

UOT 546.04:541.61:543.554

### 3-((4-METOKSİFENİL)DİAZENİL)PENTAN-2,4-DİONUN DİSSOSİASIYA SABİTİ VƏ BƏZİ METALLARLA KOMPLEKSLƏRİNİN DAVAMLILIQ SABİTLƏRİNİN TƏYİNİ

A.Y.Abiyeva, X.C.Nağıyev, Ü.A.Güllərli, M.F.Məmmədova

Bakı Dövlət Universiteti

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: xalil-71@rambler.ru

*Asetilaseton əsasında yeni üzvi reaktiv – 3-((4-metoksifenil)diazenil)pentan-2,4-dion sintez edilmiş və onun monokristalı alınmışdır. Reaktivin tərkibi və quruluşu element analizi və RQA metodları ilə təyin edilmişdir. Potensiometrik titrləmə metodu ilə reaktivin dissosiasiya sabiti təyin edilmiş və onun  $pK=6.72\pm 0.11$  qiymətinə malik olduğu göstərilmişdir. İşdə həm də reaktivin bir sıra metal ionları - Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) və Zn(II) ilə komplekslərinin davamlılıq sabitləri potensiometrik titrləmə metodu ilə təyin edilmişdir. Reaktivin metal ionları ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin davamlılıq sabitlərinin verilmiş sıra dəyişdiyi müəyyən edilmişdir: Fe(III)>Co(II)>Cu(II)>Zn(II)>Cd(II)>Ni(II)>Mn(II)>Pb(II). Tədqiqat zamanı istifadə olunan metal ionlarının reaktivlə kompleks əmələ gətirmə funksiyası hesablanmış və onun qiymətinin  $0\leq n\leq 1$  intervalında qiymətlər aldığı müəyyən edilmişdir.*

**Açar sözlər:** 3-((4-metoksifenil)diazenil)pentan-2,4-dion, potensiometrik titrləmə, dissosiasiya sabiti, davamlılıq sabiti.

## GİRİŞ

Asetilaseton əsasında sintez edilmiş üzvi reaktivlər bir sıra metal ionlarının fotometrik və ekstraksiyalı-fotometrik təyini üçün geniş istifadə olunur [1-3]. Bununla əlaqədar olaraq asetilaseton əsasında yeni reaktivlərin sintezi, onların fiziki-kimyəvi xassələrinin və analitik imkanlarının araşdırılması mühüm əhəmiyyət kəsb edir [4, 5]. Tərəfimizdən asetilaseton əsasında bir sıra yeni reaktivlər sintez edilmiş və onlardan istifadə etməklə bəzi metal ionlarının təyini üçün yüksək həssaslıq və seçiciliyə malik yeni metodikalar işlənilib hazırlanmışdır [6, 7]. Analitik təyinatlarda istifadə olunan üzvi reaktivlərin əsas analitik xarakteristikaları,

xüsusilə seçiciliyi onların əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin davamlılığından asılı olur. Ona görə də yeni sintez edilmiş reaktivlərin analitik imkanlarını müəyyən etmək məqsədilə onların müxtəlif metal ionları ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin davamlılıq sabitlərinin təyini mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Təqdim olunan işdə asetilaseton əsasında sintez edilmiş yeni üzvi reaktiv – 3-((4-metoksifenil)diazenil)pentan-2,4-dionun (R) dissosiasiya sabiti və bir sıra metal ionları ilə komplekslərinin davamlılıq sabitləri potensiometrik titrləmə metodu ilə təyin edilmişdir.

## EKSPERİMENTAL HİSSƏ

**Reaktivin sintezi.** 3-((4-Metoksifenil)diazenil)pentan-2,4-dionun sintezi p-metoksianilinin diazolaşması və alınmış diazonium duzunun zəif əsası mühitdə asetilasetonla qarşılıqlı təsirinə əsaslanan iki mərhələdə yerinə yetirilmişdir [4]. Birinci mərhələdə p-metoksianilinin diazonium

duzunun alınması üçün 3.075 q (0.25 mol) p-metoksianilin 1.0 q KOH kristalı əlavə edilmiş 20 ml distillə suyunda zəif qızdırılmaqla həll edilmişdir. Məhlul buz hamamında 0°C temperatura qədər soyudulduqdan sonra onun üzərinə yavaş-yavaş 0.025 mol (1.725 q) natrium-nitritin qatı məhlulu əlavə edilmişdir.

