

УДК 541.183:541.49

Н.В. Гудыма, А.К. Трофимчук

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ТИОКЕТОНОМ МИХЛЕРА НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ, АКТИВИРОВАННОГО N-(4-МЕРКАПТОФЕНИЛ)-N'-ПРОПИЛМОЧЕВИННЫМИ ИЛИ АМИНОБЕНЗТИАЗОЛПРОПИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

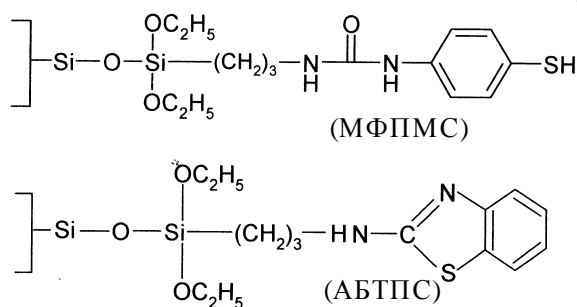
Взаимодействие ионов палладия, золота, серебра, платины и меди, координированных на поверхности кремнеземов с привитыми N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинными или аминобензтиазолпропильными группами, с водно-этанольным раствором тиокетона Михлера приводит к образованию интенсивно окрашенных разнолигандных комплексов с λ 520, 535, 520, 520 и 520 нм соответственно. На основании изотерм сорбции и метода электронной спектроскопии диффузного отражения предложен состав образующихся поверхностных комплексов металлов с тиокетоном Михлера и привитыми N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинными или аминобензтиазолпропильными группами.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время для сорбционного концентрирования микроколичеств металлов, а также создания тест-методов их анализа широко используют химически модифицированные кремнеземы (ХМК). Одним из методов повышения чувствительности и селективности определяемых элементов непосредственно в фазе сорбента является обработка ХМК с адсорбированным металлом органическими реагентами с образованием окрашенных разнолигандных комплексов [1].

В ряде случаев для этих целей успешно используют тиокетон Михлера (4,4'-бис-(диметиламино)тиобензофенон), который является избирательным и чувствительным реагентом по отношению к благородным металлам (БМ). Образующиеся комплексные соединения металлов с тиокетоном Михлера (ТКМ) характеризуются большой прочностью и высокими коэффициентами экстинкции. Комплексы Pd(II), Pt(II), Cu(I), Au(I), Ag(I), Hg(I) с ТКМ в растворе окрашены в красный или красно-фиолетовый цвет. Взаимодействие реагента с ионами Pt(IV), Au(III) и Hg(II) сопровождается их восстановлением до низших степеней окисления с последующим образованием окрашенных комплексов [2]. В работах [3, 4] показано, что при сорбции БМ на поверхности ХМК образуются координационно-ненасыщенные поверхностные комплексы, благодаря чему возможна дальнейшая координация ТКМ с образованием интенсивно окрашенных разнолигандных комплексов с максимумом поглощения в области 510—550 нм.

Цель данной работы — исследование процессов образования разнолигандных комплексов БМ, адсорбированных на поверхности силикагеля с привитыми N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинными или аминобензтиазолпропильными группами, и ТКМ.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В качестве сорбента использовали силикагель марки Silika gel 60 фирмы Merck (фракция 0.1—0.2 мм, удельная поверхность 260 м²/г, средний диаметр пор 12 нм), химически модифицированный продуктом взаимодействия γ -(триэтоксисилан)пропилизоцианата с 2- или 4-аминотиофенолом с получением в результате реакции силикагелей с привитыми N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинными [5] или аминобензтиазолпропильными группами:



Концентрацию аминобензтиазолпропильных групп определяли гравиметрическим анализом на содержание серы [6], концентрацию N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинных групп —

методом алкалометрического титрования для определения тиолов [7], а также гравиметрическим анализом на содержание серы. Согласно результатам анализа, концентрация функциональных групп МФПМС составляет 0.11 ± 0.01 ммоль/г, а АБТПС — 0.05 ± 0.005 ммоль/г.

