УДК 543:541.1

Синтез и исследование комплексообразующих свойств С-гетерилзамещенных аминотиазолов

Synthesis and investigation of the properties of C-heteryl-substituted aminothiazol complexes

Шибаева А.К.[1], Салькеева Л.К.[1], Тайшибекова Е.К.[1], Нурмаганбетова М.Т.[1], Минаева Е.В.[1], Салькеева А.К.[2]

[1]*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;*
[2]*Карагандинский государственный технический университет (e-mail: Lsalkeeva@mail.ru)*

Аралас лигандты комплекстердің комплекстүзуші қасиеттерін зерттеу үшін 4-фенил-2-амидотиазолилацетат пен 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазолдың синтез жағдайлары қарастырылды. Комплекстүзуші процестің оңтайлы жағдайлары және термодинамикалық параметрлері анықталды. Аралас лигандты реакциялардың мыс (II) және қорғасын (II) иондарымен комплекстүзуі зерттеліп, потенциометрлік әдіспен термодинамикалық параметрлері, 4-фенил-2-аминотиазол және оның фосфорилденген туындыларының негізінде түзілген комплекстердің құрамы белгіленді.

The conditions of synthesis of 4-phenyl-2-amidothiazolilacetate and 2-thiouridо-4-diethylphosphonothiazole which were investigated on complexing ability in the formation of mixed-ligand complexes were worked out. Optimal conditions and thermodynamic parameters of complex-formation process were defined. Thermodynamic parameters of the reactions of mixed-ligand complex-formation with copper (II) and lead (II) were determined using the method of potentiometry. Composition of forming complexes on the bases of 4-phenyl-2-aminothiazole and its phosphorilized derivatives was found out.

Синтез фосфорилированных производных тиазолов представляет значительный теоретический и практический интерес, оставаясь, тем не менее, мало изученной областью исследования. Ранее нами была показана комплексообразующая способность 2-[диэтиламидо-(4'-фенилтиазолил-2'-амидо)фосфоно]пропионового альдегида с различными катионами металлов [1].

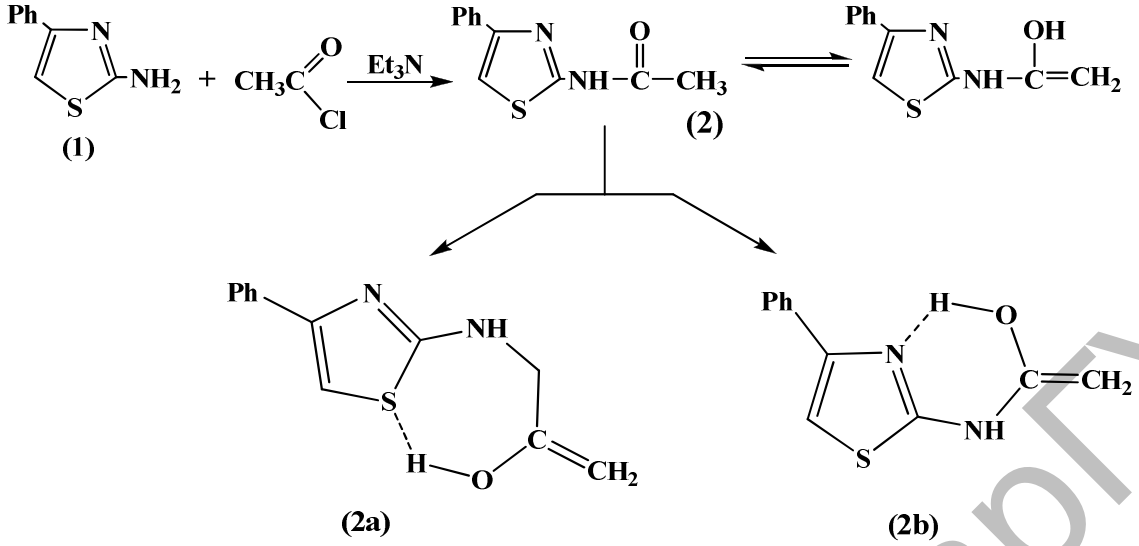
Основные закономерности комплексообразования фосфорилированных лигандов выявлены Н.М.Дятловой и М.И.Кабачником совместно с сотрудниками [2–4] на примере соединений, в структуру которых фрагментарно включались группы PO_3H_2 и PO_2H_2: полностью фосфорилированные производные аминов, комплексоны, сочетающие в себе два типа комплексообразующих группировок, как фосфоновые, так и карбоксильные, оксиэтильные или меркаптоэтильные.

