

УДК 546.776:547.8:547.46'054.81

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАОКСОМОЛИБДАТА(VI)
С ГИДРАЗИДОМ ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ
И ТУБОФЕНОМ**

*В.В. Неклюдов, Г.А. Боос, Н.Л. Кузьмина, З.А. Насирова,
С.Г. Фаттахов, Ю.И. Сальников*

Аннотация

Методами рН-метрического титрования, спектрофотометрии и математического моделирования равновесий (программа CPESSP) исследовано взаимодействие в водном растворе гидразида изоникотиновой кислоты и тубофена с молибдатом(VI). Тетраоксомолибдат(VI)-ионы образуют с гидразидом изоникотиновой кислоты и его монопротонированной формой в области концентраций реагентов 10^{-4} – 10^{-3} моль/л ассоциаты (катионный, нейтральные и анионный). Нейтральные формы как осадковая, так и существующая в растворе являются солями молибденовой кислоты. В системе молибдат(VI) – тубофен образуются три ассоциата анионной природы с ядерностью по молибдену(VI): два (в одном соединении) и пять (в двух других). Процессы ассоциации количественно охарактеризованы. Гидразид изоникотиновой кислоты и тубофен восстанавливают молибдат(VI) до гетеровалентного Mo(VI)–Mo(V)-соединения и молибдена(V) соответственно (при рН 5.3 и относительно высоких концентрациях компонентов 0.02 моль/л). Кислая среда способствует протеканию окислительно-восстановительных процессов.

Ключевые слова: молибдат натрия, гидразид изоникотиновой кислоты, тубофен, ассоциаты, рН-метрия, спектрофотометрия и математическое моделирование равновесий в растворах.

Введение

Биологически активные препараты – тубофен (НА·L), мелафен (НА·Q·2H₂O) и пирафен (НА·Y) – синтезированы на основе бис(оксиметил)фосфиновой кислоты (НА) и азотистых оснований: гидразида изоникотиновой кислоты (ГИНК, L), меламина (Q) и 2,4,6-триаминопиримидина (Y) соответственно [1–3]. Одно из важных практических применений мелафена связано с его ролью в качестве регулятора роста растений. Пирафен во многих случаях оказывает воздействие, подобное мелафену. Биологическая активность тубофена иная – он используется в качестве противотуберкулезного средства в ветеринарной и медицинской практике.

Молибден играет важную роль в окислительно-восстановительных ферментативных реакциях, связанных с фиксацией молекулярного азота и восстановлением нитрата в некоторых растениях и микроорганизмах. В организме молибден также участвует в окислительно-восстановительных реакциях. Из ферментов, в состав которых входит молибден, наиболее известны ксантин- и пуриноксидазы,

содержащие по два атома молибдена и по восемь атомов железа. В биологических системах пяти- и шестивалентный молибден находится в форме оксоанионов или анионных комплексов с кислородсодержащими лигандами.

Имеются отдельные сведения, характеризующие поведение в растворах молибдата(VI) в отношении меламина и 2,4,6-триаминопиримидина [4]. Тубофен и гидразид изоникотиновой кислоты в этом плане не рассматривались.

Цель настоящей работы – выявление возможного взаимодействия молибдена(VI) с гидразидом изоникотиновой кислоты, бис(оксиметил)фосфиновой кислотой и препаратом тубофен, синтезированным на основе этих соединений.

Экспериментальная часть

Исследование выполнено методами рН-потенциометрии и спектрофотометрии. Значения рН растворов измеряли на рН-метре-иономере «Эксперт-001». Электронные спектры поглощения растворов (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре SHIMADZU UV mini-1240 в кварцевых кюветах относительно растворителя (толщина поглощающего слоя 1 см).

Бис(оксиметил)фосфиновую кислоту синтезировали согласно методике [5], тубофен – по методике [2]. ГИНК имел квалификацию «фармакопейный». Растворы тубофена, ГИНК и молибдата натрия (квалификации «х.ч.») приготовлены по точной навеске. Исследования выполнены в водных растворах. Ионную силу растворов создавали за счет их компонентов, поскольку введение фонового электролита понижает растворимость соединений и может влиять на процессы ассоциации в растворе. Рабочие растворы бескарбонатного гидроксида натрия, хлороводородной кислоты приготовлены из реактивов марки «х.ч.». Концентрацию растворов устанавливали методами объемного титрования.

Растворы молибдата натрия титровали рН-метрически растворами кислоты и щелочи в присутствии ГИНК, бис(оксиметил)фосфиновой кислоты либо тубофена с непрерывным вводом титранта в термостатируемой стеклянной ячейке (298 К). Титруемые растворы перемешивали на магнитной мешалке. Воспроизводимые равновесные значения потенциалов стеклянного электрода устанавливались в течение 5 мин. Растворы, содержащие молибдат(VI) и ГИНК (тубофен) в концентрациях 10^{-4} – 10^{-3} моль/л, достаточно устойчивы: их оптическая плотность и рН практически не изменяются со временем (в течение 2 ч). Обработка экспериментальных данных выполнена по программе SPRESSP [6], в случае рН-метрических данных использована версия программы, учитывающая образование осадковых форм. При математическом моделировании протолитических равновесий или реакций комплексообразования в качестве моделируемого отклика бралось значение функции образования Бьеррума \bar{n} [7]. Оценка достоверности решения проводилась по критерию Фишера [8] и его аналога R-фактора.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные рН-метрического исследования одной из молибдат-гидразидных систем приведены на рис. 1. В системе обнаружены частицы, в состав которых входят одновременно молибден(VI) и ГИНК (табл. 1, рис. 2).

