

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК: 543.4:543.06

К ВОПРОСУ О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ Mo(VI) И W(VI) С МОРИНОМ И КВЕРЦЕТИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Д.В. Снигур, А.Н. Чеботарёв, К.В. Плюта

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
г. Одесса, Украина

Изучены и оптимизированы условия комплексообразования Mo(VI) и W(VI) с морином и кверцетином в водных растворах и определены химико-аналитические характеристики соответствующих комплексов. Установлено образование комплексов одного состава 1:2, отличающихся химизмом образования. Кверцетин взаимодействует с Mo(VI) при pH 3,5 ($\lambda = 425$ нм, $\epsilon = 11000$, $\log\beta = 8,3$), а с W(VI) при pH 4,0 ($\lambda = 420$ нм, $\epsilon = 16000$, $\log\beta = 8,7$). Комплексообразование Mo(VI) с морином наиболее полно протекает при pH 4,5 ($\lambda = 415$ нм, $\epsilon = 10000$, $\log\beta = 8,5$), а W(VI) – при pH 4,7 ($\lambda = 420$ нм, $\epsilon = 19000$, $\log\beta = 8,8$). В случае комплекса молибдена(VI) с морином закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций 0,9–19 мкг/мл, а с кверцетином – 0,8–19 мкг/мл. Для комплексов W(VI) с морином и кверцетином градуировочные графики линейны в интервале концентраций W(VI) 1,2–16,0 мкг/мл и 1,1–15,0 мкг/мл соответственно.

Ключевые слова: морин, кверцетин, молибден(VI), вольфрам(VI), комплексообразование.

Молибден и вольфрам широко используются при легировании сталей и производстве функциональных материалов. В то же время они являются эссенциальными микроэлементами, однако при высоких концентрациях в продуктах питания и питьевой воде могут проявлять токсичные свойства. Важной задачей контроля качества и безопасности веществ и материалов, например сталей и сплавов, пищевых продуктов, а также мониторинга состояния окружающей среды является определение молибдена(VI) и вольфрама(VI). Достаточно чувствительными органическими реагентами для спектрофотометрического определения большого числа ионов металлов являются флавоноиды, представляющие собой одну из самых многочисленных и распространенных групп природных веществ, в значительных количествах, накапливающихся в растениях [1, с. 101]. Среди флавоноидов следует выделить морин и кверцетин, широко применяемые в аналитической химии как реагенты не только для

спектрофотометрического определения ионов р- и d-металлов [2, с. 921; 3, с. 335], но и в других методах анализа, например, в вольтамперометрии [4, с. 27; 5, с. 32].

В литературе описано взаимодействие вольфрама(VI) и молибдена(VI) с некоторыми флавоноидами, в частности с морином и кверцетином. Например, авторами [4, с. 27; 6, с. 1130] установлен состав комплекса молибдена(VI) с морином как 1:2, однако оптимальные значения рН комплексообразования достаточно сильно различаются. Так, в [4, с. 27] констатируется, что максимальный выход комплекса наблюдается при рН 2,3, а в [6, с. 1130] в качестве оптимального рекомендовано рН 8,3. К тому же следует отметить установленное авторами [5, с. 32] соотношение молибдена(VI) и морины в комплексе 1:1. В случае комплексообразования вольфрама(VI) с морином [2, с. 921; 7, с. 19] в присутствии поливинилпирролидона определен состав комплексов соответственно 1:2 и 1:3. Согласно данным [2, с. 921] оптимальным рН комплексообразования вольфрама(VI) с морином является 5,2. В присутствии поливинилпирролидона происходит увеличение числа координированных молекул морины и смещение оптимального значения рН комплексообразования в кислую область до рН 2,4 [7, с. 19], что характерно для взаимодействия ионов металлов с органическими лигандами в организованных средах. При рН 2,5 вольфрам(VI) образует с кверцетином комплекс стехиометрии 1:2 [7, с. 19]. Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что данные об оптимальных условиях комплексообразования и составе комплексов молибдена(VI) и вольфрама(VI) с флавоноидами противоречивы, а поэтому нуждаются в проверке и уточнении. Выяснение особенностей взаимодействия флавоноидов с молибденом(VI) и вольфрамом(VI) представляет также научный и практический интерес.

