

УДК 543.4:535.6

А.Н.Чеботарев*, В.П.Дубовый, А.В.Демчук, А.А.Клочкова, Д.В.Снигур

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ (II) С НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ХЛОРИДА (ПЕРХЛОРАТА) 6,7-ДИГИДРОКСИБЕНЗОПИРИЛИЯ В РАСТВОРАХ*Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина*** e-mail: alexch@ukr.net*

Изучено комплексообразование меди (II) с рядом алкил- и фенилпроизводных хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия (ДОХ). Состав комплексов $\text{Cu(II)} : \text{ДОХ} = 1:2$ установлен спектрофотометрическими методами. На основании совокупности спектрофотометрических и масс-спектрометрических данных предложен химизм комплексообразования. Показано, что комплексообразователем выступает катион Cu^{2+} , а лиганд вступает в реакцию в форме ангидрооснования. Определены химико-аналитические характеристики образующихся комплексов и отмечено, что наиболее интенсивно окрашенными и устойчивыми являются комплексы Cu(II) с хлоридами (перхлоратами) 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия и 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилбензопирилия.

К л ю ч е в ы е с л о в а: хлориды (перхлораты) 6,7-дигидроксибензопирилия, медь (II), комплексообразование, спектрофотометрия.

ВВЕДЕНИЕ. Медь является жизненно важным элементом, который входит в состав многих витаминов, гормонов, ферментов, участвует в процессах обмена веществ, в тканевом дыхании и т.д. [1]. В биологических системах так называемый медный счетчик действует на токсичность цинка, что свидетельствует об антагонизме пары Cu-Zn [2]. С другой стороны, избыточное количество меди вредно не только для человека, но и для других организмов. причем медь и ее соли более токсичны для некоторых низших организмов, чем для людей [3]. Увеличение содержания меди в окружающей среде происходит за счет промышленных и бытовых отходов, дампинга шахтных вод и производственных стоков. Таким образом, необходимость разработки новых спектрофотометрических методик с улучшенными характеристиками является востребованным направлением современной аналитической химии.

Общеизвестно, что и на сегодняшний день важная роль в химическом анализе принадлежит органическим реагентам, поскольку они обладают широким спектром возможностей благодаря применению как для определения ио-

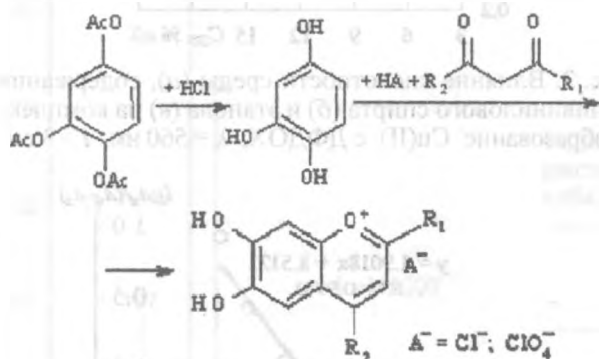
нов металлов, так и для их концентрирования или разделения, а также в качестве модификаторов различных твердых носителей. Поиск новых реагентов, моделирование их свойств и целенаправленный синтез с возможной последующей модификацией структуры остается перспективной задачей [4]. По нашему мнению, заслуживают внимания 2,4-замещенные производные хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия (*o*-диоксихроменолы — ДОХ), которые являются весьма реакционноспособными соединениями и могут вступать в окислительно-восстановительные реакции, образовывать комплексы с поливалентными и легкогидролизующими ионами металлов. Некоторые ДОХ применяются для спектрофотометрического, экстракционно- и сорбционно-спектрофотометрического определения ряда ионов металлов (Ga(III) , In(III) , Bi(III) , Mo(VI) , W(VI)) [5, 6]. Немаловажным является то, что препаративный синтез ДОХ относительно прост и заключается в конденсации трехатомных фенолов с β -дикарбонильными соединениями, например ацетилацетоном, безоилацетоном и дибензоилметаном.

