

РАЗДЕЛ II. ХИМИЯ

УДК 546.97. 543.420.62

Арабова З.М., Корсакова Н.В.**, Торопченова Е.С.**, Дедков Ю.М.***

**Астраханский государственный университет*

***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (г. Москва)*

****Московский государственный областной университет*

АКТИВАЦИЯ РОДИЯ(III) В РЕАКЦИЯХ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АЗОСОЕДИНЕНИЯМИ С ПОМОЩЬЮ АЦЕТАТНО-СПИРТОВЫХ СРЕД

Z. Arabova, N. Korsakova**, E. Toropchenova**, Yu. Dedkov****

**Astrakhan State University*

***Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow*

****Moscow State Regional University*

ACTIVATION OF RHODIUM(III) IN REACTIONS WITH HETEROCYCLIC AZO COMPOUNDS USING ACETATE-ALCOHOL MEDIA

Аннотация. В связи с кинетической инертностью ионов родия(III) высказана необходимость активации его в цветных реакциях, в частности в процессах с участием гетероциклических азосоединений. Известно, что некоторые его соединения весьма лабильны.

Дан краткий обзор способов лабилизации родия(III). Показана перспективность мягкого карбонилгалогенирования родия(III) в системах «ацетат-ион – металл – спирт – реагент» при термическом или микроволновом воздействии. При этом в системе образуется соответствующий эфир уксусной кислоты, переводящий родий(III) в карбонилхлорид низших степеней его окисления.

Ключевые слова: лабилизация, активация, родий, буферные растворы, ацетат-ион, спирты, карбонилирование.

Abstract. Due to the kinetic inertness of rhodium(III) ions, we substantiate the necessity to activate rhodium in the color reaction, particularly, in processes involving heterocyclic azo compounds. Some compounds are known to be very labile. A brief review of labilization means of rhodium(III) is presented. It is shown that mild carbonylhalogenation of rhodium(III) in 'acetate ion – metal – alcohol – reagent' systems is very promising under thermal or microwave exposure. In this case, the system produces the corresponding acetate, transforming rhodium(III) in the carbonyl chloride of lower degrees of oxidation.

Key words: labilization, activation, rhodium, buffer solutions, acetate-ion, alcohols, carbonylation.

Родий в его наиболее устойчивой степени окисления III является весьма инертным. Вследствие этого для него предусмотрено сравнительно мало цветных реакций. В то же время известно, что большей лабильностью этот металл обладает в степенях окисления I и II. Однако восстановление комплексов родия(III) до низших степеней окисления описано преимущественно в жестких условиях. Активация родия в мягких условиях остается актуальной задачей,

важной для решения разных вопросов аналитической химии этого металла.

Лабелизация родия исследовалась неоднократно. Следует отметить, что химизм её во многом зависит от типа реагента, применяемого в цветной реакции.

Среди неорганических реагентов, применяющихся для лабелизации родия(III), весьма распространены методы, использующие галогениды олова, образующие с родием окрашенные соединения, пригодные для спектрофотометрирования.

В работе [3] родий(III) активировали действием SnCl_2 или же переводением его в $\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4$. По мере увеличения количества введенного SnCl_2 становится заметным существенное маскирование цветной реакции (реагент сульфолтиокс). Аналогичный характер имеет также зависимость лабильности родия в контрольной реакции от времени нагревания со SnCl_2 . Образуется несколько комплексных соединений, возможно, с разным отношением Rh/Sn(II) и с центральным ионом в разных состояниях окисления. Поэтому спектры поглощения растворов менялись в зависимости от отношения Rh:Sn(II) в комплексных соединениях, и не удалось обнаружить в выбранных условиях область существования более или менее определенной формы родия. В связи с этим, в случае цветных реакций родия активирование его с помощью SnCl_2 неудобно вследствие возможной недостаточной воспроизводимости результатов.

В случае предварительного карбонилгалогенирования применялось нагревание в кислой среде с муравьиной или аскорбиновой кислотами или же с диметилформамидом (ДМФА). В случае HCOOH [1] для полного перевода родия в карбонилхлорид достаточно нагревания его солянокислых растворов в течение 2 ч. при 105°C . При использовании ДМФА требовались более жесткие условия, в результате чего иногда наблюдалось восстановление родия до металла. В мягких условиях карбонилирование родия почти не осуществляется, а в жестких (при температуре $>100^\circ$) прежде всего проявляются восстано-

вительные свойства аскорбиновой кислоты. Однако в присутствии реагентов некоторых типов (прежде всего, тиосоединения) аскорбиновая кислота активирует родий в очень мягких условиях при нагревании всего лишь при 60° .