Таким образом, цель данной работы заключается в исследовании и оптимизации условий комплексообразования молибдена(VI) и вольфрама(VI) с морином и кверцетином, установлении химизма реакций, стехиометрии продуктов взаимодействия и их химико-аналитических характеристик.

Рабочие растворы кверцетина и морины с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готовили растворением точной навески сухого реагента в этаноле. Растворы Mo(VI) и W(VI) с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готовили растворением молибдата аммония и вольфрамата натрия и стандартизовали комплексонометрически. Растворы с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных непосредственно перед использованием. Необходимую кислотность создавали растворами серной, соляной и азотной кислот и гидроксида натрия, а также с использованием универсального буферного раствора. Ионную силу поддерживали постоянной на уровне 0,1 М введением

рассчитанного количества NaNO_3 . В работе применяли реактивы квалификации не ниже «ч.д.а.».

Для оптимизации условий проведения реакции комплексообразования растворы Mo(VI) и W(VI) с кверцетином и морином в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л смешивали в разных мольных соотношениях, в диапазоне pH 1 – 7 и регистрировали оптическую плотность. Поскольку флавоноиды в растворах легко окисляются кислородом воздуха, исследование комплексообразования в щелочной среде не целесообразно. Стехиометрию продуктов взаимодействия устанавливали классическими методами: изомольных серий, молярных отношений, сдвига равновесия и отношения наклонов Гарвея–Меннинга; молярные коэффициенты светопоглощения рассчитывали по методу Н.П. Комаря [8, с. 261], а химизм взаимодействия Mo(VI) и W(VI) с флавоноидами изучали методом В.А. Назаренко [9, с. 43]. Электронные спектры светопоглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «ЛОМО-Спектр», РФ) в кюветах с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см в интервале длин волн 380 – 780 нм. Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ на иономере И-160, откалиброванном по стандартным буферным растворам.

Исследовано взаимодействие Mo(VI) и W(VI) с морином и кверцетином в заданном диапазоне pH и установлено, что максимальный выход комплексов Mo(VI) и W(VI) с кверцетином наблюдается при pH 3,5 и pH 4,0 соответственно. В случае комплексообразования этих металлов с морином значение pH, отвечающее максимальному светопоглощению, равно 4,5 и 4,7. Спектры светопоглощения исследуемых флавоноидов и их комплексов с Mo(VI) и W(VI) в оптимальных условиях взаимодействия приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1 в спектрах исходных реагентов (кривые 1) наблюдается по одной полосе поглощения с максимумами при 370 нм для кверцетина и 385 нм для морины. При взаимодействии Mo(VI) с флавоноидами в слабокислой среде при pH 3,5 (кверцетин) и pH 4,5 (морин) полосы поглощения реагентов исчезают и появляются новые с максимумами при 425 нм и 415 нм соответственно (кривые 2). Комплексообразование W(VI) с флавоноидами сопровождается появлением интенсивных полос поглощения, характеризующихся одним значением $\lambda_{\text{макс}} = 420$ нм (кривые 3).

