

УДК 547.386

В.О. Кириевская, А.С. Романова, Ю.И. Чалова, Ю.Б. Ельчищева, П.Т. Павлов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА АЦИЛСУЛЬФОНИЛГИДРАЗИНОВ

Исследованы физико-химические свойства (растворимость, кислотно-основные свойства, устойчивость к гидролизу в щелочных средах) N-ацил-N'-(p-толуолсульфонил)гидразинов (АСГ), необходимые для оценки их применения в качестве реагентов для ионной флотации цветных металлов. Изучены процессы комплексообразования АСГ с ионами Си (II) в аммиачных средах. Показано, что реагенты в растворах образуют комплексные соединения с соотношениями [Си (II)]:[АСГ] = 1:1 и 1:2. Препаративно выделены и идентифицированы комплексы АСГ с ионами Си (II). Найдены количественные характеристики равновесий комплексообразования – значения произведений растворимости осадков и константы равновесия реакции комплексообразования.

Ключевые слова: ацилсульфонилгидразины; комплексообразование; ионная флотация; реагент

V.O. Kirievskaya, A.S. Romanova, Y.I. Chalova, Y.B. Yelchisheva, P.T. Pavlov

Perm State University, Perm, Russia

PHYSICOCHEMICAL AND COMPLEX FORMATION CHARACTERISTICS OF ACYL-SULFONYL-HYDRAZINES

The article is devoted to the research of physicochemical characteristics of acyl-sulfonyl-hydrazines (ASH), that helps to estimate it as reagents for ion flotation of non-ferrous metals. The processes that lead to complex formation ASH with ions of Cu (II) in ammonia solution are researched. Considered that reagents form complexes which are related as 1:1 and 1:2. Authors come to conclusion about quantitative characteristics of complex formation equilibrations.

Keywords: acyl-sulfonyl-hydrazines; complex formation; ion flotation; reagent

Введение

Как известно, равновесия реакций комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами в гетерогенных системах присутствуют в процессах жидкостной экстракции, сорбции, флотации, которые, в свою очередь, находят широкое применение в гидрометаллургии, технологии обогащения полезных ископаемых и переработки техногенного сырья, решении экологических вопросов.

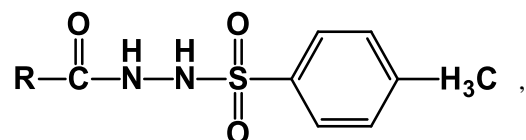
К перспективным реагентам для концентрирования металлоионов можно отнести ацилсульфонилгидразины (АСГ) – хелатообразующие лиганды, содержащие в своем составе гидразидную группу, способную к образованию прочных комплексных соединений с ионами цветных металлов, и сульфонильную, придающую реагентам поверхностно-активные свойства. Сочетание данных групп в структуре соединений представляет интерес для флотационных процессов концентрирования цветных металлов.

При изучении различных литературных источников стало известно, что на основе ацильных производных арилсульфогидразидов созданы эффективные фунгициды, источники питания в радиоэлектронной технике, медицинские препараты [1, 2]. Но применение их в процессах концентрирования ионов металлов в литературе практически не освещено. Известны N'-сульфонилгидразиды бензиловой кислоты, предлагаемые в качестве реагентов для экстракционно-фотометрического определения осмия (VI) [3]. Авторами [4] были исследованы физико-химические, поверхностно-активные и комплексообразующие свойства N-ацил-N'-сульфонилгидразинов двух рядов: N-ацил-N'-(тозил)- и N-ацил-N'-(мезил)гидразинов – в качестве собирателей для ионной флотации цветных металлов. В ходе исследований было установлено, что свойства изучаемых соединений удовлетворяют требованиям, предъявляемым к потенциальным собирателям для ионной флотации. По совокупности свойств наиболее оптимальным

реагентом ряда является N-(2-этилгексаноил)-N'-бензолсульфонилгидразин.

Кроме того, представляет несомненный интерес исследование физико-химических и комплексообразующих свойств соединений, относящихся к ряду N-ацил-N'-(тозил)-гидразинов, отличающихся более простой и доступной в синтезе структурой ацильного радикала, которые могут быть перспективны как реагенты в промышленных процессах концентрирования ионов и минералов цветных металлов.

