

**Комплексы ионов меди (II) и свинца (II)
с фосфорорганическими комплексонами ряда 2-аминотиазола**
**Complexes of copper (II) and lead (II) ions with organophosphorous
complexones of 2-aminothiazoles series**

Салькеева Л.К., Шиббаева А.К., Минаева Е.В., Тукпанова Ж.Б.,
Муратбекова А.А., Салькеева А.К.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: LSalkeeva@mail.ru)

4-Фенил-2-амидтиазолилацетат және 2-тиоурид-4-диэтилфосфонтиазолдардың біртекті және аралас лигандты комплекстер түзуі барысындағы комплекстүзгіш қабілеттері зерттелді. Мыс (II) және қорғасын (II) иондарымен аралас лигандты комплекстүзу реакцияларының термодинамикалық параметрлері потенциометрлік әдіспен анықталды. 2-амин-4-фенилтиазол туындылары негізінде түзілетін комплекстердің құрамы спектрофотометрлік әдіспен анықталды, сондай-ақ олардың тиімді түзілу жағдайлары зерттелді.

It was investigated complexing ability of 4-phenyl-2-amidothiazolyacetate and 2-thiurido-4-diethylphosphonothiazole in the formation of homogeneous and mixed ligand complexes. The thermodynamic parameters of reactions of mixed ligand complexing with ions of copper (II) and lead (II) were determined by potentiometric method. There were determined the composition of the complexes formed on the basis of 2-amino-4-phenylthiazole derivatives and optimal conditions of their formation by spectrophotometric method.

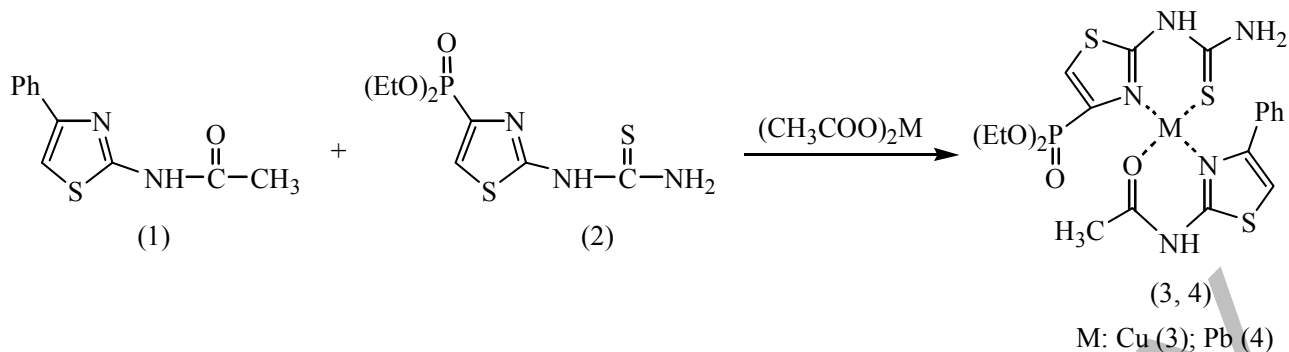
Наиболее важными задачами химии комплексонов являются вопросы устойчивости хелатов и избирательности хелатообразования. Фосфорорганические комплексоны — новый класс муьлтидентатных реагентов, которые обладают рядом специфических свойств, существенно отличающих их от карбоксилатных аналогов и позволяющих разрешить некоторые вопросы устойчивости и избирательности хелатообразования. Уникальные свойства фосфорсодержащих комплексообразующих лигандов используются в различных областях науки и техники. Например, фосфорорганические комплексоны по своей экстракционной способности значительно превосходят монодентатные реагенты, что объясняется образованием прочных хелатных циклов [1].