Diazlaşma zamanı qarışıqın temperaturunun  $+5^{\circ}\text{C}$ -dən yuxarı qalxmamasına nail olunmuş və reaksiya qarışdırılmaqla 30 dəqiqə müddətində aparılmışdır. Bundan sonra 2.55 ml ( $\rho=0.98 \text{ q/sm}^3$ ; 0.025 mol) asetilaseton və 15 ml etanol qarışığı 11.952 q (0.146 mol) natrium-asetat əlavə edilməklə buz hamamında soyudulmuşdur. Alınmış məhlul 30 dəqiqə müddətində yavaş-yavaş p-metoksianilin diazonium duzu suspenziyası üzərinə əlavə edilmişdir. Reaksiya müddətində mühitin turşuluğunun  $\text{pH}=8.0-10$  intervalında qalmasına nail olunmuşdur. Reaksiya başa çatdıqdan sonra alınmış birləşmə çökənə qədər məhlul otaq temperaturunda açıq havada saxlanılmışdır. Bundan sonra məhlul süzülmüş

və alınmış üzvi birləşmə kristallarının ayrılması üçün otaq temperaturunda saxlanılmışdır. Alınmış kristallar 3 sutka sonra süzülərək ayrılmış, distillə suyu ilə yuyulmuş və qurudulmuşdur.

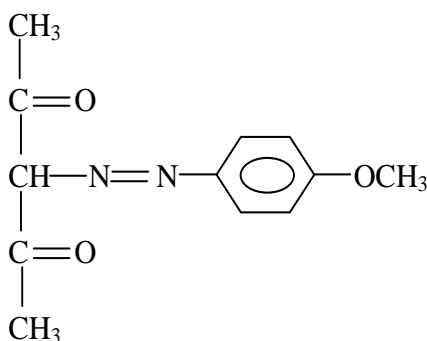
Alınmış reaktivin tərkib və quruluşu element analizi və RQA metodları ilə təyin edilmişdir. Element analizinin nəticələri:

Tapılmışdır, %: C – 61.18; H – 6.04;

N – 11.70

Hesablanmışdır, %: C – 61.47; H – 5.98; – 11.95

RQA metodu ilə tədqiqatın nəticələri reaktivin aşağıdakı quruluş formuluna malik olduğunu göstərmişdir.



**Reaktivin dissosiasiya sabitinin təyini.** 3-((4-Metoksifenil)diazenil)pentan-2,4-dionun dissosiasiya sabiti potensiomtrik titrləmə metodu ilə təyin edilmişdir [8]. Bunun üçün reaktivin etanolda 50 ml  $1.0 \cdot 10^{-4}$  mol/l qatılıqlı məhlulu sabit temperaturda ( $t=25^{\circ}\text{C}$ ) kalium-hidroksidin  $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l qatılıqlı standart məhlulu ilə titrlənmişdir. Titrləmə zamanı məhlulun ion qüvvəsi kalium-xloridin

hesablanmış miqdarından istifadə edilməklə sabit saxlanılmış ( $\mu=0.1$ ) və titrləmə maqnit qarışdırıcısından istifadə edilməklə aparılmışdır. Məhlulun  $\text{pH}$ -ı şüşə elektrodlu  $\text{pH}$ -121 potensiomtrindən istifadə edilməklə ölçülmüşdür. Titrləmənin nəticələrinə əsasən reaktivin dissosiasiya sabitinin qiyməti aşağıdakı tənlikdən istifadə edilməklə hesablanmışdır:

$$K_{\text{dis}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot \{\alpha \cdot C_{\text{R}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}}{(1 - \alpha) \cdot C_{\text{R}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}$$

Burada  $\alpha$  – neytrallaşma nöqtəsi olub, aşağıdakı kimi hesablanılır:

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C_{\text{R}}}$$

Hesablamalar reaktivin zəif turşu xassəsinə malik olduğunu və dissosiasiya sabitinin  $\text{pK}=6.72 \pm 0.11$  qiymətinə bərabər olduğunu göstərmişdir.

**Reaktivin bəzi metallarla komplekslərinin davamlılıq sabitlərinin təyini.** 3-((4-Metoksifenil)diazenil)pentan-2,4-dionun Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II),

Zn(II), Cd(II) və Pb(II) ionları ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin davamlılıq sabitləri də potensiomtrik titrləmə metodu ilə təyin edilmişdir. Tədqiqat zamanı göstərilən metal ionlarının istifadə edilən standart məhlulları müvafiq olaraq “k.t.” təsnifatlı  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  və  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  duzlarının hesablanmış nümunə çəkirlərinin distillə suyunda həll edilməsi ilə hazırlanmışdır.