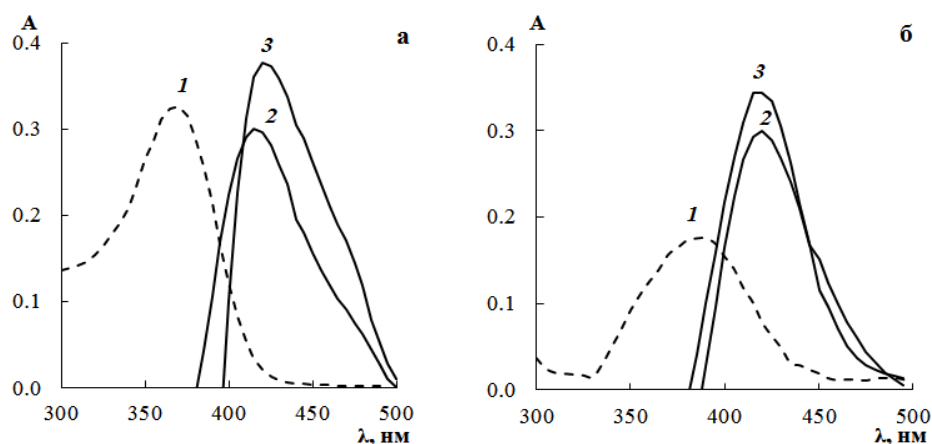


Рис. 1. Спектры светопоглощения комплексов Mo(VI) и W(VI) с кверцетином (а) и морином (б): 1 – реагент при pH 4.0 (раствор сравнения – дистиллированная вода); 2 – комплекс с Mo(VI); 3 – комплекс с W(VI) (раствор сравнения – «холостой опыт»)

Состав комплексов Mo(VI) и W(VI) с флавоноидами определяли классическими спектрофотометрическими методами при оптимальном значении pH комплексообразования. В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости, полученные путем обработки кривых насыщения по лиганду методом сдвига равновесия.

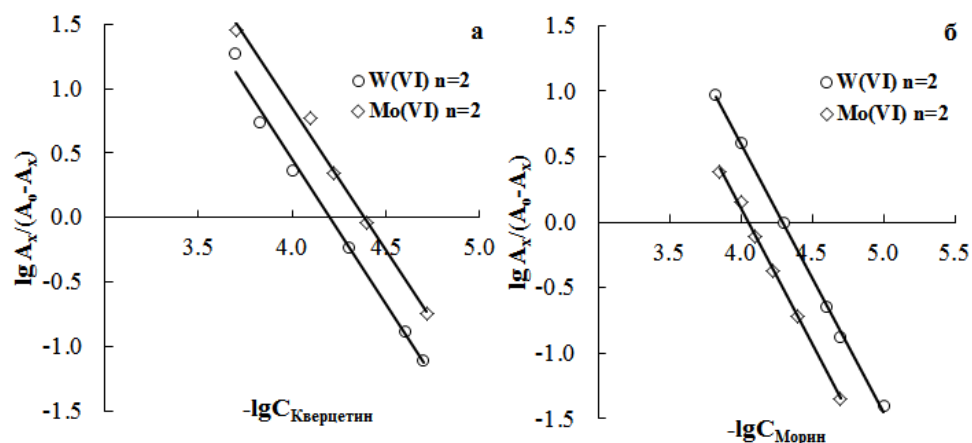
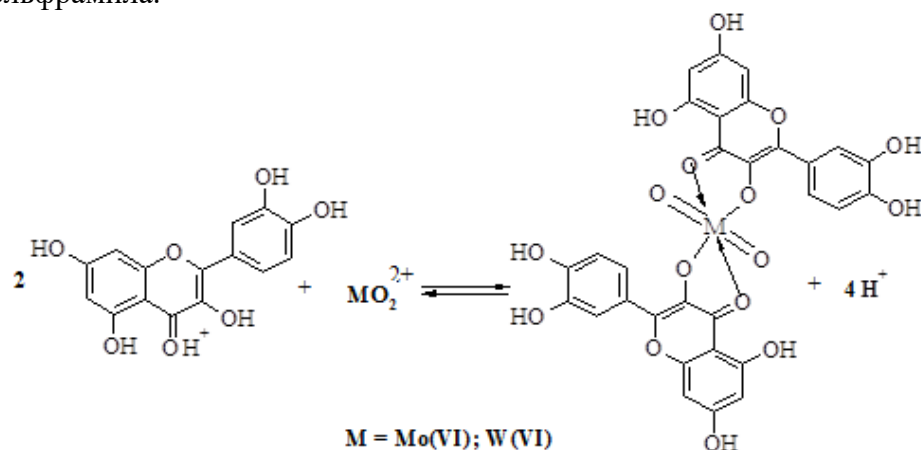


