СД
24 НОЯ 1997

На правах рукописи

КУПЛЕВАТСКАЯ Наталья Витальевна

N-ЗАМЕЩЕННЫЕ АЛЬДОКСИМЫ БЕНЗИМИДАЗОЛА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА

02.00.02 - аналитическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Ростов-на-Дону
1997

Работа выполнена в Ростовском государственном университете

Научный руководитель доктор химических наук
М.С.ЧЕРНОВЬЯНЦ

Официальные оппоненты: лауреат Государственной премии СССР
доктор химических наук, профессор
В.А.Коган;
кандидат химических наук
А.А.Назарова

Ведущая организация: Новочеркасский Государственный
Технический Университет (кафедра
аналитической химии)

Защита состоится "27" ноября 1997 г. в 14^{00} на заседании Диссертационного совета К 063.52.06 в Ростовском государственном университете по адресу:
344090, г.Ростов-на-Дону, ГСП-71, ул. Зорге, 7,
217 аудитория химического факультета РГУ

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке РГУ, ул. Пушкинская, 148.

Отзывы в двух экземплярах просим направлять по адресу:
344090, г. Ростов-на-Дону, ГСП-71, ул. Зорге, 7,
химический факультет РГУ.

Автореферат разослан "15" октября 1997 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
доктор химических наук,
профессор В.В. Кузнецов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Экологическая проблема, принимающая на современном этапе развития производства глобальный характер, ставит перед аналитической химией одну из важнейших задач: создание эффективных методов экоаналитического контроля, позволяющих определять содержание вредных веществ, в том числе тяжелых металлов, к которым относятся Ni, Co и Fe, на уровне и ниже предельно допустимых концентраций в многокомпонентных объектах. Кроме того, достоверное определение микроколичеств Ni, Co и Fe имеет большое значение при анализе стандартных образцов различных сплавов, используемых при калибровке современных аналитических приборов. Спектрофотометрический метод, не требующий сложного и дорогостоящего оборудования, а также отличающийся достаточной простотой выполнения анализа, отвечает поставленной задаче при наличии методик определения, характеризующихся высокой чувствительностью, селективностью, экспрессностью, хорошими метрологическими характеристиками.

Стандартные методики, используемые для определения Ni, Co и Fe, в ряде случаев требуют предварительного отделения определяемых элементов, поэтому поиск новых высокочувствительных и селективных органических аналитических реагентов по-прежнему актуален. Большое значение при этом имеет глубокое физико-химическое исследование предлагаемых реагентов и их координационных соединений, результаты которого позволяют научно обосновать выбор метода и условий аналитического определения, а также синтезировать лиганды с заранее заданными свойствами.

Объекты исследования - N-замещенные альдоксимы бензимидазола - представляют интерес не только как синтетически доступные аналитические реагенты, но и как комплексообразующие соединения, изучение физико-химических свойств которых поможет создать более полную характеристику класса оксимов, широко используемых в различных областях химии и фармакологии.

Цель и задачи работы. Диссертационная работа выполнена в соответствии с координационным планом научно-исследовательских работ РАН по проблемам "Комплексные соединения с органическими и неорганическими реагентами, имеющие аналитическое значение" и "Органические и неорганические аналитические реагенты" (код 2.20.1.2 и 2.20.1.3).

Цель работы состояла в комплексном физико-химическом исследовании альдоксимов бензимидазола и их координационных соединений с Ni, Co и Fe, определении параметров реакций комплексообразования, изучении возможности применения исследуемых реагентов в спектрофотометрии указанных металлов.

В связи с этим поставлены и решены следующие задачи:

1. Синтез 1-алкил-2-бензимидазолилальдоксимов.

2. Установление наиболее вероятной формы существования молекулярной и анионной структур реагентов.

3. Исследование протолитических свойств альдоксимов.

4. Изучение реакций комплексообразования бензимидазолил-2-альдоксимов с Ni(II), Co(II) и Fe(II); установление влияния структурных особенностей лигандов на механизм комплексообразования, строение координационных соединений, их липофильность и аналитические характеристики.

5. Разработка аналитических методик определения Ni, Co и Fe N-замещенными альдоксимами бензимидазола, определение метрологических характеристик предложенных методик и апробация при анализе многокомпонентных объектов.

Научная новизна. Физико-химическими исследованиями установлена способность N-замещенных альдоксимов бензимидазола образовывать протонированные комплексы катионного типа MHL_2^+ с ионами Ni(II), Co(II) и Fe(II), что позволило разработать чувствительные методики экстракционно-спектрофотометрического определения Ni, Co и Fe в виде ионных ассоциатов катионных металлокомплексов с анионным красителем.

Впервые предложен способ расчета констант устойчивости протонированных монокомплексов MHL^{2+} из данных pH-метрического титрования лигандов в присутствии ионов металла с использованием функции $\bar{n} = f(HL)$.

Оценено влияние инструментальных погрешностей измерения двух параметров: pH и светопропускания растворов на константу устойчивости монокомплекса металла с лигандом амфипротного типа, определяемую спектрофотометрическим методом.

Практическая значимость. На основе проведенных исследований разработаны методики спектрофотометрического определения никеля, кобальта и железа в многокомпонентных объектах (цветных сплавах, природной и питьевой воде). Методики обладают хорошими метрологическими характеристиками, достаточно высокой

чувствительностью и избирательностью.

Предложенный способ расчета констант устойчивости протонированных комплексов может быть использован для определения параметров комплексообразования подобных систем.

Результаты количественной оценки влияния инструментальных погрешностей измерения pH и светопропускания раствора на константу устойчивости монокомплекса, определяемую спектрофотометрическим методом, помогут научно обосновать выбор метода определения константы устойчивости монокомплекса, оценить степень достоверности полученной величины, точно планировать условия эксперимента.

На защиту выносятся следующие положения:

1. N-замещенные альдоксимы бензимидазола - новые органические аналитические реагенты для спектрофотометрического определения Ni, Co и Fe.

2. Результаты квантово-химических расчетов полной энергии возможных структур молекул и анионов альдоксимов.

3. Влияние сильных протонакцепторных свойств бензимидазолил-2-альдоксимов на механизм комплексообразования. Альдоксиматы Ni(II), Co(II) и Fe(II) - катионные бис-комплексы, в составе которых одна координированная молекула лиганда находится в молекулярной (HL) форме.

