

УДК 543.258

2-АРОИЛ-4-АРИЛАЦЕТГИДРАЗИДИНЫ КАК РЕАГЕНТЫ В КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

*О.В. Шлямина, Г.К. Будников, Л.А. Анисимова,
Л.П. Сысоева, Б.И. Бузыкин*

Аннотация

Исследованы реакции ацилгидразинов (2-бензоил-4(2-нитрофенил)ацетгидразидин (I), 2-(4-метоксибензоил)-4(2-нитрофенил)ацетгидразидин (II), и 2-бензоил-4-(2-нитрофенил)пируватгидразидин (III) с электрогенерированным бромом в условиях гальваностатической кулонометрии. Установлено, что во всех случаях имеет место окисление до соответствующих формазанов; 2-(4-метоксибензоил)-4(2-нитрофенил)ацетгидразидин образует бромированный формазан. На основе полученных данных предложен кулонометрический способ определения ацилгидразинов. Нижняя граница определяемых концентраций составила $1 \cdot 10^{-5}$ Моль/л при токе генерации 5 мкА (S_f в пределах 0.03–0.07). Установлено, что 2-(4-метоксибензоил)-4(2-нитрофенил)ацетгидразидин образует комплекс с Ni(II), состава 1:1, который также реагирует с электрогенерированным бромом. Предложен способ кулонометрического определения Ni (II) в модельных растворах, природных и сточных водах; величина относительного стандартного отклонения составила 0.05, 0.07 и 0.04 соответственно.

Введение

2-Ацил-4-арилкарбгидразидины (далее – ацилгидразидины) – аналитические реагенты, представляющие собой производные гидразонов [1, 2], которые содержат в своей структуре гидразиновый фрагмент $-\text{NH}-\text{N}=\text{C}(\text{NH}-\text{NH}-)$ и сопряженную с ним карбонильную группу. Как многие другие группы гидразонов [1], гидразидины образуют окрашенные комплексные соединения с ионами металлов различного типа и состава, которые находят практическое применение [2]. Благодаря дополнительной дентатной группировке в молекулах 2-ацилгидразинов они образуют комплексы различного типа и состава, что повышает селективность к координации с некоторыми ионами. Так, комплексные соединения ацетгидразинов с ионами Ni (II) нашли применение в фотометрическом анализе [3–6]. Варьируя природу заместителей в ацильном или арильном фрагменте, удалось получить эффективные спектрофотометрические реагенты для определения содержания никеля в промышленных и сточных водах [6], в сталях [7] и в асбестовых материалах [8]. Кроме того, гидразидины используются в медицине в качестве противоопухолевых, антимикробных препаратов, средств для лечения заболеваний крови и т. д. [9].

Обзор литературных данных показывает, что 2-ацил-4-арил-гидразидины нашли применение, в основном, в фотометрическом анализе. В кулонометрии до настоящего времени они не использовались. Вместе с тем их кулонометри-

ческое исследование имеет перспективу, поскольку оно может обеспечить разработку нового способа титрования электрогенерированными реагентами органических азотсодержащих соединений биомедицинского назначения.

1. Экспериментальная часть

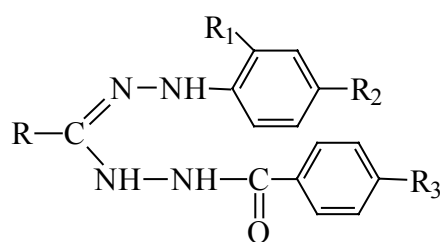
1.1. Приборы и реактивы. Электрогенерацию брома и кулонометрическое титрование проводили на потенциостате П-5827 М. В качестве рабочего электрода использовали гладкую платиновую пластинку площадью 1 см². Вспомогательный электрод состоял из платиновой спирали. Катодная камера, в которую помещали вспомогательный электрод, была отделена от анолита полупроницаемой перегородкой. Кулонометрическое титрование проводили в гальваностатическом режиме ($i = 5$ мА). Конечную точку титрования устанавливали амперометрически с двумя поляризованными игольчатыми платиновыми электродами ($\Delta E = 300$ мВ). Бром генерировали из водных 0.2 М растворов KBr на фоне 0.1 М H₂SO₄ и из 0.01 М (C₄H₉)₄NBr на фоне 0.05 М раствора NaClO₄ в ацетонитриле.

