

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.49.538.214

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА(I) С 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ.
КОНСТАНТЫ ПРОТОНИЗАЦИИ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА****Абдурасул Саидович Самадов¹, Анна Федоровна Степнова², Эркин Фатхулло Файзуллозода³, Алексей Николаевич Кузьменко⁴, Ольга Николаевна Плахотная⁵, Александр Васильевич Кузин⁶, Курбон Джураевич Суяров⁷, Холид Якубович Хусейнов⁸**^{1,3,7,8} Таджикский национальный университет^{2,6} Московский педагогический государственный университет² Российский университет дружбы народов^{4,5} Первый московский государственный медицинский университет им. И.М.

Сеченова

Автор, ответственный за переписку: Абдурасул Саидович Самадов, s.s.rasul@mail.ru

Аннотация. В водном растворе рН-метрическим методом изучены кислотно-основные свойства 1,2,3-бензотриазола (Bta) при 25 °С и $I = 0,1$ моль/л KCl. Установлено, что в сильноокислой области раствора протонированию подвергается один из двух атомов азота пиридинового типа триазольных колец Bta, а при высоких значениях рН отщепление водорода происходит из NH-фрагмента молекулы. Полученные значения констант протонизации 1,2,3-бензотриазола $\lg K_1$ и $\lg K_2$ составили 8,27 и 0,65 соответственно. С применением потенциала серебряного электрода были исследованы равновесия комплексообразования серебра(I) с 1,2,3-бензотриазолом. Полученные данные указывают на то, что Ag^+ заменяет ионы водорода молекулы лиганда и образует комплексы AgBta и AgBta_2^- с константами устойчивости: $\lg \beta_1 = 8,50$ (AgBta) и $\lg \beta_2 = 12,65$ (AgBta_2^-).

Ключевые слова: комплексообразование, 1,2,3-бензотриазол, константы устойчивости, константы протонизации, рН-метрия

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2023-64-3-270-277

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Таджикского национального университета.

Для цитирования: Самадов А.С., Степнова А.Ф., Файзуллозода Э.Ф., Кузьменко А.Н., Плахотная О.Н., Кузин А.В., Суяров К.Д., Хусейнов Х.Я. Комплексообразование серебра(I) с 1,2,3-бензотриазолом. Константы протонизации 1,2,3-бензотриазола // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 64. № 3. С. 270–277.

ORIGINAL ARTICLE

**COMPLEX FORMATION OF SILVER(I) WITH 1,2,3-BENZOTRIAZOLE.
PROTONIZATION CONSTANTS OF 1,2,3-BENZOTRIAZOLE**

Abdurasul A. Samadov¹, Anna F. Stepnova², Erkin F. Faizullozoda³, Alexey N. Kuzmenko⁴, Olga N. Plakhotnaya⁵, Alexander V. Kuzin⁶, Kurbon J. Suyarov⁷, Kholid Ya. Khuseinov⁸

^{1,3-7,8} Tajik National University, Dushanbe, 734025, Tajikistan

^{2,6} Moscow Pedagogical State University

² Peoples' Friendship University of Russia

^{4,5} First Moscow State Medical University I.M. Sechenov

Corresponding author: Abdurasul A. Samadov, s.s.rasul@mail.ru

Abstract. The acid–base properties of 1,2,3-benzotriazole (Bta) at 25 °C and I = 0.1 mol/l KCl were studied by the pH-metric method in an aqueous solution. It has been established that in the strongly acidic region of the solution, one of the two nitrogen atoms of the pyridine type of the Bta triazole rings undergoes protonation, and at high pH values, hydrogen abstraction occurs from the NH fragment of the molecule. The obtained values of the protonization constants of 1,2,3-benzotriazole are: $\log K_1 = 8.27$ and $\log K_2 = 0.65$. Using the potential of a silver electrode, the equilibria of silver(I) complexation with 1,2,3-benzotriazole were studied. The data obtained indicate that Ag^+ replaces the hydrogen ions of the ligand molecule and forms complexes of the following composition AgBta and AgBta_2^- with stability constants equal to $\log \beta_1 = 8.50$ (AgBta) and $\log \beta_2 = 12.65$ (AgBta_2^-), respectively.

