

УДК 543.1:547.422:546.6.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II)
С АЗОПРОИЗВОДНЫМИ ДИБЕНЗОИЛАЦЕТОНА

К.Т.МАХМУДОВ

*Бакинский Государственный Университет**kamran_chem@yahoo.com*

На основе дибензоилацетона синтезированы 5-хлор-3-(2-(1,3-диоксо-1,3-дифенилпропан-2-илиден)гидразинил)-2-гидроксibenзолсульфокислота (L_1), 5-(2-(1,3-диоксо-1,3-дифенилпропан-2-илиден)гидразинил)-4-гидроксibenзол-1,3-дисульфокислота (L_2), 3-(2-(1,3-диоксо-1,3-дифенилпропан-2-илиден)гидразинил) -2-гидрокси-5-нитробензолсульфокислота (L_3), 2-(2-(2-гидрокси-4-нитро-фенил)гидразон)-1,3-дифенилпропан-1,3-дион (L_4), 2-(2-(2-гидроксифенил) гидразон)-1,3-дифенилпропан-1,3-дион (L_5). Определены константы диссоциации реагентов: $pK_1=5.41\pm 0.04$, $pK_2=9.01\pm 0.04$ (L_1); $pK_1=5.12\pm 0.03$, $pK_2=8.62\pm 0.02$ (L_2); $pK_1=4.67\pm 0.02$, $pK_2=8.22\pm 0.03$ (L_3); $pK_1=5.62\pm 0.03$, $pK_2=9.19\pm 0.01$ (L_4); $pK_1=5.69\pm 0.02$, $pK_2=9.40\pm 0.02$ (L_5). Методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости комплексов меди(II) с L_{1-5} , которые изменяются в следующей последовательности: $L_5 > L_4 > L_1 > L_2 > L_3$. Спектрофотометрическим методом определены химико-аналитические характеристики комплексов меди(II) с L_{1-5} . Установлено, что с увеличением электроакцепторных свойств введенных в ароматическую часть молекулы заместителей улучшается чувствительность реакции.

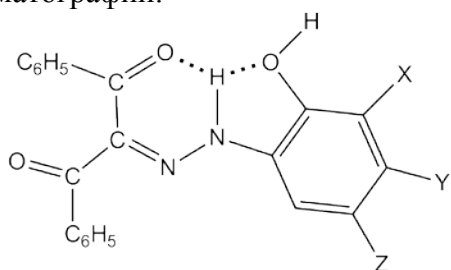
Ключевые слова: азопроизводных β -дикетонов, константы диссоциации, константы устойчивости.

Установление связи между структурой реагента, его избирательностью и другими свойствами являются актуальной задачей в области применения органических реагентов. Константы устойчивости комплексов азопроизводных β -дикетонов и термодинамические функции соответствующих реакций комплексообразования имеют важное значение с точки зрения оценки аналитических возможностей этого класса органических реагентов [1–5]. Кроме того, установление влияния заместителей на положение константы устойчивости комплексов является актуальной задачей в связи с изучением механизма действия органических реагентов.

Настоящая работа посвящена изучению комплексообразование меди (II) с азопроизводных дибензоилацетона – 5-хлор-3-(2-(1,3-диоксо-1,3-дифенилпропан-2-илиден)гидразинил)-2-гидроксibenзол-сульфоkислота (L₁), 5-(2-(1,3-диоксо-1,3-дифенилпропан-2-илиден) гидразинил)-4-гидроксibenзол-1,3-дисульфоkислота (L₂), 3-(2-(1,3-диоксо-1,3-дифенилпропан-2-илиден) гидразинил)-2-гидрокси-5-нитро-бензолсульфоkислота (L₃), 2-(2-(2-гидрокси-4-нитро-фенил) гидразон)-1,3-дифенилпропан-1,3-дион (L₄), 2-(2-(2-гидроксифенил) гидразон)-1,3-дифенилпропан-1,3-дион (L₅).

Экспериментальная часть

Лиганды L₁₋₅ ранее были получены азосочетанием диазотированных производных *o*-аминофенола с дибензоилацетоном в слабощелочной среде [6]. Индивидуальность соединений доказана методами ИК– и ЯМР ¹H, ¹³C–спектроскопии. Чистоту реагентов контролировали спектрофотометрически по спектрам поглощения растворов L₁₋₅ и методом бумажной хроматографии.



