

На правах рукописи



Коншина Джамиля Наировна

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ
РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГЕТАРИЛФОРМАЗАНОВ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

02.00.02 – аналитическая химия



Краснодар 2008

Работа выполнена на кафедре аналитической химии
Кубанского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Темердашев Зауаль Ахлоевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Дмитриенко Станислава Григорьевна

доктор химических наук, профессор
Буков Николай Николаевич

Ведущая организация: Институт Геохимии и Аналитической Химии
имени В.И. Вернадского РАН

Защита состоится 24 декабря 2008 г. в ауд. 231 в 14.00 часов на
заседании диссертационного совета ДМ 212.101.16 в Кубанском
государственном университете по адресу:
г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, КубГУ

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Кубанского государственного университета:
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Автореферат разослан 21 ноября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук,
доцент



Киселева Н.В.

Актуальность темы. Современный этап развития химии органических реагентов характеризуется целенаправленным функционально-ориентированным синтезом, позволяющим применить синтонный подход, основанный на сочетании донорных и акцепторных тектонов, для конструирования новых перспективных органических соединений класса формазанов для аналитических целей.

Целенаправленный дизайн позволяет получать вещества с оригинальными окислительно-восстановительными, оптическими, спектральными, кислотно-основными и др. свойствами. Во многом успех стремительного развития этого направления объясняется практически бесконечным рядом комбинаций азогидразонной и диазокомпоненты при построении молекул формазанов – мультидентатных реагентов, содержащих в молекуле единую хромофорную систему.

Наиболее актуальным направлением в синтетическом дизайне такого рода реагентов является введение в азогидразонную цепь различных гетероциклических остатков, играющих роль дополнительных аддендов при комплексообразовании, а также использование в качестве гидразокомпоненты не только арил- и гетарилгидразонов альдегидов, но и альдгидразонов других типов.

Наличие в структуре формазанов сопряженной азогидразонной группировки и дополнительного координационного центра обеспечивает этим соединениям интенсивное поглощение света в видимой области спектра, а также повышает дентатность и устойчивость металлокомплексов, что позволяет применять их в качестве аналитических реагентов для определения металлов.

Новые задачи, поставленные перед химическим анализом, стимулировали расширение направлений использования уже известных реагентов, на основе формазанов, а именно: создание комплексообразующих сорбентов на основе различных полимерных матриц, которые позволяли бы не только концентрировать, но и разделять определяемые ионы. Несмотря на большое разнообразие реагентов, содержащих в своей структуре азогидразонный фрагмент, направленный синтез новых формазанов и изучение аналитических систем на их основе остается актуальной задачей.

Настоящая работа выполнялась в рамках гранта РФФИ № 08-03-99036-р_офи и ведомственной аналитической программы Рособразования (проект РНП.2.2.1.1.1237).

Цель работы: Поиск и исследование перспективных аналитических реагентов – полидентатных лигандов на основе гетарилформазапов для определения тяжелых металлов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез гетарилформазапов – новых аналитических реагентов, доказательство их строения и структуры, а также целлюлозных комплексообразующих сорбентов, содержащих ковалентно-иммобилизованную азогидразонную группировку;
- исследование характеристик синтезированных реагентов с целью оценки возможности их использования в химическом анализе;
- исследование комплексообразования полидентатных лигандов на основе гетарилформазапов с металлами в водно-органических средах;
- оценка возможности практического использования аналитических реагентов для определения тяжелых металлов.

Научная новизна. Изучены особенности получения перспективных аналитических реагентов – полидентатных лигандов на основе гетарилформазапов (3-гетарил- и 1-карбоксимидамидформазапов), показана возможность их синтеза в условия межфазного катализа. Синтезированы и идентифицированы новые полидентатные лиганды класса формазапов, содержащие в качестве гидразонной компоненты различные комбинации арил- и гетарилгидразонов альдегидов и альдгидразонов других типов.

Разработана методика синтеза гуанидилгидразонцеллюлозы, на основе которой созданы целлюлозные материалы, содержащие ковалентно-иммобилизованную хелатообразующую азогидразонную группировку.

Показана возможность применения полученных реагентов и материалов для концентрирования и определения меди (II) и кобальта (II) в растворах сложного состава.

Практическая значимость. Показана возможность экстракционно-спектрофотометрического определения меди (II) в растворах сложного состава с использованием синтезированных реагентов.

Получены твердофазные целлюлозные сорбенты, импрегнированные формазапами и показана возможность их использования для концентрирования меди (II) и кобальта (II) с последующим рентгенофлуоресцентным детектированием их непосредственно в фазе сорбента.

Синтезированы целлюлозные сорбенты с ковалентно-иммобилизованными азогидразонными группами, которые могут быть использованы для селективного концентрирования кобальта (II).

На защиту выносятся:

- результаты исследований по синтезу, доказательству строения и индивидуальности полученных формазанов;
- результаты исследований по синтезу и данные физико-химических характеристик целлюлозных материалов с ковалентно-иммобилизованными азогидразонными группами;
- данные спектральных, кислотно-основных и комплексообразующих характеристик, а также электрохимического поведения синтезированных реагентов;
- квантовохимические данные структурных особенностей 1-карбоксимидамидформазанов;
- рекомендации по выбору и оценке возможности применения для концентрирования металлов целлюлозных сорбентов, содержащих ковалентно-иммобилизованные азогидразонные группировки, а также наиболее перспективных реагентов и использования их в качестве модификаторов поверхности целлюлозы с целью получения сорбентов для определения и концентрирования меди (II) и кобальта (II).

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на IV International scientific conference "Chemistry, chemical engineering and biotechnology" (Tomsk, 2006), XIX Международной научно-технической конференции РЕАКТИВ 2006 "Химические реактивы и процессы малотоннажной химии" (Уфа, 2006), II Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России», (Краснодар, 2007), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007), X Молодежной конференции по органической химии (Уфа, 2007), XVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», (Екатеринбург, 2007), Всероссийской конференции «Химический анализ» (Москва, 2008), VI Всероссийской конференции с международным участием по рентгеноспектральному анализу (Краснодар, 2008).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 3 статьи и 9 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы. Диссертационная работа изложена на 156 страницах, содержит 19 таблиц, 43 рисунка и библиографию из 220 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность темы диссертационной работы, обоснован выбор объектов исследования, определены цели и задачи исследования.

