

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ НОВЫХ АЗОПРОИЗВОДНЫХ 2-ТИЕНИЛТРИФТОРАЦЕТОНА И КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ИХ КОМПЛЕКСОВ**

**Р.Г.СУЛХНЕДЖАД\***, **Р.А.АЛИЕВА\*\***, **К.Т.МАХМУДОВ\*\***,  
**У.А.ГЮЛЛЯРЛИ\*\***, **Ф.М.ЧЫРАГОВ\*\***

*\*Независимый Исламский Университет, Астаринский филиал*

*\*\*Бакинский Государственный Университет*

*ciraqov@mail.ru*

*Впервые на основе 2-тиенилтрифторацетона синтезированы 1-(2-тиенил)-4-трифтор-2-(2-гидроксифенилазо)бутан-1,3-дион(L<sub>1</sub>), 1-(2-тиенил)-4-трифтор-2-(2-гидрокси-4-нитрофенилазо)бутан-1,3-дион(L<sub>2</sub>), 1-(2-тиенил)-4-трифтор-2-(2-гидрокси-3,5-дисульфопенилазо)бутан-1,3-дион(L<sub>3</sub>). Определены константы устойчивости комплексов этих реагентов с некоторыми металлами методом потенциометрического титрования. Установлено, что функциональные группы, введенные в ароматическую часть молекулы, не влияют на соотношение Me:L=1:2 и изменение последовательности устойчивости комплексов: Fe>Cu>UO<sub>2</sub>>Ni>Co>Zn>Cd>Mn>Mg>Ca*

Сложность состава исследуемых природных и промышленных объектов требует создания новых селективных, чувствительных, экспрессных и точных методов их анализа. Наряду с этими характеристиками важную роль играет экономичность анализа. С этой целью в аналитической химии широко используется фотометрический метод анализа. Мы установили, что азопроизводные 2-тиенилтрифторацетона являются высокоизбирательными реагентами для фотометрического определения меди(II) в природных и промышленных объектах [1-3]. Поэтому синтез новых азопроизводных 2-тиенилтрифторацетона и определение констант диссоциации и констант устойчивости их комплексов, примененных для аналитических целей, является актуальной задачей.

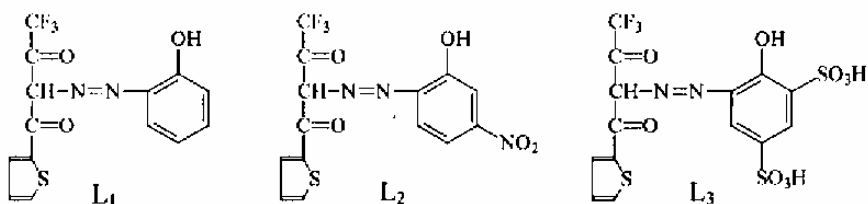
В данной работе определены константы диссоциации 1-(2-тиенил)-4-трифтор-2-(2-гидроксифенилазо)бутан-1,3-дион (L<sub>1</sub>), 1-(2-тиенил)-4-трифтор-2-(2-гидрокси-4-нитрофенилазо)бутан-1,3-дион (L<sub>2</sub>), 1-(2-тиенил)-4-трифтор-2-(2-гидрокси-3,5-дисульфопенилазо)бутан-1,3-дион (L<sub>3</sub>) и константы устойчивости комплексов этих реагентов с рядом ионов металлов.

**Экспериментальная часть****Синтез 1-(2-тиенил)-4-трифтор-2-(2-гидроксифенилазо)бутан-1,3-диона.**

*Диазотирование.* В стакане емкостью 1 л растворяют 2.725 г(0.025 моль) орто-аминофенола и 1 г кристаллического КОН в 15 мл воды при слабом нагревании, затем полученный раствор охлаждают до 0<sup>0</sup>С и прибавляют порциями по 5 мл концентрированный HCl в течение 30 мин. При этом температура не

должна превышать +5<sup>0</sup>С.

**Азосочетание.** К смеси 5.55 г (0.025 моль) 2-тиенилтрифторацетона и 15 мл этанола добавляют 3.2 г CH<sub>3</sub>COONa. Раствор охлаждают в ледяной бане и вводят порциями суспензию диазония *орто*-аминофенола. В процессе сочетания следует следить за тем, чтобы pH был в пределах 8-10; по мере необходимости добавляют кристаллический CH<sub>3</sub>COONa. Через день, выпавший осадок реагента отфильтровывают, промывают этанолом и сушат на воздухе. Индивидуальность соединений доказана методами ИК и <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии. Чистоту реагентов контролировали методом бумажной хроматографии.



