УДК 347.218.2

А.А. Аминджанов, Н.С. Бекназарова

Таджикский национальный университет, Душанбе, Республика Таджикистан

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РЕНИЯ (V) С ТИОПИРИНОМ

С использованием лигандного электрода на основе тиопирина и его окисленной формы потенциометрическим методом исследован процесс комплексообразования рения (V) с тиопирином в среде 6 моль/л HCl при 338 К. Найдены величины ступенчатых констант образований оксохло-тиопириновых комплексов рения (V). Показано, что с возрастанием температуры устойчивость комплексов уменьшается.

Ключевые слова: комплексообразование; тиопирин; оксилительно-восстановительный электрод; константа образования.

A.A. Aminjanov, N.S. Beknazarova

Tajik National University, Dushanbe, Republik of Tajikistan

COMPLEXATION OF RHENIUM (V) WITH THIOPYRINE

With using of electrode-based ligand thiopyrine and its oxidized form potentiometric method to investigate the process of complexation rhenium (V) in a medium thiopyrine with 6 mol / l HCl at 338K. Found values stepwise formation constants oksohlor-tiopirine rhenium complexes (V). It is shown that with increasing temperature decreases the stability of the complexes

Keywords: complexation; thiopyrine; redox electrode; constant education.

© Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С., 2016

Введение

Известно, что тиопирин и его производные активно участвуют в реакциях комплексообразования с ионами различным металлов и нашли широкое практическое применение в фотометрии, экстракции, гравиметрии, нейтронно-активационном и атомно-абсорбционном методах анализа [1]. В работах [2–4] представлены сведения об обратимом, лигандном электроде на основе тиопирина и его окисленной формы и изучен процесс комплексообразования рения (V) с тиопирином. Обнаружены соответствующие закономерности в изменении величин ступенчатых констант комплексообразований в зависимости от концентрации HCl и температуры. Показано, что тиопирин с рением (V) реагирует ступенчато с образованием четырех- или пятизамещенных комплексов. Определены константы устойчивости и вычислены термодинамические характеристики реакции комплексообразования.

Целью данной работы явилось исследование процесса комплексообразования рения (V) в среде 6 моль/л HCl с использованием окислительно-восстановительной системы на основе тиопирина и его оксиленной формы при 338 К.

Экспериментальная часть

Исходное соединение $H_2[ReOCl_5]$ получали в соответствии с методикой [5]. Тиопирин синтезировали действием хлорокиси фосфора на антипирин согласно методике [6]. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-5037. Индикаторным электродом служила платиновая пластинка. Перемешивание осуществляли газообразным азотом, очищенным от кислорода. Различную концентрацию окисленной и восстановленной форм тиопирина создавали окислением части исходного тиопирина 0,05 моль-экв/л раствором I_2 в среде 6 моль/л HCl.

Результаты и их обсуждение

При титровании системы, состоящей из тиопирина и его окисленной формы, при 338 К раствором $H_2[ReOCl_5]$ наблюдается возрастание равновесного потенциала, что свидетельствует об участии в реакции комплексообразования с рением (V) тиопирина, а не его окисленной формы. В каждой точке титрования равновесие устанавливалось в течение 10–15 мин. Определив значения ΔE в каждой точке титрования по данным потенциометрического титрования, вычисляли значения равновесной концентрации тиопирина. С использованием найденных значений [L] и с учетом аналитических концентраций $H_2[ReOCl_5]$ и тиопирина вычисляли функцию образования Бьеррума [7]. В табл. 1 представлены экспериментальные данные по определению функции образования оксохлоро-тиопириновых комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl при 338 К.

