

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНА (ТИООКСИНА) И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Атоев Эхтиёр Худойёрович

*доцент Бухарского инженерно-технологического института,
Узбекистан, г. Бухара
E-mail: b_sspo_devon@mail.ru*

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CHELATE COMPOUNDS OF 8-MERCAPTOQUINOLINE (THIOOXINE) AND ITS DERIVATIVES

Ekhtiyor Kh. Atoev

*Associate Professor of the Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

В статье обсуждаются внутрикомплексные соединения 8-меркаптохинолина и его производных как результат резонансного взаимодействия мезоионной формы (IV), т.е. ВКС металлов с неуккомплектованными d-электронными орбиталями и центральной (II) формы комплекса. Изучается ряд физико-химических свойств ВКС, в том числе и величина bathochromic сдвига максимумов поглощения, связанная со степенью мезоионного состояния. Изучено изменение мезоионного состояния молекулы реагента во ВКС, его пониженная устойчивость к действию водородных ионов ВКС некоторых переходных металлов, неуккомплектованных d-орбиталями до их укомплектования.

ABSTRACT

The article deals with intra-complex compounds of 8-mercaptoquinoline and its derivatives as a result of the resonant interaction of the mesoionic form (IV), i.e., the chelate compounds of metals with incomplete d-electron orbitals and the central (II) form of the complex. A number of physical and chemical properties of the chelate compounds are studied, including a value of the bathochromic shift of absorption maxima associated with the degree of mesionic state. The change in the mesionic state of the reagent molecule in the chelate compounds and its reduced resistance to the action of hydrogen ions in the chelate compounds of some transition metals that are not completed with d-orbitals before their completion have been studied.

Ключевые слова: 8-меркаптохинолин, тиольная форма, цвиттерионная форма, мезоионность, валентная связь, комплексообразование, рекстракция, константа устойчивости, ванадиловый комплекс, полиядерные внутрикомплексные соединения.

Keywords: 8-mercaptoquinoline; thiol form; zwitterionic form; mesoionicity; valence bond; complexation; reextraction; stability constant; vanadyl complex; poly-nuclear intra-complex compounds.

Введение.

Водный раствор натриевой соли 8-меркаптохинолина - наиболее удобная форма для практического применения 8-меркаптохинолина в качестве металлоиндикатора.

8-меркаптохинолин образует комплексные соединения с рядом металлов, вызывая их осаждение из раствора. С помощью этого реагента осуществляется качественное и количественное определение таких металлов, как вольфрам, железо, индий, кадмий, кальций, кобальт, медь, марганец, молибден, мышьяк, никель, ртуть, свинец, селен, хром, цинк и некоторых других. Комплексные соединения 8-меркап-

тохинолината натрия также используются для экстракционной очистки солей от примесей тяжелых металлов [1,3,4,6,7].

Экспериментальная часть.

Сравнительным изучением спектров поглощения и других физико-химических свойств 8-меркаптохинолина и его производных и их внутрикомплексных соединений (ВКС) показана общность в электронном строении тиольной формы реагентов (I) и ВКС переходных металлов (II) и с другой стороны - цвиттерионной формы реагентов (III) и ВКС металлов с неуккомплектованными d-электронными орбиталями (IV) (Рис. 1.).

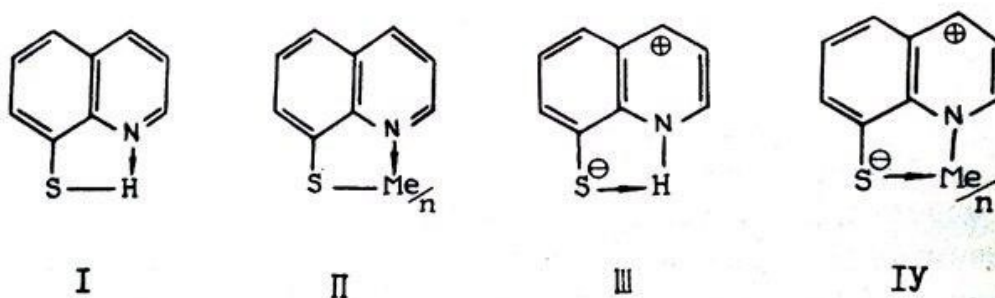


Рисунок 1. Тиольные и цвиттерионные формы реагентов и внутри комплексных соединений с переходными металлами

ВКС строения IV были названы мезоионными. Степень мезоионности ВКС переходных металлов, по-видимому, пропорциональна электроакцепторности вакантных d-орбит центрального атома. Поэтому

реальное строение ВКС переходных металлов может быть представлено как результат резонансного взаимодействия мезоионной (IV) и центральной (II) форм комплекса (Рис. 2.).

