

ционно-атомно-абсорбционного определения свинца позволяет анализировать высокоминерализованные воды в широком диапазоне минерализации, вплоть до концентрации хлорид-ионов до  $188 \text{ г/дм}^3$ , и существенно повысить достоверность результатов его определения в данных объектах. Предел обнаружения составляет  $0.6 \text{ мкг/дм}^3$ .

**РЕЗЮМЕ.** Наведено результати електротермічного атомно-абсорбційного визначення свинцю у високомінералізованих водах. Показано можливість усунення впливу хлорид-іонів, що заважають, попереднім концентруванням проби на модифікованих N-аліл-N'-пропілтіосечовиною силікагелях. Проведено метрологічний контроль методики і підтверджено можливість її застосування для аналізу цих природних об'єктів. Межа виявлення свинцю складає  $0.6 \text{ мкг/дм}^3$ , відносна похибка визначення — 0.15.

**SUMMARY.** The results of electro-thermal atomic-absorption determination of lead in high mineralization waters are resulted. Possibility of removal of the preventing influencing of chloride-ions is shown by preliminary concentration of test on chemically modified N-allyl-N'-propyltiourea silicagel. The metrological control of method is conducted and possibility of its application at the analysis of these natural objects is confirmed. The limit of discovery of lead makes  $0.6 \text{ mkg/dm}^3$ , relative error of determination — 0.15.

1. *Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М.* Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью / Под ред.

Л.Г. Подуновой. -М.: ПАИМС, 1999.

2. *Чмиленко Ф.А., Бакланова Л.В.* // Химия и технол. воды. -1997. -**19**, № 3. -С. 268—274.
3. *Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Топоров С.В., Никителова Е.М.* // Медицинская реабилитация, курортология и физиотерапия. -1998. -№ 1. -С. 48—50.
4. *Шевчук А.И., Симонова Т.Н. и др.* // Химия и технол. воды. -1996. -**28**, № 1. -С. 71—73.
5. *Талуть И.Е.* Дис. ... канд. хим. наук. -М., 1993.
6. *Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К.* // Материалы 1-й Международ. геоэколог. конф. "Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами". -Тула, 2003. -С. 78—83.
7. *Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Буйко Е.В., Трофимчук А.К.* // Аналитика и контроль. -2005. -**9**, № 1. -С. 81—85.
8. *Трофимчук А.К., Жукова Л.Н., Тряшин А.С. и др.* // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1989. -№ 11. -С. 51.
9. *МВВ 96-12-98.* Методика выполнения измерений массовой концентрации урана в пробах питьевых, природных и сточных вод на анализаторе жидкости "Флюорат-02". -Санкт-Петербург, 1998.
10. *Пат. № 38067 UA, МПК С 02F1/62.* -Опубл. 25.12.2008; Бюл. № 24.
11. *Ермаченко Л.А.* Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях / Под ред. Л.Г. Подуновой. -М.: ПАИМС, 1997.
12. *Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій (ISO/IEC 17025:2001) ДСТУ ISO 17025: 2001.* -[Чинний від 2001-12-28]. -Київ: Держспоживстандарт України, 2002.
13. *РД 5224.377-95.* Методические указания. АА-определение металлов (свинца, цинка, меди и т.д.) в поверхностных водах с прямой электротермической атомизацией проб. -Ростов-на-Дону, 1995.

УкрНИИ Медицинской реабилитации и курортологии, Одесса  
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 13.03.2009

УДК 541.6:577.33:543.062:547.422

**Р.А. Алиева, Ф.Г. Пашаев, А.Г. Гасанов, К.Т. Махмудов**

### **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ 3-(2-ГИДРОКСИ-3,5-ДИСУЛЬФОФЕНИЛАЗО)ПЕНТАН-2,4-ДИОНА И ЕГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С МЕДЬЮ (II) В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

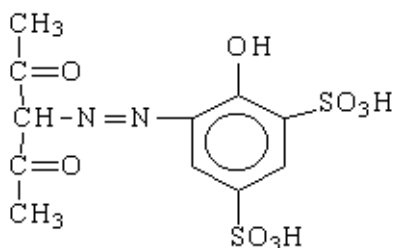
Методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля определены эффективные заряды атомов в таутомерных формах (енол-азо, кето-азо, гидразо) 3-(2-гидрокси-3,5-дисульфофенилазо)пентан-2,4-диона ( $\text{H}_2\text{L}$ ). Исследовано взаимодействие в системе  $\text{H}_2\text{L}$ —катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ): хлорид цетилпиридиния, бромид цетилпиридиния, бромид цетилтриметиламмония в присутствии и в отсутствие меди (II). Установлено, что в растворе между КПАВ и сульфогруппой  $\text{H}_2\text{L}$  образуются ионные ассоциаты, комплексы этих соединений

© Р.А. Алиева, Ф.Г. Пашаев, А.Г. Гасанов, К.Т. Махмудов, 2009

с медью (II) не полимеризуются, а находятся в мономерной форме. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование. Разработана методика фотометрического определения меди (II) в почве, загрязненной нефтью.

Ранее нами было установлено, что сульфогруппа в составе азопроизводной ацетилацетона образует ассоциат с катионными поверхностно-активными веществами (КПАВ), в результате чего увеличиваются аналитические параметры их реакций с медью (II) [1]. Поэтому в данной работе исследовано взаимодействие меди (II) с дисульфогруппой, содержащейся в составе реагента — 3-(2-гидрокси-3,5-дисульфофенилазо)пентан-2,4-дина (ГДСФАП,  $H_2L$ ) в присутствии КПАВ (хлорид цетилпиридиния — ЦПСi, бромид цетилпиридиния — ЦПBr, бромид цетилтриметиламмония — ЦТАBr). Кроме того, методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля установлена реакционная способность таутомерных форм (енол-азо, кето-азо, гидразо) ГДСФАП.

ГДСФАП синтезирован азосочетанием диазотированного 2-амино-4,6-дисульфо-фенола-1 с ацетилацетоном в слабощелочной среде по методике [2], установлены его состав и строение:



Использовали миллимолярные водные растворы ГДСФАП, хлорида и бромида цетилпиридиния, бромида цетилтриметиламмония. Миллимолярный раствор меди (II) готовили растворением металлической меди (99.9 %) по методике [3]. Для создания необходимых значений pH применяли фиксанал HCl (pH 1—2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3—11) и контролировали pH-метром И-130, оснащенным стеклянным (ЭСЛ-43-07) и хлоридсеребряным (ЭВЛ-1 МЗ.1) электродами. Светопоглощение исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре Lambda 40 (Perkin Elmer) и фотоколориметре КФК-2 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Опыт показывает, что водный раствор ГДСФАП при pH 4 имеет полосу поглощения с максимумом при 383 нм. В этих условиях он образует комплекс с медью (II), который имеет полосу

поглощения с максимумом при 438 нм [2].

Известно, что смешанолигандные комплексные соединения образуются двумя механизмами: 1) каждый лиганд входит в координационную сферу металла; 2) реализуется межлигандное взаимодействие при комплексообразовании. Очевидно, что невозможна реакция меди (II) с КПАВ и следует реализовать второй вариант.

Исследование полученного комплекса в присутствии КПАВ в широком интервале pH показало, что при pH 3 под влиянием КПАВ оптическая плотность растворов комплекса значительно возрастает. Вероятно, что при pH 3 между ГДСФАП и КПАВ реализуется лиганд-лигандное взаимодействие. Для определения стехиометрии и констант устойчивости систем ГДСФАП—КПАВ использовали метод пересечения кривых [4], результаты расчетов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристики систем ГДСФАП—КПАВ ( $\lambda_{H_2L} = 383$  нм;  $H_2L : КПАВ = 1:2$ )

КПАВ	$\lambda_{КПАВ}, \text{нм}$	$\lambda_{H_2L-КПАВ}, \text{нм}$	$\lg\beta_2$
ЦПСi	262	391	$5.56 \pm 0.04$
ЦПBr	264	395	$5.43 \pm 0.04$
ЦТАBr	209	390	$5.27 \pm 0.05$

Из таблицы видно, что спектры ГДСФАП и растворов его ассоциатов с КПАВ свидетельствуют об образовании в растворах ионных ассоциатов между КПАВ и сульфогруппой ГДСФАП. Максимальная делокализация  $\pi$ -электронной системы реагента приводит к батохромному смещению полосы поглощения образующегося ассоциата, что также связано с увеличением отрицательного индуктивного эффекта сульфогруппы под влиянием КПАВ. Кроме того, константы диссоциации реагента ( $pK_1 = 6.03 \pm 0.03$ ;  $pK_2 = 9.78 \pm 0.06$  [2]) показывают, что КПАВ влияет на  $-SO_3^-$ , а не на  $-OH$ -группу ГДСФАП. Вероятно, характер изменения устойчивости ассоциатов связан с подвижностью хлорид- и бромид ионов, а также с зарядом ( $+\delta$ ) атома N в группах  $-N(CH_3)_3$  и  $-NC_5H_5$ . При pH 3 в присутствии КПАВ возрас-

Т а б л и ц а 2

Характеристики систем  $\text{Cu}(\text{HL})_2$ —КПАВ

Комплекс	pH	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\varepsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-4}$	Cu : H <sub>2</sub> L : КПАВ	Подчинение закону Бэра, мкг/мл	lgK <sub>1</sub>
Cu(HL) <sub>2</sub>	4	438	55	1.50 ± 0.01	1:2	0.20—3.07	4.84 ± 0.07
Cu(HL) <sub>2</sub> ЦПСI	3	451	60	1.65 ± 0.01	1:2:4	0.10—3.07	4.99 ± 0.03
Cu(HL) <sub>2</sub> ЦПBr	3	452	57	1.60 ± 0.01	1:2:4	0.13—3.07	4.94 ± 0.04
Cu(HL) <sub>2</sub> ЦТАBr	3	446	56	1.55 ± 0.01	1:2:4	0.18—3.07	4.91 ± 0.04

тает оптическая плотность комплекса меди (II) с ГДСФАП. На основании этого можно предположить, что модифицированные формы ГДСФАП с КПАВ, то есть ассоциаты, имеют большую аналитическую значимость, чем ГДСФАП. Для выяснения химизма комплексообразования в системе Cu (II)—ГДСФАП в присутствии и в отсутствие КПАВ нами был применен метод Астахова [5]. Оказалось, что в обоих случаях зависимость  $\lg [\Delta A / (\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A)]$  от pH в области pH 2—3 имеет тангенс угла наклона, равный 2. Молярное соотношение компонентов в ассоциатах хелатов составляло Cu (II) : ГДСФАП : КПАВ = 1:2:4. Сравнение соотношения компонентов в ассоциатах и в хелатах, а также результаты определения числа выделяющихся протонов в реакции комплексообразования показывают, что механизм комплексообразования меди (II) с ГДСФАП и с модифицированными формами ГДСФАП с КПАВ одинаковый. Это еще раз доказывает, что КПАВ электростатически взаимодействуют с сульфогруппой ГДСФАП. Комплекс меди (II) с ГДСФАП—КПАВ образуется сразу. Для определения констант устойчивости и стехиометрии однородно- и смешанолигандных комплексов меди (II) использовали метод пересечения кривых (табл. 2).

Как следует из данных табл. 2, присоединение КПАВ к хелату ГДСФАП с медью (II) приводит к увеличению констант устойчивости комплексов. Сравнение констант устойчивости ассоциатов (табл. 1) и их комплексов (табл. 2) показывает, что чем выше устойчивость ассоциатов, тем устойчивее их комплексы. Из табл. 1 и 2 видно, что с увеличением констант устойчивости ассоциатов и их комплексов снижается предел обнаружения меди (II) по реакции комплексообразования с модифицированными формами ГДСФАП. Для выяснения влияния устойчивости

ассоциатов и их комплексов на предел обнаружения меди (II) по реакции комплексообразования с ГДСФАП—КПАВ были определены коэффициенты уравнения градуировочного графика по методу наименьших квадратов [6].

При комплексообразовании меди (II) с ГДСФАП—КПАВ зависимость  $A=f(c)$  выражается следующими линейными уравнениями:

$$A = (0.20 \pm 0.02)c - (5.19 \pm 0.11) \cdot 10^{-3},$$

Cu(HL)<sub>2</sub>—ЦПСI ;

$$A = (0.17 \pm 0.01)c - (3.90 \pm 0.10) \cdot 10^{-3},$$

Cu(HL)<sub>2</sub>—ЦПBr ;

$$A = (0.16 \pm 0.01)c - (2.74 \pm 0.09) \cdot 10^{-3},$$

Cu(HL)<sub>2</sub>—ЦТАBr ;

$$A = (0.14 \pm 0.01)c - (1.01 \pm 0.10) \cdot 10^{-3},$$

Cu(HL)<sub>2</sub>.

Видно, что с возрастанием молярного коэффициента поглощения комплексов и константы устойчивости ассоциатов (табл. 1) и их комплексов (табл. 2) увеличиваются углы наклона ( $a$ ) линейных уравнений. Соответственно увеличивается отрезок оси ординат  $|b|$ , то есть снижается предел обнаружения меди (II) по реакции комплексообразования с модифицированными формами ГДСФАП. Вычислены степени полимеризации комплексов по уравнению [7]:

$$\gamma = (\lg A_i / A_k) / [(q + 1) \lg \{ (c_i \varepsilon l - A_i) / (c_k \varepsilon l - A_k) \}],$$

где  $A_i$ ,  $A_k$  — оптические плотности растворов комплексов в опытах  $i$  и  $k$ ;  $\varepsilon$  — молярный коэффициент поглощения комплекса;  $l$  — толщина слоя раствора в кювете, см;  $c_i$ ,  $c_k$  — концентрации меди в опытах  $i$  и  $k$ ;  $q$  — число молекул реагента в комплексе.

Расчет коэффициентов полимеризации комплексов показал, что эти соединения не полимеризуются, а находятся в мономерной форме.

Наличие большого числа таутомерных форм азопроизводных β-дикетонов усложняет исследования, поэтому мы считаем, что необходимо проведение квантово-химических расчетов [2]. Для выяснения реакционной способности таутомерных форм и характерности  $pK$  реагента отщеплять протон от каких-либо групп в ГДСФАП нами проведены квантово-химические расчеты методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля [8—12] и найдены эффективные заряды их атомов по формуле [12]:

$$q_A = n_A^0 - \sum_i \sum_{q \in A} n_i |c_{qi}|^2,$$

где  $n_A^0$  — положительный заряд ядерного остова атома А;  $n_i$  — число электронов на  $i$ -й молекулярной орбитали (МО);  $c_{qi}$  — коэффициент  $q$ -й базисной функции  $\chi_q$  в выражении  $i$ -й МО:

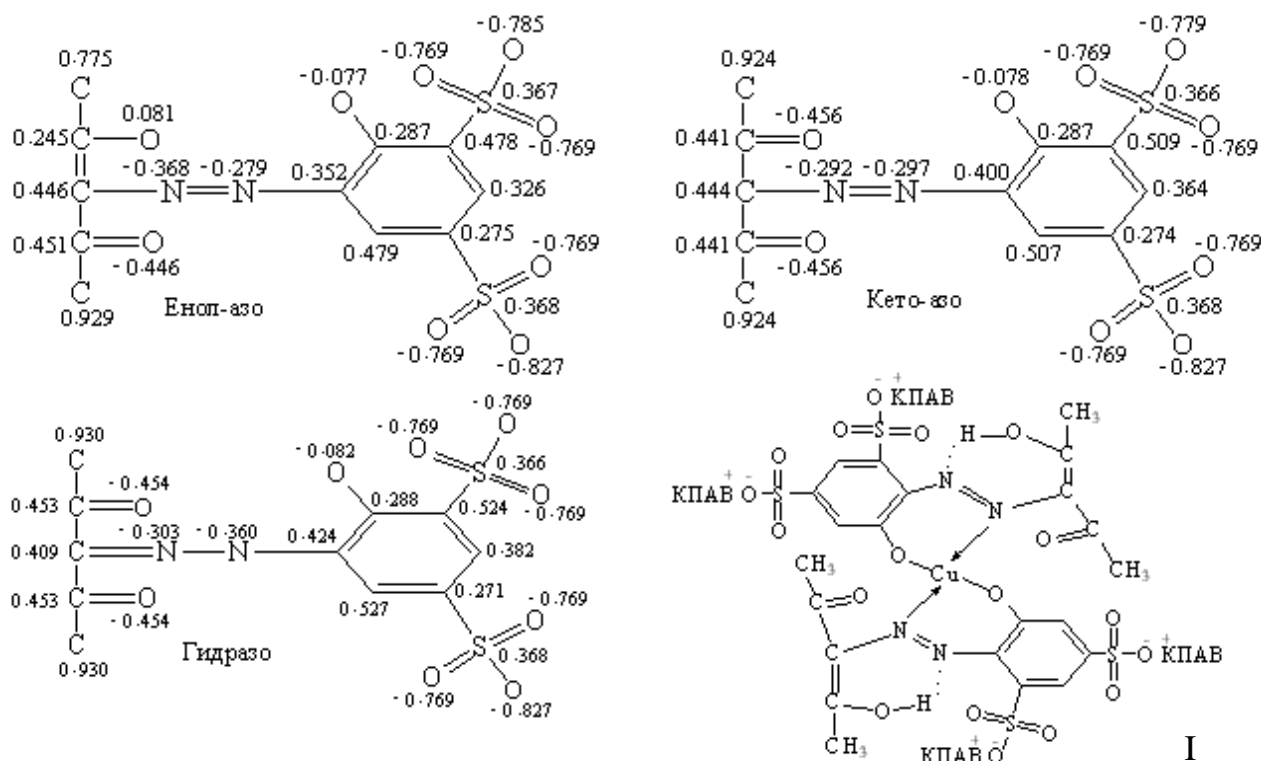
$$\Phi_i = \sum_q c_{qi} \chi_q.$$

На основании этих молекулярных диаграмм ГДСФАП можно предположить более 12 вариан-

тов строения комплекса меди (II) с ГДСФАП. Мы установили, что комплексы, образованные азопроизводными β-дикетонов, не содержащие в *орто*-положении –ОН-группу с медью (II), являются неокрашенными [13—15]. Поэтому некоторые варианты не реализуются. С учетом этого состава комплексов и π-электронной плотности можно считать более вероятным вариант I (схема).

Кроме того, основываясь на результатах квантово-химических расчетов, можно предположить, что  $pK_1$  характеризует депротонизацию –ОН-группы, находящейся в *орто*-положении ароматической части ГДСФАП, а  $pK_2$  — от гидразонной формы (=N–NH–).

Влияние посторонних катионов охарактеризовано предельно допустимыми весовыми отношениями элемент—медь, при некоторых ошибках определения они не превышали 5%. Полученные результаты приведены в табл. 3. Определению меди с ГДСФАП—КПАВ практически не мешают многие металлы. Заметное влияние оказывает Fe. Поскольку исследуемый реагент не является абсолютно селективным, то с целью изучения возможных путей повышения избирательности определения меди было исследовано влияние щавелевой, лимонной и винной кислот, мочевины, тио-



Т а б л и ц а 3

Допустимые соотношения посторонних веществ к меди (II) при ее определении в виде  $\text{Cu}(\text{HL})_2$ —КПАВ (погрешность 5 %)

Ион или вещество	ГДСФАП	ГДСФАП —ЦПСІ	ГДСФАП —ЦПВr	ГДСФАП —ЦТАВr	Пикра- мин-эпси- лон [16]
Na (I)	*	*	*	*	
K (I)	*	*	*	*	
Mg (II)	37	*	374	184	
Ca (II)	*	*	*	*	
Ba (II)	*	*	*	*	
Zn (II)	305	*	610	*	
Cd (II)	875	*	*	*	
Mn (II)	*	*	*	*	
Ni (II)	461	*	922	*	
Co (II)	461	*	*	*	
Al (III)	211	*	2110	2110	
Sm (III)	1172	*	*	*	
Fe (III)	9	87	44	44	
Ga (III)	547	*	*	*	60
In (III)	539	*	1078	*	
Bi (III)	326	652	*	*	
Zr (IV)	558	*	*	1116	0.1
Sn (IV)	278	*	*	*	
Hf (IV)	142	*	*	575	
Ti (IV)	37	370	460	*	
Mo (VI)	750	*	*	1500	3
W (VI)	144	*	452	*	100
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	628	*	*	*	
ЭДТА	58	116	116	*	
Мочевина	469	*	*	*	
Тиомочевина	59	*	*	188	
Лимонная кислота	1640	*	*	*	
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	56	*	345	*	
Винная кислота	1171	*	*	*	
$\text{F}^-$	58	*	*	232	

\* Не мешают.

мочевины,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  и ЭДТА. В качестве маскирующих веществ использованы мочевина, щавелевая, винная и лимонная кислоты.

При сравнении избирательности реагентов для определения меди (II), известных из ассортимента [16] и ГДСФАП—КПАВ, видно, что в присутствии и в отсутствие КПАВ ГДСФАП является

самым избирательным реагентом.

Разработана методика для определения меди (II) в почве. Для анализа взят образец почвы загрязненной нефтью в Сураханском районе Республики Азербайджан. Содержание меди (II) в образцах определяли фотометрическим и атомно-абсорбционным методами: 2 г образца в чашке из стеклоуглерода растворяли в смеси 16 мл  $\text{HF}$  + 2 мл  $\text{HCl}$  + 4 мл  $\text{HNO}_3$ . Полученную пасту обрабатывали 6—8 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  при 60—70 °С до полной отгонки  $\text{HF}$ . Полученный остаток растворяли в воде, фильтровали в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляли водой до метки. Аликвотную часть полученного раствора помещали в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляли 2 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора ГДСФАП, 1 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора ЦПСІ и разбавляли до метки pH 3. Оптическую плотность растворов измеряли при 440 нм в кювете с  $l=1$  см на КФК-2 относительно раствора контрольного опыта. Фотометрический метод дал результат  $(6.75 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}$  %; атомно-абсорбционный метод —  $(6.77 \pm 0.01) \cdot 10^{-4}$  % меди.

РЕЗЮМЕ. Методом МО ЛКАО в наближенні Хюккеля визначено ефективні заряди атомів в таутомерних формах (енол-азо, кето-азо, гідразо) 3-(2-гідрокси-3,5-дисульфобенілазо)пентан-2,4-діону ( $\text{H}_2\text{L}$ ). Досліджено взаємодію в системі  $\text{H}_2\text{L}$ —катионні поверхнево-активні речовини (КПАВ): хлорид цетилпіридинію, бромід цетилпіридинію, бромід цетилтриметиламонію в присутності і у відсутності міді (II). Встановлено, що в розчині між КПАВ і сульфогрупою  $\text{H}_2\text{L}$  утворюються йонні асоціати, комплекси цих з'єднань з міддю (II) не полімеризуються, а знаходяться в мономерній формі. Вивчено вплив сторонніх іонів і маскуючих речовин на комплексоутворення. Розроблено методику фотометричного визначення міді (II) в ґрунті, забрудненому нафтою.

SUMMARY. Effective charges of atoms in tautomeric forms (enole-azo, keto-azo, hydrazo) of 3-(2-hydroxy-3,5-disulfophonylazo)pentane-2,4-dione have been deter-

mined by the MOLCAO method in a Huckol approximation. Interaction in the system  $H_2L$ -cationic surfactants: cetylpyridinium chloride, cetylpyridinium bromide, cetyltrimethylammonium bromide in the presence and in the absence of copper (II) has been studied. It has been found that in the solution, ionic associates are formed between cationic surfactants and sulfogroup  $H_2L$ , and that the complexes of these compounds with copper (II) do not polymerize, but are in the monomeric form. The effect of foreign ions and masking substances on complex formation has been studied. A procedure for the photometric determination of copper (II) in oil-contaminated soil has been developed.

1. Гаджиева С.Р., Махмудов К.Т., Чырагов Ф.М. // Журн. аналит. химии. -2006.-**61**, № 7. -С. 690.
2. Махмудов К.Т. Дис. ... канд. хим. наук. -Баку, 2006.
3. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Химия, 1964.
4. Проблемы химии и применения  $\beta$ -дикетонатов металлов. -М.: Наука, 1982.
5. Астахов К.В., Вериникин В.Б., Зимин В.И., Зверева А.Д. // Журн. неорган. химии. -1961. -**6**, № 6. -С. 2069.

6. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. -Л.: Хим. лит., 1963.
7. Новопольцева В.М., Осипов А.К. // Журн. аналит. химии. -2006. -**61**, № 10. -С. 1067.
8. Atkins P., Paula de J. Physical chemistry. 7th edition. -Oxford Univ. Press, 2002.
9. Ira N. Levin. Physical chemistry. 5th edition. – McGraw-Hill International editions chemistry series, New Delhi, 2002.
10. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. -М.: Мир, 1965.
11. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. -М.: Мир, 1967.
12. Дмитриев И.С. Электрон глазами химика. -Л.: Химия, 1986.
13. Гаджиева С.Р., Махмудов К.Т. // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 8. -С. 1397.
14. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Махмудов К.Т., Бабанлы М.Б. // Там же. -2005. -**50**, № 1. -С. 137.
15. Гаджиева С.Р., Мурсалов Т.М., Махмудов К.Т., Чырагов Ф.М. // Координац. химия. -2006. -**32**, № 4. -С. 316.
16. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия меди. -М.: Наука, 1990.

Бакинский государственный университет

Поступила 20.07.2008

Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов.  
Авторы ответственны за содержание статей и сообщений.