Таблица 1

Определение функции образования оксохлоро-тиопириновых комплексов рения (V)

Δ E, мВ	$C_L \cdot 10^2$	C_{Re}^{5+}	-lg[L]	$\bar{n}$
26,60	1,81	$2,50 \cdot 10^{-3}$	2,13	4,30
33,00	1,80	$2,85 \cdot 10^{-3}$	2,23	4,26
39,45	1,79	$3,19 \cdot 10^{-3}$	2,33	4,15
49,24	1,79	$3,53 \cdot 10^{-3}$	2,47	4,11
59,14	1,78	$3,87 \cdot 10^{-3}$	2,62	3,99
67,85	1,78	$4,21 \cdot 10^{-3}$	2,75	3,80
74,60	1,77	$4,54 \cdot 10^{-3}$	2,85	3,59
80,30	1,76	$4,87 \cdot 10^{-3}$	2,94	3,38
85,22	1,76	$5,20 \cdot 10^{-3}$	3,01	3,19
89,10	1,75	$5,53 \cdot 10^{-3}$	3,07	3,01
92,90	1,74	$5,85 \cdot 10^{-3}$	3,13	2,85
96,12	1,74	$6,17 \cdot 10^{-3}$	3,18	2,71
101,32	1,73	$6,81 \cdot 10^{-3}$	3,26	2,45
105,90	1,71	$7,59 \cdot 10^{-3}$	3,33	2,19
109,80	1,69	$8,36 \cdot 10^{-3}$	3,39	1,98
112,80	1,68	$9,11 \cdot 10^{-3}$	3,43	1,80
115,60	1,66	$9,86 \cdot 10^{-3}$	3,48	1,66
118,32	1,65	$1,058 \cdot 10^{-2}$	3,52	1,53
120,60	1,64	$1,13 \cdot 10^{-2}$	3,56	1,42
122,51	1,62	$1,20 \cdot 10^{-2}$	3,59	1,33
124,70	1,61	$1,27 \cdot 10^{-2}$	3,62	1,25
128,60	1,58	$1,40 \cdot 10^{-2}$	3,68	1,11
129,82	1,56	$1,54 \cdot 10^{-2}$	3,70	1,00
135,22	1,51	$1,78 \cdot 10^{-2}$	3,79	0,84
138,82	1,46	$2,02 \cdot 10^{-2}$	3,85	0,72
140,40	1,44	$2,13 \cdot 10^{-2}$	3,88	0,67
143,10	1,40	$2,34 \cdot 10^{-2}$	3,93	0,59
146,33	1,36	$2,54 \cdot 10^{-2}$	3,98	0,53

Построенная на основании данных потенциометрического титрования кривая образования оксохлоро-тиопириновых комплексов рения (V) при температуре 338 К представлена на рис. 1.

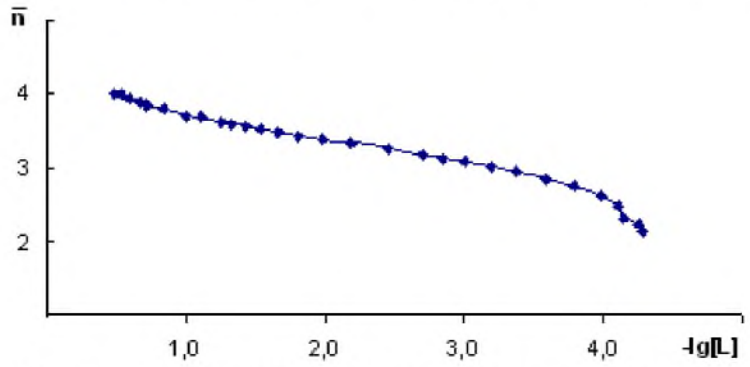


Рис. 1. Зависимости функции $\bar{n}$ от -lg[L] для оксохлоро-тиопириновых комплексов рения (V)

Из кривой образования видно, что процесс комплексообразования рения (V) с тиопирином в среде 6 моль/л HCl при 338 К протекает ступенчато с образованием пяти комплексных форм. Для аналогичных оксобромо-тиопириновых комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HBr при 338 К тоже образуется 5 комплексных форм. Величины pK_i оценивали по кривой образований при полуцелых значения $\bar{n}$. Оцененные методом Бьеррума из кривой образования значения ступенчатых констант образований оксохлоро-тиопириновых комплексов рения (V) оказались следующими: pK_1=3,97; pK_2=3,52; pK_3 =3,23; pK_4 =2,89, pK_5 =1,89. Для сравнения с этими данными приведем величины pK_i для оксобромо-тиопириновых комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HBr при 338 К. Значения ступенчатых констант образований соответственно равны: pK_1= 4,06; pK_2 = 3,8; pK_3 = 3,45; pK_4 = 3,07; pK_5= 2,04.

