

УДК 541.49+538.113+547.447,484,574

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ АМИНОВ И БИОМЕТАЛЛОВ

Эрхан Тургунов

Erkhan Turgunov

Professor, DSC. Tashkent State Pedagogical University Named After Nizami,
Uzbekistan

Кучкорова Раъно Расуловна

Rano R. Kochkarova

Associate Professor, Phd Tashkent State Pedagogical University Named After
Nizami, Uzbekistan

АННОТАЦИЯ

Изучены комплексообразования ацетиленовых аминоспиртов и некоторых их эфиров с ионами Cu^{2+} и Fe^{3+} и при этом установлено, что координация протекает с образованием моно- и бидендантных производных

Ключевые слова: комплексообразование, ацетиленовые амины, ионы металлов.

ABSTRACT

The complexation of acetylene amino alcohols and some of their esters with Cu^{2+} and Fe^{3+} ions has been studied and it has been established that coordination proceeds with the formation of mono- and bidentant derivatives

Keywords: complexation, acetylene amines, metal ions.

ANNOTATSIYA

Asetilen aminobirikmalari va ularning ba'zi efirlarini Cu^{2+} va Fe^{3+} ionlari bilan kompleks hosil qilishi o'rganildi va bunda koorqinatlanish mono va bidentant hosilalarining shakllanishi bilan amalga oshadi.

Kalit so'zlar: komplekslanish, asetilen aminlari, metall ionlari.

Известно [1], что ацетилен и его многочисленные производные за счет $\text{C}\equiv\text{C}$ связи весьма благосклонны к координационному взаимодействию с ионами различных металлов. Поскольку эти свойства более ярко проявляется у

ацетиленовых аминосоединений из-за наличия в составе их молекул кроме $C\equiv C$ связи содержат еще и ряд функциональных групп (ОН-, азот-, фенильное кольцо, гетероцикл, галогены и др.), то естественно они должны проявлять повышенную комплексообразующую способность. При этом также следует отметить, что ионы меди, железа, никеля и других металлов оказывают двойное действие на большинство живых организмов: с одной стороны они необходимы для жизнедеятельности биологических систем, а с другой могут быть для них токсичными [2].

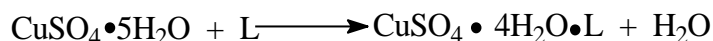
Поэтому комплексообразующие агенты широко применяются в медицине для выведения нежелательных ионов металлов из организмов, а также при получении препаратов, применяемых в сельском хозяйстве в качестве пестицидов, стимуляторов роста и др. Кроме того, изучение процессов комплексообразования весьма интересно в плане выяснения механизма действия ионов некоторых металлов в качестве катализаторов в реакциях ацетиленовых соединений и для объяснения ряда закономерностей, наблюдаемых при этом.

Исходя из приведенных соображений в данной работе исследовались процессы комплексообразования ацетиленовых аминов с ионами Cu^{2+} и Fe^{3+} [3,4]. При этом в качестве лигандов использовали следующие ацетиленовые производные: 5-диэтиламино-2-метилпентин-3-ол-2, 6-диэтиламино-2-метилгексин-4-ол-3, 6-диэтиламино-2-метилгексин-4-ол-3, 1-пиперидиногептин-2-ол-4 (П4МГ), 1-морфолиногептин-2-ол-4, 6-пиперидино-3-метилгексин-4-ол-3, 6-пиперидино-2-метилгексин-4-ол-3 1-пиперидил-5-метилгексин-2-ол-4 (П5МГ) и 1-фенил-3-пиперидилпропин-1(ФЗПП), а в качестве комплексообразующих агентов – хлорид ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) или сульфат меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) марки “ч.д.а.”.

Для синтеза комплексного соединения Cu^{2+} , например, с П4МГ к 39,2 г (0,2 моль) раствора лиганда в ацетоне при постоянном перемешивании приливали насыщенный раствор 49,9 г (0,2 моль) сульфата меди. Выпавший осадок отделяли от раствора фильтрованием. Затем его промывали небольшими порциями воды и ацетона и далее сушили при температуре 50-60°C до постоянной массы. Растворимость полученного комплекса составляла 3,44 г в 100 г воды. Некоторые данные по синтезированным комплексам по этой методике приведены в табл. 1.

