

TİTAN(IV) VƏ VANADIUMUN(V) ÜÇÜNCÜ KOMPONENTLƏR İŞTİRAKINDA AZOBİRLƏŞMƏLƏRLƏ KOMPLEKSƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN SPEKTROFOTOMETRİK METODLA TƏDQIQI

R.Z.Nəzərova

Bakı Dövlət Universiteti

Piroqallol əsasında 2 yeni və ədəbiyyatda məlum olan 2 məlum reagent sintez edilmiş və onların titan(IV) və vanadiumla (V) kompleksmələgətirməsi üçüncü komponentlər iştirakında və iştirakı olmadan tədqiq edilmişdir. Üçüncü komponent kimi hidrofob aminlər və səthi aktiv maddələrdən istifadə edilmişdir. Kompleksmələgəlmənin optimal şəraiti müəyyənləşdirilmiş, Ber qanununa tabeçilik intervalları və davamlılıq sabitləri hesablanmış, kompleksmələgəlmə reaksiyalarına kənar ion və pərdələyici maddələrin təsiri öyrənilmişdir. Kompleksmələgəlmə reaksiyalarının hansı mexanizmlə getdiyini müəyyənləşdirmək məqsədilə komponentlərin bir-birinin iştirakında udma spektrləri çıxarılmış, bu spektral analizlərin nəticələri əsasında reaksiyaların mexanizmi verilmişdir.

Məlumdur ki, titan(IV) və vanadiumun(V) birləşmələri sənayenin müxtəlif sahələrində - polad və digər ərintilərin tərkibinə müəyyən xassələr vermək üçün, nüvə reaktorlarında, katalitik reaksiyalarda katalizator kimi, yarımkeçiricilər, boya sənayesində, tibbdə geniş tətbiq edilir. Bundan əlavə titan dioksid tibbdə dərman maddələrinə rəng vermək üçün, vanadium oksidləri isə bioloji sistemlərdə enzimlərin və aminlərin sintezində inqibitor kimi, şəkər normasının tənzimlənməsində iştirak edir, lakin yüksək qatılığı canlı orqanizmlər üçün toksik və genotoksik təsir göstərir. Bu baxımdan qeyd olunan metalların bu və oxşar obyektlərdə təyini üçün universal, sadə cihaz təminatlı, ekspress, iqtisadi cəhətdən əlverişli metodikaların yaradılması analitiklər qarşısında duran əsas məsələlərdəndir.

Son illərin ədəbiyyat materiallarının təhlili onu göstərir ki, titan(IV) və vanadiumun(V) fotometrik təyini üçün ən çox tətbiq olunan üzvi reagentlər polifenollar [1, 2],

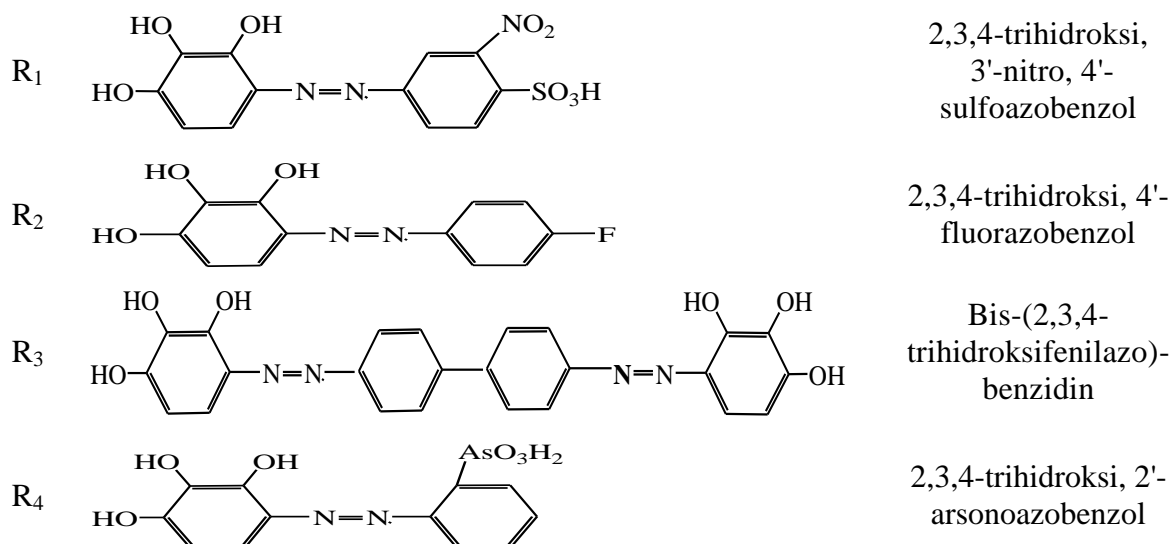
azobirləşmələr [3, 4], hidrokсам turşusu və onun törəmələri [5], boyalar [6], diantipirilmetan və onun homoloqlarıdır [7]. Lakin bu məlumatların təhlili onu göstərir ki, tətbiq olunan reagentlərin əksəriyyəti bütün analitik xarakteristikaları yüksək olan nəticə verməmişdir. Ona görə də biz hesab edirik ki, piroqallol əsasında sintez edilmiş azobirləşmələrlə bu metalların müxtəlifliqəndli komplekslərinin tədqiqi aktual məsələdir.