- L₁ X = SO₃H; Y = H; Z = Cl
 L₂ X = Z = SO₃H; Y = H
 L₃ X = SO₃H; Y = H; Z = NO₂
 L₄ X = Z = H; Y = NO₂
 L₅ X = Y = Z = H

Исходный раствор меди(II) (1×10⁻¹ М) готовили из соли CuSO₄·5H₂O по методике [7]. В связи с введенной –SO₃H группой L₁₋₃ растворяется в воде, однако L₄ и L₅ не растворяются в воде, поэтому рН-метрическое титрование смесей раствора реагента и меди(II) (комплекс) проводили в водной (L₁₋₃) и водно-этанольной (L_{4, 5}) среде (3:7) с учетом поправки Бейтса [8]. Объем титруемых растворов составлял 50 мл с содержанием c_L = 2×10⁻³ моль/л, c_{Cu} = 1×10⁻³ моль/л титруемого вещества. Титрование осуществляли при 298 К. Ионную силу растворов поддерживали постоянной (μ=0,1) введением рассчитанного количества KCl. Титрантом служил 2×10⁻² моль/л раствор едкого калия, свободный от углекислоты. Растворы перемешивали с помощью магнитной мешалки. Значение рН растворов контролировали рН-метром И-130, оснащенный стеклянным (ЭСЛ-43-07) и хлоридсеребряным (ЭВЛ-1МЗ.1) электродами. Для создания необходимых значений рН применяли фиксанал HCl (рН 1-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (рН 3-11). Светопоглощение исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре Lambda 40 (Perkin Elmer) и фотокolorиметре КФК-2 в кварцевых кюве-

тах с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Результаты и их обсуждение

Константы диссоциации реагентов. Для расчета константы диссоциации реагентов применяли алгебраический метод Шварценбаха [9]. Константы диссоциации реагентов равны: $pK_1=5.41\pm 0.04$, $pK_2=9.01\pm 0.04$ (L_1); $pK_1=5.12\pm 0.03$, $pK_2=8.62\pm 0.02$ (L_2); $pK_1=4.67\pm 0.02$, $pK_2=8.22\pm 0.03$ (L_3); $pK_1=5.62\pm 0.03$, $pK_2=9.19\pm 0.01$ (L_4); $pK_1=5.69\pm 0.02$, $pK_2=9.40\pm 0.02$ (L_5). Сравнение протолитических свойств реагентов показало, что с увеличением отрицательного индуктивного эффекта введенных функциональных групп в ароматическую часть молекулы повышаются их кислотные свойства. Мы установили, что азопроизводные β -дикетонов существуют в трех таутомерных формах. Методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля определены эффективные заряды атомов в этих таутомерных формах [4,5]. Основываясь на результатах квантовохимических расчетов, можно предположить, что pK_1 характеризует отщепление протона от НО– группы, находящейся в ароматической части молекулы в орто-положении к азогруппе, pK_2 – от гидразонной формы ($=N-NH-$).

Константы устойчивости комплексов. Для определения ступенчатых констант устойчивости применяли метод Бьеррума [10]. Для определения точного значения констант устойчивости результаты титрования обработаны методом наименьших квадратов [11] и представлены в табл. 1.

Таблица 1

Логарифмы констант устойчивости комплексов меди(II) с L_{1-5} и дибензоилацетоном

L_{1-5}	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5
$\log \beta_1$	8.45 ± 0.07	8.36 ± 0.05	8.27 ± 0.06	8.59 ± 0.06	8.74 ± 0.04
$\log \beta_2$	14.75 ± 0.02	14.68 ± 0.03	14.61 ± 0.04	14.86 ± 0.05	14.98 ± 0.06

Расчеты функции образования исследуемых комплексов показали, что они изменяются в пределах $0 \leq \bar{n} \leq 2$ (табл. 2). Константы устойчивости комплексов меди(II) с L_{1-5} изменяются в следующей последовательности: $L_5 > L_4 > L_1 > L_2 > L_3$. Сравнение констант устойчивости комплексов реагентов L_{1-5} показывает, что функциональные группы, введенные в ароматическую часть молекулы, влияют на устойчивость комплексов, и комплекс L_5 отличается более высокой устойчивостью. В связи с введением $-SO_3H$ группы L_{1-3} растворяются в воде, однако L_4 и L_5 не растворяются в воде, поэтому константы устойчивости комплексов L_4 и L_5 определены в водно-этанольной среде и это приводит к увеличению устойчивости комплексов. Несмотря на изменение среды, введенные функциональные группы влияют на устойчивость комплексов, так как комплексы L_5 более устойчивы, чем L_4 .

