

УДК 543.8+543.4

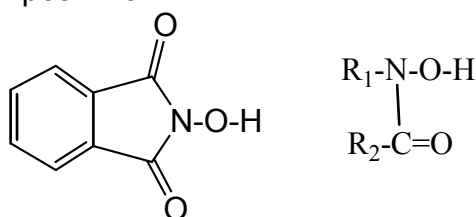
Куш О.В., Компанець М.О., Літвінов Ю.Є., Плехов О.Л. (ІнФОВ НАНУ)

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ N-ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ

Розроблено спектрофотометричну методику для кількісного аналізу N-гідроксифталіміду (NHPI) у розчинах з концентрацією гідроксидіміду $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Методика заснована на властивості NHPI утворювати комплекс з солями двовалентного кобальту. Запропоновано експрес-метод визначення NHPI з використанням забарвленого комплексу N-гідроксифталіміду з метаванадатом амонію.

Ключові слова: N-гідроксифталімід, кількісний аналіз, двовалентний кобальт, експрес-метод, метаванадат амонію.

N-гідроксифталімід (NHPI) (I) — новий радикальний каталізатор рідиннофазного окиснення органічних субстратів молекулярним киснем, який останнім часом активно вивчається і вже використовується в індустриальних технологіях [1, 2]. Існуючі методики аналізу однозаміщених алкільних гідроксамових кислот (II) [3, 4] не дозволяють визначати циклічні гідроксамові кислоти, до яких відноситься NHPI. При окисненні алкіларенів молекулярним киснем в присутності NHPI і $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ми спостерігали утворення комплексу N-гідроксифталіміду з солями двовалентного кобальту, що було покладено нами в основу розробки методики кількісного аналізу мікроконцентрацій NHPI ($10^{-2} - 10^{-4}$ моль/л) у водних розчинах.



(I)

(II)

Метою роботи було розробити кількісні методи для кінетичних вимірювань розходу або накопичення N-гідроксифталіміду.

Експериментальна частина

N-гідроксифталімід фірми «Fluka» та $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки «чда» використовували без подальшої очистки.

Електронні спектри розчинів NHPI, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та комплексу NHPI - $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ записували на спектрофотометрі Ocean Optics, Inc. S2000.

Комплекс NHPI з Co^{2+} отримували за наступною методикою. Розчин 10 ммоль NHPI та 10 ммоль триетиламіну в 30 мл етанолу витримували при 0 °С. Потім при перемішуванні додавали розчин 10 ммоль $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ у суміші етанол:ацетонітрил (10:1) і витримували у темряві протягом 2 годин. Одержаний розчин темно-червоного кольору випарювали при кімнатній температурі, потім обробляли ефіром і висушували.

Титр розчину NaOH для кислотного-лужного титрування NHPI встановлювали по янтарній кислоті. Точку еквівалентності визначали потенціометрично.

Обговорення результатів

Електронний спектр NHPI в воді має дві смуги поглинання при 250 та 295 нм. Ацетат кобальту прозорий в області 300–450 нм. При додаванні до розчину NHPI ацетату кобальта забарвлення розчину змінюється від блідо-жовтого до жовтогарячого в залежності від співвідношення концентрацій реагуючих речовин і в видимій області спектру з'являється смуга поглинання при $\lambda_{\text{max}} = 415$ нм (рис. 1), яка віднесена нами до поглинання комплексу NHPI-Co²⁺.

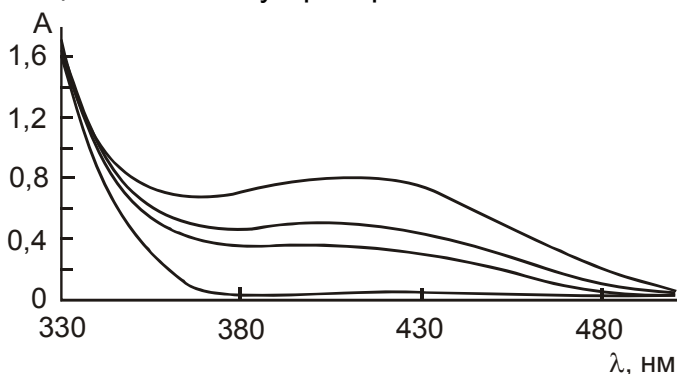


Рис. 1. Спектр поглинання розчину комплексу *N*-гідроксифталіміду ([NHPI] = 1·10⁻² моль/л) з кобальтом (II) при різних концентраціях ацетату кобальта: 1. [Co²⁺] = 0 моль/л; 2. [Co²⁺] = 1,57·10⁻³ моль/л; 3. [Co²⁺] = 2,41·10⁻³ моль/л; 4. [Co²⁺] = 5,3·10⁻³ моль/л

Методом мольних співвідношень з графіка залежності оптичної густини розчину комплексу Co(NHPI)₂ від концентрації солі Co(CH₃COO)₂·4H₂O ([NHPI]=1·10⁻² моль/л) (рис. 2) було встановлено, що співвідношення концентрацій солі кобальту та NHPI дорівнює 1:2, тобто склад комплексу відповідає формулі Co(NHPI)₂.

