

УДК 543.70

ХИМИЯ

Н. Н. БАСАРГИН, Ю. Г. РОЗОВСКИЙ, И. А. ЗАНИНА, В. А. ГОЛОСНИЦКАЯ,
Р. Т. ДАВЫДОВА, А. В. КАДОМЦЕВА, Р. М. САГИНАШВИЛИ

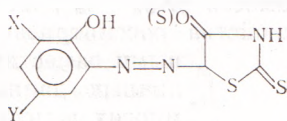
**О КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ И ПРОГНОЗИРОВАНИИ
АНАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ
И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ**

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 4 II 1974)

К теоретическим вопросам, заслуживающим особого внимания при изучении аналитических реакций, относят такие, как связь между строением органических реагентов, их кислотно-основными свойствами, природой неорганического иона и аналитическими свойствами их комплексов с элементами.

Высоко оценивая достигнутые успехи в этом направлении, следует отметить, что пока еще не существует теории, позволяющей предвидеть результаты аналитической реакции на основе свойств, строения органического реагента или иона элемента. В связи с этим актуальным является поиск и изучение закономерных корреляций между строением, свойствами органических реагентов, ионов элементов, с одной стороны, и аналитическими свойствами их комплексов — с другой.

Результаты, полученные авторами в этом направлении, обсуждаются ниже. Для исследований избрана серия азосоединений, общей структуры:



HR	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
X	H	H	H	SO ₃ H	SO ₃ H	SO ₃ H	NO ₂	H
Y	H	Cl	SO ₃ H	SO ₃ H	Cl	NO ₂	NO ₂	NO ₂

и их комплексы с медью (II), палладием (II).

Модели указанных азосоединений (HR I—VIII) использованы для изучения влияния заместителей X, Y на кислотно-основные свойства функционально-аналитической группы, pH аналитической реакции и на прочность комплексов меди и палладия.

Полученные физико-химические характеристики для реагентов и их комплексов приведены в табл. 1.

Как следует из данных табл. 1, введение в молекулу заместителей X, Y в *o*- и *n*-положении к OH-группе оказывает существенное влияние на величину pK_{OH}' и почти не влияет на pK_{OH}'' . Количественное влияние заместителей на величину pK_{OH} может быть охарактеризовано с помощью индукционных σ -констант Гаммета для Y(пара)-заместителей (¹). Для реагентов I, II, III, VIII, содержащих в *n*-положении к OH-группе заместители H, Cl, SO₃H, NO₂ зависимость $pK_{OH}-\sigma_n$ может быть выражена корреляционным уравнением:

$$pK_{OH}' = (8,78 \pm 0,04) - (1,96 \pm 0,05) \sigma_n \quad (1)$$

Физико-химические характеристики азосоединений на основе роданина и их комплексов с палладием(II) и медью(II), $\mu=0,1; 20\pm 1^\circ$

HR	Заместители		pK'_{OH}	pK''_{OH}	Me	pH_{50}	Состав комплекса	n	lgK_p	pK_H
	X	Y								
I	H	H	8,78	13,10	Cu	4,0	1 : 1	2	1,49	22,37
					Pd	0,4		1	5,22	27,10
II	H	Cl	8,40	12,50	Cu	3,75	1 : 1	2	1,54	22,44
					Pd	-0,02		1	5,23	26,13
III	H	SO ₃ H	8,00	12,78	Cu	3,50	1 : 1	2	1,50	22,28
					Pd	-0,13		1	4,70	25,48
IV	SO ₃ H	SO ₃ H	7,41	12,52	Cu	3,30	1 : 1	2	2,28	22,21
					Pd	-0,24		1	4,92	24,85
V	SO ₃ H	Cl	8,14	12,70	Cu	3,60	1 : 1	2	1,36	22,24
					Pd	-0,07		1	5,63	26,51
VI	SO ₃ H	NO ₂	4,69	12,60	Cu	2,20	1 : 1	2	4,10	21,39
					Pd	-0,46		1	5,16	22,45
VII	NO ₂	NO ₂	2,45	12,34	Cu	1,05	1 : 1	2		20,75
					Pd	-0,55		1	5,18	19,97
VIII	H	NO ₂	6,10	12,40	Cu	2,70	1 : 1	2	3,24	21,74
					Pd	-0,35		1	5,33	23,88

Для реагентов IV, V, VI, содержащих в *n*-положении те же заместители и в *o*-положении X=SO₃H-группу, уравнение корреляционной зависимости принимает вид:

$$pK'_{OH} = (8,78 \pm 0,06) - 3,26\sigma_n \quad (2)$$

Графическая зависимость $pK'_{OH} - \sigma_n$ изучаемых реагентов приведена на рис. 1.

