Оптимізація параметрів вибору аналітичних форм типу йонних асоціатів Al, Ga та In з гідразонами та ціаніновим барвником астрафлоксином

С.М. Сухарев®, О.Ю. Сухарева, С.В. Делеган-Кокайко

Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет",
вул. Підгірна 46, Ужгород, 88000, Україна, ssukharev@ukr.net®

Надійшла: *16 червня 2011 р* / Прийнята до друку: *22 листопада 2011* р

Показано, що критеріями вибору аналітичних форм типу йонних асоціатів Al, Ga та In з гідразонами та ціаніновим барвником астрафлоксином можуть слугувати величина дипольного моменту сполук, а також локалізація ефективних зарядів на центральному атомі та донорних атомах лігандів внутрішньої координаційної сфери комплексів. Ці критерії можна оцінити на основі квантово-хімічних розрахунків.

***S.M. SUKHAREV, O.Yu. SUKHAREVA, S.V. DELEGAN-KOKAJRO.** OPTIMIZATION OF SELECTION PARAMETERS OF THE ANALYTICAL FORMS OF Al, Ga AND In IONIC ASSOCIATE WITH HYDRAZONES AND CYANINE DYE ASTRAFLOXINE. It was shown that the criteria of selection of analytical forms types of Al, Ga and In ionic associates with hydrazones and cyanine dye astrafloxine can be used the value of compound dipole moment as well as localization of effective charges on central atom and of ligand's donor atoms in internal coordinating sphere of complexes. These criteria can be estimated on the base of quantum chemical calculations.*

Ключові слова: йонні асоціати, параметри вибору, дипольний момент, квантовохімічні розрахунки.

Keywords: ionic association, parameters of choice, dipole moment, quantum chemical calculations

Аналітичні форми типу йонних асоціатів (ЙА) металів широко використовуються для спектрофотометричного визначення іонів металів, причому часто проводять поєднання визначення металів з процесами концентрування та розділення, для чого використовують екстракцію [1, 2]. Більшість таких ЙА складаються з аніонних оксо-, родано- або галогенокомплексів металів та катіону барвника різних класів, тому досить добре вивчені [2-5] і поведінка таких систем легко прогнозується. В той же час, для екстракційно-фотометричного та спектрофотометричного визначення іонів Al(III), Ga(III) та In(III) ефективними виявилися ЙА з використанням гідразонів та ціанінових барвників (ЦБ) [6-11], які вивчені недостатньо. Складність таких ЙА полягає в тому, що до внутрішньої координаційної сфери аніонного комплексу металу входять дві депротоновані органічні молекули гідразону, а зовнішню сферу складає органічний катіон ціанінового барвника. Як імовірність утворення, так і властивості таких сполук передбачити важко, тому в кожному конкретному випадку необхідно детальне дослідження процесів утворення та екстракції ЙА металів, хоча про ефективність цих аналітичних форм нічого наперед невідомо. Тому важливим є пошук критеріїв вибору аналітичних форм типу ЙА металів з гідразонами та ціаніновими барвниками без постановки тривалого експерименту.

Одним із можливих шляхів оптимізації параметрів вибору аналітичних форм типу ЙА металів з гідразонами та ЦБ є прогнозування їх властивостей на основі квантово-хімічних розрахунків. Такі розрахунки використовуються для прогнозування реакційної здатності різноманітних основних барвників [3, 12, 13], в тому числі ЦБ, а для прогнозування поведінки ЙА Al(III), Ga(III) та In(III) з гідразонами та ЦБ квантово-хімічні розрахунки використовуються вперше.

В даній роботі на основі літературних даних про властивості ЙА Al(III), Ga(III) та In(III) з гідразонами (ацилгідразонами піровиноградної кислоти та саліцилового альдегіду) та ціаніновим барвником астрафлоксином FF (АФ) шляхом квантово-хімічних розрахунків зроблено пошук параметрів, які можуть бути використані як критерії вибору аналітичних форм визначення цих металів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В роботі використовували дані літературних джерел про деякі хіміко-аналітичні параметри ЙА Al(III), Ga(III), In(III) з гідразонами та АФ, зокрема, ступінь вилучення толуеном ЙА металів, можливість концентрування металів у вигляді ЙА екстракцією толуеном, а також стійкість утворюваних сполук.

Квантово-хімічні розрахунки проводили за допомогою пакету програм "HyperChem V. 8.0.8" напівемпіричними методами (MNDO, MNDO/d,

© С.М. Сухарев, О.Ю. Сухарева, С.В. Делеган-Кокайко

PM3 та ZINDO/1). Напівемпіричні розрахунки проводились з повною оптимізацією геометричних параметрів (норма градієнту не перевищувала 0,001 ккал/моль) в наближені обмеженого методу Хартри-Фока без урахування електронної кореляції. Оптимізація геометричних параметрів проводилася без накладання обмежень по типу симетрії, тому для попередження псевдомінімуму при розрахунках, здійснювали контроль типу стаціонарної точки (розрахунок коливальних спектрів, які не повинні містити від'ємних частот коливання). Крім геометричної оптимізації параметрів враховувалася значення ентропії системи (розраховане та експериментально знайдене).