Зависимость оптической плотности водного раствора, образующегося при сливании разбавленных растворов меди(II) и П4МГ, от длины волны (прибор - спектрофотометр СФ-26) показывает (рис.1), что коэффициент молярного поглощения при комплексообразовании намного больше по сравнению с таковым раствора исходного сульфата меди, хотя в обоих случаях их максимумы

совпадают. Сохранение полосы поглощения сульфата меди и у комплекса указывает на идентичность координационного окружения ионов меди как в растворе, так и в комплексе. Можно предположить, что комплексообразование происходит за счет вытеснения лигандом части молекул воды из состава комплексообразователя без существенного влияния силы поля лиганда. Исходя из этого, а также учитывая данные табл.1, реакцию можно представить в виде



При этом из-за замены одной молекулы воды на лиганд уменьшается симметрия электрического поля в окружении центрального атома, вследствие чего возрастает интенсивность поглощения в видимой области.

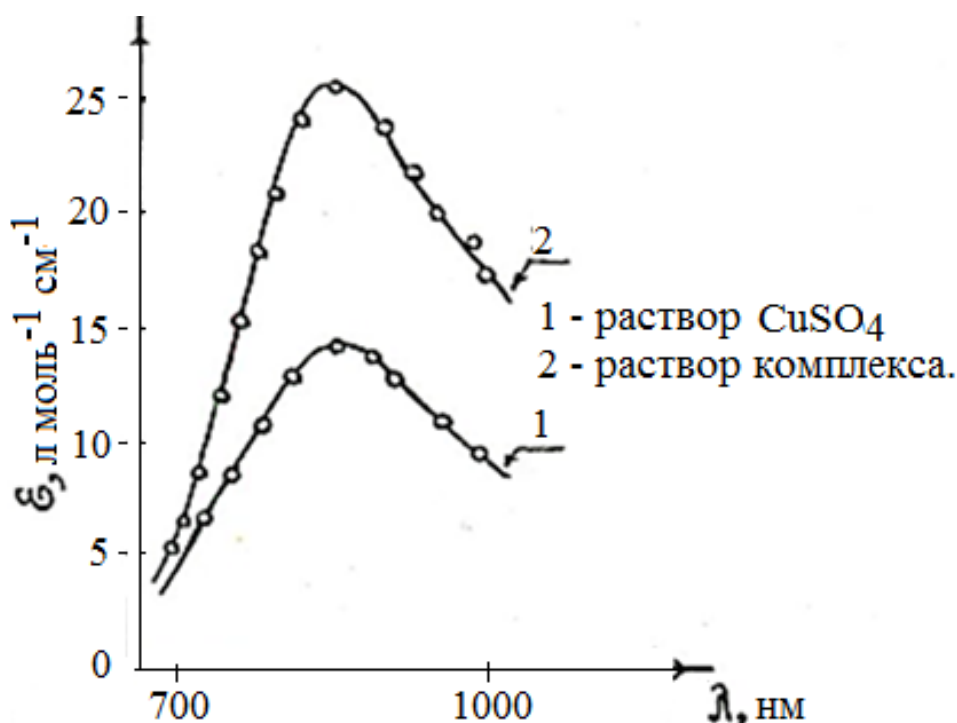


Рис.1. Зависимость оптической плотности растворов CuSO_4 и комплекса от длины волны

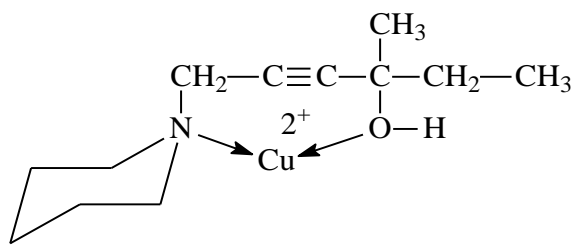
Сравнение ИК-спектров сульфата меди, лиганда и координационного соединения показало, что в спектре последнего наблюдается сильное уширение полосы, соответствующей валентным колебаниям ОН-группы (в области $3500\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$). Аналогичное явление наблюдалось и в области $1150\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$, относящейся к деформационным колебаниям ОН-группы. Кроме того появляется новая полоса поглощения в области 1380 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям С-N связи пиперидинового кольца. Это однозначно указывает на участие атома азота