Условия комплексообразования. Азопроизводные дибензоилаце-

тона реагируют с ионами меди (II) в слабокислой среде с образованием растворимого соединения желтого цвета (табл. 2). Установлено, что с введением электроноакцепторных групп в ароматическую часть молекулы увеличивается скорость реакции комплексообразования, т. е. комплексы L₁₋₃ образуются сразу, а L_{4,5} в течение 25 и 35 мин, соответственно, и устойчивы долгое время. Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий (соотношение Cu:L₁₋₅=1:1). Молярные коэффициенты поглощения комплексов вычислены по методу насыщения [12] (табл. 2).

Таблица 2

Фотометрические характеристики реакции Cu(II) с L₁₋₅

L ₁₋₅	pH опт	λ_{max} нм	$\Delta\lambda$ нм	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-4}$	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
L ₁	3.5	441	81	1.42±0.01	0.18–2.56
L ₂	3.0	429	74	1.34±0.01	0.26–2.56
L ₃	2.5	435	56	1.76±0.01	0.18–3.07
L ₄	4.0	456	75	1.21±0.01	0.51–3.07
L ₅	4.5	445	69	0.96±0.01	0.51–2.56

Видно, что комплексы меди (II) имеют максимумы поглощения, которые сдвигаются батохромно по отношению к максимуму поглощения реагентов. насыщения [12]. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера (табл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Бабанлы И.М. Махмудов К.Т., Бабанлы М.Б. Термодинамическая характеристика комплексообразования некоторых металлов с 3-[5-сульфо-нафтилазо] пентадион-2,4 в водном растворе // Журн. неорган. химии. 2004, т. 49, № 9, с. 1580.
2. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Махмудов К.Т., Бабанлы М.Б. Термодинамическая характеристика комплексообразования некоторых металлов с 3-[4-сульфофенилазо]пентадион-2,4 в водном растворе // Журн. неорган. химии. 2005, т. 50, № 1, с. 137.
3. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Махмудов К.Т. Азопроизводное 2-теноилтрифторацетона как реагент для фотометрического определения меди (II) // Журн. аналит. химии. 2005, т. 60, № 2, с. 157.
4. Гаджиева С.Р., Мурсалов Т.М., Махмудов К.Т., Пашаев Ф.Г., Чырагов Ф.М. Комплексообразование меди (II) с 3-(2-гидроксифенилазо) пентадионом–2,4 // Журн. аналит. химии. 2006, т. 61, № 6, с. 598.
5. Гаджиева С.Р., Мурсалов Т.М., Махмудов К.Т., Чырагов Ф.М. Квантово-химические расчеты таутомерных форм молекулы 3-[фенилазо] пентадиона-2,4 и термодинамические характеристики процесса комплексообразования ее изомерных форм с некоторыми металлами в водно-этанольных растворах // Коорд. химия. 2006, т. 32, № 4, с. 316.
6. Kuznik W., Kityk I.V., Kopylovich M.N., Mahmudov K.T., Ozga K., Lakshminarayana G., Pompeiro A.J.L. Quantum chemical simulations of solvent influence on UV–vis spec-

tra and orbital shapes of azoderivatives of 1,3-diphenylpropane-1,3-dione // Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomol. Spectros. 2011, v. 78, № 4, p. 1287.

7. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия, 1964, 386 с.
8. Бейтс Р.Г. Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия, 1972, 400 с.
9. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970, 417 с.
10. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии М.: Мир, 1979, 368 с.
11. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Хим. лит., 1963, 638 с.
12. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972, 407 с.