Bu məqsədlə piroqallol əsasında 4 reagent sintez edilmiş və bu reagentlərlə üçüncü komponentlər iştirakında titan(IV) və vanadiumun(V) kompleksmələgətirməsi spektrofotometrik metodla tədqiq edilmişdir. Üçüncü komponent kimi hidrofob aminlər- α, α' -dipiridil, 1,10-fenontralin, etilendiamin, 8-oksixinolin, difenilquanidin, trifenilquanidin, səthi aktiv maddələr-setilpiridin xlorid (SPCl), setilpiridin bromid (SPBr), setiltrimetilammonium bromid (SPABr), triton X-114 tətbiq edilmişdir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Reagentlər məlum metodika ilə sintez edilmiş [8], tərkibləri İQ-spektroskopiya metodu ilə müəyyənləşdirilmişdir. R₁ reagenti suda, R₂-R₄ reagentləri isə spirtə yaxşı həll olur. Tədqiqat zamanı bu reagentlərin $1 \cdot 10^{-3}M$,

metalların isə $1 \cdot 10^{-3}M$, $1 \cdot 10^{-4}M$ qatılıqlı məhlullarından istifadə edilmişdir. Üçüncü komponentlərin isə $1 \cdot 10^{-2}M$ - $1 \cdot 10^{-3}M$ qatılıqlı məhlullarından istifadə edilmişdir.



pH məhlulları HCl fiksanasından və amonyak-asetat bufer məhlullarından hazırlanmışdır. Məhlulların optiki sıxlığı «Lambda

40» (PERKIN ELMER) spektrofotometrində və KFK-2 fotokolorimetrində ölçülmüşdür ($\ell=1\text{cm}$).

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Kompleksəmələgəlmənin pH-dan asılılığı onu göstərir ki, titan(IV) və vanadium(V) bu reagentlərlə pH 4-5 intervalında maksimum çıxıma malik intensiv rəngli kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Kompleksəmələgəlmənin optimal şəraiti müəyyənləşdirilmiş, komplekslərin bütün analitik parametrləri təyin edilmişdir. Sonra kompleksəmələgəlmə reaksiyalarına yuxarıda qeyd olunan üçüncü komponentlərin təsiri tədqiq edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, səthi aktiv maddələrdən əlavə hidrofob aminlərdən yalnız fenantrolin binar kompleksin analitik parametrlərinin artmasına səbəb olmuşdur. Ona görə də sonrakı tədqiqatlarda aminlərdən yalnız fenantrolinin təsiri daha geniş öyrənilmişdir. Bu zaman məlum olmuşdur ki, əksər hallarda üçüncü komponentlərin təsirdən kompleksəmələgəlmənin optimal pH-ı binar kompleksə nəzərən daha aşağı pH-da müşahidə olunmuşdur. Bu əsasən səthi aktiv maddələrlə kompleksəmələgəlmə reaksiyalarında müşahidə olunur, səbəbi isə səthi aktiv maddələrin təsiri ilə reagentlərin deprotonlaşması ilə izah olunur. Ümumiyyətlə üçüncü komponentlərin təsir mexanizmi yəni müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlməsi 2 mexanizm üzrə baş verir:

1. Kompleksəmələgəlmədə iştirak edən hər bir liqand mərkəzi atomla kimyəvi rəbitə ilə birləşir.

2. Əlavə edilən ikinci liqand müxtəlif növ kimyəvi qarşılıqlı təsir hesabına birinci liqandla birləşir.