Исходный раствор палладия (II) готовили растворением точной навески коммерческого препарата PdCl_2 квалификации х.ч. в 2 М HCl , золота (III) и платины (IV) — растворением точных навесок металлов в смеси концентрированных кислот квалификации х.ч. $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ (3:1) при нагревании, с последующим переводением в форму $\text{H[AuCl}_4]$ и $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, раствор меди (II) — растворением точной навески CuSO_4 квалификации х.ч. в 2 М H_2SO_4 .

Разнолигандные комплексы Pd(II), Au(III), Cu(II), Pt(IV), Ag(I), координированные на поверхности МФПМС и АБТПС, с ТКМ получали в две стадии. Вначале проводили при оптимальных условиях сорбцию БМ в статическом режиме. Затем адсорбат промывали дистиллированной водой, после чего к нему приливали $5 \text{ см}^3 1.8 \cdot 10^{-5}$ М раствора ТКМ в 50 %-м растворе этилового спирта, перемешивали 5 мин, переносили на фильтр и снова промывали дистиллированной водой.

Спектры диффузного отражения (СДО) воздушно-сухих образцов в диапазоне 200—1200 нм регистрировали на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda Bio 35 с интегрирующей сферой Labsphere RSA-PR-20. Спектры отражения приведены в координатах функция Гуревича–Кубелки–Мунка $F(R) = (1-R)^2/2R$ —длина волны, нм.

При исследовании процессов сорбции БМ на МФПМС и АБТПС были обнаружены различия в их сорбционных свойствах [8]. Результаты исследований представлены в таблице. Сорбция золота (III), палладия (II), серебра (I) и платины (IV) на МФПМС и АБТПС сопровождается окрашиванием сорбентов, что позволяет качественно и количественно определять присутствие металлов в растворе. Сорбция золота (III) на АБТПС сопровождается окрашиванием сорбента в серо-черный цвет, интенсивность которого пропорциональна количеству сорбированного металла на поверхности. Это явление позволяет качественно определять наличие микроколичеств золота в растворе. При сорбции платины (IV) на АБТПС образуются комплексные соединения зеленого цвета с максимумом при $\lambda = 776\text{—}780$ нм, интенсивность которой прямо пропорциональна содержанию металла в фазе сорбен-

Результаты сорбции БМ и меди на МФПМС и АБТПС

Металл	$\text{pH}_{\text{раст}}$	$\tau_{\text{сорб}}, \text{ мин}$	$R_{\text{сорб}}, \%$	$C_{\text{сорб}}, \text{ ммоль/г}$
АБТПС ($C_L = 0.05 \pm 0.005$ ммоль/г)				
Au(III)	1–2.5	5–10	95	0.025
Pd(II)	0.5–8	20–30	98	0.076
Ag(I)	5.5–8	15	20	0.049
Cu(II)	5.5–8	20	60	0.011
Cu(I)	4.5–8	20	20	—
Pt(IV)	1.5–2	90 при 90 °С 90 при 20 °С	85 0	0.022
МФПМС ($C_L = 0.11 \pm 0.01$ ммоль/г)				
Au(III)	1М HCl — pH 2.5	5–10	99.9	0.055
Pd(II)	0.5–8	20–30	99	0.090
Ag(I)	5.5–8	15	80	0.110
Cu(II)	5.5–8	20	85	0.012
Cu(I)	4.5–8	20	85	0.022
Pt(IV)	1М HCl — pH 1.3	90 при 90 °С 90 при 20 °С	70 0	0.051

П р и м е ч а н и е. pH — кислотность раствора; τ — время сорбции; R — степень сорбции; C — сорбционная емкость.

та. Определению платины (IV) при $\lambda = 776\text{—}780$ нм не мешают золото (III) и палладий (II), поскольку данные металлы, адсорбированные на поверхности АБТПС, в этой области не поглощают (рис. 1).