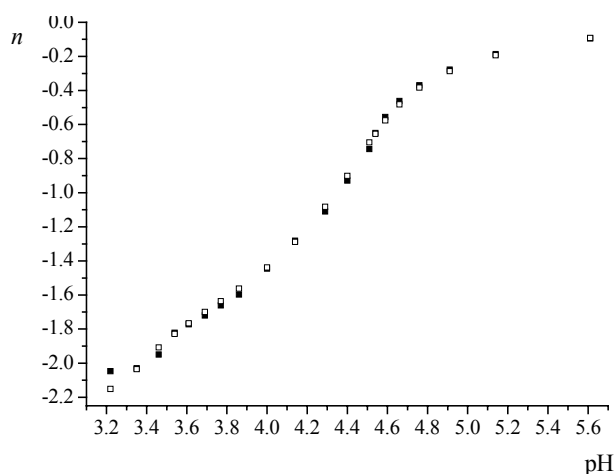


Рис 1. Зависимость экспериментальной (■) и теоретической (□) функций образования Бьеррума от рН. Концентрации, моль/л: $C_{Na_2MoO_4} 1.0 \cdot 10^{-3}$, $C_{ГИНК} 1.0 \cdot 10^{-3}$

Табл. 1
Равновесия в системе молибдат(VI)-ионы – ГИНК; R 2.72%; $C_{(MoO_4)_2-} = 1.0 \cdot 10^{-3}$, $C_{ГИНК} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Равновесие	lg K	α_{max}	pH_{max}
1. $MoO_4^{2-} + 2L + 3H^+ \rightleftharpoons \{(HL)_2HMoO_4\}^+$	24.87 ± 0.09	0.38	3.22
2. $MoO_4^{2-} + 4L + 2H^+ \rightleftharpoons (HL)_2MoO_4 \cdot 2L$ или $(HL)HMoO_4 \cdot 3L$	34.16 ± 0.21	0.07	3.35
II. $MoO_4^{2-} + 4L + 2H^+ \rightleftharpoons (HL)_2MoO_4 \cdot 2L \downarrow$	-38.33 ± 0.07	0.13	4.00
3. $MoO_4^{2-} + L \rightleftharpoons \{MoO_4(L)\}^{2-}$	6.41 ± 0.02	0.65	5.61

Здесь и далее α_{max} – максимальная доля накопления образующейся формы при pH_{max} .

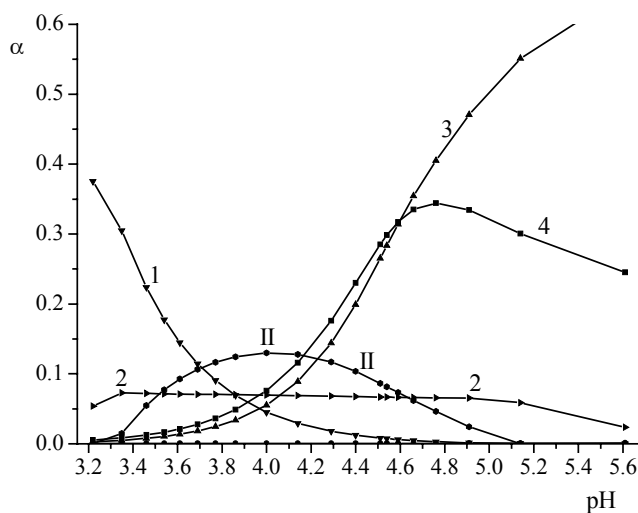


Рис. 2. Долевое распределение форм в системе Na_2MoO_4 – ГИНК в зависимости от рН: 1 – $\{(HL)_2HMoO_4\}^+$, 2 – $(HL)HMoO_4 \cdot 3L$ или $(HL)_2MoO_4 \cdot 2L$, II – $(HL)_2MoO_4 \cdot 2L \downarrow$, 3 – $\{MoO_4(L)\}^{2-}$, 4 – MoO_4^{2-}

Табл. 2

Преобразованные равновесия для молибдат(VI) – гидразидной системы

Равновесие	lg K	α_{\max}	pH _{max}
1а. $\text{HMoO}_4^- + 2(\text{HL})^+ \rightleftharpoons \{(\text{HL})_2\text{HMoO}_4\}^+$	13.25	0.38	3.22
2а. $\text{HMoO}_4^- + (\text{HL})^+ + 3\text{L} \rightleftharpoons (\text{HL})\text{HMoO}_4 \cdot 3\text{L}$	26.31	0.07	3.35
2б. $\text{MoO}_4^{2-} + 2(\text{HL})^+ + 2\text{L} \rightleftharpoons (\text{HL})_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{L}$	26.82		
IIа. $\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{L} + 2(\text{HL})^+ \rightleftharpoons (\text{HL})_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{L} \downarrow$	-45.67	0.13	4.00
3. $\text{MoO}_4^{2-} + \text{L} \rightleftharpoons \{\text{MoO}_4(\text{L})\}^{2-}$	6.41 ± 0.02	0.65	5.61

Здесь $\lg K_{1a} = \lg K_1 - \lg K_{(\text{HMoO}_4)^-} - 2 \lg K_{(\text{HL})^+}$, $\lg K_{(\text{HMoO}_4)^-} = 4.18$, $\lg K_{(\text{HL})^+} = 3.67$, $\lg K_{2a} = \lg K_2 - \lg K_{(\text{HL})^+} - \lg K_{(\text{HMoO}_4)^-}$, $\lg K_{2б} = \lg K_2 - 2 \lg K_{(\text{HL})^+}$, $\lg K_{IIa} = \lg K_{II} - 2 \lg K_{(\text{HL})^+}$.

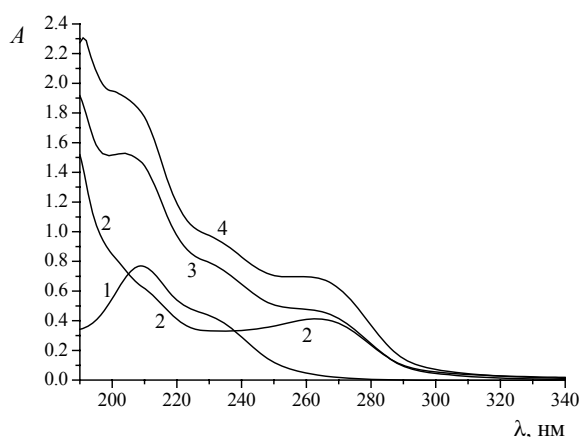


Рис. 3. Спектры поглощения растворов молибдата натрия (1), ГИНК (2) и молибдата натрия в присутствии ГИНК (3, 4). Концентрации, моль/л: 1 – $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} \cdot 10^{-4}$; 2 – $C_{\text{ГИНК}} \cdot 10^{-4}$; 3 – $C_{\text{ГИНК}}/C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} \cdot 1.0$; 4 – $C_{\text{ГИНК}}/C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} \cdot 1.5$. pH: 1 – 4.51, 2 – 4.45, 3 – 4.54, 4 – 4.56

Равновесия (1)–(3) преобразованы с учетом реально существующих в растворе форм молибдата(VI) и ГИНК и приведены в табл. 2.