Сравнение величин, найденных в среде 6 моль/л HCl, со значениями pK_i, найденных в среде 6 моль/л HBr, показывает, что природа галогенидного иона тоже влияет на устойчивость комплексных форм. Сравнение вышеприведенных данных показывает, что в среде 6 моль/л НГ оксобромо-тиопириновые комплексы по устойчивости превосходит оксохлоро-тиопириновых комплексов.

Значения ступенчатых констант устойчивости, оцененных при полуцелых значений $\bar{n}$, уточняли по программе «pH-metr», описанной в работе [8], и которые имели следующие значения: pK_1^*=4,12; pK_2^*=3,61; pK_3^*= 3,35; pK_4^*= 2,90; pK_5^* = 1,90.

Кривые образования комплексов рения (V) с тиопирином в среде 6 моль/л HCl, построенные до и после уточнения констант устойчивости представлены на рис. 2.

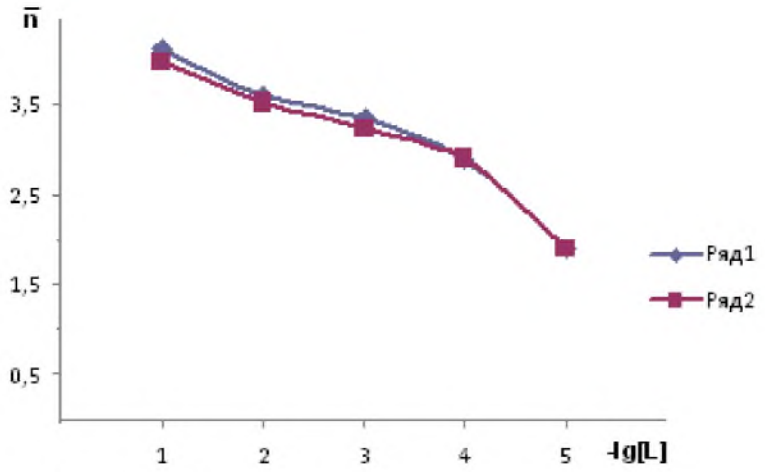


Рис. 2. Кривые образования оксохлоро-тиопириновых комплексов:
1 – после уточнения констант, 2 – построенное по экспериментальным данным

Сопоставление величины pK_i^* до и после уточнения показало, что после уточнения величины pK_1^*=4,12; pK_2^*=3,61; pK_3^*= 3,35 и pK_4^*= 2,90 изменяются незначительно, а pK_5^* изменяется в большей степени. Однако тенденция к уменьшению констант с увеличением числа молекул координированного лиганда сохраняется и после уточнения.

С целью определения области доминирования всех комплексных форм, образующихся в системе $H_2[ReOCl_5]$ – тиопирин – 6 моль/л HCl при 338 К, были построены кривые распределения (рис. 3) находили максимум выхода равновесных комплексных форм(α_i^{max}).