При сорбции палладия на МФПМС поверхность сорбента окрашивается от желтого до насыщенно-красного цвета, в зависимости от содержания адсорбированного металла, что позволяет количественно определять металл в пределах от 25 до 960 мкг на 0.1 г сорбента. Определению палладия не мешают золото (III), сорбция которого не сопровождается окрашиванием сорбента, и платина (IV), сорбция которой проходит только при повышении температуры до 90 °С [9]. При сорбции палладия на АБТПС сорбент окрашивается в горчично-желтые цвета. При максимальном заполнении поверхности МФПМС и АБТПС серебром сорбенты приобретают салатно-желтый и коричнево-серый цвета соответственно. Сорбция меди (II) не сопровождается окрашиванием поверхности сорбентов.

Обработка МФПМС с координированными на поверхности палладием, золотом, серебром, медью и платиной водно-этанольным раствором ТКМ, независимо от их окраски, приводит к образованию

разнолигандных комплексов красно-малинового цвета с λ 520, 535, 520, 520 и 520 нм (рис. 2), что соответствует комплексам металлов в низших степенях окисления с ТКМ. Также в спектрах наблюдаются максимум в области 440 нм, который отвечает адсорбированному к поверхности свободному ТКМ, и в некоторых случаях — слабый максимум в области 620 нм, соответствующий его окисленной форме [1]. Предположительно окисленная форма образуется либо за счет окисления ТКМ дисульфидными группами сорбента, либо вследствие восстановления до низших степеней окисления металла, адсорбированного на поверхности. Окисление

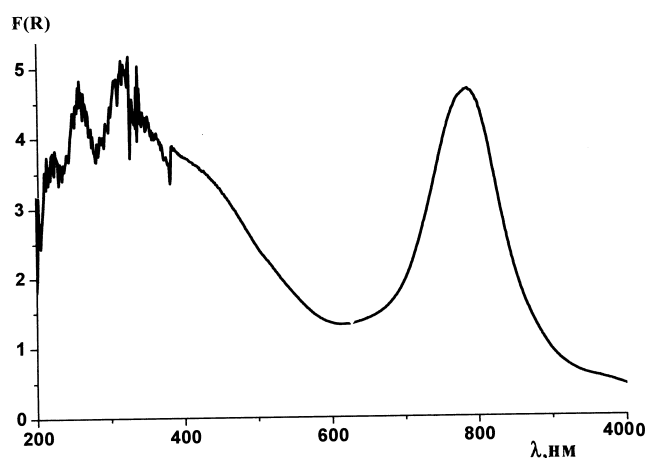


Рис. 1. СДО адсорбатов палладия, золота и платины на АБТПС. C_{Me} 220, 244 и 180 мкг на 0.1 г сорбента соответственно. $V = 25 \text{ см}^3$, pH 1.5.

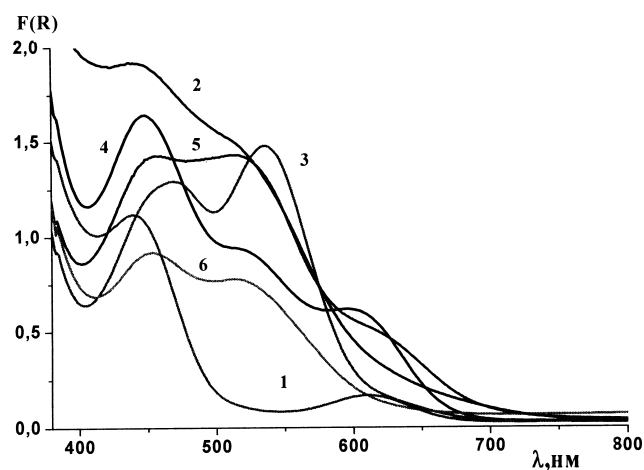


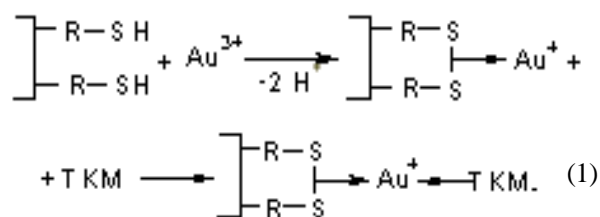
Рис. 2. СДО адсорбатов Pd(II) (2), Au(III) (3), Ag(I) (4), Cu(II) (5) и Pt(IV) (6) на МФПМС с ТКМ. C_{Me} , мкг: 0 (1), 73 (2), 85 (3), 75 (4), 50 (5), 88 (6), $m_{сорб} = 0.1 \text{ г}$, $1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, раствор ТКМ в 50 %-м этаноле; $V = 25 \text{ см}^3$.