Продуктами взаимодействия (ассоциатами) являются катионная, нейтральная и анионная формы. Существующая в растворе нейтральная частица может быть либо гидромolibдатом (равновесие 2а), либо молибдатом монопротонированной формы ГИНК (равновесие 2б). Константы образования обеих форм близки. Осаждается, вероятнее всего, средняя соль $(\text{HL})_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{L}$.

На рис. 3 приведены спектры поглощения молибдат(VI)-гидразидной системы, молибдата натрия и ГИНК (pH 4.5).

Положение полос поглощения и их интенсивность в спектрах поглощения молибдата натрия и ГИНК соответствуют литературным данным [9, 10].

Несовпадение экспериментальных спектров молибдат(VI)-гидразидной системы с аддитивными свидетельствует в пользу взаимодействия молибдата с гидразидом (рис. 4, 5).

Обработка спектрофотометрических данных (рис. 6) при постоянных значениях pH (≈ 2.5 и 4.5) показала, что доминирующей ($\alpha_{\max} 0.99$) становится частица 2.

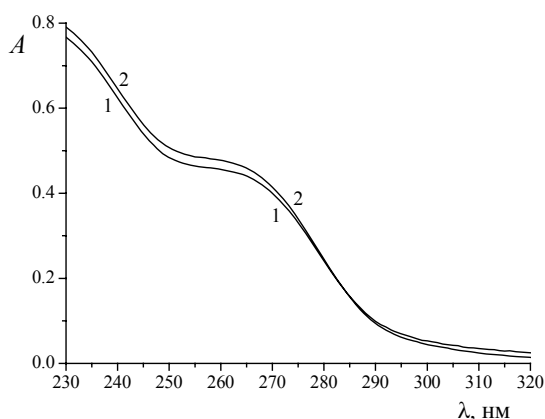


Рис. 4. Аддитивный (1) и экспериментальный (2) спектры поглощения растворов Na_2MoO_4 в присутствии ГИНК; $\text{pH} \approx 4.5$. $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{ГИНК}} 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

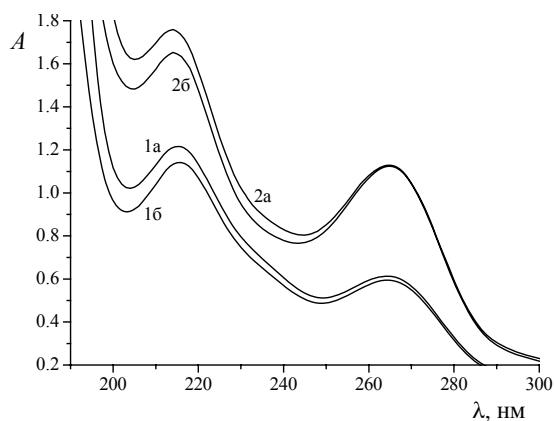


Рис. 5. Аддитивные (1а, 2а) и экспериментальные (1б, 2б) спектры поглощения для соотношения концентраций Na_2MoO_4 и ГИНК, равного 1 : 1 (кривые 1а, 1б), 1 : 2 (кривые 2а, 2б) при $\text{pH} \approx 2.5$. Концентрации, моль/л: 1а, 1б – $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{ГИНК}} 1 \cdot 10^{-4}$; 2а, 2б – $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{ГИНК}} 2 \cdot 10^{-4}$

Таким образом, прослеживается определенная аналогия во взаимодействии ГИНК, меламина и 2,4,6-триаминопиримидина с молибдатом(VI). Протонированные формы всех трех азотистых оснований образуют средние и кислые соли молибденовой кислоты. Средние соли меламина $(\text{HQ})_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{Q}$ и протонированной формы ГИНК $(\text{HL})_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{L}$, в состав которых входят дополнительно две молекулы меламина либо ГИНК, труднорастворимы, при этом растворимость меламина соли ниже ($\lg K_{\text{IIa}} -52.1$ и -45.7 соответственно). Малая растворимость меламина соли молибденовой кислоты, как было отмечено в [4], обусловлена, вероятнее всего, структурными особенностями солей меламина вообще, а именно склонностью меламина остатков объединяться в цепочки в форме стопок [11, 12]. Близкое к таковому строение может иметь и средняя соль состава $(\text{HL})_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{L}$ в случае ГИНК. Подобные структурные элементы (в виде стопок с π -стэкинг-взаимодействиями) включает, возможно, и катионный ассоциат $\{(\text{HL})_2\text{HMoO}_4\}^+$.

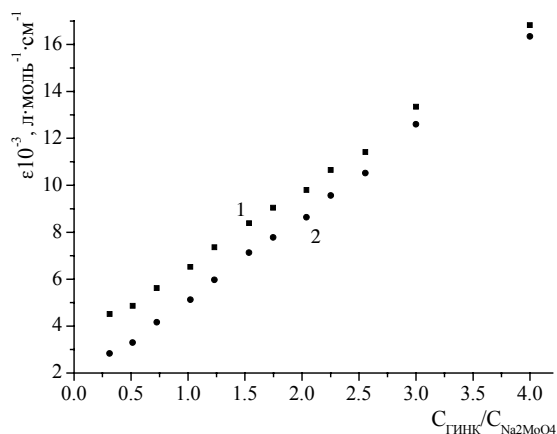


Рис. 6. Зависимости молярного коэффициента поглощения от соотношения концентраций ГИНК и Na_2MoO_4 : 1 – λ 240 нм, 2 – λ 250 нм; $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4}$ $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 4.54–4.58

