

А.Н.Чеботарев, Е.В.Рабошвиль, И.С.Ефимова**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕЛЕНА (VI)****С 4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛОМ-1 В РАСТВОРАХ**

Изучены особенности комплексообразования селена (VI) с кармоaziном в водно-этанольном растворе, сопровождающегося окислительно-восстановительной реакцией, а также основные физико-химические и химико-аналитические характеристики продукта такого взаимодействия методами электронной спектрофотометрии и потенциометрии. Предложены схема процесса комплексообразования, состав и строение полученного комплекса в растворе. Показано, что центральным ионом является селен (IV), а заряд комплексного соединения определяется внешнесферными сульфогруппами лиганда.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что селен является широко распространенным металлоидом, который используется в таких областях промышленности, как электроника (изготовление полупроводниковых термо- и фотоэлементов и т.д.) и металлургия (добавка к сплавам), а его соединения — в химическом производстве (катализаторы в органическом синтезе и переработке нефти, изготовлении печатной краски, смазочных материалов) и др. Однако информации о селене как центральном ионе-комплексообразователе в координационных соединениях с органическими лигандами недостаточно. Для селена характерно комплексообразование с азот- и кислородсодержащими органическими лигандами. Так, например, известные комплексные соединения (КС) с 2-замещенным бензимидазолом [1], 4-нитро-*o*-фенилендиамином [2], 1,1'-диантримидом [3] и др. Большинство известных КС селена с органическими реагентами (ОР), такими как 4,5-диамино-6-тиопиримидин [4], 6-амино-1-нафтол-3-сульфо кислота [5], дитизон [6], 3,3'-диаминобензидин [7], 2,3-диаминонафталин [8], малахитовый зеленый и бриллиантовый синий [9], нашли свое применение в практике химического анализа. Однако характерной особенностью указанных КС является участие в процессе комплексообразования селена (IV). В то же время в литературе мало и противоречиво описаны реакции комплексообразования селена (VI) с лигандами различной природы [10, 11], а поэтому исследование процесса комплексообразования селена (VI) с ОР представляет интерес не только теоретический, но и практический.

Цель данной работы — изучение реакций

комплексообразования селена (VI) с типичным представителем кислород-, азотсодержащих лигандов, проявляющим окислительно-восстановительные свойства в реакциях с металлами в высших степенях окисления, — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 (кармоaziном — КАН) в растворах, а также изучение физико-химических и химико-аналитических характеристик конечного продукта реакции. Ранее нами была показана возможность комплексообразования ряда металлов (М) в их высших степенях окисления — Cr(VI), Hg(II), Mn(VII), Se(IV), V(V) — с КАН [12—15].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ. Исходные растворы Se(VI) готовили растворением точных навесок Na_2SeO_4 (х.ч.) в дистиллированной воде, подкисленной HNO_3 (конц) (рН 2). Исходные растворы КАН с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ получали растворением навески сухого реагента (х.ч.) в дистиллированной воде [16]. Собственное светопоглощение водных растворов КАН характеризуется широкой, средней интенсивности полосой при $\lambda_{\text{макс}}=530$ нм.

Для оптимизации условий проведения реакции комплексообразования водные растворы Se(VI) и КАН с концентрациями в интервале $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ смешивали в разных мольных соотношениях Se(VI) : КАН в диапазоне кислотности от 3 М H_2SO_4 до рН 8 ($\Delta\text{pH}=1$). Действие различных физических и химических факторов на кинетику реакции, а также состав и устойчивость ее продуктов изучали, нагревая реакционные смеси на водяной бане и обрабатывая микроволновым излучением (МВИ) (частота 2450 МГц), вводя различные объемы поляр-

ных растворителей (ПР) (до 25 % об. этанола, ацетона, диметилсульфоксида, ацетонитрила). Светопоглощение полученных растворов КС регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне 200—700 нм при толщине поглощающего слоя $l=1$ см, относительно водного раствора КАН соответствующей концентрации.

