

УДК 544.526:547.972.3

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ  $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$  – 2-ФЕНИЛ-3-ГИДРОКСИХРОМОН – АЦЕТОНИТРИЛ**© 2010 В. Н. Агеенко<sup>1</sup>, А. Д. Рошаль<sup>2</sup>, О. Н. Калугин<sup>1</sup>

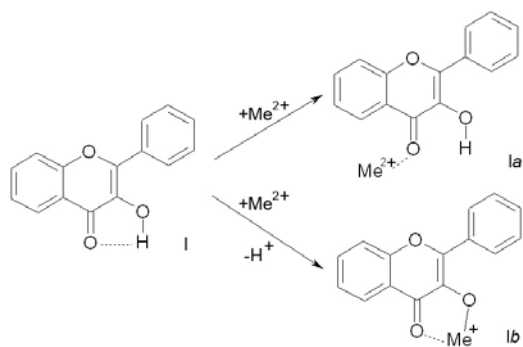
Исследованы спектры поглощения и люминесценции 2-фенил-3-гидроксихромола (флавонола) и его комплексов с катионами магния и никеля в ацетонитриле. По изменению спектральных характеристик установлено, что катион магния (II) образует с флавонолом хелатный комплекс с замещением протона 3-гидрокси группы, тогда как катион никеля (II) – моно-координированный без замещения протона.

**Ключевые слова:** перхлорат магния, перхлорат никеля, флавонол, ацетонитрил, спектры поглощения и люминесценции.

**Введение**

Специфические спектральные свойства флавоноидов способствуют их широкому применению в различных областях химии и биологии [1], широкому исследованию самых разнообразных характеристик содержащих их систем [2, 3] с привлечением самых разнообразных методов исследования [2-6]. Одним из наиболее значимых прикладных направлений исследования флавоноидов является изучение процессов их комплексообразования с катионами многозарядных металлов.

Как было показано ранее [7], 2-фенил-3-гидроксихромола (флавонол, I) с двухзарядными катионами может образовывать комплексы двух типов (Рис. 1). В комплексах первого типа (I a) гидроксильная группа не принимает участия в процессе комплексообразования, взаимодействие катиона с лигандом имеет чисто электростатический характер и происходит через карбонильную группу. В комплексах второго типа взаимодействие катиона с лигандом приводит к разрыву внутримолекулярной водородной связи, замещению протона и образованию хелата (I b). Так как образование комплексов первого типа не приводит к каким-либо значительным изменениям электронной структуры лиганда, изменения в спектрах поглощения и люминесценции незначительны. Образование же более прочных комплексов второго типа приводит к значительным батохромным сдвигам, как в спектрах поглощения, так и в спектрах испускания.



**Рис. 1.** Схема образования комплексов флавонола с катионами  $\text{Me}^{2+}$  без отрыва (I a) и с отрывом протона (I b).

Противоположность этому, комплексообразование производных флавонола с  $\text{Ba}^{2+}$  во всех случаях приводит к образованию комплексов типа I a.

Таким образом, по внешнему виду спектров можно сделать вывод о том, к какому из двух типов будет принадлежать тот или иной комплекс. В работе [7], анализируя спектральные характеристики производных флавонола в присутствии ионов металлов, авторы подробно изучили процесс комплексообразования с  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Было показано, что в случае ионов  $\text{Mg}^{2+}$  образование комплексов типа I a характерно только для 3-метоксизамещенных флавонолов. Для остальных гидроксипроизводных наблюдается появление новых полос в спектрах поглощения и испускания при малых концентрациях соли и полный сдвиг максимумов при значительном избытке соли, что отвечает образованию комплекса типа I b. В про-

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, Харьков 61077, Украина

<sup>2</sup> НИИ Химии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, Харьков 61077, Украина

В свете вышеизложенного представляет несомненный интерес установление строения комплексов флавонола с катионами двухзарядных металлов, имеющих одинаковый размер, но разное электронное строение, например с ионами  $s$ - и  $d$ -металлов. В настоящей работе проведено сравнение комплексообразования 2-фенил-3-гидроксихромола с перхлоратами магния и никеля в ацетонитриле. Если предположить, что образование хелатного комплекса определяется только размером катиона, то в случае катионов  $Mg^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , можно было бы ожидать образование комплекса одного и того же типа, так как  $r_{Mg^{2+}} = r_{Ni^{2+}} = 78$  пм [8]. Проведенный нами обзор показал, что в литературе отсутствуют данные по комплексообразованию подобных систем, содержащих  $Ni^{2+}$ . Таким образом, с целью выяснения возможного типа комплекса флавонола с  $Ni^{2+}$  в ацетонитриле нами было выполнено исследование спектров поглощения и флуоресценции ацетонитрильных растворов  $Mg(ClO_4)_2$  и  $Ni(ClO_4)_2$ , содержащих флавонол.