4. Результаты исследований препаративно выделенных координационных соединений Ni, Co, Fe с альдоксимами бензимидазола.

5. Возможность расчета констант устойчивости протонированных монокомплексов MHL^{2+} из данных pH-метрического титрования лигандов в присутствии ионов металла.

6. Оценка влияния инструментальных погрешностей измерения двух параметров: pH и светопропускания растворов на константу устойчивости монокомплекса, определяемую спектрофотометрическим методом.

7. Влияние заместителя в положении 1 бензимидазолил-2-альдоксимов на липофильность образуемых координационных соединений, возможность их экстракционного извлечения.

8. Возможность получения новых аналитических форм определения Ni(II), Co(II) и Fe(II) альдоксимами бензимидазола - ионных ассоциатов катионных металлохелатов с анионом красителя эозина. Аналитические преимущества методик, основанных на образо-

вании ионных ассоциатов, - высокая чувствительность определения элементов.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на научной конференции, посвященной 80-летию Ростовского госуниверситета (Ростов-на-Дону, 1995); Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-96" (Краснодар, 1996); Международной конференции по аналитической химии (Москва, 1997).

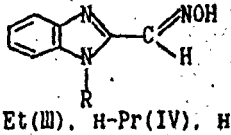
Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 работ в виде статей и тезисов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части (9 разделов), выводов и списка литературы. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, включающего 19 рисунков, 22 таблицы и библиографию из 115 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1-R-2-Бензимидазолилальдоксимы

С целью выяснения влияния тонкой структуры лиганда на его комплексообразующие свойства, а также на физико-химические и аналитические характеристики образующихся координационных соединений нами изучен ряд 2-бензимидазолилальдоксимов общей формулы

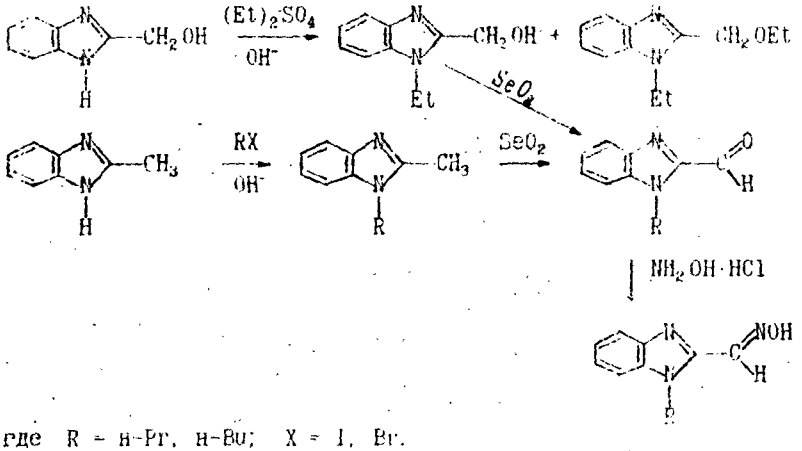


где R = H (I), Me(II), Et(III), н-Pr(IV), н-Bu(V), CH_2-Ph (VI).

Реагенты III-V синтезированы и исследованы нами впервые как комплексообразующие лиганды по отношению к ионам Ni(II), Co(II) и Fe(II); альдоксимы II и VI изучались ранее как аналитические реагенты на ионы Fe(II), Co(II) и Cu(I,II), поэтому нами была исследована координационная способность этих лигандов только по отношению к Ni(II); реагент I, примененный ранее для получения комплексов меди, нами изучен впервые в качестве возможного аналитического реагента на Ni(II), Co(II) и Fe(II).

Альдоксимы I и VI синтезированы на кафедре органической химии РГУ к.х.н., доц. Е.Б.Цупаком. Реагенты II-V получены нами в сотрудничестве с к.х.н., вед.науч.сотр. НИИ ФОХ В.А.Анисимо-

вой. Синтез 1-C_2H_5-, 1-C_3H_7-, 1-C_4H_9-2-бензимидазолилальдоксимов осуществлен по схеме.



где R = н-Pr, н-Bu; X = I, Br.

Состав и строение синтезированных соединений установлены по данным элементного анализа и спектрам ПМР. В ИК-спектрах альдоксимов имеются полосы поглощения в области 1630-1410 и 915-990 $см^{-1}$, относящиеся соответственно к колебаниям гетероциклической и оксимной C=N связи и N-O связи. В области 2400-2800 $см^{-1}$ имеются широкие полосы поглощения, которые можно отнести к ВМВС между протоном оксимной группы и атомом азота пиридинового типа. В ИК-спектре незамещенного альдоксима присутствует интенсивная полоса поглощения при 3250 $см^{-1}$, соответствующая NH-группе, участвующей в образовании межмолекулярной водородной связи.

УФ-спектры альдоксимов бензимидазола характеризуются двумя четкими максимумами: при $\bar{\nu}$ = 45000 $см^{-1}$ (λ= 220 нм) - соответствующий $n \rightarrow \pi^*$ переходу с участием неподеленной электронной пары атома азота пиридинового типа, и при $\bar{\nu}$ = 32800 $см^{-1}$ (λ= 305 нм) - длинноволновый $\pi \rightarrow \pi^*$ переход.

Протолитические свойства альдоксимов бензимидазола.

Оксимы на основе бензимидазола, обладающие амфипротными свойствами, протонируются в кислых средах по атому азота пиридинового типа, в щелочных средах происходит депротонирование оксимной группы. Константы ионизации протонированной (K_{a1}) и молекулярной (K_{a2}) форм реагентов определены потенциометрическим и спектрофотометрическим методами. Полученные значения хо-

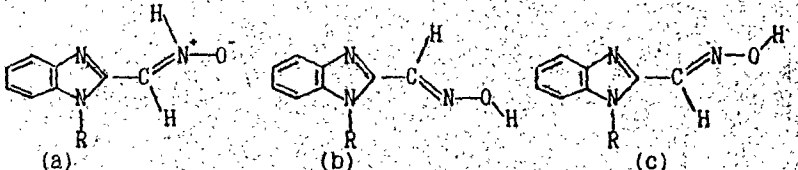
рошо согласуются и указывают на то, что введение алкильных и арильного заместителей в положение 1 бензимидазольного фрагмента не оказывает заметного влияния на протонакцепторные и протонодонорные свойства бензимидазолил-2-альдоксимов. Константы протолитического равновесия, определенные спектрофотометрическим методом, представлены в таблице 1.

