

УДК 541.49

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ N-ПРОИЗВОДНЫХ ТАУРИНА НА ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Г. П. Жарков^{a, *}, Е. И. Бueva^a, О. В. Филимонова^a, Ю. С. Петрова^a, Е. А. Чиртулова^a,
Е. О. Землякова^b, А. В. Пестов^{a, b}, Л. К. Неудачина^a

^aУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^bИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: gennady.zharkov@mail.ru

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

Представлены данные по синтезу и исследованию кислотно-основных и комплексообразующих свойств N-гидроксиалкильных производных таурина. Определены значения констант диссоциации аммонийной группы в составе реагентов. Исследовано комплексообразование производных таурина с ионами переходных и щелочноземельных металлов. Выявлены закономерности влияния строения лигандов на значения констант устойчивости их комплексных соединений с ионами переходных и щелочноземельных металлов. Показано, что наиболее устойчивые комплексы исследуемые лиганды в большинстве случаев образуют с ионами меди(II). Понижение основности аминогруппы при введении в состав производных дополнительных гидроксильных и/или сульфэтильных групп приводит к дифференцированию свойств лигандов по отношению к исследуемому иону. Полученные данные могут способствовать расширению областей применения исследуемых лигандов, которые потенциально могут использоваться в качестве компонентов буферных растворов в тех случаях, когда необходимо исключить или минимизировать процессы комплексообразования в растворе.

Ключевые слова: комплексообразование, pH-потенциометрия, ионы металлов

DOI: 10.31857/S0044457X22601791, EDN: FLMIBL

ВВЕДЕНИЕ

Исследование влияния строения органических соединений на их кислотно-основные и комплексообразующие свойства является важным направлением в современной координационной химии [1–5]. Получаемые при этом данные могут значительно расширить области применения известных реагентов и лечь в основу разработки принципов синтеза соединений определенного класса с заданными характеристиками. Рядом уникальных свойств обладают производные таурина (2-аминоэтансульфоновой кислоты), который имеет выраженную физиологическую активность и входит в состав продуктов питания и лекарственных средств [6, 7]. В отличие от аминокислот, так называемые аминокислотсульфоновые кислоты обладают большей растворимостью и меньшей основностью аминогруппы, что обеспечивает практически полную ионизацию при физиологических значениях pH. Включение остатков аминокислотсульфоновых кислот в молекулы пептидов приво-

дит к получению соединений с необычными биологическими и конформационными свойствами [8].

Перечисленные свойства аминокислотсульфоновых кислот в сочетании с их биологической активностью определяют значительный интерес к этим соединениям. Одной из областей применения производных таурина является их использование в качестве компонентов буферных растворов для биохимических и физиологических исследований — биологических буферных растворов Гуда (Good's buffers) [9, 10]. Для улучшения растворимости красителей, биологически активных веществ, биосенсоров, полимеров в физиологических условиях получают их конъюгаты с аминокислотсульфоновыми кислотами [11]. Есть данные об усилении электрохемилюминесценции в присутствии производных таурина [12].

Не менее интересными свойствами обладают и комплексные соединения таурина и его производных. Так, металлокомплексы оснований Шиффа, получаемых при взаимодействии таурина и различных карбонильных соединений, обла-

дают антибактериальными [13] и фотокаталитическими [14] свойствами. Исследование устойчивости смешанолигандных комплексов, образуемых производными таурина, ионами металлов и нуклеотидами [15], ди- и трипептидами [16], лежит в основе понимания специфических взаимодействий в рамках различных биохимических процессов. Координационные полимеры на основе комплексов меди(II) с *N,N*-бис(2-гидроксиэтил)таурином являются прекурсорами катализаторов для мягкого гидрокарбокислирования алканов [17, 18].

Таким образом, широкие возможности практического применения производных таурина во многом определяются их комплексообразующими свойствами. Однако устойчивость комплексов, образуемых рассматриваемыми соединениями, на настоящий момент подробно не исследована. Известно, что таурин образует комплексы с ионами переходных и щелочноземельных металлов, значения логарифмов констант устойчивости которых лежат в интервале 5.0–6.5 [19]. Описаны комплексные соединения 2-(*N*-морфолино)этансульфонової кислоты с диметилоловом [20]. В работе [21] определены константы устойчивости комплексов, образуемых хромом(III) с рядом аминокислотсульфонової кислот. Значение логарифма константы устойчивости монокомплекса меди(II) и 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфонової кислоты равно 3.22 [22]. В работах [23–25] исследовано комплексообразование *N*-(2-ацетамидо)-2-аминоэтансульфонової кислоты с ионами меди(II), кобальта(II), никеля(II), цинка(II), марганца(II), магния(II) и кальция(II). Значения констант устойчивости бис-комплексов, образуемых данным лигандом с ионами переходных металлов, лежат в интервале 3.6–8.0.