Таблица 1

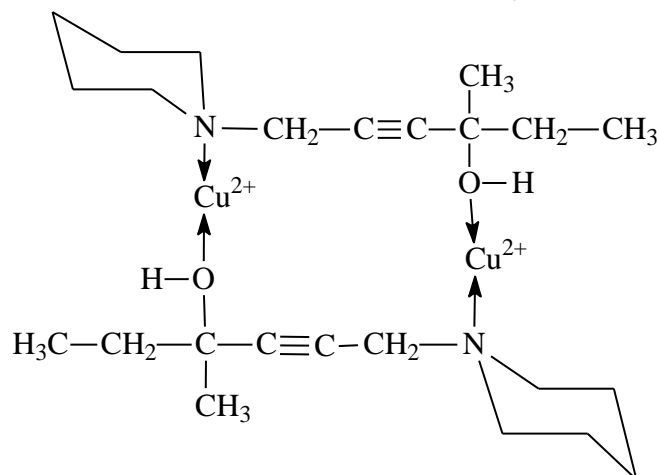
Полученные комплексы и их составы

Комплексы меди(II)	Содержание ионов, %			Элементный состав, %			H ₂ O
	Cu ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	C	H	N	
С П4МГ(3-метил-6-пиперидиногексин-4-олом-3) Найдено вычислено	15,91	22,36	-	34,70	5,82	2,82	16,71
	15,56	22,49	-	35,22	6,61	3,42	13,22
С ФЗПП (1-пиперидино-3-фенилпропин-2) Найдено вычислено	15,81	-	18,20	51,68	4,98	3,36	-
	16,23	-	18,29	52,11	5,87	3,57	-
С П5МГ(2-метил-6-пиперидиногексин-4-ол-3) Найдено вычислено	17,01	-	19,01	46,12	6,20	3,28	-
	16,39	-	18,38	46,41	6,96	3,61	-

пиперидинового кольца в реакции комплексообразования. В таком случае можно предполагать две возможные структуры комплексного соединения: в одной из них лиганд будет занимать два координационных места, т.е. лиганд будет бидентатным:



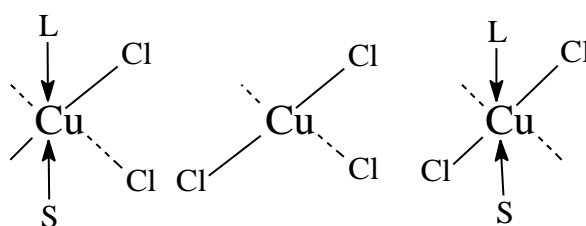
а в другой один и тот же лиганд координационно связан с двумя центральными атомами, являясь мостиковым между ними



В случае получения координационных соединений с использованием $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сначала смешивали 0,1 М водные растворы комплексообразователя и лиганда, например ФЗПП. При этом происходило изменение цвета раствора от голубого до желтого и наблюдалось образование осадка зеленого цвета.

Комплекс с ФЗПП не растворяется ни в одном из обычных растворителей, тогда как комплекс с П5МГ растворяется в кислотах и в аммиаке. Однако ни один из них не растворяется в растворе КОН независимо от концентрации последнего.

Можно предположить следующую возможную структуру полученных комплексных соединений, в которой учитывается их плохая растворимость в ряде кислот, оснований и органических растворителей:



где S - молекула растворителя

В ИК-спектре лиганда П5МГ имеются полосы поглощения в области 1365, 1350 и 1340 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям C-N связи в третичной аминогруппе. В случае комплексных соединений эти полосы резко изменяются и смещаются до 1350 см^{-1} , а также появляется новая полоса при 1380 см^{-1} , аналогично спектру комплекса П4МГ с CuSO_4 . Эти данные однозначно указывают на участие азота пиперидинового кольца в процессе комплексообразования.

Весьма интересные результаты получены и при исследовании комплексообразования Cu^{2+} с β -цианэтиловым эфиром 1-морфолил-5-метилгексин-2-ола-4 (ЦЭЭММГ) и аналогичным эфиром 1-пиперидил-4-метилпентин-2-ола-4 (ЦЭЭМП) [4]. Использованные эфиры синтезированы взаимодействием соответствующих ААС (1-морфолил-5-метилгексин-2-ола-4 и 1-пиперидил-4-метилпентин-2-ола-4) с акрилонитрилом в среде п-диоксана в присутствии катализатора (водный раствор КОН) в течении 3-4 часов при температуре 0-5 $^{\circ}\text{C}$. Смешиванием растворов этих лигандов (растворитель - ацетон, изо-пропиловый спирт) с водным раствором соли меди(II) были получены соответствующие комплексы. Для определения их состава изучалась зависимость оптической плотности растворов от количества лиганда при постоянной концентрации комплексообразователя.