Целью данной работы являлось изучение физико-химических свойств N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинов (АСГ, H₂L) общей формулой



где R = H (ФСГ), C₂H₅ (ПСГ), C₃H₇ (БСГ). А также исследование процессов комплексообразования реагентов с ионами Cu (II) в аммиачных растворах.

Экспериментальная часть

АСГ получали взаимодействием п-толуолсульфонилгидразина с ангидридом соответствующей кислоты. Индивидуальность и чистота реагентов подтверждена данными ИК-, ЯМР ¹H-спектроскопии и элементным анализом.

Растворимость реагентов изучали методами гравиметрии, рефрактометрии и спектрофотометрии. Данные исследований представлены в табл. 1, из которой следует, что реагенты нерастворимы в гексане, плохо растворимы в толуоле, зато хорошо растворяются в хлороформе (за исключением ФСГ), этиловом спирте и в 0,1 моль/л растворах щелочей. Из полученных данных следует, что при использовании АСГ в качестве осадителей или собирателей при ионной флотации можно применять растворы реагентов этаноле и в 0,1 моль/л растворах щелочей.

Растворимость соединений
RC(O)NHNHSO₂C₆H₄CH₃ в некоторых средах при 20°C

R	Растворимость, моль/л (г/л)				
	C ₂ H ₅ OH	0,1 моль/л KOH	толуол	хлороформ	гексан
H (ФСГ)	2,96·10 ⁻¹ (63,5)	1,19·10 ⁻¹ (25,5)	2,33·10 ⁻³ (0,49)	8,4·10 ⁻³ (1,79)	н/р
C ₂ H ₅ (ПСГ)	2,55·10 ⁻¹ (60,5)	1,58·10 ⁻¹ (38,2)	3,31·10 ⁻³ (0,80)	1,15·10 ⁻¹ (27,8)	н/р
C ₃ H ₇ (БСГ)	4,80·10 ⁻¹ (123)	1,40·10 ⁻¹ (35,8)	4,88·10 ⁻³ (1,25)	2,26·10 ⁻¹ (57,9)	н/р

Спектры поглощения растворов АСГ в нейтральных и щелочных средах отличаются, что подтверждает наличие в растворах соединений кислотно-основных равновесий (рис.1).

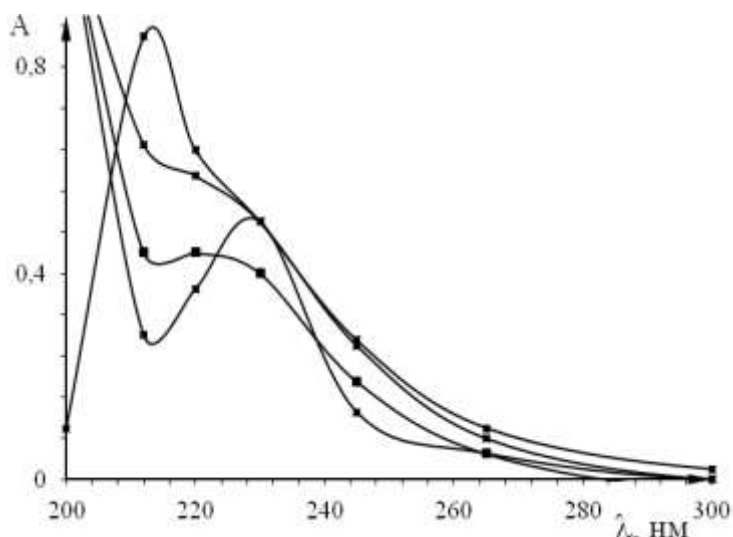


Рис. 1. Спектры поглощения раствора ПСГ в воде в зависимости от рН (использовали растворы KOH); С_{ПСГ} = 4·10⁻⁵ моль/л; 1 – рН 6,43; 2 – рН 4,8; 3 – рН 10,07; 4 – рН 13,00

Константы кислотной диссоциации были определены спектрофотометрическим методом [5]. На рис. 2 представлена зависимость оптической плотности раствора ПСГ от значений рН раствора при оптимальной длине волны.