Перевірка адекватності проведених квантово-хімічних розрахунків різними методами проводилася шляхом порівняння одержаних даних розрахунків з експериментальними результатами (значення ентропії систем, рентгенографічні дослідження), а також апробацією квантово-хімічних розрахунків для відомих подібних структур.

ЙА металів з гідразонами та АФ виділяли у твердому стані (після екстракції, шляхом видалення органічного розчинника), визначали ентропію речовини (за даними теплоємності) та параметри елементарної комірки на основі рентгенографічних досліджень. Розрахунок експериментального значення ентропії сполук проводили за даними визначення теплоємності речовин, яку проводили на приладі "ИТ-С-400".

Рентгенографічні дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі "ДРОН-2", а розрахунок типу кристалічної структури та параметрів елементарної комірки проводили за допомогою програми "Dicvol 06".

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

При виборі аналітичної форми, в тому числі типу ЙА, для екстракційно-фотометричного визначення металів важливими критеріями є не лише їх чутливість та селективність, але і такі показники як ступінь вилучення металів у вигляді аналітичної форми (ЙА), можливість концентрування ЙА металу використанням екстракції, стійкість утворюваних сполук та інші критерії, які визначають практичну придатність аналітичної форми для розробки методики визначення металів.

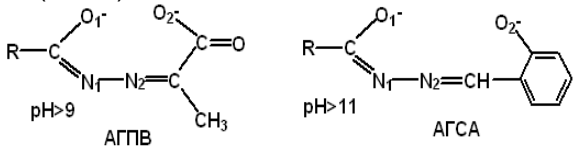
Таблиця 1. Деякі хіміко-аналітичні характеристики ЙА Al(III), Ga(III) та In(III) з АГСА та АГПВ і ціаніновим барвником АФ [6-11]

ЙА	R, % толуеном	$V_{водн}:V_{орг}$	$\beta_{ЙА}$	$\beta_{[MeL2]^-}$	$\varepsilon\cdot10^5$, л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$
$[Al(СГБК)_2]^-\cdot АФ^+$	83.3	1:1 – 10:1	$5.7\cdot10^5$	$9.7\cdot10^{11}$	0.92
$[Al(СГІК)_2]^-\cdot АФ^+$	95.8	1:1 – 50:1	$1.2\cdot10^7$	$1.2\cdot10^{12}$	1.13
$[Al(СГНК)_2]^-\cdot АФ^+$	79.8	1:1 – 8:1	$4.7\cdot10^5$	$7.7\cdot10^9$	0.71
$[Al(СГНБК)_2]^-\cdot АФ^+$	69.9	1:1 – 5:1	$2.5\cdot10^5$	$2.5\cdot10^9$	0.52
$[Al(БГПВ)_2]^-\cdot АФ^+$	81.7	1:1 – 4:1	$6.3\cdot10^5$	$8.9\cdot10^{10}$	0.83
$[Al(ІГПВ)_2]^-\cdot АФ^+$	84.2	1:1 – 5:1	$5.1\cdot10^5$	$2.4\cdot10^{11}$	0.96
$[Al(НГПВ)_2]^-\cdot АФ^+$	96.8	1:1 – 4:1	$2.7\cdot10^6$	$9.4\cdot10^9$	1.22
$[Al(НБГПВ)_2]^-\cdot АФ^+$	98.3	1:1 – 2:1	$3.5\cdot10^5$	$5.1\cdot10^9$	1.25
$[Ga(СГБК)_2]^-\cdot АФ^+$	83.9	1:1 – 15:1	$7.4\cdot10^5$	$4.5\cdot10^{11}$	0.94
$[Ga(СГІК)_2]^-\cdot АФ^+$	99.5	1:1 – 70:1	$2.8\cdot10^7$	$6.3\cdot10^{11}$	1.32
$[Ga(СГНК)_2]^-\cdot АФ^+$	82.8	1:1 – 8:1	$3.5\cdot10^5$	$4.9\cdot10^9$	0.83
$[Ga(СГНБК)_2]^-\cdot АФ^+$	79.1	1:1 – 5:1	$9.3\cdot10^4$	$1.8\cdot10^9$	0.72
$[Ga(БГПВ)_2]^-\cdot АФ^+$	89.7	1:1 – 5:1	$7.6\cdot10^5$	$2.8\cdot10^{11}$	1.03
$[Ga(ІГПВ)_2]^-\cdot АФ^+$	90.1	1:1 – 5:1	$7.8\cdot10^5$	$9.3\cdot10^{11}$	1.09
$[Ga(НГПВ)_2]^-\cdot АФ^+$	97.7	1:1 – 4:1	$5.9\cdot10^5$	$1.7\cdot10^{10}$	1.27
$[Ga(НБГПВ)_2]^-\cdot АФ^+$	98.9	1:1 – 2:1	$7.7\cdot10^4$	$3.7\cdot10^9$	1.32
$[In(СГБК)_2]^-\cdot АФ^+$	82.8	1:1 – 10:1	$9.1\cdot10^5$	$3.4\cdot10^{11}$	0.89
ЙА	R, % толуеном	$V_{водн}:V_{орг}$	$\beta_{ЙА}$	$\beta_{[MeL2]^-}$	$\varepsilon\cdot10^5$, л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$
$[In(СГІК)_2]^-\cdot АФ^+$	97.8	1:1 – 20:1	$1.3\cdot10^6$	$2.5\cdot10^{11}$	1.23
$[In(СГНК)_2]^-\cdot АФ^+$	81.1	1:1 – 8:1	$1.9\cdot10^5$	$3.6\cdot10^9$	0.77
$[In(СГНБК)_2]^-\cdot АФ^+$	78.7	1:1 – 5:1	$6.6\cdot10^4$	$9.6\cdot10^8$	0.71
$[In(БГПВ)_2]^-\cdot АФ^+$	88.6	1:1 – 5:1	$5.8\cdot10^5$	$1.9\cdot10^{11}$	0.97
$[In(ІГПВ)_2]^-\cdot АФ^+$	88.8	1:1 – 5:1	$6.0\cdot10^5$	$4.8\cdot10^{11}$	0.99
$[In(НГПВ)_2]^-\cdot АФ^+$	93.7	1:1 – 3:1	$3.2\cdot10^5$	$8.5\cdot10^9$	1.21
$[In(НБГПВ)_2]^-\cdot АФ^+$	97.1	1:1 – 2:1	$6.2\cdot10^4$	$1.6\cdot10^9$	1.24

