

РН - ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
КОМПЛЕКСОВ V^{4+} , Cr^{3+} И Fe^{3+} С НЕКОТОРЫМИ
МОНООКСИДАМИ

Петканич А.М., Ивашкович Е.М.

Достаточно широко известны комплексные соединения переходных металлов с диоксидом никеля. Так ярким примером комплексов никеля (II) с аминными диоксидами

используется для качественного и количественного определения этого металла: данная реакция получила название реакции Чугаева [1]. Большое количество работ, посвященных исследованию реакции Чугаева, позволило четко представить характер взаимодействия, природу связей и структуру диаминдиоксида никеля. В настоящее время установлено, что комплексобразование происходит с депротонированной одной оксидной группой - диоксида.

Объектами нашего исследования являются комплексы металлов с монодентатными монооксимами, причем устойчивость и характер поглощения этих соединений зависит от природы радикала связанного с оксимной группой - NOH. Интересен ряд замещенных бензальдоксима, донорные свойства которых связаны с эффектом сопряжения бензольного кольца - индукционным эффектом, создаваемом π -заместителями к оксимной группе. Нами изучен следующий ряд π -замещенных бензальдоксима в качестве лигандов в реакциях комплексообразования: π -диметиламинобензальдоксим /Дм-ок/, π -диэтиламинобензальдоксим /Дэ-ок/, π -метоксибензальдоксим /анисовый оксим /А-ок/, π -оксибензальдоксим /О-ок/ и бензальдоксим /Б-ок/. Очевидно, донорные свойства этих оксимов должны понижаться в предоставленном порядке. Это связано с уменьшением индукционного эффекта. /+ /, создаваемого π -заместителями.

Нами показано, что π -замещенные бензальдоксима образуют окрашенные комплексы только с высоковалентными ионами d-металлов, в отличие от диоксимов, дающих комплексы с двухвалентными ионами металлов VIII группы. Так, в ряду 3d-металлов нами получены оксиматы Ti^{4+} , V^{4+} , Cr^{4+} , и Fe^{3+} (значение ионного потенциала z/r - лежит в пределах 4,11 - 6,25). Ранее нами проведено спектрофотометрическое изучение этих систем, установлено происхождение окраски, получены спектрофотометрические характеристики и рассчитана термодинамическая устойчивость комплексов.

Представляло интерес изучить механизм комплексообразования в этих системах. Участие высоковалентных металлов во взаимодействии с монооксимами свидетельствует в пользу депротонирования оксимной группы в процессе комплексообразования. Если бы подтвердился такой механизм, целесообразно было бы изучить системы традиционным рН-потенциометрическим методом, применяемым к реакциям комплексообразования с лигандами, обладающими кислотно-основными свойствами.

Вопрос о форме оксима в комплексе с d-металлом исследован с помощью метода ПМР. В качестве "зонда" для этой цели использован диамагнитный ион Ti^{4+} (система d^0). Изучены спектры ПМР оксимов и соответствующих комплексов Ti^{4+} с оксимами в очищенном диметилсульфоксиде. Изучение проводили на радио-спектрометре РЯ 2310 с рабочей частотой 60 МГц.

В таблице 1 даны положения сигналов протонов оксимной группы для различных оксимов.

Таблица 1

Положение сигналов протонов группы =NOH некоторых монооксимов

Оксим	Дм-ок	Дэ-ок	А-ок	О-ок	Б-ок
δ (м.д.)	10,9	11,1	11,2	11,3	12,24

Как видно из таблицы 1 уменьшение сродства к протону в группе =NOH, связанное с уменьшением положительного индукционного эффекта в радикале, коррелируется со сдвигом сигнала протона в слабые поля [2].

На рисунке показан спектр ПМР π -диметиламинобензальдоксима /1/ и его комплекса с Ti^{4+} /2/. В спектрах ПМР оксиматов сигналы протонов группы =NOH отсутствуют. Таким образом, комплексообразование сопровождается депротонированием оксимов.

