

Н. Н. БАСАРГИН, **П. Я. ЯКОВЛЕВ**, О. Н. МОРОЗОВА

## О КОРРЕЛЯЦИИ СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННЫХ МОНОАЗОСОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С АЛЮМИНИЕМ

(Представлено академиком И. В. Тананавым 17 VI 1974)

Изучение влияния строения органического лиганда на основные характеристики комплексного соединения представляет собой актуальную задачу аналитической химии и химии комплексных соединений. Введение в молекулу органического реагента заместителей, не принимающих участия в комплексообразовании, или изменение строения функционально-аналитической группы реагента (ф.а.г.), приводит к значительному изменению свойств реагента и его комплекса. Проведение систематических исследований, охватывающих изучение свойств реагента, химизма аналитической реакции и ее характеристик (чувствительность,  $pH_{50}$ , прочность комплекса и др.) составляет основу для установления закономерных корреляций. Последние позволяют осуществлять прогноз, направленный поиск и применение органических реагентов как в области анализа, так и в области химии комплексных соединений.

В настоящей работе обсуждаются результаты систематического исследования кислотно-основных свойств диссоциирующих групп ряда новых замещенных азореагентов, химизм реакций с алюминием и основные их характеристики. На основании этих данных установлены закономерности влияния строения и свойств реагента на прочность комплекса,  $pH_{50}$  аналитической реакции, на оптические свойства реагента и комплекса. В качестве объекта исследований выбраны замещенные азосоединения на основе хромотропной кислоты. В табл. 1 приведены важнейшие физико-химические характеристики изучаемых реагентов и их комплексов с алюминием.

Введение в молекулу заместителей влияет на диссоциацию наиболее кислотной группы — карбоксильной. Нитрогруппа и иминодиацетатная группа повышают ее кислотные свойства, заместитель — Br понижает их. Что касается влияния заместителей на диссоциацию гидроксильных групп нафталинового ядра, то введение  $NO_2$ -группы и брома повышает кислотные свойства первого гидроксила и понижает их у второго. Иминодиацетатная группа понижает кислотные свойства первого гидроксила и не изменяет таковые у второго. Одновременное введение  $NO_2$ -группы и брома в обоих случаях вызывает эффект, аналогичный одиночному заместителю.

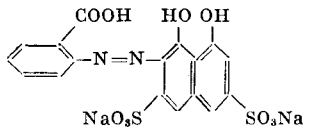
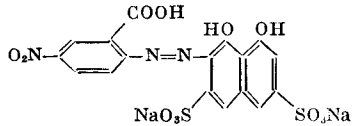
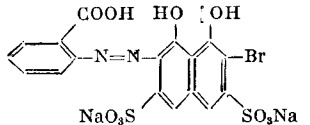
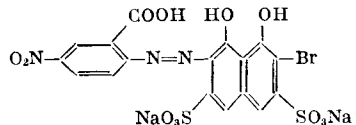
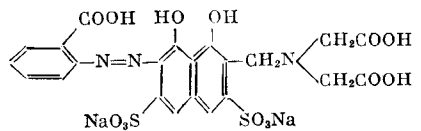
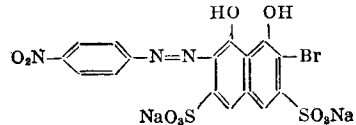
Состав комплексов алюминия со всеми реагентами идентичен и равен в оптимальных условиях реакции  $[Al]:[HR]=1:1$ .

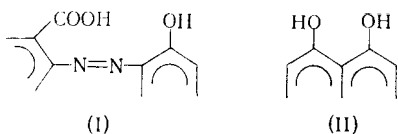
При изучении ионного состояния элемента и числа вытесняемых при реакции протонов методом <sup>(1)</sup> найдено, что в оптимальных условиях алюминий взаимодействует с реагентами I—V в виде частично гидролизованного катиона  $Al(OH)^{2+}$ , вытесняя из молекулы реагента один протон.

Исключение составляет реагент VI, с которым алюминий взаимодействует в форме более гидролизованного катиона  $Al(OH)_2^+$ , вытесняя из диссоциирующей группы также один протон.