Квантово-химическое исследование структур бензимидазолил-2-альдоксимов

Молекулярное строение 2-бензимидазолилальдоксима и его N-замещенных аналогов можно представить тремя таутомерными формами: оксимной, нитрозо- и аминооксимной, каждая из которых может реализоваться в виде нескольких конформеров, различающихся положением (син- или анти-) функциональной группировки по отношению к пиридиновому атому азота гетероцикла. Наличие равновесия между оксимной и нитрозо-формами обнаружено для молекул 2-хинолилцианоксима.

В щелочных средах возможно существование моноанионов оксимов в двух формах: оксимной и нитрозо-форме. Такое равновесие с превалированием нитрозо-формы по данным ЯМР спектроскопии на ядрах ^{15}N установлено для 2-пиридилцианоксима.

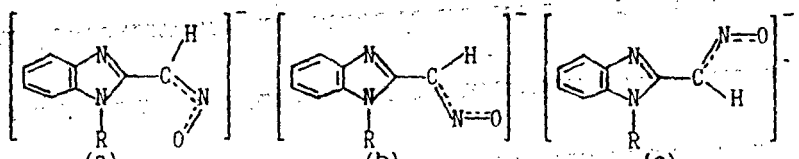
Квантово-химический расчет полной энергии возможных структур альдоксимов I и II полуэмпирическим методом PM3 показал, что реализация нитрозо-формы молекул реагентов энергетически не выгодна. Наименьшим значениям энергии отвечают структуры (a), (b) и (c), причем введение стерически мешающего заместителя в положение 1 молекулы увеличивает вероятность нахождения реагента в конформации (c).



	(a)	(b)	(c)
R=H:	E=219.99 кДж/моль	E=219.87 кДж/моль	E=232.80 кДж/моль
R=Me:	E=216.81 кДж/моль	E=223.38 кДж/моль	E=229.87 кДж/моль

В анионах альдоксимов бензимидазола происходит делокализация заряда; наименьшим значениям полной энергии отвечают структуры (a), (b), (c). При введении заместителя в положение 1 наблюдается та же тенденция, что и для молекул лигандов - увеличение вероятности существования структуры (c), реализую-

щейся при комплексообразовании реагентов с ионами Ni(П), Co(П) и Fe(П):



(a) (b) (c)

R=H: E=63.51 кДж/моль E=63.64 кДж/моль E=78.03 кДж/моль
R=Me: E=83.26 кДж/моль E=70.54 кДж/моль E=75.10 кДж/моль

Исследование реакций комплексообразования бензимидазолил-2-альдоксимов с ионами Ni(П), Co(П) и Fe(П).

В водно-спиртовых (водно-ацетоновых) растворах альдоксимы бензимидазола образуют комплексы с ионами Ni(П), Co(П) и Fe(П). Комплексы, образованные N-замещенными реагентами, экстрагируются хлороформом (наиболее полно хелаты с реагентами Ш-V), металлохелаты незамещенного альдоксима не экстрагируются вследствие образования прочных водородных связей NH-группы с молекулами воды. При взаимодействии ионов Co^{2+} с N-алкил-2-бензимидазолилальдоксимами, растворенными в хлороформе, происходит окисление центрального иона до Co^{3+}. Для получения альдоксиматов Co(П) комплексообразование надо проводить в присутствии восстановителя ($NH_2OH \cdot HCl$).

Таблица 1

Физико-химические характеристики альдоксимов бензимидазола и их комплексов с Ni(П), Co(П) и Fe(П)

Реагент	λ_{max}	pK_{a1}	pK_{a2}	Никель		Кобальт		Железо	
				λ_{max}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ_{max}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ_{max}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
I	300	3.55	10.87	345	1.36	350	1.78	350	0.73
П	300	3.79	10.80	350	2.32	-	-	-	-
Ш	300	3.61	10.82	350	2.11	350	1.85	355	1.96
IV	300	3.51	10.86	355	2.07	350	1.89	355	1.69
V	305	3.62	10.98	355	2.22	355	1.92	355	1.97
VI	302	3.92	10.92	345	2.21	-	-	-	-

Примечание: характеристики металлохелатов с реагентами Ш-V даны для экстракционного варианта методик комплексообразования

Электронные спектры поглощения. В абсорбционных спектрах комплексов Ni(П) наблюдается четкий максимум при 345-350 нм. Спектры поглощения альдоксиматов Fe(П) характеризуются макси-

мумом при 345-355 нм и размытой полосой поглощения малой интенсивности в области 500-560 нм. В ЭСП комплексов Co(II) наблюдается широкая полоса поглощения в области 350-400 нм; комплексы Co(III) характеризуются размытой полосой поглощения в области 350-430 нм. При разложении спектров на Гауссовы составляющие выделены две индивидуальные компоненты - при 346 нм и 366 нм для комплексов Co(II), при 345 нм и 402 нм для альдоксиматов кобальта(III).

Так как металлохелаты характеризуются максимальным светопоглощением при 345-355 нм (табл.1), а поглощение лигандов в этой области длин волн практически не наблюдается, контрастность исследуемых реакций комплексообразования ($\Delta\lambda$ = 45-55 нм) достаточна для применения данных реагентов в спектрофотометрии никеля, кобальта и железа.

Условия образования комплексных соединений.

Зависимости светопоглощения комплексов Ni(II), Co(II) и Fe(II) от pH и концентрации лиганда с реагентом I сняты в водно-ацетоновой (4:1) среде, с реагентами III-V - в водно-спиртовой (1:1) среде и в хлороформных экстрактах, светопоглощение комплексов Ni(II) с реагентами II и VI - в водно-спиртовых (1:1) растворах.

Максимальное образование координационных соединений Ni(II) с альдоксимами III-V происходит в области pH 7.5-9.2, практически не меняющейся при экстракции, несколько уже оптимальный интервал кислотности для комплексов с реагентами I и VI - pH 8.0-9.0. Для комплексов Co(II) интервалы pH 7.5-9.2, с экстракцией - 8.3-9.2; альдоксиматы Fe(II) разрушаются в слабощелочных средах вследствие гидролиза центрального иона, оптимальный интервал pH 7 - 8. Наименее устойчивый комплекс с ионами Fe^{2+} образует незамещенный альдоксим бензимидазола (pH 7.6-7.8), что делает неперспективным использование этого реагента в спектрофотометрии железа.