В литературном обзоре проанализированы данные о строении и методах синтеза формазанов. Особое внимание уделено изучению физико-химических свойств и их применению в аналитической химии. Показано, что наиболее актуальным направлением в синтетическом дизайне такого рода реагентов является введение в азогидразонную цепь различных гетероциклических остатков, играющих роль дополнительных аддендов при комплексообразовании, а также использование в качестве гидразонной компоненты не только арил- и гетарилгидразонов альдегидов, но и альдгидразонов других типов. Соединения такого рода представляют теоретический и практический интерес как перспективные аналитические реагенты, так как встроенная в структуру их молекул связь азот-азот выполняет роль не только хромогенной группировки, но и активного донорного центра.

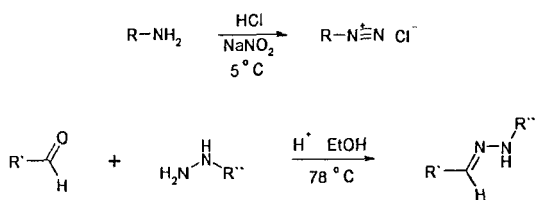
Во второй главе представлены данные об используемых методах и приборах, описаны методики эксперимента, изложены результаты исследования с их обсуждением.

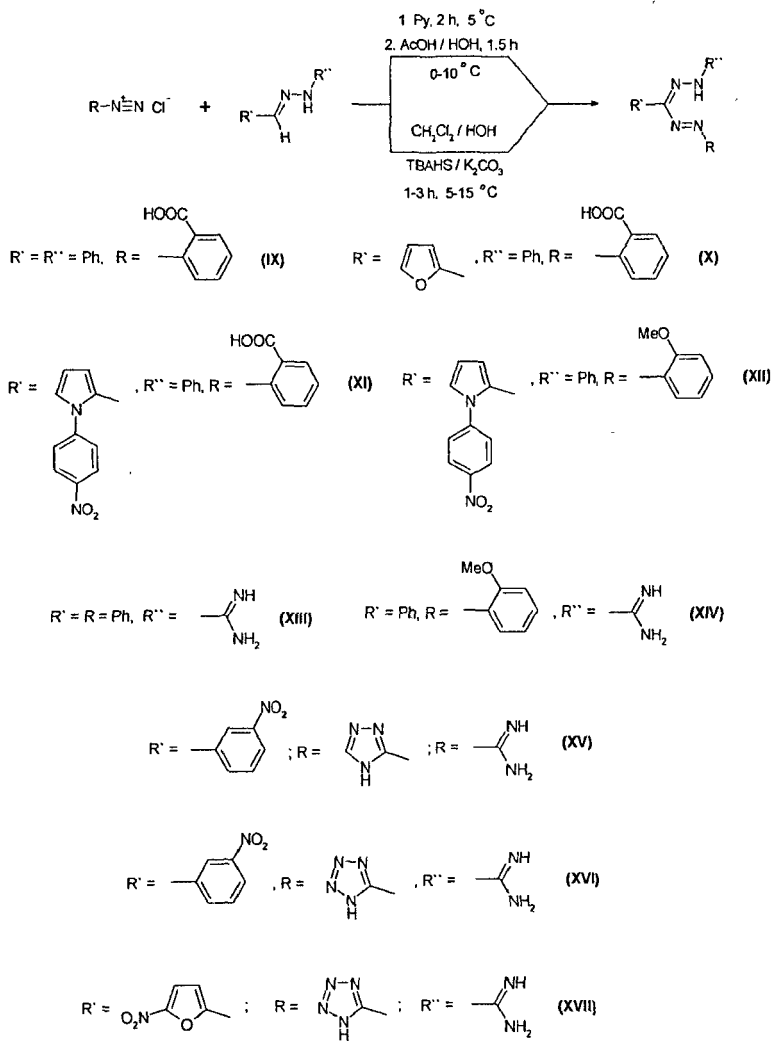
1. Синтез и идентификация полидентантных лигандов (3-гетарилформазанов и 1-карбоксимидамидформазанов), сорбентов с ковалентно-иммобилизованными азогидразонными группировками

На сегодняшний день в литературе описано множество формазанов с гетероциклическими остатками при N(1(5)), C(3). Вместе с тем, не все эти соединения в полной мере охарактеризованы и не для всех получены аналитические параметры, которые позволяют рассматривать возможность их применения в химическом анализе, а для 1-карбоксимидамидформазанов такие данные отсутствуют.

На основании критического анализа литературных данных в данной работе для получения 3-гетарил- и 1-карбоксимидамидформазанов был выбран метод, основанный на двухстадийном конвергентном синтезе. На первой стадии при кислотном катализе взаимодействии фенилгидразина или аминоканидина с арилкарбальдегидами, при температуре кипения этилового спирта, выделены фенилгидразоны

(гуанидилгидразоны). На второй стадии взаимодействие фенол- или гуанидилгидразонов с арил(гетарил)дiazоний хлоридами при пониженной температуре в среде пиридина приводит к образованию формазанов. При обосновании и реализации оптимальных условий синтеза для 3-гетарил- и 1-карбоксимидамидформазанов учитывался ряд факторов. Так, например, направление реакции альдгидразонов с диазосолями очень чувствительно к значению pH среды, а изменение электронных свойств заместителей в альдгидразоне и диазосоединении (введение различных заместителей в фенольные кольца при C(3) и N(1(5)) и переход к гетероароматическим компонентам) может весьма существенно влиять на скорость образования промежуточных продуктов, на скорость перегруппировки их в формазаны и значительно изменять интервалы pH, при которых вместо формазанов или, наряду с ними, образуются 4-арилазофенилгидразоны альдегидов или их гетероциклические аналоги. Проявление специфичности субстратов в нашем случае наблюдалось не только в различии выходов целевых продуктов, но и в соотношении и характере побочных веществ. Для успешного проведения второй стадии синтеза проводили подбор значения pH для каждого субстрата отдельно (в диапазоне значений 5–12), а также производили подбор растворителя и реагента, обеспечивающего оптимальное значение pH – (метанол-ацетат натрия, метанол-гидроксид натрия, пиридин-метанол-ацетат натрия, пиридин-метанол, пиридин).