### Экспериментальная часть

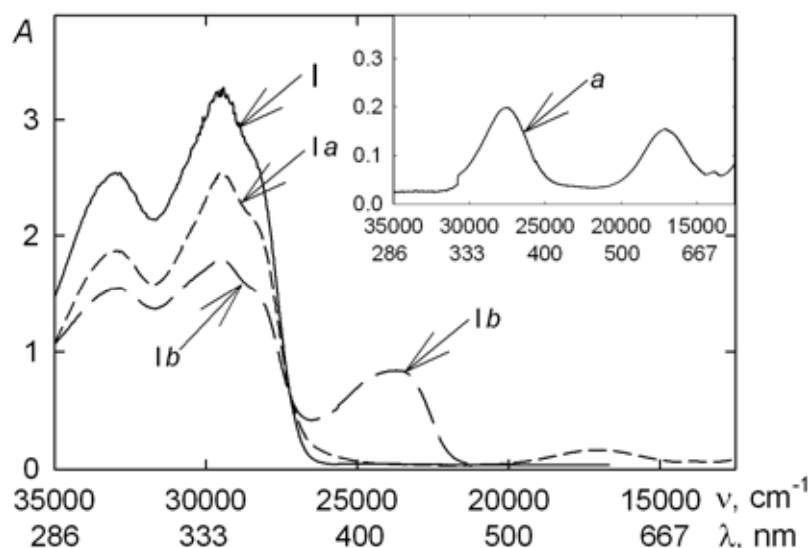
Измерение спектров поглощения было выполнено на спектрофотометре Hitachi U-3210, спектров флуоресценции – на спектрофлуориметре Hitachi F-4010 при комнатной температуре (20°C).

2-фенил-3-гидроксихромола 99% "Aldrich" был очищен перекристаллизацией из ацетонитрила. Чистоту лиганда контролировали методом ТСХ на пластине Silufol (элюент хлороформ).

Перхлораты магния и никеля были приготовлены исходя из соответствующих карбонатов нейтрализацией хлорной кислотой с массовой долей 40%. Соли были перекристаллизованы из бидистиллированной воды, а затем дважды из ацетонитрила. Конечными продуктами были сольваты состава  $Me(ClO_4)_2 \cdot 6AN$ . Ацетонитрил очищали по стандартной методике [9], для удаления остаточных примесей воды растворитель перегоняли над гидридом кальция. Остаточное содержание воды в растворителе было определено титрованием по Фишеру и не превышало 100 ppm.

### Результаты и обсуждение

На рис. 2 показан спектр поглощения раствора флавонола (I,  $c=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) в ацетонитриле, а также изменения, происходящие в этом спектре при добавлении растворов перхлората никеля (I a) и перхлората магния (I b).



**Рис. 2.** Спектры поглощения 2-фенил-3-гидроксихромола (I) в ацетонитриле при добавлении перхлората никеля (I a) и перхлората магния (I b). Спектр поглощения перхлората никеля в ацетонитриле показан на вставке (a).