Примітки. АГСА: СГБК – бензойної кислоти; СГІК – ізонікотинової кислоти; СГНК – 1-нафтойної кислоти; СГНБК – 4-нітробензойної кислоти. АГПВ: БГПВ – бензойної кислоти; ІГПВ – ізонікотинової кислоти; НГПВ – 1-нафтойної кислоти; НБГПВ – 4-нітробензойної кислоти.

В роботі використані дані [6-11] про властивості деяких ЙА Al(III), Ga(III), In(III) з ацилгідразонами саліцилового альдегіду (АГСА) та піровиноградної кислоти (АГПВ) і ціаніновим барвником АФ. Згідно даних цих робіт, ЙА мають склад $[MeL_2]^-\cdot АФ^+$, причому ліганди до внутрішньої координаційної сфери комплексів входять у гідразон-α-оксиазиновій формі (виступають як тридентатні ліганди O,N,O). Крім того, було показано, що до складу ЙА металів з досліджуваними реагентами не входять молекули води та гідроксил-іони.

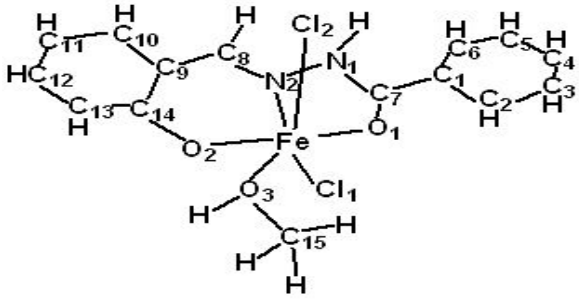
Загальні формули гідразонів у гідразон-α-оксиазиновій формі, а також нумерація атомів, які враховували при перевірці адекватності квантово-хімічних розрахунків, представлені нижче. Для порівняння нами обрані АГПВ та АГСА, які є похідними бензойної, ізонікотинової, 4-нітробензойної та 1-нафтойної кислот. В табл. 1 представлено деякі хіміко-аналітичні характеристики ЙА Al(III), Ga(III), In(III) з відповідними АГСА(АГПВ) та АФ.



З даних табл. 1 видно, що прямої залежності між стійкістю комплексів металів з гідразонами та відповідними ЙА немає, як і немає прямого зв'язку між стійкістю ЙА та ступенем його вилучення толуеном, де, очевидно, відіграє роль і ступінь гідрофобності утворюваної сполуки.

Але в досліджуваних системах, з використанням саліциліденгідразону ізонікотинової кислоти (СГІК), утворюються аномально стійкі ЙА, що дозволяє проводити 20-70-кратне екстракційне концентрування металів у вигляді їх ЙА. Утворюються, також, аномально малостійкі ЙА за участю реагенту НБГПВ, які кількісно вилучаються толуеном при однократній екстракції. Тому для з'ясування можливих параметрів впливу на ефективність ЙА, як аналітичних форм для екстракційно-фотометричного визначення Al(III), Ga(III) та In(III), нами проводилися квантово-хімічні розрахунки для комплексів металів з АГСА та АГСА, а також для відповідних ЙА з барвником АФ.