MİSİN (II) DİBENZOİLASETONUN AZOTÖRƏMƏLƏRİ İLƏ KOMPLEKSƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN TƏDQIQI

K.T.MAHMUDOV

XÜLASƏ

Benzoilaseton əsasında 5-xlor-3-(2-(1,3-diokso-1,3-difenilpropan-2-iliden) hidrazinil)-2-hidroksibenzolsulfo turşu (L1), 5-(2-(1,3-dioksi-1,3-difenilpropan-2-iliden) hidrazinil)-4-hidroksibenzol-1,3-disulfo turşu (L2), 3-(2-(1,3-dioksi-1,3-difenilpropan-2-iliden) hidrazinil)-2-hidroksi-5-nitrobenzolsulfo turşu (L3), 2-(2-(2-hidroksi-4-nitrofenil) hidrazon)-1,3-difenilpropan-1,3-dion (L4), 2-(2-(2-hidroksifenil)hidrazon)-1,3-difenilpropan-1,3-dion (L5) sintez və dissosiasiya sabitləri təyin edilmişdir: $pK_1=5.41\pm 0.04$, $pK_2=9.01\pm 0.04$ (L1); $pK_1=5.12\pm 0.03$, $pK_2=8.62\pm 0.02$ (L2); $pK_1=4.67\pm 0.02$, $pK_2=8.22\pm 0.03$ (L3); $pK_1=5.62\pm 0.03$, $pK_2=9.19\pm 0.01$ (L4); $pK_1=5.69\pm 0.02$, $pK_2=9.40\pm 0.02$ (L5). Bu reaktivlərin mislə(II) kompleksəmələgətirməsi potensiomtrik titrləmə metodu ilə tədqiqi göstərir ki, komplekslərin davamlılığı aşağıdakı sıra üzrə dəyişir: $L_5 > L_4 > L_1 > L_2 > L_3$. Spektrofotometrik metodla misin(II) L1-5 ilə komplekslərinin kimyəvi-analitik xarakteristikaları təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, molekulun aromatik hissəsinə daxil edilmiş funksional qrupların elektronakseptor xassələri artdıqca reaksiyanın həssaslığı artır.

Açar sözlər: β -Diketona azotörəmələri, dissosiasiya sabitləri, davamlılıq sabitləri.

STUDY OF COMPLEXATION OF COPPER(II) WITH AZODERIVATIVES OF DIBENZOYLACETONE

K.T. MAHMUDOV

SUMMARY

Azoderivatives of dibenzoylacetone – 5-chloro-3-(2-(1,3-dioxo-1,3-diphenyl-propan-2-ylidene)hydrazinyl)-2-hydroxybenzenesulfonic acid (L_1), 5-(2-(1,3-dioxo-1,3-diphenylpropan-2-ylidene)hydrazinyl)-4-hydroxybenzene-1,3-disulfonic acid (L_2), 3-(2-(1,3-dioxo-1,3-diphenylpropan-2-ylidene) hydrazinyl)-2-hydroxy-5-nitrobenzenesulfonic acid (L_3), 2-(2-(2-hydroxy-4-nitrophenyl)hydrazono)-1,3-diphenylpropane-1,3-dione (L_4), 2-(2-(2-hydroxyphenyl)hydrazono)-1,3-diphenyl-propane-1,3-dione (L_5) were synthesized and their dissociation constants have been determined: $pK_1=5.41\pm 0.04$, $pK_2=9.01\pm 0.04$ (L_1); $pK_1=5.12\pm 0.03$, $pK_2=8.62\pm 0.02$

(L₂); pK₁=4.67±0.02, pK₂=8.22±0.03 (L₃); pK₁=5.62±0.03, pK₂=9.19±0.01 (L₄); pK₁=5.69±0.02, pK₂=9.40±0.02 (L₅). The stability constants of complexes of copper (II) with L₁₋₅ have been determined by potentiometric titration, which vary in the following sequence: L₅> L₄> L₁> L₂> L₃. Chemical-analytic characteristics of copper (II) complexes with L₁₋₅ have been determined by spectrophotometric method. It is established that, with an increase in the electronwithdrawing properties of the substituents introduced into the aromatic ring of the molecule, the sensitivity of the reaction improved.

Key words: Azoderivatives of β-diketones, dissociation constants, stability constants.

Поступила в редакцию: 26.11.2011 г.

Подписано к печати: 09.01.2012 г.