Исходя из изложенного выше, цель дан-

© А.Н.Чеботарев, В.П.Дубовый, А.В.Демчук, А.А.Клочкова, Д.В.Снигур, 2018

ной работы состоит в исследовании и оптимизации условий комплексообразования меди (II) с рядом производных хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксibenзопирилия, содержащих алкильные и фенильные заместители в положениях 2 и 4; установлении химизма реакций, стехиометрии продуктов взаимодействия, а также химико-аналитических характеристик новых аналитических форм для определения меди (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Производные 6,7-дигидроксibenзопирилия (хлориды и перхлораты): 6,7-дигидрокси-2,4-диметилбензопирилия (ДМДОХ), 6,7-дигидрокси-2-метил-4-фенилбензопирилия (МФДОХ) и 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия (ДФДОХ) синтезировали конденсацией эквимольных количеств пирогаллола А и соответствующего β-дикарбонильного соединения (пентан-2,4-дион (ацетилацетон), 1-фенилбутан-1,3-дион (бензоилацетон), 1,3-дифенилпропан-1,3-дион (добензоилметан)) в уксуснокислой среде в присутствии хлороводорода (или хлорной кислоты), согласно схеме:



Чистоту синтезированных соединений устанавливали методом ВЭЖХ-МС на хроматографе Agilent Technologies 1260 Infinity с масс-детектором Agilent Technologies 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS (температура колонки 40 °С; инъекционный объем 20 мкл; колонка — Zorbax 4.6x100 мм, 3.5 мкм; подвижная фаза — метанол : 0.05 %-й водный раствор трифторуксусной кислоты, 45:55). Структуру подтверждали масс-спектрометрическим методом. Масс-спектры регистрировали методом FAB

на масс-спектрометре VG 70-70EQ с использованием пучка атомов Хе с энергией 8 кВ и применением *m*-нитробензилового спирта в качестве матрицы.

Электронные спектры поглощения в области 380—780 нм регистрировали на спектрофотометрах Specord UV VIS и СФ-56 в кюветках с толщиной поглощающего слоя 1, 2 и 3 см. Кислотность среды контролировали стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1 МЗ на иономере И-160, отградуированном по стандартным рН-буферным растворам.

Рабочие растворы ДОХ с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ готовили, растворяя точную навеску сухого реагента в этаноле (в случае ДМДОХ — в дистиллированной воде). Рабочий раствор Cu(II) с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ готовили растворением навески кристаллогидрата CuCl₂·2H₂O и стандартизовали титриметрически. Растворы с меньшими концентрациями получали разбавлением исходных непосредственно перед использованием. Применяли реактивы квалификации не ниже ч.д.а., необходимую кислотность создавали растворами серной, азотной кислот и гидроксида натрия, а также с помощью уксусно-ацетатного буферного раствора.

Для оптимизации условий проведения реакции комплексообразования растворы Cu(II) и ДОХ с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ смешивали в разных мольных соотношениях в интервале рН 1—8 (ΔрН 0.5), а для стабилизации комплекса в раствор вводили разные объемы 2 %-го раствора поливинилового спирта и/или этанола (ЭТ) и регистрировали интенсивность светопоглощения относительно раствора холостого опыта. Стехиометрию продуктов взаимодействия устанавливали методами изомольных серий и сдвига равновесия; молярные коэффициенты светопоглощения и константы устойчивости рассчитывали по методу Н.П.Комаря [7].

В оптимальных условиях, при взаимодействии 0.01 моль/дм³ растворов ДОХ и меди (II) в стехиометрических отношениях выделены комплексы в твердом виде и изучены методом масс-спектрометрии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Изменения в электронных спектрах поглощения при комплексообразовании меди с ДОХ в целом подобны. Для примера на рис. 1 приведены спектры поглощения в системе Cu(II) —ДФДОХ. Как видно из рисунка, реагент имеет одну широкую полосу светопоглощения с максимумом при 460 нм, а образование комплекса с Cu(II) приводит к появлению новой полосы поглощения с максимумом при 560 нм.