Keywords: Complex formation, 1,2,3-benzotriazole, stability constants, protonization constants, pH-metry

Financial Support. The work was carried out with the support of the Tajik National University.

For citation: Samadov A.S., Stepnova A.F., Faizullozoda E.F., A.N. Kuzmenko E.F., Plakhotnaya O.N., Kuzin A.V., Suyarov K.J., Khuseinov Kh.Ya. Complex Formation of Silver(I) with 1,2,3-Benzotriazole. Protonization Constants of 1,2,3-Benzotriazole // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2023. T. 64. № 3. S. 270–277.

Обладающий уникальными свойствами бензотриазол находит широкое применение в промышленности [1], фотографии [2] и аналитической химии [3]. В промышленности он известен как один из самых эффективных ингибиторов коррозии меди и медьсодержащих сплавов. Его способность к образованию комплексов с катионами черных и цветных металлов, которые в дальнейшем могут полимеризоваться, приводит к формированию защитных слоев, устойчивых к действию агрессивных компонентов коррозионной среды [4–5]. В аналитической химии бензотриазол применяется для определения катионов Ag(I) , Cu(II) , Zn(II) , Os(VIII) , Cd и Ni гравиметрическим и титриметрическим методами [6].

1,2,3-Бензотриазол является относительно большой сопряженной системой, состоящей

из бензольного и триазольного колец. В комплексных соединениях с переходными металлами может координироваться посредством 1- и 3-N-атомов триазольного кольца. В работах [7–10] изучено образование координационных соединений триазолов с некоторыми металлами. ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопическими методами подтвержден состав образующихся комплексов в твердом виде, а методом элементного анализа показано, что атомы металлов могут присоединять от одной до трех молекул лиганда. С помощью рентгеноструктурного анализа определены структуры получившихся комплексов [8]. Установлено, что в некоторых случаях координация металлов происходит за счет первого атома триазольного кольца при замещении протона [8], а в других – за счет третьего атома молекулы три-

азола [10]. Похожие разногласия имеют место также при изучении процессов комплексообразования в водных растворах. Авторы работ [11, 12] сообщают, что серебро(I) и золото(III) ступенчато присоединяют триазол и бензотриазол в молекулярном виде, хотя в работе [6] указано, что при взаимодействии Ag(I) с бензотриазолом происходит замещение атома водорода.

В зависимости от pH среды 1,2,3-бензотриазол проявляет как кислотные, так и основные свойства. Кислотно-основные свойства 1,2,3-бензотриазола изучены в работах [3, 13], где приведены следующие константы кислотности: $pK_a = 8,20$ [3], $pK_a = 10,83$ при $I = 0,1$ NaNO₃ [13]. Однако, несмотря на большие различия в значениях констант кислотности, данные о константах основности в литературе отсутствуют. Кроме того, в литературе мало описаны процессы комплексообразования серебра(I) с бензотриазолом. В связи с этим в настоящей работе представлены результаты исследования равновесий комплексообразования серебра(I) с бензотриазолом и определения констант протонизации B_{ta} в водном растворе при 25 °С.

Методы

В работе использовали нитрат серебра(I) «х.ч.», NaNO₃ «ч.д.а.», 1,2,3-бензотриазол «ч.», фиксаналы H(Cl)NO₃ и KOH, а также прокипяченную дистиллированную воду. В качестве индикаторного электрода применяли серебряную проволоку (чистота 99,9 %), а электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. ЭДС гальванического электрода измеряли с помощью pH-метра марки «ЭКСПЕРТ-001» (РФ) с солевым мостиком. Электрохимический мостик был заполнен насыщенным раствором нитрата натрия с агаром. Предварительный эксперимент в целях проверки обратимости серебряного электрода показал, что крутизна электродной функции при 25 °С равна (58 ± 2) мВ. Измерение pH для определения протонирования 1,2,3-бензотриазола проводили pH-метрически с помо-

щью стеклянных комбинированных электродов «ЭСК-10603/7». Калибровку стеклянного электрода осуществляли по буферным растворам Na₂B₄O₇ (pH 9,18 при 25 °С), Na₂HPO₄ (pH 6,86 при 25 °С) и KН₃(C₂O₄)₂ (pH 1,68 при 25 °С). Точность измерения pH составляла $\pm 0,02$. Измерение ЭДС и pH растворов для определения процессов комплексообразования и протонирования Bta осуществляли при 25 °С.