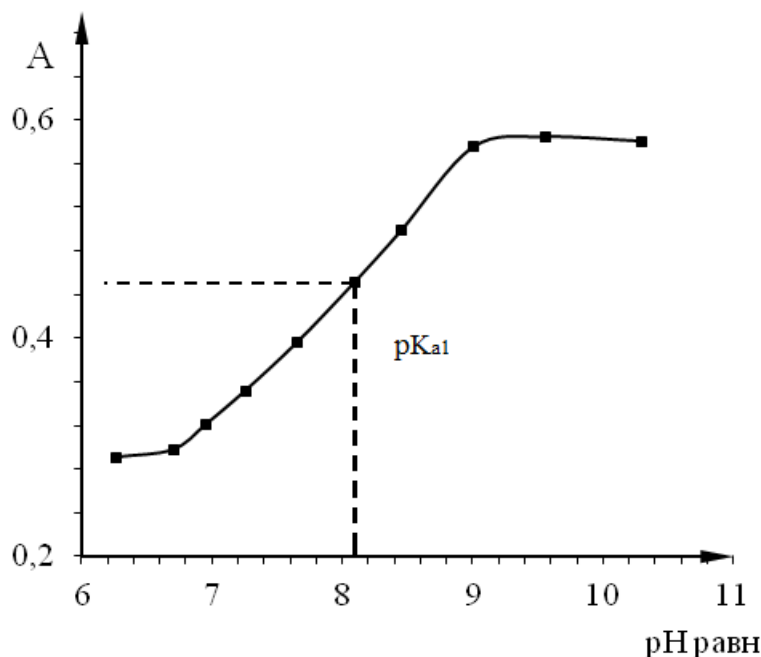


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (A) раствора ПСГ от pH_{равн.},
 $C_{\text{ПСГ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 212$ нм, $l = 1$ см

Полученные значения рК реагентов свидетельствуют о том, что исследуемые АСГ являются слабыми кислотами (табл. 2). Можно предпо-

ложить, что комплексообразование АСГ с ионами цветных металлов должно существовать в щелочных и аммиачных средах.

Таблица 2

Значения рК соединений $\text{RC(O)NHNHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

R	pK_{a1}	pK_{a2}
H (ФСГ)	$7,78 \pm 0,13$	-
(C_2H_5) ПСГ	$7,95 \pm 0,10$	-
C_3H_7 (БСГ)	$7,96 \pm 0,09$	$9,41 \pm 0,05$

В растворе ФСГ и ПСГ не была определена pK_{a2} , следовательно, можно предположить, что либо значения K_{a1} и K_{a2} близки, либо диссоциация реагента по второй ступени имеет место лишь в очень концентрированных щелочах.

Устойчивость реагентов в щелочных растворах определяли спектрофотометрическим методом [6]. Щелочной раствор АСГ с концентрацией в интервале $1 \cdot 10^{-5}$ - $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л (по 1 моль/л КОН) термостатировали при $(60 \pm 0,5)$ °С в течение

трех часов. Убыль концентрации реагентов определяли через 30, 60, 120 и 180 мин. После охлаждения растворы фотометрировали на фоне холостого опыта при оптимальной длине волны. Зависимость степени гидролиза от времени нагревания растворов АСГ в 1 моль/л КОН при $(60 \pm 0,5)$ °С представлена в табл. 3, из которой следует, что реагенты достаточно устойчивы к гидролизу.

**Степень гидролиза (α , %) АСГ в 1 моль/л КОН от времени
нагревания растворов**

$(C_{\text{АСГ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 218$ нм; $t = 60 \pm 0,5$ °С)

R	Степень гидролиза (%) от времени нагревания, мин.			
	30	60	120	180
C ₂ H ₅ (ПСГ)	9,80	10,54	23,18	28,77
H (ФСГ)	13,3	7,65	3,40	1,31
C ₃ H ₇ (БСГ)	20,2	25,7	37,3	53,3

Комплексообразование АСГ с ионами Cu (II) изучали методом осаждения, так как образующиеся осадки нерастворимы в воде и обычных растворителях. На рис. 3 представлена зависимость степени извлечения Cu (II) с ПСГ от $\text{pH}_{\text{равн}}$ раствора. Из рисунка видно, что реагент осаждает ионы меди в интервале значений pH (7,5–9,5). Максимальная степень осаждения составляет 99,66 % ($C_{\text{ост.}} = 0,23$ мг/л). БСГ осаждает ионы Cu

(II) в более широком интервале pH 7,0 – 10,0. ФСГ извлекает ионы Cu (II) в интервале pH : 7,5–9,0. Экспериментально установлено, что для созревания осадков комплексов достаточно 10 мин. Изучение молярных соотношений [Cu (II)]:[АСГ] проводили методами насыщения (рис. 4), сдвига равновесия (рис. 5) и Асмуса (рис. 6) [7].