В оптимальной области pH для максимального связывания металла в комплекс необходим 20-30-кратный избыток реагента.

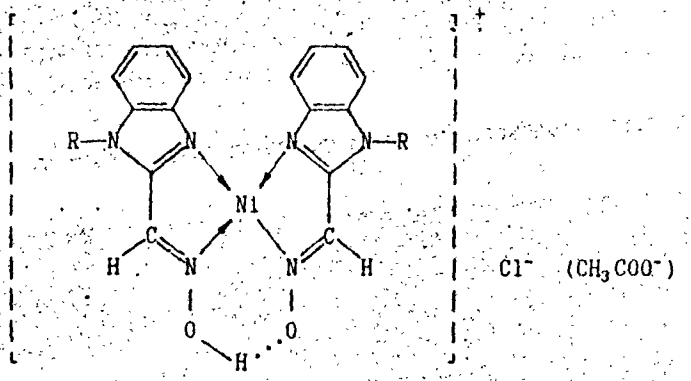
Состав и строение альдоксиматов металлов.

Высокая основность бензимидазолил-2-альдоксимов, обусловленная электронным строением их молекул (K_{a2} примерно на 4 порядка меньше K_{a2} аналогичных цианоксимов), свидетельствует о затруднении переноса протона от молекулы альдоксима к протон-

акцепторному растворителю (молекулам воды). Большая глубина протонирования альдоксимов обусловливает особенность механизма комплексообразования: первая молекула лиганда координируется в HL-форме с образованием монокомплекса MHL^{2+}, присоединение второй молекулы лиганда сопровождается вытеснением протона оксимной группы. Образование бис-комплексов состава MHL_2^+ установлено спектрофотометрическими методами сдвига равновесия реакций комплексообразования при постоянном значении pH и различной концентрации лиганда, а также при различных значениях pH раствора в присутствии 100-кратного избытка реагента.

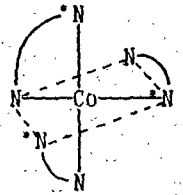
Для более глубокого физико-химического исследования комплексообразования альдоксимов бензимидазола координационные соединения Ni, Co и Fe были выделены препаративно. Альдоксиматы металлов синтезировали взаимодействием насыщенных метанольных (этанольных) растворов лиганда и соли металла (хлорида, ацетата) в мольном соотношении 2:1 (для Ni и Co), 3:1 (для Co и Fe). Состав комплексов установлен по данным элементного анализа, структура координационного узла определена оптическими методами и на основании магнетохимических измерений.

Исследования показали, что комплексы никеля с реагентами I-VI имеют тот же состав, что и в растворах - $NiHL_2An$. Наличие в составе комплексов неионизированной OH-группы одной молекулы лиганда, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи, установлено по данным ИК (широкая диффузная полоса в области 3100-3500 $см^{-1}$) и ПМР спектров (уширенный сигнал протона оксимной группы в области 25-30 м.д.). Таким образом строение хелатов никеля можно представить так:



Парамагнетизм альдоксиматов никеля ($\mu_{эфф}$=2.91- 3.18 М.Б.) позволяет предположить реализацию квадратно-пирамидальной структуры комплекса с анионом в вершине пирамиды, несколько заниженное значение $\mu_{эфф}$ для хелатов с реагентами IV,V (2.68 М.Б.), уменьшающееся с понижением температуры, позволяет предположить наличие обменного взаимодействия антиферромагнитного типа и достройку координационного узла до октаэдра.

Комплекс кобальта(II) состава $CoHL_2Cl$, обладающий парамагнитными свойствами ($\mu_{эфф}$=4.24 М.Б.) удалось выделить только с реагентом VI. При взаимодействии всех реагентов с ацетатом кобальта(II) выделены диамагнитные октаэдрические комплексы состава CoL_3, комплексообразование сопровождается окислением центрального иона до Co^{3+}. Наличие в ПМР спектре комплекса CoL_3 лишь одного комплекта сигналов для трех координированных лигандов дает основание предположить образование одного изомера в фас-форме (цис-форме):



N - азот оксимной группы, N* - пиридиновый атом азота бензимидазольного фрагмента молекулы.

Препаративно полученные комплексы железа с реагентами I и V имеют состав FeH_2L_3Cl и по значениям эффективных магнитных моментов (4.80 и 5.22 М.Б. соответственно) предположительно октаэдрическую структуру.

Определение параметров равновесий комплексообразования.

Константы устойчивости комплексов Ni(II), Co(II) и Fe(II) с альдоксимами бензимидазола определены потенциометрическим методом при взаимодействии металлов и лигандов в стехиометрическом соотношении и спектрофотометрическим методом при комплексообразовании в 50-100-кратном избытке лиганда.

Нами впервые предложен способ расчета констант устойчивости протонированных монокомплексов MHL^{2+} из данных pH-метрического титрования лигандов в присутствии ионов металла.

При стехиометрическом соотношении компонентов комплексо-

образование происходит по ступенчатому механизму, описываемому уравнениями:

$$M^{2+} + H_2L^+ = MHL^{2+} + H^+,$$
$$MHL^{2+} + HL = MHL_2^+ + H^+,$$

поэтому при расчете константы устойчивости монокомплекса нами предложено использовать вспомогательную функцию - среднелигандное число $\bar{n}$ не в традиционном виде: $\bar{n} = f([L^-])$, а как функцию $\bar{n} = f([HL])$. С использованием уравнений материального баланса по металлу и лиганду, а также уравнения электронейтральности раствора нами выведена формула для расчета равновесной концентрации молекулярной формы реагента:

$$[HL] = \frac{(C_L \cdot (1-a) - [H^+] + [OH^-]) \cdot K_{a1}}{[H^+]}$$

где $a = C_{KOH}/C_L$ - степень нейтрализации протонированной формы лиганда. Из полученных значений [HL] функцию образования $\bar{n}$ можно рассчитать по уравнению

$$\bar{n} = \frac{C_L - [HL](1 + [H^+]/K_{a1})}{C_M}$$

В каждой точке титрования рассчитывали значение среднего лигандного числа; при $\bar{n} = 0.5$ находили ступенчатую константу устойчивости K_1, равную 1/[HL]. Константа устойчивости монокомплекса β_1 была рассчитана по уравнению

$$\beta_1 = \frac{[MHL^{2+}]}{[M^{2+}] \cdot [H^+] \cdot [L^-]} = \frac{K_1}{K_{a2}}$$

Константы устойчивости бис-комплексов определяли из данных графика кривых титрования лиганда в присутствии и в отсутствие металла, построенных в одной и той же системе координат.