Выходы синтезированных формазанов составили 35–65%.

Такая схема синтеза имеет ряд недостатков: осложнение процесса выделения целевых продуктов, протекание параллельных реакций, что приводит к осмолению реакционной массы, жесткий температурный режим, использование весьма токсичного растворителя – пиридина. Нами

осуществлен синтез 3-гетарил- и 1-карбоксимидамидформазанов по схеме, основанной на сочетании соответствующих альдгидразонов с арендиазониевыми солями в условиях межфазного катализа (температурный режим реакции 5–15°C) с использованием тетрабутиламмония гидросульфата в качестве межфазного катализатора. Реакция в этих условиях для формазанов XII, XIII была успешно осуществлена с выходом 65–70% (табл. 1).

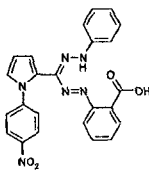
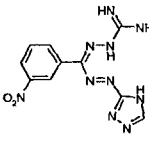
Таблица 1 – Выходы и температуры плавления формазанов IX–XVII

№	Брутто-формула	Выход, %	T пл. °C
IX	$C_{20}H_{16}N_4O_2$	61	183
X	$C_{18}H_{14}N_4O_3$	51	190
XI	$C_{24}H_{18}N_6O_4$	40	210
XII	$C_{24}H_{20}N_6O_3$	46 (70)*	215
XIII	$C_{14}H_{14}N_6$	40 (65)*	130
XIV	$C_{15}H_{16}N_6O$	35	150
XV	$C_{10}H_{10}N_{10}O_2$	52	130**
XVI	$C_9H_9N_{11}O_2$	56	125**
XVII	$C_7H_7N_{11}O_3$	41	115**

*–синтез в условиях межфазного катализа
 **–плавится с разложением

Наблюдение за ходом реакции и контроль индивидуальности полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на закрепленном слое силикагеля. Строение полученных соединений доказано методами ЯМР 1H , ^{13}C , ИК- и масс-спектрометрией. Для формазанов IX–XIV в спектрах 1H ЯМР характерно наличие слабopольного сигнала протона азогидразонной группы (диапазон хим.сдвига δ 15,1–10,4 м.д.), для формазанов XV–XVII сигналов в слабом поле не наблюдается. В спектрах ^{13}C ЯМР соединений IX–XVII присутствуют сигналы всех магнитно-неэквивалентных углеродных атомов. В ИК спектрах соединений XIII–XVII присутствует интенсивная высокочастотная полоса в области 1683–1713 cm^{-1} , которая, по литературным данным, относится к валентным колебаниям группы $C=NHNH_2$ (табл. 2)

Таблица 2 – Данные спектров ЯМР- ^{13}C , ^1H , ИК-, масс- формазанов XII, XIII

Соединение	ЯМР ^{13}C , δ м.д	ЯМР ^1H , δ м.д	ИК, cm^{-1}	Масс-спектр, m/z (I, %)
	169,03 (COOH) 145,18 (C=N) 143,33; 134,48; 133,78; 132,43; 131,25; 129,35; 125,69; 125,02; 123,56; 122,81; 122,63; 121,84; 121,22; 120,64; 115,21; 114,11; 113,28; 111,69; 110,98; 110,26* (22C)	14,07 (1H) с 12,27 (1H) с 8,28 - 6,46 (16H) м*	$\nu_{(\text{NH})}$ 3272 $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ 1662 $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ 1600 $\nu_{(\text{Csp}^2-\text{Csp}^2)}$ 1594, 1496 $\nu_{(\text{NO}_2)_{\text{as}}}$ 1517 $\nu_{(\text{NO}_2)_{\text{s}}}$ 1336	454 (1) M^+ 92 (100)
	172,50; 164,12; 162,35; 158,13; 147,68; 137,68; 134,29; 128,98; 125,41; 122,44 *(10C)	7,18 (4H) с 8,50-7,72 (6H) м**	$\nu_{(\text{NH})}$ 3445 $\nu_{(\text{C}=\text{NHNH}_2)}$ 1709 $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ 1620 $\nu_{(\text{Csp}^2-\text{Csp}^2)}$ 1597, 1479 $\nu_{(\text{NO}_2)_{\text{as}}}$ 1536 $\nu_{(\text{NO}_2)_{\text{s}}}$ 1348	-

*-растворитель ДМСО-d₆, **-ДМФА-d₇

Для получения сорбентов с ковалентно-иммобилизованными на целлюлозе азогидразонными группами проводился матричный постадийный синтез на микрокристаллической целлюлозе. В качестве матриц для иммобилизации была использована целлюлоза, подвергшаяся окислительному расщеплению глюкопиранозного кольца под действием водного раствора периодата натрия с образованием диальдегидцеллюлозы.

На следующей стадии матричного синтеза осуществляли конденсацию полученного карбонильного производного с аминогуанидином, которое затем вводили в реакцию с диазотированными 5-амино-1,2,3,4-тетразолом и 3-амино-1H-1,2,4-триазолом в водно-этанольной среде при контролируемом значении рНs.

Общее содержание азота по данным элементного анализа в полученных материалах составило $2,3 \pm 0,5\%$. В ИК спектрах хелатообразующих сорбентов, в отличие от исходной микрокристаллической целлюлозы, присутствует полоса поглощения плоскостных деформационных колебаний (N-H) $1560-1568 \text{ см}^{-1}$, а также валентные колебания (C=N) $1614-1628 \text{ см}^{-1}$.