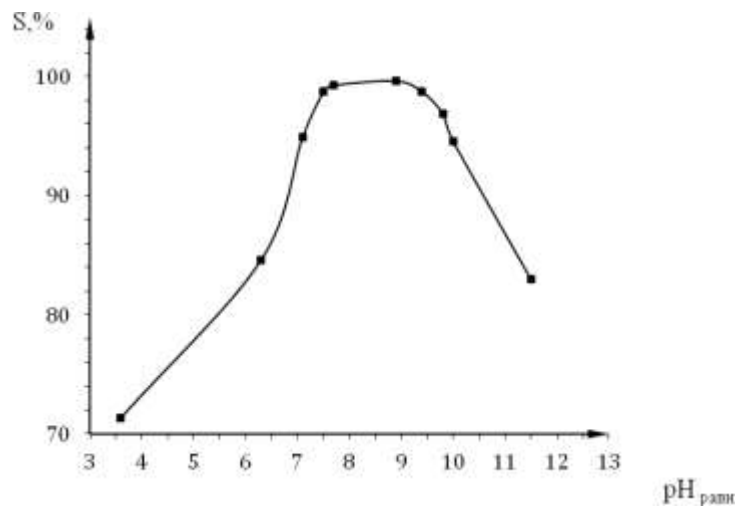


Рис. 3. Зависимость степени извлечения (S, %) ионов Cu (II) с ПСГ от $\text{pH}_{\text{равн}}$ раствора; $C_{\text{Cu(II)}} = 65,88$ мг/л, [Cu(II)]:[ПСГ]=1:1, аммиачная среда

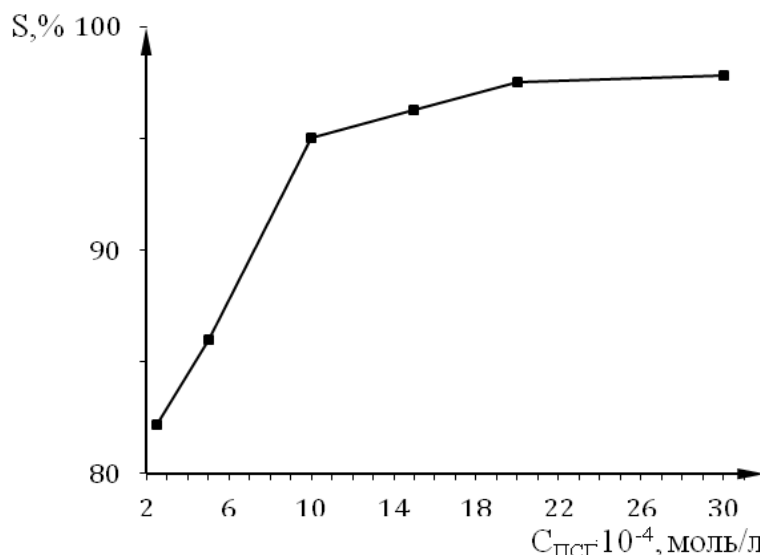


Рис. 4. Зависимость степени извлечения Cu (II) (S, %) от концентрации ПСГ; $C_{\text{пер}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; аммиачная среда, pH=9,9

