

УДК 541.49:546.732+546.742:547.574

Л. С. Скороход, С. О. Джамбек, І. Й. Сейфулліна, Т. Ф. Гудимович
Одеський державний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ МІДІ(II), НІКЕЛЯ(II) З ПРОДУКТАМИ КОНДЕНСАЦІЇ 2-АМІНОНАФТАЛІНСУЛЬФОКИСЛОТИ – 5

Вперше синтезовані основи Шиффа – продукти конденсації 2-амінонафталінсульфокислоти-5 з α -гідрокси- α -фенілацетофеноном, 1-гідрокси-2-бензальдегідом та 2-гідрокси-1-нафталальдегідом. Проведено спектрофотометричне дослідження комплексоутворення отриманих основ Шиффа з хлоридами Cu(II), Ni(II) в етанолі при рН 8. Встановлено склад та стійкість комплексів

Ключові слова: 2-амінонафталінсульфокислота-5, основи Шиффа, спектрофотометрія, бензальдегід, нафталальдегід

Раніше нами було здійснено систематичне дослідження комплексоутворення різноманітних амінонафталінсульфокислот з солями Cu(II), Co(II), Ni(II) у водному, неводних та змішаних середовищах за методом спектрофотометрії. У результаті було виявлено ряд закономірностей комплексоутворення залежно від природи, числа, взаємного розташування основних функціональних угруповань у молекулах кислот, розчинника, а також іона-комплексоутворювача [1,40; 2,314; 3,2559; 4,117; 5,79].

На прикладі 2-амінонафталінсульфокислоти-5 за методом ЕПР по зсуву рівноваги [6,286] вдалося не тільки довести факт існування у розчині диметилформаміду комплексу, але і визначити найближче оточення комплексоутворювача – CuO₃N, в якому монодентатна координація ліганда здійснюється через азот аміногрупи.

У продовження цих досліджень була сформульована мета дійсної роботи:

— синтезувати основи Шиффа – продукти конденсації вказаної кислоти з α -гідрокси- α -фенілацетофеноном, 1-гідрокси-2-бензальдегідом та 2-гідрокси-1-нафталальдегідом;

— вивчити їх комплексоутворення у розчині з хлоридами Cu(II), Ni(II) та визначити склад і стійкість комплексів існуючих у розчині;

— отримати порівняльну характеристику комплексоутворюючої здібності вихідної амінонафталінсульфокислоти та її похідних – основ Шиффа у відношенні до Cu(II), Ni(II).

Для проведення дослідження використовували хлориди Cu(II), Ni(II), натрієву сіль 2-амінонафталінсульфокислоти-5 (2-aNasn), α -гідрокси- α -фенілацетофенон (Benz), 1-гідрокси-2-бензальдегід (CA); 2-гідрокси-1-нафталальдегід (Nal). Усі реактиви, використані для дослідження відповідали кваліфікації ХЧ.

Попередньо нами були отримані основи Шиффа (L_1, L_2, L_3). Для цього кип'ятили зі зворотним холодильником терміном 1 години спиртові насичені розчини 2,5-а-Nasp та Benz, узяті у мольному співвідношенні 1:1, у присутності безводного ацетату натрію. Отриманий осад L_1 відокремлювали на фільтрі Шотта, промивали спиртом та висушували при кімнатній температурі над безводним хлоридом кальцію до постійної ваги. Методики отримання L_2, L_3 були аналогічні, але як альдегід використовували СА та NaI. Як робочі використовували $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л спиртові розчини хлоридів Cu(II), Ni(II), L_1, L_2, L_3 .

Спектрофотометричне дослідження проводили на спектрофотометрі СФ-46 у кварцевих кюветах товщиною 1 см при температурі $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$, через 24 г після змішування розчинів (термін поступлення стану рівноваги), при рН 8. рН розчинів було утворено спиртовим розчином гідроксида амонію і контролювали за допомогою іономіру універсального ЕВ-74 зі скляним електродом, ураховуючи протяжність шкали рН для етилового спирту.