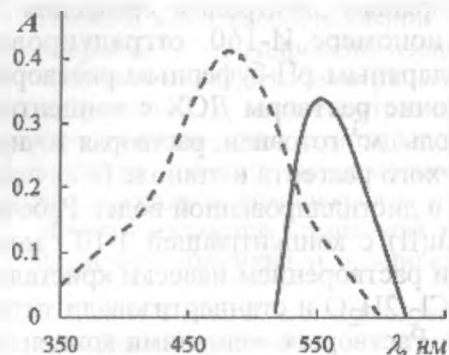


Рис. 1. Спектры светопоглощения реагента (пунктирная линия, раствор сравнения — вода) и комплекса (сплошная линия, дифференциальная запись). рН 5, $l=3$ см.

При оптимизации условий взаимодействия меди (II) с ДОХ исследовали влияние кислотности среды, содержания этанола и поливинилового спирта на комплексообразование в исследуемых системах. В качестве примера (рис. 2) представлены результаты, полученные при изучении системы Cu(II) —ДФДОХ.

Из рис. 2, а видно, что максимальный выход комплекса с ДФДОХ наблюдается при рН 5, а также при введении в систему 0.2 % об. поливинилового спирта (рис. 2, б) и 10 % об. этанола (рис. 2, в). В случае взаимодействия Cu(II) с ДМДОХ достаточно вводить в систему только 0.3 % об. поливиниловый спирт, что связано с хорошей растворимостью самого ДМДОХ в воде. При комплексообразовании Cu(II) с МФДОХ для стабилизации комплекса достаточно этанола, вводимого с реагентом (4 % об.) и 0.2 % об. поливинилового спирта.

Состав комплексов Cu(II) с ДОХ (на примере ДФДОХ) определяли классическими спектрофотометрическими методами: изомолярных

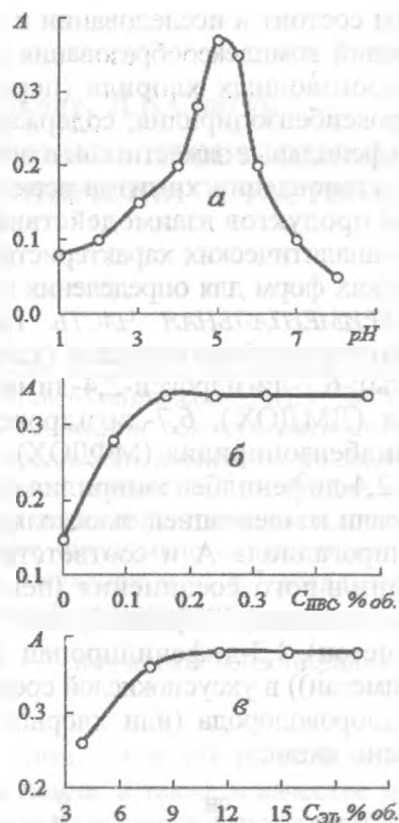


Рис. 2. Влияние кислотности среды (а), содержания поливинилового спирта (б) и этанола (в) на комплексообразование Cu(II) с ДФДОХ, $\lambda=560$ нм, $l=3$ см.

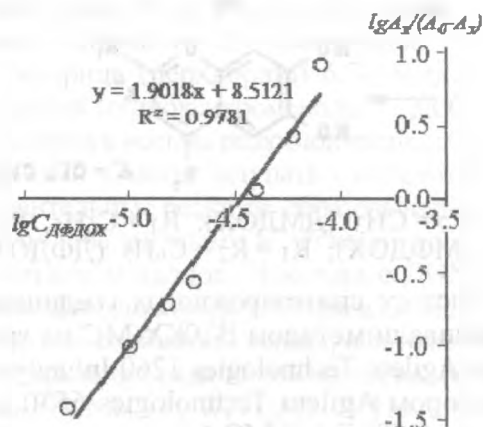


Рис. 3. Определение состава комплекса методом сдвига равновесия. рН 5, $\lambda=560$ нм, $l=3$ см.