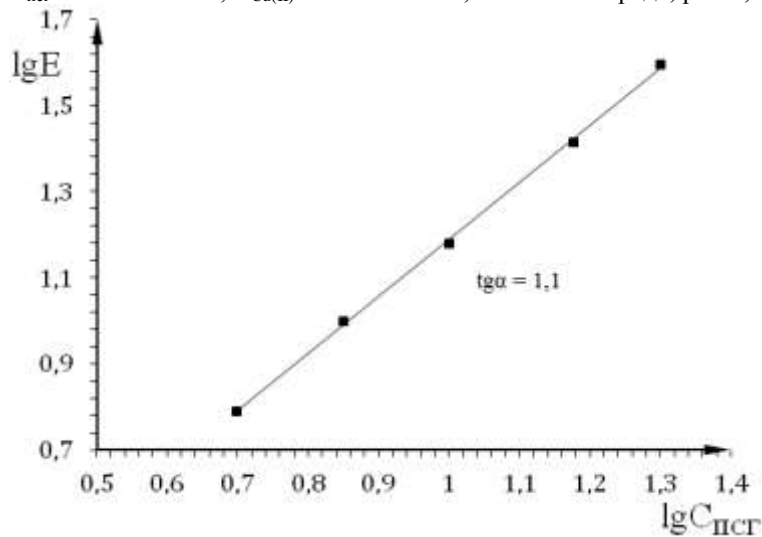


Рис. 5. Обработка кривой насыщения методом сдвига равновесий; $C_{\text{пер}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; аммиачная среда, pH=9,9

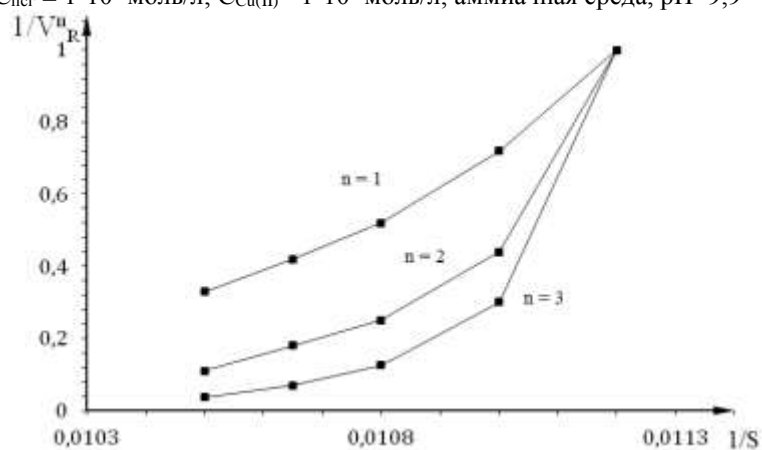


Рис. 6. Изучение состава комплекса [Cu(II)]:[ПСГ] методом Асмуса; $C_{\text{пер}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; аммиачная среда, pH=9,9

А также полученные результаты были подтверждены экстракционно-фотометрическим методом (рис. 7) и методом кондуктометрического

титрования (рис. 8). Полученные данные позволили установить соотношение $[\text{Cu}(\text{II})]:[\text{АСГ}] = 1:1$ и $1:2$.

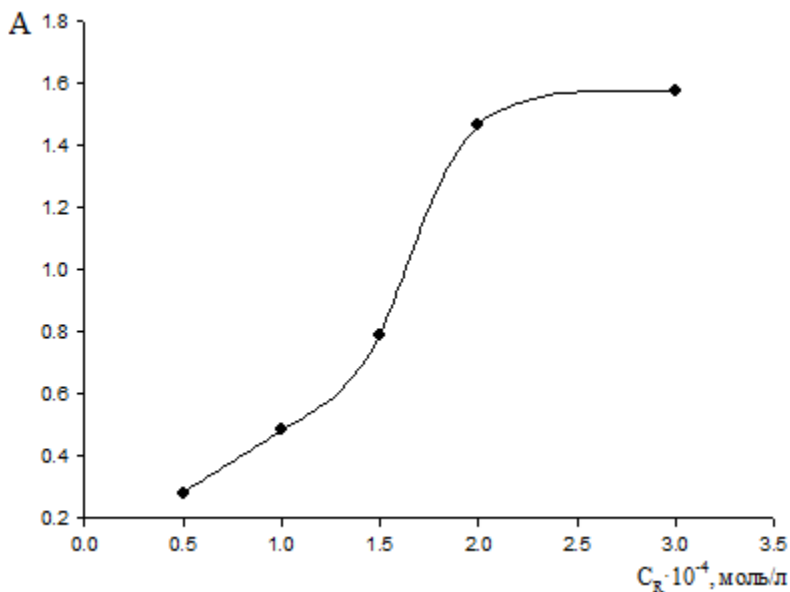


Рис. 7. Определение состава комплекса $[\text{Cu}(\text{II})]:[\text{БСГ}]$ экстракционно-фотометрическим методом насыщения; $C_{\text{БСГ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Cu}(\text{II})} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $\lambda = 279$ нм

