

МНОГОЦЕНТРОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИДЕНТАТНЫХ РЕАГЕНТОВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Салихова Озода Абдуллаевна

Кандидат технических наук, доцент Ташкентского химико-технологического института.

e-mail: ozodaxon.salihova@gmail.com

Исмаилова Лола Анваровна

Кандидат технических наук, доцент Ташкентского химико-технологического института.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.15245755>

Аннотация. Одной из общих закономерностей комплексообразования ионов металлов с модифицированными КПАВ реагентами различных типов является расширение интервала взаимодействия на 1-2 ед. рН в кислую или щелочную области.

Кроме того, в присутствии КПАВ наблюдается активация комплексообразования ряда легкогидролизующихся ионов $W(VI)$, $Sn(IV)$, $Mo(VI)$, $Ge(IV)$, $Ti(IV)$, $Nb(V)$, $Ta(V)$ и прочих с указанными реагентами в сильноокислых средах. Комплексообразование протекает при такой кислотности, при которой взаимодействие в системах $M - R$ обычно отсутствует. Последний факт очень важен с прикладной точки зрения, поскольку существенно повышает селективность и воспроизводимость определения указанных элементов. Смещение рН комплексообразования элементов с модифицированными реагентами на несколько единиц для слабокислой, нейтральной и слабощелочной сред легко объясняется с позиций особенностей образования ассоциатов, рассмотренных в предыдущих разделах. Поскольку устойчивые гидрофобные ассоциаты образуются и фиксируются в спектрах на 1-2 ед. рН раньше, чем появляются полосы поглощения соответствующей ионизированной формы, то и образование хелатов с такими ассоциатами также фиксируется по спектрам поглощения значительно раньше, а $pH_{1/2}$ (рН половинного образования) ассоциата и соответствующего хелата коррелируют между собой.

Ключевые слова: коллоидной природой раствор, эффект увеличения, аналитико-активная группы, легкогидролизующихся элементов, полидентатные реагенты, оксихинонная группировка.

MULTICENTER INTERACTION OF POLYDENTATE REAGENTS WITH METAL IONS

Abstract. *One of the general patterns of complexation of metal ions with reagents of various types modified with cationic surfactants is the expansion of the interaction range by 1-2 pH units into the acidic or alkaline region. In addition, in the presence of cationic surfactants, activation of complexation of a number of easily hydrolyzed ions W(VI), Sn(IV), Mo(VI), Ge(IV), Ti(IV), Nb(V), Ta(V) and others with the indicated reagents in strongly acidic media is observed. Complexation occurs at an acidity at which interaction in M-R systems is usually absent. The latter fact is very important from the applied point of view, since it significantly increases the selectivity and reproducibility of determination of the indicated elements. The shift in pH of complexation of elements with modified reagents by several units for weakly acidic, neutral and weakly alkaline media is easily explained from the standpoint of the features of associate formation considered in the previous sections. Since stable hydrophobic associates are formed and recorded in the spectra 1-2 pH units earlier than the absorption bands of the corresponding ionized form appear, the formation of chelates with such associates is also recorded in the absorption spectra much earlier, and the $pH_{1/2}$ (pH of half-formation) of the associate and the corresponding chelate correlate with each other.*

Keywords: *colloidal nature of the solution, magnification effect, analytically active group, easily hydrolyzed elements, polydentate reagents, oxyquinone group.*

Анализ литературы по теме. Пирокатехиновый фиолетовый образует с различными ионами металлов, как правило, два продукта реакции М: ПКФ = 1:1 и 1:2. В зависимости от условий преобладает тот или иной продукт. В присутствии КПАВ в спектрах хелатов появляется новая интенсивная полоса, батохромно смещенная примерно на 200 нм (табл.1). Наиболее сильное изменение оптических характеристик отмечено для группы легкогидролизующихся элементов, которые в отсутствие КПАВ практически не взаимодействуют с ПКФ в кислых средах.

Наблюдаемые эффекты обусловлены не коллоидной природой раствора, а образованием хелатных ассоциатов $M(\text{ПКФ})_n(\text{ЦП})_t$, особенностью которых является присоединение большего числа ионов КПАВ к реагенту, связанному в комплекс с ионом металла, чем это имеет место в ионном ассоциате реагента с КПАВ в идентичных условиях. Так, в хелате $M(\text{ПКФ})$ к реагенту присоединяются два катиона ЦП, а в хелате $M(\text{ПКФ})_2$ - четыре катиона, в аналогичных случаях к самому ПКФ присоединяется лишь один катион ЦП, причем присоединение дополнительных ионов КПАВ в хелате сопровождается сильным батохромным эффектом.