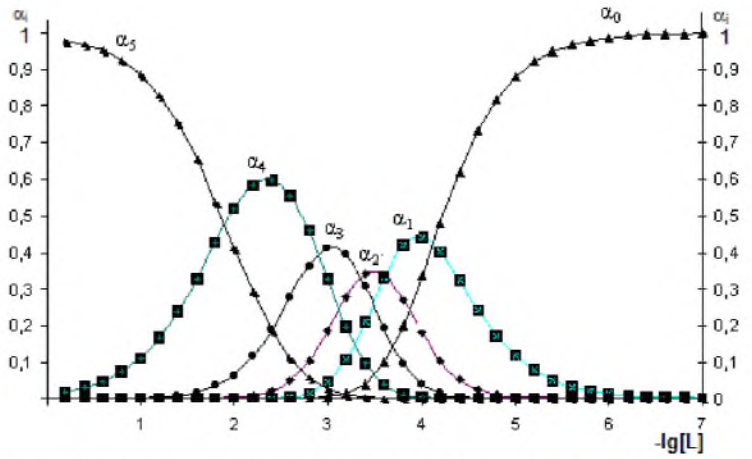


Рис. 3. Распределение комплексов α_0-$[ReOCl_5]^{2-}$, α_1-$[ReOLCl_4]^-$, α_2-$[ReOL_2Cl_3]$, α_3-$[ReOL_3Cl_2]^+$, α_4-$[ReOL_4Cl]^{2+}$, α_5- $[ReOL_5]^{3+}$ от -Lg[L]

Из данных рис. 3 видно, что каждая комплексная частица с наибольшим выходом образуется при определенной равновесной концентрации тиопирина. С учетом этих данных можно выбрать оптимальные условия для выделения из растворов определенных комплексных форм, а также установить их состав и строение. В табл. 2 представлены зависимости положения максимума выхода комплексных форм для данной системы.

Таблица 2

Максимумы выхода комплексных форм

Комплексные соединения	α_i^{max}	-lg[L]
$[ReOLCl_4]^-$	0,44	4,0
$[ReOL_2Cl_3]$	0,34	3,4
$[ReOL_3Cl_2]^+$	0,41	3,0
$[ReOL_4Cl]^{2+}$	0,56	2,4

Данные табл. 2 показывают, что каждая комплексная частица с наибольшим выходом образуется при определенной равновесной концентрации тиопирина, и с ее увеличением число координированных молекул лиганда α_i^{max} смещается в сторону больших значений равновесной концентрации лиганда.

Сравнение α_i^{max} в среде 6 моль/л HCl и α_i^{max} в среде 6 моль/л HBr показало, что замена хлоридного иона на бромидный способствует уменьшению максимального выхода трех- и четырехзамещенных комплексов.

Библиографический список

1. *Биккулова А.Т., Иванов В.М.* Нейтронно-активационный и атомно-абсорбционный методы определения в сточных водах с применением производных 1-фенил-2,3-диметил-

пиразолон-5-тиона // Журнал аналитической химии. 1986. Т.31, № 2. С.262–265.

2. *Сафармамадов С.М., Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С.* Исследование процесса окисления тиопирина в среде 6 моль/л HCl при различных температурах // Сбор. науч. тр. «Координационные соединения и аспекты их применения». 2007. Вып. V. С.26–30.
3. *Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С.* Комплексообразование рения (V) с тиопирином в среде 6 моль/л HCl при 298 К // Вестник ТГНУ. Душанбе. 2007. № 3. С. 63–67.
4. *Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С.* Комплексообразование в системе рений (V)-тиопирин-6 моль/л HCl при 308 К // Сбор. науч. тр. «Координационные соединения и аспекты их применения». 2007. Вып. V. С. 97–101.
5. *Ежовска-Тщебятовска Б., Вайда С., Балука М.* Структура и свойства соединении технеция и рения типа:$[MeOX_5]^{2-}$ // Журнал структурной химии. 1967. Т. 8, № 3. С. 519–523.
6. *Долгорев А.В., Лысак Я.Г., Зибарова Ю.Ф.* Тиопирин и дитиопирилметан – новые аналитические реагенты. Синтез и свойства. Применение производных пиразолона в аналитической химии // Межвуз. сб. науч. тр. Пермь, 1977.
7. *Бьеррум Я.* Образование амминов металлов в водном растворе. М.: Иностранная литература, 1961. 303 с.
8. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* Обработка результатов потенциометрического исследования комплексообразования в растворах на ЭЦВМ // Журнал неорганической химии. 1986. Т.31, № 1. С.10–16.