В работе использовали водный раствор солей металлов FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub>, MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> марки «х.ч» и водно-этанольные растворы L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> (водный раствор L<sub>3</sub>) указанного реактива. В водных растворах солей концентрации Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II) устанавливали атомно-абсорбционным, Mg(II), Ca(II) атомно-эмиссионным [4], а UO<sub>2</sub>(II) фотометрическим [5] методами.

pH-метрическое титрование смеси реагента и солей соответствующих металлов проводили в водной (L<sub>3</sub>) и водно-этанольной (L<sub>1,2</sub>) среде (3:7), с учетом поправки Бейтса [6] при соотношении Ме: L=1:2. Титрование вели при 25<sup>0</sup>С. Объем титруемых растворов составлял 50 см<sup>3</sup> с содержанием 1·10<sup>-3</sup> моль/л Ме и 2·10<sup>-3</sup> моль/л L<sub>1-3</sub> титруемого вещества. Ионную силу растворов поддерживали постоянной (μ=0,1 моль/л), введением рассчитанного количества KCl. Титрантом служил 4·10<sup>-2</sup> моль/л раствор едкого калия, свободный от углекислоты. Значение pH измеряли на иономере – И130 со стеклянным (ЭСЛ-43-07) и хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3.1) электродами.

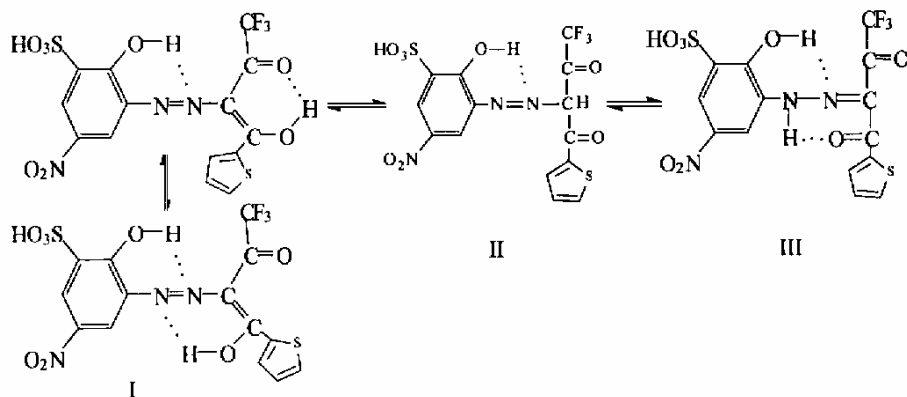
### Результаты и их обсуждение

**Определение константы диссоциации реагентов.** Для определения констант диссоциации реагентов использовали pH-метрическое титрование в водной среде. Для расчета констант диссоциации реагентов применяли алгебраический метод Шварценбаха [7]:

$$K_1 = \frac{[H^+]\{\alpha \cdot C_{H_2R} + [H^+] - [OH^-]\}}{(1-\alpha) \cdot C_{H_2R} - [H^+] + [OH^-]}; K_2 = \frac{[H]\{(\alpha-1) \cdot C_{H_2R} + [H^+] - [OH^-]\}}{(2-\alpha) \cdot C_{H_2R} - [H^+] + [OH^-]},$$

где C<sub>H<sub>2</sub>R</sub> – общая концентрация (всех частиц) кислоты, которая титруется; α-точка нейтрализации. Константы диссоциации реагентов равны L<sub>1</sub>- pK<sub>1</sub>=5,29±0,03; pK<sub>2</sub>=9,10±0,03; L<sub>2</sub> – pK<sub>1</sub>=5,07±0,03; pK<sub>2</sub>=8,63±0,06; L<sub>3</sub>- pK<sub>1</sub>=4,51±0,02; pK<sub>2</sub>=8,33±0,03. Мы установили, что азопроизводные 2-тиенилтрифторацетона существуют в трех (I-

енолазо, II-кетоазо, III-гидразо) таутомерных формах [1,2] :



В связи таутомерным равновесием увеличивается число функциональных групп, способных к диссоциации с отщеплением протона – одна сульфогруппа, ( $-\text{NH}-\text{H}=\text{}$  гидразонной формы),  $-\text{OH}$  (енола) и  $-\text{OH}$  группы, находящиеся в ароматической части молекулы в *орто*-положении к азогруппе. Высокая кислотность существования катионной формы реагентов не позволяет определить константу диссоциации сульфогруппы. Методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля определены эффективные заряды атомов в этих таутомерных формах [8,9]. Основываясь на результатах квантово-химических расчетов, можно предположить, что  $\text{p}K_1$  характеризует отщепление протона от  $-\text{OH}$  группы, находящийся в ароматической части молекулы в *орто*-положении к азогруппе,  $\text{p}K_2$  от гидразонной формы ( $-\text{NH}-\text{N}=\text{}$ ).