Для изучения возможности применения IX–XVII в качестве спектрофотометрических аналитических реагентов регистрировались спектры поглощения растворов формазанов в этаноле. Для формазанов IX–XVII характерно наличие в электронном спектре трех полос поглощения в диапазоне длин волн $800-200 \text{ нм}$. Наиболее чувствительным к строению и пространственной структуре является положение максимума длинноволновой полосы. Все синтезированные формазаны характеризуются высокими коэффициентами молярного погашения, содержат в молекуле единую хромофорную систему, которая может выступать аддендом при комплексообразовании, поэтому данные соединения могут представлять интерес как аналитические реагенты в спектрофотометрическом анализе металлов.

Для получения данных о пространственном строении синтезированных реагентов XIII, XIV, XV проводились квантово-химические расчеты полуэмпирическими методами MINDO/3 и AM1. Анализ полученных данных показывает, что наиболее энергетически выгодной представляется син-цис конфигурация, где- цис- и транс-расположение азогрупп син- и анти-конфигурация $-C=N-$ связи (рис.1,2).

Известно, что большая часть формазанов проявляют амфотерные свойства, которые характеризуются константами кислотной диссоциации или константами протонирования. В связи с тем, что характер ионизации органического реагента может накладывать ограничения на область его применения, были определены условные константы протонирования синтезированных формазанов методом потенциометрического титрования.

Из кривых потенциометрического титрования, выражающих зависимость величины pHs от объема добавленной кислоты, можно сделать качественные заключения о значениях lgK и количестве активных групп. Было установлено, что синтезированные формазаны, переведенные в анионную форму, представляют собой многокислотные основания, протонирование которых носит ступенчатый характер.

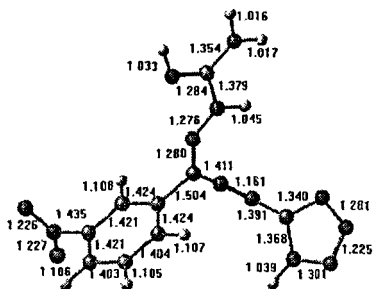


Рис. 1 – Длины связей для конформации 1-(карбоксимидамид)-3-(3-нитрофенил)-5-(5-тетразолил)формаза (XVI), полученные полуэмпирическим методом MINDO/3

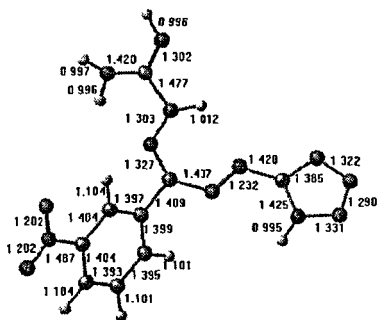


Рис. 2 – Длины связей для конформации 1-(карбоксимидамид)-3-(3-нитрофенил)-5-(5-тетразолил)формаза (XVI), полученные полуэмпирическим методом AM1

По количеству пиков на дифференциальной кривой можно оценить количество функционально-активных групп, принимающих участие в процессе протонирования. Для формаза IX, X, XI, XIII можно проследить две ступени протонирования и два максимума на дифференциальной кривой, при переходе к XV и XVI потенциометрическая кривая осложняется (рис.3,4). Определены условные константы протонирования (табл.3), однако однозначное отнесение значений констант протонирования на основании анализа кривых потенциометрического титрования к соответствующим группам из-за сложного строения субстратов не представляется возможным.

Таблица 3 – Условные константы протонирования формаза IX–XVI

Формаза	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$
IX	10,75±0,08	4,82±0,07	–
X	10,89±0,08	4,88±0,06	–
XI	10,93±0,07	5,21±0,06	–
XII	4,05±0,06	–	–
XIII	9,97±0,07	4,01±0,06	–
XV	10,89±0,09	7,31±0,06	4,26±0,06
XVI	10,60±0,08	7,19±0,06	4,15±0,06

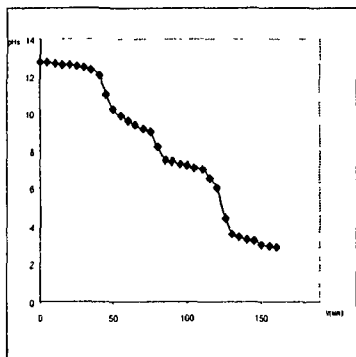


Рис. 3 – Интегральная кривая потенциометрического титрования формазана XV в водно-этанольной среде, ($I=0,1$) раствором 0,1 М HCl

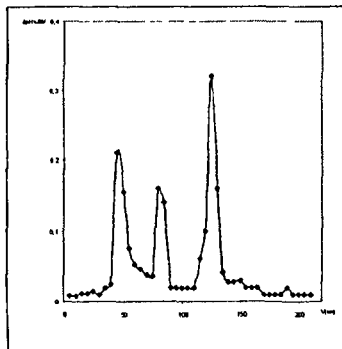


Рис. 4 – Дифференциальная кривая потенциометрического титрования формазана XV в водно-этанольной среде, ($I=0,1$) раствором 0,1 М HCl

Для синтезированных формазанов проводился спектрофотометрический анализ зависимостей оптической плотности в ультрафиолетовой и видимой области от значений pHs растворов.

Для соединений XIII, XIV спектральная картина практически одинакова, при последовательной ионизации наблюдаются bathochromное смещение максимума полосы поглощения ($\Delta\lambda$ 70–80 нм) и увеличение ее интенсивности.

Ионизация формазанов XV, XVI, XVII вызывает bathochromное смещение максимума первой длинноволновой полосы ($\Delta\lambda$ 40–50 нм) с гиперхромным эффектом и bathochromное смещение максимума второй характеристичной волны ($\Delta\lambda$ 15–25 нм) с гипохромным изменением, что можно проследить на графиках зависимости оптической плотности от значений pHs среды при выбранных длинах волн (рис.5,6).