При виборі кращого напівемпіричного методу для квантово-хімічних розрахунків, який придатний для моделювання імовірної поведінки ЙА металів з досліджуваними реагентами, нами проведена попередня перевірка адекватності таких розрахунків на відомих подібних системах [14-17]. Слід зазначити, що не всі напівемпіричні методи можуть бути використані для проведення квантово-хімічних розрахунків (вплив центрального атома), а найкращі результати одержані для напівемпіричного методу PM3, який використали для подальших розрахунків. Для оцінки адекватності квантово-хімічних розрахунків (методом PM3), нижче представлено схематичне зображення комплексу $[Fe(СГБК)Cl_2(CH_3OH)]$ згідно[14], з наступними параметрами елементарної комірки: a=6.665 Å; b=13.818 Å; c=10.122 Å; V= 837 $Å^3$:



У табл. 2 представлено міжатомні відстані у комплексі $[Fe(СГБК)Cl_2(CH_3OH)]$ згідно даних [14] та одержані на основі квантово-хімічних розрахунків (PM3). Видно, що квантово-хімічні розрахунки відображають адекватну інформацію, а похибка розрахованих і реальних міжатомних відстаней у внутрішній координаційній сфері комплексу не перевищує $\pm$ 8,8%. При порівнянні квантово-хімічних розрахунків для однотипних систем, така похибка є прийнятною.

Деякі відмінності в параметрах елементарної комірки зумовлені тим, що моделювання не враховує міжмолекулярну взаємодію між комплексами, що реалізується в реальних кристалах комплексних сполук [18].

Серед представлених в табл. 1 ЙА Al(III), Ga(III) та In(III) з досліджуваними реагентами найбільш цікавими, з точки зору специфіки їх поведінки і властивостей, є ЙА $[Me(СГІК)_2]^-\cdot АФ^+$ (мають високу стійкість, достатньо високий ступінь вилучення толуеном, можливе 20-70 кратне концентрування), $[Me(СГБК)_2]^-\cdot АФ^+$ (мають достатню стійкість, достатньо низький ступінь вилучення, можливе 10-15 кратне концентрування), $[Me(НБГПВ)_2]^-\cdot АФ^+$ (мають малу стійкість, високий ступінь вилучення, концентрування практично неможливе) та $[Me(НГПВ)_2]^-\cdot АФ^+$ (мають достатню стійкість, високий ступінь вилучення, концентрування є малоефективним).

Таблиця 2. Дані параметрів елементарної комірки та довжин зв'язків між деякими атомами у внутрішній координаційній сфері комплексу $[Fe(СГБК)Cl_2(CH_3OH)]$

Дані [14]	Метод PM3
Елементарна комірка:	
a=6.665 Å b=13.818 Å c=10.122 Å	a=6.830 Å b=13.584 Å c= 4.553 Å
Міжатомні відстані:	
$Fe–O_1$ 2.068 Å (2)	$Fe–O_1$ 1.941 Å W=6.1%
$Fe–O_2$ 1.874 Å (2)	$Fe–O_2$ 1.771 Å W=5.5%
$Fe–N_2$ 2.119 Å (2)	$Fe–N_2$ 1.915 Å W=6.6%
$Fe–O_3$ 2.171 Å (3)	$Fe–O_3$ 1.979 Å W=8.8%
$Fe–Cl_1$ 2.303 Å (1)	$Fe–Cl_1$ 2.191 Å W=4.9%
$Fe–Cl_2$ 2.345 Å (1)	$Fe–Cl_2$ 2.282 Å W=2.7%

© С.М. Сухарев, О.Ю. Сухарева, С.В. Делеган-Кокайко

Таблиця 3. Результати квантово-хімічних розрахунків параметрів деяких комплексів та ЙА металів з гідразонами та АФ

Комплекс, ЙА	S	Параметри комірки	p
$[Al(СГІК)_2]^-$	832.1	a=8.98 Å; b=9.68 Å; c=10.90 Å; V=947 Å^3	7.02
$[Ga(СГІК)_2]^-$	854.8	a=8.48 Å; b=9.30 Å; c=10.56 Å; V=832 Å^3	7.44
$[In(СГІК)_2]^-$	877.9	a=10.14 Å; b=10.53 Å; c=11.49 Å; V=1127 Å^3	6.83
$[Al(СГІК)_2]^-·АФ^+$	1203.0	a=12.27 Å; b=10.57 Å; c=16.81 Å; V=2180 Å^3	3.69
$[Ga(СГІК)_2]^-·АФ^+$	1178.4	a=11.70 Å; b=10.35 Å; c=16.27 Å; V=1970 Å^3	1.69
$[In(СГІК)_2]^-·АФ^+$	1227.8	a=12.43 Å; b=8.61 Å; c=16.38 Å; V=1753 Å^3	6.25
$[Al(НГПВ)_2]^-$	921.1	a=10.82 Å; b=8.73 Å; c=12.97 Å; V=1225 Å^3	10.02
$[Ga(НГПВ)_2]^-$	915.9	a=10.46 Å; b=9.18 Å; c=13.54 Å; V=1300 Å^3	10.52
$[In(НГПВ)_2]^-$	928.7	a=11.05 Å; b=9.38 Å; c=14.29 Å; V=1481 Å^3	12.29
$[Al(НГПВ)_2]^-·АФ^+$	1212.8	a=12.82 Å; b=10.08 Å; c=16.11 Å; V=2082 Å^3	8.86
$[Ga(НГПВ)_2]^-·АФ^+$	1285.6	a=13.53 Å; b=10.47 Å; c=16.28 Å; V=2306 Å^3	8.46
$[In(НГПВ)_2]^-·АФ^+$	1343.6	a=14.10 Å; b=9.77 Å; c=16.45 Å; V=2266 Å^3	9.98
$[Al(СГБК)_2]^-$	832.5	a=9.68 Å; b=9.77 Å; c=12.35 Å; V=1168 Å^3	3.73
$[Ga(СГБК)_2]^-$	859.6	a=9.37 Å; b=9.45 Å; c=12.16 Å; V=1077 Å^3	3.76
$[In(СГБК)_2]^-$	876.8	a=9.82 Å; b=10.44 Å; c=12.66 Å; V=1298 Å^3	4.38
$[Al(СГБК)_2]^-·АФ^+$	1287.8	a=13.36 Å; b=11.61 Å; c=15.96 Å; V=2476 Å^3	13.92
$[Ga(СГБК)_2]^-·АФ^+$	1246.0	a=12.24 Å; b=10.95 Å; c=15.99 Å; V=2143 Å^3	12.93
$[In(СГБК)_2]^-·АФ^+$	1229.6	a=11.09 Å; b=11.05 Å; c=15.89 Å; V=1947 Å^3	14.81
$[Al(НБГПВ)_2]^-$	939.0	a=8.61 Å; b=9.17 Å; c=14.70 Å; V=1161 Å^3	9.22
$[Al(НБГПВ)_2]^-·АФ^+$	1328.1	a=15.25 Å; b=11.32 Å; c=15.33 Å; V=2646 Å^3	27.41