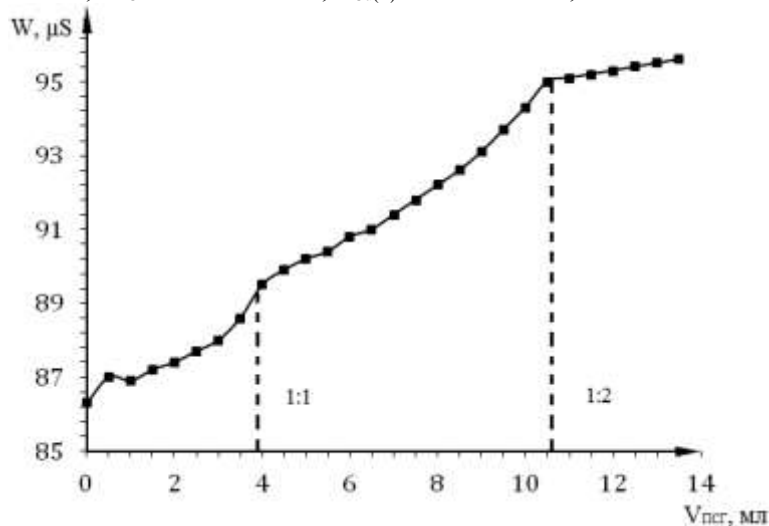


Рис. 8. Зависимость электропроводности раствора (W) CuSO_4 от количества осадителя $C_{\text{ПСГ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{Cu}(\text{II})} = 5$ мл; $V_0 = 70$ мл ($\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}=5:1$); аммиачная среда, $\text{pH} = 9,2$

На примере БСГ был препаративно выделен комплекс при взятых соотношениях $[\text{Cu}(\text{II})]:[\text{H}_2\text{L}] = 1:2$, который представляет собой кристаллический осадок зеленого цвета [8]. Для определения структурных формул выделенного соединения были проанализированы ИК-спектры лиганда и комплекса (табл. 4). В спектрах реагента наблюдаются две полосы поглощения, от-

носящиеся к валентным колебаниям связей NH ; в спектрах комплекса – одна полоса. Полоса валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ смещена в комплексе на 113 см^{-1} в низкочастотную область по сравнению с лигандом, что свидетельствует о координации БСГ к металлу через атом кислорода карбонильной группы.

**Частоты валентных колебаний (см⁻¹) в ИК-спектрах
N-бутаноил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразина и его комплекса с Cu (II)**
(суспензия в вазелиновом масле)

Соединение	N (N-H)	v (C=O)	v (SO ₂)
БСГ	3172	1650	1349
	3224		1170
[Cu(II)]:[БСГ]=1:2	3268	1537	1277
	3335		1137

Элементный анализ комплекса показал, что практические результаты наиболее близки к теоретическим расчетам для комплекса состава Cu(HL)₂, где HL⁻ – ионизированная по I ступени форма реагента.

На основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопии можно предположить следующую структурную форму выделенного комплекса (рис.9)

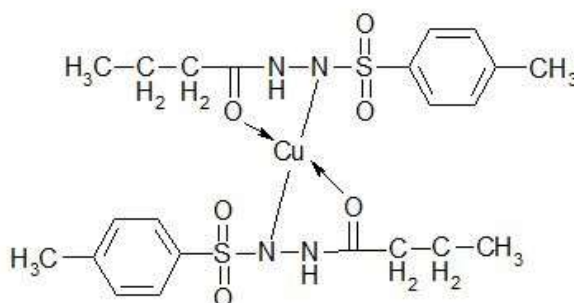
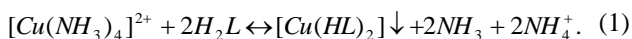