Химизм реакции и ф.а.г. реагентов. В молекулах реагентов I—VI имеются две потенциально возможные ф.а.г.:

Важнейшие физико-химические характеристики азосоединений и их комплексов с алюминием  $[Al] : [HR] = 1 : 1, n = 1$ 

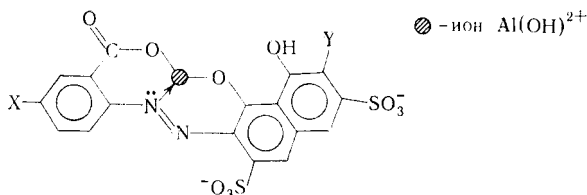
№ соединения	Структурная формула	Константы ионизации			$pH_{50}$	$\lambda_{max}^{HR}$ ( $\Delta\lambda$ )	$\epsilon_{HR} \cdot 10^{-4}$ при $\lambda_{max}$	$\epsilon_{MeR} \cdot 10^{-4}$	$K_D$	$pK_{нест}$ (по методу Назаренко)
		$pK_{COOH}$	$pK'_{OH}$	$pK''_{OH}$						
I	 <p>«Антразохром»</p>	4,09	11,03	13,07	4,20	530 (30)	3,00	2,27	6,31	16,62
II		3,85	9,27	13,76	4,10	510 (50)	4,34	3,0	0,85	14,33
III		4,32	10,08	13,45	4,30	540 (30)	2,74	2,06	2,30	15,81
IV		3,94	10,04	13,36	4,15	530 (50)	4,06	2,62	1,53	15,41
V		3,37 4,54 5,33	11,32	13,07	3,90	525 (25)	1,58	0,69	$8,36 \cdot 10^8$	16,50
VI		—	7,74	14,0	4,75	530 (30)	3,88	2,17	1,30	8,45



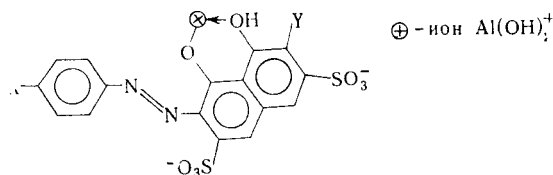
В отличие от реагентов I—V реагент VI не содержит в своей структуре карбоксильную группу. Он имеет единственно возможную ф.а.г. II, обладающую пониженными кислотными свойствами ( $pK'_{OH}=7,74$ ;  $pK''_{OH}=14,0$ ) в сравнении с ф.а.г. I. Комплекс имеет аналогичный состав  $[Al]:[HR]=1:1$ , но образуется при более высоких pH ( $pH_{50} 4,75$ ). Реакция менее чувствительна, комплекс менее прочен ( $pK_{вещ}=8,45$ ), чем у реагента IV (табл. 1). Таким образом, исключение из структуры реагента IV карбоксильной группы, т. е. ф.а.г. I, привело к резкому изменению свойств комплекса с алюминием (реагент VI). Все это дает основание полагать, что у реагентов I—V реагирующей является ф.а.г. I: *o*-карбокситазо-*o'*-оксигруппа.

Изучение спектров поглощения реагентов в конц.  $H_2SO_4$  позволило сделать вывод об азозидной форме реагентов в комплексах.

Для всех реагентов — аналогов антразохрома химизм реакции и ф.а.г. реагентов однотипны. В условиях  $pH_{онт}$  карбоксильная группа более чем на 50% диссоциирована, поэтому можно полагать, что вытеснение протона происходит из первой гидроксильной группы нафталинового ядра при одновременном участии в координации алюминия карбоксильной и азогруппы. На основании полученных и обсужденных данных можно представить вероятное строение комплексов алюминия с реагентами I—V:



Реагент VI взаимодействует с алюминием также в азозидной форме, образуя комплекс следующего строения:



**Влияние строения реагентов на аналитические свойства их комплексов с алюминием.** Сравнение аналитических характеристик изучаемых реакций позволяет сделать следующие выводы о влиянии заместителей. Введение  $NO_2$ -группы в *n*-положение к азогруппе усиливает хромофорное действие последней. Интенсивность окраски реагента ( $\epsilon_{HR}$ ) возрастает, а следовательно, увеличивается и чувствительность ( $\epsilon_{MeR}$ ) аналитической реакции (табл. 1, HR I, II и III, IV). Введение Br приводит к батохромному сдвигу максимума светопоглощения реагента ( $\lambda_{max}^{HR}$ ), составляющему 10 нм (HR I, III). Аналогичный сдвиг наблюдается и в спектре комплекса. Контрастность реакции практически не изменяется, но несколько снижается чувствительность реакции, так как несколько снижается  $\epsilon_{HR}$ . Нитрогруппа вызывает гипсохромный сдвиг максимума только реагента на 10—20 нм (HR I, II и III, IV), что приводит к возрастанию контрастности ( $\Delta\lambda$ ) цветной реакции (HR II, IV).