Теоретический и практический интерес представляют данные о влиянии комплексообразующих фосфорорганических соединений на выведение из организма токсичных химических элементов. Возможность такого рода воздействия фосфорорганических комплексонов обуславливается высокими значениями констант устойчивости комплексонов меди, железа, кобальта, цинка и др. [2]. Конструирование фосфорорганических комплексонов путем включения в молекулу биологически активных производных 2-аминотиазола открывает новые возможности их применения [3].

Большинство процессов, протекающих в биологических системах, включает в себя взаимодействие ионов металла с несколькими лигандами, поэтому особый интерес представляет получение и исследование строения смешанолигандных комплексных соединений. Необходимо также отметить усиление синергизма в смешанолигандных соединениях меди (II), содержащих по два биоактивных лиганда в каждом комплексном соединении.

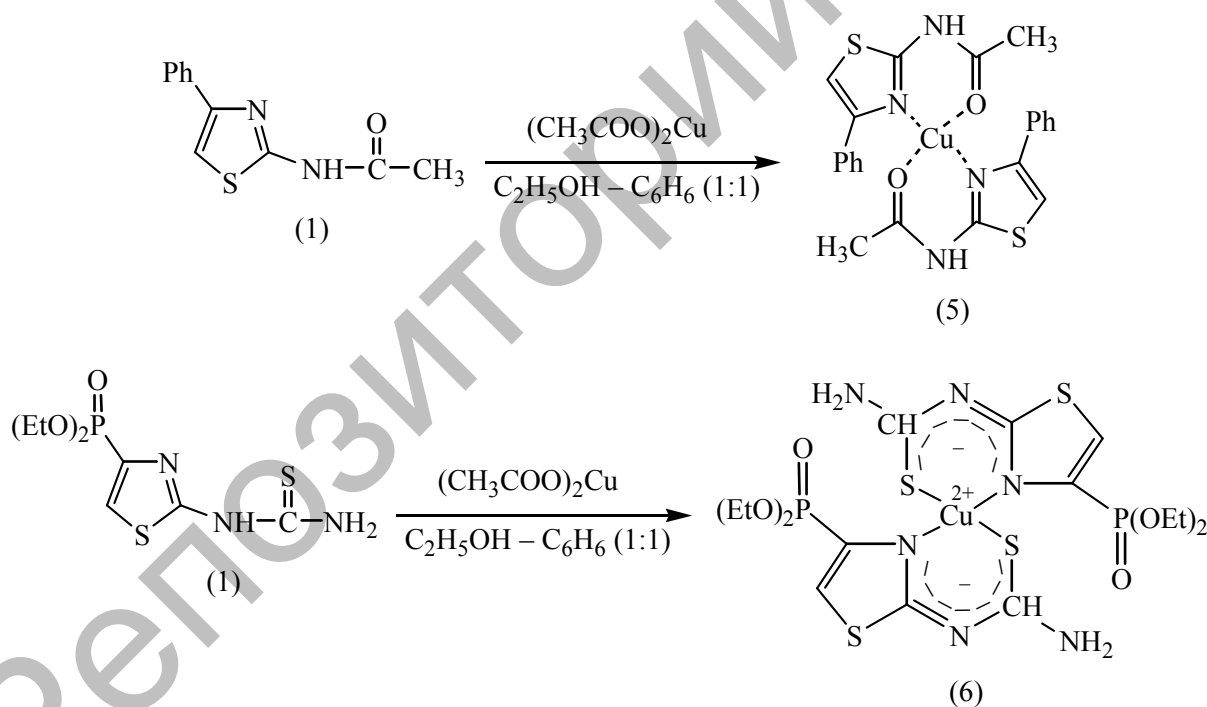
В связи с этим в данной работе проведено аналитическое исследование как реакций образования однороднолигандных, так и смешанолигандных комплексных соединений ионов меди (II) и свинца (II) с синтезированными ранее 4-фенил-2-амидотиазолилацетатом (1) и 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазолом (2) [4].