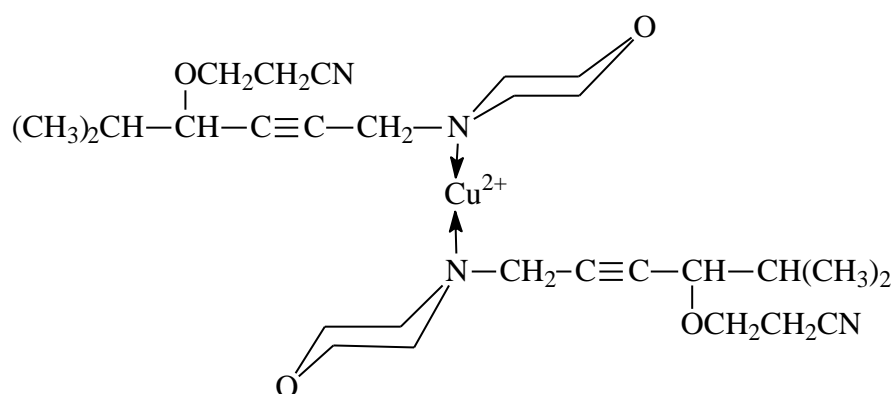
Полученные результаты показали, что оптическое насыщение соли металла с ЦЭЭММГ наступает при пятикратном избытке концентрации лиганда. Обработка графика оптического насыщения по методу Фостера [5] показала, что

в пределах концентрации лиганда $0,6 \times 10^{-2}$ моль/л образуется комплексное соединение с соотношением комплексообразователя и лиганда 1:1, а в случае концентрации лиганда $0,6-2,5 \times 10^{-2}$ моль/л это соотношение равно 1:2 [8,9].

Константа устойчивости ($K_{уст.}$) для комплекса состава $Cu^{2+} L=1:1$ составляет $2,8 \times 10^{-2}$, а для комплекса состава $Cu^{2+}:L=1:2$ соответственно $2,88 \times 10^{-5}$ (ступенчатая константа $k_2=1,1 \times 10^{-3}$). В то же время $K_{уст.}$, вычисленная методом наименьших квадратов по программе, составленной для микрокалькулятора "Электроника-р МК56", дал комплексов состава 1:1 равна $2,36 \times 10^{-2}$ с коэффициентом корреляции (R), равны 0,993, а для состава 1:2 - $2,26 \times 10^{-2}$ с коэффициентом корреляции, равным 0,999 ($k_2 = 0,96 \times 10^{-3}$).

В случае комплекса $CuCl_2$ с ЦЭЭПМП кривая оптического насыщения также проходит через максимум. В интервале концентраций лиганда $2,0-6,0 \times 10^{-3}$ моль/л образовывалось комплексное соединение с соотношением $Cu^{2+}:L=1:1$, а в интервале $1,0 \times 10^{-2}$ моль/л образовывался комплекс с соотношением $Cu^{2+}:L=1:2$. Константа устойчивости полученных комплексов, рассчитанные методом наименьших квадратов, для комплексов состава 1:1 равна $1,09 \times 10^{-2}$ с $R=0,993$, а для комплексов состава 1:2 она равна $0,92 \times 10^{-4}$ с $R=0,973$ ($k_2 = 0,84 \times 10^{-2}$).

Изучением процесса комплексообразования $CuCl_2$ с ЦЭЭПМП в н-пропиловом спирте выяснено, что в этом случае оптическое насыщение наступало при концентрации лиганда $1,0 \times 10^{-2}$ моль/л. Исходя из этого, а также на основе приведенных данных, можно представить образование комплекса со следующим возможным составом:



Константа устойчивости для комплекса Cu^{2+} с 5-диэтиламино-2-метилпентин-3-олом-2; 6-диметиламино-2-метилгексин-4-олом-2; 6-диэтиламино-2-метилгексин-4-олом-2 соответственно (при составе комплексов 1:1) равны: $8,0 \times 10^{-5}$; $1,96 \times 10^{-7}$; $5,90 \times 10^{-6}$.

