

УДК 541.121

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НЕКОТОРЫХ АМИДОКСИМОВ

© 2011 И. В. Христенко, О. И. Вечеркина, В. Н. Котляр, Ю. В. Холин

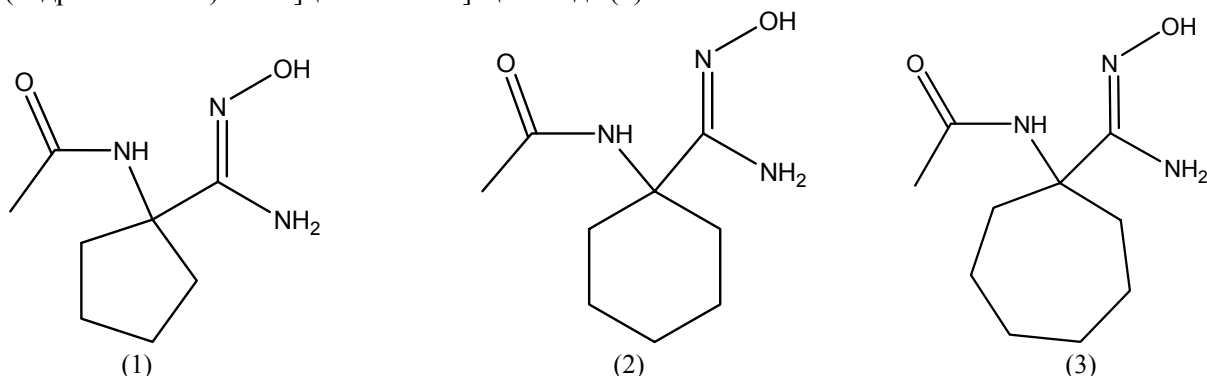
Методом pH-метрического титрования исследованы протолитические свойства и комплексообразование с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) в водных растворах соединений (N-[1-[амино-(гидроксиимино)метил]циклопентил]-ацетамида, N-[1-[амино-(гидроксиимино)метил]циклогексил]ацетамида и N-[1-[амино-(гидроксиимино)метил]циклогептил]ацетамида) (HL), содержащих амидоксимную функциональную группу. Показатели констант диссоциации соединений составляют 11.5 – 11.7, логарифмы констант протонизации – 4.9 – 5.1. Ионы всех изученных металлов (M^{2+}) в разбавленных растворах образуют с лигандами (L^-) устойчивые комплексы состава ML_2 , для Cu(II) обнаружено также образование комплексов состава CuL^+ .

Ключевые слова: амидоксим, ионы переходных металлов, протолитические свойства, комплексообразование.

Введение

Несмотря на многолетние исследования в области химии амидоксимов ($R-C(NO)(NH_2)$ [1-3]), потенциал этих соединений не исчерпан. Они находят применение в синтезе фармацевтических препаратов [1-2, 4] и в химическом анализе [5-8]. Амидоксимы обладают амфотерными свойствами и образуют с ионами ряда металлов довольно устойчивые комплексы, в которых ион металла связан как с оксимной группой, так и с аминогруппой. Состав и устойчивость комплексов во многом определяются структурой радикала R и наличием в молекуле, помимо амидоксимной, других функциональных групп [9]. Обнаружено образование в растворах комплексов с соотношением металл : амидоксим 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 [2, 10]. Комплексы амидоксимов с ионами металлов образуются в слабокислотных, нейтральных и слабощелочных средах. Образующиеся комплексы растворимы в органических растворителях и воде, некоторые из них окрашены, что позволяет использовать амидоксимы в качестве реагентов для фотометрического определения ионов металлов. Амидоксимы и полиамидоксимы широко используются для экстракции из водных и органических растворов малых количеств Cu^{2+} , Ni^{2+} , $PtCl_6^{2-}$, $AuCl_4^-$, $PdCl_4^{2-}$, UO_2^{2+} , $RuCl_6^{2-}$ [11].

В данной работе представлены результаты исследования протолитических свойств и комплексообразования с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) N-[1-[амино-(гидроксиимино)метил]циклопентил]-ацетамида (1) и N-[1-[амино-(гидроксиимино)метил]циклогексил]ацетамида (2) и N-[1-[амино-(гидроксиимино)метил]циклогептил]ацетамида (3):



Соединения 1 – 3 были получены по однотипным методикам. На рис. 1 представлена общая схема синтеза для соединений 1 – 3.