Komplekslərin davamlılıq sabitlərini təyin etmək üçün metal və reaktiv məhlulları  $\text{Me}:\text{R}=1:1$  nisbətində qarışdırılmışdır. Bu zaman məhlulun ümumi həcmi 50 ml və qarışdırıldıqdan sonra metal və reaktivin qatılıqları  $1.0 \cdot 10^{-4}$  mol/l olmuşdur. Titrlemə prosesi  $25^\circ\text{C}$  temperaturda kalium-hidroksidin

$1.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l qatılıqlı standart məhlulu aparılmışdır. Reaktivin dissosiasiya sabitinin təyində olduğu kimi titrləmə zamanı məhlulun ion qüvvəsi kalium-xloridin hesablanmış miqdarından istifadə edilməklə sabit saxlanılmış ( $\mu=0.1$ ) və titrləmə maqnit qarışdırıcısından istifadə edilməklə aparılmışdır. Komplekslərin davamlılıq sabitləri aşağıdakı tənlikdən istifadə edilməklə təyin edilmişdir:

$$\beta = \frac{C_R - [\text{R}^-] \cdot X}{[\text{R}^-]^2 \cdot X}$$

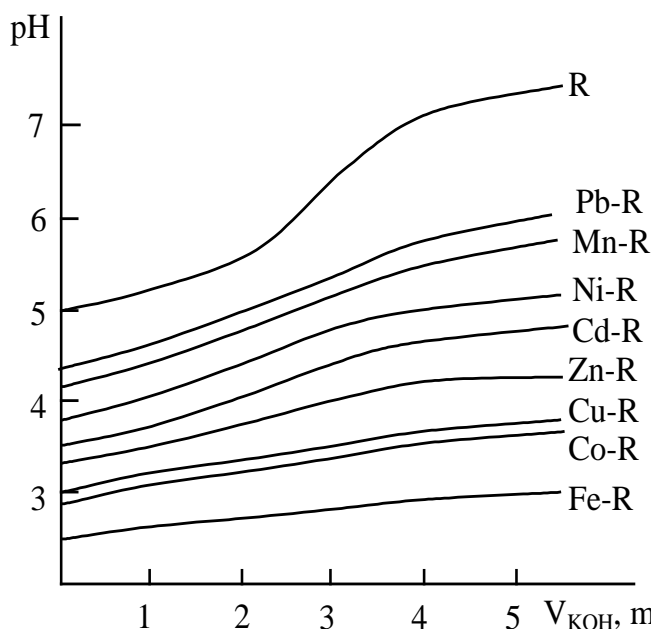
Burada  $[\text{R}^-]$  – reaktivin tarazlıq qatılığı olub aşağıdakı tənliklə hesablanır.

$$[\text{R}^-] = \frac{\{C_R \cdot (1 - \alpha) - [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\} \cdot K_{\text{dis}}}{[\text{H}^+]}$$

$$X = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{dis}}} + 1$$

$\text{Me}:\text{R}=1:1$  olduqda  $C_R=C_{\text{Me}}$ .

Titrləmənin nəticələrinə əsasən  $\text{pH}=f(V_{\text{KOH}})$  koordinatlarında titrləmə əyriləri qurulmuşdur (şəkil 1).



**Şəkil 1.** 3-((4-Metoksifenil)diazenil)pentan-2,4-dion və onun metal ionları ilə komplekslərinin potensiometrlik titrləmə əyriləri.

Şəkil 1-dən göründüyü kimi, komplekslərin titrləmə əyriləri reaktivin titrləmə əyrisindən aşağıda yerləşir. Bu məhlulda metal ionları ilə reaktiv arasında kompleks birləşmələrin əmələ gəldiyini göstərir. Komplekslərin hesablanmış davamlılıq sabitlərinin qiymətləri aşağıda verilmişdir:  $\lg\beta(\text{Fe-R})=8.45\pm 0.15$ ;  $\lg\beta(\text{Co-R})=7.18\pm 0.17$ ;  $\lg\beta(\text{Zn-R})=6.52\pm 0.09$ ;  $\lg\beta(\text{Ni-R})=5.63\pm 0.17$ ;  $\lg\beta(\text{Cu-R})=6.90\pm 0.12$ ;  $\lg\beta(\text{Cd-R})=6.14\pm 0.11$ ;  $\lg\beta(\text{Pb-R})=4.97\pm 0.12$ ;  $\lg\beta(\text{Mn-R})=5.21\pm 0.15$ .