дисульфидными группами сорбента подтверждается тем фактом, что при обработке сорбента МФПМС водно-этанольным раствором ТКМ в спектре наблюдается слабый максимум в области 620 нм (рис. 2, кривая 1). Образование дисульфидных групп на поверхности сорбента, видимо, происходит в результате частичного окисления привитых групп поверхности кислородом воздуха.

На кривых 3 и 6 (рис. 2) нет максимума в области 620 нм, что свидетельствует о восстановлении золота и платины до низших степеней окисления функциональными группами сорбента, так как восстановление металлов при участии ТКМ привело бы к его окислению, а следовательно, и к образованию максимума в области 620 нм, нами не наблюдаемого.

Обработка МФПМС с адсорбированными золотом, медью и платиной раствором ТКМ в присутствии восстановителя, 10 %-го раствора гидроксиламина, приводит к окрашиванию поверхности в красно-малиновый цвет с λ 535, 520 и 520 нм. Максимум в области 620 нм в спектре МФПМС с адсорбированными золотом (I) и платиной (II) отсутствует, что подтверждает изложенное выше мнение о восстановлении золота (III) при взаимодействии с МФПСС до одновалентного, платины (IV) — до двухвалентного состояния функциональными группами сорбента.

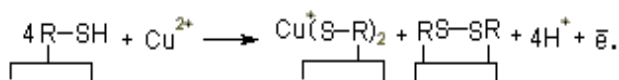
Координация внешнего лиганда ТКМ к адсорбату МФПМС и состав комплекса $M : L = 1 : 2$ [8] позволяют сделать вывод о сорбции координационно-ненасыщенного золота (I) по дисульфидным группам в соответствии со схемой:



Аналогично происходит сорбция и восстановление платины (IV) с последующей координацией внешнего лиганда ТКМ.

Слабый максимум в области 602 нм наблюдается в СДО смешанолигандных комплексов меди на поверхности МФПМС с ТКМ (рис. 2, кривая 5). Это, возможно, связано с нахождением на поверхности сорбента свободных дисульфидных групп, которые образуются в результате частичного восстановления меди (II), с последующей ко-

ординацией одновалентной меди по меркаптофенилпропилмочевинным группам, подобно комплексам, образующимся на меркаптопропилном сорбенте [4] согласно схеме:



Координация меди (I) на поверхности сорбента подтверждается наличием максимума в области 520 нм на кривой 5 рис. 2. Низкое значение сорбционной емкости по меди относительно функциональных групп сорбента также свидетельствует в пользу данного предположения. Методом ЭПР доказано нахождение комплексов двухвалентной меди на поверхности МФПМС, которая частично координируется по дисульфидным группам. Таким образом, сорбция меди на МФПМС сопровождается образованием двух типов комплексов меди с различной степенью окисления.

СДО в УФ-области характеризуется полосами с четко выраженной колебательной структурой, которые отвечают поглощению лиганда: малоинтенсивная полоса с максимумом при 210 нм отнесена к $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу. Перегиб в длинноволновой области не имеет четко выраженного максимума, что объясняется перекрытием двух полос поглощения. Разложение спектра на гауссовы составляющие позволяет выделить две взаимно перекрывающиеся полосы в области 265 и 295 нм (рис. 3, а), отвечающие $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу ароматической системы и $n \rightarrow \pi^*$ -переходу заместителя [9, 10].

