до 6 нм и от 120 до 240 нм. При этом, согласно данным по количественному распределению частиц (рисунок 7), в области концентраций, близких к ККМ и до 4 мМ, в растворе присутствуют практически только частицы малых размеров. При более высоком содержании комплекса образуются преимущественно крупные агрегаты. Первый вид частиц (мелких) может быть отнесен к ассоциатам мицеллярного типа со

сферической формой. Второй – к агрегатам с вытянутой цилиндрической формой, то есть образованиям с высокой степенью асимметрии. Полученные данные свидетельствуют о концентрационном укрупнении сферических структур только в области ККМ, укрупнении цилиндрических структур во всем диапазоне исследуемых концентраций комплекса и сдвиге равновесия в сторону образования цилиндрических структур в области высоких концентраций амфифила.

Измерение дзета-потенциала свидетельствует о том, что мелкие частицы характеризуются более высоким значением этого параметра (в пределах 60-80 мВ), а крупные частицы – порядка 50 мВ. Увеличение концентрации комплекса в растворе сопровождается снижением дзета-потенциала мелких агрегатов и постоянством этого параметра в случае крупных агрегатов.

Морфология поверхности тонких плёнок, полученных из метанольных растворов DABCO-16 и его комплекса с медью нанесением на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, была охарактеризована с помощью метода атомно-силовой микроскопии. На плёнке DABCO-16 присутствует двухфазная система, состоящая из палочек длиной 1.483 микрометра и высотой 100.5 нм, собранных из мицелл КПАВ и агрегатов, состоящих из плоских мелких кристаллов, имеющих длину 238.1 нм и высоту 4 нм (рисунок 8 слева).

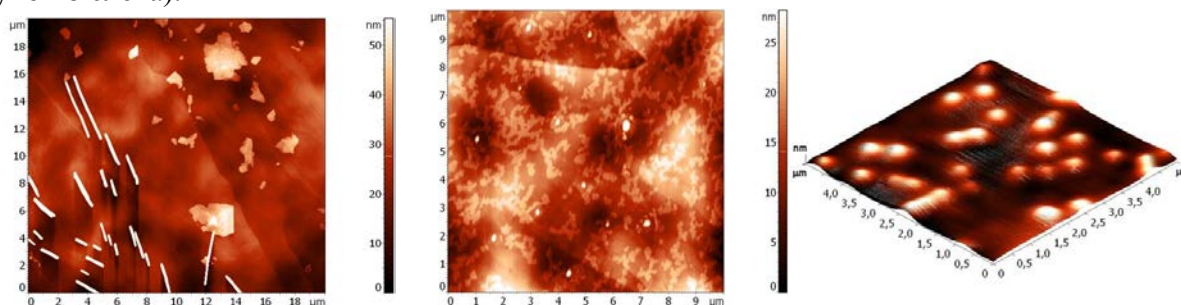


Рисунок 8. – АСМ-изображение 2D частиц DABCO-16 (слева), частиц комплекса $[CuBr_2 \times DABCO-16]$ 2D на пирографитовой подложке (в середине) и частиц комплекса $[CuBr_2 \times DABCO-16]$ 3D на слюде (справа).

Такая же двухфазная система сохраняется и для медного комплекса DABCO-16 (рисунок 8 в середине). Длина тонкой плёнки составляет 391.5 нм, а высота 4.57 нм, длина и высота кристаллического образования составляют, соответственно, 588.8 нм и 40.37 нм. Эти данные согласуются с результатами, полученными при изучении самоорганизации (метод DLS) в растворах DABCO-16 и металлокомплекса.

На поверхности слюды металлокомплекс формирует агрегаты одинакового размера с гидрофильной оболочкой. В среднем длина этих агрегатов составляет 717 нм, а средняя высота – 6 нм (рисунок 8 справа).

Методом спектрофотометрии было изучено комплексообразование DABCO-16 с ионом Cu(II) в растворе ДМСО. Для комплекса со стехиометрией 1:1 с помощью метода насыщения был проведен расчет условной константы устойчивости $Ig\beta' = 2.65$. Методом насыщения с использованием метода математического моделирования по программе SPESSP было установлено, что в системе образуется одна комплексная форма состава 1:1, что соответствует данным PCA.

Заключение.

Таким образом, синтезирован и исследован новый металлокомплекс 1-гексадецил-4-аза-1-азониабцикло[2.2.2]октан бромида (DABCO-16) с ионом Cu(II), который обладает свойствами поверхностно-активного вещества со значением ККМ 0.63 мМ. Ион меди(II) в данном комплексе имеет координацию тригональной бипирамиды с координационным числом 5. В экваториальной плоскости пирамиды лежат атомы брома. Аксиальными лигандами являются молекулы DABCO-16 и метанола. В структуре комплекса вдоль связи C_2-C_3 реализуется нехарактерная гош-конформация, что дает возможность атому брома от

соседней молекулы подойти к положительно заряженному атому азота DABCO-16 и сформировать упорядоченную кристаллическую упаковку.

Список литературы

- 1) Scrimin P., Tecilla P., Tonellato U. Metallomicelles as Catalysts of the Hydrolysis of Carboxylic and Phosphoric Acid Esters // *J. Org. Chem.* 1991. V.56. P.161-166.
- 2) Кабдыракова А.М. Использование комплексов полиамфолита этиламнокротоната акриловой кислоты с поверхностно-активными веществами для извлечения ^{90}Sr : автореф.дис. магистра хим. наук // Семипалатинский государственный университет им. Шакарима г. Семипалатинск 2006. С.7.
- 3) Машковский М.Д. Лекарственные средства // Новая волна. 2012. С.954, 956.