Потенциометрическим методом получены следующие значения логарифмов констант устойчивости: для комплекса Ni с реагентом IV $\lg\beta_1 = 13.4$, $\lg\beta_2 = 20.3$; для комплекса Co(II) с реагентом V $\lg\beta_1 = 13.6$, $\lg\beta_2 = 20.2$; для комплекса Fe(II) с реагентом V $\lg\beta_1 = 13.4$, $\lg\beta_2 = 21.1$.

Значения констант устойчивости комплексов никеля(II), кобальта(II) и железа(II) с реагентами I-VI определялись также спектрофотометрическими методами по данным сдвига равновесия реакции комплексообразования в водно-спиртовой (водно-ацетоно-

вой) среде при изменении значения pH среды и постоянной концентрации реагента . Учитывалась возможность реализации как суммарного, так и смешанного механизмов комплексообразования. В таблице 2 представлены значения логарифмов констант устойчивости, рассчитанные с учетом одновременного образования в растворе комплексов MHL^{2+} и MHL_2^{+}. Значения β_1 и β_2 были использованы для расчета зависимостей долевого распределения различных форм металлов от pH. Хорошая сходимость экспериментальных и теоретически рассчитанных кривых подтвердила правильность выбранной модели комплексообразования, а также достоверность рассчитанных значений констант устойчивости комплексов.

Таблица 2.

Значения логарифмов констант устойчивости комплексов

Реагент	никель(II)		кобальт(II)		железо(II)	
	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
I	12.3	20.3	13.3	21.6	11.7	19.4
II	13.4	20.7	-	-	-	-
III	12.4	21.3	13.8	21.8	12.7	21.5
IV	13.1	21.5	13.4	21.1	13.2	20.9
V	13.2	22.3	13.5	22.1	12.3	22.0
VI	12.7	21.0	-	-	-	-

Поскольку достоверность полученных значений констант устойчивости зависит не только от надежности методов расчета, но и от выбора условий эксперимента, то вклад в погрешность констант устойчивости вносят и инструментальные погрешности метода. В настоящей работе впервые была сделана количественная оценка влияния инструментальных погрешностей измерения двух параметров: pH и светопропускания раствора на константу устойчивости монокомплекса металла с лигандом амфипротного типа, определяемую спектрофотометрическим методом.

Константу устойчивости монокомплекса β_{ML} можно представить как

$$\lg\beta_{ML} = \lg\frac{\Phi}{(1-\Phi)\cdot[L^-]} \quad \text{или} \quad \lg\beta_{ML} = \lg\frac{\ln T_1}{\ln T_1 - \ln T_1} - \lg[L^-],$$

где $\Phi = \ln T_1/\ln T_1$ - мольная доля монокомплекса, а T_1 и T_1 - светопропускание раствора, в котором металл полностью или частично закомплексован.

Дисперсию рассчитанного значения $\lg\beta_{ML}$ можно представить как сумму нескольких дисперсий некоррелированных частных переменных pH, T_1, T_1:

$$(\sigma_{\lg\beta})^2 = \left\{\left(\frac{\delta\lg\beta}{\delta T_i}\right)^2 + \left(\frac{\delta\lg\beta}{\delta T_1}\right)^2\right\}\cdot\sigma_T^2 + \left(\frac{\delta\lg\beta}{\delta pH}\right)^2\cdot\sigma_{pH}^2 ,$$

где σ_T и σ_{pH} - абсолютные инструментальные погрешности измерения светопропускания и pH растворов.

После дифференцирования, преобразований и замены T на 10^{-A} получаем выражение для суммарной погрешности рассчитанного значения $\lg\beta$ для единичного измерения:

$$(\sigma_{\lg\beta})^2 = \frac{(\ln 10)^2\cdot(A_i-A_{пред})^2 + 10^{-2A_i}\cdot\Phi^2}{(\ln 10)^6\cdot 10^{-2A_i}\cdot\Phi^2\cdot(A_i-A_{пред})^4\cdot 10^{-2A_{пред}}}\cdot(\sigma_T)^2 +$$

$$+ \left(\frac{[H^+]/K_2 + 2\cdot[H^+]^2/K_1\cdot K_2}{1 + [H^+]/K_2 + [H^+]^2/K_1\cdot K_2}\right)^2\cdot(\sigma_{pH})^2$$

Основной вклад в погрешность рассчитанного значения $\lg\beta$ вносит спектрофотометрическая составляющая (первое слагаемое). На рис.1 представлена зависимость спектрофотометрической составляющей погрешности единичного определения $\lg\beta$ при различных концентрациях металла (значениях $A_{пред}$) от мольной доли образующегося в растворе комплекса. Зависимость имеет минимум $(S_{\lg\beta})^2$ в области связывания металла в комплекс от 23 до 58%. Дисперсия значений $\lg\beta$ резко увеличивается при $0.80<\Phi<0.10$.

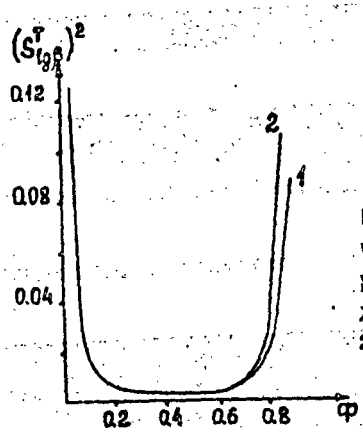


Рис.1. Зависимость спектрофотометрической составляющей погрешности определения $\lg\beta$, $(S^T_{\lg\beta})^2$, от мольной доли комплекса: 1) $A_{пред}$ = 0.700; 2) $A_{пред}$=0.430.