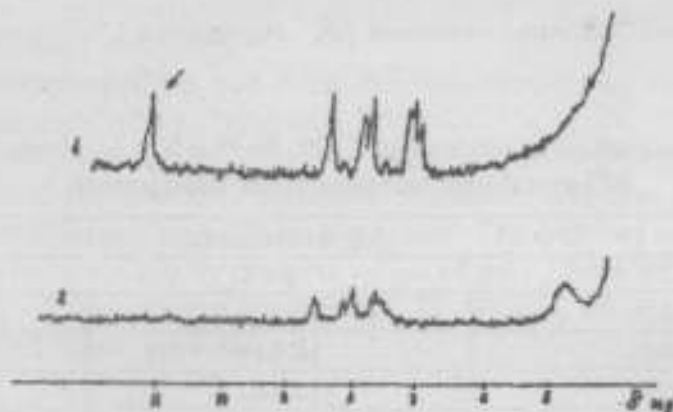


Рис.1. Спектр ПМР п-диметиламинобензальдоксима /1/ и его комплекса с Ti^{4+} /2/ (стрелкой показан сигнал протона =NOH группы)

Нами проведено рН - потенциметрическое изучение процесса депротонирования оксимов и определена первая ступенчатая константа устойчивости комплексов V^{4+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} с перечисленными оксимами /оксиматы Ti^{4+} существуют только при рН ~ 1, поэтому изучить их рН - потенциметрически не представлялось возможным/.

В связи с плохой растворимостью оксимов и оксиматов металлов в воде изучение проводили в метаноле / V^{4+} / и 60 % этаноле / Cr^{3+} и Fe^{3+} /. Проведена соответствующая перекалибровка рН - метра рН-121 на спиртовые растворы. Исследование проводили при $t = 25^{\circ}C$ в выносной термостатической ячейке. Ионную силу поддерживали, равной 0,2 с помощью $NaNO_3$ в 60 % этаноле и $NaBr$ в метаноле/. Титрование проводили спиртовым раствором КОН. Исследование равновесия $R=NOH \leftrightarrow R=NO^- + H^+$ позволило рассчитать значение рК для пяти исследованных оксимов [3]. Расчет проводили по формуле:

$$K = \frac{[H^+](aC_2 + [H^+])}{C_2 - (aC_2 + [H^+])} \quad (1)$$

где а - мольная доля щелочи в растворе, с использованием программы, составленной для микрокалькулятора МК-61.

Полученные значения рК протонирования оксимов с экстраполяцией на водные растворы проведены в таблице 2.

Таблица

Значение K_a и pK_a оксимов, полученные рН-потенциметрическим методом (с экстраполяцией на водные растворы).

ОКСИМ	Дм-ок	Дэ-ок	А-ок	О-ок	Б-ок
K_a	$(1.605 \pm 0.615) \cdot 10^{-11}$	$(2.032 \pm 0.059) \cdot 10^{-11}$	$(2.548 \pm 0.866) \cdot 10^{-11}$	$(1.553 \pm 0.169) \cdot 10^{-9}$	$(1.569 \pm 0.933) \cdot 10^{-9}$
pK_a	10,814	10,694	10,610	8,816	8,811

Как видно из таблицы 2 экспериментальные данные по кислотно-основным свойствам оксимов коррелируют с теоретическими предположениями.

Далее были определены первые ступенчатые константы нестойкости комплексов Cr^{3+} , Fe^{3+} и V^{4+} с пятью монооксимами. Для этого измеряли рН в системах с соотношением $Me^{n+}:Ox=1:1$ и переменным количеством КОН. Инертные системы $Cr^{3+}-Ox$ и $V^{4+}-Ox$ предварительно выдерживали до установления равновесия в термостате марки УТ-1542 при $t = 55^{\circ}C$. Расчет константы нестойкости проводили по формуле [4]:

$$K = \frac{[Me^n][Z^-]}{[Me Z^{(n-1)+}]} \quad (2)$$

по составленной нами программе на микрокалькуляторе МК-61.