Для оценки комплексообразующей способности 4-фенил-2-амидотиазолилацетата (1) и 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазола (2) на их основе были синтезированы комплексоны меди и свинца. Реакцию проводили, нагревая эквимольные количества соединения (1), (2) и ацетатов меди и свинца в бензольно-спиртовой среде. В гетерофазной системе наблюдалось образование синезелёных кристаллов для комплексов с ионами меди и белых кристаллов для комплексов с ионами свинца. При изучении структур образующихся комплексов была принята во внимание способность исследуемых лигандов к образованию внутримолекулярных водородных связей:



Полагаем, что синтезированные смешанолигандные комплексы соединений (1) и (2) 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.

Комплексообразующая способность соединений (1) и (2) исследована изучением их реакции 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. На основании результатов исследования строения полученных комплексов (5, 6) нами предложены структуры, приведенные на следующей схеме:



4-Фенил-2-амидотиазолилацетат (1) и 2-тиоуроидо-4-диэтилфосфонотиазол (2) могут выступать в качестве реагентов на ионы металлов в анализе различных сред, где важную роль играет и количественная сторона вопроса. Это подтверждает проведенное нами потенциметрическое и спектрофотометрическое исследование хелатообразования некоторых синтезированных соединений. Потенциметрическим методом определены термодинамические параметры реакций комплексообразования с ионами меди (II) и свинца (II) в водно-спиртовом растворе при 298,15–318,15 К и ионной силе $I = 0,1; 0,5; 1,0$ (KNO_3). При изучении процессов комплексообразования спектрофотометрическим методом были определены оптимальные условия взаимодействия ионов меди (II) с растворами синтезированных тиазолов (1) и (2), а также был рассчитан состав образующихся комплексов методом отношения наклонов Гарвея-Меннинга.

Потенциометрические исследования проведены на иономере, в качестве измерительного прибора использовали рН-метр И-500с с паспортной погрешностью измерений $\pm 2,5$ мВ, с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов в термостатированных условиях. Хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1 М был всегда отделен от рабочего раствора электролитическим мостиком, заполненным 0,1 М раствора КСl. Потенциал электрода сравнения уточнялся относительно хингидронного электрода. Растворы перемешивались при помощи магнитной мешалки. Титрования проводились поэтапно, а именно ориентировочно и точно по методу капель, конечную точку титрования находили по интегральным и дифференциальным кривым. Рабочий раствор комплексоната готовили по точной навеске реактива. Используемый для создания ионной силы KNO_3 марки «ч.д.а.» очищали двойной перекристаллизацией из воды. Концентрация исследуемых растворов во всех опытах составляла 0,01 моль/л. Соотношение между М:Л менялось от 1:1 до 1:3.

Экспериментальные данные обрабатывались по программе РНМЕТР, предназначенной для расчета констант устойчивости в системах с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц. Обработка данных потенциометрического эксперимента по программе РНМЕТР позволила выявить все возможные частицы, образующиеся в системе. Удалось установить ряд смешанолигандных ионов, а также рассчитать оценочные значения термодинамических параметров реакций образования комплексов. На основании результатов потенциометрического титрования в водно-спиртовой среде были определены логарифмы констант устойчивости ($\lg\beta$) комплексов ионов металлов:

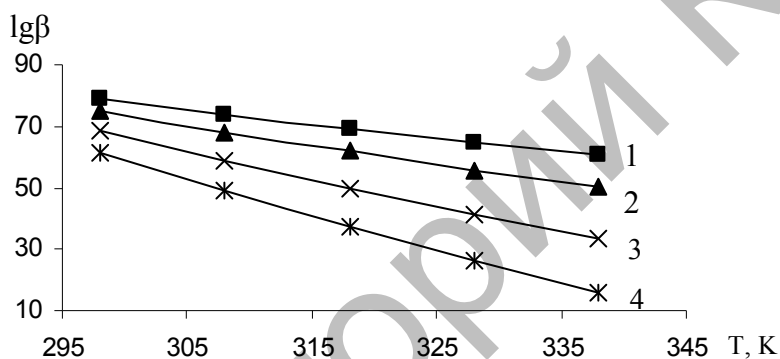


Рис. 1. Зависимость логарифмов констант устойчивости ($\lg\beta$) комплексов: 4-фенил-2-амидотиазолацетата (1) + 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазола (2) с $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ от температуры. Обозначение кривых: 1 — 0; 2 — 0,1 г-ион/л; 3 — 0,5 г-ион/л; 4 — 1,0 г-ион/л