Для спектрофотометрических исследований использовали UV/VS Spectrometer Lambda EZ 210 (Perkin Elmer).

Вольтамперометрические измерения проводили на анализаторе вольтамперометрическом «Экотест-ВА».

Использовали следующие реактивы: KBr, (C₄H₉)₄NBr, H₂SO₄, NaClO₄, (CH₃COO)NH₄ и CuSO₄ марки х.ч. В качестве растворителя использовали ацетонитрил, так как он хорошо смешивается с водой, доступен, не участвует в реакции с электрогенерированным бромом при кулонометрическом титровании, имеет нетрудоемкий способ очистки: кипячение с KMnO₄, перегонка над P₂O₅. Перегнанный ацетонитрил дополнительно очищали активированным углем (5 г угля на 1 л ацетонитрила). Для экстракции использовали *n*-бутанол (ч.д.а.), насыщенный водой.

2.2. Объекты исследований. Ацилацетгидразидины (I,II) и ацилпируватгидразидин (III) обозначены общей формулой:



где

Соединение	R	R ¹	R ²	R ³
I	CH ₃	NO ₂	H	H
II	CH ₃	NO ₂	H	OCH ₃
III	H ₃ CC(=O)	H	NO ₂	H

Ацилгидразидины для очистки были перекристаллизованы из бензола, метанола, этанола, тетрагидрофурана или их смесей. Они представляют собой мелкокристаллические порошки от желтого до темно-красного цвета, не растворимые в воде, спиртах, хорошо растворимые в ацетоне, диметилформамиде и других сильнополярных растворителях. Полученные растворы устойчивы во времени.

2. Результаты и их обсуждение

Исследованная группа 2-ацилгидразицинов содержит, кроме гидразициногидразонной цепочки с донорными атомами азота, еще и сопряженную с ней электронно-акцепторную карбонильную группу, $-\text{NH}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$, которая способна координировать катионы металлов. Кроме повышения дентатности лиганда появляется возможность реализации хелатных узлов с разным окружением металла, нейтральных, депротонированных и дидепротонированных систем: (NNN), (NNNN), (NNO=), (NNO-), и др. Это создает условия для образования более устойчивых комплексных соединений ацилгидразицинов с учетом особенностей ионов различных переходных металлов.

Все исследуемые ацилгидразицины взаимодействуют с электрогенерированным бромом в условиях гальваностатической кулонометрии. Реакция протекает достаточно быстро и количественно. Установлено, что на каждое из этих соединений расходуется различное количество брома. Поскольку, скорее всего, имеет место окисление ацилгидразицинов, а не само бромирование, то можно говорить о числе электронов, участвующих в рассматриваемых реакциях. Так, окисление соединения I происходит с участием трех электронов, соединения II – четырех и соединения III – двух электронов.