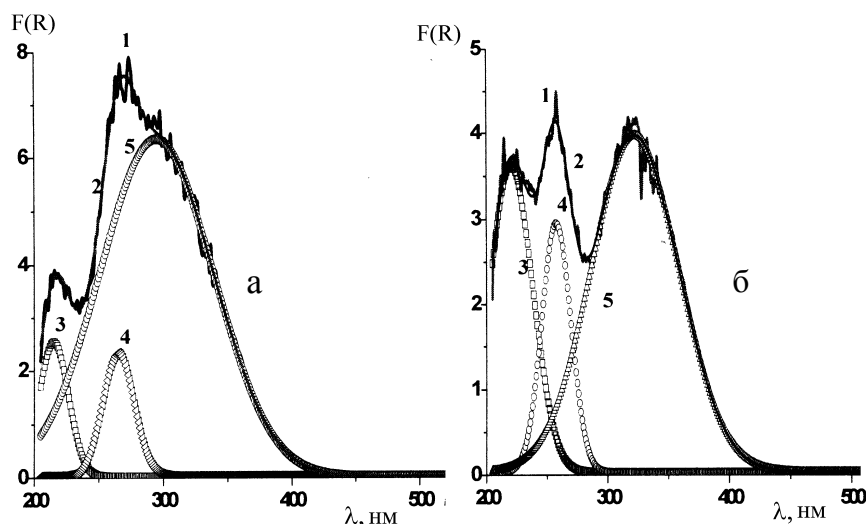


Рис. 3. СДО МФПМС (а) и АБТПС (б): 1 — экспериментальный спектр; 2 — интегрирующая кривая; 3–5 — гауссовы составляющие.

Подобные комплексообразующие свойства наблюдаются при сорбции исследуемых металлов на АБТПС и последующей обработке адсорбатов водно-этанольным раствором тиокетона Михлера.

При обработке АБТПС с адсорбированным золотом водно-этанольным раствором ТКМ поверхность окрашивается в красно-малиновый цвет с $\lambda = 535\text{—}540$ нм (рис. 4, кривая 3), что позволяет говорить о координации одновалентного золота к поверхности сорбента. Отсутствие максимума в об-

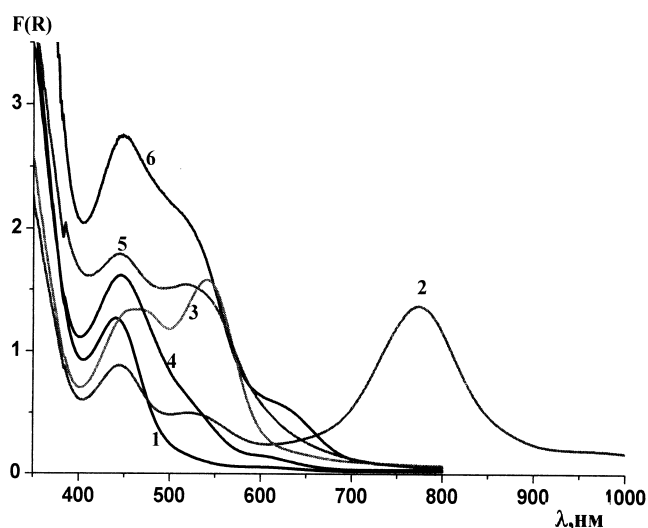


Рис. 4. СДО адсорбатов Pt(IV) (2), Au(III) (3), Ag(I) (4), Pd(II) (5), Cu(II) (6) на АБТПС с ТКМ. C_{Me} , мкг: 0 (1), 73 (2), 85 (3), 75 (4), 50 (5), 88 (6); $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$, $1 \cdot 10^{-5}$ М раствор ТКМ в 50 %-м этаноле, $V = 25 \text{ см}^3$.

ласти 620 нм (окисленной формы ТКМ) подтверждает восстановление Au(III) функциональными группами сорбента до одновалентного состояния.

Сорбция Pt(IV) на АБТПС также сопровождается окислительно-восстановительными процессами с образованием на поверхности комплексов двухвалентной платины. Обработка адсорбатов водно-этанольным раствором ТКМ приводит к окрашиванию поверхности в красно-малиновый цвет с $\lambda = 530$ нм (рис. 4, кривая 2), который отвечает комплексу Pt(II) с ТКМ. Восстановление Pt(IV) функциональными группами сорбен-

та до двухвалентного состояния подтверждает отсутствие максимума в области 620 нм. Наличие в СДО АБТПС с координированной платиной двух выраженных максимумов (530 и 780 нм) соответствует координации платины с двумя разными лигандами.