Концентрація солей металів була постійною: $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л для систем $\text{CuCl}_2 - L_1, \text{CuCl}_2 - L_3, \text{NiCl}_2 - L_3$ і $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л для останніх систем. Область концентрацій L_1, L_2, L_3 була $2.5 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Були отримані спектри поглинання розчинів хлоридів металів, лігандів L_1, L_2, L_3 та їх сумішів у мольних співвідношеннях $M(\text{II}): L_1(L_2, L_3) = 1:5$ залежно від довжини хвилі: 1 220-380 нм для систем $\text{Cu}^{2+}(\text{Ni}^{2+}) - L_1 (L_3)$ і 1 340-450 нм для систем $\text{Cu}^{2+}(\text{Ni}^{2+}) - L_2$. Треба відзначити, що у зазначених діапазонах довжин хвиль розчини хлоридів Cu(II), Ni(II), які мають концентрації $1 \cdot 10^{-5}$ або $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л не поглинають. Було встановлено, що оптична густина (D) розчинів хлоридів металів у присутності лігандів для систем $\text{CuCl}_2 - L_1; \text{CuCl}_2 - L_2; \text{NiCl}_2 - L_2; \text{CuCl}_2 - L_3; \text{NiCl}_2 - L_3$ зростає у порівнянні із розчинами чистих лігандів. На факт комплексоутворення одностайно вказують достатньо великі різниці в оптичних густинах (ΔD) сумішів та чистих лігандів. Для системи $\text{NiCl}_2 - L_1 \Delta D = 0$, що свідчить про відсутності в ній взаємодії при наданих умовах.

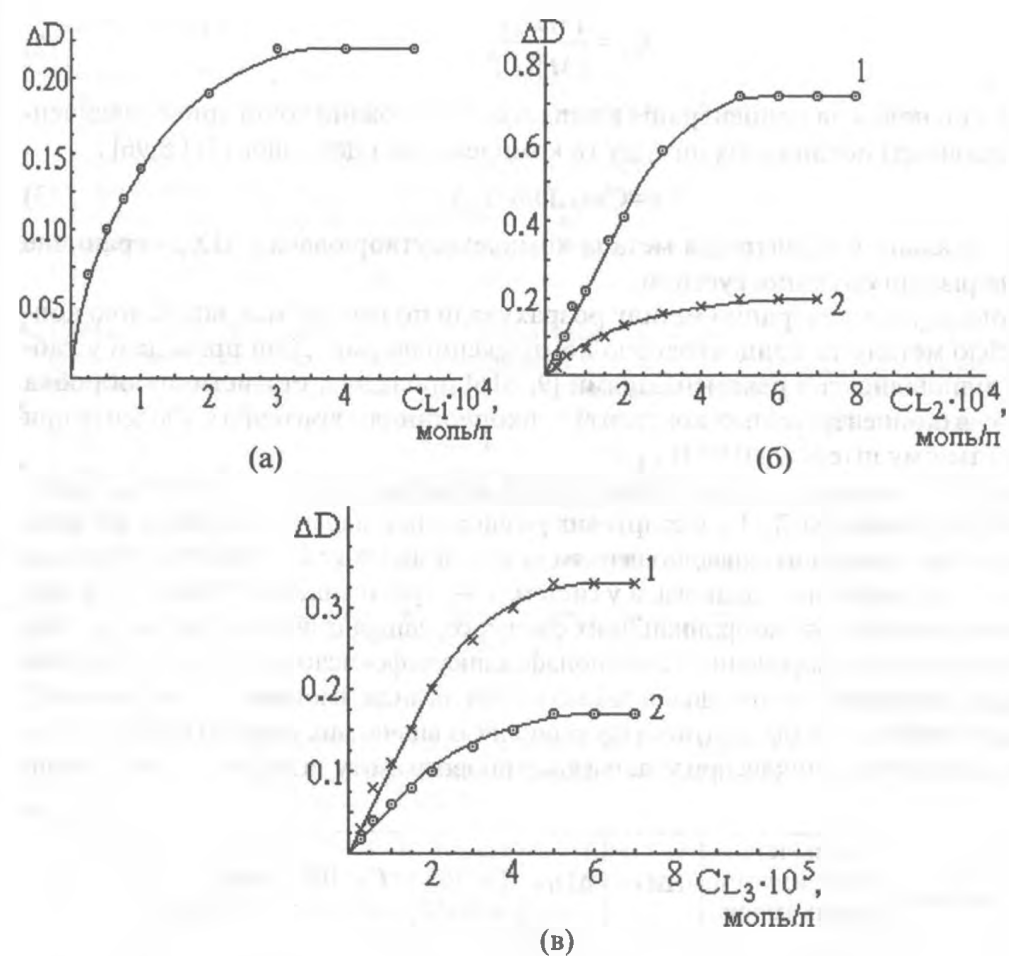
Визначення складу комплексів було проведено за методом зсуву рівноваги, принцип якого заснован на вивченні рівноваги реакції:



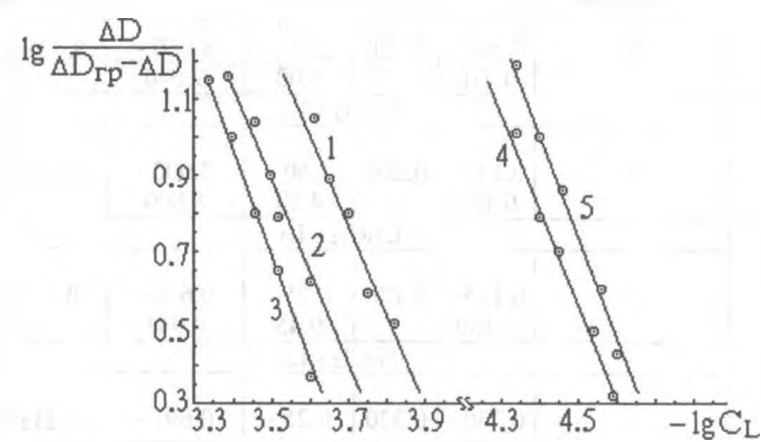
Тут n стехіометричний коефіцієнт. Для цього були використані серії розчинів із постійною концентрацією метала-комплексоутворювача та змінними концентраціями L_1, L_2, L_3 на довжинах хвиль, відповідаючих максимальній різниці у оптичних густинах сумішів та лігандів: $\lambda_{\text{max}} = 290$ нм для системи $\text{CuCl}_2 - L_1$, 440 нм для системи $\text{CuCl}_2 - L_2$; 270 нм для системи $\text{CuCl}_2 (\text{NiCl}_2) - L_3$. Вивчення таких серій розчинів дозволяє більш повно охарактеризувати ступінчате комплексоутворення. Отримані результати були оброблені у вигляді діаграм ΔD -концентрація ліганда (мал. 1.).

Обмежано-логіфімічним методом Бента-Френча [7,252]: за тангенсом кута нахилу залежностей, доведених на мал. 2. Було знайдено значення $-\lg \Delta D / (\Delta D_{\text{гр}} - \Delta D) - \lg C_L$, яке дорівнює для вивчених систем двум.

Виходячи з схеми (1), константа стійкості комплексів, які утворюються у досліджених системах, має вигляд виразу (2):



Мал. 1. Залежність різниці оптичної густини (ΔD) від концентрації L_1 , L_2 , L_3 у системах $\text{CuCl}_2 - L_1$ ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) (а); $\text{CuCl}_2 - L_2$ (1); $\text{NiCl}_2 - L_2$ (2) ($C_{\text{M}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (б); $\text{CuCl}_2 - L_3$ (2); $\text{NiCl}_2 - L_3$ (1) ($C_{\text{M}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) (в)



Мал. 2. Визначення складу комплексів у системах $\text{CuCl}_2 - L_1$ (1); $\text{CuCl}_2 - L_2$ (2); $\text{NiCl}_2 - L_2$ (3); $\text{CuCl}_2 - L_3$ (4); $\text{NiCl}_2 - L_3$ (5)

$$K_c = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}, \quad (2)$$

де $[ML_n]$ – рівноважна концентрація комплексу C_k у кожній точці кривої насичення при наявності поглинання ліганду та комплексу яка дорівнює (3) [8,96] :

$$C_k = C_m(\Delta D / \Delta D_{гр}), \quad (3)$$

де C_m – загальна концентрація металу-комплексоутворювача, $\Delta D_{гр}$ – граничне значення різниці оптичної густини.

Рівноважну концентрацію металу розраховували по різниці між загальною концентрацією металу та концентрацією комплексної форми. Дані приведені у таблиці. У відповідності з рекомендаціями [9, 516] проведена статистична обробка результатів (концентраційних констант) з використанням критерію Ст'юдента при довірительному інтервалі 0.95 ($t_{0.95}$).

У результаті проведеного дослідження було визначено, що в усіх вивчених системах, за виключенням $NiCl_2 - L_1$, у спиртових розчинах при наданому значенні рН існують комплекси з мольним співвідношенням метал: ліганд = 1 : 2. Стійкість комплексів у системах 1-3 приблизно однакова, а у системах 4-5 трохи вища (таблиця). Усі комплекси можна віднести до координаційних сполук середньої стійкості. Звертає на себе увагу той факт, що у порівнянні з 2-амінонафталінсульфоюкислотою-5 у розглядаємих комплексах координується не одна, а дві молекули ліганда. Імовірно, ця зміна складу комплексів пов'язана із бідентатною координацією вивчаємих основ Шиффа з утворенням шестичленних циклів при участі азометинового азоту та кисню гідроксогрупи.