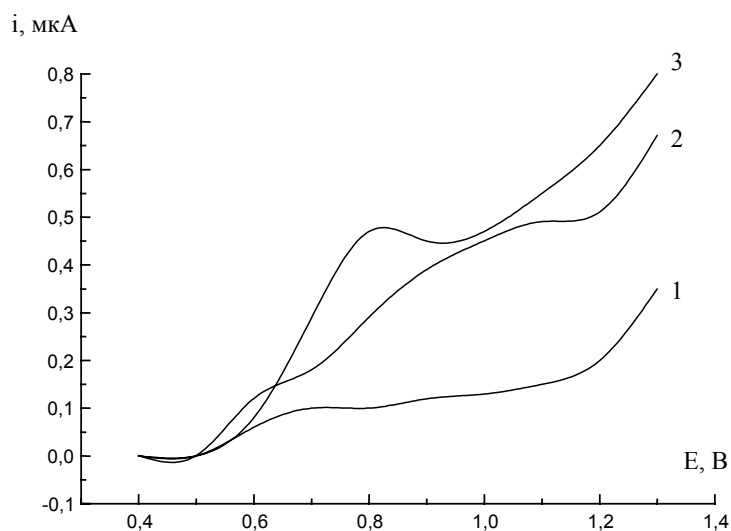


Рис. 1. Вольтамперограммы окисления ацилгидразицинов на платиновом электроде на фоне 0,1 М HClO_4 в ацетонитриле: 1 – фон; 2 – соединение I ($C = 6,38 \cdot 10^{-5}$ М); 3 – соединение III ($C = 5,86 \cdot 10^{-5}$ М), скорость изменения потенциала 20 мВ/с

Табл. 1

Характеристики вольтамперных кривых окисления ацилгидразинов

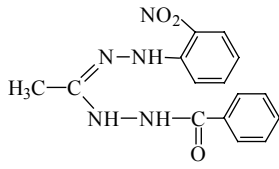
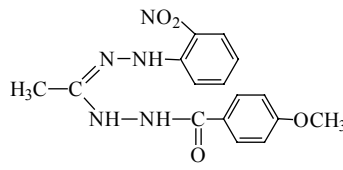
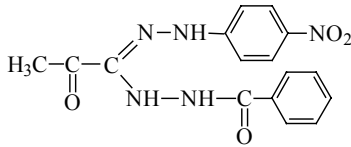
Соединение	$E_{1/2}$	n	Электрод
I	+0,88	3	Платина
II	-0,02	1	Стеклоуглерод
III	+0,70	2	Платина

Были сняты вольтамперные кривые окисления на стеклоуглеродном (соединение II) и платиновом электродах (рис. 1). Основные вольтамперные характеристики приведены в табл. 1. Число электронов, участвующих в электродном процессе, определялось по двухэлектродной волне окисления гидрохинона, снятой в тех же условиях. Полученные данные свидетельствуют о том, что все изучаемые соединения достаточно легко окисляются.

Спектры поглощения растворов изучаемых ацилгидразинов были сняты до и после реакции с электрогенерированным бромом. В табл. 2 приведены значения длин волн максимумов светопоглощения.

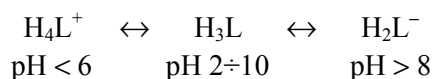
Табл. 2

Спектральные характеристики ацилгидразинов

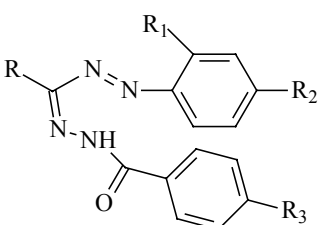
№	Соединение	λ_{\max} , нм	
		До реакции с бромом	После реакции с бромом
I		267 317	308 311
II		261 378	261 378
III		356	267

Хотя нельзя проводить полной аналогии между окислением в объеме раствора электрогенерированным бромом и электроокислением, можно полагать, что действительно в режиме гальваностатической кулонометрии происходит окисление. Однако расхождение в числе электронов, принимающих участие в указанных реакциях, позволяет говорить о различных механизмах протекающих процессов в объеме раствора и на электроде.

Соединения I и II в ацетонитриле, при pH 4,5 имеют два максимума поглощения, соединение III – только один, что может свидетельствовать о существовании первых двух веществ в этих условиях в виде двух форм H_4L^+ и H_3L . В растворе соединения III, по-видимому, присутствует только протонированная частица H_4L^+ . Равновесия в водно – ацетоновых растворах ацилгидразицинов были подробно исследованы в работе [10]. Возможно существование трех форм этих соединений в зависимости от pH:



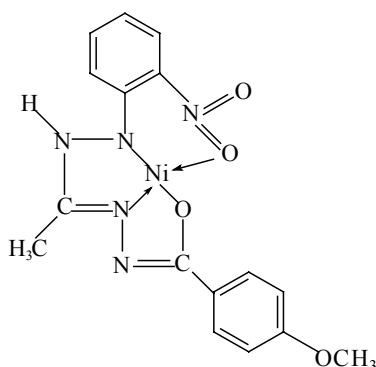
После реакции с электрогенерированным бромом изменения наблюдались в спектрах соединений I и III, особенно заметно это в последнем случае. Можно предположить, что наблюдаемые различия связаны со структурными особенностями этих ацилгидразицинов. Так, например, соединения I и II имеют орто-нитрогруппу, что повышает их устойчивость к окислению, но в их структуре свободно пара-положение в арильном фрагменте, что делает возможным и бромирование по этому положению и последующее окисление. Соединение I имеет донорную метокси-группу в ацильном фрагменте, что позволяет вступить брому и в это кольцо. Этим можно объяснить различие в числе потребляемых электронов. Таким образом, продуктами реакций с электрогенерированным бромом должны быть соответствующие формазаны:

	Соединение	R	R ₁	R ₂	R ₃
I-BrФ	CH ₃	NO ₂	Br	H	
II-BrФ	CH ₃	NO ₂	Br	3-Br, 4-OCH ₃	
III-Ф	H ₃ CC(=O)	H	NO ₂	H	

Воспроизводимость результатов кулонометрического титрования исследованных ацилгидразицинов электрогенерированным бромом представлена в табл. 3. Величина S_T в пределах 0.03–0.07 показывает хорошую воспроизводимость, что открывает возможность для использования кулонометрического титрования для определения 2-ацилгидразицинов. Нижняя граница определяемых концентраций составляет $1 \cdot 10^{-5}$ М при токе генерации 5 мкА.

Все исследуемые ацилгидразицины образуют комплексные соединения с ионами Ni (II) состава 1:1 (соединение I) и 1:2 (соединения II и III) [7].

Наибольший интерес в качестве аналитического реагента на никель представляет соединение I. Его комплексное соединение с Ni (II) хорошо изучено. Образующий им комплекс имеет структуру [10]:



Методом кулонометрического титрования найдено, что на реакцию бромирования комплексного соединения II с Ni (II) расходуются два атома брома, что на два атома меньше, чем самого соединения I. Данный факт может свидетельствовать о том, что два активных центра в исходной молекуле комплексообразующего соединения, способных реагировать с бромом, заняты связью с Ni (II) в комплексном соединении. В процессе титрования комплексного соединения происходит изменение окраски от синей, соответствующей цвету раствора комплекса в объеме электролита, до красной, соответствующей цвету самого реагента. Спектры растворов комплексного соединения I с Ni (II) до и после реакции с бромом в режиме гальваностатической кулонометрии показывают, что вместо двух максимумов в растворе комплексного соединения (рис. 2) присутствует один максимум при $\lambda = 450$ нм. Это означает, что продукт реакции не идентичен ни соединению II, ни соответствующему ему бромированному формазану. Возможно, бромированный комплекс разрушается до небромированного формазана.

Табл. 3

Результаты кулонометрического определения ацилгидразинов в модельных растворах с помощью электрогенерированного брома ($n = 5, p = 0.95$)

Определяемое соединение	Введено, мкг	Найдено, мкг	S_r
I	160	151±12	0,03
	200	192±29	0,06
	400	403±43	0,04
II	400	443±29	0,03
	600	612±61	0,04
	800	870±62	0,03
III	200	220±37	0,07
	400	445±31	0,03
	600	579±32	0,02

Титрование комплексного соединения Ni(II) с 2-(4-метоксибензоил)-4(2-нитрофенил)ацетгидразином открывает возможность определения никеля в различных объектах. Была проведена проверка этого на модельных растворах (табл. 4).