Редокс-метрическое исследование системы Se(VI)—КАН ($C_{\text{Se(VI)}}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; $V_{\text{Se(VI)}}=2$ мл) проводили в термостатическом режиме (80 ± 2 °С) путем постепенного добавления водного раствора КАН ($\Delta V=1$ мл; $C_{\text{КАН}}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) с непрерывным фиксированием изменения величины окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) реакционной смеси на иономере ЭВ-74 с платиновым электродом в качестве индикаторного.

Для доказательства наличия Se(IV) во вновь образованной химической системе вследствие ОВР использовали способ “перехвата” восстановленного Se(IV) введением в систему конкурирующих лигандов (к.л.) – лимонной или винной кислоты, реагирующих по кислотнo-основному механизму [17]. Заряд КС определяли экстракционно-фотометрическим методом [12]; в качестве противоиона применяли катионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) — цитилпиридиний хлорид (ЦПС), а экстрагентом выступал бензонитрил (х.ч.).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Ранее [12—15] установлено, что для ряда металлов переменной валентности, способных связываться в КС с КАН, величина ОВП их редокс-пар является определяющей для осуществления реакции комплексообразования. Установлено [18], что селен (VI) относится к числу металлов, взаимодействующих с КАН по окислительно-восстановительному механизму, редокс-пара которого имеет значительную величину ОВП ($E^0(\text{SeO}_4^{2-}/\text{SeO}_3^{2-})=1.15$ В). В результате такого взаимодействия Se(VI) восстанавливается до Se(IV), а кармоазин окисляется до азоксисоединения — кармоазона (КАОН), при этом взаимодействие сопровождается гипсохромным сдвигом максимума основной полосы поглощения свободного КАН (530 нм) до 370 нм в КС.

Результаты спектрофотометрических исследований реакции комплексообразования в системе Se(VI)—КАН в зависимости от pH среды при длине волны $\lambda_{\text{макс}}=370$ нм, принятой за ана-

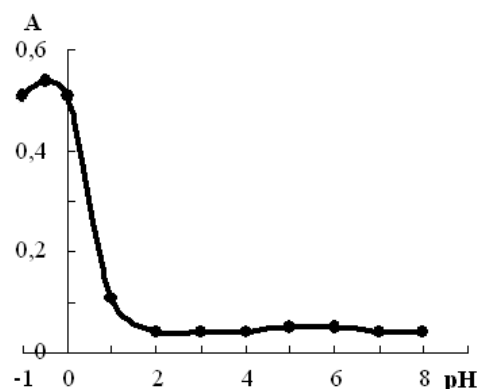


Рис. 1. Связь интенсивности светопоглощения КС с кислотностью среды в редокс-системе Se(VI)—КАН. $C_{\text{Se(VI)}}=1 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{КАН}}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

литическую, представлены на рис. 1. Из кривой зависимости $A=f(\text{pH})$ следует, что максимальное светопоглощение в системе наблюдается при pH -0.5 (3 М H_2SO_4).

Для однозначной интерпретации характера взаимодействия ионов Se(VI) с КАН, а также установления их мольного соотношения в результате реакции комплексообразования при pH -0.5 проведено редокс-метрическое титрование с участием указанных компонентов (рис. 2).

На кривой титрования наблюдается заметный скачок изменения потенциала системы ($\Delta E=0.36$ В) с ярко выраженной точкой эквивалентности при соотношении 1:4, что несомненно свидетельствует об окислительно-восстановительном механизме комплексообразования в системе Se(VI)—КАН.

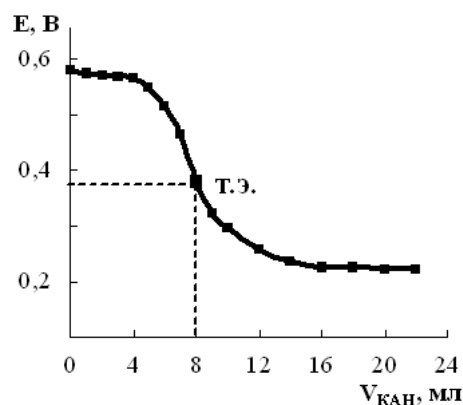


Рис. 2. Кривая редокс-метрического титрования раствора Se(VI) раствором КАН. $C_{\text{Se(VI)}}=C_{\text{КАН}}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, $V_{\text{Se(VI)}}=2$ мл.

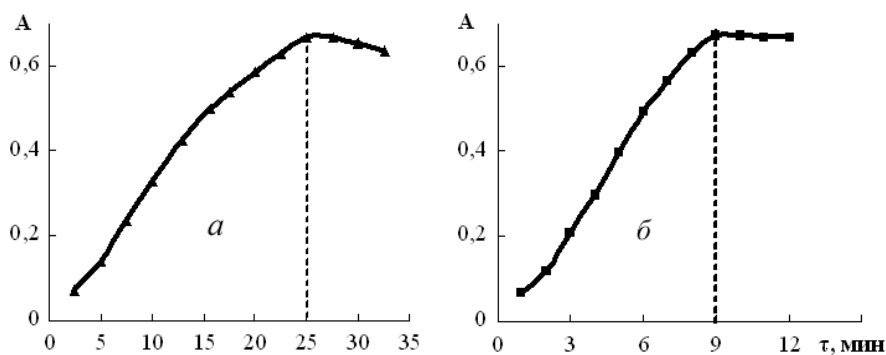


Рис. 3. Связь интенсивности светопоглощения КС с временем действия физического фактора: *a* – нагревание на водяной бане; *б* – МВИ. $C_{\text{Se(VI)}} = 1 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{КАН}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Установлено, что при комнатной температуре (18—20 °С) для полного взаимодействия реагирующих компонентов необходимо не менее 10 ч, а по окончании реакции комплексообразования наступает помутнение реакционной смеси и формирование хлопьевидной взвеси. Стабилизация водных растворов исследуемой системы осуществлялась поочередным введением в реакционную смесь различных объемов ПР, указанных выше. Из всех использованных растворителей только в случае 25 % об. этанола получен максимальный эффект долговременной (более недели) гомогенизации растворов, вследствие сольватации объемных молекул КС этанолом. Последующие физико-химические исследования целевого КС изучали в водно-этанольных растворах. Следует отметить, что добавки ПР выполняют только стабилизирующие функции и не активируют кинетику реакции комплексообразования.

С целью активации кинетики комплексообразования изучено влияние температуры и МВИ (рис. 3). Сравнительный анализ кривых на рисунке указывает на преимущество МВИ (9—10 мин) по сравнению с нагреванием на водяной бане (25—30 мин).

Для подтверждения состава КС использовали классические спектрофотометрические методы, которые оперируют равновесными концентрациями всех трех компонентов (М–ОР–КС), составляющих данную редокс-систему (рис. 4 — насыщение по металлу (*a*), изомолярные серии Остромысленского–Жоба (*б*) и метод ограниченного логарифмирования Бента–Френча (*в*)). Как видно, точки перегибов на кривых рис. 4, *a, б* и

прямолинейная зависимость на рис. 4, *в* однозначно свидетельствуют об оптимальном соотношении в системе Se(VI) : КАН=1:4.

Рассчитанный молярный коэффициент светопоглощения КС $\epsilon_{370 \text{ нм}} = 10000$ указывает на достаточную чувствительность реакции; константа устойчивости КС порядка $4.6 \cdot 10^3$ свидетельствует о его высокой устойчивости в растворе, что, несомненно, связано с эффек-