Методы: Явление находит объяснение, если учесть возможное влияние комплексообразования на состояние связи ОН гидроксильной группы ПКФ. По-

Таблица 1

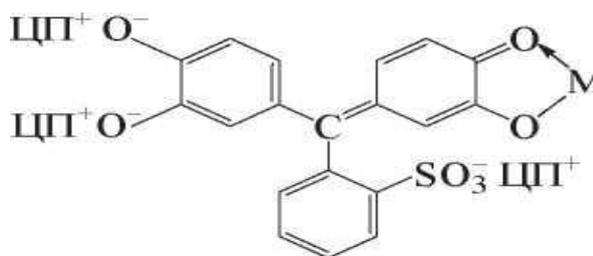
Эффект увеличения числа присоединенных катионов ЦП к хелатам металлов с ПКФ (рН = 4)*

Металл	Молярное отношение		X_{\max}	нм
	М : ПКФ	М : ПКФ :	$M(\text{ПКФ})_n$	$M(\text{ПКФ})\text{ЦП}$
Ti(IV)	1:2	1:2:4	580	740
W(VI)	1 : 1	1:1:2	540	670
Mo(VI)	1 : 1	1:1:2	560	710
Ge(IV)	1:2	1:2:4	580	660
Sn(IV)	1 : 1	1:1:2	570	670

* В идентичных условиях без иона металла образуется ассоциат

ПКФ: ЦП = 1:1.

видимому, при комплексообразовании иона металла по о-оксихинонной группировке происходит разрыхление указанной связи, что и облегчает присоединение еще одного иона ЦП:



Таким образом, в подобных системах в результате влияния КПАВ во взаимодействие вовлекаются как функционально-аналитическая, так и аналитико-активная группы, т. е. осуществляется многоцентровое взаимодействие. Такое взаимодействие с полиден-татными реагентами, обладающими разветвленной хромофорной л-электронной системой, затрагивает при комплексообразовании одновременно функционально-аналитическую и аналитико-активную группы и позволяет максимально раскрыть предельные возможности реагентов с точки зрения увеличения их контрастности.

Несколько иначе обстоит дело при комплексообразовании в сильнокислых средах, когда указанные реагенты образуют изоионные кислоты, присоединяя протон по электронодонорному гетероатому. Функционально-аналитическая группировка реагента, в которую входит этот гетероатом, оказывается блокированной и нереакционноспособной по отношению к иону металла. Гидрофобная гидратация реагента в результате взаимодействия с КПАВ затрудняет протонирование гетероатома. В результате этого функциональноаналитическая группа приобретает способность координировать ион металла.

Методика проведения работы и обработки результатов опытов. Рассмотрим подробнее взаимодействие титана с дисульфобензилфлуороном (ДСФФ). Этот реагент взаимодействует в присутствии ПАВ с широким кругом элементов в диапазоне кислотности от 2 моль/дм³ H₂SO₄ до pH 11. Однако наиболее интересные аналитические эффекты наблюдаются в кислых средах для легкогидролизующихся элементов.

Дисульфобензилфлуорон взаимодействует с титаном аналогично другим представителям реагентов флуороно-вого класса с образованием двух комплексов Ti: ДСФФ = 1:2 в области pH 3-5. В присутствии ЦП взаимодействие начинается в более кислой среде (1 моль/дм³ H₂SO₄), причем образуется новое соединение с ценными аналитическими свойствами. Проявляются полосы поглощения при $\lambda_{\max} = 465, 495, 540$ и 610 нм. Полосы с $\lambda_{\max} = 465$ и 495 нм принадлежат протонированной и ионизированной по сульфогруппам формам ДСФФ; полоса поглощения с $\lambda_{\max} = 540$ нм соответствует образованию продукта взаимодействия титана с ДСФФ 1 : 2, по всей вероятности, ассоциированного с ЦП по сульфогруппам. Полоса поглощения с $\lambda_{\max} = 610$ нм принадлежит новому хелатному ассоциату, образующемуся во времени.