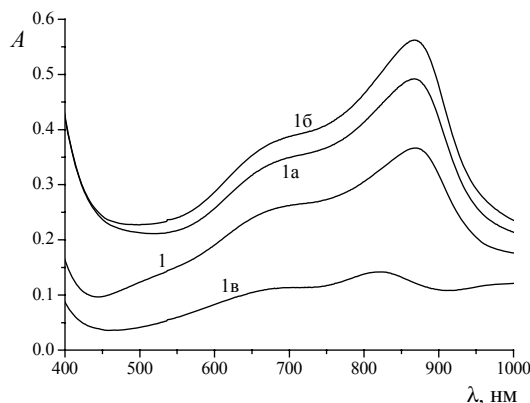


Рис. 7. Спектры поглощения растворов, содержащих молибдат натрия и ГИНК. Концентрации, моль/л: 1, 1а, 1б – $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4}$ $2.00 \cdot 10^{-2}$, $C_{\text{ГИНК}}$ $2.00 \cdot 10^{-2}$; 1в – $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4}$ $1.0 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{ГИНК}}$ $2.0 \cdot 10^{-3}$. pH: 1, 1а, 1б – 5.27; 1в – 2.02. 1 – λ_{max} 870 нм, A_{870} 0.367, ϵ_{870} 18.4, A_{700} 0.262, ϵ_{700} 13.1; 1а – λ_{max} 870 нм, A_{870} 0.491, ϵ_{870} 24.6, A_{700} 0.349, ϵ_{700} 17.5; 1б – λ_{max} 870 нм, A_{870} 0.562, ϵ_{870} 28.1, A_{700} 0.388, ϵ_{700} 19.4; 1в – λ_{max} 822 нм, A_{822} 0.142, ϵ_{822} 142.2, A_{700} 0.113, ϵ_{700} 113.4

Ассоциат молибдат(VI)-ионов с нейтральной формой ГИНК по прочности ($\lg K$ 6.4, pH_{max} 5.61, α_{max} 0.65) занимает промежуточное положение между подобными ассоциатами с меламинам ($\lg K$ 8.5, pH_{max} 5.35, α_{max} 0.62) и 2,4,6-триаминопиримидином ($\lg K$ 2.5, pH_{max} 8.04, α_{max} 0.18) [4]. Можно полагать, что во всех трех случаях вклад внутримолекулярных водородных связей (наряду с электростатическими взаимодействиями), по-видимому, существенен в формировании ассоциатов.

Обнаружено, что ГИНК постепенно восстанавливает молибдат(VI). Так, раствор с концентрацией реагентов 0.02 моль/л и pH 5.4 примерно через 5 ч после приготовления приобретал характерную для простой «молибденовой сини» голубую окраску [13, 14]. Спектры поглощения 1, 1а и 1б (рис. 7) отражают изменение во времени окраски этого раствора – спустя 6, 20 и 25 дней после приготовления. Как видно, увеличивается интенсивность поглощения в максимуме, а также и в области «плеча».

Спектр 1в – спектр поглощения кислого раствора, содержащего компоненты в меньших концентрациях и хранившегося в течение 10 месяцев в закрытой колбе. Первоначально бесцветный раствор постепенно приобретал голубую окраску. Спектр 1в подобен в целом трем другим спектрам, однако характеризуется более высокими значениями молярных коэффициентов поглощения и смещением второй полосы в коротковолновую область.

Продуктами окисления ГИНК могут быть азот и изоникотиновая кислота, которая, возможно, взаимодействует как с молибденом(VI), так и с молибденом(V). Поэтому «плечо» в спектрах рис. 7 может характеризовать поглощение смешанно-валентного {Mo(VI), Mo(V)}-соединения, а полоса с максимумом λ 870 (820) нм – поглощение соединения Mo(V). Отметим, что «сложная» молибденовая синь, образуемая по реакции ГИНК с фосфорномолибденовой кислотой, используется для открытия ГИНК в капельном анализе (открываемый минимум 0.5 γ ГИНК) [15].

В системе молибдат(VI) – бис(оксиметил)фосфиновая кислота (в отличие от систем, содержащих метилфосфоновую кислоту $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$, фосфат и этиловый эфир фосфорной кислоты [9]) методами рН-метрии и спектрофотометрии не регистрируется взаимодействие между компонентами. Так, не выявлено закономерного изменения оптической плотности растворов в зависимости от концентрации бис(оксиметил)фосфиновой кислоты, а в рН-метрическом эксперименте отдельно титруются оба компонента: молибдат(VI)-ионы и бис(оксиметил)фосфиновая кислота. В этом плане заслуживает внимания тот факт, что фосфатные группы АТФ не координируются непосредственно ионами ряда металлов, а образуется гидратированная ионная пара, устойчивость которой зависит только от заряда иона металла [16].

Состав и долевое распределение образующихся в системе молибдат(VI) – тубофен продуктов взаимодействия анионной природы иллюстрируют табл. 3, 4 и рис. 8 (результаты моделирования рН-метрических экспериментальных данных).

Результаты показывают, что образуются продукты с более высокой ядерностью по молибдену(VI), в отличие от молибдат-гидразидной системы: два – в соединении 1 и пять – в соединениях 2 и 3.

Спектр поглощения раствора тубофена (2, рис. 9) в целом подобен таковому раствору ГИНК. Отметим, что бис(оксиметил)фосфиновая кислота в этом диапазоне длин волн оптически неактивна. Отличие по сравнению со спектром поглощения ГИНК состоит в том, что интенсивность поглощения тубофена в области длин волн 240–320 нм понижается (ΔA_{255} 0.036, ΔA_{260} 0.038, ΔA_{270} 0.032), а в области 200–235 нм повышается (ΔA_{220} 0.059, ΔA_{230} 0.020). Кроме того, имеется небольшое по протяженности плечо в интервале 207–212 нм (A_{210} 0.650, ϵ_{210} $6.50 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹). В спектре 3 имитирующего тубофен раствора, то есть содержащего ГИНК и бис(оксиметил)фосфиновую кислоту с тем же соотношением концентраций, что и в составе тубофена, отсутствует характерное для спектра поглощения тубофена плечо (λ 207–212 нм). Спектр 3 практически сливается со спектром поглощения ГИНК (отличие интенсивности поглощения для λ 263 нм \approx 3%). Максимальное отличие для двух спектров наблюдается при 230 нм и составляет ΔA_{230} 0.020 (\approx 6%).