Рис. 9. Предполагаемая структура комплекса Cu(HL)₂

Процесс образования комплекса ионов Cu (II) с АСГ в аммиачных средах можно представить уравнением (1)



Для оценки потенциальной возможности использования реагентов в процессах ионной флоатации необходимо знать растворимость образующихся комплексов. С этой целью было рассчитано значение ПР осадка комплекса N-бутаноил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразина с ионами Cu (II) в аммиачных растворах. Выражение для расчета ПР осадков комплексов будет иметь вид

$$ПР_{[Cu(HL)_2]} = [Cu^{2+}] \cdot [HL^-]^2 \quad (2)$$

Расчет произведения растворимости комплекса выполнен аналогично описанному в работе [9], но без учета ионных состояний металла над осадком. Равновесная концентрация ионной формы лиганда ([HL⁻]) рассчитана по уравнению

$$[HL^-] = \frac{K_{a1} \cdot (C_{H_2L} - 2 \cdot C_M \cdot \frac{S_i}{100})}{[H^+]} \quad (3)$$

где K_{a1} – константа диссоциации лиганда H₂L по I ступени; C_M и C_{H₂L} – исходные концентрации иона металла и добавленного лиганда соответственно, моль/л; S_i – степень осаждения иона металла в точке наблюдения на кривой осаждения, %; [H⁺] – равновесная концентрация ионов водорода, моль/л.

Значение ПР комплекса Cu (II) с БСГ рассчитывали по уравнению

$$ПР = \left(\frac{K_{a1} \cdot (C_{H_2L} - 2 \cdot C_M \cdot \frac{S_i}{100})}{[H^+]} \right)^2 \cdot [M]_{равн.}^{oc} \quad (4)$$

Значение K_{равн.} реакции комплексообразования рассчитывали по формуле [10]

$$K_{\text{равн}} = \frac{K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}{\text{ПР}_{\text{Cu}(\text{HL})_2}} \quad (4)$$

Результаты расчетов представлены в табл. 5. Полученные экспериментально значения степени

осаждения и рассчитанные значения ПР и константы равновесия служат доказательством полноты прохождения реакции комплексообразования в процессе осаждения, а также свидетельствуют о полном осаждении ионов меди.

Таблица 5

Значения ПР комплекса, образованного ионами Cu (II) с N-бутаноил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразином в аммиачных средах

$$(C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л; } C_{\text{H}_2\text{L}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л; } K_{[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 9,33 \cdot 10^{-13})$$

$\text{pH}_{\text{равн}}$	S, %	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн.}}^{\text{ос.}}$, моль/л	$[\text{HL}^-]$, моль/л	ПР	$K_{\text{равн.}}$
8,10	99,54	$4,81 \cdot 10^{-6}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$7,74 \cdot 10^{-16}$	$1,21 \cdot 10^3$

Библиографический список

1. Джиджилаева А.Б., Коновалова М.Я., Костенко В.И. и др. Гидразиды ароматических сульфокислот // Журнал общей химии. 1965. Т. 35, № 5. С. 831–833.
2. Ariesan V., Michaela P., Aurelia M. Darstellung von Acylsulfonyl-Hydrazin-Derivaten // Archiv der Pharmazie. 1972, Vol.305, № 3. P. 199–208.
3. Воробьева Н.Е. Ацилсульфонилгидразины – реагенты на осмий: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Рига, 1989. 17 с.
4. Отчет о научно-исследовательской работе (№ 02201362191) Исследование равновесий в гетерогенных системах, содержащих соединения металлов и N,O-содержащие органические лиганды/ Пермь, ИТХ УрО РАН 2014. 172 с.
5. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 116 с.
6. Ельчищева Ю.Б. Равновесия при комплексообразовании 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2008. 113 с.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 250 с.
8. Ельчищева Ю.Б., Радушев А.В., Чеканова Л.Г. и др. Комплексообразование несимметричных 1, 2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55, №9. С. 1576–1579.
9. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Шабалина Л.С. Комплексообразование ионов тетрааммин меди (II) с 1,2-диацилгидразидами // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, № 3. С. 477.
10. Тананаев Н.А. Теоретические основы аналитической химии. Ч. I. Свердловск: УПИ, 1958. 170 с.