Примітки. S – ентропія, Дж/град·моль (при 293К); p – дипольний момент, Д. Параметри комірки, які експериментально визначені на основі рентгенівських дифрактограм:
$[Al(СГІК)_2]^-·АФ^+$ – a=12.69 Å; b=7.61 Å; c=16.80 Å. V=1624 Å^3 (орторомбічна система). Експериментально визначена ентропія для ЙА складає 1184.4 Дж/град×моль;
$[Ga(НГПВ)_2]^-·АФ^+$ – a=13.81 Å; b=8.93 Å; c=16.91 Å. V=2085 Å^3. Експериментально визначена ентропія для ЙА складає 1269.7 Дж/град×моль.
$[Al(СГБК)_2]^-·АФ^+$ – a=13.24 Å; b=9.81 Å; c=16.12 Å. V=2094 Å^3. Експериментально визначена ентропія для ЙА складає 1296.4 Дж/град×моль.

Таблиця 4. Ідентифікація основних сигналів рентгенівських штрих-діаграм ЙА $[Al(СГІК)_2]^-·ДІК^+$

№ сигналу	I, %	2 θ	№ сигналу	I, %	2 θ
1	51.72	12.646	10	100.0	21.146
2	31.03	13.066	11	37.93	23.566
3	31.03	13.566	12	44.83	24.066
4	20.69	14.566	13	48.28	26.316
5	12.07	15.816	14	32.76	27.316
6	39.66	17.316	15	20.69	31.736
7	39.66	17.486	16	17.24	33.486
8	51.72	17.736	17	17.24	37.736
9	46.55	18.816			

Примітки. Тип системи – орторомбічна; параметри комірки – a=12.69 Å; b=7.61 Å; c=16.80 Å.

У табл. 3, як приклад, представлені результати квантово-хімічних розрахунків для окремих комплексів металів (як вихідні дані для оцінки) та відповідних ЙА металів, а в примітках вказані деякі експериментальні дані по визначенню ентропії сполук та дані рентгенографічних досліджень. Аналогічні розрахунки проведені для всіх інших комплексів та ЙА металів. В табл. 4, як приклад, представлені дані рентгенографічних досліджень ЙА $[Al(СГІК)_2]^-·АФ^+$.

Серед представлених в табл. 1 ЙА Al(III), Ga(III) та In(III) з досліджуваними реагентами найбільш цікавими, з точки зору специфіки їх поведінки і властивостей, є ЙА $[Me(СГІК)_2]^-·АФ^+$ (мають високу стійкість, достатньо високий ступінь вилучення толуеном, можливе 20-70 кратне концентрування), $[Me(СГБК)_2]^-·АФ^+$ (мають достатню стійкість, достатньо низький ступінь вилучення, можливе 10-15 кратне концентрування), $[Me(НБГПВ)_2]^-·АФ^+$ (мають малу стійкість, високий ступінь вилучення, концентрування практично неможливе) та $[Me(НГПВ)_2]^-·АФ^+$ (мають достатню стійкість, високий ступінь вилучення, концентрування є малоефективним).

У табл. 3, як приклад, представлені результати квантово-хімічних розрахунків для окремих комплексів металів (як вихідні дані для оцінки) та відповідних ЙА металів, а в примітках вказані деякі експериментальні дані по визначенню ентропії сполук та дані рентгенографічних досліджень. Аналогічні розрахунки проведені для всіх інших комплексів та ЙА металів. В табл. 4, як при-

клад, представлені дані рентгенографічних досліджень ЙА $[Al(СГІК)_2]^-\cdot АФ^+$.