Экстракция хелатов металлов с N-замещенными альдоксимами бензимидазола.

Установлено, что введение заместителя в положение 1 бензимидазольного фрагмента альдоксима оказывает сильное влияние на липофильность образуемых координационных соединений: комплексные соединения Ni, Co и Fe с реагентами III-V хорошо экстрагируются хлороформом, экстракция хелата никеля с лигандами II и VI происходит в значительно меньшей степени, а комплексы Ni, Co и Fe с незамещенным бензимидазолил-2-альдоксимом не извлекаются в органическую фазу вследствие образования прочных водородных связей NH-группы с молекулами воды.

Достаточно высокая степень однократного извлечения (R= 90-95 %) хелатов металлов с реагентами III-V позволила разработать экстракционно-спектрофотометрические методики определения Ni, Co и Fe данными лигандами.

Спектрофотометрическое исследование тройных соединений ион металла - альдоксим бензимидазола - эозин

Особенность комплексообразования альдоксимов бензимидазола - образование в водно-спиртовых растворах катионных бис-комплексов Ni(II), Co(II) и Fe(II) использовано для получения перспективных аналитических форм - ионных ассоциатов катионных хелатов с анионом красителя ($MHL_2^+R^-$).

Нами установлено образование ионных ассоциатов катионных металлокомплексов N-замещенных альдоксимов бензимидазола с анионным красителем группы флуоресцеина - эозином. В качестве оптимального экстрагента выбран хлороформ. Наиболее устойчивые тройные соединения образуют 1-пропил- и 1-бутил-2-бензимидазолилальдоксим, поэтому эти реагенты были выбраны для исследования физико-химических и аналитических характеристик ионных ассоциатов железа, кобальта и никеля.

Определены оптимальные условия образования ионных ассоциатов (табл.3). По данным зависимости светопоглощения ионных ассоциатов от концентрации красителя определено соотношение компонентов металлохелат:анион эозина = 1:1, а также рассчитаны константы устойчивости ионных ассоциатов. Методом повторной экстракции определена степень извлечения ионных ассоциатов. По данным градуировочных графиков рассчитаны молярные коэффициен-

ты светопоглощения и чувствительность реакций образования ионных ассоциатов. Физико-химические и аналитические характеристики тройных соединений представлены в таблице 3.

Таблица 3

Физико-химические характеристики ионных ассоциатов металлохелатов с эозином

	λ_{max}, нм	pH	C_R/C_M	$\lg\beta_{уст}$	R(%)	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	m_{min}, мкг
Ni(II)							
IV	540	6.8-9.3	20	4.9±0.1	92.2	4.3±0.1	0.12
V	540	7.4-8.6	30	4.8±0.2	93.5	4.0±0.2	0.15
Co(II)							
IV	545	8.5-9.3	60	4.2±0.2	91.4	4.89±0.06	0.14
V	545	8.5-9.4	60	4.2±0.2	94.8	4.96±0.07	0.07
Fe(II)							
IV	545	7.7-8.2	30	4.4±0.2	93.3	4.22±0.06	0.13
V	540	7.3-8.6	30	4.5±0.2	94.5	4.1±0.1	0.14

Предел обнаружения рассчитан на объем экстракта 5 мл

Практическое применение результатов исследований.

На основе проведенных исследований разработаны экстракционно-спектрофотометрические методики определения Ni, Co и Fe в виде хелатов с N-замещенными альдоксимами бензимидазола и их ассоциатов с эозином. Изучена селективность (табл. 4, 5) и определены метрологические характеристики методик.

Для определения кобальта в виде хелата с альдоксимами бензимидазола использовались реакции комплексообразования в отсутствие восстановителя, характеризующиеся (в экстракционном варианте) более высоким молярным коэффициентом светопоглощения ($\varepsilon=(2.2\pm0.1)\cdot10^4$) и более широким интервалом pH 6.6-9.2.

Сравнительный анализ избирательности методик определения Co(II), Ni(II) и Fe(II) альдоксимами бензимидазола позволяет сделать вывод, что образование ионных ассоциатов в ряде случаев позволяет повысить селективность определения. Наиболее избирательна реакция образования ионного ассоциата кобальта с реагентом V, позволяющая проводить определение при 300-кратном избытке ионов железа без предварительного разделения. В случае совместного присутствия ионов никеля и кобальта следует приме-

нять предварительную экстракцию кобальта в виде роданидного комплекса трибутилфосфатом.

Таблица 4

Влияние посторонних ионов и соединений на определение Ni(II), Co(II) и Fe(II) в виде хелатов с реагентами III - V

Посторонние ионы и соединения	Допустимые кратные массовые отношения посторонних ионов и соединений				
	никель	кобальт		железо	
	IV	IV	V	III	V
Na^+, K^+, NH_4^+, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Br^-,	10000	10000	10000	10000	10000
тиомочевина	13000	13000	13000	13000	13000
F^-	3000	3000	3000	3000	3000
тартрат-ион	2500	250	20000	2600	2600
малонат-ион	50	170	170	90	90
PO_4^{3-}	1600	1600	8000	1700	1350
$P_2O_7^{4-}$	мешает	2000	5900	мешает	3
Mg^{2+}	2850	4300	1600	4300	1700
Al^{3+} (NaF)	30	4000	140	480	100
Zn^{2+} (винная к-та)	3	500	130	230	мешает
Cd^{2+} (винная к-та)	мешает	1	2	-	мешает
Cu^{2+} (тиомочевина)	100	1000	215	570	45
Mn^{2+} (NaF)	мешает	80	15	200	15
Pb^{2+}	14	30	3	10	10
Sn^{4+} (NaF)	20	8	8	4	2
цитрат-ион	10	6	6	5	10
Sb^{3+}	мешает	2	120	2	20
Bi^{3+} (тартрат-ион)	мешает	мешает	50	мешает	мешает
Fe^{3+} (NaF)	10	1	6	-	-
Co^{2+}	мешает	-	-	мешает	мешает
Ni^{2+}	-	мешает	мешает	мешает	мешает

Таблица 4

Влияние посторонних ионов на определение Ni(II), Co(II) и Fe(II) альдоксимами бензимидазола в виде ионных ассоциатов