Механизм действия ЦП в системе Ti - ДСФФ - ЦП интерпретируется в литературе следующим образом. В первый момент смещения компонентов ЦП переводит ДСФФ из нереакционноспособной протонированной в реакционноспособную депротонированную форму вследствие образования гидрофобного ассоциата по отрицательно заряженным сульфогруппам. В результате изменяются прототропные свойства среды вблизи реагента и затрудняется протонирование реагента. Затем титан взаимодействует с реакционноспособной депротонированной формой реагента, образуя хелатный ассоциат Ti: ДСФФ: ЦП = 1:2:4. Этот продукт образуется лишь в том случае, если титан координирует две молекулы ДСФФ по о-ок-сихиноннй группировке. Координация металла приводит, в свою очередь, к разрыхлению связи О - Н гидроксильной группы в положении 3 и способствует присоединению дополнительного катиона ПАВ по данной оксигруппе. В результате появляется еще один продукт взаимодействия с теми же молярными соотношениями Ti(IV): ДСФФ = 1:2, но с другим числом присоединенных ионов ЦП, равным шести, и с другой величиной A_{\max} , поскольку во взаимодействие вовлекается ауксохромная группа, ионизация которой оказывает сильное влияние на спектр поглощения реагента.

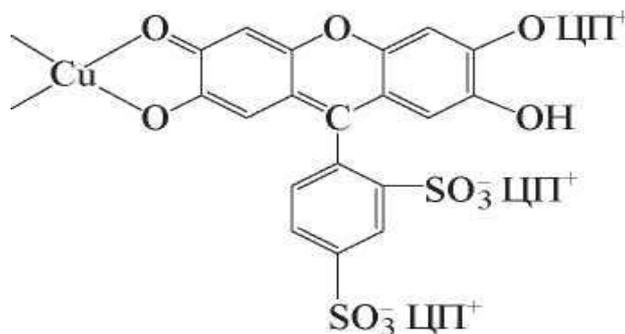
Прогнозируется аналогичный механизм взаимодействия для пи-рокатехинового фиолетового и бромпирогаллового красного и других полидентатных реагентов трифенилметанового ряда с ионами металлов и КПАВ в кислых средах с той лишь разницей, что наличие сильных электронодонорных (акцепторных) заместителей будет по-разному отражаться на величине интервала кислотности взаимодействия.

Скорее всего, эффект активации комплексообразования в кислых средах связан не только с депротонированием лигандов, но и с изменением гидратной оболочки иона металла под влиянием гидрофобных свойств ассоциатов.

Повышение устойчивости хелатов

Результаты: Наблюдаемые в спектрах систем, содержащих ОР, ион металла и ПАВ, гиперхромные эффекты, а также качественное наблюдение за поведением таких систем в присутствии маскирующих комплексообразователей (винная, лимонная кислота, ЭДТА и др.) позволили предположить, что модифицированные ПАВ реагенты образуют более устойчивые комплексы по сравнению с аналогичными немодифицированными лигандами.

При исследовании комплексообразования ионов Cu(II) с ДСФФ в отсутствие и в присутствии ПАВ установлено, что в отсутствие ПАВ медь взаимодействует с ДСФФ в интервале рН 6-10, образуя два комплекса с $\lambda_{\max} = 535$ и 595 нм. Модификация ДСФФ катионами ЦП приводит к повышению кислотности комплексообразования, которое начинается при рН 3 и сопровождается увеличением интенсивности полосы поглощения с $\lambda = 595$ нм.



Оптимальное значение рН комплексообразования 6-7. Молярные отношения компонентов в хелатном ассоциате составляют Cu(II): ДСФФ : ЦП = 1:2:6. Реагент в этих условиях существует в виде трехкратно диссоциированной формы, поэтому графическая структура образующегося хелата Cu(II) : ДСФФ : ЦП = 1 : 2 : 6 может быть представлена таким образом:

Расчет констант устойчивости образующихся комплексов показал, что присоединение катионов ЦП к хелату ДСФФ и меди(II) приводит к возрастанию константы образования этого комплекса в 500 раз.

Эффект увеличения устойчивости хелатов металлов в присутствии ПАВ можно интерпретировать, исходя из наличия гидрофобных взаимодействий в модифицированных реагентах. Гидрофобная гидратация ассоциата существенно влияет как на состояние реакционных центров реагента, так на состояние взаимодействующих с такими ассоциатами ионов металлов. Прежде всего необходимо отметить важную роль дегидратационных процессов, повышающих донорные свойства атомов кислорода в молекулах реагентов, что способствует изменению характера связи металл - реагент. С другой стороны, дегидратация ионов металлов, вступающих во взаимодействие с гидрофобными ассоциатами, также способствует изменению характера связи металл - реагент.