Ранее нами изучено строение комплексов *N,N*-бис(2-гидроксиэтил)таурина [26] с ионами кобальта(II) и никеля(II), определены значения соответствующих констант устойчивости. Настоящая работа является продолжением исследования свойств производных таурина и посвящена определению констант устойчивости комплексов, образуемых ими с ионами переходных и щелочноземельных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты производства AlfaAesar использовали без дополнительной очистки. Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре Bruker DRX-400 относительно TMS, растворителем служил CDCl₃. Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе Perkin Elmer CHN PE 2400. ИК-Фурье-спектры получали с помощью спектрометра Spectrum Two (Perkin Elmer) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом.

Проводили синтез *N*-гидроксиалкильных производных таурина.

***N*-(3-гидроксипропил)иминодиэтилсульфонат натрия.** Смесь 3.83 мл (0.05 моль) 3-аминопропанола-1 и 44 мл (0.1 моль) 30%-ного раствора винилсульфоната натрия кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. Полученный раствор упаривали до образования кристаллов, к остатку добавляли 20 мл метанола, смесь доводили до кипения и охлаждали, осадок отфильтровывали и сушили при 20°C до постоянной массы. Выход 10.89 г (65%). Найдено, %: C 23.57; H 4.60; N 4.03; S 17.96. Для C₇H₁₅NS₂O₇Na₂ · H₂O вычислено, %: C 23.79; H 4.24; N 3.97; S 18.13. Спектр ¹H ЯМР (D₂O), δ, м.д.: 1.75 (д.д, 2H, CH₂CH₂CH₂, J = 4.8, 6.4); 2.76 (т, 2H, CH₂CH₂N, J = 6.4); 2.97 (т, 4H, CH₂CH₂SO₃Na, J = 6.8); 3.09 (т, 4H, CH₂SO₃Na, J = 6.8); 3.63 (т, 2H, CH₂CH₂OH, J = 4.8). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3299 (O–H), 2938 (C–H), 1416 (C–N), 1181, 1052 (S–O).

***N*-(2-гидроксиэтил)иминодиэтилсульфонат натрия.** Динатриевую соль соединения L2 получали аналогично соли L1, используя 3.01 мл (0.05 моль) 2-аминоэтанола вместо 3-аминопропанола-1. Выход 10.91 г (68%). Найдено, %: C 18.37; H 3.68; N 3.49; S 16.42. Для C₆H₁₃NS₂O₇Na₂ · 4H₂O вычислено, %: C 18.32; H 3.30; N 3.50; S 16.28. Спектр ¹H ЯМР (D₂O), δ, м.д.: 2.71 (т, 2H, NCH₂CH₂OH, J = 6.0); 3.00 (т, 4H, CH₂CH₂SO₃Na, J = 6.7); 3.10 (т, 4H, CH₂SO₃Na, J = 6.7); 3.69 (т, 2H, CH₂OH, J = 6.0). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3394 (O–H), 2959 (C–H), 1475 (C–N), 1195, 1043 (S–O).

***N*-(2,3-дигидроксипропил)иминодиэтилсульфонат натрия.** Динатриевую соль соединения L3 получали аналогично соли L1, используя 4.55 г (0.05 моль) 3-аминопропандиола-1,2 вместо 3-аминопропанола-1. Выход 9.65 г (55%). Найдено, %: C 21.37; H 4.44; N 3.35; S 16.24. Для C₇H₁₅NS₂O₈Na₂ · 4H₂O вычислено, %: C 21.71; H 4.91; N 3.61; S 16.54. Спектр ¹H ЯМР (D₂O), δ, м.д.: 2.62 (д, 2H, CH₂N, J = 11.6); 3.01 (т, 4H, CH₂CH₂SO₃Na, J = 6.6); 3.12 (т, 4H, CH₂SO₃Na, J = 6.6); 3.55 (д.д, 2H, CHOH, J = 6.4, 11.6); 3.84 (д, 2H, CH₂OH, J = 6.4). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3390 (O–H), 2941 (C–H), 1467 (C–N), 1180, 1055 (S–O).