Табл. 3

Равновесия в системе молибдат(VI) – тубофен. R 3.82%. $C_{(\text{MoO}_4)_2^-} 1.0 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{HA} \cdot \text{L}} 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Равновесие	lg K	α_{max}	pH _{max}
1. $2\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{HA} \cdot \text{L} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \{(\text{HMoO}_4)_2(\text{HA} \cdot \text{L})_2\}^{2-}$	20.73 ± 0.08	0.63	3.64
2. $5\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{HA} \cdot \text{L} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \{(\text{HMoO}_4)_4(\text{MoO}_4)(\text{HA} \cdot \text{L})_2\}^{6-}$	40.83 ± 3.30	0.11	4.11
3. $5\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{HA} \cdot \text{L} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \{(\text{HMoO}_4)_2(\text{MoO}_4)_3(\text{HA} \cdot \text{L})_2\}^{8-}$	32.90 ± 0.36	0.48	4.38

Табл. 4

Преобразованные равновесия для системы молибдат(VI) – тубофен. $C_{(\text{MoO}_4)_2^-} 1.0 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{HA} \cdot \text{L}} 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Равновесие	lg K	α_{max}	pH _{max}
1а. $2\text{HMoO}_4^- + 2\text{HA} \cdot \text{L} \rightleftharpoons \{(\text{HMoO}_4)_2(\text{HA} \cdot \text{L})_2\}^{2-}$	12.37	0.63	3.64
2а. $4\text{HMoO}_4^- + \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{HA} \cdot \text{L} \rightleftharpoons \{(\text{HMoO}_4)_4(\text{MoO}_4)(\text{HA} \cdot \text{L})_2\}^{6-}$	24.54	0.11	4.11
3а. $2\text{HMoO}_4^- + 3\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{HA} \cdot \text{L} \rightleftharpoons \{(\text{HMoO}_4)_2(\text{MoO}_4)_3(\text{HA} \cdot \text{L})_2\}^{8-}$	24.11	0.48	4.38

Здесь $\lg K_{1a} = \lg K_1 - 2 \lg K_{(\text{HMoO}_4^-)}$, $\lg K_{(\text{HMoO}_4^-)} = 4.18$, $\lg K_{2a} = \lg K_2 - 4 \lg K_{(\text{HMoO}_4^-)}$, $\lg K_{3a} = \lg K_3 - 2 \lg K_{(\text{HMoO}_4^-)}$.

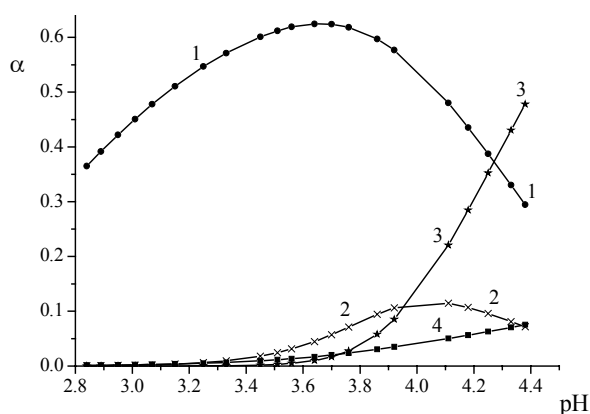


Рис. 8. Диаграмма долевого распределения в зависимости от pH частиц, образующихся в системе Na_2MoO_4 – тубофен: 1 – $\{(\text{HMoO}_4)_2(\text{HA} \cdot \text{L})_2\}^{2-}$, 2 – $\{(\text{HMoO}_4)_4(\text{MoO}_4)(\text{HA} \cdot \text{L})_2\}^{6-}$, 3 – $\{(\text{HMoO}_4)_2(\text{MoO}_4)_3(\text{HA} \cdot \text{L})_2\}^{8-}$, 4 – MoO_4^{2-}

Таким образом, спектральные данные в дополнение к результатам pH-метрического исследования [17] являются подтверждением того, что тубофен и в водном растворе сохраняет свою индивидуальность.

На рис. 10 представлены спектральные характеристики системы молибдат(VI) – тубофен (спектры 3, 4) с различными концентрациями тубофена, а также спектры поглощения молибдата натрия (1) и тубофена (2).

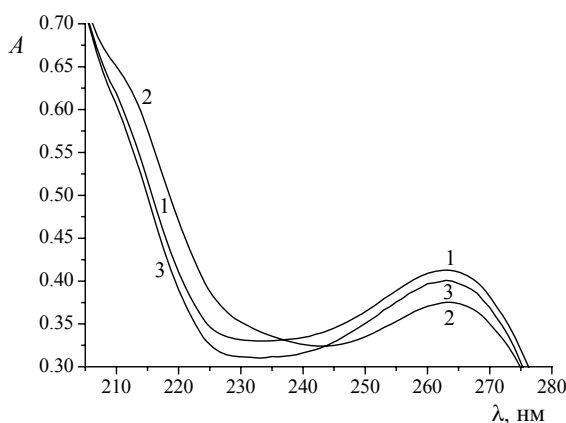


Рис. 9. Спектры поглощения растворов ГИНК (1), тубофена (2) и ГИНК в присутствии НА (3). Концентрации, моль/л: $C_{\text{НА}} 1 \cdot 10^{-4}$, $C_L 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{НА}\cdot\text{L}} 1 \cdot 10^{-4}$. pH: 1 – 4.45, 2 – 4.42, 3 – 4.41. ϵ_{263} , л·моль⁻¹·см⁻¹: 1 – $4.13 \cdot 10^3$, 2 – $3.75 \cdot 10^3$, 3 – $4.01 \cdot 10^3$

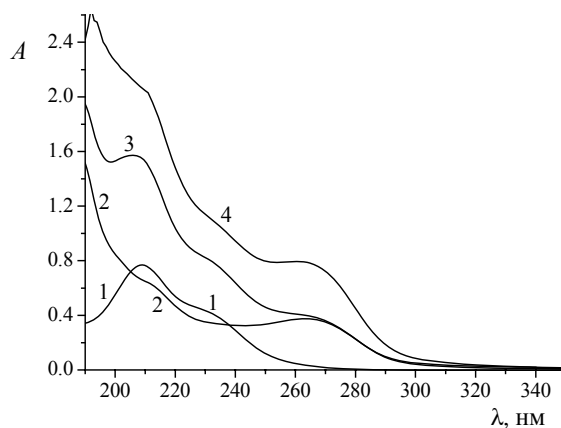


Рис. 10. Спектры поглощения растворов молибдата натрия (1), тубофена (2), молибдата натрия в присутствии тубофена (3, 4). Концентрации, моль/л: 1 – $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} 1 \cdot 10^{-4}$; 2 – $C_{\text{НА}\cdot\text{L}} 1 \cdot 10^{-4}$; 3 – $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{НА}\cdot\text{L}} 1 \cdot 10^{-4}$; 4 – $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{НА}\cdot\text{L}} 2 \cdot 10^{-4}$. pH: 1 – 4.51, 2 – 4.42, 3 – 4.77, 4 – 4.44

Несовпадение экспериментального и аддитивного спектров поглощения системы молибдат(VI) – тубофен, а также существенные отличия спектров поглощения систем молибдат(VI) – тубофен и молибдат(VI) – ГИНК ($\Delta A_{225} 0.043$, $\Delta A_{255} 0.013$) означают, что в этих условиях имеет место взаимодействие между тубофеном и молибдатом натрия.