серий и сдвига равновесия (рис. 3) в оптимальных условиях их образования. Анализ данных, приведенных на рис. 3, а также получен-

ных перечисленными выше методами, подтверждает образование комплекса Cu(II) : ДФДОХ состава 1:2.

С двумя другими производными ДОХ — ДМДОХ и МФДОХ комплексообразование протекает аналогично. Продукты взаимодействия в системах Cu(II)—ДОХ выделены в твердом состоянии и исследованы методом масс-спектрометрии (рис. 4). В масс-спектре присутствует сигнал с m/z 566, который соответствует комплексу состава 1:2, сигнал с m/z 315, появляющийся в результате отщепления одной молекулы МФДОХ и соответствующий частице CuL^+ , а также сигнал МФДОХ в форме ангидрооснования с m/z 253 и набор сигналов, отвечающих его фрагментации. В случае двух других комплексов

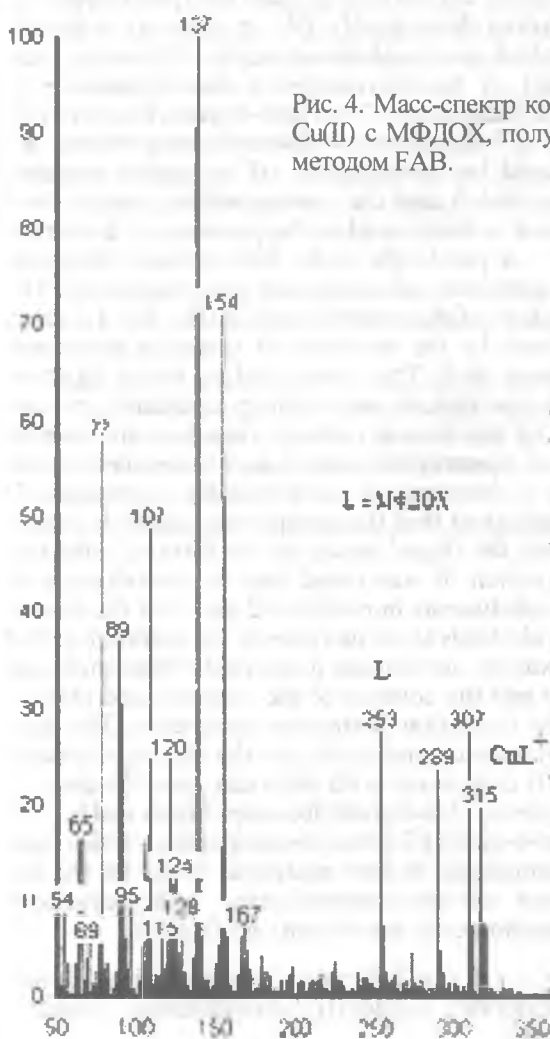
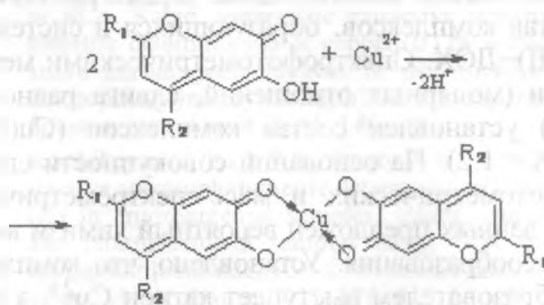


Рис. 4. Масс-спектр комплекса Cu(II) с МФДОХ, полученный методом ФАВ.

в масс-спектрах наблюдается подобная картина.