***N*-(1-метил-1-гидроксиметил-2-гидроксиэтил)-2-аминоэтилсульфонат натрия.** Натриевую соль соединения L4 получали аналогично соли L1, используя 5.25 г (0.05 моль) 2-метил-2-аминопропандиола-1,3 вместо 3-аминопропанола-1 и 22 мл (0.05 моль) 30%-ного раствора винилсульфоната натрия. Выход 6.11 г (52%). Найдено, %: C 24.74; H 6.74; N 4.62; S 11.29. Для C₆H₁₄NSO₅Na · 3H₂O вычислено, %: C 24.91; H 6.92; N 4.84; S 11.07. Спектр ¹H ЯМР (D₂O), δ, м.д.: 1.01 (с, 3H, CH₃); 2.97 (т, 2H, CH₂N, J = 6.8); 3.05 (т, 2H, CH₂SO₃Na, J =

= 6.8); 3.50 (с, 4Н, CH_2OH). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3496 (N–H), 3415 (O–H), 2976 (C–H), 1474 (C–N), 1192, 1054 (S–O).

N-(1-гидроксиметил-2-гидроксиэтил)-2-аминоэтилсульфонат натрия. Натриевую соль соединения L5 получали аналогично соли L1, используя 4.55 г (0.05 моль) 2-аминопропандиола-1,3 вместо 3-аминопропанола-1 и 22 мл (0.05 моль) 30%-ного раствора винилсульфоната натрия. Выход 7.62 г (69%). Найдено, %: С 23.64; Н 6.14; N 5.22; S 12.99. Для $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NSO}_5\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: С 23.35; Н 6.23; N 5.45; S 12.45. Спектр ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 3.09 (т, 4Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $J = 6.8$); 3.12 (т, 4Н, $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $J = 6.8$); 3.62 (д, 1Н, CHN , $J = 4.4$); 3.68 (д.д, 4Н, CH_2OH , $J = 4.4, 9.2$). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3462 (N–H), 3406 (O–H), 2955 (C–H), 1476 (C–N), 1174, 1045 (S–O).

N-(1,1-ди(гидроксиметил)-2-гидроксиэтил)-2-аминоэтилсульфонат натрия. Натриевую соль соединения L6 получали аналогично соли L1, используя 6.05 г (0.05 моль) *трис*(гидроксиметил)метиламина вместо 3-аминопропанола-1 и 22 мл (0.05 моль) 30%-ного раствора винилсульфоната натрия. Выход 6.9 г (55%). Найдено, %: С 28.44; Н 5.85; N 5.23; S 12.48. Для $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NSO}_6\text{Na}$ вычислено, %: С 28.68; Н 5.57; N 5.57; S 12.75. Спектр ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 2.97 (т, 2Н, CH_2N , $J = 6.8$); 3.08 (т, 2Н, $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $J = 6.8$); 3.51 (с, 6Н, CH_2OH). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3493 (N–H), 3410 (O–H), 2975 (C–H), 1475 (C–N), 1192, 1055 (S–O).

Константы кислотной диссоциации исследуемых лигандов и общие константы устойчивости их комплексопределяли методом рН-потенциометрического титрования. Титрование водных растворов проводили в инертной атмосфере азота при ионной силе $I = 0.1$ моль/л (KCl/KNO_3) и температуре $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, используя иономер И-160МИ, оснащенный стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Иономер калибровали по стандартным буферным растворам. Изучены растворы, содержащие 10 ммоль/л реагента в отсутствие и в присутствии ионов меди(II), никеля(II) и кобальта(II). При исследовании комплексообразования с этими ионами поддерживали 5-кратный избыток реагента, т.е. концентрация иона металла составляла 2 ммоль/л. При изучении систем, содержащих ионы металлов, образующих потенциально малоустойчивые комплексные соединения с исследуемыми реагентами, а именно: цинк(II), кадмий(II), магний(II), кальций(II), стронций(II), барий(II) и серебро(I), их концентрация составляла 1 ммоль/л. Концентрация лиганда в этом случае составляла 25 ммоль/л, т.е. поддерживали 25-кратный избыток реагента. В качестве титранта использовали свободный от карбонатов 0.2550 моль/л раствор гидроксида калия.