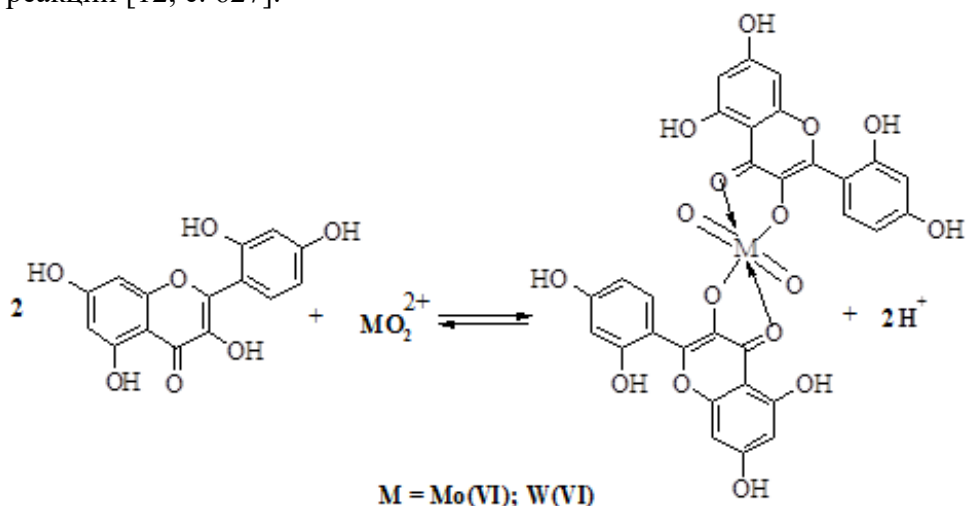
Рис. 2. Определение состава комплексов Mo(VI) и W(VI) с кверцетином (а) и морином (б) методом сдвига равновесия

Анализ представленных графических зависимостей (рис. 2), а также результатов, полученных методами изомолярных серий и молярных отношений, позволяет утверждать, что в исследуемых системах образуются комплексы с молярным отношением металл:реагент = 1:2. Для установления химизма взаимодействия флавоноидов с Mo(VI) и W(VI) использовали метод В.А. Назаренко [10,

с. 124], позволяющий учесть ионизацию реагентов, а также состояние ионов исследуемых металлов при изменении кислотности среды. Согласно полученным данным кверцетин вступает в реакцию в протонированной по карбонильному кислороду форме, содержание которой в растворе в сравнении с его молекулярной и анионными формами достаточно велико при рН комплексообразования [11, с. 55], а координирующими частицами являются катионы молибденила и вольфрама.



При взаимодействии Mo(VI) и W(VI) с моринном координирующими ионами являются также катионы молибденила и вольфрама. Отличительная особенность морина – участие в реакции электронейтральной формы, доминирующей в растворе в условиях реакции [12, с. 627].



Определенные нами основные химико-аналитические характеристики образующихся комплексов молибдена(VI) и вольфрама(VI) с флавоноидами приведены в таблице.

Химико-аналитические характеристики комплексов Mo(VI) и W(VI)
с флавоноидами

Система	M:R	pH	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\log\beta$
Mo(VI)-Кверцетин	1:2	3,5	425	1,1	8,3
W(VI)-Кверцетин	1:2	4,0	420	1,6	8,7
Mo(VI)-Морин	1:2	4,5	415	1,0	8,5
W(VI)-Морин	1:2	4,7	420	1,9	8,8

В оптимальных условиях были построены градуировочные графики для определения молибдена(VI) и вольфрама(VI) с морином и кверцетином. В случае комплекса молибдена(VI) с морином закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций 0,9–19 мкг/мл, а с кверцетином – 0,8–19 мкг/мл; для комплексов вольфрама(VI) с морином и кверцетином градуировочные графики линейны в интервале концентраций вольфрама(VI) 1,2–16,0 мкг/мл и 1,1–15,0 мкг/мл соответственно.