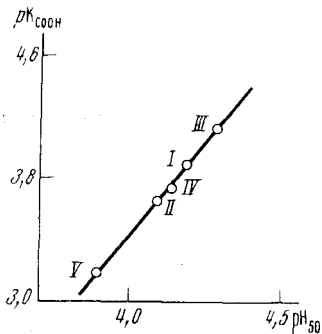


Рис. 1. Корреляция кислотно-основных свойств  $pK_{\text{COOH}}$  замещенных азореагентов и  $pH_{50}$  аналитической реакции с алюминием

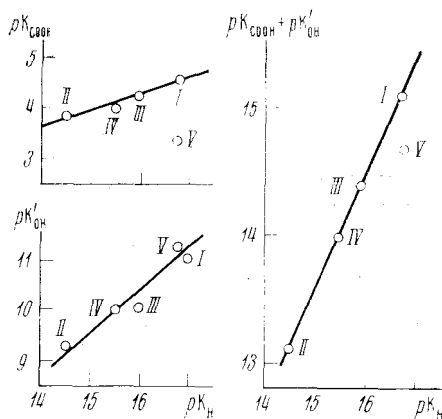


Рис. 2. Корреляция прочности  $pK_N$  комплексов замещенных азореагентов с алюминием и констант кислотной диссоциации взаимодействующих групп

Изменения величин  $\epsilon_{\text{HR}}$  и  $\epsilon_{\text{MeR}}$  замещенных реагентов согласуются с электронной природой заместителей, характеризующейся в количественном отношении константами Гаммета для нитрогруппы и брома (<sup>2</sup>). Будучи сопряжены между собой в молекуле реагента IV и являясь акцепторами электронов, они частично взаимно компенсируют влияние друг друга. Так бром снижает эффект нитрогруппы на хромофор — азогруппу, а следовательно, и величины  $\epsilon_{\text{HR}}$  и  $\epsilon_{\text{MeR}}$ .

Введение иминодиацетатной группы в молекулу реагента I привело к заметному снижению чувствительности реакции (реагент V). В работе (<sup>3</sup>) было показано, что влияние природы реагента или иона элемента четко проявляется, если сопоставлять не величины  $pH_{\text{опт}}$ , а  $pH$  полуреакции ( $pH_{50}$ ). Значения  $pH_{50}$  для изучаемых реагентов даны в табл. 1.

Сопоставление этих данных с величинами  $pK_{\text{COOH}}$  реагентов указывает на закономерную связь между ними. Эта связь четко проявляется в графической форме, что представлено на рис. 1. Попытка провести сопоставление  $pH_{50}$  с  $pK_{\text{дис}}$  других групп не дала положительных результатов. Это указывает на то, что наиболее кислотная группа в ф.а.г. реагента, которой является карбоксильная, определяет  $pH_{50}$  реакции изученных соединений. Из рис. 1 видно, что увеличение кислотных свойств карбоксильной группы приводит к сдвигу  $pH_{50}$  реакции в более кислую область. Для алюминия весьма важно проведение аналитической реакции при низких  $pH$ , где алюминий обладает повышенной реакционной способностью и не образует гидросокомплексов.

Сопоставление данных по прочности изучаемых комплексов с константами кислотной диссоциации взаимодействующих групп показывает (рис. 2), что имеет место корреляционная зависимость. Более четко зависимость проявляется при сопоставлении величин  $pK_{\text{нест}}$  комплекса с суммой величин  $pK_{\text{COOH}} + pK'_{\text{OH}}$ . Это указывает на существенный вклад обеих групп в прочность образуемого комплекса.

Установленные закономерности позволяют целенаправленно проводить поиск, прогнозирование и применение органических реагентов для Al.

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

Поступило  
23 V 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. А. Назаренко, Тр. комисс. по анал. хим., т. 17, 22 (1969). <sup>2</sup> Л. Гаммет, Основы физической органической химии, М., 1972. <sup>3</sup> Н. Н. Басаргин, Химические и физические методы анализа руд, пород и минералов, «Наука», 1974, стр. 5.