Как видно из температурной зависимости логарифмов констант устойчивости ($\lg\beta$) смешанолигандных комплексов производных тиазола с ионами меди, повышение температуры приводит к снижению стабильности указанных соединений. Это связано, прежде всего, с изменением гидратного окружения иона металла комплексообразователя. Однако приведенные выше данные, касающиеся логарифмов констант устойчивости ($\lg\beta$), недостаточно информативны. В связи с этим был проведен расчет основных термодинамических параметров изученных процессов, результаты которых приведены в таблице 1.

Термодинамические константы устойчивости комплексов были рассчитаны путем экстраполяции концентрационных констант к нулевой ионной силе. Важным для понимания природы устойчивости комплексов является анализ изменения энтропии. Изменение энтропии систем при комплексообразовании связано с несколькими факторами: разрушением гидратных оболочек лигандных групп, вытеснением молекул воды из первой координационной сферы иона металла и образованием хелатных структур. Положительный вклад первых двух факторов в уменьшение упорядоченности систем, вероятно, не перекрывает уменьшения энтропии вследствие потери конфигурационной энтропии из-за увеличения жесткости цепи при внедрении функциональных групп в первую координационную сферу ионов меди и свинца с образованием достаточно стабильных полихелатных структур. В таблице 1 представлены термодинамические параметры образования комплексов.

Термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системе
4-фенил-2-амидотиазолилacetат (1) + 2-тиоуроидо-4-диэтилфосфонотиазол (2) с $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

I	$-\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{298}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{308}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{318}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r S_{298}^\circ$, Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{308}^\circ$, Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{318}^\circ$, Дж/моль·К
0,1	259,019	258,131	257,244	162,43	159,25	156,06	324,12	321,06	318,18
0,5	-270,02	-269,10	-268,17	119,76	132,78	145,80	-1308,01	-1304,81	-1301,82
1	-591,59	-589,56	-587,53	113,55	137,08	160,61	-2366,22	-2359,21	-2352,65

Наблюдаемые изменения свободной энергии Гиббса зависят от энтальпийного и энтропийного факторов. Относительный вклад каждого из этих факторов зависит от природы лиганда и центрального иона металла, природы индифферентной соли (KNO_3), создающей ионную силу раствора, а также от ее значения. Другими словами, присоединение каждого иона металла рассматривается как сшивание молекулы. Для исследованных процессов с увеличением температуры происходит незначительное изменение энергии Гиббса.

Следующим шагом в данном цикле исследований являлось определение оптимальных условий хелатообразования меди (II) с синтезированными производными тиазола (1) и (2) в водно-спиртовой среде, а также изучение состава координационной сферы. С этой целью был проведен спектрофотометрический анализ. В спектрах поглощения комплексов (5) и (6) имеется два максимума: в УФ, λ 350 и 340 нм, и в видимой, λ 705 и 700 нм, областях соответственно. В спектре поглощения водно-спиртовых растворов тиазолов (1) и (2) имеется один максимум поглощения в УФ-области при λ 360 и 355 нм соответственно. Графическая зависимость оптической плотности (A) синтезированных соединений (1), (5), и (2), (6) от длины волны представлена на рисунках 2 и 3.

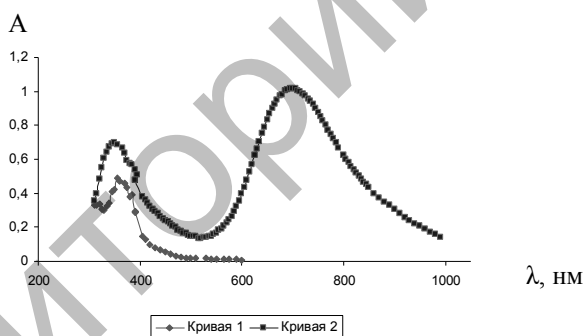


Рис. 2. Электронные спектры поглощения соединений (1) (кривая 1) и (5) (кривая 2)

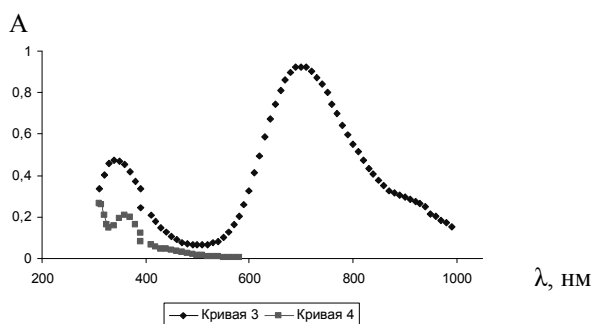


Рис. 3. Электронные спектры поглощения соединений (2) (кривая 3) и (6) (кривая 4)

Изучение комплексообразования в установленных системах проводили в видимой области, так как на УФ-участке спектра значительное поглощение имеют исходные реагенты.

Для нахождения оптимальных условий взаимодействия ионов меди (II) с растворами синтезированных тиазолов (1) и (2) исследовали влияние на процесс комплексообразования различных факторов: процентного содержания органического растворителя, концентрации реагента, кислотности раствора.

Установлено, что зависимость оптической плотности на длине волны максимумов поглощения исходных реагентов (1), (2) и полученных комплексов (5), (6) от содержания этанола имеет вид кривой с максимумом, представленной на рисунке 4. Как видно, наибольшее значение оптической плотности наблюдается при содержании этанола 50 объемных % для обоих случаев.

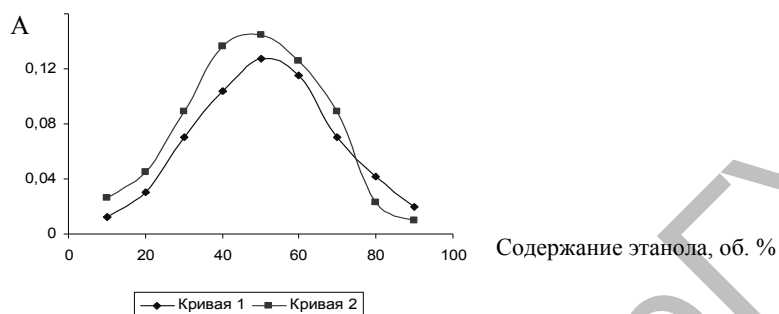


Рис. 4. Зависимость оптической плотности на длине волны максимумов поглощения исходных реагентов (1) и (2) (кривые 1) и полученных комплексов (5) и (6) (кривые 2) от содержания этанола в смешанном растворителе: кривая 1 — зависимость для соединений (1, 2); кривая 2 — зависимость для соединений (5, 6)

На рисунке 5 представлено влияние кислотности среды на прочность образующихся комплексов (5) и (6), выраженное через изменение оптической плотности растворов от pH среды. Из полученных результатов следует, что наибольшее значение степени комплексообразования достигается в области pH 8–8,5.

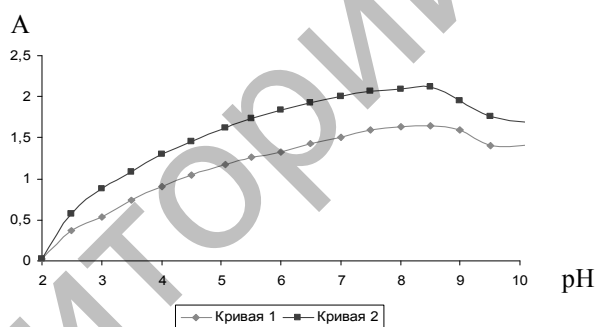


Рис. 5. Зависимость оптической плотности растворов от pH среды: кривая 1 — соединение (5), кривая 2 — соединение (6)

Изучение влияния концентрации реагентов (1) и (2), необходимой для полного связывания анализируемого иона в окрашенное соединение, показано на рисунке 6. Из рисунка 6 видно, что для соединения (1) концентрация реагента составляет 1,25 моль/л, а для (2) — 1,5 моль/л.