Проведенные исследования позволили констатировать, что для синтезированных формазанов положение максимума полосы поглощения является функцией значений pHs среды, что требует контроля этого параметра при их использовании.

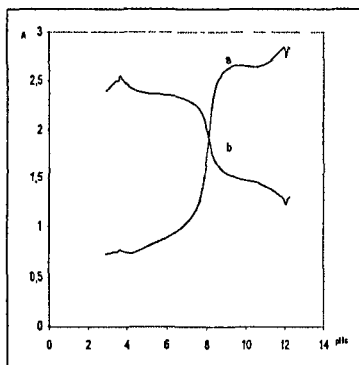


Рис. 5 – Зависимость оптической плотности водно-этанольного раствора формазана XV от рНs среды при а- л 391 нм, б-254 нм

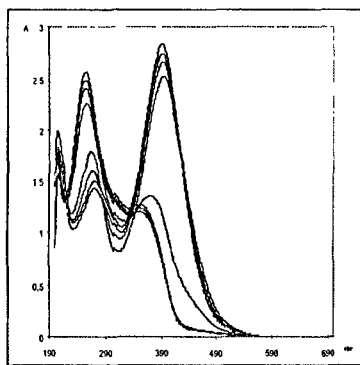


Рис. 6 – Электронные спектры поглощения водно-этанольного раствора формазана XV при различных значениях рНs среды

С учетом важности и повсеместного применения формазанов в клинической биохимии как индикаторов окислительно-восстановительных процессов в клетках, проводилось исследование их электрохимического поведения методом циклической вольтамперометрии. Полученные данные по потенциалам окисления и восстановления формазанов (растворитель ДМФА, 0,1 М KNO_3) сведены в табл.4.

Таблица 4 – Потенциалы окисления и восстановления формазанов (фоновый электролит ДМФА+0,1 М KNO_3 , с(формазанов)= $1 \cdot 10^{-3}$ М)

Соединение	$E_{p,2}^{ox}$, В	$E_{p,2}^{red}$, В
ТТФ	$0,81 \pm 0,01$	—
IX	$0,52 \pm 0,01$	—
X	$-0,23 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,01$
XI	$-0,23 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,01$
XII	$-0,46 \pm 0,01$	—
XIII	$-0,48 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$
XV	$-0,96 \pm 0,01$	$-0,66 \pm 0,01$; $0,24 \pm 0,01$
XVI	$-0,26 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$

Как видно из табл.4, для всех синтезированных формазанов в анодной области наблюдается пик окисления, значение потенциала которого зависит от строения соединения. При замене арильного заместителя в гидразонной части на имидамидную группу прослеживается смещение значения потенциала окисления в отрицательную область.

2. Исследование комплексообразующих свойств полученных формазанов

Изучение комплексообразующих свойств синтезированных формазанов IX-XVII исследовано на примере их взаимодействия с медью (II), никелем (II) и кобальтом (II) в водно-этанольной среде.

Анализ спектров поглощения в УФ и видимой областях спектра показывает, что всем координационным соединениям свойственна смещенная в длинноволновую область, по сравнению со спектрами чистых формазанов, широкая полоса в области 450–640 нм, которая обусловлена переходом с переносом заряда с иона металла на лиганд. Все остальные полосы также несколько уширены относительно индивидуальных веществ и характеризуются высоким значением коэффициента экстинкции (до 40000 л/моль·см).

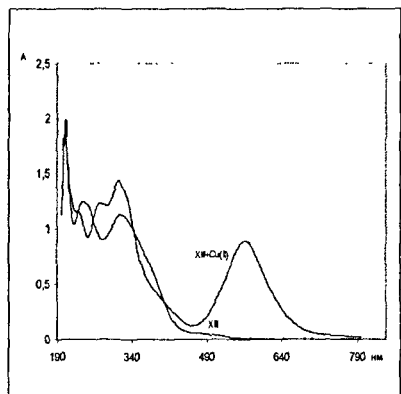


Рис. 7– Электронные спектры поглощения водно-этанольных растворов формазана XVI и его комплексного соединения с медью (II)

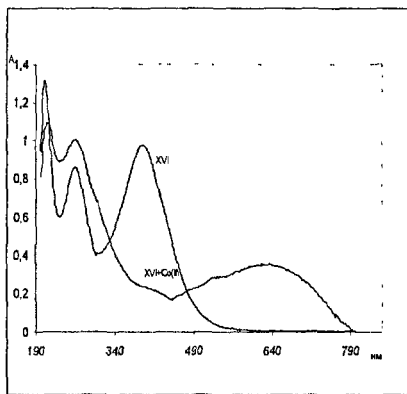


Рис. 8 – Электронные спектры поглощения водно-этанольных растворов формазана XVI и его комплексного соединения с кобальтом (II)

Истинный молярный коэффициент погашения этанольных растворов и условную константу устойчивости комплексных соединений определяли методом Клотца. Результаты спектрофотометрических исследований комплексных соединений представлены в табл. 5.

Таблица 5 – Молярные коэффициенты погашения, условные константы устойчивости формазанатов меди (II), кобальта (II), никеля (II) (водно-этанольная среда, 50% этилового спирта по массе)

Реагент	$\varepsilon \cdot 10^4 (\lambda_{\max}, \text{нм})$			$\lg K_{\text{уст}}$		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
IX	2,14±0,02 (554)	0,57±0,03 (665)	0,21±0,01 (678)	6,41±0,03	4,82±0,03	4,41±0,03
X	1,67±0,03 (576)	0,62±0,01 (667)	0,20±0,03 (685)	6,61±0,04	4,97±0,03	4,53±0,04
XI	1,25±0,01 (576)	0,56±0,02 (672)	0,23±0,01 (685)	6,45±0,04	4,99±0,04	4,51±0,03
XIII	0,85±0,02 (567)	–	–	6,45±0,03	–	–
XIV	0,80±0,03 (558)	–	–	6,38±0,02	–	–
XV	1,06±0,02 (536)	0,17±0,01 (545)	0,10±0,01 (636)	6,93±0,04	4,96±0,06	4,15±0,02
XVI	1,03±0,02 (538)	0,18±0,02 (548)	0,11±0,01 (634)	6,92±0,03	4,95±0,05	4,23±0,03

Полученные данные свидетельствуют об образовании синтезированными формазанами в водно-этанольной среде комплексных соединений, обладающих достаточной устойчивостью и высоким коэффициентом молярного погашения.

