

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЯ
КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ*Атоев Эхтиёр Худоёрвич**доцент Бухарского инженерно-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: b_sspo_devon@mail.ru*

HETEROCYCLIC OXIAZO COMPOUNDS AS ANALYTIC REAGENTS

*Ekhtiyor Kh. Atoev**Associate Professor of the Bukhara Engineering Technological Institute,
Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

В статье описаны результаты синтеза ряда реагентов диазосоединений. Даются значения констант диссоциации реагентов, влияния заместителей на кислотно-основные свойства этих реагентов. Оценивается влияние среды раствора и концентрации на общие свойства синтезированных реагентов. Описываются первичные результаты спектроскопии растворов соединения с различными металлами. Определяются условия образования этих соединений.

ABSTRACT

The article presents the results of the synthesis of a number of reagents of diazo compounds, the value of the dissociation constants of the reagents, the effect of substituents on the acid-base properties of these reagents. The influence of the solution medium and concentration on the general properties of the synthesized reagents is evaluated. The primary results of spectroscopy of solutions of the compound with various metals are described. The conditions for the formation of these compounds are determined.

Ключевые слова: оксиазосоединения, органический реагент, константа диссоциации, эффект сопряжения, спектр поглощения, неводный растворитель, изобестическая точка, максимум абсорбции.

Keywords: oxiazocompounds, organic reagent, dissociation constant, conjugation effect, absorption spectrum, non-aqueous solvent, isobestic point, absorption maximum.

Введение. При создании новых методов анализа, отвечающих требованиям науки и контроля производства в отношении селективности, скорости выполнения и надёжности получаемых результатов большая роль отводится органическим реагентам, среди которых весьма перспективны гетероциклические оксиазосоединения. Исследование посвящено физико-химическому изучению данных реагентов и продуктов их взаимодействия с ионами уранила, кобальта, платиновых металлов и разработке новых чувствительных методов определения этих ионов [1,5].

Всего синтезировано и изучено 27 реагентов пиридинового, тиазольного, бензтиазольного, хинолинового ряда; из них 21 реагент синтезирован впервые. Определены константы диссоциации реагентов по оксигруппе, находящейся в орто-положении к азогруппе. Установлено, что при рассмотрении влияния заместителей на кислотно-основные свойства реагентов в первую очередь необходимо учитывать эффект сопряжения. Показано, что кислотные свойства

реагентов возрастают при уменьшении основности гетероциклических атомов азота в диазосоставляющей в среде: 8-аминохинолин-2-аминотиазол-2-амино-5-бромтиазол-2-аминобензтиазол-2-аминопиридин-хлор и бромзамещенные 2-аминопиридина. Установлено, что при концентрации $4 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М, рН = 1,0 – 12,7 и ионной силе 0,1-1,5 реагенты находятся в растворе в форме мономеров [2, 3].

Результаты и их обсуждение. При исследовании комплексообразования предварительно изучались спектры поглощения раствора соединений с ионами металлов в различных концентрационных условиях, при различной кислотности. Количество образующихся соединений констатировалось по появлению новых изобестических точек и максимумов абсорбции. Подробно изучались условия образования соединений. В качестве основного метода исследования комплексообразования был выбран спектрофотометрический метод кривых «оптическая плотность - рН», предложенный Соммером (Чехия).

Метод позволяет вычислить истинные молярные коэффициенты поглощения, константы равновесия реакций комплексообразования, константы устойчивости образующихся соединений и выполняется в условиях, исключающий гидролиз комплексообразователя [2, 4].

При исследовании комплексообразования с ионами кобальта показано, что все реагенты взаимодействуют в отношении $Co:R=1:2$, образуя анионные комплексы (табл. 1).

Таблица 1.

Свойства соединений кобальта с гетероциклическими азосоединениями

Реагент	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	LgK _{уст.}	Реагент	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	LgK _{уст.}
ПАР	6,00±0,10	21,3	ПАН(JO ₄)	2,31±0,06	28,8
5-Br-ПАР	5,6±0,05	22,3	ТАР	5,6±0,05	17,0
3,5- Br-ПАР	2,4±0,02	25,5	5-Br-ТАР	5,9±0,10	17,3
ПА-3,5- Br	5,20±0,05	27,4	Бенз-ТАР	3,0±0,04	21,6
Тетра- Br-ПАР	3,0±0,04	26,5	Br-бенз-ТАР	3,6±0,05	19,7
ПАН(SO ₃ ²⁻)	2,99±0,04	25,8	ХАР	2,0±0,03	8,3