Результати квантово-хімічних розрахунків показують, що вихідні комплекси металів з гідразонами (АГСА, АГПВ) є симетричними із взаємно перпендикулярним розташуванням лігандів по відношенню до центрального атома. Ці комплекси мають відносно високий дипольний момент (p=3,6-12,5 Д), з ковалентно-іонним типом зв'язку між центральним атомом та донорними центрами лігандів, мають достатню стійкість, за виключенням комплексів металів з реагентами НБГПВ та СГНБК. Так, наприклад, виходячи із даних електронегативності, найбільша ступінь іонності зв'язків між центральним атомом і донорними центрами лігандів (O,N,O) повинна бути в комплексах алюмінію, а найменша – у комплексів індію [18]. В той же час, результати квантово-хімічних розрахунків показують, що розподіл позитивного ефективного заряду на центральному атомі змінюється в ряді Ga>Al>In, а найбільш негативний ефективний заряд на донорних атомах оксигену лігандів спостерігається в комплексах галію, що свідчить по більшу частку іонності зв'язку в комплексах галію. Найменшу частка іонності зв'язку в комплексах індію, хоча стійкість комплексів індію є найменшою.

Це, очевидно, зумовлено впливом іонного радіусу центрального атому, який зумовлює деформацію молекул лігандів у внутрішній координаційній сфері комплексів.

Квантово-хімічні розрахунки показують, що при переході від комплексів до ЙА металів, за рахунок зростання ступеня іонності в зовнішній координаційній сфері (вплив катіону АФ), у внутрішній координаційній сфері зростає частка ковалентності зв'язку [18], що супроводжується пониженням позитивного ефективного заряду на центральних атомах, а також негативного заряду – на атомах оксигену лігандів. В той же час, за рахунок впливу зовнішньої координаційної сфери комплексів на внутрішню, спостерігається значна деформація молекул лігандів.

Розмір ЙА металів з гідразонами та АФ практично не впливає на хіміко-аналітичні характеристики цих аналітичних форм, що можна було б очікувати, адже досліджувані ЙА металів є сольваторозділь-ними.

Результати квантово-хімічних розрахунків для комплексів та ЙА металів з гідразонами та АФ показують, що суттєвого впливу на властивості ЙА надає значення їх дипольного моменту. Порівняння значення дипольного моменту ЙА металів з гідразонами та АФ з їх хіміко-аналітичними характеристиками дозволяє виявити наступні особливості:

По-перше, найбільш ефективними аналітичними формами для екстракційно-фотометричного визначення металів у вигляді їх ЙА з гідразонами та ЦБ є ті сполуки, які мають значення дипольного моменту < 4 Д. Такі ЙА мають високі стійкість, ступінь екстракційного концентрування та ступінь вилучення. При утворення таких ЙА проходить різке зниження значення дипольного моменту, у порівнянні з комплексами металів з гідразонами.

Так, комплекс $[Al(СГІК)_2]^-$ має дипольний момент 7.02 Д, а комплекс $[Ga(СГІК)_2]^-$ – 7.44 Д, тоді як при переході до відповідних ЙА іде різке пониження значення дипольного моменту для $[Al(СГІК)_2]^-\cdot АФ^+$ – до 3.69 Д, а для $[Ga(СГІК)_2]^-\cdot АФ^+$ – до 1.69 Д.

По-друге, якщо значення дипольного моменту ЙА металів з гідразонами та ЦБ знаходить в межах 5-10 Д, такі ЙА можуть бути використані для екстракційно-фотометричного визначення металів (мають достатній ступінь вилучення), але вони не дозволяють проводити суттєве екстракційне концентрування металів. Наприклад, дипольний момент комплексу $[Al(НГПВ)_2]^-$ складає 10.02 Д, а відповідного ЙА – 8.86 Д, для комплексу $[Ga(НГПВ)_2]^-$ дипольний момент має величину 10.52 Д, а відповідний ЙА – 8.46 Д.

По-третє, ЙА металів, які мають дипольний момент > 10 Д, мають недостатній ступінь вилучення, щоб такі аналітичні форми можна рекомендувати для екстракційно-фотометричного визначення металів. Особливо слід відмітити ті ЙА металів, у яких при переході від комплексів до ЙА проходить зростання дипольного моменту. Такі ЙА металів з гідразонами та АФ практично не придатні для екстракційно-фотометричного визначення металів. Наприклад, комплекс $[Al(СГБК)_2]^-$ має дипольний момент 3.73 Д, а при переході до відповідного ЙА значення дипольного моменту зростає до 13,92 Д; комплекс $[Ga(СГБК)_2]^-$ має дипольний момент 3,76 Д, а відповідний ЙА – 12.93 Д; комплекс $[In(СГБК)_2]^-$ має дипольний момент 4.38 Д, а відповідний ЙА– 14.81 Д.

По-четверте, ЙА металів з деякими нітропохідними гідразонів та АФ мають високе значення дипольного моменту (>20 Д), вони є малостійкими і непридатними для екстракційного концентрування металів, але мають високий ступінь вилучення (за рахунок гідрофобності реагентів). Тому такі аналітичні форми є придатними для екстракційно-фотометричного визначення металів без їх концентрування.

Наприклад, ЙА $[Me(НБГПВ)_2]^-\cdot АФ^+$, який має високе значення дипольного моменту, і хоча утворювані сполуки є малостійкими, вони добре вилучаються толуеном за рахунок високої гідрофобності сполук, проте не дозволяють проводити екстракційне концентрування металів. Реагент НБГПВ у гідразон-α-оксиазиновій таутомерій формі має дипольний момент 17.3 Д, а дипольний момент самого барвника АФ складає 4.57 Д.

© С.М. Сухарев, О.Ю. Сухарева, С.В. Делеган-Кокайко

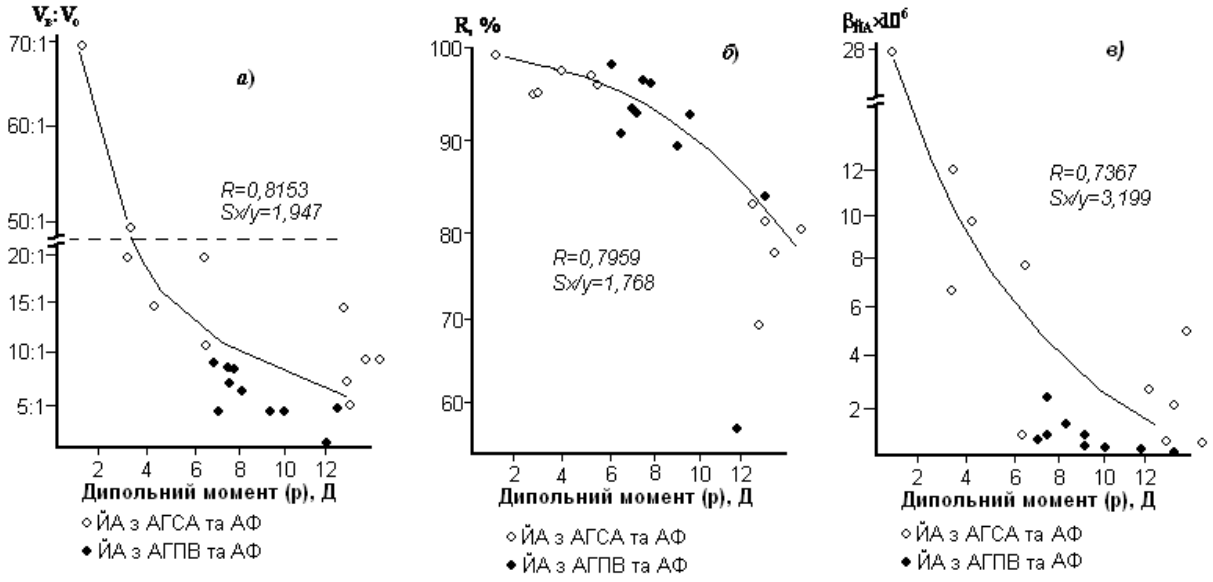


Рис. 1. Залежності впливу величини дипольного моменту ЙА металів з гідразонами (АГСА, АГПВ) та АФ на ступінь можливого екстракційного концентрування ЙА (*а*), ступінь вилучення толуеном ЙА (*б*) та стійкість ЙА (*в*).

Для підтвердження наведених даних на рис. 1. представлено залежності між значенням дипольного моменту ЙА металів з гідразонами та АФ та їх хіміко-аналітичними характеристиками: ступенем можливого екстракційного концентрування (*а*), ступенем вилучення толуеном (*б*) та стійкістю (*в*).

Залежності представлені без урахування ЙА з аномально високими значеннями дипольного моменту (реагент НБГПВ).

З даних рисунку видно, що кореляція між значення дипольного моменту ЙА металів з гідразонами та АФ та їх хіміко-аналітичними характеристиками є вираженої, хоча похибки є досить великими. Найбільш вираженими є кореляції між значенням дипольного моменту ЙА металів та ступенем можливого їх екстракційного концентрування, а також ступенем їх вилучення толуеном.

Стійкість ЙА металів залежить також від ступеня локалізації електронегативного заряду на донорних атомах оксигену, які приймають участь в утворенні зв'язку між центральним атомом та лігандами. Чим більша така локалізація, тим більш стійкі ЙА утворюються.

Можна припустити, що така закономірність зумовлена можливістю компенсації негативного заряду аніонного комплексу металу катіоном барвника, адже стеричних перешкод щодо наближення катіону барвника (атомів нітрогену, на яких локалізований позитивний заряд) до атомів оксигену лігандів, на яких локалізовано електронегативний заряд, немає. В цьому контексті важливу роль відіграє ступінь іонності зв'язків між центральним атомом та донорними центрами лігандів у комплексах і доцільно, щоб ступінь іонності цих зв'язків був якомога більшим.

Крім того, стійкість комплексів металів та утворюваних ними ЙА залежить від симетричності сполук. Чим ближче знаходиться геометричний центр сполуки (з урахуванням можливих деформацій внутрішньої координаційної сфери) до розташування центрального іону металу, тим стійкішими є сполуки. Отже, щоб ЙА металів з гідразонами та АФ були ефективними аналітичними формами для екстракційно-фотометричного визначення металів, вони повинні мати якомога менше значення дипольного моменту. Доцільним є, щоб при переході від комплексів металів з гідразонами до відповідних ЙА, значення дипольного моменту сполуки знижувалося.