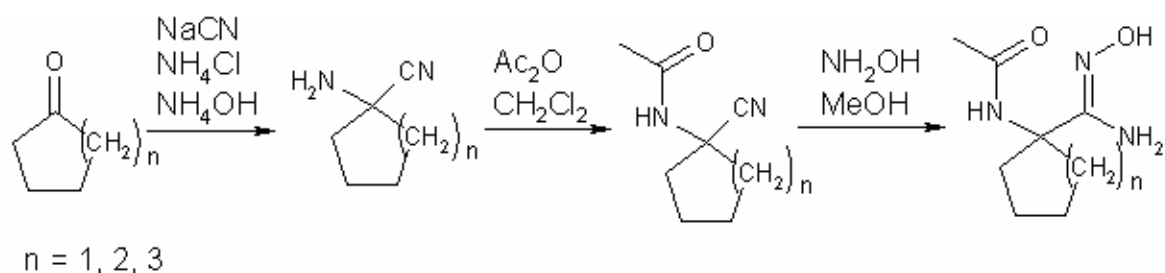


Рис. 1. Схема синтеза N-[1-[амино-(гидроксиимино)метил]циклопентил]-ацетамида ($n=1$) N-[1-[амино-(гидроксиимино)метил]циклогексил]ацетамида ($n=2$) и N-[1-[амино-(гидроксиимино)метил]циклогептил]ацетамида ($n=3$).

Массовые доли целевых веществ в синтезированных продуктах составляли не менее 95%. Строение полученных соединений подтверждено данными ПМР (200 MHz, DMSO). В спектрах ПМР наблюдаются такие сигналы (м. ч.):

8.96 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 5.09 (s, 2H), 2.02 – 1.82 (m, 4H), 1.74 (s, 3H), 1.72 – 1.43 (m, 4H) (соединение 1);

8.97 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 5.18 (s, 1H), 1.84 (s, 3H), 2.24 – 1.24 (m, 10H) (соединение 2);

8.97 (s, 1H), 7.42 (s, 1H), 5.28 (s, 1H), 2.41 – 1.94 (m, 4H), 1.91 – 1.60 (m, 2H), 1.84 (s, 3H), 1.58 – 1.21 (m, 6H) (соединение 3).

Протолитические свойства соединений 1 – 3 в водных растворах исследовали методом потенциометрического титрования. Растворы исследуемых соединений с концентрацией 0.01 моль/л титровали растворами NaOH с концентрацией 0.01 моль/л и HCl с концентрацией 0.01 моль/л. При непрерывном перемешивании регистрировали pH исследуемых растворов, используя цепь с переносом со стеклянным электродом ЭСЛ 43-07 в качестве индикаторного и хлор-серебряным электродом сравнения ЭВЛ-1 МЗ, солевой мостик заполняли насыщенным раствором хлорида калия в агар-агаре. Градуировку цепи проводили по стандартным буферным растворам. При изучении равновесий комплексообразования к водным растворам соединений 1 – 3 с концентрацией 0.01 моль/л добавляли 2.5 – 5 мл раствора соли металла (CuSO_4 , CoCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) с концентрацией 0.01 моль/л и точный объем раствора HCl с концентрацией 0.01 моль/л до pH ~6 и титровали раствором NaOH с концентрацией 0.01 моль/л. Регистрировали pH растворов.

Обработку кривых pH-метрического титрования проводили по программе CLINP 2.1 [12]. Коэффициенты активности ионов в растворах оценивали по предельному закону Дебая-Хюккеля. Адекватность моделей равновесий в растворах оценивали по критерию χ^2 . Находили

$$\chi_{\text{эксп}}^2 = \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2, \quad (1)$$

где k – номер точки кривой титрования, N – число точек, $\Delta_k = \text{pH}^{\text{расч}} - \text{pH}^{\text{эксп}}$ – невязка между рассчитанным по модели и измеренным значениями pH, $w_k = 1/\sigma_{\text{pH}}^2$ – статистический вес k -го измерения, σ_{pH} – среднее квадратическое отклонение pH (при расчетах принимали $\sigma_{\text{pH}} = 0.01$). Модель считали адекватной эксперименту, если выполнялось неравенство

$$\chi_{\text{эксп}}^2 < \chi_f^2(0.05), \quad (2)$$

где $\chi_f^2(0.05)$ – 5%-ная точка распределения χ^2 для $f = N - z$ степеней свободы, z – число рассматриваемых констант равновесия.