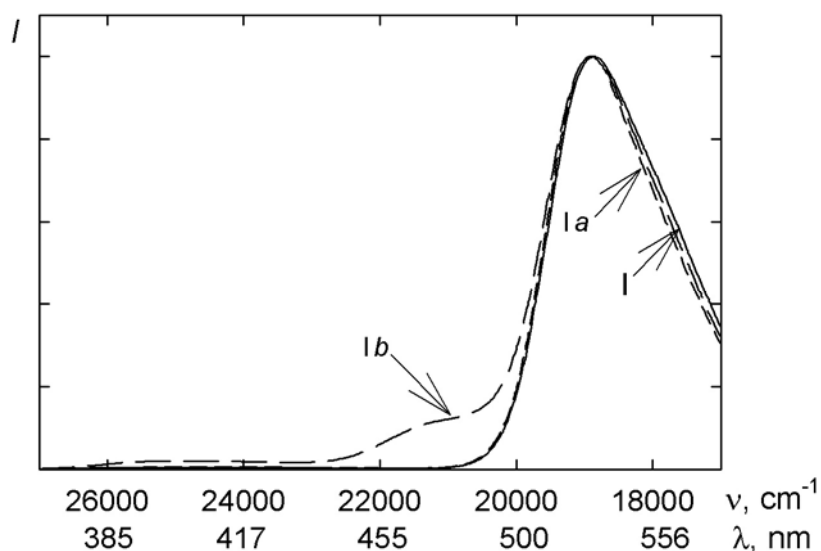
Как видно из рис. 2, в присутствии  $Mg(ClO_4)_2$  ( $c=1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>) наблюдается значительное изменение внешнего вида спектра (I b): в bathochromной области появляется пик с  $\lambda_{max}=420$  нм

характеризующий комплекс  $[\text{Mgflv}]^+$  (flv=флавонол) [7]. В случае растворов с перхлоратом никеля ( $c=1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>) на спектре отчетливо видно только уменьшение интенсивности полосы поглощения флавонола за счет разбавления исходного раствора. Стоит отметить, что в данном случае происходит уширение правого плеча максимума в области 380 нм и появление пика в области 580 нм. Для анализа этих изменений нами дополнительно был снят спектр поглощения перхлората никеля в ацетонитриле (*a*), приведенный на вставке рис. 2. Очевидно, что длинноволновая полоса с  $\lambda_{\text{max}}=580$  нм на спектре *I a* соответствует длинноволновой полосе в спектре поглощения сольватированного  $\text{Ni}^{2+}$ . Аналогично, за счет перекрытия коротковолновой полосы иона металла ( $\lambda_{\text{max}}=360$  нм) с полосой лиганда возникает уширение последней в длинноволновой области. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в присутствии перхлората никеля не наблюдается изменения внешнего вида спектра флавонола.

Следует отметить, что даже при образовании достаточно слабого комплекса  $[\text{Baflv}]^{2+}$  (тип *I a*  $\lg K_A=0.76$  [7],  $\lg K_A=1.20$  [2]) в спектрах поглощения наблюдается смещение максимума в bathochromную область: от 340 нм для чистого флавонола до 350 нм для комплекса. Следовательно, в случае реакции  $\text{Ni}^{2+}$  с флавонолом в ацетонитриле стоит ожидать еще меньшей величины константы комплексообразования. Очевидно также, что данный процесс будет характеризоваться образованием комплекса типа *I a*.

Несомненный интерес представляет изучение флуоресценции флавонолов, поскольку для них характерен перенос протона в возбужденном состоянии. Благодаря этому явлению в спектрах испускания флавонолов наблюдается коротковолновая малоинтенсивная полоса нормальной (исходной) формы и длинноволновая интенсивная полоса фототаутомера, разделенные между собой 124 нм [7]. Очевидно, что по изменению положения полос испускания также можно судить о типе образующегося комплекса. Появление комплекса типа *I b* с замещением протона 3-гидроксигруппы приводит к понижению интенсивности и дальнейшему исчезновению полос нормальной формы и фототаутомера и появлению полосы комплекса. В случае комплекса *I a* наблюдается bathochromное смещение коротковолновой полосы испускания, при этом интенсивность полосы таутомера понижается незначительно. Этот эффект обусловлен сохранением внутримолекулярной водородной связи во флавонолах при комплексообразовании и, соответственно, протеканием фотопереноса протона не только у лиганда, но и у комплекса *I a*.

Спектры флуоресценции ацетонитрильных растворов флавонола и флавонола с  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  и  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ , нормированные на максимум интенсивности, представлены на рис. 3.



**Рис. 3.** Спектры флуоресценции 2-фенил-3-гидроксихромола в ацетонитриле (*I*), при добавлении  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  (*I a*) и  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (*I b*), нормированные на максимум интенсивности.

При добавлении раствора перхлората магния появляется полоса комплекса с максимумом в  $\lambda_{\text{max}}=488$  нм. Добавление раствора перхлората никеля приводит к незначительному изменению

спектра испускания флавонола. Так же как и в случае спектров поглощения, это можно объяснить образованием очень слабого комплекса типа I a.