В работах [6; 7] показана возможность лабелизации родия(III) при взаимодействии с гетероазосоединениями. Скорость развития реакции зависит от способа приготовления ацетатных буферных смесей. Предварительное термостатирование или воздействие МВИ (микроволновое излучение) повышает чувствительность реакций на 30 - 60%.

Среди органических реагентов на родий(III) применяются O,S,N-реагенты, в том числе сульфохлорфенолазороданин, нитрозоафтолы и производные оксимов, сульфолтиокс, тиазолил- и пиридилазосоединения [5]. Для активирования родия(III) в реакциях комплексообразования с гетероциклическими азосоединениями обязательной стадией является образование сложных эфиров при длительном термостатировании или облучении МВИ 20%-ных растворов по спирту с органическими кислотами или простых в присутствии неорганических кислородсодержащих кислот с последующим образованием в системе карбонилхлоридов родия, которые и вступают в реакции с указанными реагентами. Для создания МВИ использовали бытовую микроволновую печь «Goldstar-MA-892TD» с частотой 2450 МГц, режимы low, med, med-high и high, мощность 900 Вт [2].

Полученные нами результаты вполне согласуются с найденными в [4], где показано, что при МВИ-облучении растворов родия(III) в уксуснокислых средах в присутствии этанола он активируется таким образом, что становится возможным кулонометрическое его определение. Авторы отмечают, что в растворах после МВИ-облучения, а также после обычного нагрева, в результате избыточного действия количества уксусной кислоты и этанола образуется этилацетат.

В данной работе была более подробно изучена возможность активации родия(III) в

системе ацетат-ион – спирт – реагент. В некоторых случаях добавляли также аскорбиновую кислоту.

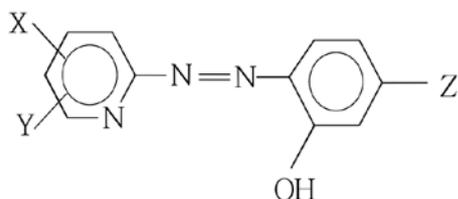
Рассматривали следующие случаи.

1) Карбонилирование родия(III) ацетат-ионом в присутствии спиртов (этанол, пропанол, изо-пропанол, трет-бутанол); анализируемый раствор родия(III) предварительно кипятили с соответствующим спиртом.

2) Карбонилирование родия(III) ацетат-ионом в присутствии спиртов без предварительного кипячения, но с последующим нагреванием реакционной смеси после введения фотометрического реагента.

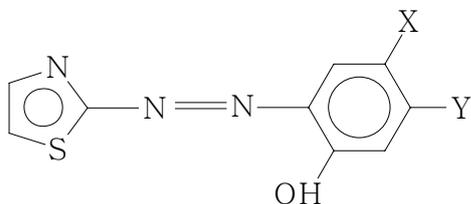
3) Введение аскорбиновой кислоты с целью восстановления родия(III) на первой стадии.

Показано, что реагенты группы пиридил- и тиазолилазосоединений общих формул:



Пиридилазосоединения

Название	X	Y	Z
ПАР	H	H	OH
ПААФ	H	H	NH ₂
5-Br-ПАДАФ	Br	X	N(C ₂ H ₅) ₂
3,5-ди-Br-ПАДАФ	Br	Br	N(C ₂ H ₅) ₂



Тиазолилазосоединения

Название	X	Y
ТААН	H	OH
ТАДАФ	H	N(C ₂ H ₅) ₂
ТААК	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂

устойчивы при карбонилировании ацетат-ион – спиртовой смесью. Однако как в отсутствие, так и в присутствии аскорбиновой кислоты наиболее устойчивыми и дающими более воспроизводимые результаты являются тиазолилазосоединения.

Мы проверили воспроизводимость процесса активации родия, построив градуировочную зависимость для него с реагентом ТАДАФ (6-(2-тиазолилазо)-3-диэтиламино-фенол). Спектры некоторых градуировочных смесей приведены на рис. 1.