При комплексообразовании $Fe(NO_3)_3$ с 1,4-бис/ди(морфолил)/-бутином-2 в процессе участвуют неспаренные электроны атома азота и $C \equiv C$ связи ацетиленовой группировки через образование π -комплекса [6]. С целью

определения типа координации иона комплексообразователя с донорными центрами лиганда сняты ИК-спектры лиганда и полученного комплекса,

В спектре комплекса наблюдается смещение полос валентных колебаний. Причем сдвиги составляют 50-150 см^{-1} , что указывает на значительное перераспределение электронной плотности вследствие координации ионов железа с донорными центрами лиганда. Так, полоса валентных колебаний для CN^- , находящаяся в спектре лиганда при 1230 см^{-1} , смещается до 1255-1260 см^{-1} в спектре комплекса. В низкочастотной области в спектре комплекса имеется полоса поглощения при 3425 см^{-1} , которая может быть отнесена к деформационным колебаниям связи Fe-N , а полоса поглощения в области 2200-2315 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{C}$ связи, появление которой, возможно, вызвано нарушением симметрии в молекуле вследствие неодинаковых длин связи Fe-N . Из данных этих ИК-спектров также следует, что молекулы растворителя не входят в состав комплекса.

Таким образом, в результате проведенных исследований выяснены некоторые характерные особенности протекания реакции комплексообразования взятых производных ацетилена с ионами Cu^{2+} и Fe^{3+} и изучены некоторые свойства полученных при этом координационных соединений.

Экспериментальная часть

Для синтеза а комплексного соединения Cu^{2+} , например, с П4МГ к 39,0 г (0,2 моль) лиганда приливали насыщенный раствор 49,9 г (0,2 моль) сульфата меди. Выпавший осадок отделяли от раствора фильтрованием. Затем его промывали небольшими порциями воды и ацетона и далее сушили при температуре 50-60 $^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы.

В случае получения координационных соединений с использованием $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сначала смешивали 0,1 М водные растворы комплексообразователя и лиганда, например ФЗПП. При этом происходило изменение цвета раствора от голубого до желтого и наблюдалось образование осадка зеленого цвета.

Учитывая, что в водном растворе хлорид меди(II) может подвергаться гидролизу, дальнейшие исследования проводили в среде органического растворителя. Для исключения влияния вода на процесс комплексообразования хлорид меди(II) обезвоживали при температуре 98 $^{\circ}\text{C}$ при пониженном давлении (10^{-2} - 10^{-3} мм рт.ст.).

Сливанием равных объемов 0,01 М ацетоновых растворов обезвоженных CuCl_2 и лиганда было синтезировано комплексное соединение в виде осадка светло-зеленого цвета. То же самое наблюдалось и при использовании в качестве растворителя изопропилового и изоамилового спиртов. Полученные осадки отделяли от раствора, промывали 4-5 раз ацетоном, фильтровали и высушивали

при температуре 70-80°C до постоянной массы.

Результаты экспериментов показали, что зеленые кристаллы комплексного соединения ФЗПП с медью(II) плавятся при 185°C, а кристаллы комплекса П5МГ светло-зеленой окраски - при 218°C.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ: (REFERENCES)

1. Темкин О. Н., Флид Р. М. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. - М.: Наука, 1968. - 213 с.
2. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. - М.: Мир, 1983. - 414 с.
3. Kuchkorova R. R., Umarov B.B., Kadirova Sh. Preparation of aliphatic and aromatic 1,3-diketones with polyefluoroalkyl substitutes. //Eur.Chem.Bull -2023, -12(7) - p.300-307.
4. Тургунов Э. и другие. Комплексообразование меди (II) с производными ацетилена. - Ташкент, 1987. - 8 с. - Деп. в УзНИИНТИ 11.12.87, № 547-Уз87. РЖХ11В36Деп., 1987
5. Тургунов Э. и другие. Комплексообразование меди (II) с цианэтиловыми эфирами ацетиленовых аминоспиртов. - Ташкент, 1987. - 8 с. -Деп. в УзНИИНТИ 21.12.87, № 731-Уз87. РЖХ11В50Деп., 1987.
6. Foster A., Hammic D L., Wardley A A. Interaction of Polynitrocompounds with Aromatic Hydrocarbon and Bases. Part XI. A New Method for determining the Association Constants for Certain Interaction between Nitro-compounds and Bases in Solution. // J. Chem. Soc. - 1953. - P. 3817-3820.
7. Тургунов Э. и другие. Синтез и изучение комплекса железа(III) с 1,4-диморфолилбутином-2. - Ташкент, 1969. - 3 с. - Деп. в УзНИИНТИ 06.03.69, № 853-Уз89.
8. Тургунов Э. и др. Исследование комплексообразования кобальта (II) с 1-пиперидилпропином-1. Депонирована в УзНИИНТИ № 1776-Уз93.
9. Тургунов Э. и др. Синтез и исследование комплекса меди (II) с 1-морфолил-4-метилгексин-2-олом-4. Депонирована в УзНИИНТИ № 1775-Уз93.