Таким образом, в результате проведенных исследований спектрофотометрически изучено взаимодействие Mo(VI) и W(VI) с флавоноидами – морином и кверцетином. Определены оптимальные условия комплексообразования и химико-аналитические характеристики соответствующих комплексов. Установлено, что образуются комплексы стехиометрии 1:2, отличающиеся химизмом образования. Координирующими ионами являются катионы молибденила и вольфрамила. Кверцетин вступает в реакцию в протонированной по карбонильному кислороду форме, а морин – в молекулярной. Кверцетин взаимодействует с Mo(VI) при pH 3,5 ($\lambda = 425$ нм, $\varepsilon = 11000$, $\log\beta = 8,3$), а с W(VI) при pH 4,0 ($\lambda = 420$ нм, $\varepsilon = 16000$, $\log\beta = 8,7$). Комплексообразование Mo(VI) с морином наиболее полно протекает при pH 4,5 ($\lambda = 415$ нм, $\varepsilon = 10000$, $\log\beta = 8,5$), а W(VI) – при pH 4,7 ($\lambda = 420$ нм, $\varepsilon = 19000$, $\log\beta = 8,8$).

Список литературы

1. Harborne J.B., Williams C.A. The Flavonoids. London: Chapman and Hall, 1988. Ch. 8. P. 303–328.
2. Malešev D., Kuntic V. // J. Serb. Chem. Soc. 2007. V. 72, № 10. P. 921–939.
3. Pyrzynska K., Pekał A. // Crit. Rev. Anal. Chem. 2011. V. 41, № 4. P. 335–345.
4. Buleandr M., Tănase I.G., Ionică M., Buleandă M.M. // Analele Universității din București. 2004. V. 1, № 1. P. 27–32.
5. Hajian R., Shams E. // J. Iran. Chem. Soc. 2006. V. 3, № 1. P. 32–37.
6. Panhwar Q.K., Memon S. // J. Coord. Chem. 2012. V. 65, № 7. P. 1130–1143.
7. El-Sayed A., Saad E., Ibrahime B., Zaki M. // Mikrochim. Acta. 2000. V. 135, № 1–2. P. 19–27.
8. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам. М.: Химия, 1985. 432 с.

9. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. М.: Наука, 1973. 182 с.
10. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
11. Chebotarev A.N., Snigur D.V. // J. Analyt. Chem. 2015. V. 70, № 1. P. 55–59.
12. Chebotarev A.N., Snigur D.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86, № 4. P. 627–634.

TO THE PROBLEM OF COMPLEXATION Mo(VI) AND W(VI) WITH MORIN AND QUERCETIN IN AQUEOUS SOLUTIONS

D.V. Snigur, A.N. Chebotarev, K.V. Pluta

Odessa I.I. Mechnikov National University
Department of Analytical Chemistry

The conditions of complexation Mo(VI) and W(VI) with morin and quercetin in aqueous solutions have been studied and optimized. Analytical characteristics of the respective complexes have been defined. The stoichiometry of formed complexes is 1:2. Quercetin has reacted with Mo(VI) at pH 3,5 ($\lambda = 425$ nm, $\varepsilon = 11000$, $\log\beta = 8,3$), and W(VI) at pH 4,0 ($\lambda = 420$ nm, $\varepsilon = 16000$, $\log\beta = 8,7$). The complexation of Mo(VI) with morin has fullest proceeded at pH 4,5 ($\lambda = 415$ nm, $\varepsilon = 10000$, $\log\beta = 8,5$), and W(VI) – at pH 4,7 ($\lambda = 420$ nm, $\varepsilon = 19000$, $\log\beta = 8,8$). In the case of molybdenum(VI) complexes with morin Beer's law is held in a concentration range 0,9–19 $\mu\text{g/mL}$, and quercetin – 0,8–19 $\mu\text{g/mL}$. The calibration curves of tungsten(VI) complexes with quercetin and morin are linear within the range of concentrations of tungsten(VI) 1,2–16,0 $\mu\text{g/mL}$ and 1,1–15,0 $\mu\text{g/mL}$.

Keywords: morin, quercetin, molybdenum(VI), tungsten(VI), complexation.

Об авторах:

СНИГУР Денис Васильевич – аспирант кафедры аналитической химии Одесского национального университета им. И.И. Мечникова. E-mail: denis270892@yandex.ru

ЧЕБОТАРЁВ Александр Николаевич – кандидат химических наук, заведующий кафедрой аналитической химии Одесского национального университета им. И.И. Мечникова. E-mail: alexch@ukr.net

ПЛЮТА Константин Владимирович – студент химического факультета Одесского национального университета им. И.И. Мечникова. E-mail: plutakonstantin@mail.ru