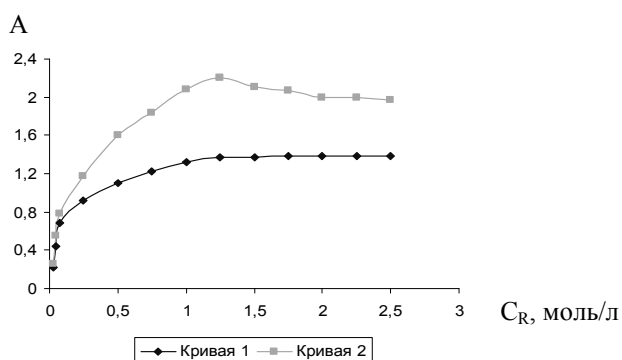


Рис. 6. Зависимость оптической плотности систем (1), (5) и (2), (6) на длинах волн максимумов поглощения комплексов от концентраций реагентов (1) (кривая 1) и (2) (кривая 2)

Определен состав синтезированных комплексов (5) и (6) методом отношения наклонов Гарвея-Меннинга, применяемого для исследования различных реакций, с образованием прочного комплекса M_mR_n : $mM + nR \rightleftharpoons M_mR_n$.

Проводились две серии опытов. В первой серии начальная концентрация реагентов (1), C_R , и (2), C_{R1} , сохраняется постоянной и значительно большей, чем варьируемая концентрация центрального иона M (где M — Cu^{2+}), $C_R > C_M$.

Из-за большого избытка реагентов R (1 и 2) можно считать, что ион M будет полностью переходить в комплекс M_mR_n , концентрация которого составит $1/m \cdot C_M$. Оптическая плотность A_1 имеет вид $A_1 = k_1 C_M/m$ (где k_1 — коэффициент пропорциональности), находят угловой коэффициент: $tg\alpha_1 = k_1/m$ этой прямой.

Во второй серии опытов, сохраняя постоянной концентрацию компонента M (C_M) и изменяя концентрацию реагента R, при аналогичных условиях мы получили графическую зависимость оптической плотности A_2 от концентрации R: $A_2 = k_2 C_R/n$ и определили угловой коэффициент: $tg\alpha_2 = k_2/n$ прямой.

Применяя основной закон светопоглощения к выражениям для оптической плотности A_1 и A_2 , получим уравнения: $A_1 = k_1 C_M/m = tg\alpha_1 \cdot C_M = C_M \varepsilon l/m$ и $A_2 = k_2 C_R/n = tg\alpha_2 \cdot C_R = C_R \varepsilon l/n$. Отсюда $tg\alpha_1 = \varepsilon l/m$ и $tg\alpha_2 = \varepsilon l/n$.

Разделив одно равенство на другое, получили отношение угловых коэффициентов, равное отношению стехиометрических коэффициентов в формуле комплекса M_mR_n в соответствии с выражением (1):

$$tg\alpha_1/tg\alpha_2 = n/m. \quad (1)$$

По полученным нами в результате спектрофотометрического исследования данным, представленным в таблицах 2 и 3, методом наименьших квадратов были рассчитаны угловые коэффициенты, характеризующие зависимость A_1 от C_M и A_2 от C_R в соответствии с формулами (2–5):

$$tg\alpha = \frac{n \sum C_i A_i - C_i \sum A_i}{n \sum C_i^2 - (\sum C_i)^2}, \quad (2)$$

