

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ КОБАЛЬТА С 4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО) НАФТОЛОМ-1 В РАСТВОРЕ

Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина
e-mail: alexch@ukr.net

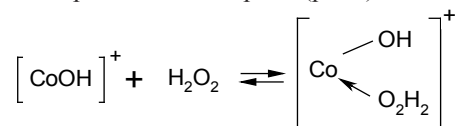
В координационной и аналитической химии особый интерес представляют реакции комплексообразования между органическим лигандом (реагентом) и ионом металлом-комплексообразователем переменной валентности, сопровождающиеся процессом взаимного окисления-восстановления, т.е. без введения в реакционную систему вещества, обладающего окислительно-восстановительными способностями или при наложении внешнего потенциала. Примерами подобных реакций могут служить взаимодействия редокс-реагента 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 (кармоазин – **КАН**) с редокс-парами следующих ионов: $E^0(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33$ В; $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,907$ В; $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51$ В; $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,74$ В; $E^0(\text{VO}^{3+}/\text{V}^{3+}) = 1,26$ В; $E^0(\text{SeO}_4^{2-}/\text{Se}^{4+}) = 1,15$ В описанные авторами в работах [1-6]. В ходе указанных реакций ионы металлов восстанавливаются, а молекулы КАН окисляются до азоксисоединения, с последующим связыванием новообразованных форм металла и реагента в комплексное соединение (**КС**) определенной стехиометрии и строения.

В данной работе изучена реакция комплексообразования кобальта с КАН в растворе. Известно, что ионы двухвалентного кобальта, как правило, дают устойчивые КС с неорганическими лигандами, а при взаимодействии с рядом органических лигандов различных классов Co(II) окисляется до Co(III) и образует соответствующее КС. Учитывая, что КАН, как отмечено выше, участвует в реакциях с элементами переменной валентности только в высших степенях окисления, изучены условия взаимодействия Co(II) с КАН в присутствии неорганических окислителей. Установлено, что только в случае введения в химическую систему пероксида водорода КАН реагирует с ионами кобальта с образованием КС.

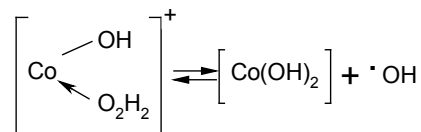
В ходе протекания реакции наблюдается изменение окраски реакционной смеси с батохромным сдвигом основной полосы ($\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм) в длинноволновую область спектра ($\lambda_{\text{макс}} = 600$ нм). Из данных спектрофотометрических исследований установлена стехиометрия продуктов взаимодействия $\text{Co(III)}:\text{КАН} = 1:3$; рассчитаны молярный коэффициент светопоглощения ($\epsilon = 5300$ при $\lambda_{\text{макс}} = 600$ нм), а также константа устойчивости образующегося комплекса ($K_{\text{уст}} \approx 2,35 \cdot 10^9$). Экстракционно-фотометрически определен заряд новообразованного КС равный 6^- , который, несомненно, связан с наличием шести внешнесферных сульфогрупп молекул КАН.

На основании полученной информации составлены соответствующие уравнения реакций, с учетом электронно-ионного баланса, адекватно описывающие протекающие процессы в изучаемой системе, а также предполагаемое строение КС:

1. Образование комплексного иона с пероксидом водорода (рН 8):



2. Разложение комплексного иона с выделением радикала гидроксила-ОН и иона кобальта (III):

3. Комплексообразование: $[\text{Co(OH)}_2]^+ + 3\text{HR}^{2-} = [\text{Co(R)}_3]^{6-} + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$,где HR^{2-} – молекула КАН с двумя сульфогруппами.

1. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. *Укр. хим. журн.*, 2008, 74, 7-12.
2. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. *Вісн. харк. ун-ту, Хімія*. 2008, 16, 136-141.
3. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Хомутова М.Н. *Укр. хим. журн.*, 2009, 75, 106-110.
4. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. *Методы и объекты химического анализа*. 2010, 5, 172-178
5. Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. *Укр. хим. журн.*, 2012, 78, 20-25
6. Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. *Укр. хим. журн.*, 2014