3. Оценка аналитических характеристик полученных реагентов и материалов для определения тяжелых металлов

Оценка аналитических характеристик синтезированных формазанов и материалов на их основе проводилась на примере изучения возможности их применения в качестве реагентов для концентрирования и спектрофотометрического определения ряда тяжелых металлов.

Нами изучена возможность применения формазанов XI–XI для экстракционно-спектрофотометрического определения меди.

Оптимизацию условий экстракции меди проводили с учетом следующих параметров: выбор органического растворителя; установление оптимального значения pH и выбор буферного раствора; время достижения экстракционного равновесия; подбор соотношения объемов органической и водной фаз. Анализ экспериментальных данных показал, что оптимальным является применение CHCl_3 в качестве растворителя, рабочий диапазон значений pH 7–8, создаваемый боратным буфером, время достижения экстракционного равновесия 2 мин. Линейная зависимость между оптической плотностью экстрактов и концентрацией меди в водной фазе наблюдается в диапазоне от 0,0004 до 0,0042 мг меди. Усредненные коэффициенты регрессии, аппроксимирующие эту зависимость представлены в табл. 6.

Таблица 6 – Зависимости оптической плотности от содержания (мг) Cu^{2+} в водной фазе

Реагент, $c=1,45 \cdot 10^{-5}$ моль/л	Коэффициенты уравнения регрессии $y=a \cdot m+b$, $m(\text{мг})$ Cu^{2+} в водной фазе, ($n=6$, $P=0,95$)	
	a	b
IX	$42,9 \pm 0,9$	$0,005 \pm 0,002$
X	$43,7 \pm 0,7$	$0,003 \pm 0,001$
XI	$37,4 \pm 0,7$	$0,006 \pm 0,002$

Возможность определения меди в воде изучена на модельных растворах, содержащих в качестве добавки наиболее распространенные компоненты вод в $n \cdot 10^3$ кратном избытке по отношению к Cu^{2+} и реальном образце (речная вода (р.Терек)) (табл.7).

Таблица 7 – Результаты определения Cu^{2+} в реальном образце* ($n=5$; $P=0,95$)

Реагент	Содержание Cu^{2+} (мкг) в образце		
	введено	найдено	S_r
IX	–	$0,48 \pm 0,02$	0,04
IX	1,00	$1,41 \pm 0,06$	0,05
X	–	$0,46 \pm 0,05$	0,05
X	1,00	$1,39 \pm 0,02$	0,02
XI	–	$0,46 \pm 0,03$	0,05
XI	1,00	$1,41 \pm 0,02$	0,02

*–объем пробы 20 мл

В результате выполненных исследований было установлено, что с использованием IX–XI возможно экстракционно-спектрофотометрическое определение от 0,03–0,016 мг/л меди (II) из водного раствора объемом от 10 до 25 мл (в 30–60 раз ниже ее ПДК для питьевой воды).

Синтезированные ковалентно-иммобилизованные сорбенты отличаются устойчивостью физико-химических характеристик в ходе проведения анализа и могут быть использованы для концентрирования. В настоящей работе изучена возможность и условия концентрирования на примере кобальта (II).

Максимальная сорбционная емкость этих материалов по отношению к кобальту наблюдается при pH 4–5, время достижения сорбционного равновесия в статических условиях – 30 мин. В оптимальных условиях построены изотермы сорбции и по их данным определены статические обменные емкости сорбентов (3,0–3,5 мг/г). Ввиду значительной продолжительности установления времени сорбционного равновесия в статических условиях, предпочтительным может являться динамическое концентрирование на микроколонках, заполненных целлюлозным сорбентом (объем 0,3–0,2 мл).

Методом выходных кривых определена динамическая обменная емкость. Полученные значения динамических обменных емкостей до «проскока» лежат в диапазоне 3,7–4,2 мг/г. Максимально достигаемый коэффициент концентрирования составил $1,2 \cdot 10^4$. Увеличение объема пробы от 100 до 600 мл не приводит к снижению степени извлечения металла. Добиться эффективной десорбции элюированием традиционными реагентами (1M водными растворами HNO_3 , HCl , KSCN) не удалось. Данный способ концентрирования представляет, по-видимому, наибольший интерес для методов рентгеноспектрального анализа или применения синтезированных хелатообразующих сорбентов в концентрационных патронах. Для иных методов требуется предварительное озолнение концентрата.

Изучена возможность повышения избирательности сорбции кобальта с помощью маскирования сопутствующих элементов. Введение в раствор гидрофосфата, цитрата натрия и сульфосалициловой кислоты позволяет определять микроколичества исследуемого элемента на фоне 10^4 мольных избытков Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , в том числе в 1M растворах CaCl_2 , NaCl .

Возможность концентрирования кобальта на полученных сорбентах и дальнейшего его экстракционно-спектрофотометрического определения

изучена на модельных растворах, реальном образце (морская вода, почвенная вытяжка). Правильность полученных результатов контролировали методом «введено-найдено».

Таблица 8 – Результаты определения Co^{2+} в реальных образцах *
($n=5$; $P=0,95$)

Сорбент	Содержание Co^{2+} (мкг) в образце		
	введено	найдено	Sr
1(морская вода)	–	$1,21 \pm 0,08$	0,06
1(морская вода)	1,00	$2,32 \pm 0,06$	0,05
1(почвенная вытяжка)	–	$0,87 \pm 0,05$	0,02
1(почвенная вытяжка)	1,00	$2,00 \pm 0,05$	0,04
2(морская вода)	–	$1,30 \pm 0,07$	0,08
2(морская вода)	1,00	$2,22 \pm 0,06$	0,07
2(почвенная вытяжка)	–	$0,92 \pm 0,06$	0,05
2(почвенная вытяжка)	1,00	$1,81 \pm 0,04$	0,04

*–объем пробы 50 мл

Рассматривалась возможность создания хелатообразующих сорбентов на основе синтезированных соединений путем адсорбционного закрепления реагентов на поверхности матрицы.