$$tg\alpha_1 = \frac{4 \cdot 0,67 \cdot 10^{-5} - 2,16 \cdot 10^{-5} \cdot 1,04}{4 \cdot 1,39 \cdot 10^{-10} - 4,66 \cdot 10^{-10}} = 4,78 \cdot 10^4, \quad (3)$$

$$tg\alpha_2 = \frac{4 \cdot 1,257 \cdot 10^{-5} - 4,30 \cdot 10^{-5} \cdot 0,971}{4 \cdot 1,39 \cdot 10^{-10} - 4,66 \cdot 10^{-10}} = 2,34 \cdot 10^4, \quad (4)$$

$$\frac{n}{m} = \frac{tg\alpha_1}{tg\alpha_2} = \frac{4,78 \cdot 10^4}{2,34 \cdot 10^4} = 2,04. \quad (5)$$

Таблица 2

Значения концентрации реагента (1) и оптической плотности системы (2) и (5)

C_M^1 , моль/л	A_1	C_R^2 , моль/л	A_2
$2,2 \cdot 10^{-6}$	0,103	$0,43 \cdot 10^{-5}$	0,091
$4,3 \cdot 10^{-6}$	0,215	$0,86 \cdot 10^{-5}$	0,196
$6,5 \cdot 10^{-6}$	0,316	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,296
$8,6 \cdot 10^{-6}$	0,407	$1,71 \cdot 10^{-5}$	0,388

Примечание: ¹при $C_R = \text{const}$; ²при $C_M = \text{const}$.

Таблица 3

Значения концентрации реагента (2) и оптической плотности системы (4) и (6)

C_M^1 , моль/л	A_1	C_{R1}^2 , моль/л	A_2
$2,2 \cdot 10^{-6}$	0,110	$0,43 \cdot 10^{-5}$	0,101
$4,3 \cdot 10^{-6}$	0,220	$0,86 \cdot 10^{-5}$	0,208
$6,5 \cdot 10^{-6}$	0,358	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,300
$8,6 \cdot 10^{-6}$	0,424	$1,71 \cdot 10^{-5}$	0,396

Примечание: ¹при $C_{R1} = \text{const}$; ²при $C_M = \text{const}$.

Следовательно, отношение компонентов М:R в составе комплексов (5) и (6) равно 1:2.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

– Разработаны препаративно удобные методы синтеза многофункциональных производных 2-аминотиазола, обладающих выраженной комплексообразующей способностью.

– Потенциометрическим методом определены термодинамические параметры реакций смешано-лигандного комплексообразования полученных соединений с ионами меди (II) и свинца (II) в водно-спиртовом растворе и установлено, что повышение температуры приводит к снижению устойчивости образующихся комплексов.

– Методом спектрофотометрии определены оптимальные условия хелатообразования ионов меди (II) и свинца (II) с синтезированными производными тиазола (2) и (4) в различных водно-органических средах, а также определен состав образующихся комплексов методом отношения наклонов Гарвея-Меннинга.

References

1. *Dyatlova N.M., Temkina V., Popov K.I.* Complexones and metals complexonates. — М.: Khimiya, 1988. — 565 p.
2. *Kabachnik M.I., Medved' T.Ya. et al.* Organophosphorus complexones // *Russ Chem Rev.* — 1968. — Vol. 37. — № 7. — P. 503–518.
3. *Salkeyeva L.K., Amerkhanova Sh.K. et al.* Synthesis and complexing ability of thiazolyl-containing organophosphorous complexone // *Zhurnal Obschei Khimii (Journal of General Chemistry)*. — 2010. — Vol. 80. — № 6. — P. 10–33.
4. *Salkeyeva L.K., Shibayeva A.K. et al.* Synthesis and potentiometric analysis of organophosphorus chelating agents and metals complexonates based on 2-aminothiazole derivatives // *Journal of Applied Chemistry*. — 2011. — Vol. 84. — № 12. — P. 1937–2112.