Наличие в структуре фосфорилированного комплексона многоосновных солеобразующих групп и высокоосновного атома азота обеспечивает их последовательную диссоциацию в широком интервале pH, что значительно расширяет границы существования комплексов для большинства катионов. Известно, что при взаимодействии с переходными металлами фосфорсодержащие комплексоны образуют прочные водородные и полиядерные комплексы, что нехарактерно для карбоксилсодержащих прототипов.

Потенциальная способность аминоалкилфосфоновых кислот проявлять увеличенную дентатность за счет кислорода фосфоновых групп благоприятствует комплексообразованию с редкоземельными элементами, для которых, как известно, характерны высокое координационное число и большое сродство к кислороду. Алкиленполиаминополиалкилфосфоновые кислоты образуют высокопрочные моноядерные водородные и нормальные, а также полиядерные комплексы.

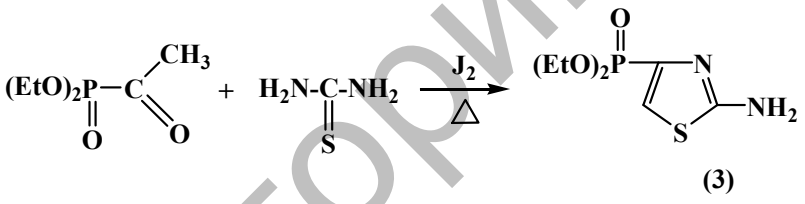
Интересным как комплексообразователь, на наш взгляд, является производное 2-амино-4-фенилтиазола (1), а именно 4-фенил-2-амидотиазолил-ацетат (2), который был получен реакцией (1) с ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина. В структуре тиазолилацетата имеется ацетильная группа, способная к енолизации, причем наличие связанной аминогруппы, очевидно, за счет +М-эффекта повышает электронную плотность на атоме кислорода карбонильной группы, что, в конечном итоге, будет способствовать увеличению легкости енолизации, а это, в свою очередь, увеличивает комплексообразующую способность исследуемого объекта. Однако при изучении 4-фенил-2-амидотиазолилацетата как комплексообразователя следует также иметь в виду способность его структуры, как кетонной, так и енольной форм, к образованию внутримолекулярных водородных связей.

Репозиторий КарГУ



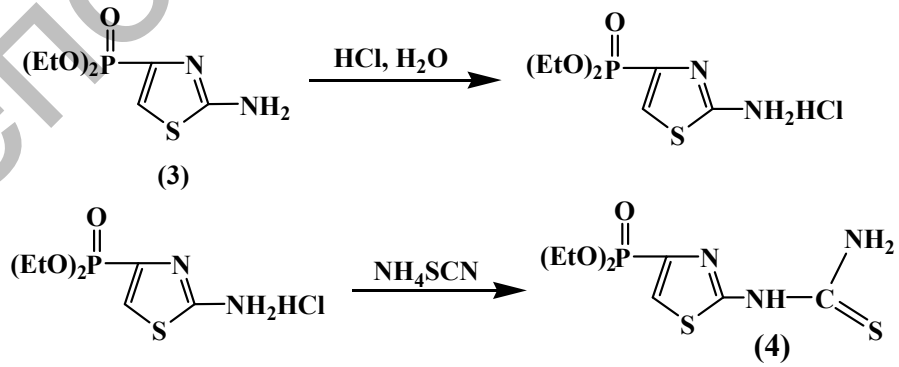
Для изучения комплексообразования выбор объектов, содержащих атом фосфора, либо представляющих собой различные функциональные производные 2-амино-4-фенилтиазола (1) без атома фосфора, обусловлен тем, что для получения комплексных соединений с расширенным диапазоном свойств возможна комбинация фосфорилированных и нефосфорилированных лигандов.

Продолжая исследования по получению новых фосфорилированных производных тиазола, мы предприняли попытку получить аминотиазол, содержащий фосфорный компонент непосредственно у тиазольного кольца, на основе классической методики замыкания тиазольного цикла по известной схеме реакции Ганча.