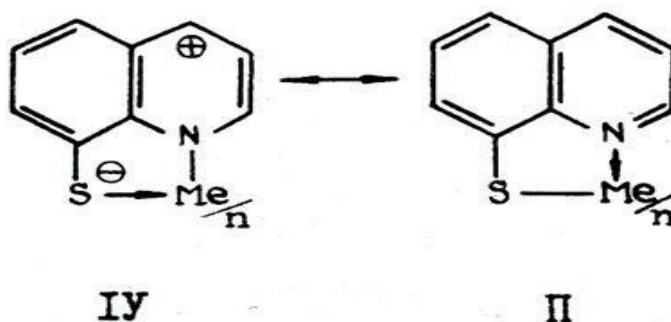


Рисунок 2. Строение внутрикомплексных соединений переходных металлов

Этот переход дает возможность объяснить ряд физико-химических свойств ВКС 8-меркаптохинолина и его производных. Поскольку окраска этих ВКС обязана интралигандному электронному переходу, можно полагать, что величина батохромного сдвига максимумов поглощения связана со степенью мезоионного состояния (т.е. связана с величиной вклада канонической формы IV) ВКС переходных металлов. Согласно резонансной схеме II-IV мезоионно-нейтральное состояние ВКС предполагает делокализацию валентной связи центрального атома

между атомами азота и серы молекулы реагента, в отличие от ВКС непереходных металлов с равноценными связями металла с атомом азота и серы. При ступенчатой диссоциации ВКС переходных металлов сильный гипсохромный сдвиг максимумов поглощения в область спектра, где находятся максимумы поглощения ВКС непереходных металлов, можно объяснить исчезновением мезоионного состояния молекулы реагента в ВКС вследствие возникновения на центральном атоме положительного заряда.

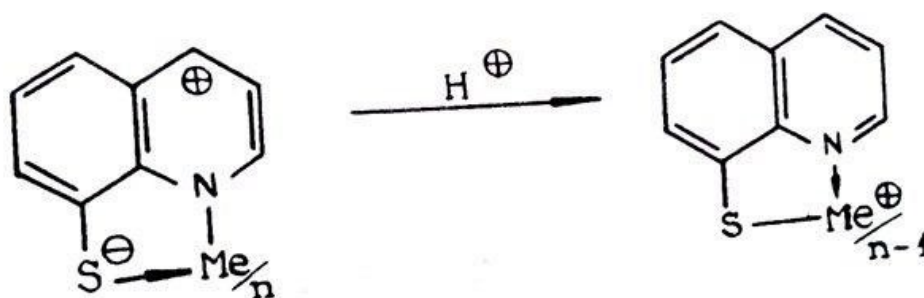


Рисунок 3. Схема атаки иона водорода атома серы

Относительно пониженная, вопреки ожиданиям, устойчивость ВКС некоторых переходных металлов с неукомплектованными d-орбиталями по отношению к действию ионов водорода, объясняется тем, что последний атакует атом серы, имеющий в мезоионных ВКС избыточную электронную плотность. В результате такого взаимодействия при достаточной концентрации ионов водорода происходит образование валентной связи S-H и разрушение молекулы ВКС (Рис. 3.).

Однако, в ряду устойчивости ВКС, составленному на основе ширины интервалов резкстракции из органической в водную фазу, ВКС переходных металлов сместились к началу ряда устойчивости:

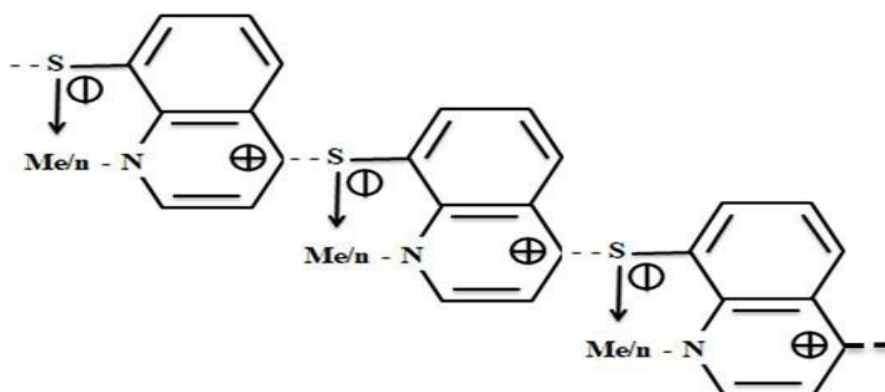


Рисунок 4. Внутрикомплексные соединения переходных металлов мезоионных ассоциатов