Основываясь на полученных экспериментальных результатах и литературных данных о состоянии Cu(II) и ДОХ [8, 9] в растворах, можно предложить следующую схему комплексообразования в растворе:



Основные химико-аналитические характеристики комплексов рассчитаны и обобщены в таблице. Согласно приведенным в ней данным следует заключить, что введение фенильных заместителей в положения 2 и 4 бензопирилевого цикла ДОХ, при переходе от ДМДОХ к ДФДОХ, приводит к повышению оптимального рН комплексообразования, увеличению молярного коэффициента поглощения и контрастности реакции, а также к образованию более

Условия образования и химико-аналитические характеристики комплексов Cu(II) с производными 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах

Реагент	Cu(II) : ДОХ	pH _{опт}	C _{ПВС}		ε · 10 ⁻⁴ (λ, нм)	lgβ
			% об.	C _{ЭТ}		
ДМДОХ (R ₁ =R ₂ =CH ₃)	1:2	4.1	0.3	—	0.5 (480)	9.0
МФДОХ (R ₁ =C ₆ H ₅ ; R ₂ =CH ₃)	1:2	4.5	0.2	4	3.0 (540)	9.4
ДФДОХ (R ₁ =R ₂ =C ₆ H ₅)	1:2	5.0	0.2	10	3.5 (560)	10.1

прочных комплексов. Комплексы Cu(II) с ДОХ экстрагируются хлороформом, что свидетельствует об их электронейтральности. Наиболее интенсивно окрашенными являются комплек-

ных перечисленными выше методами, подтверждает образование комплекса Cu(II) : ДФДОХ состава 1:2.

С двумя другими производными ДОХ — ДМДОХ и МФДОХ комплексообразование протекает аналогично. Продукты взаимодействия в системах Cu(II)—ДОХ выделены в твердом состоянии и исследованы методом масс-спектрометрии (рис. 4). В масс-спектре присутствует сигнал с m/z 566, который соответствует комплексу состава 1:2, сигнал с m/z 315, появляющийся в результате отщепления одной молекулы МФДОХ и соответствующий частице CuL^+ , а также сигнал МФДОХ в форме ангидрооснования с m/z 253 и набор сигналов, отвечающих его фрагментации. В случае двух других комплексов