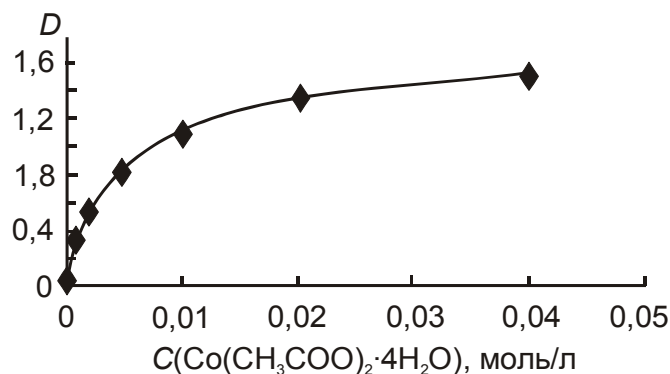
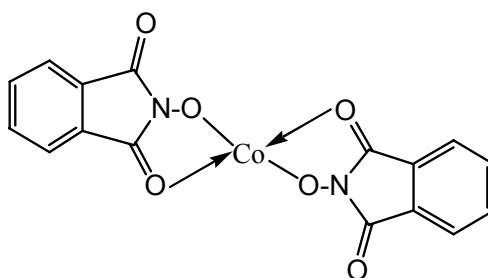


Рис. 2. Залежність оптичної густини розчину від концентрації Co(CH₃COO)₂·4H₂O при 430,07 нм

Структуру комплексу Co²⁺ з *N*-гідроксифталімідом за аналогією з його комплексами гідроксамових кислот [5] можна представити наступним чином:



Експериментально одержана залежність оптичної густини від концентрації комплексу свідчить, що розчин Co(NHPI)₂ підпорядковується закону

світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера. Розрахований за методом Бенеші-Гільденбранда коефіцієнт екстинції $\text{Co}(\text{NHPI})_2$ дорівнює (167 ± 1) л/(моль·см).

Комплекс NHPI з двовалентним кобальтом є досить стійкою сполукою, методика його виділення описана в експериментальній частині. Встановлено, що з часом розчин комплексу $\text{Co}(\text{NHPI})_2$ знебарвлюється на повітрі. Залежність оптичної густини розчину від часу представлена на рис. 3.

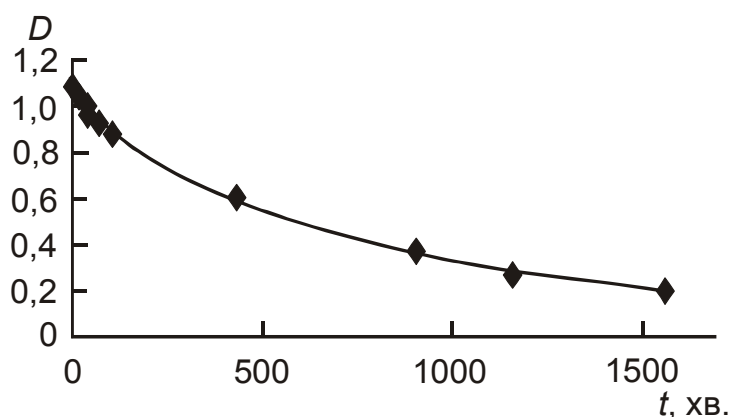


Рис. 3. Залежність оптичної густини розчину комплексу $\text{Co}(\text{NHPI})_2$ ($[\text{NHPI}] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) від часу при довжині хвилі 440 нм при 303 К

Однією з причин цього може бути окиснення комплексу киснем повітря. Для підтвердження цього припущення провели наступний дослід: приготували 2 однакових розчини комплексу. Потім через перший розчин пропускали кисень, а через другий — азот. Оптична густина першого розчину швидко спадала, а другого повільно збільшувалась. Після цього через перший розчин також пропустили азот, при цьому оптична густина майже не змінилась. Таким чином, у розчині протікає незворотня реакція окиснення. Відомо [2], що суміш NHPI з солями двовалентного кобальту є дуже ефективною каталітичною системою окиснення органічних субстратів молекулярним киснем. Зміна оптичної густини, що спостерігається, може бути розпадом комплексу в присутності кисню з утворенням радикалів [2].