**Определение константы устойчивости комплексов.** Для вычисления констант устойчивости комплексов использовали уравнения [10, 11]:

$$\bar{n} = \frac{c_R - [L] \cdot \alpha_{L(H)}}{c_{Me}}$$

$$\text{где } [L] = \frac{(2 - \alpha) \cdot c_L}{[H^+] \cdot K_1 + 2[H^+]^2 \cdot K_1 K_2}; \quad \alpha_{L(H)} = 1 + [H^+] \cdot K_1 + [H^+]^2 \cdot K_1 K_2,$$

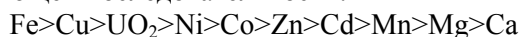
$K_1$  и  $K_2$ - константы протонизации реагентов,  $\alpha$ - точка нейтрализации, - функции образования.

Построены графические зависимости в координатах  $\bar{n} - \text{p}L$ . Обратные концентрации лигандов ( $-\lg L = \text{p}L$ ) в точках  $\bar{n} = 0,5$  и  $\bar{n} = 1,5$  равны логарифмам ступенчатых констант устойчивости  $\lg K_1 (\lg \beta_1 = \lg K_1)$  и  $\lg K_2 (\lg \beta_2 = \lg K_1 + \lg K_2)$ , соответственно. Для определения точного значения констант устойчивости, результаты титрования обработаны методом наименьших квадратов [12]. Полученные результаты показаны в таблице.

## Логарифмы констант устойчивости исследованных комплексов

L	Me	Fe(III)	Cu(II)	UO <sub>2</sub> (II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mn(II)	Mg(II)	Ca(II)
L <sub>1</sub>	lgK <sub>1</sub>	10.15± 0.02	9.93± 0.01	9.76± 0.05	9.47± 0.02	9.21± 0.04	9.03± 0.03	8.94± 0.05	8.85± 0.07	8.71± 0.02	8.59± 0.06
	lgβ <sub>2</sub>	19.43± 0.01	18.04± 0.02	17.69± 0.02	17.43± 0.04	17.12± 0.02	16.85± 0.01	15.99± 0.02	15.75± 0.02	15.33± 0.02	15.13± 0.02
L <sub>2</sub>	lgK <sub>1</sub>	9.89± 0.03	9.65± 0.06	9.06±0.02	8.71± 0.01	8.42± 0.02	8.15± 0.02	7.83± 0.01	7.58± 0.02	7.37± 0.06	7.18± 0.05
	lgβ <sub>2</sub>	18.4± 0.02	17.16 ±0.03	16.0±0.02	15.9± 0.04	15.39± 0.02	15.1± 0.01	14.77± 0.02	14.49± 0.03	14.26± 0.02	14.14± 0.04
L <sub>3</sub>	lgK <sub>1</sub>	9.09± 0.06	8.58±0.02	8.45± 0.04	8.28± 0.02	7.92± 0.05	7.54± 0.02	7.46± 0.03	7.33± 0.02	7.25± 0.05	7.11± 0.02
	lgβ <sub>2</sub>	16.5± 0.04	16.23 ±0.05	15.9± 0.02	15.7± 0.03	15.27± 0.02	15.0± 0.04	14.69± 0.04	14.43± 0.05	14.18± 0.02	14.02± 0.03

Видно, что константы устойчивости комплексов L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> и L<sub>3</sub> с металлами изменяются в следующей последовательности:



Вероятно, что характер изменения устойчивости комплексов связан с гидролизом ионов [13], ионным радиусом и электронной конфигурацией металлов и природой L (смещение таутомерного равновесия). Сравнение констант устойчивости комплексов реагентов L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> и L<sub>3</sub> показывает, что функциональные группы, введенные в ароматическую часть молекулы не влияют на изменение последовательности устойчивости комплексов и комплексы L<sub>1</sub> отличаются более высокой устойчивостью. Это связано с меньшим отрицательным индуктивным эффектом –N (L<sub>1</sub>) относительно введенной функциональной группы (L<sub>2</sub> и L<sub>3</sub>).