Посторонние ионы и соединения	Допустимые кратные массовые избытки ионов и соединений при определении металлов реагентами					
	никель		кобальт		железо	
	IV	V	IV	V	IV	V
Na^+, K^+, NH_4^+						
тиомочевина						
Cl^-, J^-, Br^-,	20000	20000	20000	20000	20000	20000
NO_3^-, SO_4^{2-}	10000	5000	20000	20000	2000	10000
F^-	15000	15000	15000	15000	3000	3000
тартрат-ион	5000	15000	10000	25000	5000	5000
малонат-ион	500	500	1700	2000	3600	4000
PO_4^{3-}	3200	3000	1600	30000	840	1000
$P_2O_7^{4-}$	мешает	мешает	500	3000	мешает	мешает
Mg^{2+}	10000	1000	10000	4500	420	1000
Al^{3+} (NaF)	140	150	90	460	190	100
Zn^{2+} (винная к-та)	*20	10	*100	*550	*100	*300
Cd^{2+}	*10	мешает	*100	*1900	*30	*60
Cu^{2+} (тиомочевина)	100	500	100	550	100	200
Mn^{2+} (NaF)	100	75	100	900	10	15
Pb^{2+}	1	1	10	350	мешает	1
Cr^{3+} (NaF)	50	50	100	100	мешает	мешает
Sn^{4+} (NaF)	*20	200	200	200	2	80
цитрат-ион	3	1	1000	6500	10	10
Sb^{3+}	60	300	200	400	мешает	300
Bi^{3+} (винная к-та)	70	300	100	350	мешает	мешает
Fe^{3+} (NaF)	9	15	**50	**300	-	-
Co^{2+}	мешает	мешает	-	-	мешает	мешает
Ni^{2+}	-	-	мешает	мешает	мешает	мешает

*Реэкстракция мешающих элементов аммиачным буферным раствором с pH 8.2-8.6;

**Маскирование пирофосфатом натрия.

Результаты определения метрологических характеристик методик: стандартного отклонения S, относительного стандартного отклонения S_r, доверительного интервала δ (табл.6) свидетельствуют о том, что предложенные методики характеризуются хорошей воспроизводимостью и правильностью и могут быть использованы для определения Fe, Co и Ni.

Таблица 6

Метрологические характеристики методик определения металлов альдоксимами бензимидазола

Методики определения	μ, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	$S\cdot10^2$ мг/л	S_r	δ мг/л	$\delta/\bar{x}\cdot100\%$
Ni с V (ИА)	0.323	0.323	0.72	0.022	0.008	2.5
	0.646	0.645	0.89	0.014	0.009	1.4
	0.968	0.964	1.61	0.017	0.017	1.8
Ni с IV (хелат)	0.645	0.63	1.93	0.031	0.02	3.2
	1.29	1.33	3.41	0.026	0.04	3.0
	1.94	2.02	3.45	0.017	0.04	2.0
Ni с IV (ИА)	0.323	0.322	0.82	0.025	0.009	2.8
	0.646	0.643	0.92	0.014	0.010	1.6
	0.968	0.973	1.61	0.017	0.017	1.8
Co с V (хелат)	0.560	0.562	0.88	0.016	0.009	1.6
	1.12	1.13	1.67	0.015	0.02	1.8
	1.68	1.67	1.73	0.010	0.02	1.2
Co с V (ИА)	0.280	0.278	0.64	0.023	0.007	2.5
	0.560	0.560	0.81	0.014	0.008	1.4
	0.840	0.839	1.07	0.013	0.011	1.3
Fe с Ш (хелат)	0.559	0.563	1.68	0.030	0.018	3.2
	1.12	1.11	1.90	0.017	0.02	1.8
	1.68	1.68	2.79	0.017	0.03	1.8
Fe с V (ИА)	0.279	0.276	0.74	0.027	0.008	2.9
	0.559	0.560	1.15	0.021	0.012	2.1
	0.838	0.837	1.07	0.013	0.011	1.3

Чувствительность экстракционно-спектрофотометрических методик определения металлов N-замещенными альдоксимами бензимидазола в виде ионных ассоциатов в 3-4 раза выше чувствительности стандартных методик определения никеля диметилглиоксимом ($\varepsilon = 1.5\cdot10^4$), кобальта нитрозо-R-солью ($\varepsilon = 1.5\cdot10^4$) и железа 10-фенантролином ($\varepsilon = 1.1\cdot10^4$), что наряду с достаточной избирательностью позволяет применять альдоксимы для определения Ni, Co и Fe в различных многокомпонентных объектах.

Разработанные методики применены для определения Ni, Co и Fe в стандартных образцах цветных сплавов (табл.7), Co в речной воде и Fe в питьевой воде.

В питьевой воде реагентом V в виде ионного ассоциата определено 0.160±0.007 мг/л железа (S_r= 0.027). Контрольным

методом 1-метил-2-(α-изонитрозо-α-циан)метилбензимидазолом определено 0.154±0.005 мг/л железа (S_r=0.019).

Результаты анализа показали, что содержание кобальта в воде реки Дон составляет 11.6±0.9 мкг/л, S_r=0.05, (достоверность результатов проверена методом добавок).

Таблица 7

Результаты определения металлов в стандартных образцах цветных сплавов

Методика	μ,%	n	$\bar{x}$,%	S	δ	$\frac{\delta}{\bar{x}}\cdot 100\%$
Никель						
БРОНФ СО N 863						
IV (ИА)	0.931	5	0.93	0.032	0.04	4.3
IV (хелат)	0.931	5	0.92	0.019	0.02	2.2
БРОНФ СО N 862						
V (ИА)	0.455	5	0.46	0.012	0.015	3.3
Кобальт						
НМцАК 2-2-1 N 613						
V (ИА)	0.820	5	0.85	0.024	0.04	4.7
V (хелат)	0.820	5	0.89	0.055	0.07	7.9
НМцАК 2-2-1 N 614						
V (ИА)	0.480	5	0.46	0.027	0.03	6.5
Железо						
Л-63 М35Х						
Ш (хелат)	0.206	5	0.205	0.003	0.004	2.0
ЛА 67-0.5 СО N 584						
V (ИА)	0.67	5	0.67	0.009	0.01	1.5

Примечание: 1) μ,% - истинное содержание определяемого компонента; 2) доверительный интервал δ рассчитан с вероятностью 95%; 3) при анализе никелевых сплавов НМцАК 2-2-1 кобальт предварительно отделяли экстракцией трибутилфосфатом в присутствии роданид-ионов.