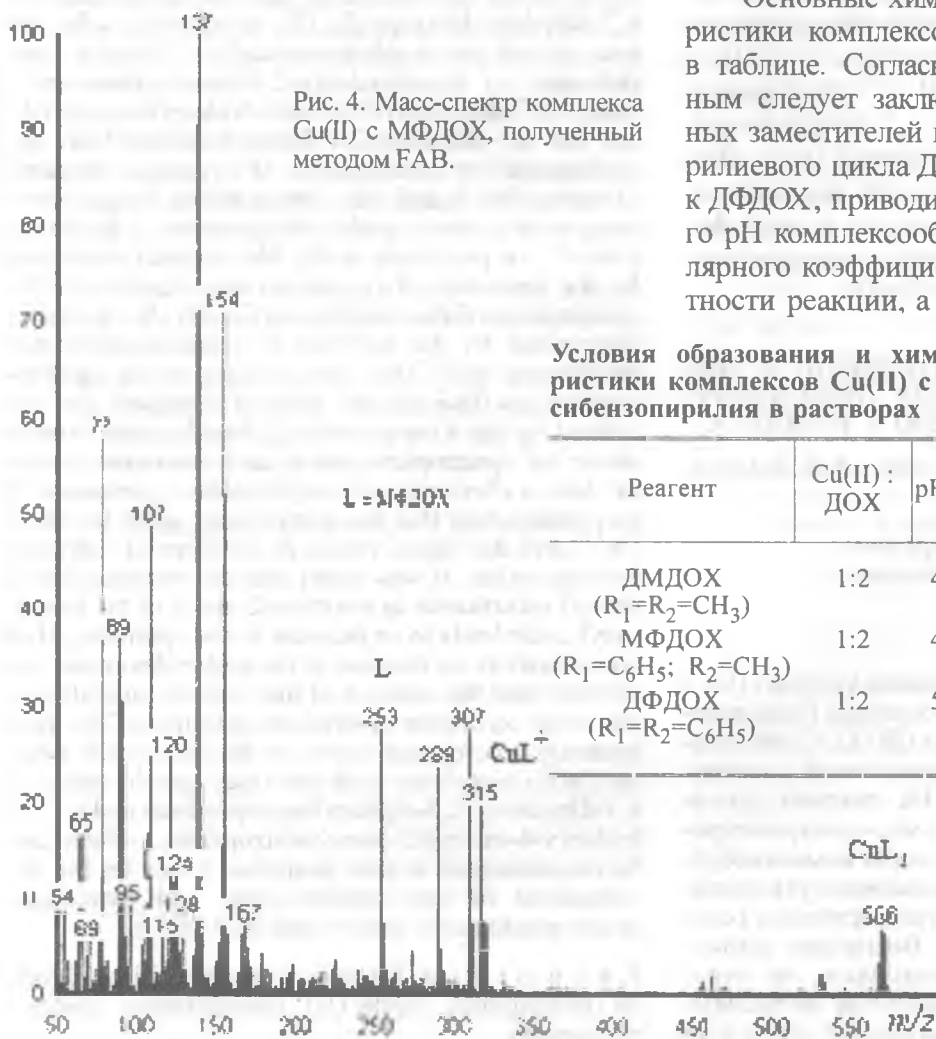
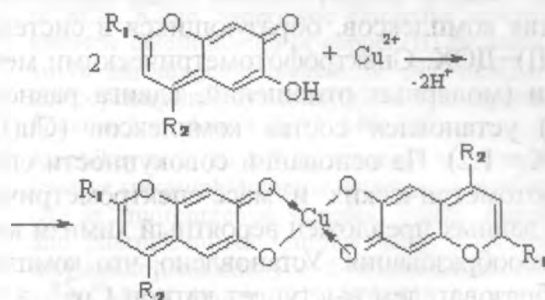


Рис. 4. Масс-спектр комплекса Cu(II) с МФДОХ, полученный методом FAB.

в масс-спектрах наблюдается подобная картина.

Основываясь на полученных экспериментальных результатах и литературных данных о состоянии Cu(II) и ДОХ [8, 9] в растворах, можно предложить следующую схему комплексообразования в растворе:



Основные химико-аналитические характеристики комплексов рассчитаны и обобщены в таблице. Согласно приведенным в ней данным следует заключить, что введение фенильных заместителей в положения 2 и 4 бензопирилиевого цикла ДОХ, при переходе от ДМДОХ к ДФДОХ, приводит к повышению оптимального pH комплексообразования, увеличению молярного коэффициента поглощения и контрастности реакции, а также к образованию более

Условия образования и химико-аналитические характеристики комплексов Cu(II) с производными 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах

Реагент	Cu(II) : ДОХ	pH _{опт}	C _{ПВС}	C _{ЭТ}	ε · 10 ⁻⁴ (λ, нм)	lgβ
			% об.			
ДМДОХ (R ₁ =R ₂ =CH ₃)	1:2	4.1	0.3	—	0.5 (480)	9.0
МФДОХ (R ₁ =C ₆ H ₅ ; R ₂ =CH ₃)	1:2	4.5	0.2	4	3.0 (540)	9.4
ДФДОХ (R ₁ =R ₂ =C ₆ H ₅)	1:2	5.0	0.2	10	3.5 (560)	10.1

прочных комплексов. Комплексы Cu(II) с ДОХ экстрагируются хлороформом, что свидетельствует об их электронейтральности. Наиболее интенсивно окрашенными являются комплексы

сы Cu(II) с МФДОХ и ДФДОХ, а соответствующие аналитические формы на их основе представляются эффективными для разработки методик спектрофотометрического и экстракционно-спектрофотометрического определения Cu(II).

Таким образом, в данной работе определены химико-аналитические характеристики и состав комплексов, образующихся в системах Cu(II)—ДОХ. Спектрофотометрическими методами (молярных отношений, сдвига равновесия) установлен состав комплексов (Cu(II) : ДОХ = 1:2). На основании совокупности спектрофотометрических и масс-спектрометрических данных предложен вероятный химизм комплексообразования. Установлено, что комплексообразователем выступает катион Cu^{2+} , а лиганд вступает в реакцию в форме ангидрооснования. Наиболее интенсивно окрашенными и устойчивыми являются комплексы Cu(II) с хлоридами (перхлоратами) 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия и 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилбензопирилия, которые могут быть рекомендованы в качестве новых аналитических форм для разработки методик спектрофотометрического и экстракционно-спектрофотометрического определения Cu(II).

КОМПЛЕКСООУТВОРЕННЯ КУПРУМУ(II) З ДЕЯКИМИ ПОХІДНИМИ ХЛОРИДУ (ПЕРХЛОРАТУ) 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІУ В РОЗЧИНАХ

О.М.Чеботарьов*, В.П.Дубовий, А.В.Демчук, А.О.Клочкова, Д.В.Снігур

Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

* e-mail: alexch@ukr.net

Вивчено комплексоутворення купруму (II) з рядом алкіл- і фенілпохідних хлориду (перхлорату) 6,7-дигідроксибензопірилію (ДОХ). Склад комплексів Cu(II) : ДОХ = 1:2 встановлений спектрофотометричними методами. На підставі сукупності спектрофотометричних і мас-спектрометричних даних запропонований хімізм комплексоутворення та показано, що комплексоутворювачем виступає катіон Cu^{2+} , а ліганд вступає в реакцію в формі ангидрооснови. Визначено хіміко-аналітичні характеристики комплексів, що утворюються, і відзначено, що найбільш інтенсивно забарвленими і стійкими є комплекси Cu(II) з хло-

ридами (перхлоратами) 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію і 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію.

К л ю ч о в і с л о в а : хлориди (перхлорати) 6,7-дигідроксибензопірилію, купрум (II), комплексоутворення, спектрофотометрія.

COMPLEXATION OF COPPER (II) WITH SOME DERIVATIVES OF 6,7-DIHYDROXYBENZOPYRILIUM CHLORIDE (PERCHLORATE) IN SOLUTIONS

A.N.Chebotaiev*, V.P.Dubovyi, A.V.Demchuk, A.O.Klochkova, D.V.Snigur

Odessa National I.I.Mechnikov University
2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082, Ukraine
* e-mail: alexch@ukr.net

In this work, the complexation of Cu(II) with 2, 4-substituted derivatives of chloride (perchlorate) of 6,7-dihydroxybenzopyrilyl (R) in aqueous solutions was studied spectrophotometrically. Chlorides (perchlorates) of 6,7-dihydroxy-2,4-dimethylbenzopyrilyl, 6,7-dihydroxy-2-methyl-4-phenylbenzopyrilyl and 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrilyl, are synthesized by condensation of equimolar amounts of pyrogallol A and the corresponding β -dicarbonyl compound in acetic acid in the presence of hydrogen chloride (or perchloric acid). The optimal conditions for the formation of complexes are established. The composition of the complexes (Cu (II) : R = 1:2) was determined by the methods of isomolar series and equilibrium shift. The corresponding molar light absorption coefficients and stability constants are calculated by the Komar method. Based on the combination of spectrophotometric and mass-spectrometric data, a chemistry of complexation is proposed. It was established that the complexing agent is cation Cu^{++} , and the ligand reacts in the form of anhydrohydrogenation. It was noted that the introduction of phenyl substituents in positions 2 and 4 of the benzopyrilyl cycle leads to an increase in the optimum pH of complexation, an increase in the molar absorption coefficient and the contrast of the reaction, and also leads to the formation of stronger complexes. The most intensely colored and stable are the electrically neutral Cu(II) complexes with chlorides (perchlorates) of 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrilyl and 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrilyl, which can be recommended as new analytical forms for the development of spectrophotometric and extraction-spectrophotometric determination of Cu(II).