Для каждой системы снимали не менее трех кривых титрования. Данные по трем кривым титрования обрабатывали в рамках одного алгоритма с помощью программы ChemEqui [27]. В программе реализуется метод наименьших квадратов для вычисления равновесных констант и связанных величин на основе экспериментальных результатов практически любого физико-химического метода. Равновесные константы рассчитываются путем поиска наилучшего соответствия экспериментальных данных и предполагаемой химической модели равновесной системы. В ChemEqui используются три алгоритма минимизации для решения нелинейных задач методом наименьших квадратов: Гаусса–Ньютона с аналитическим представлением производных, симплекс и Монте-Карло.

В настоящей работе моделирование осуществляли неградиентным методом Монте-Карло, поскольку метод полезен в поиске начальных приближений, когда бывает сложно даже предположить их величины. Кроме того, этот метод позволяет находить глобальный минимум и контролировать, правильно ли он найден. В основе метода лежит поиск минимума суммы квадратов разностей $(\text{pH}_{\text{расч}} - \text{pH}_{\text{эксп}})^2$. Для расчета $\text{pH}_{\text{расч}}$ на каждом шаге по текущим оценкам равновесных констант производили расчет равновесных концентраций. Для этого привлекали закон сохранения массы вещества в форме системы уравнений (1), где C_{H} , C_{M} и C_{L} – аналитические (общие) концентрации базисных компонентов, а $[\text{H}]$, $[\text{M}]$ и $[\text{L}]$ – их равновесные концентрации. При моделировании предполагали, что в системе устанавливаются равновесия общего вида (2) с константами равновесий (3). Оценку точности величин $\lg \beta_{ijk}$ осуществляли с помощью подпрограммы анализа устойчивости решения.

$$\begin{cases} C_{\text{H}} = [\text{H}] + \sum i\beta_{ijk} [\text{H}]^i [\text{M}]^j [\text{L}]^k \\ C_{\text{M}} = [\text{M}] + \sum j\beta_{ijk} [\text{H}]^i [\text{M}]^j [\text{L}]^k, \\ C_{\text{L}} = [\text{L}] + \sum k\beta_{ijk} [\text{H}]^i [\text{M}]^j [\text{L}]^k \end{cases} \quad (1)$$



$$\beta_{ijk} = \frac{[\text{H}_i\text{M}_j\text{L}_k]}{[\text{H}]^i [\text{M}]^j [\text{L}]^k}. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На кривых титрования исследуемых соединений наблюдается один перегиб при эквивалентном содержании титранта (рис. 1). До перегиба наблюдается буферная область, соответствующая кислотной диссоциации аммонийной группы по схеме:

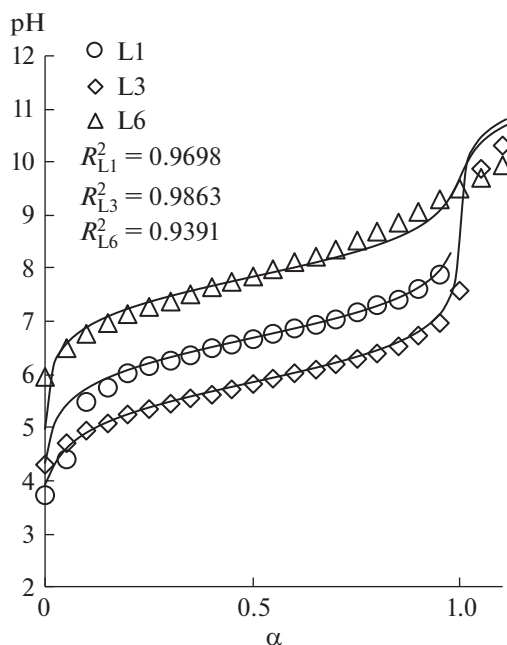
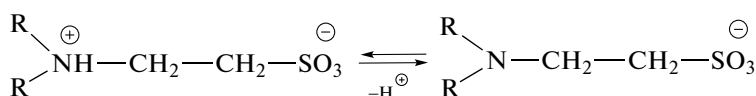


Рис. 1. Интегральные кривые алкалиметрического титрования водных растворов реагентов L1, L3 и L6 ($I = 0.1$ моль/л, $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, $C_L = 0.01$ моль/л, $C_{\text{KOH}} = 0.2550$ моль/л).