### Выводы

На основании выполненного спектрального эксперимента можно сделать следующие выводы. Установлены значительные отличия в спектрах поглощения и испускания флавонола в присутствии перхлоратов никеля и магния, что свидетельствует о разных типах образующихся комплексных частиц: моно-координированного с катионом никеля  $[\text{NiFlv}]^{2+}$  и хелатного с катионом магния  $[\text{Mgflv}]^+$ , образование которого сопровождается отщеплением катиона  $\text{H}^+$  от 3-гидроксигруппы флавонола. Поскольку радиусы соответствующих катионов близки,  $r(\text{Mg}^{2+})=r(\text{Ni}^{2+})=78$  пм, очевидно, что тип комплексных частиц определяется природой (электронной структурой) катиона. Вполне вероятно, что существенную роль в определении структуры образующихся комплексов с флавонолом играет сольватация катионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  молекулами ацетонитрила, однако этот вопрос требует дополнительного исследования.

Незначительные изменения в спектрах поглощения и испускания флавонола в присутствии катиона никеля позволяют предположить низкие значения констант комплексообразования для  $[\text{NiFlv}]^{2+}$  в ацетонитриле.

### Литература

1. R.J. Nijveldt, E. van Nood, D.E.C. van Hoorn, P.G. Boelens, K. van Norren, P.A.M. van Leeuwen. *Am. J. Clin. Nutr.* **2001**, 74, 418–425.
2. В.Н. Агеенко, О.Н. Калугин. *Вест. Харьк. Ун-та.* **2007**, № 770. Химия. Вып. 15(38), 296–300.
3. S. Basu, S. Mondal, D. Mandal. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 034701.
4. A. Munoz, A.D. Roshal', S. Richelme, E. Leroy, C. Claparols, A.V. Grigorovich, V.G. Pivovarenko. *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, 74, 438–445.
5. C. Sandoval, M.C. Resende, F. Conzález-Nilo. *J. Solut. Chem.* **2003**, 32, 781–790.
6. L. Chebil, C. Humeau, J. Anthoni, F. Dehez, J.-M. Engasser, M. Ghoul. *J. Chem. Eng. Data.* **2007**, 52, 1552–1556.
7. A.D. Roshal, A.V. Grigorovich, A.O. Doroshenko, V.G. Pivovarenko, A.P. Demchenko. *J. Phys. Chem. A.* **1998**, 102, 5907–5914.
8. J. Barthel, H.-J. Gores, G. Schmeer, R. Wachter. *Phys. Chem. and Inorg. Chem.* **1983**, 111, 33–144.
9. Ю.В. Карягин, И.И. Ангелов. Чистые химические вещества. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Химия, **1974**. – 408 с.

Поступила в редакцию 16 марта 2010 г.

В. М. Агеєнко, О. Д. Рошаль, О. М. Калугін. Вплив природи катіона на комплексоутворення у системі  $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$ –2-феніл-3-гідроксифлавонол–ацетонітрил.

Вивчені спектри поглинання та люмінесценції 2-феніл-3-гідроксифлавонолу (флавонолу) та його комплексів з катіонами магнію та нікелю в ацетонітрилі. Зі змін спектральних характеристик встановлено, що катіон магнію(II) утворює в флавонолом хелатний комплекс із заміщенням протона 3-гідроксигрупи, тоді як катіон нікелю – моно-координований комплекс без заміщення протона.

**Ключові слова:** перхлорат магнія, перхлорат нікеля, флавонол, ацетонітрил, спектри поглинання та люмінесценції.

V. N. Agieienko, A. D. Roshal, O. N. Kalugin. The influence of the cation nature on complexation in the system  $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$ –3-hydroxyflavone–acetonitrile.

Absorbance and emission spectra of 3-hydroxyflavone and its complexes with magnesium and nickel cations were investigated. Changes in spectra shows that magnesium(II) cation forms a chelate-like complex with substitu-

tion of the proton of 3-hydroxy group, whereas nickel(II) cation forms mono-coordinated complex without substitution of proton.

**Keywords:** magnesium perchlorate, nickel perchlorate, flavonol, acetonitrile, absorbance and emission spectra.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).