DOI: 10.17117/na.2016.11.02.434

<http://ucom.ru/doc/na.2016.11.02.434.pdf>

Поступила (Received): 09.11.2016

Дианов Е.Б., Первова И.Г.
Исследование комплексообразования
гетарилформаза

Dianov E.B., Pervova I.G.
Complex forming investigation of hetarylformazan

Статья посвящена анализу особенностей комплексообразования хлорсодержащих формаза с ионами кобальта и никеля. Обсуждены различные условия синтеза формаза по методу Рида и изменение спектральных характеристик растворов полученных хлорсодержащих хелатов и металлокомплексов на их основе в результате изменения pH-среды

Ключевые слова: формаза, комплексообразование, сравнение характеристик

This article analyzes the characteristics of complex formation of chlorine-containing formazans with cobalt and nickel ions. We discuss the different synthesis conditions formazans by method Reed and change the spectral characteristics of the solutions obtained chlorine-containing chelates and metal complexes based on them due to changes in pH of the medium

Key words: formazans, complexing, compare characteristics

Дианов Евгений Борисович

Аспирант

Уральский государственный лесотехнический университет

г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

Dianov Evgeni Borisovich

Graduate

Ural state forest engineering university
Ekaterinburg, Sibirski trakt, 37

Первова Инна Геннадьевна

Доктор химических наук, зав. кафедрой

Уральский государственный лесотехнический университет

г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

Pervova Inna Gennadievna

Doctor of Chemical Sciences, Head of Department

Ural state forest engineering university
Ekaterinburg, Sibirski trakt, 37

Благодаря наличию определенных функционально-аналитических групп, обуславливающих возможность взаимодействия органического реагента с определяемым элементом, гетероциклические формаза являются универсальными хромофорными полидентатными комплексообразующими реагентами. В работе был осуществлен синтез по методу Рида ряда бензтиазолилформаза [рис. 1, табл. 1], отличающихся количеством введенных хлор-заместителей в состав молекулы реагента. Условия синтеза предполагали использование на стадии формирования аниона формаза 2н NaOH (способ 1) или 30% раствора NaOH (способ 2), а на стадии нейтрализации – 2н HCl или CH₃COOH_{конц}, соответственно. Все полученные соединений (по способам 1 и 2) были

охарактеризованы величиной светопоглощения $\lambda_{\max}$ и температурой плавления. Результаты тонкослойной хроматографии подтвердили чистоту образцов.

Рис. 1. Общая структурная формула гетарилформазапов

Таблица 1. Исследуемые гетарилформазапы

№ форма- зана	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
I	H	H	H	2,4-дихлорфе- нил
II	Cl	H	Cl	2-хлорфенил
III	H	Cl	H	2-хлорфенил
IV	H	H	H	2-хлорфенил
V	Cl	H	H	2-хлорфенил
VI	Cl	H	H	2,4-дихлорфе- нил
VII	H	Cl	H	2,4-дихлорфе- нил
VIII	Cl	H	Cl	2,4-дихлорфе- нил

Присутствие в составе молекул формазапов достаточно большого количества хлор-заместителей обусловило их низкую растворимость в этаноле, а выбранные условия синтеза способствовали отличию в спектральных характеристиках ($\Delta\lambda = 2 - 5$ нм) синтезированных формазапов по способам 1 и 2.

Исследование комплексообразующих свойств соединений I-VIII было осуществлено с помощью метода спектрофотометрического титрования (СФМТ) водным раствором CoCl_2 [рис. 2а]. Полученные кривые титрования характеризуются слабо выраженными максимумами. Формирование формазаната кобальта(II) происходит только при переизбытке ионов металла в растворе, что и показал расчет по методу насыщения – образующиеся комплексные соединения имеют состава L:M=1:1.

Отсутствие ярко выраженной спектральной картины формирования металлокомплекса при СФМТ, возможно, обусловлено изменением pH-среды вследствие протекания следующей реакции:

где $\Phi-H$ – молекула формазана.

Рис. 2. Результаты спектрофотометрического титрования гетарилформаза: а – этанольный раствор формазана VII + CoCl_2 (L:M=1:1); б – этанольный раствор формазана VII + NiAc_2 (L:M=2:1)

Известно [2, 3], что подобные условия способствуют окислению формаза-нов до солей тетразолия, следовательно, образование формазаната кобальта осложнено. В свою очередь взаимодействие с ацетатом никеля [рис. 2б] не встречает трудностей при комплексообразовании: спектральная картина с четко формируемым максимумом полосы поглощения металлокомплекса со-става L:M=2:1.

Рис. 3. Электронные спектры формазана I в этиловом спирте: 1 – формазан I; 2 – формазанат Co(II) , полученный при спектрофотометрическом титровании раствора формазана I; 3 – формазан I + 0,1н HCl; 4 – формазан I + 0,1н NaOH; 5 – формазанат Co(II) , полученный при спектрофотометрическом титровании раствора формазана I с добавлением 0,1н NaOH

Для подтверждения изменения спектральных характеристик в результате изменения pH среды было проведено СФМТ этанольных растворов формазанов I-VIII 0,1н раствором HCl, в результате чего светопоглощение исследуемых реагентов в области 500-800 нм снижалось, как и при титровании раствором CoCl₂ [рис. 3, 4].

Рис. 4. Электронные спектры формазана IV в этиловом спирте: 1 –формазан IV; 2 – формазанат Co(II), полученный при спектрофотометрическом титровании раствора формазана IV; 3 –формазан IV + 0,1н HCl; 4 –формазан IV + 0,1н NaOH; 5 – формазанат Co(II), полученный при спектрофотометрическом титровании раствора формазана IV с добавлением 0,1н NaOH

Опираясь на литературные данные [4], были изменены условия проведения СФМТ, а именно специально увеличили pH реакционной среды путем предварительного добавления к этанольному раствору формазана нескольких капель 0,1н раствора NaOH. За счет нейтрализации избыточной кислотности полученные кривые титрования характеризуются более ярко выраженными максимумами поглощения формируемых металлокомплексов, чем при титровании только раствором CoCl₂ [рис. 3, 4]. Помимо этого, в модифицированных условиях СФМТ (с добавлением щелочи) требуемый объем хлорида кобальта для образования комплекса резко уменьшился, расчет по методу насыщения показал для исследуемых формазанов состав полученных комплексов L₂M и даже L₃M.

Таким образом, выявленные в данном исследовании оптимальные условия формирования комплексных соединений кобальта на основе хлорсодержащих формазанов следует учесть при направленном синтезе гетарилформазанатов кобальта(II).

Список используемых источников:

1. Дианов Е.Б. Влияние структуры хлорзамещенных формазанов на физико-химические и комплексообразующие свойства // Сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. Пенза: АНМО «Приволжский Дом знаний», 2015. № 27. С. 50-53.
2. Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Сысоева Л.П. Химия формазанов. М.: Наука, 1992. 375с.
3. Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Первова И.Г. Прогресс в химии формазанов: синтез – свойства – применение. М.: Научный мир, 2009. 295 с.

4. Клячко Ю.А., Шапиро С.А. Курс химического качественного анализа: учеб. пособие. М.: Гос-химиздат, 1960. 702с.

© 2016, Дианов Е.Б., Первова И.Г.
Исследование комплексообразования
гетарилформазанов

© 2016, Dianov E.B., Pervova I.G.
Complex forming investigation of hetarylformazan