Нами також запропоновано експрес-метод виявлення мікрокількостей *N*-гідроксифталіміду. За основу була взята методика аналізу гідроксамових кислот [3]. Для виявлення NHPI до розчину амонію метаванадату додали таку кількість калію перманганату, щоб розчин став блідо-рожевим. Одну краплю змішали з однією краплею розчину NHPI у бутанолі-1 і додали дві краплі концентрованої соляної кислоти. Після перемішування протягом 30с отриманий розчин розслоївся на дві фази і органічна фаза забарвилась у жовтогарячий колір. При проведенні холостого дослід, у відсутності NHPI, забарвлення органічної фази не спостерігалось. Паралельно провели цей же дослід, але замість NHPI використали бензгідроксамову кислоту. При цьому органічна фаза забарвилась у темно-фіолетовий колір. Таким чином, запропонований метод дозволяє розрізняти гідроксиіміди та алкільні гідроксамові кислоти.

N-гідроксифталімід відноситься до класу циклічних гідроксамових кислот і є слабкою кислотою з $\text{pK}_a = 7,0$ (метанол:вода = 1:1) [4]. Встановлено, що кількісний аналіз *N*-гідроксифталіміду методом кислотно-лужного титрування розчином луку (NaOH) в межах концентрації NHPI (1,0–0,1) моль/л має похибку 3%. На кривій титрування NHPI в воді та ацетонітрилі спостерігаються два перегиби, що свідчить про титрування двох кислот різної сили. Цей факт може бути пояснений наступним чином. В слабополярних розчинниках слабкі кислоти [6] асоційовані за рахунок

водневих зв'язків. При титруванні лугами утворюється спряжена основа — аніон кислоти з високою спорідненістю до протона, який комплексує з молекулою кислоти. Комплекси кислота–аніон є стабільнішими, ніж димери кислот, але кислотність їх значно нижче, тому відтітровується спочатку вільний NHPI, а потім комплексозв'язаний. При потенціометричному титруванні в розчинниках, які самі дають водневі зв'язки, не утворюються міжмолекулярні асоціати, що викривляють форму потенціометричних кривих: достатньо додати 1% спирту, щоб запобігти утворенню комплексу кислоти з її власним аніоном. Але в нашому випадку при проведенні титрування NHPI в етиловому спирті форма кривої не змінюється, тобто комплекс, що утворюється між NHPI і аніоном є сильнішим, ніж комплекс NHPI з молекулою спирту. Аналогічно відбувається титрування бензгідроксамової кислоти.

Таким чином, розроблено спектрофотометричну методику для кількісного аналізу *N*-гідроксифталіміду у розчинах з концентрацією гідроксидіміду $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Методика заснована на властивості *N*-гідроксифталіміду утворювати забарвлений комплекс з йонами двовалентного кобальту і може використовуватись для кінетичних вимірювань розходу або накопичення *N*-гідроксифталіміду. λ_{\max} смуги поглинання комплексу в видимій області спектру дорівнює 415 нм.

Встановлено, що методом кислотно-лужного титрування можна вимірювати концентрацію *N*-гідроксифталіміду, як слабкої кислоти, в межах (1,0–0,1) моль/л.

Запропоновано експрес-метод, який дозволяє розрізнити гідроксамові кислоти різної структури. Однозаміщені алкільні гідроксамові кислоти з метаванадатом амонію утворюють комплекси темно-фіолетового кольору; комплекси циклічних гідроксамових кислот, у тому числі комплекс *N*-гідроксифталіміду з метаванадатом амонію, забарвлені у жовтогарячий колір.

Література

1. F. Recupero. Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide / Francesco Recupero, Carlo Punta // Chem. Rev., 2007. — Vol. 107. — P. 3800–3842.
2. R. A. Sheldon. Organocatalytic Oxidations Mediated by Nitroxyl Radicals / Roger A. Sheldon, Isabel W. C. E. Arends // Adv. Synth. Catal., 2004. — Vol. 346. — P. 1051–1071.
3. S. A. Abbasi. A Method for the Detection of Microgram Amounts of Hydroxamic Acids // Analyst, March, 1976. — Vol. 101. — P. 209–211.
4. D. E. Ames. *N*-hydroxy-imides. Part II. Derivatives of homophthalic and phthalic acids / D.E. Ames, T.F. Grey // J. Chem. Soc., October, 1955. — P. 3518–3521.
5. J.B. Vapat. Cyclic Hydroxamic Acids / J.B. Vapat, D.S.T.C. Black, R.F.C. Brown // Adv. Heter. Chem., 1969. — Vol. 10. — P. 199–240.
6. И. Денеш Титрование в неводных средах. — М.: Мир, 1971. — 215 с.

© Куц О.В., Компанець М.О., Літвінов Ю.Є., Плехов О.Л., 2009
Поступила в редакцію 10.12.2008 г.

УДК 546:661.49:543.22:662.661

Шаповалов В.В., Мнускина Ю.В., Кулик Т.А. (ДонНТУ)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА(II) С СУПЕРОКСИДОМ НАТРИЯ

Методами термического (ТА), рентгенофазового (РФА) анализ и ИК-спектроскопии изучено взаимодействие хлорида кобальта с супероксидом натрия. Установлено, что процесс может протекать в режиме самораспространения (СРВ) и существует возможность получения газовой смеси кислорода и хлора, состав которой будет определяться