На рис. 1 в качестве количественной меры адекватности модели представлены коэффициенты детерминации R^2 для некоторых систем. Значения рассчитанных коэффициентов детерминации лежат в диапазоне 0.9–0.99, что свидетельствует о высокой адекватности модели.

В табл. 1 обобщены значения показателей констант кислотной диссоциации аммонийной группы таурина и его производных.

Установлено, что по сравнению с моносульфоэтилированными лигандами аминогруппа в составе производных иминодитаурина обладает значительно меньшей основностью. Наблюдаемое явление ожидаемо и обусловлено как отрицательным индуктивным эффектом сульфогруппы, так и увеличением пространственных затруднений третичной аминогруппы по сравнению со вторичной. Некоторое уменьшение значений pK_{a1} прослеживается в ряду L1–L2–L3. При переходе от L1 к L2 длина алкильного радикала уменьшается и, как следствие, влияние электроноакцепторной гидроксильной группы на основность аминогруппы в составе рассматриваемых соединений возрастает. Понижение pK_{a1} аммонийной группы в составе L3 связано с увеличением содержания гидроксильных групп в его составе по сравнению с L2 и L1. Аналогичным образом

объясняется понижение основности аминогруппы при переходе от L4 к L6. Данная закономерность показана нами для производных β -аланина с этими же заместителями в N-положении [28].

Все исследуемые производные в той или иной степени обладают меньшей основностью по сравнению с таурином, это связано с наличием в их составе дополнительных электроноакцепторных функциональных групп. Значения pK_{a1} исследуемых лигандов согласуются с литературными данными, полученными для других производных таурина (табл. 1). Так, например, при сравнении значений констант диссоциации L1 и L7 видно, что замена одной сульфозтильной группы на гидроксизтильную приводит к закономерному повышению основности аминогруппы. В целом полученные результаты в совокупности с литературными данными демонстрируют тонкие зависимости кислотно-основных свойств рассматриваемых лигандов от их химического состава и строения.

Наличие донорного атома кислорода в составе сульфо- и гидроксильных групп позволяет предположить сходство исследуемых реагентов к так называемым А-катионам, т.е. к катионам с электронной оболочкой инертного газа [29]. Из-за наличия в составе исследуемых соединений аминогруппы теоретически образование комплексных

Таблица 1. Показатели констант кислотной диссоциации аммонийной группы таурина и его производных ($I = 0.1$ моль/л, $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Структурная формула лиганда	Лиганд	pK_{a1}
$\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^{\ominus}$	L0 [19]	8.93
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}^{\oplus}\begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^{\ominus} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H} \end{cases}$	L1	6.64 ± 0.01
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}^{\oplus}\begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^{\ominus} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H} \end{cases}$	L2	6.36 ± 0.05
$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NH}^{\oplus}\begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^{\ominus} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H} \end{cases}$	L3	6.00 ± 0.06
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{NH}_2^{\oplus}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^{\ominus} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	L4	8.07 ± 0.04
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2^{\oplus}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^{\ominus} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	L5	7.18 ± 0.06
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{NH}_2^{\oplus}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^{\ominus} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	L6	8.02 ± 0.04
	L6 [34]	7.60
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}^{\oplus}\begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^{\ominus} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H} \end{cases}$	L7 [26]	7.10
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}^{\oplus}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^{\ominus} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	L8 [35]	6.10
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2^{\oplus}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^{\ominus} \\ \\ \text{O} \end{array}$	L9 [9]	6.90
	L9 [23]	6.81
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^{\oplus} \quad \text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^{\ominus} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	L10 [9]	7.55
	L10 [22]	7.41

соединений возможно и с ионами переходных металлов, и с так называемыми Б-катионами (катионами с 10 или $(10 + 2)$ электронами в валентной оболочке) [29]. На основании полученных значений констант диссоциации согласно [20] рассчитаны значения констант устойчивости комплексов, образуемых исследуемыми производными с ионами переходных и щелочноземельных металлов.

В ряду производных, содержащих две сульфэтильные группы, наиболее устойчивые комплексы соединения с ионами металлов образует лиганд L1 как наиболее основной реагент. Лиганды L2 и L3, аминогруппа в составе которых обладает наименьшей донорностью, образуют комплексы только с ионами меди(II). Обращает на себя внимание тот факт, что L1 образует устойчивые монокомплексы только с серебром(I). В комплексных соединениях такого состава потенциально тетрадентатный лиганд L1 способен полностью заполнить координационную сферу серебра(I), для которого, в отличие от остальных ионов, характерно $KЧ = 2$.