В таблице 3 представлены значения рК оксиматов с экстраполяцией на водные растворы.

Таблица 3

рК оксиматных комплексов Cr^{3+} , Fe^{3+} и V^{4+} полученные из рН-потенциометрических измерений

ОКСИМ	рК, комплекса		
	Cr^{3+}	Fe^{3+}	V^{4+}
Дм-ох	9,626	10,976	10,584
Дс-ох	9,404	10,619	9,916
А-ох	9,653	11,162	11,740
О-ох	7,577	-	-
Б-ох	7,534	9,519	9,356

$t = 25^\circ\text{C}$;

$l = 0,2$

Как следует из таблицы 3 соединения 3d - металлов с оксимами характеризуются высокой прочностью. В большинстве случаев отмечена корреляция между рК протонирования оксимов и устойчивостью соответствующих комплексов.

ВЫВОДЫ

Методом ПМР показано, что комплексообразование в системах $\text{M}^{n+}(\text{Me}^{3+})$ -оксим сопровождается депротонированием оксимов.

Методом рН-потенциометрического титрования в неводных растворах определены константы ионизации оксимов: п - диметиламинобензальдоксима /II/, п - диэтиламинобензальдоксима /III/, п - метоксибензальдоксима /анисовый оксим /III/, п - оксибензальдоксима /IV/ и бензальдоксима /V/, рК которых соответственно равны 10,814, 10,694, 10,610, 8,816 и 8,811.

рН-потенциометрически определены рК₁ нестойкости комплексов Cr^{3+} , Fe^{3+} , и V^{4+} с монооксимами. Значение рК₁ в системах Cr^{3+} -Ох равны: I - 9,626, II - 9,404, III - 9,653, IV - 7,577, V - 7,534; в системах Fe^{3+} -Ох: I - 10,976, II - 10,699, III - 11,162, V - 9,519; в системах V^{4+} -Ох: I - 10,584, II - 9,916, III - 11,740, V - 9,356.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов.-М.: Мир, 1964.- С.898.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.-М.: Мир, 1976.- С.437.
3. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований.-М.: Химия, 1964.- С.9-15.
4. Костромини Н.А. Константы устойчивости катионных комплексов редкоземельных элементов с глюконовой кислотой / Журн.неорг.химии.-1963.- Т.8, N 8 -С. 1900-1902.

SUMMARY

"THE pH-POTENCIOMETRIC STUDY OF V^{4+} , Cr^{3+} , AND Fe^{3+} COMPLEXES WITH VARIOUS OXIMES"

Petkanich A.M., Ivashkovich E.M.

Several p-substituted compounds of benzaldoxime in reactions of coordination with Cr^{3+} , Fe^{3+} and V^{4+} had been studied. p-Dimethylaminobenzaldoxime /II/, p-diethylamino-

benzaloxime /2/, p-metoxibenzaloxime /unisc oxime/ /3/, p-oxibenzaloxime /4/ and benzaloxime /5/ were used as ligands.

By means of PMR-method had been determined that the reaction of coordination is proceed by deprotonization of =N-OH group.

By means of pH-potentiometric method was studied the process of deprotonization of oximes and investigated the first step stability constant of oximate complexes of Cr³⁺ and Fe³⁺ / in 60 % ethanol solution/ and V⁵⁺ /in methanol/. The stability of metal complexes with oximes /1-5/ may be characterized by the next values of pK₁ : for Cr³⁺: I - 9,626, II - 9,404, III - 9,653, IV - 7,577, V - 7,534; for Fe³⁺: I - 10,976, II - 10,699, III - 11,162, V - 9,519; V⁵⁺: I - 10,584, II - 9,916, III - 11,740, V - 9,356.