Адекватное описание кривых pH-метрического титрования водных растворов соединений 1 – 3 (HL) достигнуто при учете следующих реакций:



Рассчитанные термодинамические константы протолитических равновесий и характеристики адекватности моделей представлены в табл. 1.

Таблица 1. Логарифмы констант протолитических равновесий соединений 1 – 3 и характеристики адекватности моделей (здесь и далее в скобках приведены средние квадратические отклонения)

Соединение	Ионная сила I, моль/л	$\lg K_H$	$\lg K_a$	$\chi^2_{\text{экс}} / \chi^2_f(0.05)$
1	$(1-7) \cdot 10^{-3}$	5.13 (0.01)	-11.72 (0.01)	13 / 21
2	$(0.1-4) \cdot 10^{-3}$	4.89 (0.01)	-11.42 (0.03)	60 / 64
3	$(0.05-1) \cdot 10^{-2}$	5.00 (0.01)	-11.49 (0.01)	46 / 53

Константы протонизации и диссоциации соединений 1 – 3 близки к значениям, измеренным ранее для *n*-пропиламидоксима, *n*-толуамидоксима и *n*-нонилоксибензамидоксима [13, 14].

При изучении комплексообразования соединений 1 – 3 с ионами Co (II), Ni (II), Cu(II) и Zn (II) обнаружено образование комплексов состава ML_2 (M – ион металла), а для Cu(II) – еще и CuL^+ . Рассчитанные константы устойчивости комплексов и характеристики адекватности моделей приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2. Логарифмы констант устойчивости комплексов Cu (II) и характеристики адекватности моделей

Соединение	$\lg \beta_1 (Cu^{2+} + L^- = CuL^+)$	$\lg \beta_2 (Cu^{2+} + 2L^- = CuL_2)$	$\chi^2_{\text{экс}} / \chi^2_{5\%}$
1	7.92 (0.05)	14.32 (0.03)	3 / 26
2	7.90 (0.03)	15.24 (0.01)	4 / 26
3	7.92 (0.05)	14.31 (0.02)	3 / 26

Таблица 3. Логарифмы констант устойчивости комплексов Co (II), Ni (II) и Zn (II) и характеристики адекватности моделей

Металл	Соединение	$\lg \beta_2 (M^{2+} + 2L^- = ML_2)$	$\chi^2_{\text{экс}} / \chi^2_f(0.05)$
Co	1	11.70 (0.05)	13 / 31
	2	11.14 (0.04)	15 / 21
	3	11.52 (0.03)	27 / 32
Ni	1	9.84 (0.05)	48 / 49
	2	10.15 (0.05)	24 / 25
	3	10.96 (0.04)	27 / 28
Zn	1	12.26 (0.01)	15 / 26
	2	11.70 (0.01)	10 / 18
	3	12.22 (0.03)	23 / 30

Литература

1. Eloy F., Lenarts R. Chem. Rev. 1962. V. 62, № 2. P. 155-183.
2. Поплавская Н. А., Курмангалиева Р.Г. Химия амидоксимов. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 144 с.
3. Симаненко Ю. С., Прокопьева Т. М., Белоусова И. А., Попов А. Ф., Карпичев Е. А. Теорет. и эксперим. химия. 2001. Т. 37, № 5. С. 285-290.

4. Федосеева Е. Н., Смирнова Л. А., Смирнова О. Н. Вестник Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского. 2007. № 4. С. 62-66.
5. Юферова И. Б., Кудрявцев Г. В., Тихомирова Т. И., Фадеева В. И. Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43, № 9. С. 1643-1647.
6. Мясоедова Г.В. Рос. хим. журнал. 2005. Т. XLIX, № 2. С.72-75.
7. Suzuki T., Saito K., Sugo T., Ogura H., Oguma K. Analyt. Sci. 2000. V. 16. P. 429-432.
8. Nilchi A., Babalou A. A., Rafiee R., Sid Kalal H. React. and Funct. Polymers. 2008. V. 68, № 12. P. 1663-1668.
9. Резников В. А. Химия азотсодержащих органических соединений: Учеб. пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2006. – 130 с.
10. Lee W. M. Composition comprising chelating agents containing amidoxime compounds. US Patent Application 2010/0105595 A1. Published 29 April 2010.
11. Alakhras F. A., Dari K. A., Mubarak M. S. J. Appl. Polymer Sci. 2005. V. 97, №2. P. 691-696.
12. <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>
13. Бусев А. И., Жолондовская Т. Н., Теплова Г. Н. Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26, № 6 –С. 1133-1138.
14. Нематов И., Петрухин О. М., Мартиросов А. Е., Талинов А. Е. Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23, № 5. С. 1299-1302.