Kompleksin əmələ gəlmə mexanizmini müxtəlif hallar üçün tədqiq etmək məqsədilə pH-ın optimal qiymətində binar və müxtəlifliqandlı komplekslərin, həmçinin liqand-liqand sisteminin işıqudma spektrləri çıxarılmışdır. Spektrlərin ümumi analizi onu göstərir ki, burada yuxarıda qeyd olunan 2 müxtəlif hal müşahidə olunur, yəni kompleksəmələgəlmə ya liqand-liqand, ya da koordinasiya qarşılıqlı təsir mexanizmi üzrə gedir. Spektrdə reagent və reagent – fenantrolin(triton) sisteminin maksimum işıqudması eyni dalğa uzunluğuna təsadüf edir, yəni burada liqand-liqand qarşılıqlı təsiri baş vermir. Lakin MeR ikili sisteminə fenontralin(triton) əlavə edilməsi ilə spektrdə gipsoxrom sürüşmə müşahidə olunur və həssaslıq (ϵ) artır. Fenontralinin(tritonun) metal ionu ilə qarşılıqlı təsirdə olub olmadığını öyrənmək məqsədilə onların spektrləri çıxarılmışdır. Hər iki halda λ_{max} -lar eyni olmuşdur. Deməli üçüncü komponent reagent iştirakı olmadıqda metal ionu ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. O, yalnız

metal ionu ilə reagent qarşılıqlı təsirdə olduqdan sonra onun koordinasiya sferasına daxil olur.

Kation tipli səthi aktiv maddələrin (KSAM) təsir mexanizmi tam fərqlidir. Bu mexanizmi öyrənmək məqsədilə reagent, assosiatların və komplekslərin spektrləri çıxarılmışdır. Məlum olmuşdur ki, əmələ gələn assosiatların maksimum işıq udması reagentin işıq udmasına nəzərən daha böyük dalğa uzunluğunda yerləşir, yəni spektrdə batoxrom sürüşmə müşahidə edilir [$\lambda_{R(pH1)}=360$ nm, $\lambda_{R(pH5)}=375$ nm, $\lambda_{max}(R_3-SPCl)=366$ nm, $\lambda_{max}(R_3-SPBr)=368$ nm, $\lambda_{max}(R_3-STMABr)=369$ nm]. Biz hesab edirik ki, bu sürüşmə KSAMın təsiri ilə deprotonlaşan reagent ilə KSAM arasındakı hidrofob qarşılıqlı təsir nəticəsində assosiatların əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Ədəbiyyatdan məlumdur ki, KSAM-ların azobirləşmələrlə əmələ gətirdikləri assosiatların maksimum

ışıq udması KSAM-ın təbiətindən, yəni KSAM-ın tərkibindəki karbohidrogen radikalının uzunluğundan çox asılıdır [9]. Bu da öz növbəsində hidrofob qarşılıqlı təsirə öz təsirini göstərməsinə səbəb olur. Yəni KSAM-ın tərkibindəki karbohidrogen radikalının assosiatın əmələ gəlməsinə təsiri ondan ibarətdir ki, hidrofob qarşılıqlı təsir nəticəsində molekulardakı hidrat təbəqəsindəki suyun ayrılması ilə reaksiya baş verən mühitin polyarlığı azalır və bu da ion cütləri arasında elektrostatik qarşılıqlı təsirin artmasına səbəb olur. Nəticədə ion cütlərinin bir-birinə yaxınlaşması ilə elektron keçidlərdə sürüşmələrə səbəb olan yük keçidi baş verir. SPBr, SPCl, STMABr quruluşlarına nəzər yetirsək görürük ki, onların tərkibindəki karbohidrogen radikalı eynidir. Ona görə də assosiatların işıq udmasının maksimum qiyməti bir-birinə çox yaxındır.

Titan(IV) və vanadiumun(V) üçüncü komponentlər iştirakında piroqallol azotörəmələri ilə əmələ gətirdiyi komplekslərin bir sıra analitik xarakteristikaları

Kompleks	pH _{opt}	λ_{max}	$\Delta\lambda$	Ti:R:X	ϵ_{max}	Ber qanununa tabeçilik intervalı, mkq/ml	lg β_2
TiR ₁	4.5	445	62	1:2	15000	0.10-3.10	8.51±0.04
TiR ₁ -TrX114	4.5	435	52	1:2:2	25000	0.10-1.34	11.72±0.04
TiR ₂	5	434	64	1:2	11250	0.19-1.54	8.01±0.02
TiR ₂ -TrX114	3.5	373	3	1:2:1	16000	0.19-1.54	10.33±0.02
TiR ₂ -Fen	4	433	60	1:2:1	16000	0.05-1.92	11.08±0.04
TiR ₃	5	447	72	2:2	20000	0.096-0.96	5.01±0.03
TiR ₃ -STMABr	2	372	2	2:2:4	55000	0.019-0.384	9.88±0.04
TiR ₃ -SPCl	1	377	7	2:2:4	47500	0.019-0.384	8.91±0.02
TiR ₃ -SPBr	1	377	7	2:2:4	47500	0.019-0.384	8.91±0.02
TiR ₄	4	423	47	1:2	18000	0.10-1.92	7.64±0.03
VR ₁	5	429	46	1:2	13000	0.051-2.04	13.04±0.03
VR ₂	5	427	57	1:2	13600	0.102-1.63	8.21±0.05
VR ₂ -TrX114	5	433	63	1:2:1	20000	0.102-1.63	11.01±0.04
VR ₃	5	447	72	2:2	20000	0.204-1.22	4.80±0.03
VR ₃ -STMABr	4	435	75	2:2:4	43000	0.02-0.384	9.25±0.04
VR ₃ -SPBr	4	440	80	2:2:4	49100	0.02-0.57	9.77±0.05