В спектрофотометрическом эксперименте (рис. 11) при постоянном значении pH (≈ 4.5), постоянной концентрации молибдат-ионов и переменных концентрациях тубофена преобладающей ($\alpha_{\text{max}} 0.84$) оказывается частица $\{(\text{HMoO}_4)_4(\text{MoO}_4)(\text{HA}\cdot\text{L})_2\}^{6-}$, ее максимальная доля накопления по данным pH-метрического эксперимента составляет 0.11.

Предполагаемое строение частиц приведено на схемах. Две молекулы тубофена (в составе которого, согласно [17], ГИНК находится в имидольной форме, а местом локализации протона является гетероциклический атом азота)

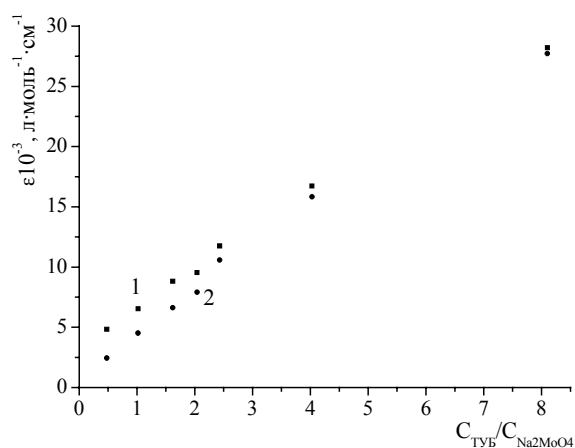


Рис. 11. Зависимости молярного коэффициента поглощения от соотношения концентраций тубофена и молибдата натрия: 1 – λ 240 нм, 2 – λ 265 нм. $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH 4.43–4.62

могут быть объединены за счет водородного связывания и электростатических взаимодействий. Такая димерная форма тубофена дополнительно стабилизируется за счет присоединения двух гидромolibдат-ионов, выполняющих роль мостиков (соединение 1, схема 1).

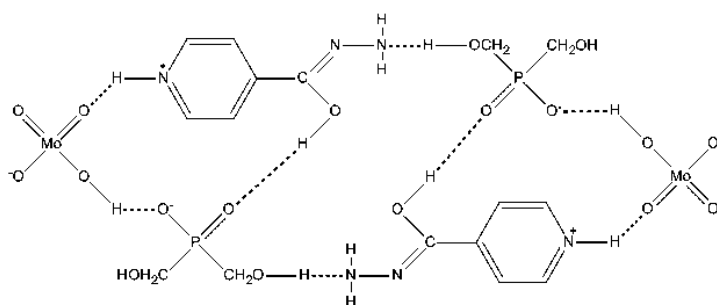


Схема 1

В случае соединения 2 – $\{(\text{HMoO}_4)_4(\text{MoO}_4)(\text{HA}\cdot\text{L})_2\}^6-$ – молибдат-ион может быть мостиковым, а четыре гидромolibдат-иона – концевыми (см. схему 2).

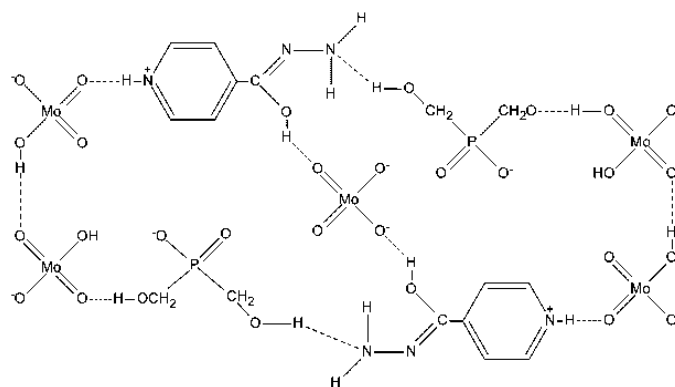


Схема 2

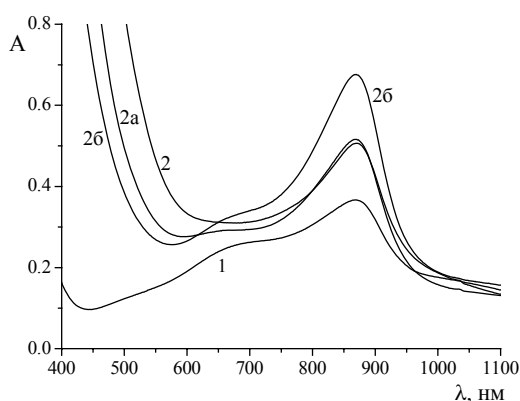


Рис. 12. Спектры поглощения растворов молибдата натрия в присутствии ГИНК (1) и тубофена (2, 2а, 2б). Концентрации, моль/л: $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4}$ $2.00 \cdot 10^{-2}$, $C_{\text{НА-Л}}$ $2.00 \cdot 10^{-2}$, $C_{\text{ГИНК}}$ $2.00 \cdot 10^{-2}$. pH: 1 – 5.27, 2 – 5.36. 2 – λ_{max} 870 нм, A_{870} 0.507, ϵ_{870} 25.4, A_{700} 0.312, ϵ_{700} 15.6; 2а – λ_{max} 870 нм, A_{870} 0.516, ϵ_{870} 25.8, A_{700} 0.294, ϵ_{700} 14.7; 2б – λ_{max} 870 нм, A_{870} 0.676, ϵ_{870} 33.8, A_{700} 0.340, ϵ_{700} 17.0

При понижении кислотности среды два концевых гидромolibдат-иона депротонируются и образуется соединение 3. В формировании структур могут участвовать и молекулы воды.

В случае более высоких концентраций реагентов (0.02 моль/л, pH \approx 5.3) на поверхности раствора, содержащего молибдат(VI) и тубофен, осадок белого цвета находится во взвешенном состоянии. Возможно, это натриевые соли анионных форм ассоциатов.