Заключение: Для ионов переходных металлов характерно наличие сильного взаимодействия молекул гидратной воды с катионами.

Под воздействием диполей молекул воды d-электроны катионов (кроме Mn (II) и Fe(III)) перестраиваются (эффект кристаллического поля).

Связывающие орбитали этих катионов, образующиеся при участии J-электронов, вступают во взаимодействие с неподеленной парой электронов молекулы воды, вследствие чего возникает связь, близкая по характеру с ковалентной. Это препятствует образованию более прочной связи между ионами металлов и реагентами при их взаимодействии в водной среде.

Ослабление взаимодействия как ионов металлов, так и реагентов с гидратной водой в гидрофобно-гидратированном реагенте способствует тому, что преимущественно ионный тип связи, характерный для хелатов хромофорных реагентов с ионами различных металлов в водных растворах, уступает место ковалентному. Может быть, что не участвующие во взаимодействии с гидратной водой в случае модифицированного ПАВ реагента связывающие J-орбитали катионов вступают во взаимодействие с неподеленной парой электронов донорного атома кислорода реагента, в результате чего и возникает связь, близкая по характеру к ковалентной и отличающаяся большей устойчивостью, чем ионная, в случае немодифицированных реагентов.

REFERENCES

1. Будников Г. К. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине / Г. К. Будников, Г. А. Евтюгин, В. Н. Май-стренко. Лаборатория знаний, 2010.
2. Вережников В. Н. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ / В. Н. Вережников, И. И. Гармашева, М. Ю. Крысин. - СПб.: Лань, 2015.
3. Ergasheva D.A., Salixova O.A./ Characteristics of reagents to increase oil recovery.// International journal of education, social science & humanities. Finland Academic Research Science Publishers. impact factor- 8.09. Volume-12| Issue-3|. 22-03-2024. Page No: 310-316. Mamlakat: **FINLANDIYA**. ISSN: 2945-4492 (online) | (SJIF) = 8.09 Impact factor. <https://doi.org/10.5281/zenodo.10802661>. <https://farspublishers.com/index.php/fars>.
4. Salixova O.A. Study of the activity of synthesized catalysts in the reaction of/ Salixova O.A., Shamadinova N.E. Hydrogenolysis of thiophene ethiopian international journal of multidisciplinary research. impact factor: 7,662. volume: 11, issue 03, march-2024. page

- no: 36-42. India. sjif 2019: 4.702 2020: 4.737 2021: 5.071 2022: 4.919 2023: 6.980 2024: 7,662 nfo@ejmr.org.
5. Salixova O.A. Characteristics of reagents to increase oil recovery / Ergasheva D.A., Salixova O.A. International journal of education, social science & humanities. finland academic research science publishers. impact factor- 8.09.
 6. volume-12| issue-3|. 22-03-2024. page no: 310-316. mamlakat: finlandiya
 7. issn: 2945-4492 (online) | (sjif) = 8.09 impact factor
<https://doi.org/10.5281/zenodo.10802661> <https://farspublishers.com/index.php/fars>
 8. Salixova O.A., Changes in the composition of the catalyst depending on the
 9. production method, environment and temperature when calving
 10. different environments./ Salixova O.A., Sidikova G.A. Galaxy international interdisciplinary research journal. impact factor- 7.718. issn: 2347-6915
 11. sjif impact factor (2024): 8.346 volume-12, issue 3, march -2024.
 12. <https://internationaljournals.co.in/index.php/giirj>. page no:354-358. india.
 13. Salixova O.A., Ismailova L.A., Jalilov A./ Journal of chemistry. impact factor-6.739|. volume-7, issue-4, published |20-04-2024|. page no 10-15. Filipin.// Effects of surfactant concentration on interfacial properties.
 14. О.А.Салихова, Шамидинова Н.Э., Турабджанова С. Ш. / “World of science”republican scientific journal. volume-7, issue-4. 25th april 2024. стр. 18-22. o‘zbekiston.// метод увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей с применением гелеобразующей и нефтewытесняющей композиций
 15. O.Salikhova, D.Ergasheva, G.Abdurazakova / scopus & web of science indexed<https://doi.org/10.1051>.// An in-depth exploration of the reagent-based approach for eliminating hydrogen sulphide from crude oil.
 16. Salixova O.A./ Leading ideas for sustainability. impact factor- 10.04. issue: 1 volume: 1 april 2024. page no: 43-52/ joutnal of india. // use of surfactants in oil production.