Göründüyü kimi, reaktivin metal ionları ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin

davamlılıq sabitləri aşağıdakı kimi dəyişir:  $\text{Fe(III)}>\text{Co(II)}>\text{Cu(II)}>\text{Zn(II)}>\text{Cd(II)}>\text{Ni(II)}>\text{Mn(II)}>\text{Pb(II)}$ . Bu sıra 3-((4-metoksifenil)-diazetil)pentan-2,4-diondan istifadə etməklə Fe(III) ionunu tədqiqat zamanı istifadə olunan digər ionlar iştirakında birbaşa təyin etməyə imkan verir.

Tədqiqat zamanı istifadə olunan metal ionlarının reaktivlə kompleks əmələ gətirmə funksiyası hesablanmış [9] və onun qiymətinin  $0\leq n\leq 1$  intervalında qiymətlər aldığı müəyyən edilmişdir. Bu da məhlulda reaktivin metal ionları ilə  $\text{MeR}^+$  və  $\text{MeR}^{2+}$  tərkibli komplekslər əmələ gətirdiyini göstərir.

### ƏDƏBİYYAT

1. Гаджиева С.Р., Махмудов К.Т., Чырагов Ф.М. Исследование взаимодействия в системе медь(II)–3-(2-гидрокси-3-сульфонитрофенолазо)пентадиен-2,4 – катионные поверхностно-активные вещества. // Журн. аналит. химии. 2006, т.61, №7, с.690-693.
2. Попова Т.В., Демрачева О.В., Винокуров А.И. Применение бисацетилацетонэтилендиимина для фотометрического определения железа в цветных сплавах. // Завод. лабор. 1991, т.57, №1, с.7-8.
3. Бабаев А.К. Фотометрическое определение железа(III) и некоторых сопутствующих элементов β-дикетонами и их азометиновыми производными: Дисс.... канд. хим. наук. Баку, 1984. 195с.
4. Махмудов К.Т. Исследование и аналитическое применение комплексов меди(II) с азопроизводными β-дикетонов: Дисс.... канд. хим. наук. БГУ, Баку, 2006. 215с.
5. Архипова А.А. Сорбенты, нековалентно модифицированные β-дикетонами, для концентрирования редкоземельных элементов: Дисс.... канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2015. 155с.
6. Алиева Р.А., Абиева А.Ю., Нагиев Х.Д., Гюльярли Г.Г., Чырагов Ф.М. Определение железа в фруктах с 3-[3'-гидрокси-4'-карбоксифенилазо]пентадионом-2,4 и гидрофобными аминами. // Вестник современной науки. Волгоград. 2015, № 1, с.14-19.
7. Əliyeva R.Ə., Abiyeva A.Y., Nağıyev X.C., Güllərli G.H., Çıraqov F.M. Fe(III)-in 1,2-bis((4-oksopentan-2-iliden)amin)etan və hidrofob aminlərlə müxtəlifliqandlı kompleksləri. // "Müasir kimya və biologiyanın aktual problemləri" Beynəlxalq elmi konfrans. 12-13 may 2016-ci il. I hissə. Gəncə 2016. s.3-5.
8. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. Л.: Химия. 1964. 179с.
9. Бьеррум Я.Н. Образование аминов металла в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. М.: Изд-во иностр. литер. 1961. 109с.

### REFERENCES

1. Gadzhieva S.R., Mahmudov K.T., Chyragov F.M. Research into interaction in the system copper (II)–3-(2-hydroxy-3-sulphonitrofenolazo) pentadien-2,4 – cation-surface active substances. *Zhurn. analit. Himii - J. of Analytical Chemistry*. 2006, vol.61, no.7, pp.690-693. (In Russian).