Синтезированный 4-(диэтилфосфоно)-2-аминотиазол (3) представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в воде и в органических растворителях. В ИК-спектре присутствуют характеристические полосы поглощения в области 1040 $см^{-1}$ и 1206 $см^{-1}$, относящиеся к колебаниям связей P–O–C и P=O соответственно, колебания свободной аминогруппы резонируют в области 3375 $см^{-1}$ в виде двух полос поглощения.

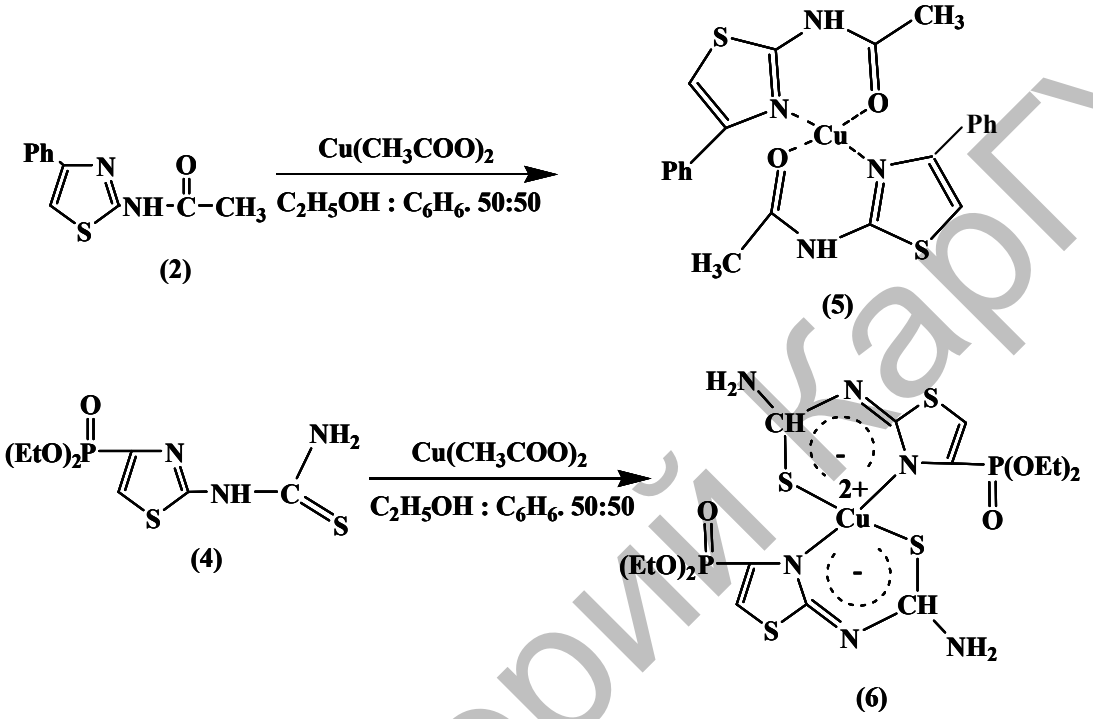
Аналогично описанному выше на основе аминотиазола (3) был синтезирован фосфорилированный тиоуридотиазол (4), потенцильно обладающий комплексообразующими свойствами.



Полученный 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазол (4) представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в воде, спирте и других полярных растворителях. Структура полученного фосфорилированного производного тиомочевины предполагает потенциальную способность к комплексообразованию за счет наличия двух аминогрупп и полярной тиокарбонильной группы.