References

1. Dzhidzhilava, A.B., Konovalova, M.Ya., Kostenko, V.I. et al. (1965), "Hydrazides of aromatic sulfonic acids", *Journal of General Chemistry*, Vol. 35, no 5. pp. 831–833. (in Russ.)
2. Ariesan, V., Michaela, P. and Aurelia, M. (1972), "Darstellung von Acylsulfonyl-Hydrazin-Derivaten", *Archiv der Pharmazie*, Vol. 305, no 3. pp. 199-208.
3. Vorob'eva N.E. (1989), "Acyl sulfonyl hydrazines - reagents osmium", Abstract of candidate of chemistry dissertation, Analytical chemistry, Riga, Latvia. (in Russ.)
4. The report on research work (2014), № 02201362191 "Examination of equilibrium in heterogeneous systems containing metal compounds and N, O-containing organic ligands", Institute of technical Chemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russia. (in Russ.)
5. Bernshteyn, I.Ya. and Kaminskiy, Yu.L. (1986), *Spektrofotometricheskii analiz v organicheskoy khimii* [Spectrophotometric analysis in organic chemistry], Khimiya, Leningrad, SU. (in Russ.)

6. El'chishcheva Yu.B. (2008), "Equilibrium by complexing of 1,2-diacyl hydrazines with ions of nonferrous metals", Candidate of chemistry dissertation, Analytical chemistry, Perm, Russia. (in Russ.)
7. Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P. (1986), *Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [A practical guide to photometric analysis methods], Khimiya, Leningrad, SU. (in Russ.)
8. El'chishcheva, Yu.B., Radushev, A.V., Chekanova, L.G. et al. (2010), Complex formation of unsymmetrical 1,2-diacylhydrazines with ions of nonferrous metals, *Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 55, no 9, pp. 1576–1579. (in Russ.)
9. Chekanova, L.G., Radushev, A.V. and Shabalina, L.S. (2004), "Complexation tetrammin copper ion (II) with 1,2-diacylhydrazines", *Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 49, no 3. pp. 477. (in Russ.)
10. Tananaev N.A. (1958), *Teoreticheskie osnovy analiticheskoy khimii. Chast' 1* [Theoretical foundations of analytical chemistry. Part 1], Ural Polytechnic Institute, Sverdlovsk, SU. (in Russ.)

Поступила в редакцию 11.03.2016

Об авторах

Кириевская Виктория Олеговна,
студент
ФГБОУ «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
amidala94@mail.ru

Романова Адель Сергеевна,
студент
ФГБОУ «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Чалова Юлия Игоревна
студент
ФГБОУ «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Ельчищева Юлия Борисовна,
кандидат химических наук, ст. преподаватель кафедры аналитической химии
ФГБОУ «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Павлов Петр Тимофеевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии
ФГБОУ «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Kirievskaya Viktoriya Olegovna,
student
Perm State University
614990, Perm State University. 15, Bukirev st., Perm, Russia.
amidala94@mail.ru

Romanova Adel' Sergeevna,
student
Perm State University
614990, Perm State University. 15, Bukirev st., Perm, Russia.

Chalova Yuliya Igorevna,
student
Perm State University
614990, Perm State University. 15, Bukirev st., Perm, Russia.

El'chishcheva Yuliya Borisovna,
candidate of chemistry, Art. Lecturer, Department of Analytical Chemistry
Perm State University
614990, Perm State University. 15, Bukirev st., Perm, Russia.

Pavlov Petr Timofeevich,
candidate of chemistry, Associate Professor, Department of Organic Chemistry
Perm State University
614990, Perm State University. 15, Bukirev st., Perm, Russia.

Информация для цитирования

Кириевская В.О., Романова А.С., Чалова Ю.И. и др. Физико-химические и комплексообразующие свойства ацилсульфонилгидразинов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 2(22). С. 92–101.

Kirievskaya, V.O., Romanova, A.S., Chalova, Yu.I. et al. *Fiziko-khimicheskie i kompleksobrazuyushchie svoystva atsilsul'fonilgidrazinov* [Physicochemical and complex formation characteristics of acyl-sulfonyl-hydrazines] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2016. № 2(22). P. 92–101. (In Russ.)