Концентрация реагентов при комплексообразовании составляла $C_{Ag} = (0,1-5,0) \cdot 10^{-3}$ и $C_{Bta} = (1,0-5,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л, а при протонировании $C_{Bta} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ и $C_{KOH} = 2,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Систему, содержащую ионы Ag⁺, титровали раствором лиганда, а в случае протонирования титрантом служил раствор KOH. Ионную силу раствора поддерживали постоянной с помощью 0,1 моль/л NaNO₃ (KCl).

Обработку экспериментальных данных для расчета констант устойчивости 1,2,3-бензотриазольных комплексов серебра(I) проводили с помощью нелинейного метода наименьших квадратов, описанного в работе [14]. Некоторые особенности расчета констант устойчивости приведены ниже. Используя значения аналитической концентрации компонентов (C_{Ag} и C_{Bta}), рассчитывали равновесный состав реагирующих веществ $[Ag^+]_{calc}$ и $[Bta^-]$, а затем находили значение целевой функции:

$$S^2 = \sum (\lg [Ag^+]_{calc} - \lg [Ag^+]_{exp})^2.$$

Величину $[Ag^+]_{exp}$ в ходе титрования определяли с помощью уравнения Нернста:

$$59,16 \lg ([Ag^+] / C_{Ag}^0) = \Delta E = E - E^0,$$

где E^0 – потенциал серебряного электрода при C_{Ag}^0 в отсутствие лиганда, который составлял 591,0 мВ. Варьируя значения констант, добивались минимального значения функции S^2 .

Константа протонирования 1,2,3-бензотриазола была рассчитана с помощью уравнения кривой титрования двухосновной кислоты (1)

$$V_i = \frac{\left[\alpha_{H^+} \cdot \gamma \cdot C_b \left[\frac{K_1 \cdot \left(\frac{\alpha_{H^+}}{\gamma} \right) + 2 \cdot K_1 \cdot K_2}{\left(\frac{\alpha_{H^+}}{\gamma} \right)^2 + K_1 \cdot \left(\frac{\alpha_{H^+}}{\gamma} \right) + K_1 \cdot K_2} \right] \cdot V_e - \left[\left(\frac{\alpha_{H^+}}{\gamma} \right)^2 - K_w \right] \cdot V_0 \right]}{\left[\left(\frac{\alpha_{H^+}}{\gamma} \right)^2 - K_w \right] + \alpha_{H^+} \cdot \gamma \cdot C_b} \quad (1)$$

[15], где V_i – объем приливаемой щелочи, V_0 – общий объем исследуемого раствора, K_w – ионное произведение воды (получено по данным работы [15]), α_{H^+} – активность ионов водорода, γ – коэффициент активности ионов H^+ , C_b – концентрация щелочи, K_1 и K_2 – значения констант диссоциации.

Приведенное уравнение (1) является следствием эмпирического уравнения кривой титрования. На его основе строят проверочный график и далее, варьируя значения констант, добиваются максимальной сходимости расчетных данных с экспериментальными (рис. 1). С помощью уравнения (1) можно определить константу диссоциации (рК) исследуемого вещества, при этом обратное значение полученной величины ($\lg K_H = 1/pK$) будет равно константе протонизации (ассоциации) используемого органического соединения. Уравнение кривой титрования сильной кислоты сильным основанием имеет вид:

$$V_i = \frac{V_0(K_w - \alpha_{H^+}^2) + \alpha_{H^+} \cdot \gamma \cdot C_b \cdot V_e}{(\alpha_{H^+}^2 - K_w) + \alpha_{H^+} \cdot \gamma \cdot C_b}, \quad (2)$$