Komplekslərin Ber qanununa tabeçilik intervalları təyin olunmuş, tərkibi və davamlılıq sabitləri hesablanmışdır. Kompleks-əmələgəlmə reaksiyalarına kənar ion və pərdəleyici maddələrin təsiri tədqiq edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, müxtəlif-

liqandlı komplekslər binar komplekslərə nəzərən daha davamlı və seçicidirlər.

Təcrübə göstərir ki, üçüncü komponentlərin təsirdən titan(IV) və vanadiumun(V) göstərilən reagentlərlə əmələ gətirdiyi eyniliqandlı komplekslərin optiki sıxlığı kifayət qədər artır, kompleks-

əmələgəlmə daha turş mühitdə baş verir və reagentlərin modifikasiya olunmuş formaları komplekslərin spektrində gipsoxrom sürüşmə daha geniş analitik imkanlara malikdir. müşahidə olunur (cədvəl 1). Bu onu göstərir ki,

ƏDƏBİYYAT

1. Rajesh Purohit and Surekha Devi. // *Analyst*. 1992. № 117. P.1175–1177.
2. Mondal, Rabin Kumar, Tarafder, Pranab Kumar. // *Microchimica Acta*. 2004. V.148. № 3-4. P. 327-333.
3. Алиева Р.А., Аббасзаде Г.Г., Чырагов Ф.М. // 7-ая Конференция "Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2004". Новосибирск. 11-16 окт., 2004. С.293.
4. Гамбаров Д.Г., Ибадов И.Г. // Тез. докл. III Всерос. Конф. «Экоаналитика-98». Краснодар. 20-25 сент. 1998. С.91.
5. Sao A., Pillai A., Gupta V. K. // *J. Indian Chem. Soc.* № 4. 2006. V.83. P.400-402.
6. Мамедова А.М., Иванов В.М., Ахмедов С.А. // *Вест.Моск.Ун-та, Сер.2. Химия*. 2003. Т.44. №5. С. 304-312.
7. Lin Hui-Song, Yang Ru-Gang, Zhang Qing-Hua. // *Gaodeng xue xiao huaxun xuebao*. 1999. Т.20. P.364.
8. Гамбаров Д.Г. Дисс... док. хим. наук. М. 1984. 295 с.
9. Савин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Аналитические реагенты. Поверхно-активные вещества. М.: Наука. 1991. 251 с.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТИТАНА (IV) И ВАНАДИЯ (V) С АЗОПРОИЗВОДНЫМИ ПИРОГАЛЛОЛА В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТЬИХ КОМПОНЕНТОВ

Р.З.Назарова

На основе пирогаллола синтезированы 2 новых и 2 известных в литературе реагента и изучено комплексообразование с ними титана (IV) и ванадия(V) в присутствии и отсутствии третьих компонентов. В качестве третьих компонентов были использованы гидрофобные амины и поверхностно-активные вещества. Найдены оптимальные условия комплексообразования. Вычислены константы устойчивости и интервал подчинения закону Бера, также изучено влияние мешающих ионов и маскирующих веществ на процесс комплексообразования. На основе снятых спектров светопоглощения компонентов предложен механизм реакции комплексообразования.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF TITANIUM (IV) AND VANADIUM (V) COMPLEX-FORMING WITH NITROGEN-DERIVATIVES OF PYROGALLOL IN THE PRESENCE OF THIRD COMPONENTS

R.Z.Nazarova

The two new and two well-known in the literature reagents have been synthesized on the basis of pyrogallol and titanium (IV) and vanadium (V) in the presence or absence of third components. Used in the capacity of third components were hydrophobic amines and surface-active substances. Optimal conditions of complex-forming were determined; stability constants and interval of Ber low subordination identified; influence of disturbing ions and masking substances on the complex-forming process. To study a mechanism of complex-forming, spectrum of light absorption of components was removed and a mechanism of reaction launchel.