Корреляционная зависимость $pK'_{OH} - \sigma_n$ дает возможность прогнозировать кислотно-основные свойства рассматриваемых реагентов с различными заместителями Y, исходя из табличных данных по σ_n , известных для многих заместителей (4).

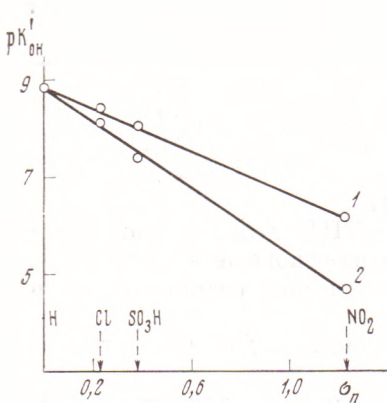


Рис. 1. Корреляция $pK'_{OH} - \sigma_n$ для азосоединений на основе роданина и тиороданина. 1 — моноазозамещенные соединения, X=H, 2 — дивазозамещенные азосоединения, X=SO₃H

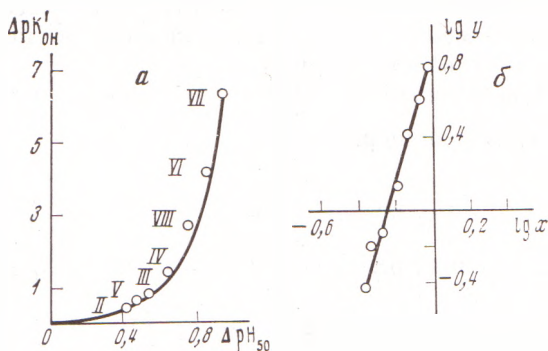
Сопоставление полученных данных по константам диссоциации реагентов (pK'_{OH}), pH_{50} и pK_H комплексов показывает, что для азосоединений на основе роданина и тиороданина существуют корреляционные зависимости

$$\Delta pK'_{OH} - \Delta pH_{50} \text{ и } pK'_{OH} - pK_H.$$

Величина $\Delta pK'_{OH}$ является разностью между pK'_{OH} диссоциации незамещенного реагента (HR I) и pK'_{OH} диссоциации замещенного аналога (HR II—VIII). Величина ΔpH_{50} характеризует сдвиг pH реакции комплексообразования в более кислую область и зависит от кислотных свойств комплексообразующих групп.

Графическая зависимость $\Delta pK'_{OH} - \Delta pH_{50}$, например, для комплексов палладия с азосоединениями на основе роданина (HR I—VIII) представлена на рис. 2а. Как следует из установленной корреляции, увеличение кислотных свойств гидроксильной груп-

Рис. 2. Корреляция $\Delta pK'_{OH} - \Delta pN_{50}$ для комплексов палладия с азосоединениями на основе роданина. *a* — зависимость $\Delta pK'_{OH} - \Delta pN_{50}$, *б* — логарифмическая форма этой зависимости ($y = \Delta pK'_{OH}$, $x = \Delta pN_{50}$)



ны бензольного ядра ($\Delta pK'_{OH}$) приводит к увеличению сдвига рН полу-реакции (ΔpN_{50}) с палладием в более кислую область.