Сравнение констант устойчивости комплексов 2-тиенилтрифторацетона [14, 15] и комплексов азопроизводных 2-тиенилтрифторацетона показывает, что комплексы азопроизводных 2-тиенилтрифторацетона являются более устойчивыми. Таким образом, можно прогнозировать высокие аналитические возможности азопроизводных 2-тиенилтрифторацетона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Махмудов К.Т. Азопроизводное 2-теноилтрифторацетона как реагент для фотометрического определения меди (II) //Журн. аналит. химии. 2005, №2, с.157-161.
2. Гаджиева С.Р., Махмудов К.Т., Чырагов Ф.М. Исследование комплексообразования меди (II) с азопроизводным 2-теноилтрифторацетона //Заводск. лаборатория. 2005, №9, с.14.
3. Алиева Р.А., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М., Махмудов К.Т. Новый реагент для фотометрического определения меди (II) в горных породах /III Региональная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии». Пермь: Пермский Университет, 2004, с.103.
4. Прайс В.Дж. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976, 355 с.
5. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971, 349 с.
6. Бейтс Р.Г. Определение рН. Теория и практика. Л.: Химия, 1972, 400 с.
7. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970, 417 с.
8. Гаджиева С.Р., Мурсалов Т.М., Махмудов К.Т., Чырагов Ф.М. Квантово-химические расчеты для изучения таутомерных форм в молекуле 3-[фенилазо] пентадиона-2,4 и

- термодинамическая характеристика её комплексообразования с некоторыми металлами в водно-этанольном растворе. // Коорд. химия. 2006, т.32, №4, с.316.
9. Гаджиева С.Р., Мурсалов Т.М., Махмудов К.Т., Пашаев Ф.Г., Чырагов Ф.М. Комплексообразование меди(II) с 3-[2-гидрокси-фенилазо]пентадиона-2,4 // Журн. аналит. Химии, 2006, т.61, с.598.
  10. Бьеррум Я. Образование аминов металла в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. М.: ИЛ, 1961, 308 с.
  11. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979, 368 с.
  12. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технологии. Л.: Хим.лит, 1963, 368 с.
  13. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979, 192 с.
  14. Пешкова В.М., Мельчакова Н.В.  $\beta$ -дикетоны. М.: 1986, 200 с.
  15. Проблемы химии и применение  $\beta$ -дикетонов металлов. /Отв.ред.акад. И.В.Спицын/ М.: Наука, 1982, 1982, 265 с.

## **2-TIENİLTRİFLÜORASETONUN YENİ AZOTÖRƏMƏLƏRİNİN DİSSOSİASIYA SABİTLƏRİ VƏ KOMPLEKSLƏRİNİN DAVAMLILIQ SABİTLƏRİNİN TƏYİNİ**

**R.Q.SULHNECAD, R.Ə.ƏLİYEVƏ, K.T.MAHMUDOV,  
U.A.GÜLLƏRLİ, F.M.ÇİRAQOV**

### **XÜLASƏ**

İlk dəfə olaraq 2-teoniltriflorasetat əsasında 2-tieniltrifloraseton 1-(2-tienil)-4-triflor-2-(2-qidrosifenilazo) butan-1,3-dion ( $L_1$ ), 1-(2-tienil)-4-triflor-2-(2-qidroksi-4-nitrofenilazo) butan-1,3-dion ( $L_2$ ), 1-(2-tienil)-4-triflor-2-(2-qidroksi-3,5-disulfofenilazo) butan-1,3-dion ( $L_3$ ) sintez edilmişdir. Potensiometrik titrləmə metodu ilə bu reaktivlərin bir sıra metal ionları ilə komplekslərinin davamlılıq sabiti təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, reaktiv molekuluğun aromatik hissəsinə daxil edilmiş, funksional qruplar  $Me:L=1:2$  nisbətində və komplekslərin aşağıdakı sıra ilə dəyişməsinə təsir etmir:  $Fe > Cu > UO_2 > Ni > Co > Zn > Cd > Mn > Mg > Ca$ .

## **DETERMINATION OF DISSOCIATION CONSTANTS OF THE NEW AZODERIVATIVES OF 2-TIENYLTRIFLORACETONE AND STABILITY CONSTANTS OF THEIR COMPLEXES**

**R.G.SULHNEDJAD, R.A.ALIYEVA, K.T.MAHMUDOV,  
U.A.GULLERLI, F.M.CHIRAGOV**

### **SUMMARY**

1-(2-tienyl)-4-triflor-2-(2-hydroxyphenilazo) butan-1.3 -dion ( $L_1$ ), 1-(2-thienyl)-4-triflor-2-(2-hydroxy-4-nitrophenyloza) butan-1,3-dion ( $L_2$ ), 1-(2-thienyl)-4-triflor-2-(2-hydroxy-3.5-disulphopheniloza) butan-1.3-dion ( $L_3$ ) were synthesized on the base of 2-tienyltrifloracetone. The stability constants of complexes of the reagents with some metals have been determined by potentiometric titration. It has been established, that some functional groups introduced into aromatic part of molecule didn't effect on  $Me:L=1:2$  ratio and changing of the stability sequence of complexes:  $Fe > Cu > UO_2 > Ni > Co > Zn > Cd > Mn > Mg > Ca$ .