Другой способ расчета константы протонизации осуществляли с помощью метода Бьеррума в соответствии с уравнением (3):

$$\bar{n}_i = n - \frac{(V_i + V_0) \cdot \left[(10^{-pH_i})^2 - K_w \right] + V_i \cdot 10^{-pH_i} \cdot \gamma \cdot C_b}{V_e \cdot 10^{-pH_i} \cdot \gamma \cdot C_b}. \quad (3)$$

Результаты и обсуждение

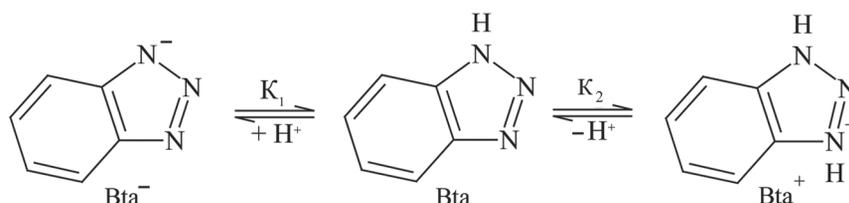
Триазольный цикл 1,2,3-бензотриазола содержит три атома азота, каждый из которых способен принимать участие в протолитических равновесиях. 1,2,3-Бензотриазол, как и триазол, в водном растворе может существовать в разных прототропных видах таутомерии

в зависимости от рН среды. В сильноокислой среде протонизация происходит по одному из двух атомов азота пиридинового типа бензотриазола, а в щелочной области происходит отщепление протона от NH-фрагмента молекулы. Схема соответствующих протолитических равновесий в растворах приведена ниже (схема 1).

Кривые титрования сильной кислоты сильным основанием и кривые титрования смеси (HCl + Bta) щелочью для 1,2,3-бензотриазола приведены на рис. 1. Поскольку 1,2,3-бензотриазол протонируется слабо и преимущественно при высокой концентрации ионов водорода, было проведено титрование смеси ($C_{HCl} = 0,01$ моль/л + $C_{Bta} = 0,01$ моль/л) щелочью. Однако увеличение концентрации кислоты ($pH \ll 2,0$) приводит к значительному возрастанию погрешности при измерении рН. Тем не менее, как видно из рис. 1 (кривая 2), уравнение (1) кривой титрования двухосновной кислоты хорошо описывает эксперимент в приведенных условиях. В качестве вспомогательной функции была определена функция Бьеррума (рис. 2). Как видно из рис. 2, протонированная форма 1,2,3-бензотриазола формируется при низких значениях рН раствора. Рассчитанные значения констант протонизации 1,2,3-бензотриазола следующие: $\lg K_1 = 8,27$; $\lg K_2 = 0,65$.

На рис. 3 приведено долевое распределение форм 1,2,3-бензотриазола в водном растворе в зависимости от рН среды. Как видно из рис. 3, можно определить максимальные выходы существующих форм 1,2,3-бензотриазола в растворе в зависимости от рН среды, что дает возможность прогнозирования участия той или иной его формы при комплексообразовании с металлами. В области $pH \leq 0,6$ в системе доминирует протонированная форма бензотриазола (Bta^+), при рН от 0,7 до 8,4 – его молекулярная форма (Bta), а при $pH \geq 8,5$ – анионная форма (Bta^-).

С х е м а



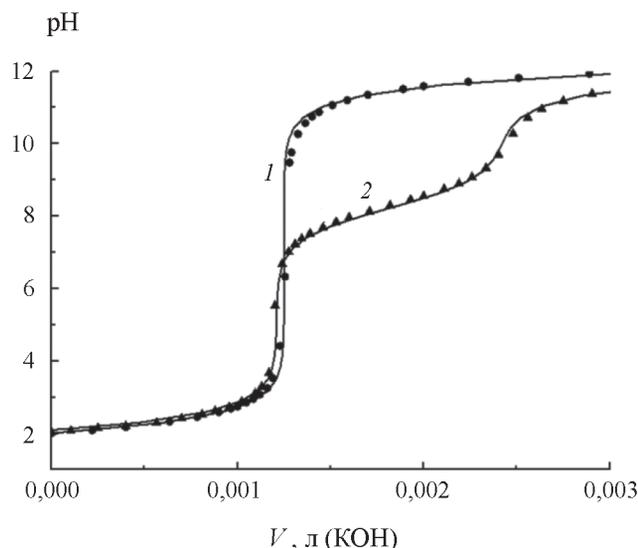


Рис. 1. Кривые титрования HCl щелочью (1) и смеси HCl + Bta щелочью (2). Точки и треугольники – экспериментальные данные, линии – расчет

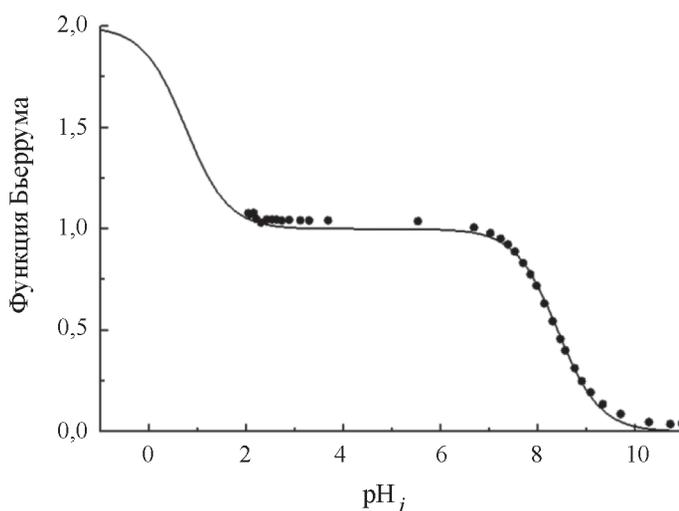
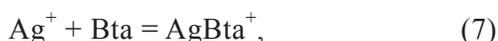


Рис.2. Зависимости функция Бьеррума от pH раствора для Bta. Точки – экспериментальные данные, линия – расчет

При комплексообразовании серебра с Bta возможно протекание следующих процессов:



Поскольку исследование комплексообразования было проведено при $\text{pH} > 5,80$, то можно исключить протонирование Bta согласно уравнению (6), так как данный процесс осуществляется в сильноокислой среде. В ходе

эксперимента pH раствора не превышал 9,60. Проведенные исследования показали, что обмен ионов водорода молекулы бензотриазола на катион серебра(I) ($\text{Ag}^+ + \text{HBta} = \text{AgBta} + \text{H}^+$) происходит независимо от pH среды. Например, специальный эксперимент по определению обмена H^+ бензотриазола в нейтральной среде при титровании раствора, содержащего ионы Ag^+ раствором лиганда при $C_{\text{Ag}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ и $C_{\text{Ag}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, показал, что pH среды от нейтрального изменяется до 3,00 и 2,29 соответственно. Введение формы комплекса AgBta^+ в модель системы не привело к улучшению описания экспериментальных данных. Зависимость потенциала серебряного электро-

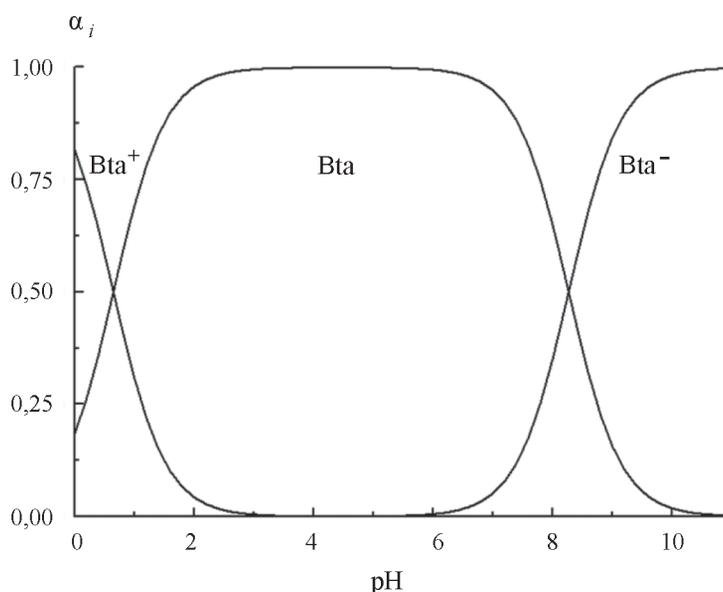


Рис. 3. Диаграмма изменения долевого распределения форм 1,2,3-бензотриазола при 25 °С

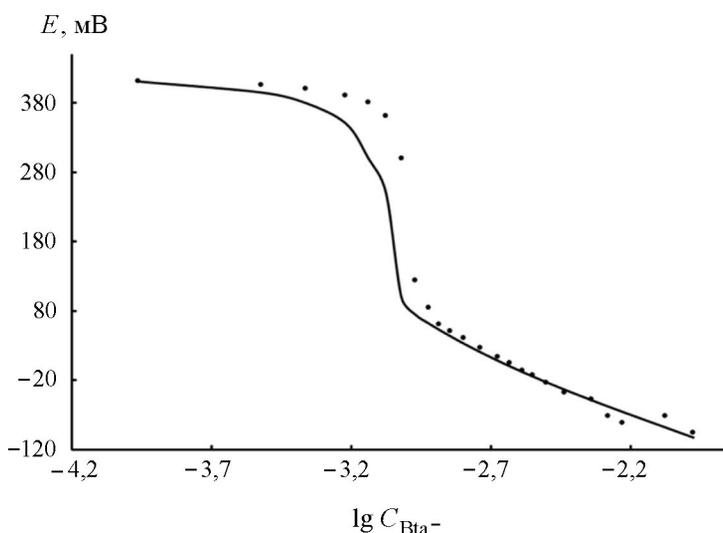


Рис. 4. Зависимости E , мВ от $\lg C_{\text{Bta}^-}$ для 1,2,3-бензотриазольных комплексов серебра(I), $C_{\text{Ag}} = 10^{-3}$ моль/л и $I = 0,1$ моль/л NaNO_3 . Точки – экспериментальные данные, линия – расчет

да (E , мВ) от логарифма общей концентрации лиганда ($\lg C_{\text{Bta}^-}$) представлена на рис. 4.

Как видно из рис. 4, на кривой наблюдается один заметный скачок потенциала при соотношении лиганда к металлу $C_{\text{Bta}^-}/C_{\text{Ag}} = 1,0$. Это указывает на то, что наиболее устойчивым из образующихся комплексов является комплекс состава AgBta . Угол наклона кривой, представленной на рис. 4, при относительно высоких концентрациях лиганда не превышает величину 140 мВ/лог. ед., что свидетельствует об образовании комплекса

AgBta_2^- . В ходе обработки экспериментальных данных вводили форму AgOH ($\lg K_{\text{AgOH}} = 3,0$ [16]), однако ее вклад в материальной баланс системы был очень мал. Таким образом, при условии $5,80 \leq \text{pH} \leq 9,60$ в этих системах в основном осуществляются равновесия (4), (5), (8) и (9).

Расчеты констант устойчивости были выполнены по вышеописанной процедуре. Полученные значения констант устойчивости комплексов были следующие: $\lg \beta_1 = 8,50$ (AgBta); $\lg \beta_2 = 12,65$ (AgBta_2^-).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреева Н.И., Кузнецов Ю.И., Диянова М.О. // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 3. С. 2125.
2. Ильина В.В., Бруй Е.Б., Зиненко Т.Н. // Казанская Наука. 2011. № 1. С. 28.
3. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А., Гилева К.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 38.
4. Агафонкина М.О., Графов О.Ю., Андреева Н.П., Казанский Л.П., Кузнецов Ю.И. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 11. С. 1730 (DOI: 10.31857/S0044453721110029).
5. Агафонкина М.О. Ингибирование коррозии черных и цветных металлов в нейтральных средах 1,2,3-бензотриазоломи его композициями с солями карбоновых кислот. Авт. дис. ... канд. наук. М., 2011. С. 5.
6. Cheng K.L. // Analytical Chemistry. 1954. Vol. 26. N 6. 1038 (DOI: 10.1021/AC60090A023).
7. Nityananda Saha, Satima Das. // Transition Metal Chemistry. 1988. Vol. 13. P. 328.
8. Guang-Xiang Liu, Liang-Fang Huang, Xue-Jun Kong, Rong-Yi Huang, Heng Xu. // Inorganica Chimica Acta. 2009. Vol. 362. P. 1755 (DOI: 10.1016/j.ica.2008.08.025).
9. Мудинов Х.Г., Сафармамадов С.М. // Вестн. Таджикского национального ун-та. Сер. Естественные науки. 2018. № 3. С. 168.
10. Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамзода К.С. // Вестн. Таджикского национального ун-та. 2020. № 1. С. 154.
11. Мудинов Х.Г., Сафармамадов С.М., Хусайнов А.Д. // Изв. АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. 2015. № 1 (158). С. 99.
12. Мубораккадамов Даврон Ахмадчинович. Комплексообразование золота(III) с триазолами / Дис. ... канд. хим. наук. Душанбе, 2019. С. 74.
13. Мабаткадамзода К.С. // Вестн. Таджикского национального ун-та. 2021. № 2. С. 207.
14. Самадов А.С., Миронов И.В., Горичев И.Г., Ковальчукова О.В., Степнова А.Ф. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 11. С. 1738 (DOI: 10.31857/S0044460X20110141).
15. Горичев И.Г., Атанасян Т.К., Мирзоян П.И. Расчет констант кислотно-основных свойств наночастиц оксидных суспензий с помощью программ Mathcad. М., 2014.
16. Алексеев В.Г., Семенов А.Н., Пахомов П. М. // Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57. № 7. С. 1115.

Информация об авторах

Самадов Абдурасул Саидович – ассистент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета, канд. хим. наук, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе пр-кт, Рудаки 17, s.s.rasul@mail.ru;

Степнова Анна Федоровна – доцент кафедры общей химии Московского педагогического государственного университета, сотрудник Российского университета дружбы народов, канд. хим. наук, sofar_annas@mail.ru;

Файзуллозода Эркин Фатхулло – доцент кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр-кт, Рудаки 17, канд. хим. наук, e120286@inbox.ru;

Кузьменко Алексей Николаевич – профессор кафедры аналитической, физической и коллоидной химии Института фармации имени А.П. Нелюбина Первого Московского государственного медицинского университета имени И.М. Сеченова Министерства здравоохранения Российской Федерации (Сеченовский университет), докт. фарм. наук, РФ, 119991, Москва, ул. Большая Пироговская, д. 2, стр.4, kuzmenko.mma@mail.ru;

Плахотная Ольга Николаевна – доцент кафедры аналитической, физической и коллоидной химии Института фармации имени А.П. Нелюбина Первого Московского государственного медицинского университета имени И.М. Сеченова Министерства здравоохранения Российской Федерации (Сеченовский университет), канд. хим. наук, РФ, 119991, Москва, ул. Большая Пироговская, д. 2, стр. 4, plahotnaya.o@mail.ru;

Кузин Александр Васильевич – ст. препод. кафедры общей химии Московского педагогического государственного университета. РФ, 119991, Москва, ул. Малая

Пироговская, д. 1, стр. 1, av.kuzin@mpgu.su;

Суяров Курбон Джураевич – доцент кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета, канд. хим. наук, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр-кт Рудаки 17, e120286@inbox.ru;

Хусейнов Холид Якубович – магистрант кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе пр-кт Рудаки 17, s.s.rasul@mail.ru.

Вклад авторов

Самадов А.С., Степнова А.Ф.: валидация методов потенциометрии;

Кузин А.В., Самадов А.С., Степнова А.Ф.: разработка методики расчета константы протонирования;

Самадов А.С., Хусейнов Х.Я.: проведение экспериментальных настоящих работ и статистический анализ;

Самадов А.С., Степнова А.Ф., Суяров К.Дж.: написание исходного текста;

Кузьменко А.Н., Плахотная О.Н., Файзуллозода Э.Ф.: редактирование текста.

Все авторы принимали участие в обсуждении результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 05.09.2022;

одобрена после рецензирования 12.12.2022;

принята к публикации 14.02.2023.