Были получены целлюлозные сорбенты, импрегнированные IX–XI, для концентрирования металлов из растворов сложного состава с последующим их рентгенофлуоресцентным детектированием непосредственно в фазе сорбента на примере меди и кобальта. С целью изучения возможности применения фильтров, импрегнированных (XI, X, XI) для динамического концентрирования Cu^{2+} и Co^{2+} , нами были получены зависимости степеней извлечения металлов от pH среды. Концентрацию в фазе сорбента рассчитывали как разницу между введенными и найденными значениями в элюате. Зависимости сорбционной способности сорбентов от pH раствора для всех исследуемых материалов имеют схожий вид и достигают максимального значения при pH 5–6.

Изменение скорости пропускания от 0,5–1,5 мл/мин не приводит к потерям металлов на стадии их концентрирования. Увеличение объема пробы от 50 до 200 мл также не приводит к изменению степени извлечения (при 20 мкг/фильтр). Максимально достигаемый коэффициент

концентрирования по данной схеме составил $4 \cdot 10^3$. Для установления динамической емкости (до «проскока») полученных сорбентов-фильтров (примерно одинаковых по массе $(0,060 \pm 0,005)$ г) построены динамические выходные кривые в координатах с–v, полученные значения составили для меди – $0,6–0,75$ мг/г, кобальта – $0,5–0,6$ мг/г для всех вариантов полученных сорбентов. В оптимизированных условиях построены зависимости аналитического сигнала (I, имп) от содержания элементов, которые линейны в диапазоне $5–30$ мкг/фильтр. Для оценки адекватности образцов сравнения проводили анализ коэффициентов градуировочных зависимостей. Коэффициенты регрессий, аппроксимирующие линейные функции, полученные технологией накопления и в динамических условиях, близки, что говорит о равномерном распределении элементов на модифицированном фильтре.

Таблица. 9 – Зависимости аналитического сигнала (I, имп) от содержания металлов в фазе сорбента (фильтр, импрегнированный формазаном X)

Сорбируемые металлы	Коэффициенты уравнения регрессии $y=a \cdot m+b$, m – содержание (мкг) металлов в фазе сорбента, (n=6, P=0,95)		Рассчитанное минимально обнаруживаемое содержание, мкг (на фильтре)
	a	b	
Cu ²⁺ (накапанная)	$0,067 \pm 0,001$	$0,011 \pm 0,006$	2,8
Cu ²⁺ (динамический режим)	$0,063 \pm 0,002$	$0,014 \pm 0,008$	3,5
Co ²⁺ (накапанная)	$0,055 \pm 0,005$	$0,012 \pm 0,008$	2,2
Co ²⁺ (динамический режим)	$0,050 \pm 0,001$	$0,018 \pm 0,007$	3,0

Результаты, полученные при оценке избирательности в присутствии основных солеобразующих компонентов природных вод на сорбцию меди и кобальта, показали, что тонкослойные фильтры, импрегнированные формазанами (IX–XI), обеспечивают количественное

извлечение в присутствии $n \cdot 10^4$ кратных массовых избытков K^+ , Na^+ , NO_3^- , HPO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- .

Возможность концентрирования и рентгенофлуоресцентного детектирования Cu^{2+} и Co^{2+} изучена на модельных растворах, содержащих в качестве добавки наиболее распространенные компоненты вод (табл.10).

Таблица 10 – Результаты рентгенофлуоресцентного определения металлов в модельных системах ($n=6$, $P=0,95$)

Сорбент	Сорбируемые металлы	Содержание элемента в модельной пробе, мкг	Найдено, мкг	Sr
Фильтр, импрегнированный формазаном (IX)	Cu^{2+}	20	$18,7 \pm 0,2$	0,06
	Co^{2+}	15	$14,7 \pm 0,6$	0,03
Фильтр, импрегнированный формазаном (X)	Cu^{2+}	20	$19,0 \pm 0,8$	0,04
	Co^{2+}	15	$14,2 \pm 0,6$	0,04
Фильтр, импрегнированный формазаном (XI)	Cu^{2+}	20	$19,2 \pm 0,5$	0,02
	Co^{2+}	15	$14,3 \pm 0,5$	0,03

В виду того, что наклоны градуировочных зависимостей и погрешности определения для исследуемых фильтров-сорбентов, импрегнированных формазанами, сопоставимы, можно в равной степени рекомендовать их для концентрирования меди и кобальта с последующим рентгенофлуоресцентным детектированием.

Выводы

1. Синтезированы и идентифицированы новые полиидентатные лиганды на основе гетарилформазанов (3-гетарил и 1-карбоксимидамидформазаны), содержащие в качестве гидразонной компоненты различные комбинации арил- и гетарилгидразонов альдегидов и альдгидразонов других типов. Изучены особенности процессов получения для каждого субстрата (pHs среды, которое варьировалось в диапазоне значений 5–12, природа растворителя).

Осуществлен синтез формазанов в условиях межфазного катализа с использованием тетрабутиламмония гидросульфата как межфазного катализатора с выходами продуктов 65–70%.

2. Методами ЯМР (^1H , ^{13}C), УФ, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии доказано строение полученных соединений. В спектрах ^{13}C ЯМР синтезированных формазанов присутствуют сигналы всех магнитно-неэквивалентных углеродных атомов. Установлено, что чувствительным к строению и пространственной структуре формазанов является положение максимума длинноволновой полосы в электронном спектре, смещение которого составляет около 100 нм в зависимости от природы заместителей в субстрате. Квантово-химический расчет полуэмпирическими методами MINDO/3 и AM1 показал, что для формазанов XIII, XVI, XV наиболее устойчивой конформацией является син-цис, где- цис- и транс- расположение азогрупп син- и анти-конфигурация $-\text{C}=\text{N}-$ связи.