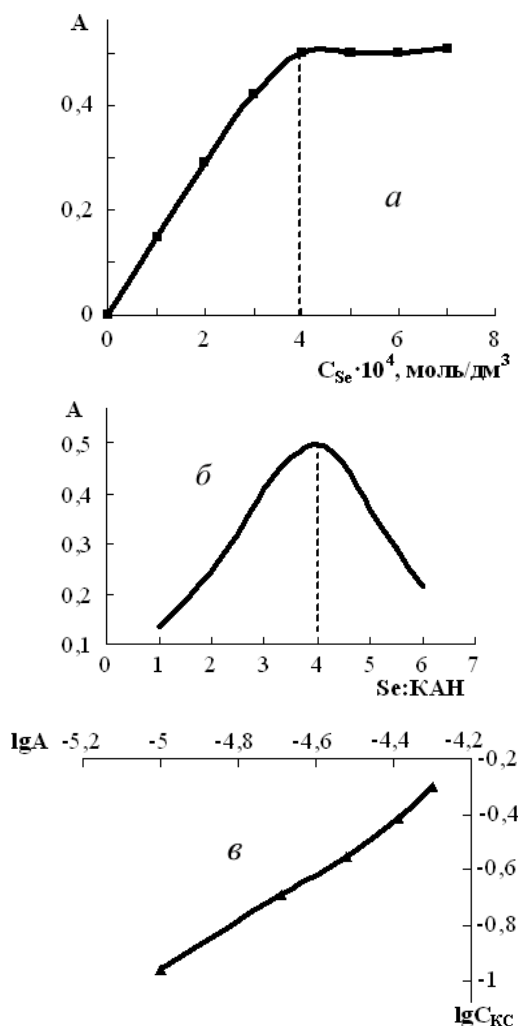


Рис. 4. Компонентный состав продукта взаимодействия в системе Se(VI)—КАН. $C_{\text{Se(VI)}} = 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{КАН}} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

том хелатирования в процессе комплексообразования. Данный факт подтверждается постоянством интенсивности светопоглощения при $\lambda_{\text{макс}}=370$ нм в течение длительного времени (более недели).

Подтверждением протекания ОВР в системе Se(VI)—КАН служит эксперимент по “перехвату” ионов Se(IV) в момент осуществления ОВР в присутствии дикарбоновых кислот, заключающийся в связывании восстановленных ионов Se(IV) указанными кислотами в бесцветные, хорошо растворимые комплексы, и, как следствие, в реакционной смеси заметно снижается величина светопоглощения основного КС (рис. 5, а).

Принимая во внимание установленный со-

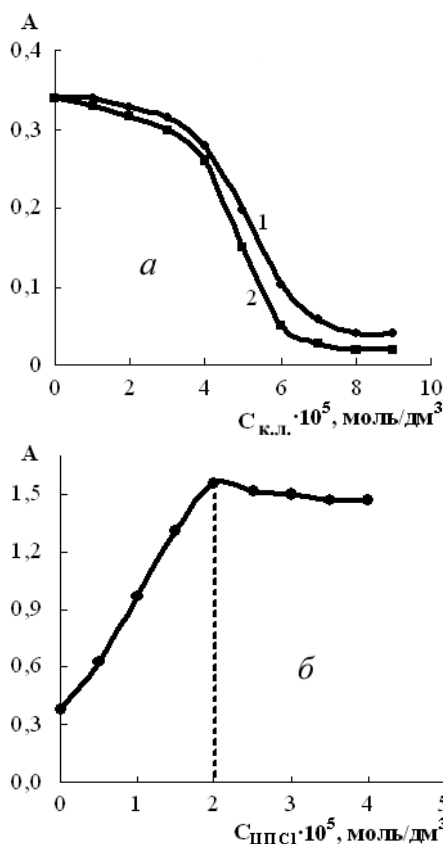


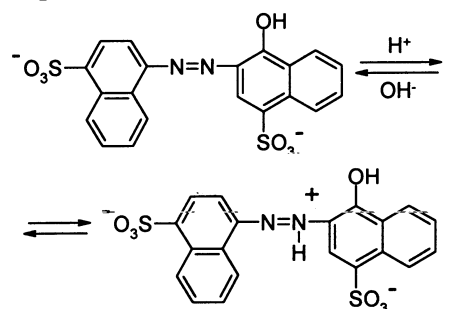
Рис. 5. Зависимость интенсивности светопоглощения: а — водно-этанольного раствора редокс-системы Se(VI)—КАН от концентрации конкурирующих лигандов (1 — лимонная кислота, 2 — винная кислота, $C_{\text{Se(VI)}}=C_{\text{КАН}}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³); б — экстракта ионного ассоциата КС·ЦПСI от концентрации ЦПСI, $C_{\text{КС}}=0.25 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