ПАН – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола

ПАР - 4-(2-пиридилазо)-резорцин

ТАР, ТАН, Br-ТАН - тиазольные соединения

ПАР и 5-Br-ПАР образуют по два соединения: одно в сильнокислой среде, второе – в нейтральной и слабощелочной. Для аналитических целей наиболее ценными являются анионные соединения. Введение брома в молекулу ПАР смещает оптимальную область pH взаимодействия с ионами кобальта в более кислую область при переходе от ПАР (pH=6,2-8,6) к 5-Br-ПАР (pH=5,5-8,0) – 3,5-Br-ПАР (pH=4,0-8,0) – ПАР-3,5-Br-Р (pH=3,5-5,5)-Тетра-Br-ПАР (pH=3,0-5,0). Введение брома в азосоставляющую снижает чувствительность реагента к кобальту, а в диазосоставляющую – повышает ее. Комплексообразование с бромпроизводными сопровождается большим bathochromным сдвигом по сравнению с небромированными реагентами и пропорционально увеличению прочности соединений кобальта с реагентами. Нафтольные аналоги образуют с кобальтом по два соединения – в присутствии окислителя и в присутствии восстановителя, оба соединения экстрагируются неводными растворителями. Реагенты 5-Br-ПАР и 5-Br-ТАР применены для фотометрического определения 10^{-1} – $10^{-7}\%$ кобальта в солях калия, никеля, меди, никеле металлическом, почвах и водах [2, 3, 5].

Исследованием комплексообразования реагентов с ионами платиновых металлов установлено, что все закономерности, найденные при взаимодействии с ионами кобальта, распространяются и на платиновые металлы. Диоксипроизводные образуют по два соединения в зависимости от кислотности раствора. Более чувствительны методы определения платиновых металлов в виде комплексов, образующихся в нейтральной среде. Для рутения и осмия показано, что независимо от степени их окисления в исходном растворе во всех случаях образуются соединения,

обладающие одинаковыми оптическими свойствами (совпадают максимумы светопоглощения и молярные коэффициенты поглощения для соединений осмия (IV, VIII) с реагентами и соединений пентахлоргидроксирутената и перхлората рутения с названными реагентами).

Выводы. Разработан экстракционно-фотометрический метод определения палладия в присутствии 1000-2000-кратных количеств железа, никеля, кобальта, 100-200-кратных количеств платиновых металлов и золота; метод применен к анализу сплава серебро-палладий и никелевых шламов сразу же после растворения образца.

Для родия наиболее ценным оказался реагент ПАН, позволяющий избирательно определять 4-150 мкг родия на фоне преобладающих количеств платиновых металлов, золота и серебра; реагент применен для определения родия в родиевом концентрате без отделения платиновых металлов.

Предложен спектрофотометрический метод раздельного определения 8-63 мкг рутения и 7-104 мкг осмия из одной аликвотной части раствора. Метод основан на различии светопоглощения растворов соединений осмия и рутения с ПАР.

Направленным синтезом органических реагентов и исследованием их взаимодействия с ионами различных элементов показана роль гетероциклического атома азота в диазосоставляющей, роль атомов азота азогруппы и окси-группы в орто-положении к азогруппе на реакционную способность гетероциклических азосоединений. Высказаны соображения о дальнейших перспективах синтеза реагентов данного класса.

Список литературы:

1. Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений. - М.: Мир, 2004.
2. Литвак М.М. Гетерофункциональные производные бензольного ряда как лекарственные средства. Биологически важные гетероциклические системы : Учеб. пособие для студентов мед. фак. - Белгород : Изд-во Белгор. гос. ун-та, 2004 (Изд-во Белгор. гос. ун-та). - 35 с.
3. Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов / Под редакцией В.Г. Карцева. – М.: IBS PRESS, 2003. - 620 с.
4. Рудомёткина Т.Ф., Иванов В.М., Бусев А.И. Комплексообразование урана(VI), цинка (II) и марганца(II) с 7-(бензолазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислотой // Ж. аналит. химии. – 1977.-т.32.-№4. –С. 669 - 673.
5. Атоев Э.Х. Строение и свойства внутрикомплексных соединений 8-меркаптохинолина (тиооксина) и его производных // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. № 10(76). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10760> (дата обращения: 17.02.2021).