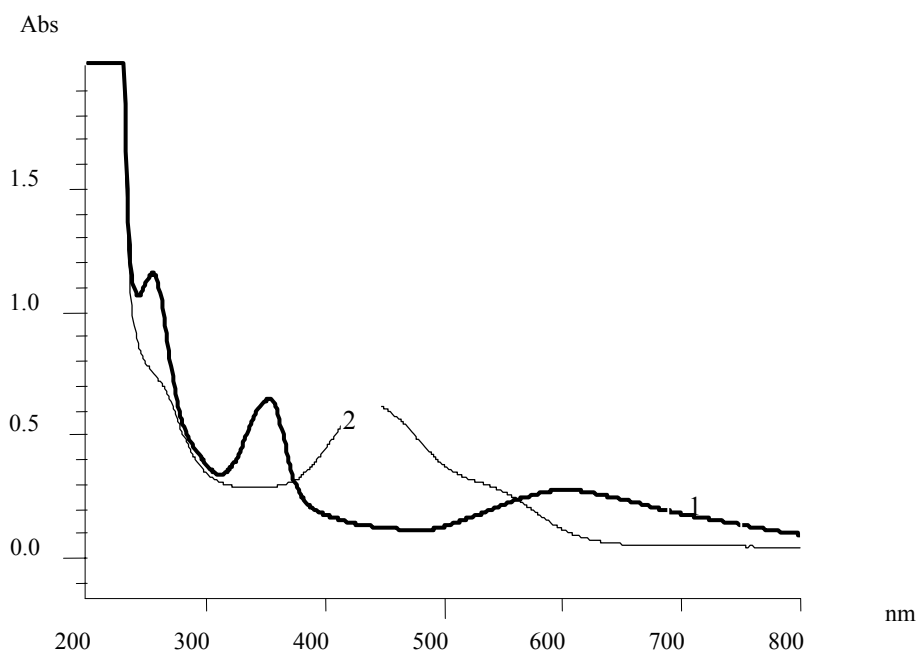


Рис. 2. Спектры поглощений соединения I с Ni(II) до (1) и после (2) реакции бромирования

Далее описана методика определения Ni(II) с 2-(4-метоксибензоил)-4(2-нитрофенил)ацетгидразином.

Табл. 4

Результаты кулонометрического определения Ni (II)
в модельных растворах ($n = 5, p = 0.95$)

Взято, мкг	Найдено, мкг	S_r
46.9	46.8±3	0.05
60.0	57.5±2.9	0.05
23.5	22.8±1.3	0.04

Пробу воды 25 мл, содержащую 0.5–20 мкг Ni, помещают в делительную воронку емкостью 150 мл, приливают 2.5 мл 0.003М раствора реагента (2-(4-метоксибензоил)-4(2-нитрофенил)ацетгидразин), при перемешивании по каплям вливают раствор аммиака (1:1) до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге и 5 мл буферного раствора (pH 8.5). Избыток непрореагировавшего реагента извлекают 5 мл четыреххлористого углерода в течение 30 сек. Органический слой отбрасывают, а к водному слою приливают двумя последовательными порциями по 2.5 мл н-бутилового спирта, насыщенного водой и экстрагируют комплексное соединение в течение 1 мин. Водную фазу отбрасывают, экстракт сливают в калибровочную пробирку. Далее берут аликвоту экстракта и проводят кулонометрическое титрование по описанной выше методике.

Табл. 5
 Результаты определения Ni (II) в природных и сточных водах ($n = 5, p = 0.95$)

№	Источник	Найдено Ni (II) ($X \pm \delta$), мг/л	
		кулонометрически	спектрофотометрически
1	На входе в очистные сооружения предприятия	0.069 \pm 0.004	0.065 \pm 0.005
2	На выходе из очистных сооружений предприятия (до хлорирования)	0.067 \pm 0.002	0.064 \pm 0.004
3	Природная вода	0.0065 \pm 0.0005	0.0057 \pm 0.0006

Данную методику применили к анализу сточных вод (табл. 5). Для проверки правильности определений был проведен параллельно анализ воды из природного источника фотометрическим методом, используя предлагаемую для этих случаев методику [3, 6], несколько видоизмененную для наших условий. Поскольку в природных водах содержится и медь (II), которая мешает определению, ее отделяли кипячением с тиосульфатом натрия в сернокислой среде. Осадок отфильтровывали, из фильтрата брали пробу и далее действовали по описанной методике.

Summary

O.V. Shlyamina, H.K. Budnikov, L.A. Anisimova, L.P. Sysoeva, B.I. Buzykin. 2-Aroyl-4-arilacethydrazidines as reagents in coulometry.