В ряду производных, содержащих одну сульфэтильную группу, понижение основности аминогруппы также приводит к уменьшению устойчивости комплексов L5 по сравнению с L4 и L6. Однако помимо кислотно-основных свойств устойчивость комплексов исследуемых лигандов в значительной степени определяется их строением. Так, обращает на себя внимание тот факт, что менее основной L1 по сравнению с L5 образует более устойчивые комплексы с кобальтом(II), никелем(II) и серебром(I). Это можно объяснить участием в комплексообразовании 3-гидроксипропильной группы. Ранее [26] на примере N,N-бис(2-гидроксиэтил)таурина нами показано, что в бис-комплексах никель(II) связывается в том числе с четырьмя атомами кислорода гидроксиэтильных групп двух лигандов, формируя хелатные пятичленные циклы.

Кроме того, нельзя исключать и участия в хелатообразовании дополнительной по сравнению с L5 сульфэтильной группы. Так, в [30] показано, что при взаимодействии таурина и никеля(II) образуется шестичленный хелатный цикл с участием всех функциональных групп лиганда и иона металла. Методом РСА установлено, что в случае оснований Шиффа, являющихся производными таурина, сульфогруппа также принимает участие в координации [14]. На основании данных УФ-спектроскопии авторы [25] предположили, что в случае N-(2-ацетиамидо)-2-аминоэтансульфоновой кислоты также вероятно участие сульфогруппы в комплексообразовании с медью(II). Однако при взаимодействии N,N-бис(2-гидроксиэтил)таурина с никелем образуется октаэдрический комплекс, экваториальную плоскость которого образуют

четыре атома кислорода гидроксильных групп двух лигандов L7, на аксиальной оси находятся два атома азота [26]. Сульфогруппы при этом в координации не участвуют. Таким образом, возможность участия сульфэтильной группы в комплексообразовании в значительной степени определяется строением конкретного производного, что является еще одной особенностью соединений рассматриваемого ряда.

Полученные значения констант устойчивости коррелируют с литературными данными для других производных таурина (табл. 2). Обращает на себя внимание тот факт, что для лигандов L5 и L9, в некоторой степени различающихся по основности, реализуются близкие значения констант устойчивости комплексов с ионами переходных металлов (медью(II), никелем(II) и кобальтом(II)). Это объясняется тем, что в случае менее основного L9, согласно предположению авторов [23, 25], в координации может принимать участие атом азота ацетиамидной группы.

При сравнении лигандов L4 и L6 с их β -аланиновыми аналогами [28] можно выявить общее понижение устойчивости металлокомплексов при переходе от β -аланиновых к тауриновым производным. Из общей закономерности выбиваются комплексы серебра(I) – устойчивость бис-комплекса с L4 значительно выше, чем с N-[1,1-бис(гидроксиметил)этил]- β -аланином. Данное обстоятельство согласуется с принципом ЖМКО Пирсона [31]: поскольку катион серебра(I) является мягкой кислотой Льюиса, для него предпочтительнее взаимодействие с более мягким основанием, т.е. с менее основной аминогруппой лиганда L4.

В целом полученные значения констант устойчивости комплексов ионов переходных и щелочноземельных металлов с исследуемыми реагентами коррелируют с аналогичными значениями, полученными ранее для таурина [19]. Так, наиболее устойчивые комплексы исследуемые лиганды в большинстве случаев образуют с ионами меди(II). Кроме того, по устойчивости комплексных соединений ионов переходных металлов с L4, L5 и L6 их можно расположить в следующей последовательности: $Zn(II) < Cu(II) > Ni(II) \geq Co(II)$, которая соответствует известному ряду Ирвинга–Вильямса [32].