3. Исследованы кислотно-основные свойства полученных веществ в водно-этанольной среде, установлено, что формазаны, переведенные в анионную форму представляют собой многокислотные основания, протонирование которых имеет ступенчатый характер, определены условные константы протонирования.

4. Разработана методика синтеза гуанидилгидразонцеллюлозы, на основе которой созданы целлюлозные материалы, содержащие ковалентно-иммобилизованную хелатообразующую азогидразонную группировку. Полученные сорбенты могут быть использованы для селективного концентрирования металлов. По изотермам сорбции кобальта определена обменная емкость в статических условиях, которая находится в диапазоне 3,0–3,5 мг/г, динамическая емкость (до «проскока» (по Co^{2+})) 3,7–4,2 мг/г. Максимально достигаемый коэффициент концентрирования Co^{2+} предложенными материалами составляет $1,2 \cdot 10^4$.

5. Получены твердофазные целлюлозные сорбенты, импрегнированные формазанами. Изучена возможность концентрирования из растворов сложного состава меди (II) и кобальта (II) и последующего рентгенофлуоресцентного определения на целлюлозных сорбентах, импрегнированных формазанами IX-XI. Найдены оптимальные значения pH среды (4-5), максимально достигаемый коэффициент концентрирования $4 \cdot 10^3$. Минимально обнаруживаемое содержание этих элементов на фильтре составляет 2,8-3,0 мкг.

6. Показана возможность экстракционно-спектрофотометрического определения Cu^{2+} (рабочая область значений pH 7-8, время достижения экстракционного равновесия - 2 мин.). Было установлено, что с использованием IX-XI возможно экстракционно-спектрофотометрическое определение от 0,03-0,016 мг/л меди (II) из водного раствора объемом от 10 до 25 мл (в 30-60 раз ниже ее ПДК для питьевой воды).

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Темердашев, З.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение меди в поверхностных водах с использованием (о-карбоксифенил)арилформазанов / З.А. Темердашев, Д.Н. Коншина, М.А. Корнилова, В.В. Коншин // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.- 2007.-№9.- С. 83-86

2. Темердашев, З.А. 1-(2-карбоксифенил)-3-гетарил-5-арилформазаны как аналитические реагенты для экстракционно-спектрофотометрического определения меди / З.А. Темердашев, Д.Н. Коншина, М.А. Корнилова, В.В. Коншин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2007.-№12.- С. 3-6.

3. Темердашев, З.А. Концентрирование и рентгенофлуоресцентное определение меди и кобальта на целлюлозных фильтрах, импрегнированных 1-(2-карбоксифенил)-3-гетарил-5-арил-формазанами / З.А. Темердашев, Д.Н. Коншина, Д.И.Салов, В.В. Коншин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.- 2008.- №10.- С.13-16.

4. Konshina, D.N. Preparation of 1,5-diaryl-3-furylformazans with salt-forming group / D. N. Konshina, Z. A. Temerdashev, V.V. Konshin // Proceedings IV International scientific conference "Chemistry, chemical engineering and biotechnology".-Tomsk.-2006. -P.252.

5. Коншина, Д.Н. Синтез орто-замещенных 1,5-диарил-3-[2-(4-нитрофенил)пиррол]формазанов / Д.Н. Коншина, З.А. Темердашев

В.В. Коншин. // Материалы XIX Международной научно-технической конференции РЕАКТИВ 2006 "Химические реактивы и процессы малотоннажной химии".- Уфа.- 2006.-С.104–105.

6. Коншина, Д.Н. Синтез некоторых 1-арил-5-гуанидилформазанов. / Д.Н. Коншина, З.А. Темердашев, В.В. Коншин // Тез. докл. X Молодежной конференции по органической химии. Уфа.-2007.-С.189.

7. Коншина, Д.Н. Аналитические реагенты на основе орто-замещенных формазанов для определения меди и никеля / Коншина Д.Н., З.А. Темердашев, М.А.Корнилова, В.В. Коншин // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. - Москва -2007. - С. 1775.

8. Коншина, Д.Н. Использование 1-(о-карбокисфенил)диарилформазанов для экстракционно-спектрофотометрического определения меди. / Д.Н. Коншина, М.А. Корнилова., В.В. Коншин // Материалы II Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России».-Краснодар.- 2007.-С.270.

9. Коншина, Д.Н. Синтез 1-арил-5-гуанидилформазанов. / Д.Н. Коншина, З.А. Темердашев, В.В. Коншин // Тез. докл. XVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург.-2007.- С.288

10. Темердашев, З.А. Изучение комплексообразования меди с 1-(2-карбокисфенил)-3-гетарил-5-арилформазанами / З.А. Темердашев., Д.Н. Коншина, С.Н. Болотин , А.И. Шестагин // Тез. докл. Всероссийской конференции «Химический анализ». -Москва.-2008.- С.90.

11. Перекотий, В.В. Изучение электрохимического поведения органических соединений с использованием стеклоглеродного электрода. / В.В. Перекотий, Т.Г. Цюпко., З.А. Темердашев, О. Б.Воронова, Д.Н. Коншина, И.Н. Гунькин // Тез. докл. Всероссийской конференции «Химический анализ».- Москва.-2008.-С.43-44.

12. Темердашев, З.А. Рентгенофлуоресцентное определение меди и кобальта на целлюлозных фильтрах, импрегнированных 1-(2-карбокисфенил)-3-гетарил-5-арил-формазанами. / З.А. Темердашев, Д.Н. Коншина, Д.И. Салов, В.В. Коншин. // Материалы VI Всероссийской конференции с международным участием по рентгеноспектральному анализу.- Краснодар.-2008.- С. 116.

Кубанский государственный университет
350023 г. Краснодар ул. Октябрьская № 25.
х/ц. « КНИГА »

Заказ № 173 Тираж 100 .