К е y w o r d s : 6,7-dihydroxybenzopyrilyl chloride (perchlorate), copper (II), complexation, spectrophotometry.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биэлементы в медицине. - М.: Мир, 2004.
2. Nalawade R.A., Nalawade A.M., Kamble G.S., Anuse M.A. Rapid, synergistic extractive spectrophotometric determination of copper (II) by using sensitive chromogenic reagent N'',N'''-bis[(E)-5-(4-fluorophenyl)methylidene]thiocarbonohydrazide // *Spectrochim. Acta A.* -2015. -146. -P. 297-306.
3. Karthikeyan J., Naik P.P., Shetty A.N. A rapid extractive spectrophotometric determination of copper(II) in environmental samples, alloys, complexes and pharmaceutical samples using 4-[N,N(dimethyl)amino]benzaldehyde thiosemicarbazones // *Environ. Monit. Assess.* -2011. -176. -P. 419-426.
4. Savvin S.B., Shtykov S.N., Mikhailova A.V. Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis. // *Russ. Chem. Rev.* -2006. -75. - P. 341-349.
5. Екбаль А.К.Х. Диоксихроменолы, модифицированные поверхностно-активными веществами – реагенты для фотометрического определения некоторых ионов металлов: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.02 / АН УССР. Физ.-хим. институт им. А.В.Богатского. -Одесса, 1987.
6. Чеботарев А.Н., Шафран К.Л. Сорбционно-спектрофотометрическое определение молибдена в растительных материалах // *Укр. хим. журн.* -2000. -66, № 3-4. -С. 36-39.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам. -М.: Химия, 1985.
8. Snigur D., Chebotarev A., Bevziuk K. A tristimulus colorimetric study of the acid-base properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chlorides in solutions // *Moscow university chemistry bulletin.* -2017. -58, № 4. -P. 187-191.
9. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гид-

ролиз ионов металлов в разбавленных растворах -М.: Атомиздат, 1979.

REFERENCES

1. Skal'nyj A.V., Rudakov I.A. *Bioelements in medicine.* (Moscow: Mir, 2004). [in Russian].
2. Nalawade R.A., Nalawade A.M., Kamble G.S., Anuse M.A. Rapid, synergistic extractive spectrophotometric determination of copper (II) by using sensitive chromogenic reagent N'',N'''-bis[(E)-5-(4-fluorophenyl)methylidene]thiocarbonohydrazide. *Spectrochim. Acta A.* 2015. 146: 297.
3. Karthikeyan J., Naik P.P., Shetty A.N. A rapid extractive spectrophotometric determination of copper (II) in environmental samples, alloys, complexes and pharmaceutical samples using 4-[N,N(dimethyl)amino]benzaldehyde thiosemicarbazones. *Environ. Monit. Assess.* 2011. 176: 419.
4. Savvin S.B., Shtykov S.N., Mikhailova A.V. Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis. *Russ. Chem. Rev.* 2006. 75: 341.
5. Ekbal A.K.Kh. Ph.D (Chem.) Thesis. (Odessa, 1987). [in Russian].
6. Chebotarev A.N., Shafran K.L. Sorption-spectrophotometric determination of molybdenum in plant oils. *Ukr. Chem. J.* 2000. 66 (3-4): 36.
7. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *A practical guide to photometric analysis methods.* (Moscow, Himija, 1985). [in Russian].
8. Snigur D., Chebotarev A., Bevziuk K. A tristimulus colorimetric study of the acid-base properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chlorides in solutions. *Moscow university chemistry bulletin.* 2017. 58 (4): 187.
9. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. *The hydrolysis of metal ions in dilute solutions.* (Moscow: Atomizdat, 1979). [in Russian].

Поступила 21.08.2018