

УДК 543.062+546.831+541.49

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ С ПРОИЗВОДНЫМИ АМИДОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТАЛЛ-ИНДИКАТОРНЫМ МЕТОДОМ

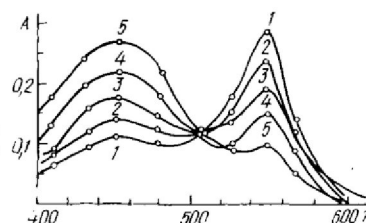
М. И. Штокало, Е. Е. Костенко, Е. С. Губницкая, З. Т. Семашко

В настоящее время для лечения флюороза широко используются комплексы циркония с различными карбоновыми кислотами [1]. В поисках новых фармакологических средств, которые можно использовать при острых отравлениях фтором, нами были изучены комплексные соединения циркония с 25 производными фосфорной кислоты, синтезированными в Институте органической химии АН УССР. Выбор этих соединений обусловлен тем, что среди них найдены вещества, обладающие, по данным биологических и медицинских экспериментов [2—4], антимикробным и антиканцерогенным действием. LD₅₀ их составляет 500 г/кг. Кроме того, некоторые производные фосфорной кислоты являются комп-

новых производных фосфорной кислоты весьма перспективно как плане возможного использования их в медицинской практике, так для аналитических целей. Синтез и свойства этих реагентов описаны ранее [7, 8]. Установлено, что все реагенты (некоторые из них приведены в таблице) реагируют с цирконием, образуя бесцветные комплексы. С целью изучения их относительной прочности, состава и устойчивости был применен металл-индикаторный метод [9].

В качестве индикаторного использовали комплекс циркония с эрихромцианином (ЭХЦ). Основные оптические характеристики и условия образования окрашенного соединения следующие: pH 2,0, $\lambda = 550$ нм, $\epsilon = 3,5 \cdot 10^4$, соотношение компонентов в комплексе составляет 1 : 2 [1]. Окраска растворов развивается практически мгновенно и устойчива

Рис. 1. Спектры светопоглощения комплекса циркония с ЭХЦ в присутствии различных количеств препарата 5, М: 1— $1,5 \cdot 10^{-1}$; 2— $1,7 \cdot 10^{-1}$; 3— $2,3 \cdot 10^{-1}$; 4— $3,2 \cdot 10^{-1}$; 5— $6,0 \cdot 10^{-1}$. $C_{Zr} = 1,0 \times 10^{-5}$ М; pH 2; СФ-26; $l = 1$ см; раствор сравнения — вода.



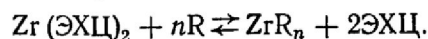
течение суток. При введении в индикаторную систему изучаемых соединений наблюдается ослабление окраски последней, что обусловлено образованием бесцветных комплексов циркония с прибавляемыми гандами. На рис. 1 в качестве примера приведены спектры поглощения комплексов циркония с ЭХЦ в присутствии различных количеств препарата 5.

В работе использовали 10^{-3} М раствор $ZrCl_4$, полученный разбавлением раствора хлорида циркония 1 М раствором HCl. Исходный раствор $ZrCl_4$ был стандартизован по гидроксиду аммония. Раствор ЭХЦ готовили по точной навеске препарата фирмы «Reanal»; растворы препаратов получали растворением их в воде (препараты 1—3) и спирте (препараты 4—6). Оптическую плотность измеряли на ФЭК-56 ($\lambda = 540$ нм) после достижения равновесия в системе.

В качестве критерия оценки относительной прочности комплексов циркония с соединениями 1—6 принимали концентрацию лиганда (С), необходимую для обесцвечивания первоначальной окраски раствора в половину, т. е. для создания в индикаторной системе $[Zr^{4+}]_{св} = 2,1 \times 10^{-11}$ М. Последнюю величину находили, изучая равновесие в системе цирконий — ЭХЦ — фтористый натрий, поскольку в литературе имеются сведения об устойчивости фторидных комплексов циркония [1]. На основании полученных данных строили график зависимости оптической плотности от концентрации реагентов 1—6, откуда графическим методом интерполяцией определяли концентрацию амидов фосфорной кислоты, необходимую для создания в индикаторной системе указанной концентрации свободных ионов циркония. Полученные результаты представлены в таблице.

Таким образом, соединения 1—6 по способности связывать цирконий можно расположить в убывающие ряды прочности: для комплексов с соотношением компонентов 1 : 1 $3 \approx 4 \approx 2 > 1$; с соотношением 1 : 2 $5 > 6$ (цифры соответствуют номерам соединений в таблице).

Процесс взаимодействия индикаторного комплекса циркония с ЭХЦ с изучаемыми лигандами протекает по схеме



Константа равновесия этой реакции —

$$K_p = \frac{[ZrR_n][ЭХЦ]^2}{[Zr(ЭХЦ)_2][R]^n}$$

после логарифмирования и математических преобразований имеет вид

$$\lg \frac{[\text{ZrR}_n][\text{ЭХЦ}]^2}{[\text{Zr}(\text{ЭХЦ})_2]} - n \lg [\text{R}] + \text{const} = 0, \quad (3)$$

где число n — количество координированных молекул лиганда.

В таблице представлены данные о составе комплексов циркония. Полученные результаты обрабатывали методом наименьших квадратов на ЭЦВМ «Наири». Нами были также определены условные константы равновесия реакций комплексообразования циркония с реагентами 1—3, 5, 6 (см. таблицу). В общем виде —

$$K_p = \frac{[\text{Zr}^{4+}] \cdot [\text{R}]^n}{[\text{ZrR}_n]}. \quad (4)$$

Концентрацию свободных ионов циркония находили, изучая сдвиг равновесия в системе $\text{Zr}(\text{ЭХЦ})_2$ — NaF . Сведения о составе фторидного комплекса циркония в условиях равновесия с ЭХЦ представлены на рис. 2. Видно, что соотношение циркония и фторида

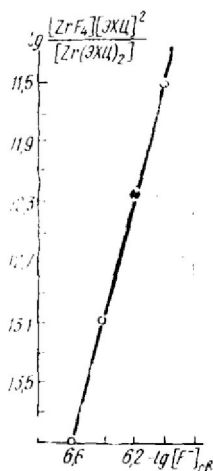


Рис. 2. Сдвиг равновесия в системе цирконий—ЭХЦ—фторид натрия. $C_{\text{Zr}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ М; рН 2; ФЭК-56; $\lambda = 540$ нм; $l = 1$ см, раствор сравнения — вода.

в комплексе равно 1 : 4, т. е. в указанных условиях образуется комплекс ZrF_4 . На основании полученных данных строили график зависимости $[\text{Zr}^{4+}]_{\text{св}} = f(A)$ и графической интерполяцией определяли концентрацию свободных ионов циркония для системы цирконий—ЭХЦ—R (R — 1, 2, 3, 5, 6). Равновесную концентрацию амидов фосфорной кислоты определяли в виде разности $[\text{R}] = C_{\text{R}} - [\text{ZrR}_n]$ и аналогично

Производные некоторых амидов фосфорной кислоты, состав и устойчивость их комплексов с цирконием

Номер пре-парата	Соединение	Соотно-шение компо-нентов в ZrR_n^{4+}	C_L	K_p
1	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{N} - \text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NH}_2$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1 : 1	$2,60 \cdot 10^{-3}$	$3,93 \cdot 10^{-9} \pm 0,78$
2	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NCH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1 : 1	$5,40 \cdot 10^{-4}$	$9,34 \cdot 10^{-10} \pm 0,53$
3	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{H})_2\text{P}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1 : 1	$2,03 \cdot 10^{-4}$	$4,03 \cdot 10^{-10} \pm 0,70$
4	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1 : 1	$4,40 \cdot 10^{-4}$	—
5	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{N} - \text{COOCH}_3$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1 : 2	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-11} \pm 0,46$
6	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	1 : 2	$9,00 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-10} \pm 0,64$

$[ZnR_n] = C_{Zr} - [Zr(ЭХЦ)_2]$. Концентрацию $Zr(ЭХЦ)_2$ находили фотометрически. Результаты обрабатывали методом математической статистики.

Таким образом, с помощью металл-индикаторного метода изучены комплексы циркония с некоторыми амидами фосфорной кислоты и рассчитаны количественные характеристики их прочности.

Можно предположить, что для соединений 1—6 координационными центрами являются кислород фосфорильной группы и азот амидной группы. По-видимому, введение в молекулу органического соединения сильных электроноакцепторных группировок (например, $-OOCCH_3$ в соединениях 5) влечет за собой уменьшение электронной плотности области координации металла с лигандом, а следовательно, и устойчивости соответствующего комплексного соединения. Данные выводы подтверждаются результатами расчетов условных констант равновесия акций комплексообразования.

Полученные данные позволяют рекомендовать изученные комплексы для апробации в медицинской практике. Лиганды, образующие с цирконием комплексы высокой прочности, могут быть использованы для выведения циркония из организма человека, а комплексы с относительно низкой устойчивостью — для лечения флюороза.

1. Андреева Т. Д., Бухонова А. И. Исследование детоксицирующих свойств комплексов циркония с окси- и карбоксикислотами при фтористой интоксикации // Гигиена труда и профессиональная патология в алюминиевой промышленности.— М.: Моск. ИГиГ, 1976.— С. 221.
2. Инсектицидная активность фосфорилированных N-алкилуретанов и N-алкилмочевинных веществ.— 1978.— Вып. 10.— С. 13—17.
3. Синтез и антибластные свойства производных амидофосфорной кислоты И. М. Лосева, Е. С. Губницкая, З. Т. Семашко, В. С. Пархоменко // Там же 1982.— Вып. 14.— С. 27—31.
4. Петров К. А., Чаузов В. А., Ерохина Т. С. Аминоалкильные фосфорорганические соединения // Успехи химии.— 1974.— 43, № 11.— С. 2045—2087.
5. Фосфорорганические комплексоны / М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Н. М. Дьякова и др. // Там же.— 1968.— 37, № 7.— С. 1161—1191.
6. Губницкая Е. С., Семашко З. Т. Реакции N-замещенных этиленаминов с хлорсодержащими алкилизотиоцианатами // Журн. орган. химии.— 1978.— 48, № 10.— С. 2013.
7. Губницкая Е. С., Полис Л. Ю., Тишина Н. С. N-фосфорилированные производные адамантана // Там же.— 1974.— 44, № 9.— С. 2105—2111.
8. Губницкая Е. С., Золотарева Л. А., Семашко З. Т. Производные диалкилтионийфосфоновых кислот // Там же.— 1976.— 46, № 10.— С. 2233—2237.
9. Бабко А. К., Штокало М. И. Металл-индикаторный метод изучения комплексов в растворах.— Киев: Наук. думка, 1969.— 70 с.
10. Бабко А. К., Василенко В. Т. Сравнение реактивов для колориметрического определения циркония // Укр. хим. журн.— 1961.— 27, № 5.— С. 397—399.
11. Connick R. E., Vey W. H. Mc. The aqueous chemistry of zirconium // J. Amer. Chem. Soc.— 1949.— 71, P. 3181—3183.