став Se(IV) : КАОН = 1:4, а также наличие в молекуле лиганда не менее двух центров локализации химических связей (атомы кислорода и азота), можно предположить, что вокруг одного атома Se(IV) координируются четыре молекулы КАОН бидентатного характера, с внешнеобращенными ионизированными сульфогруппами лиганда, что в целом и обуславливает отрицательный заряд комплексного соединения. Учитывая исходную концентрацию КС $0.25 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, можно говорить о моменте полной нейтрализации восьмизарядного анионного комплекса ($C_{\text{ПАВ}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $C(\text{КС}) : C(\text{ПАВ})=0.25 \cdot 10^{-5} : 2 \cdot 10^{-5}=1:8$) (рис. 5, б), что подтверждается и расчетными данными, полученными с использованием метода предельного логарифмирования, которые однозначно указывают на заряд КС — “8”.

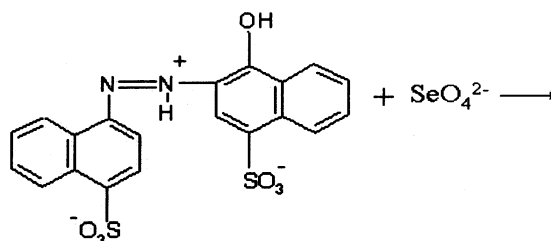
Подтверждением сказанного может служить способность КС сорбироваться на поверхности сильноосновного анионообменника АВ-17-8, что проявляется в полном обесцвечивании водного раствора комплекса, прошедшего через слой ионита. При аналогичном пропускании желтого раствора комплекса через слой сильнокислотного катионообменника КУ-2-8 обесцвечивание раствора не наблюдается.

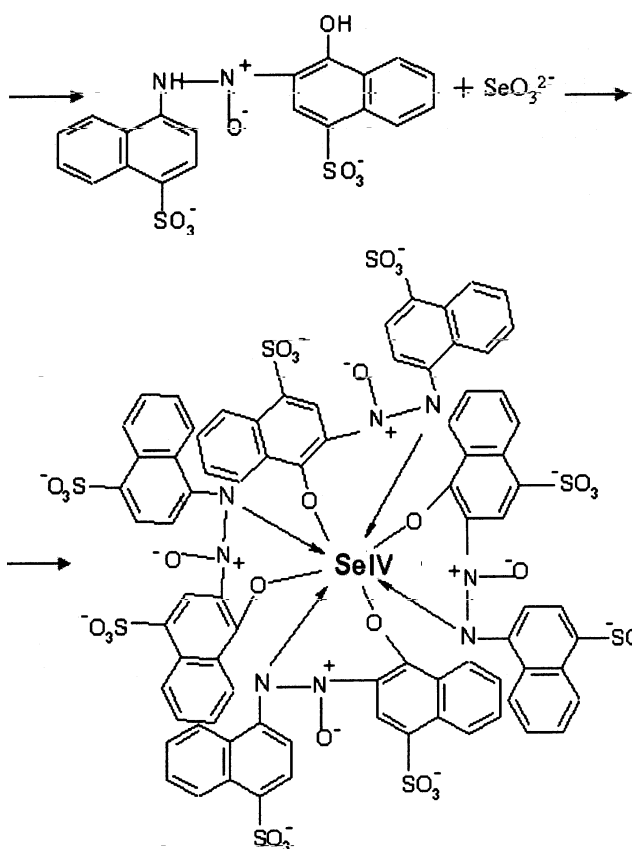
На основе полученных результатов протекающие процессы в данной редокс-системе можно описать в виде следующей схемы:

1 — протонизация КАН:



2 — взаимное окисление-восстановление и комплексообразование:





ВЫВОДЫ. Таким образом, в данной работе изучены особенности комплексообразования в редокс-системе селен(VI)—4-сульфо-2(4'-сульфо-нафталин-1'-азо)нафтол-1, которое сопровождается ОВР и, как следствие, гипсохромным сдвигом основной полосы поглощения 530 нм до 370 нм. Определены состав, заряд, основные физико-химические и химико-аналитические характеристики продукта взаимодействия в водно-этанольном растворе. Изучено влияние физических (нагревание, МВИ) и химических (присутствие органических растворителей, кислотности) факторов на кинетику комплексообразования. Показано преимущество действия МВ-излучения на реакционную систему по сравнению с нагреванием на водяной бане. Установлено, что из числа рассмотренных ПР этанол выступает не в роли активатора реакции, а как стабилизатор химической системы в целом и устойчивости комплексного соединения в растворе в частности. Данная редокс-реакция может быть положена в основу при разработке селек-

тивных спектрофотометрических методик определения селена (VI) с использованием в качестве редокс-реактанта кармоазина в сложных по составу объектах.

РЕЗЮМЕ. Вивчено особливості комплексоутворення селену (VI) з кармоазиним у водно-етанольному розчині, що супроводжується окисно-відновною реакцією, а також основні фізико-хімічні і хіміко-аналітичні характеристики продукту такої взаємодії методами електронної спектрофотометрії та потенціометрії. Запропоновано схему процесу комплексоутворення, склад і будову отриманого комплексу в розчині. Показано, що центральним іоном є селен (IV), а заряд комплексної сполуки визначається зовнішньосферними сульфогрупами ліганду.

SUMMARY. The complexation features of selenium (VI) with karmozin in water-ethanol solution, accompanied by a redox reaction and the main physico-chemical and chemical-analytical product characteristics of this interaction were studied using electron spectrophotometry and potentiometry methods. A scheme for the complexation process, the composition and structure of the resulting complex in solution were proposed. It is shown that the central ion is selenium (IV), and the charge of the complex is determined by the outer-sulfonic acid compound ligand.

ЛИТЕРАТУРА

1. Biradar N.S., Aminabhavi T.M., Patil C.S. // Inorg. Chim. Acta. -1983. -**78**. -P. 47—50.
2. Donaldson E.M. // Talanta. -1988. -**35**, № 8. -P. 633—639.
3. Langmyhr F.J., Omang S.H. // Anal. Chim. Acta. -1960. -**23**. -P. 565—568.
4. Frank L. Chan // Talanta. -1964. -**11**, № 7. -P. 1019—1029.
5. Ramachandran K.N., Kawhwar R., Gupta V.K. // Talanta. -1993. -**40**, № 6. -P. 781—784.
6. Campbell A.D., Yahaya A.H. // Anal. Chim. Acta. -1980. -**119**. -P. 171—174.
7. Чубисова Н.В. Практикум по экологической химии: Учебное пособие. -Калининград: Изд-во Калининград. ун-та., 1999.
8. ГОСТ 19413-89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации селена.
9. Амелин В.Г., Королева О.В. // Журн. аналит. химия. -2009. -**64**, № 12. -С. 1304—1308.
10. El-Shahawi M.S., El-Sonbati M.A. // Talanta. -2005. -**67**, № 4. -P. 806—815.
11. Saygi K.O., Melek E., Tuzen M., Soyulak M. // Ibid. -2007. -**71**, № 3. -P. 1375—1381.
12. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Шер-

- бакова Т.М. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 7. -С. 7—12.
13. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // Вісн. Харків. ун-ту. -2008. -Вип. 16(39), № 820. -С. 136—141.
14. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Хомутова М.Н. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 12. -С. 106—110.
15. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // Методы и объекты химического анализа. -2010. -**5**, № 3. -С. 172—178.
16. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1964.
17. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. -М.: Наука, 1990.
18. Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. // Тез. доп. річної сесії наук. ради НАН України з проблеми "Аналітична хімія", 3–10 червня 2012. -Гурзуф (Крим), 2012. -С. 120.

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова

Поступила 24.04.2013