Представление о мезоионном строении позволяет объяснить изменение малиново-красной окраски никелевых и зеленой окраски ванадиевых комплексов на желтую, при действии органических аминов как результат заполнения электронного

уровня атома никеля d^8 до укомплектованного d^{10} и ванадия d^3 до полу-заполненного d^5 . Поэтому ВКС никеля и ванадия переходят из мезоионного состояния VIa в нейтральное VIб состояния (Рис. 5.).

Причиной этого является образование ВКС переходных металлов мезоионных ассоциатов предполагаемого строения V. Поэтому при резкстракции необходимо затратить дополнительную энергию для разрушения мезоионного ассоциата (Рис. 4.).

уровня атома никеля d^8 до укомплектованного d^{10} и ванадия d^3 до полу-заполненного d^5 . Поэтому ВКС никеля и ванадия переходят из мезоионного состояния VIa в нейтральное VIб состояния (Рис. 5.).

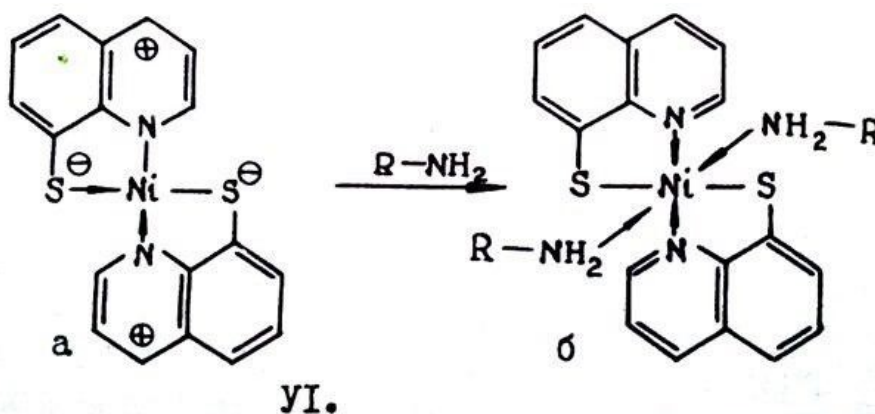


Рисунок 5. Результат заполнения электронного уровня атома никеля d^8 до укомплектованного d^{10} и ванадия d^3 до полу-заполненного d^5 .

Выводы: Представления о мезоионном строении ВКС переходных металлов позволяют, в некоторых случаях, объяснить причину высокой электропроводности полиядерных ВКС в кристаллическом состоянии вследствие образования кристаллической решетки мезоионного полимера, а также большие различия интервалов экстракции и

устойчивости при резкстракции и некоторые другие свойства.

Список литературы:

1. Банковский Ю. А. Химия внутрикомплексных соединений меркап-тохинолина и его производных. - Рига, 1978.
2. Яковлев П. Я., Разумова Г. П. В сб.: «Методы определения и анализа редких элементов». - М., 2001.
3. Бессонов А.А., Гельфонд Н.В. Термические свойства 8-оксихинолината и 8-меркаптохинолината диметилзолота(III). - М., 2008.
4. Ашакс Я.В., Беляков С.В., Зарума Д.Э., Печ Л.Я., Силинь Э.Я. Строение 8-меркаптохинолинатов мышьяка. Синтез и кристаллическая структура 4-метокси-8-меркаптохинолината мышьяка. - Рига, 2012.
5. Гальперн Е.Г., Лукьянец Е.А., Гальперн Н.Г. О влиянии азамещения на электронные спектры поглощения фталоцианинов. М., 2001, № 9.
6. Лукьянец Е.А., Михайленко С.А., Ковшев Е.И. Производные порфиразина, содержащие третично-алкильные группы. ЖОХ, 2010, т. 28, № 6.
7. Березин Б.Д., Ключев В.Н., Корженевский А.Б. Спектральные характеристики тетразапорфиразина и его комплексных соединений. М., 1998.