References

1. Bikkulova, A.T. and Ivanov, V.M. (1986), "Neutron activation and atomic absorption methods of determination in wastewater using derivatives of 1-phenyl-2,3-dimetilpirazolon-5-thione", *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 31, no. 2, pp. 262–265. (In Russ.).
2. Safarmamadov, S.M., Amindzhanov, A.A. and Beknazarova, N.S. (2007), "The study of the oxidation process thiopyrine medium in 6 mol/l HCl at different temperatures", *Shornik nauchnykh trudov «Koordinatsionnye soedineniya i aspekty ikh primeneniya»* [Collection of scientific papers "Coordination compounds and aspects of their application"], no. V. pp. 26–30. (In Russ.).
3. Amindzhanov, A.A. and Beknazarova, N.S. (2007), "Complexation of rhenium (V) in an environment thiopyrine with 6 mol/l HCl at 298 K", *Vestnik Tadzhikskogo Natsional'nogo universiteta* [Bulletin of the Tajik National University], no. 3. pp. 63–67. (In Russ.).
4. Amindzhanov, A.A. and Beknazarova, N.S. (2007), "Complexation in the system rhenium (V) – thiopyrine – 6 mol/l HCl at 308 K *Shornik nauchnykh trudov «Koordinatsionnye soedineniya i aspekty ikh primeneniya»* [Collection of scientific papers "Coordination compounds and aspects of their application"], no. V. pp. 97–101. (In Russ.).
5. Ezhovska-Tshchebyatovska, B., Vayda, S. and Baluka, M. (1967), The structure and properties of compounds technetium and rhenium such as $[MeOX_5]^{2-}$, *Journal of Structural Chemistry*, Vol. 8, no. 3. pp. 519–523. (In Russ.).
6. Dolgorev, A.V., Lysak, Ya.G. and Zibarova, Yu.F. (1977), "Thiopyrine and ditiopirilmetan - new analytical reagents. Synthesis and properties. The use of derivatives of pyrazolone in Analytical Chemistry", Interuniversity collection of scientific papers, Perm, SU. (In Russ.).
7. B'errum Ya. (1961), Obrazovanie amminov metallov v vodnykh rastvorakh [Formation amines

of metals in aqueous solutions], Inostrannaya Literatura, Moscow, SU. (In Russ.).

8. Borodin, V.A., Kozlovskiy, E.V. and Vasil'ev, V.P. (1986), "Processing of the results of potentiometric study complexation in solutions by computer", *Journal of Inorganic Chemistry*. Vol. 31, no. 1, pp.10–16. (In Russ.).

Поступила в редакцию 03.03.2016

Об авторах

Аминджанов Азимджон Алимович,
член-корреспондент академии наук Республики Таджикистан, доктор химических наук, профессор
Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета
734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17;
Бекназарова Назира Соибназаровна,
кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Таджикского национального университета
734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17;
(+992) 935-47-66-44
nazira64@inbox.ru

About the authors

Aminjanov Azimjon Alimovich,
Corresponding Member of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Doctor of Chemistry, professor
Research Institute of the Tajik National University
Rudaki ave., 17, Dushanbe, The Republic of Tajikistan, 734025

Beknazarova Nazira Soibnazarovna,
candidate of chemistry, assistant of Department of Inorganic Chemistry of the Tajik National University
Rudaki ave., 17, Dushanbe, The Republic of Tajikistan, 734025
(992-91) 91-902-35-73
nazira64@inbox.ru

Информация для цитирования:

Аминджанов А.А., Beknazarova N.S. Комплексообразование рения (V) с тиопирином // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 1(21). С. 44–50.

Amindzhanov, A.A. and Beknazarova, N.S. (2016), "Complexation of rhenium (V) with thiopyrine", *Bulletin of Perm University. CHEMISTRY*. no. 1(21), pp. 44–50. (In Russ.).