Reactions of acylhydrozidines (2-benzoyl-4(2-nitrophenyl)acethydrazidine (I), 2-(4-methoxybenzoyl)-4(2-nitrophenyl)acethydrazidine (II) and 2-benzoyl-4(2-nitrophenyl)piruvathydrazidine (III)) with electrogenerated bromine investigated under conditions of constant-current coulometry. Oxidation to respective phormazanes takes place in all cases excluding compound (II) forming bromine derivative of phormazane. Coulometric method for acethydrazidines determination is proposed. The low detection concentration is $1 \cdot 10^{-5} M$ at 5 mA generation current (RSD 0.03 – 0.07). 2-(4-Methoxybenzoyl)-4(2-nitrophenyl)acethydrazidine forms complex with Ni (II) in 1:1 ratio which reacts with electrogenerated bromine. Procedure for Ni (II) determination in model solutions, natural and waste water is proposed. RSD is 0.05, 0.07 and 0.04 respectively.

Литература

1. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. – М.: Наука, 1974. – 415 с.
2. Бузыкин Б.И., Газетдинова Н.Г., Сысоева Л.П. Гидразидины. – Химия гидразонов / Под ред. Ю.П. Китаева. – М.: Наука, 1977. – С. 153–188.
3. Дударева Г.Н., Долгорев А.В., Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И., Сысоева Л.П. Применение производных гидразина в аналитической химии. Гидразидины как реагенты для избирательного определения никеля // Ж. аналит. химии. – 1984. – Т. 39, № 7. – С. 1285–1291.
4. Анисимова Л.А., Бузыкин Б.И., Сысоева Л.П., Дудырева Г.Н. Экстракционно-фотометрическое определение никеля (II) в природных водах с использованием ацетгидразицинов // Abstr. the 2nd Intern. Symposium "Chromatography and Spectroscopy

- in *Environmental Analysis and Toxicology*”, St. Petersburg, June 18–21, 1996. – СПб., 1996. – P. 135.
5. *Анисимова Л. А., Бузыкин Б.И., Сысоева Л.П., Глазова С.В., Селянина С.Г., Торопова В.Ф., Мухитова Р.К.* Ацетгидразидины как аналитические реагенты на никель // Тез. докл. VII Всеросс. конф. «Органические реагенты в аналитической химии», Саратов, 20–25 сент. 1999 г. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999. – С. 111.
 6. *Дударева Г.Н., Долгорев А.В., Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И., Сысоева Л.П.* Фотометрическое определение никеля 2-бензоил-4-(2-нитрофенил)ацетгидразином в природных водах // *Химия и технология воды*. – 1984. – Т. 6, № 3. – С. 246–248.
 7. *Дударева Г.Н., Долгорев А.В., Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И., Сысоева Л.П.* Экспрессное определение никеля в сталях // *Заводская лаборатория*. – 1984. – Т. 50, № 12. – С. 5–6.
 8. *Дударева Г.Н., Кудрявцев Б.В., Гузиева Г.И.* Фотометрическое определение никеля в асбестсодержащих материалах с ацетгидразином // *Ж. аналит. химии*. – 1989. – Т. 44, № 5. – С. 883–885.
 9. *Зеленин В.В., Хорсеева К.Н., Алексеев Л.А.* Физиологически активные комплексы гидразонов // *Хим.-фарм. ж.* – 1992. – Т. 26, № 5. – С. 30–36.
 10. *Дударева Г.Н.* N-ацил-ацетгидразидины – новые реагенты для определения никеля (II) // Дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск, 1984. – 168 с.

Поступила в редакцию
26.07.05

Шлямина Оксана Викторовна – аспирант кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: Shlyamina@mail.ru

Будников Герман Константинович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: Herman.Budnikov@ksu.ru

Анисимова Людвиг Александровна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Сысоева Любовь Петровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии гетероциклических соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова.

Бузыкин Борис Иванович – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории фосфорных аналогов природных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова.

E-mail: buz@iopc.kcn.ru