Окислительно-восстановительные взаимодействия происходят и в этой системе. Они сопровождаются изменением окраски раствора, выделением пузырьков газа и образованием в массе раствора бесцветных игольчатых кристаллов. Интенсивность процесса нарастает во времени. Нерастворимая форма на поверхности раствора сохраняется, а количество осадка, выпадающего из раствора, увеличивается.

В спектре поглощения фильтрата (спектр 2, рис. 12), как и в спектре молибдат-гидразидной системы, имеется максимум, но интенсивность поглощения выше, а «плечо» ($\lambda \approx 650\text{--}750$ нм) отсутствует. Через 20 дней с момента приготовления раствора в его спектре положение максимума не изменилось (спектр 2а, рис. 12).

Можно полагать, что тубофен является более сильным восстановителем по сравнению с ГИНК и восстанавливает молибдат(VI) до молибдена(V), поскольку в спектре не фиксируется поглощение гетеровалентного соединения. Окисление тубофена, видимо, сопровождается распадом его на составляющие компоненты. Для определенной доли молибдата(VI) предпочтительным оказывается образование «собственных» полимерных форм – игольчатых кристаллов (возможно, $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$). Другая часть молибдата(VI) восстанавливается, по видимому, до молибдена(V).

Однако при еще более длительном хранении раствора (в течение примерно месяца) в спектре (2б, рис. 12) наряду с возрастанием интенсивности поглощения при λ_{max} 870 нм появляется и «плечо». Это может означать, что молибден(V) частично окисляется до молибдена(VI) кислородом воздуха.

Литература

1. Пат. 2158735 Российская Федерация. Меламиновая соль бис(оксиметил)фосфиновой кислоты (Мелафен) в качестве регулятора роста и развития растений и способ ее получения / С.Г. Фаттахов, Н.Л. Лосева, В.С. Резник, А.И. Коновалов, А.Ю. Алябьев, Л.Х. Гордон, Л.П. Зарипова. – № 99115552/04, заявл. 13.07.99, опубл. 10.11.2000.
2. Пат. 2281939 Российская Федерация. Соль бис(оксиметил)фосфиновой кислоты с гидразидом изоникотиновой кислоты (тубофен), обладающая противотуберкулезным действием, и способ ее получения / С.Г. Фаттахов, Д.Н. Мингалеев, М.А. Сафин, В.С. Резник, И.Н. Залялов, М.Я. Тремасов, А.И. Коновалов, А.А. Визель. – № 2005108467/04, заявл. 25.03.05, опубл. 20.08.06, Бюл. № 23. – 14 с.
3. *Фаттахов С.Г., Резник В.С., Коновалов А.И.* Соли бис(оксиметил)фосфиновой кислоты с азотистыми основаниями как путь к созданию биологически активных веществ // Тез. докл. науч.-практ. семинара «Биологически активные вещества в сверхмалых дозах. Препараты двойного назначения». – М.: ВВЦ, 2007. – С. 18–30.
4. *Кузьмина Н.Л., Насирова З.А., Неклюдов В.В., Боос Г.А., Фаттахов С.Г., Сальников Ю.И.* Взаимодействие тетраоксомолибдата(VI) с некоторыми азотистыми основаниями // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2012. – Т. 154, кн. 3. – С. 79–89.
5. *Назаров В.Ю., Муслинкин А.А., Кутуев А.А.* Исследование оптимальных условий синтеза бис(оксиметил)фосфиновой кислоты // Журн. прикл. химии. – 1981. – Т. 54, № 9. – С. 2115–2119.
6. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 287 с.
7. *Бьеррум Я.* Образование амминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. – М.: Изд-во иностр. лит., 1967. – 308 с.
8. *Щербакова Э.С., Гольдштейн И.П., Гурьянова Е.Н., Кочешков К.А.* Метод обработки на ЭВМ результатов физико-химического исследования комплексных соединений в растворах // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1975. – № 6. – С. 1262–1271.
9. *Филиппов А.П., Полищук О.А.* Комплексы молибдена(VI) с фосфорсодержащими лигандами // Журн. неорганической химии. – 1980. – Т. 25, Вып. 10. – С. 2711–2716.
10. Пат. 2080114 Российская Федерация. Препарат для лечения туберкулеза / С.П. Гладких, В.И. Гольшевская, О.О. Коволенко, Ю.В. Буров, Л.Н. Сернов. – № 94023447/14, заявл. 21.06.94, опубл. 27.05.97.
11. *Janczak J., Perpétuo G.J.* Hexakis(melaminium) tetrakis(dihydrogenphosphate) monohydrogenphosphate tetrahydrate // Acta Crystallogr. C. – 2002. – V. 58, Pt. 8. – P. o455–o459.
12. *Janczak J., Perpétuo G.J.* Melaminium glutarate monohydrate // Acta Crystallogr. C. – 2002. – V. 58, Pt. 6. – P. o339–o341.
13. *Руденко В.К.* О природе молибденовых «синей» // Коорд. химия. – 1979. – Т. 5, Вып. 3. – С. 307–319.
14. *Чичирова Н.Д., Сальников Ю.И., Тимошева А.П., Катаев В.Е.* Синтез, структура и свойства соединений молибдена. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2003. – 274 с.
15. *Файгель Ф.* Капельный анализ органических веществ. – М.: ГХИ, 1962. – 837 с.
16. *Эйхгорн Г.* Неорганическая биохимия: в 2 т. – М.: Мир, 1978. – Т. 1. – 711 с.
17. *Сальников Ю.И., Боос Г.А., Фаттахов С.Г., Кузьмина Н.Л., Неклюдов В.В.* Тубофен [соль бис(оксиметил)фосфиновой кислоты и гидразида изоникотиновой кислоты]: поведение в водных растворах и в присутствии катионов некоторых металлов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2009. – Т. 151, Кн. 4. – С. 29–38.