Результаты, полученные при исследовании комплексообразующих свойств производных таурина, наглядно иллюстрируют известный принцип достижения высокой селективности [33]. Так, при понижении устойчивости комплексных соединений в рядах $L1 > L2$, $L3$ и $L4 > L6 > L5$ свойства реагентов по отношению к ионам металлов в значительной степени дифференцируются. Например, лиганды L2 и L3 селективно взаимодействуют с ионами меди(II), L5 – с ионами меди(II), серебра(I), никеля(II) и кобальта(II). Лиганд L3 может быть рекомендован для подготов-

Таблица 2. Логарифмы общих констант устойчивости комплексов, образуемых таурином и его производными с ионами металлов ($I = 0.1$ моль/л, $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Лиганд	Логарифм	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
L0 [19]	lgβ ₁	3.56	2.77	2.09	н. д.	2.78
	lgβ ₂	6.52	5.52	5.37	5.00	5.28
		Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
	lgβ ₁	3.05	2.80	2.78	2.57	2.46
	lgβ ₂	6.41	6.28	6.25	6.18	6.17
L1		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Ag ⁺	—
	lgβ ₁	н. д.	н. д.	н. д.	6.57 ± 0.22	
	lgβ ₂	4.29 ± 0.28	7.14 ± 0.52	4.24 ± 0.34	н. д.	
L2		Cu ²⁺	—			
	lgβ ₂	5.03 ± 0.10	—			
L3		Cu ²⁺	—			
	lgβ ₂	4.21 ± 0.30	—			
L4		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
	lgβ ₁	н. д.	3.77 ± 0.01	3.91 ± 0.06	4.61 ± 0.14	4.27 ± 0.13
	lgβ ₂	7.86 ± 0.05	6.24 ± 0.05	6.58 ± 0.15	7.16 ± 0.40	6.82 ± 0.40
		Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	—
	lgβ ₁	н. д.	3.59 ± 0.09	3.39 ± 0.10	3.34 ± 0.11	
	lgβ ₂	4.30 ± 0.49	6.05 ± 0.20	н. д.	н. д.	
L5		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Ag ⁺	—
	lgβ ₁	н. д.	3.30 ± 0.10	3.20 ± 0.15	4.27 ± 0.13	
	lgβ ₂	7.30 ± 0.07	н. д.	н. д.	н. д.	
L6		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺
	lgβ ₁	4.52 ± 0.19	3.41 ± 0.14	2.88 ± 0.12	2.70 ± 0.26	3.32 ± 0.16
	lgβ ₂	8.14 ± 0.38	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.
L6 [34]		Cu ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	—	
	lgβ ₁	3.90	2.07	2.08	—	
L9 [24, 25]		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Mg ²⁺
	lgβ ₁	4.38	3.61	3.49	3.78	0.4
	lgβ ₂	8.04	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.
L9 [23]		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Mg ²⁺
	lgβ ₁	4.32	3.12	2.21	2.34	0
	lgβ ₂	7.77	5.43	3.62	3.74	н. д.
L10 [22]		Cu ²⁺	—			
	lgβ ₁	3.22	—			

Примечание. н. д. — нет данных.