Окрашивание поверхности АБТПС с координированными палладием и серебром в красно-малиновый цвет при обработке ТКМ с λ 525 (Pd), 520 (Ag) нм свидетельствует об образовании смешанолигандных комплексов на поверхности сорбента.

В СДО АБТПС с адсорбированной медью, кроме максимума в области 520 нм, который соответствует комплексу Cu(I) с ТКМ, присутствует максимум в области 620 нм, соответствующий окисленной форме красителя. В ЭПР-спектре наблюдается сигнал двухвалентной меди, что позволяет сделать выводы о нахождении комплексов меди на поверхности сорбента в двух степенях окисления.

Максимумы в УФ-области с выраженной колебательной структурой отвечают поглощению лиганда. Спектр поглощения АБТПС имеет три максимума с λ 220, 255 и 320 нм, подобно спектру бензотиазола в воде (216, 251, 283 нм) [10]. Смещения полосы 283 нм в длинноволновую область предположительно связано с влиянием неподеленной пары электронов атома азота на гетероцикл, из-за чего возникает резонанс бензольных структур.

Обработка МФПМС и АБТПС с адсорбированными металлами раствором ТКМ приводит к образованию интенсивно окрашенных смешанолигандных комплексов, благодаря чему предел обнаружения металлов повышается в 5 раз. Полученные результаты по образованию смешанолигандных комплексов использованы нами при создании сорбционно-спектроскопических и тест-методик для определения микроколичеств БМ.

РЕЗЮМЕ. Взаємодія іонів паладію, золота, срібла, платини та міді, координованих на поверхні кремнезему з прищепленими N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовин-

ними або амінобензотіазолпропілними групами, з водно-етанольним розчином тіокетону Міхлера приводить до утворення інтенсивно забарвлених різнолігандних комплексів з λ 520, 535, 520, 520 та 520 нм відповідно. На основі ізотерм сорбції та методу електронної спектроскопії дифузного відбиття запропоновано склад утворених поверхневих комплексів металів з тіокетоном Міхлера та прищепленими N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними або амінобензотіазолпропілними групами.

SUMMARY. Interaction of palladium, gold, silver, platinum and copper ions, coordinated on the surface of silica gels with grafted N-(4-mercaptophenyl)-N'-propylurea or aminobenzothiazolepropyl groups, with the water-ethanol solution of Myhler's thioketone results in the formation of intensively coloured different-ligand complexes with λ 520, 535, 520, 520 and 520 nm, respectively. The composition of the formed superficial complexes of metals with Myhler's thioketone and grafted N-(4-mercaptophenyl)-N'-propylurea or aminobenzothiazolepropyl groups has been suggested on the basis of sorption isotherms and diffuse reflection spectroscopy method.

1. Алимарин И.П., Жукова Л.Н., Рунов В.К. и др. // Журн. аналит. химии. -1991. -**46**, № 5. -С. 695—701.
2. Пилипенко А.Т., Рябушко О.П., Мацибура Г.С. // Завод. лаборатория. -1982. -**48**, № 5. -С. 7—11.
3. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Буйко О.В. и др. // Журн. неорганической химии. -2006. -**51**, № 4. -С. 617—620.
4. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Буйко О.В. и др. // Там же. -2009. -**54**, № 1. -С. 82—86.
5. Гудима Н.В., Трохимчук А.К., Лосев В.Н. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 2. -С. 114—119.
6. Сигица С., Хана Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. -М.: Химия, 1983.
7. Бабко А.К., Пятницький И.В. Количественный анализ, изд. 3-е. -М.: Высш. шк., 1968.
8. Гудима Н.В., Трохимчук А.К. Доп. НАН України. -2010. -№ 12. -С. 116—122.
9. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии / Под ред. Ю.А. Пентина. -М.: Мир, 1974.
10. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. -Л.: Химия, 1985.

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко
НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 22.07.2010