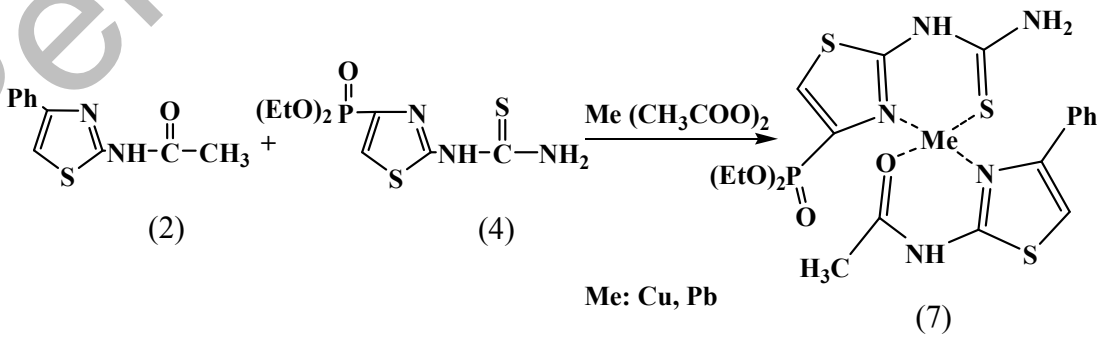
Репозиторий КарГУ

С целью исследования комплексообразующей способности соединений (2) и (4) проведены реакции их взаимодействия с ацетатом меди (II) в различных водно-органических средах. В качестве растворителей, смешивающихся с водой, использовались спирты, ацетон, диоксан, диметилформамид. В результате проведенных экспериментов было установлено, что окрашенные соединения зеленовато-голубого цвета образуются только в водно-спиртовой среде. Все дальнейшие исследования проводили с использованием этанола. Исследования строения полученных комплексов (5, 6) позволяют нам предположить, что они имеют структуру, приведенную на схеме:



В настоящее время большое внимание уделяется комплексам, в состав которых входят два различных лиганда. Особый интерес представляют смешанные комплексы фосфорорганических элементов с комплексонами. Соединения такого рода являются более прочными по сравнению с комплексами с одним или двумя однородными лигандами. Это открывает широкие возможности эффективного использования полилигандных агентов для различных технологических операций.

Для оценки комплексообразующей способности 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазола (4) и 4-фенил-2-амидотиазолилацетата (2) нами была предпринята попытка синтеза комплексонатов меди и свинца на их основе. Реакцию проводили, нагревая эквимольные количества соединения (2), (4) и ацетата меди и свинца в бензольно-спиртовой среде. В гетерофазной системе наблюдалось образование сине-зелёных кристаллов. При изучении структур образующихся комплексов была принята во внимание способность исследуемых лигандов к образованию внутримолекулярных водородных связей.



Исследования процессов комплексообразования различных органических соединений с ионами металлов в настоящее время перешли на новый уровень, для которого определяющей характеристикой является полифункциональность, или универсальность органического вещества. Кроме того,

Репозиторий КарГУ

связь реакционной способности с биологической активностью и термодинамической стабильности со степенью связывания ионов металлов обеспечивает практическое применение этих соединений. Следовательно, для понимания глубинных процессов биологического и экологического характера необходимо учитывать как структурные, так и энергетические особенности различных систем.

Полагаем, что синтезированные смешанно-лигандные комплексы (2), (4) с ионами тяжелых металлов являются более прочными по сравнению с их однолигандными аналогами, так как они стабилизируются не только за счет ковалентных связей и электростатических сил, но и за счет гидрофобного взаимодействия. Изучение взаимодействия фосфорилированных комплексонов с катионами различных групп таблицы Менделеева позволило выявить ряд особенностей в поведении этих лигандов. Особое внимание следует обратить на способность исследуемых соединений образовывать прочные комплексы с медью и свинцом.

Физико-химическое исследование процессов комплексообразования ионов переходных металлов с фосфорорганическими лигандами не только имеет фундаментальное значение, но и представляет определенный практический интерес. Практическое использование комплексонов и их влияние на биохимические процессы требуют всестороннего изучения термодинамических характеристик, реакций комплексообразования этих соединений в растворах. Отметим, что синтезированные соединения могут выступать в качестве реагентов на ионы металлов в анализе различных сред, где важную роль играет и количественная сторона вопроса. Это подтверждает проведенное нами исследование термодинамических параметров процесса комплексообразования некоторых синтезированных соединений.

References

1. *Salkeeva L.K., Amerchanova Sh.K. et. al.* // Journal of organic chemistry. — 2010. — T. 80. — № 6. — P. 10–33.
2. *Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I.* Metal's complexes and composites. — M.: Chemistry, 1988. — 565 p.
3. *Dyatlova I.M.* // Journal VHO after D.I.Mendeleev. — 1984. — Vol. 29. — № 3. — P. 358.
4. *Kabachnic M.I., Medved T.Ya., Dyatlova N.M.* // Chemistry's progress. — 1974. — Vol. 43. — № 4. — P. 1554–1574.

Репозиторий КарГУ