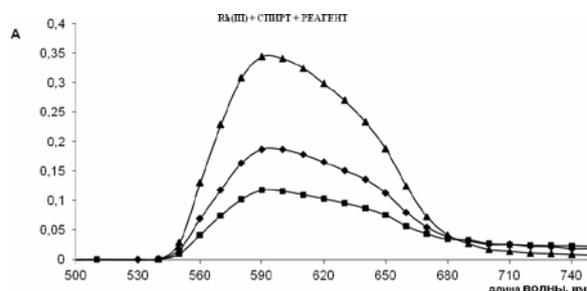


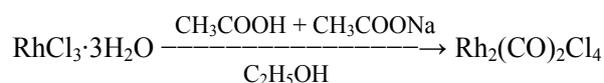
Рис. 1. Спектры поглощения растворов ТААФ в присутствии Rh(III)
 ■ — 2,5 мкг/25 мл Rh(III)
 ◆ — 5 мкг Rhмкг/25 мл Rh(III)
 ▲ — 10 мкг/25 мл Rh(III)

Поскольку максимумы поглощения реагента и комплекса лежат при 500 нм и 590 нм, соответственно, реакция весьма контрастна ($\Delta\lambda = 90$ нм).

Градуировочная функция по этим данным при длине волны 590 нм приведена на рис. 2.

При МВИ буферных систем в режиме high цветная реакция развивается полностью за 5 мин [2].

Таким образом, родий(III), будучи переведенным в карбонилхлорид, дает характерные цветные реакции с реагентами - гетероазосоединениями.



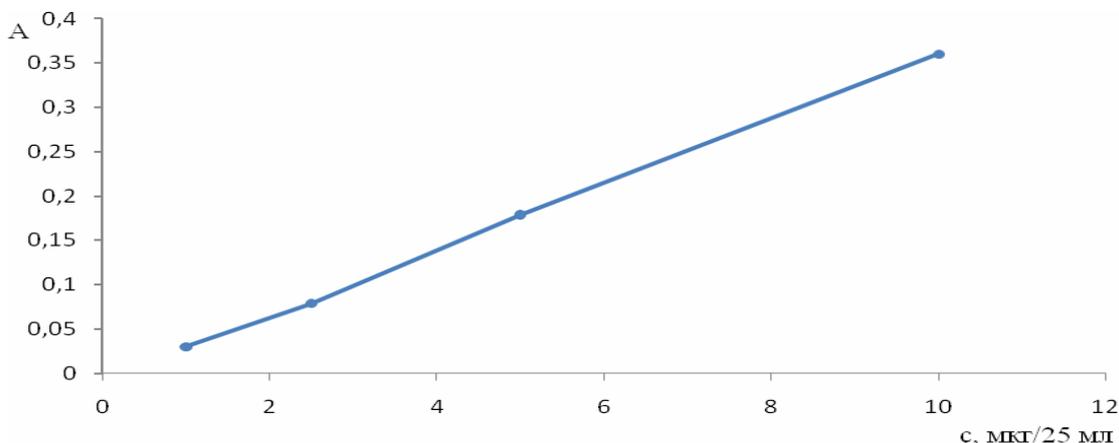


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации родия

ЛИТЕРАТУРА:

1. Дедков Ю.М., Ермаков А.Н., Котов А.В., Слотинцева М.Г. Органические реагенты для благородных металлов // Журнал аналитической химии. – Т. 32. – № 5. – 1977. – 870 с.
2. Дедков Ю.М., Корсакова Н. В., Радугина О. Г. // Влияние микроволнового излучения на комплексообразование родия(III) и иридия(IV) с реагентами группы ПАР // Журнал аналитической химии. – Т. 55. – № 12. – 2000. – С. 1256-1259.
3. Дедков Ю.М., Слотинцева М.Г. // О способах активирования родия в цветных реакциях. // Новые методы выделения и определения благородных элементов: Сб. ст. М. ГЕОХИ АН СССР. 1975. – С. 58-68.
4. Езерская Н.А., Торопченко Е.С., Кубракова И.В. и др. Получение под действием микроволнового излучения биядерного тетраацетата родия(II) – исходного соединения для кулонометрического определения родия // Журнал аналитической химии. – Т. 55. – № 12. – 2000. – С. 1260-1264.
5. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. – М.: Наука, 1982. – 230 с.
6. Половняк В.К., Михайлов О.В., Кузнецов А.М. Комплексы 4d-платиновых металлов с фосфор(III) – и мышьяк(III) – органическими лигандами. – М.: ЛЕНАНД, 2006. – 280 с.
7. Шурупова Т.И., Иванов В.М., Бусев А.И. Тиазольные азосоединения как реагенты на иридий // Журнал аналитической химии. – Т. 31. – 1976. – С. 2162-2166.