Таблиця

№ системи	Кількість експериментальних точок	ΔD	$\Delta D_{гр}$	$C_L \cdot 10^4$, моль/л	$C_k \cdot 10^5$, моль/л	$\lg K_c = \lg K_{ср} \pm t_{0.95} \cdot S_m^*$
1	$CuCl_2 - L_1$					
	5	0.168 - 0.205	0.220	1.50 - 2.50	7.360 - 16.240	8.54 ± 0.25
2	$CuCl_2 - L_2$					
	5	0.580 - 0.710	0.720	2.50 - 5.00	8.060 - 9.640	8.53 ± 0.16
3	$NiCl_2 - L_2$					
	5	0.140 - 0.190	0.200	2.50 - 4.50	7.000 - 8.800	8.19 ± 0.20
4	$CuCl_2 - L_3$					
	5	0.115 - 0.160	0.170	0.25 - 0.45	0.676 - 0.941	10.16 ± 0.28
5	$NiCl_2 - L_3$					
	5	0.230 - 0.315	0.330	0.25 - 0.45	0.697 - 0.832	10.21 ± 0.06

* S_m (стандартна помилка) складає для систем : 1 – 0.083; 2 – 0.058; 3 – 0.072; 4 – 0.101; 5 – 0.022 .

Література

1. Сейфуллина И. И., Скороход Л. С. О комплексообразовании меди (II) с 1-нафтиламин-8- и 1-нафтиламин-5-сульфокислотами в диметилсульфоксиде // Коорд. химия. 1984. — 10, — № 1, — С. 40.
2. Сейфуллина И. И., Скороход Л. С. О комплексообразовании меди (II), кобальта (II) и (III) в неводных и смешанных водно-органических растворителях // Тез. докл. III Всес. сов. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". — Иваново, 1984. — С. 314.
3. Сейфуллина И. И., Скороход Л. С., Андреев А. Д. Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфокислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. 1985. — 55, — № 11, — С. 2559.
4. Сейфуллина И. И., Скороход Л. С. Исследование взаимодействия Cu(II), Co(II) в неводных и смешанных водно-органических растворителях // Тез. докл. V Всес. сов. по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений. — Ростов-на-Дону, 1985. — С. 117.
5. Скороход Л. С. Комплексообразование кобальта(II), никеля(II), меди(II) с производными нафталинсульфокислот // Дис. канд. хим. наук. — Одесса, 1991. — 217 с.
6. Сейфуллина И. И., Скороход Л. С., Минин В. В. и др. Исследование комплексообразования меди (II) с производными сульфокислот нафталина методом ЭПР // Ж. неорганической химии. 1991. — 36, — № 8, — С. 2086.
7. Булатов М. И., Калинин Н. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. — Л., 1986. — 432 с.
8. Скопенко В. В., Григорьева В. В. Координационная химия. Практикум. — К., 1984. — 232 с.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М., 1976. — 541 с.

Скороход Л. С., Джамбек С. А., Сейфуллина И. И., Гудимович Т. Ф.

Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II), НИКЕЛЯ(II) С ПРОДУКТАМИ
КОНДЕНСАЦИИ 2-АМИНОНАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ -5**

Резюме

Впервые синтезированы основания Шиффа – продукты конденсации 2-аминонафталинсульфокислоты-5 с α -гидрокси- α -фенилацетофеноном, 1-гидрокси-2-бензальдегидом и 2-гидрокси-1-нафталальдегидом. Проведено спектрофотометрическое исследование комплексообразования полученных оснований Шиффа с хлоридами Cu(II), Ni(II) в этаноле при pH 8. Установлены состав и устойчивость комплексов.

Ключевые слова: 2-аминонафталинсульфокислота-5, основания Шиффа, спектрофотометрия, бензальдегид, нафталальдегид

Скороход Л. С., Джамбек С. О., Сейфулліна І. Й., Гудимович Т. Ф.

Skorohod L. S., Dzhambek S. A., Seifullina I. I., Gudimovich T. Ph.

The Odessa National University, department of general chemistry and polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

**SPECTROPHOTOMETRIC RESEARCH OF A COMPLEX FORMATION
OF CUPRUM (II), NICKEL (II) WITH PRODUCTS OF CONDENSATION
OF 2-AMINONAPHTHALENSULPHONIC ACID -5**

Summary

The Schiff's basis – products of condensation of 2-aminonaphthalensulfonic acid-5 with α -hydroxy- α -phenylacetophenone, 1-hydroxy-2-benzaldehyde and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde are synthesized for the first time. The spectrophotometric research of a complex formation of the obtained Schiff's basis with chlorides of Cu (II), Ni (II) in ethanol is conducted at pH 8. Are established a structure and stability of complexes.

Keywords: 2-aminonaphthalensulphonic acid-5, Schiff's basis, spectrophotometry, benzaldehyde, naphthaldehyde