Поступила в редакцию
11.03.13

Сальников Юрий Иванович – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.
E-mail: *Jura.Salnikov@ksu.ru*

Боос Галина Арведовна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.
E-mail: *Galina.Boos@ksu.ru*

Кузьмина Наталия Леонидовна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

Фаттахов Саитарей Галяевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии нуклеотидных оснований, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань, Россия.
E-mail: *mshulaeva@iopc.ru*

Неклюдов Вадим Вячеславович – аспирант кафедры неорганической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

Насирова Зарина Адалят Кызы – студент кафедры неорганической химии, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

* * *

INTERACTION OF TETRAOXOMOLYBDATE(VI) WITH ISONICOTINIC ACID HYDRAZIDE AND TUBOPHEN

*V.V. Neklyudov, G.A. Boos, N.L. Kuzmina, Z.A. Nasirova,
S.G. Fattakhov, Yu.I. Salnikov*

Abstract

The composition of the interaction products of molybdate(VI) with isonicotinic acid hydrazide and tubophen (concentrations 10^{-4} – 10^{-3} mol/l) have been determined by spectrophotometry, pH-metric titration, and mathematical simulation of equilibriums in solutions. The association processes have been quantitatively characterized. At higher concentration of reagents (0.02 mol/l, pH 5.3), isonicotinic acid hydrazide and tubophen restore molybdate(VI) to heterovalent Mo(VI)–Mo(V)-compound and molybdenum(V) respectively. The acidic environment contributes to oxidation-reduction interactions in these systems.

Keywords: sodium molybdate, isonicotinic acid hydrazide, tubophen, associates, pH-metric titration, spectrophotometry, mathematical simulation of equilibriums in solutions.

References

1. Fattakhov S.G., Loseva N.L., Reznik V.S., Konovalov A.I., Alyabev A.Yu., Gordon L.Kh., Zari-pova L.P. Melamine salt of bis(oxymethyl)phosphinic acid (melafene) as a regulator of plant growth and development, and a method of its preparation. Patent RF, no. 2158735, 2000. (In Russian)
2. Fattakhov S.G., Mingaleev D.N., Safin M.A., Reznik V.S., Zalyalov I.N., Tremasov M.Ya., Konovalov A.I., Visel A.A. A salt of bis(oxymethyl)phosphinic acid with isonicotinic acid hydrazide (tubophen) having antituberculosis activity, and a method for production thereof. Patent RF, no. 2281939, 2006. (In Russian)
3. Fattakhov S.G., Reznik V.S., Konovalov A.I. Salts of bis(oxymethyl)phosphinic acid with nitrogen bases as a way of creating biologically active substances. *Tezisy докладov nauch.-prakticheskogo seminar "Biologicheski aktivnye veshchestva v sverkhmalykh dozakh. Preparaty dvoynogo naznacheniya"* [Abstracts of the Sci.-Pract. Seminar "Biologically active substances in very low doses. Drugs of double purpose"]. Moscow, VVTs, 2007, pp. 18–30. (In Russian)

4. Kuzmina N.L., Nasirova Z.A., Neklyudov V.V., Boos G.A., Fattakhov S.G., Salnikov Yu.I. Interaction of tetraoxomolybdate(VI) with some nitrogenous bases. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2012, vol. 154, no. 3, pp. 79–89. (In Russian)
5. Nazarov V.Yu., Muslinkin A.A., Kutuev A.A. Investigation of the optimal conditions for the synthesis of bis(oxyethyl)phosphinic acid. *Zh. Prikl. Khim.*, 1981, vol. 54, no. 9, pp. 2115–2119. (In Russian)
6. Salnikov Yu.I., Glebov A.N., Devyatov F.V. Polynuclear Complexes in Solutions. Kazan, Izd. Kazan Univ., 1989. 287 p. (In Russian)
7. Bjerrum Ja. Metal ammine formation in aqueous solution. Theory of the reversible step reactions. Copenhagen, P. Haase and Son, 1957. 296 p.
8. Scherbakova E.S., Goldshtein I.P., Guryanova E.N., Kocheshkov K.A. A method of computer processing of the results of physical-chemical research on complexes in solutions. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.*, 1975, no. 6, pp. 1262–1271. (In Russian)
9. Philippov A.P., Polischyk O.A. Complexes of molybdenum(VI) with phosphorus-containing ligands. *Zh. Neorg. Khim.*, 1980, vol. 25, no. 10, pp. 2711–2716. (In Russian)
10. Gladkikh S.P., Golyshevskaya V.I., Kovolenko O.O., Burov Yu.V., Sernov L.N. Drug for tuberculosis treatment. Patent RF, no. 2080114, 1997. (In Russian)
11. Janczak J., Perpétuo G.J. Hexakis(melaminium) tetrakis(dihydrogenphosphate) monohydrogenphosphate tetrahydrate. *Acta Crystallogr. C*, 2002, vol. 58, Pt. 8, pp. o455–o459.
12. Janczak J., Perpétuo G.J. Melaminium glutarate monohydrate. *Acta Crystallogr. C*, 2002, vol. 58, Pt. 6, pp. o339–o341.
13. Rudenko V.K. On the nature of molybdenum blues. *Koord. Khim.*, 1979, vol. 5, no. 3, pp. 307–319. (In Russian)
14. Chichirova N.D., Salnikov Yu.I., Timosheva A.P., Kataev V.E. Synthesis, structure and properties of molybdenum compounds. Kazan, Kazan Gos. Energ. Univ., 2003. 274 p. (In Russian)
15. Feigl F. Spot tests in organic analysis. Amsterdam; London; New York, Elsevier, 1960. 675 p.
16. Eichhorn G.L. Inorganic biochemistry. Amsterdam, Elsevier, 1975.
17. Salnikov Yu.I., Boos G.A., Fattakhov S.G., Kuzmina N.L., Neklyudov V.V. Tubophen [salt of bis(oxyethyl)phosphinic acid with isonicotinic acid hydrazide]: behavior in aqueous solutions and in presence of some cationic metals. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2009, vol. 151, no. 4, pp. 29–38. (In Russian)

Received
March 11, 2013

Salnikov Yurii Ivanovich – Doctor of Chemistry, Professor, Department of Inorganic Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: Jura.Salnikov@ksu.ru

Boos Galina Arvedovna – PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

E-mail: Galina.Boos@ksu.ru

Kuzmina Nataliya Leonidovna – PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

Fattakhov Saitarei Galyauvich – PhD in Chemistry, Senior Research Fellow, Laboratory of the Chemistry of Nucleotide Bases, A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Research Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia.

E-mail: mshulaeva@iopc.ru

Neklyudov Vadim Vyacheslavovich – PhD Student, Department of Inorganic Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

Nasirova Zarina Adalyat Kyzy – Student, Department of Inorganic Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia.