

**КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА С АЗОПРОИЗВОДНЫМИ САЛИЦИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ И КАТИОННЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ
ВЕЩЕСТВАМИ****Н.Х.РУСТАМОВ*, Т.Д.БАЙРАМОВА**, У.Н.РУСТАМОВА******* Институт Химических проблем НАН Азербайджана**** Азербайджанский Государственный Педагогический Университет***** Бакинский Государственный Университет (ulviya@rambler.ru)*

Методами спектрофотометрии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии исследованы в растворе и в твердом виде комплексы цинка с азопроизводными салициловой кислоты и катионными поверхностно-активными веществами. Установлены составы и определены некоторые свойства комплексов.

В последние годы создание высокочувствительных, избирательных и экспрессных спектрофотометрических методов определения связано с применением разнолигандных комплексов (РЛК), при образовании которых более ярко проявляется индивидуальность элементов. Особое место среди РЛК занимают комплексы ионов металлов с хромогенными органическими лигандами и длинноцепочными аминами, вследствие их специфических особенностей [1]. Исследование РЛК металлов с хромогенными органическими лигандами и поверхностно-активными веществами (ПАВ) показало, что образование этих комплексов смещает реакцию образования в кислую область, увеличивает молярный коэффициент поглощения, приводит к батохромному смещению максимума поглощения, увеличивается число координированных молекул хромогенного реагента. С помощью ПАВ удастся направленно изменять протолитические, комплексообразующие свойства, растворимость и способность к экстракции, существенно повышать эффективность органических лигандов [2,3]. В настоящей работе приводятся результаты исследования РЛК цинка с азопроизводными салициловой кислоты (АПСК): ализарином желтым Р-4-нитробензол-1-азо-1'-(3'-карбокси-4'-гидроксибензол) (АлР), 2,4-динитробензол-1-азо-1'-(3'-карбокси-4'-гидроксибензол) (дНБАСК) и катионными ПАВ (КПАВ)- хлоридом цетилпиридиния (ЦП) и бромидом цетилтриметиламмония (ЦТМА).

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. Стандартный $1,5 \cdot 10^{-3}$ М раствор цинка готовили растворением металла марки ЦО (ГОСТ-3640-65) в HCl (1:1), выпариванием до суха и растворением сухого остатка в воде [4]. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного.

Поверхностно-активные вещества: ЦП, ЦТМА использованы в виде $1 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора.

2,4-динитробензоласалициловая кислота синтезирована сочетанием диазотированного 2,4-динитроанилина с салициловой кислотой в щелочной среде и очищена перекристаллизацией из водного раствора. Содержание основного вещества, установленное титанометрическим титрованием, составляло 98,3%. АлР и дНБАСК использованы в виде $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора в воде, рН которого предварительно доведен до 12.

Используемые реагенты имели квалификацию «хч» или «осч» и не подвергались дополнительной очистке.

Необходимую среду создавали 0,1N H_2SO_4 , NaOH, универсальным и обратным буферными растворами. Ионную силу растворов ($\mu=0,1$) создавали добавлением рассчитанного количества 2,0 М раствора KNO_3 .

Аппаратура. Значение рН испытуемых растворов контролировали при помощи универсального иономера ЭВ-74. Спектрофотометрические исследования окрашенных растворов проводили на спектрофотометре СФ-46 и на КФК-2. ИК-спектры сняты на спектрофотометре Specord M 80, дериватограммы - на приборе системы Паулик, Паулик, Эрдей.

Методика эксперимента. В мерную колбу на 25 мл вводили определенные объемы нейтрального раствора ионов цинка, прибавляли определенные объемы растворов АлР или дНБАСК, а также ЦП или ЦТМА. Прибавляли 5 мл буферного раствора с необходимым значением рН. Объем смеси доводили до 25 мл дистиллированной водой. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряли относительно приготовленных аналогичным образом растворов АПСК и КПАВ.

Условия образования комплексов. Электронные спектры поглощения показывают, что $Zn(II)$ в интервале рН 3,0-12 с АПСК и КПАВ образует одно соединение. Оптимальными условиями образования комплексов цинка с АлР и ЦП является рН 9,0; с дНБАСК и ЦП- рН 7,5-8,5; с дНБАСК и ЦТМА- рН 7,5-8. Комплекс цинка с АлР и ЦП максимально поглощает при 510 нм, при этом АлР поглощает при 380 нм, с дНБАСК и ЦП-530 нм, а дНБАСК- при 390 нм, с дНБАСК и ЦТМА- при 520 нм. При образовании комплексов наблюдается bathochromный сдвиг на 130-140 нм. Максимальное образование комплексов достигается при $6,0 \cdot 10^{-5}$ М концентрации АПСК и $1,0 \cdot 10^{-4}$ М концентрации КПАВ. Комплексы образуются сразу после смешения реагентов, интенсивность их окраски не меняется в течение дня.

Состав комплексов. Методами сдвига равновесия, ограниченно-логарифмическим прямой линии относительного выхода и пересечения кривых [5], установлено, что в составе комплексов молярное соотношение $Zn:APCK:KPAV$ равно 1:2:2.

Методом В.А.Назаренко [6] установлено, что комплексообразующей формой цинка являются ионы Zn^{2+} и при образовании комплексов из каждой молекулы АПСК вытесняется один протон. Определением степени полимеризации [7] установлена мономерность комплексов.

Синтезирован комплекс цинка (II) с дНБАСК и ЦП, соединение исследовано методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Для синтеза комплекса

приготовлены $1 \cdot 10^{-3}$ М растворы цинка, дНБАСК и ЦП. К 15 мл раствора цинка прибавляли 5 мл боратного буферного раствора с рН 8, 30 мл растворов дНБАСК и ЦП, тщательно перемешивали. Через 10-12 ч выпавший красный осадок отделяли на фильтре Шотта №3, промывали 10 раз водой, высушивали при температуре 40°C.

Исследование термического разложения комплекса проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей в условиях: сопротивление в цепи ДТА-1/5, в цепи ДТГ-1. Нагревание вели от 20 до 1000°C со скоростью 10 град/мин в кварцевом тигле. Температуру измеряли платина-платинородиевой термопарой. В качестве эталона служил прокаленный оксид алюминия. Из дериватограммы комплекса следует, что термическое разложение сопровождается экзо- и эндотермическими эффектами. Эндоэффект при температуре 40-140°C обусловлен удалением воды. Экзоэффектам при 270 и 350°C соответствует разложение пиридинового кольца ЦП. Экзоэффекты при 610, 880°C обусловлены разложением дНБАСК. Расчеты показали, что конечным продуктом термического разложения комплекса является ZnO.

Было проведено ИК-спектроскопическое исследование дНБАСК, ЦП и комплекса цинка с дНБАСК и ЦП. В ИК-спектрах как комплекса, так и дНБАСК наблюдаются полосы поглощения при 1495, 1595 см^{-1} , соответствующие $\nu - \text{N}=\text{N}-$. В ИК-спектре комплекса отсутствуют полосы валентных колебаний карбоксильной группы (1660 см^{-1}) и появляются полосы симметричных (1424 см^{-1}) и антисимметричных (1618 см^{-1}) колебаний группы COO^- , что указывает на замещение иона водорода карбоксильной группы ионом металла [8-9]. В ИК-спектре комплекса не наблюдаются полосы деформационного колебания $-\text{OH}$ группы фенольного кольца при 1318, 1340 см^{-1} , что указывает на вытеснение иона водорода этой группы молекулой ЦП. В спектре ЦП наблюдаемый триплет с частотами 3100, 3060, 3020 см^{-1} сохраняется также в спектре комплекса, что указывает на вхождение ЦП в состав комплекса. В спектрах ЦП и комплекса полосы поглощения при 2870, 2930 см^{-1} , характеризующие симметричные и антисимметричные валентные колебания связи С-Н в алифатической цепи, дополнительно подтверждают присоединение ЦП к молекуле реагента, связанной с металлом.

Таким образом, установлено, что цинк с АПСК и КПАВ образует внешнесферные РЛК в составе $[\text{Zn}(\text{АПСК})_2](\text{КПАВ})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Определены истинные значения молярных коэффициентов поглощения, константа устойчивости комплексов и константа ассоциации соединений АПСК и КПАВ (таблица).

Таблица
Условия образования и некоторые свойства РЛК цинка с АПСК и КПАВ

Соединение	рН		λ_{max}		$\Delta\lambda$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\beta_{\text{к}} \cdot 10^{-10}$	$\beta_{\text{к асс}} \cdot 10^{-9}$
	Обр	Опт	К	Р				
$[\text{Zn}(\text{АлР})_2](\text{ЦП})_2$	3,0-11,0	9,0	510	380	130	2,20	30,10	0,50
$[\text{Zn}(\text{дНБАСК})_2](\text{ЦП})_2$	3,0-12	7,5-8,5	530	390	140	2,46	3,16	2,46
$[\text{Zn}(\text{дНБАСК})_2](\text{ЦТМА})_2$	3,0-12	7,5-8,0	520	390	130	1,65	0,92	0,82

ЛИТЕРАТУРА

1. Рустамов Н.Х., Мустафаев Н.М. // Изв. ВУЗов. Химия и хим.технология, 2004, т. 47, в.4, с. 15.
2. Long Yun-Fei, Heiang-Nan, Caitil // Guanpu shiyanshichin J.Spektros.lab. 2002, 19, с.100 (цит.РЖХИМ 03.12-19Г144).
3. Schichuan-Gua, Cheng-Ziroin Kexulaban // Nanjing Univ.Tecnol.Natur.Sci., 2002, 24, №4, с. 100 (цит.РЖХИМ 03.12-19Г144).
4. ГОСТ 6689-4.75. Сплавы никеловые и медионикеловые. М., 1975, с. 73.
5. Рустамов Н.Х., Байрамова Т.Д. // Изв. ВУЗов Химия и хим.технология, 2005, т. 48, №9, с. 77.
6. Дрозд А.В., Баскир И.М. // Ж.аналит.химии, 2002, т. 57, №1, с. 16.
7. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросонова Е.И. // Успехи химии, 2005, 74, №1, с. 41.
8. Рустамов Н.Х., Байрамова Т.Д., Башбанлы С.И. // Ученые записки АТУ. 2006, №3, 12.
9. Алимарин И.П., Фадеева В.И., Тихомирова Т.И. // Ж.аналит. химии, 1982, т. 37, в. 9, с. 1549.

SİNKİN SALİSİL TURŞUSUNUN AZOTÖRƏMƏLƏRİ VƏ SƏTHİAKTİV MADDƏLƏRLƏ KOMPLEKSLƏRİ

N.X.RÜSTƏMOV, T.D.BAYRAMOVA, Ü.N.RÜSTƏMOVA

XÜLASƏ

Sinkin salisil turşusunun azotörəmələrindən alizarin sarısı P və 2,4-dinitrobenzozosalisil turşusu və kationlu səthiaktiv maddələrdən setilpiridin xlorid, setiltrimetilamonium bromidlə müxtəlifliqandlı kompleksləri tədqiq edilmişdir. Komplekslərin əmələgəlmə şəraiti tapılmış, onlar məhlulda və bərk halda spektrofotometrik, İQ-spektroskopik, termoqravimetrik üsullarla tədqiq edilmişdir. Komplekslərin tərkibi müəyyənləşdirilmiş və bəzi xassələri tapılmışdır.

THE ZINC(II) COMPLEXES WITH AZODERIVATIVES OF SALICYLIC ACID AND SURFACE ACTIVE SUBSTANCES

N.Kh.RUSTAMOV, T.D.BAYRAMOVA, U.N.RUSTAMOVA

SUMMARY

The different-ligand zinc(II) complexes with azoderivatives of salicylic acid (alizarine yellow P and 2,4-dinitrobenzenazosalicylic acid) and surface active substances (cetylpyridine chloride, cetyltrimethylammonium bromide) have been investigated. The conditions of complex formation have been determined, the complexes in solid state and their solutions have been studied by spectrophotometric, IR-spectroscopic and thermogravimetric methods. The composition of complexes and their physico-chemical and analytical properties have been defined.