References

1. Eloy F., Lenarts R. Chem. Rev. 1962. V. 62, № 2. P. 155-183.
2. Poplavskaya N. A., Kurmangalieva R. G. Khimiya amidoksimov. – Alma-Ata: Nauka, 1988. – 144 s. [in Russian]
3. Simanenko Y. S., Prokop'eva, Belousova I. A., Popov A. F., Karpichev E. A. Teor. Eksp. Khim. 2001. T. 37, № 5. S. 285-290.
4. Fedoseeva E. N., Smirnova L. A., Smirnova O. N. Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N. I. Lobachevskogo. 2007. № 4. S. 62-66.
5. Yuferova I. B., Kudryavtsev G. V., Tikhomirova T. I., fadееva V. I. Zhurn. Analit. Khimii. 1988. T. 43, № 9. S. 1643-1647.
6. Myasoedova G. V. Ros. Khim. Zhurn. 2005. T. XLIX, № 2. S.72-75.
7. Suzuki T., Saito K., Sugo T., Ogura H., Oguma K. Analyt. Sci. 2000. V. 16. P. 429-432.
8. Nilchi A., Babalou A. A., Rafiee R., Sid Kalal H. React. and Funct. Polymers. 2008. V. 68, № 12. P. 1663-1668.
9. Reznikov V. A. Khimia azotsoderzhaschikh organicheskikh soedinenii: Ucheb. posobie / Novosib. gos. universitet. Novosibirsk, 2006. – 130 s.
10. Lee W. M. Composition comprising chelating agents containing amidoxime compounds // US Patent Application 2010/0105595 A1. Published 29 April 2010.
11. Alakhras F. A., Dari K. A., Mubarak M. S. J. Appl. Polymer Sci. 2005. V. 97, №2. P. 691-696.
12. <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>
13. Busev A. I., Zholondovskaya T. N., Teplova G. N. Zhurn. Analit. Khimii. 1971. T. 26, № 6. S. 1133-1138.
14. Namatov I., Petrukhin O. M., Martirosov A. E., Talinov A. E. Zhurn. Neorg. Khimii. 1978. T. 23, № 5. S. 1299-1302.

Поступила в редакцию 1 августа 2011 г.

І. В. Христенко, О. І. Вечоркіна, В. М. Котляр, Ю. В. Холін. Протолітичні властивості та комплексоутворення з іонами перехідних металів деяких амідоксимів.

Методом рН-метричного титрування досліджено протолітичні властивості та комплексоутворення з іонами Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) у водних розчинах сполук (N-[1-[аміно-(гідроксиіміно)метил]циклопентил]-ацетаміду, N-[1-[аміно-(гідроксиіміно)метил]циклогексил]ацетаміду та N-[1-[аміно-(гідроксиіміно)ме-

тил]циклопентил]ацетаміду) (HL), що містять амідоксимну функціональну групу. Показники констант дисоціації сполук дорівнюють 11.5 – 11.7, логарифми констант протонізації – 4.9 – 5.1. Іони всіх досліджених металів (M^{2+}) у розведених розчинах утворюють з лігандами (L^-) стійкі комплекси складу ML_2 , для Cu(II) виявлено також утворення комплексів складу CuL^+ .

Ключові слова: амідоксим, іони перехідних металів, протолитичні властивості, комплексоутворення.

I. Khristenko, O. Vechorkina, V. Kotlyar, Y. Kholin. Protolytic properties and complex formation with transition metal ions of some amidoximes.

Protolytic properties of (N-[1-[amino-(hydroxiimino)methyl]cyclopentyl]-acetamide, N-[1-[amino-(hydroxiimino)methyl]cyclohexyl] acetamide, and N-[1-[amino-(hydroxiimino)methyl]cycloheptyl] acetamide) (HL) containing amidoxime functional group and their complex formation with Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II) ions were investigated in aqueous solutions by pH-metric titration. It was found that for these substances $pK_a = 11.5 - 11.7$, $\log K_H = 4.9 - 5.1$. All studied metal ions (M^{2+}) and ligands (L^-) form stable complex compounds ML_2 in diluted solutions, while for Cu(II) the formation of complex CuL^+ was additionally detected.

Key words: amidoxime, transition metal ions, protolytic properties, complex formation.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).