Представив полученную зависимость $\Delta pK'_{OH} - \Delta pN_{50}$ в логарифмических координатах, получим прямую (рис. 2б), которая описывается уравнением:

$$\Delta pN_{50} = (\Delta pK'_{OH} / 7,41)^{0,298} \quad (3)$$

Аналогичная зависимость получена и для системы медь — азосоединения на основе роданина (HRI—VIII).

$$\Delta pN_{50} = (\Delta pK'_{OH} / 1,799)^{0,862}, \quad (4)$$

или тиороданина

$$\Delta pN_{50} = (\Delta pK'_{OH} / 10^{-3})^{0,135} \quad (5)$$

Четкая корреляция наблюдается между pK'_{OH} и pK_N для комплексов меди и палладия. Как видно из рис. 3, с увеличением кислотных свойств реагентов происходит уменьшение прочности окрашенных комплексов (pK_N). Наиболее прочный комплекс с медью и палладием образует незамещенный реагент I, наименее прочный дает динитрозамещенный реагент VII.

Корреляционные зависимости $pK'_{OH} - pK_N$ для палладия (II) и меди (II) с азосоединениями на основе роданина (HRI—VIII) описываются уравнениями

$$pK_N = (pK'_{OH} + 15,8) / 0,915 \quad (\text{для палладия}) \quad (6)$$

$$pK_N = (pK'_{OH} + 76,30) / 3,78 \quad (\text{для меди}). \quad (7)$$

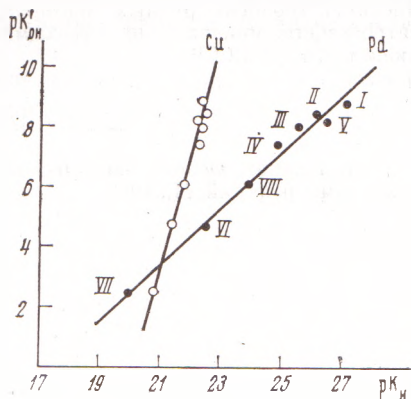


Рис. 3. Корреляция $pK'_{OH} - pK_N$ для комплексов палладия и меди с азосоединениями на основе роданина. Номера соответствуют соединениям в табл. 1

Используя корреляционные зависимости $pK'_{OH} - pK_N$, $\Delta pK'_{OH} - \Delta pN_{50}$ и $pK'_{OH} - pK_N$, можно прогнозировать свойства комплексов реагентов с различными заместителями X, Y.

Примеры прогноза. В аналитической химии и в химии комплексных соединений часто необходимо априори оценить такие аналитические свойства комплексов, как pN_{50} комплексообразования, прочность комплекса (pK_N). Допустим, что такая задача ставится в отношении реагента данного класса, имеющего заместители $X = N$ и $Y = -C \equiv N$. Синтез этого соеди-

нения довольно сложный. Методические исследования потребовали бы много времени. Установленные корреляции позволяют быстро и просто решить поставленную задачу.

Для заместителя $-C \equiv N$ $\sigma_{CN} = 0,628$, тогда по уравнению (1) рассчитываем значение pK'_{OH} :

$$pK'_{OH} = (8,78 \pm 0,04) - (1,96 \pm 0,06) \cdot 0,628 = 7,55.$$

Зная величину pK'_{OH} для $HR I$, находим $\Delta pK'_{OH}$:

$$\Delta pK'_{OH} = pK'_{OH} - pK'_{OH} = 8,78 - 7,55 = 1,23.$$

По уравнению (3) находим ΔpN_{50} для комплексов палладия:

$$pN_{50}^* = (1,23/7,41)^{0,298} = 0,586.$$

Тогда $pN_{50}^* = pN_{50} HR I - pN_{50}^* = 0,4 - 0,586 = 0,186$.

По уравнению (6) определяем прочность комплекса (pK_H) прогнозируемого реагента с палладием:

$$pK_H^* = (7,55 + 15,8) / 0,915 = 25,6.$$

Аналогично, по уравнениям (4) и (7) прогноз дает возможность определить важнейшие аналитические характеристики для комплексов меди: $pN_{50}^* = 3,28$; $pK_H = 22,2$.

Резюмируя, следует отметить, что проведение аналогичных систематических исследований на примере других классов соединений и различных элементов с целью установления рассмотренных корреляций открывает новые надежные пути направленного синтеза, поиска и рационального применения органических реагентов в неорганическом анализе и в химии комплексных соединений.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Гаммет, Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций, М., 1972.