ления буферных растворов в тех случаях, когда необходимо минимизировать комплексообразование с ионами металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены значения показателей констант диссоциации и констант устойчивости комплексов, образуемых N-производными таурина с ионами переходных и щелочноземельных металлов. Показано, что лиганды, содержащие две сульфэтильные группы, характеризуются наименьшей основностью аминогруппы в своем составе и, как следствие, относительно низкой устойчивостью образуемых комплексных соединений. Гидроксиалкильные производные таурина, содержащие одну сульфогруппу, образуют устойчивые комплексы с более широким кругом ионов металлов. В целом используемый подход к исследованию свойств реагентов демонстрирует широкие возможности по варьированию их протолитических, комплексообразующих и, следовательно, селективных свойств. Полученные результаты могут способствовать расширению областей применения известных лигандов, а также лечь в основу формирования принципов направленного синтеза производных таурина с заданными свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00052 (<https://rscf.ru/project/21-73-00052/>) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haque A., Ilmi R., Al-Busaidi I.J. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 350. P. 320. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.07.008>
2. *Jain A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 401. P. 213067. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213067>
3. *Gridchin S.N., Nikol'skii V.M.* // *Russ. J. Physic. Chem. A.* 2021. V. 95. № 10. P. 2174. <https://doi.org/10.1134/S0036024421100095>
4. *Gridchin S.N., Nikol'skii V.M.* // *Russ. J. Physic. Chem. A.* 2021. V. 95. № 1. P. 80. <https://doi.org/10.1134/S0036024421010106>
5. *Gridchin S.N.* // *Russ. J. Physic. Chem. A.* 2022. V. 96. № 4. P. 732. <https://doi.org/10.1134/S0036024422040100>
6. *Chen C., Xia S., He J. et al.* // *Life. Sci.* 2019. V. 231. P. 116584. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2019.116584>
7. *Jakaria M., Azam S., Haque Md.E. et al.* // *Redox. Biol.* 2019. V. 24. P. 101223. <https://doi.org/10.1016/j.redox.2019.101223>
8. *Grygorenko O.O., Biiitseva A.V., Zherish S.* // *Tetrahedron.* 2018. V. 74. № 13. P. 1355. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.01.033>
9. *Good N.E., Winget G.D., Winter W. et al.* // *Biochemistry.* 1966. V. 5. № 2. P. 467. <https://doi.org/10.1021/bi00866a011>
10. *Good N.E., Izawa S.* // *Methods in Enzymology* 1972. V. 24. P. 53. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(72\)24054-X](https://doi.org/10.1016/0076-6879(72)24054-X)
11. *Huang M., Song J., Lu B. et al.* // *Acta Pharm. Sin. B.* 2014. V. 4. № 6. P. 447. <https://doi.org/10.1016/j.apsb.2014.10.006>
12. *Wang T., Ma H., Padelford J.W. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 282. P. 369. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.067>
13. *Elemike E.E., Dare E.O., Samuel I.D. et al.* // *J. Appl. Res. Technol.* 2016. V. 14. № 1. P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.jart.2015.12.001>
14. *Wang H., Meng X., Fan C. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1107. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.035>
15. *Anwar Z.M., Azab H.A.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2001. V. 46. № 1. P. 34. <https://doi.org/10.1021/je0000625>
16. *Azab H.A., Abou El-Nour K.M., Sorrow S.H.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2007. V. 52. № 2. P. 381. <https://doi.org/10.1021/je060319k>
17. *Kirillov A.M., Coelho J.A.S., Kirillova M.V. et al.* // *J. Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 14. P. 6390. <https://doi.org/10.1021/ic1007999>
18. *Kirillova M.V., Kirillov A.M., Martins A.N.C. et al.* // *J. Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 9. P. 5224. <https://doi.org/10.1021/ic300123d>
19. *Petrova Yu.S., Neudachina L.K.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 5. P. 617. <https://doi.org/10.1134/S0036023613050173>
20. *EL-Gahami M.A., Al-Bogami A.S., Albishri H.M.* // *J. Mol. Liq.* 2014. V. 193. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.12.016>
21. *Taha M., Gupta B.S., Lee M.-J.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2011. V. 56. № 9. P. 3541. <https://doi.org/10.1021/jc100345a>
22. *Sokołowska M., Bal W.* // *J. Inorg. Biochem.* 2005. V. 99. № 8. P. 1653. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.05.007>
23. *Pope J.M., Stevens P.R., Angotti M.T. et al.* // *Anal. Biochem.* 1980. V. 103. № 1. P. 214. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(80\)90258-4](https://doi.org/10.1016/0003-2697(80)90258-4)
24. *Taha M., Saqr R.A., Ahmed A.T.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2007. V. 39. № 2. P. 304. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.06.012>
25. *Zawisza I., Różga M., Poznański J. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2013. V. 129. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.08.012>

26. *Zemlyakova E.O., Pestov A.V., Slepukhin P.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 11. P. 667. <https://doi.org/10.1134/S107032841811009X>
27. *Solov'ev V.P., Baulin V.E., Strakhova N.N. et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1998. № 6. P. 1489. <https://doi.org/10.1039/a708245b>
28. *Zharkov G.P., Filimonova O.V., Petrova Yu.S. et al.* // Russ. Chem. Bul. 2022. V. 71. № 1. P. 152. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3389-2>
29. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д. и др. // Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975.
30. *Jiang Y.-M., Cai J.-H., Liu Z.-M. et al.* // Acta Crystallogr Sect. E. Struct. Rep. Online. 2005. V. 61. № 5. P. M878. <https://doi.org/10.1107/S1600536805010846>
31. *Pearson R.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 22. P. 3533. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>
32. *Irving H., Williams R.J.P.* // J. Chem. Soc. 1953. P. 3192. <https://doi.org/10.1039/jr9530003192>
33. *Kotov A.V.* // J. Anal. Chem. 1988. V. 43. № 5. P. 937.
34. *Nakon R., Krishnamoorthy C.R.* // Science. 1983. V. 221. № 4612. P. 749. <https://doi.org/10.1126/science.6879173>
35. *Wyrzykowski D., Pilarski B., Jacewicz D. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 111. № 3. P. 1829. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2593-y>