2. Popova T.V., Demracheva O.V., Vinokurov A.I. Use of bis-acetylacetonethylenediimine for photometric determination of iron in non-ferrous alloys. *Zavodskaja laboratorija – Industrial laboratory*. 1991, vol.57, no.1, pp.7-8. (In Russian).
3. Babayev A.K. Photometric determination of iron (III) and some accompanying elements by  $\beta$ -dycetons and their azo-methine derivatives. Diss.... kand. him. nauk. Baku, 1984, 195 p. (In Azerbaijan).
4. Mahmudov K.T. Research and analytic application of copper complexes with azo-derivatives of  $\beta$ -dycetons. Diss.... kand. him. nauk. Baku, 2006, 215 p. (In Azerbaijan).
5. Arkhipova A.A. Sorbents non-covalently modified by  $\beta$ -dycetons for concentration of rare-earth elements. Diss.... kand. him. nauk. Moscow, 2015, 155 p. (In Russian).
6. Alieva R.A., Abieva A.Ju., Nagiev H.D., Gjulljarli G.G., Chyragov F.M. Determination of iron in fruits with 3-[3'-hydroxy-4'-carboxyphenilazo] by pentadion-2,4 and hydrophobe amines. *Vestnik sovremennoj nauki*. Bolqograd, 2015, no. 1, pp.14-19.
7. Əliyeva R.Ə., Abiyeva A.Y., Nağıyev X.C., Güllərli G.H., Çıraqov F.M. Different-ligand complexes Fe(III) with 1,2-bis((4-oxopentan-2-iliden) amine) ethane and hydrophobic and hydrophobic amines. *International Conference "Topical problems of modern chemistry and biology"*. 2016, Part I, Gandja, pp.3-5. (In Azerbaijan).
8. Альберт А., Сержент Е. Albert A., Serjent E. Constants of acid and base ionization. Leningrad.: Himiya Publ., 1964, 179 p. (In Russian).
9. Byerrum Ya.N. Formation of metal amines in water solution. Theory of reversible consecutive reactions. Moscow, 1961, 109p.

**DETERMINATION OF THE CONSTANT OF DISSOCIATION OF 3-((4-METOXIDIPHENYL)DIAZENYL)PENTANE-2,4-DION AND THE CONSTANT OF STABILITY OF ITS COMPLEXES WITH SOME METALS**

**A.Y.Abiyeva, Kh.J.Nagiyev, U.A.Gullarli, M.F.Mammadova**

*Baku State University*

*Z.Xalilov str., 23, Baku AZ 1148, Azerbaijan Republic, e-mail: [xalil-71@rambler.ru](mailto:xalil-71@rambler.ru)*

*A new organic reagent has been synthesized on the basis of - 3-((4-methoxyphenyl)diazenyl) pentane-2,4-dion and its monocrystalline obtained. The composition and the structure of the reagent have been identified by means of element analysis and X-Ray. The dissociation constant of the reagent has been determined by potentiometric titration method to reveal  $pK=6,72\pm 0,11$ . The paper also identified stability constants of the reagent with some ions of metals - Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) and Zn(II). It revealed that stability constant of reagent complexes with ions of metals changes as follows: Fe(III)>Co(II)>Cu(II)>Zn(II)>Cd(II)>Ni(II)>Mn(II)>Pb(II). Functions of complex formation of reagent with metal ions have been calculated to reveal that their values change within the interval  $0\leq n\leq 1$ .*

**Keywords:** *3-((4-metoxiphenil)diazenil) pentane-2,4-dion, potentiometric titration, dissociation constant, stability constant.*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ 3-((4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-  
ДИАЗЕНИЛ)ПЕНТАН-2,4-ДИОНА И КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ  
ЕГО КОМПЛЕКСОВ С НЕКОТОРЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

**А.Ю.Абиева, Х.Д.Нагиев, У.А.Гюллярли, М.Ф.Мамедова**

*Бакинский государственный университет  
AZ 1148 Баку, ул. 3.Халилова, 23; e-mail: xalil-71@rambler.ru*

*Синтезирован новый органический реагент на основе ацетилацетона - 3-((4-метоксифенил)дiazенил)пентан-2,4-диона и получен его монокристалл. Состав и структура реагента установлены методами элементного анализа и РСА. Методом потенциометрического титрования определена константа диссоциации реагента и найдено, что  $pK=6.72\pm 0.11$ . В работе также определены константы устойчивости реагента с некоторыми ионами металлов - Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) и Zn(II). Установлено, что константа устойчивости комплексов реагента с ионами металлов меняется в следующей последовательности: Fe(III)>Co(II)>Cu(II)>Zn(II)>Cd(II)>Ni(II)> Mn(II)>Pb(II). Вычислена функция комплексообразования реагента с исследованными в работе ионами металлов и найдено, что ее значение меняется в интервале  $0\leq n\leq 1$ .*

**Ключевые слова:** 3-((4-метоксифенил)дiazенил)пентан-2,4-дион, потенциометрическое титрование, константа диссоциации, константа устойчивости.

*Redaksiyaya daxil olub 05.01.2017.*