ВЫВОДЫ

1. Предложен ряд 1-R-2-бензимидазолилальдоксимов (где R = H, Me, Et, н-Pr, н-Bu, CH_2-Ph) в качестве аналитических реагентов на Ni(II), Co(II) и Fe(II). Квантово-химическим расчетом

полной энергии возможных структур альдоксимов бензимидазола установлена связанная с введением заместителя тенденция к понижению энергии структуры, участвующей в комплексообразовании.

2. Спектрофотометрическое и потенциометрическое исследование протолитических свойств 1-R-2-бензимидазолилальдоксимов показало, что реагенты обладают высокоосновными свойствами (pK_{a1}>3.5, pK_{a2}>10.5). Значительная глубина протонирования альдоксимов обусловливает образование протонированных металлохелатов катионного типа MHL_2^+, способных образовывать перспективные аналитические формы ионные ассоциаты с анионными красителями.

3. Физико-химическим исследованием равновесий комплексообразования альдоксимов бензимидазола с ионами Ni(II), Co(II) и Fe(II) установлено образование комплексов состава MHL^{2+} и MHL_2^+. Определено, что устойчивость металлохелатов с N-замещенными альдоксимами выше, чем комплексов с незамещенным лигандом (наиболее ярко выражено для хелатов Fe(II)), что обусловливает более высокую избирательность, а следовательно, и аналитическую ценность N-замещенных альдоксимов бензимидазола.

4. Для протонированного монокомплекса впервые предложен способ расчета констант устойчивости по данным pH-метрического титрования лиганда в присутствии ионов металла с использованием функции $\bar{n} = f(HL)$.

Оценено влияние инструментальных погрешностей измерения pH и светопропускания раствора на константу устойчивости монокомплекса металла с лигандом амфипротного типа, определяемую спектрофотометрическим методом. Определен оптимальный интервал степени комплексообразования, соответствующий минимальной ошибке при расчете константы.

5. Спектральными (ИК и ПМР-методами) и магнетохимическими исследованиями металлохелатов, выделенных в твердом виде, установлено образование парамагнитных комплексов никеля $NiHL_2Cl$ с квадратно-пирамидальной (с лигандами I-III, VI) или октаэдрической (с лигандами IV, V) структурой, высокоспиновых октаэдрических комплексов железа FeH_2L_3Cl (с лигандами I, V), парамагнитного бис-хелата кобальта(II) $CoHL_2Cl$ (с лигандом VI) и диамагнитных октаэдрических альдоксиматов кобальта(III) CoL_3 (с лигандами II-VI).

6. Установлено, что металлокомплексы незамещенного бензи-

мидазолилальдоксима не экстрагируются малополярными растворителями вследствие специфической сольватации, сопровождающейся образованием водородных связей по NH-группировке с молекулами воды. Введение заместителя при пиррольном атоме азота повышает липофильность образующихся металлохелатов, высокая экстрагируемость которых (R,%=90-95) позволила разработать чувствительные экстракционно-спектрофотометрические методики определения Ni, Co и Fe.

7. Образование в водно-спиртовых растворах катионных альдоксиматов Ni(II), Co(II) и Fe(II) использовано для получения перспективных аналитических форм - ионных ассоциатов катионных хелатов с анионом красителя эозина ($MHL_2^+R^-$), позволивших перевести метод экстракционно-спектрофотометрического определения металлов из разряда среднечувствительных в высокочувствительные.

8. Разработанные аналитические методики, характеризующиеся высокой чувствительностью, хорошими метрологическими характеристиками и достаточной избирательностью, применены для определения Ni, Co и Fe в различных многокомпонентных объектах: образцах цветных сплавов, речной и питьевой воды.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Черновьянц М.С., Куплеватская Н.В., Чичинова О.Н., Анисимова В.А. N-замещенные альдоксимы бензимидазола - аналитические реагенты на железо(II). Сб."Материалы VII международного совещания по химическим реактивам" Гос.изд-во научно-технической литературы "Реактив". Уфа. 1994. С.21.

2. Куплеватская Н.В., Анучкина О.Б., Черновьянц М.С. N-замещенные альдоксимы бензимидазола - аналитические реагенты на железо, кобальт и никель. Тезисы докладов научной конференции, посвященной 80-ию Ростовского госуниверситета. Ростов-на-Дону. 1995. С. 41.

3. Черновьянц М.С., Куплеватская Н.В., Анисимова В.А. Синтез и исследование хелатов железа(II) с N-замещенными альдоксимами бензимидазола. Сборник рефератов научных работ по координационной химии, посвященный 75-летию основания Кубанского госуниверситета. Краснодар. Кубанский госуниверситет. 1995. С.74.

4. Черновьянц М.С., Куплеватская Н.В. Определение содер-

жания кобальта в речной воде. Тезисы докладов региональной научной конференции "Современные проблемы экологии". Часть П. Краснодар-Анапа. 8-12 Сентября. 1996. С.25-26.

5. Черновьянц М.С., Аскалепова О.И., Куплеватская Н.В. Определение железа в питьевой воде оксимами бензимидазола. Тезисы докладов Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-96". Краснодар. 29 сентября-4 октября 1996 г. С.180.

6. Куплеватская Н.В., Черновьянц М.С., Анисимова В.А., Цупак Е.Б. Координационные соединения никеля(П) с N-замещенными альдоксимами бензимидазола.// Коорд. химия. 1996. Т.22. N 9. С.674-676.

7. Черновьянц М.С., Куплеватская Н.В., Щербаков И.Н. Возможность точного определения констант устойчивости монокомплекса спектрофотометрическим методом.// Журн.общ.химии. 1997. Т.67. Вып.8. С.1273-1276.

8. M.Chernovyants, O.Askalepova, T.Knyazeva and N.Kuplevatskaya. Azoles and azines-based oximes - organic reagents in spectrophotometry. International congress on analytical chemistry. Moscow. Russia. June 15-21, 1997. Abstracts Volume 1. D-12.

Подписано к печати 15.10.97г. Формат 60x84/16.
Печать офсетная. Бумага газетная. Объём 1,0 п.л.
Тираж 100 экз. ООП ЦНТИ. Зак. 26