ВИСНОВКИ

Запропоновано нові критерії вибору йонних асоціатів Al(III), Ga(III), In(III) з гідразонами та ціаніновим барвником астрафлоксином, як аналітичних форм для екстракційно-фотометричного визначення металів, а саме величину дипольного моменту сполуки, а також локалізацію ефективного електронегативного заряду на донорних атомах лігандів у внутрішній координаційній сфері комплексів. Ці критерії можна оцінити без постановки експерименту на основі квантово-хімічних розрахунків за допомогою пакету програм "HyperChem" напівемпіричним методом PM3.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bazel Y., Andruch V. Spektrofotometrické metody stanovenia prvkov zásaditymi farbivami: SuČasny stav a trendy - Spectrophotometric determination of elements using basic dye reagents: The present state and trends. *Chemické listy*. 2006, 100(9), 784-789.

2. Королева М.В., Зорин А.Д, Калугин А.А., Занозина В.Ф., Ерохина А.В. Цианиновый краситель астрафлоксин – реагент для селективного экстракционно-фотометрического определения микроколичеств ртути(II). *Журн. аналит. химии*. 2005, 60(9), 917-920.

3. Serbin R., Bazel Y.R., Torok M., Havel J., Balog I.S., Kormosh Z.O., Andruch V. Investigation of the reaction of Gold(III) with 2-[2-(4-Dimethylaminophenyl)-vinyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium. Application for Determination of Gold. *J. Chin. Chem. Soc*. 2009, 56(6), 1168-1174.

4. Кормош Ж.О., Корольчук С.І. Нова аналітична форма для фотометричного визначення Осмію. *Методы и объекты химического анализа*. 2007, 2(2), 182-185.

5. Кормош Ж.О., Корольчук С.І., Базель Я.Р. Екстракційно-фотометричне визначення Осмію поліметиновим барвником. *Укр. хим. журн*. 2008, 74(5), 51-54.

6. Чундак С.Ю., Сухарев С.Н. Салицилиденгидразоны карбоновых кислот как реагенты для экстракционно-фотометрического определения алюминия в виде ионных ассоциатов с цианиновыми красителями. *Журн. аналит. химии*. 1997, 52(6), 609-614.

7. Чундак С.Ю., Сухарев С.Н. Экстракционно-фотометрическое определение алюминия в водах. *Химия и технол. воды*. 1995, 17(5), 466-469.

8. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. Экстракционно-фотометрическое определение алюминия в воде. *Химия и технол. воды*. 1996, 18(5), 486-491.

9. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Делеган-Кокайко С.В. Екстракційно-фотометричне визначення алюмінію. *Наук. вісник Ужгор. університету. Серія хімія*. 2009, 21, 37-42.

10. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Делеган-Кокайко С.В. Екстракційно-фотометричне визначення галію та індію. *Укр. хім. журн*. 2010, 76(6), 110-114.

11. Делеган-Кокайко С.В., Сухарев С.М., Сухарева О.Ю.Аналітичне використання комплексів деяких тривалентних металів з гідразидами та гідразонами карбонових кислот. *Тези доп. річної Сесії наук. ради НАН України з пробл. "Аналіт. Хімія"*. Київ, 2011, С. 24.

12. Давиденко И.Г., Качковский А.Д., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И. Природа электронных переходов в цианиновых красителях, производных 7,8-дигидробензо[*cd*]фуро2,3-*f*]индола. *Укр. хим. журн*. 2008, 74(6), 110-116.

13. Andruch V., Balogh I.S., Bazel Y.R., Billes F., Kadar M., Karosi R., Parlagh G., Posta J., Simon A., Serbin R., Toroka M. Investigation of the Acid-base Properties of 2-[2-(4-Methoxy-phenylamino)-vinyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium Reagent. *Acta Chim. Slov*. 2007, 54, 551-557.

14. Aruffo A.A., Murphy T.B., Johnson D.K., Rose N.J., Schomaker V. Structural Studies of Fe(III) and Cu(II) Complexes of Salicylaldehyde Benzoyl Hydrazone, a Synthetic Chelating Agent Exhibiting Diverse Biological Properties. *Inorg. Chim. Acta*. 1982, 67, L25 - L27.

15. Liufang Wang, Ying Zhu, Zhengyin Yang, Jigui Wu. Manganese(II) complex of a hydrazone ligand derived from pyruvic acid 4-pyridine carboxylic acid hydrazide – synthesis and crystal structure. *Polygedron*. 1991, 10(20/21), 2477-2481.

16. Yang Zhengyin, Yang Rudong, Yu Kaibei. Studies on the synthesis and crystal structure of a magnesium complex with pyruvic acid isonicotinoyl hydrazone. *Polygedron*. 1996, 15(21), 3771-3775.

17. Liufang Wang, Zhouren Peng, Xin Wang, Shuyan Yu, Qinbui Luo, Qi Wang. The manganese(II) complex of a hydrazone ligand derived from pyruvic acid and semicarbazide—synthesis, properties and crystal structure. *Polygedron*. 1993, 12(12), 1505-1508.

18. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. Москва: Издательство стандартов, 1986. 240 с.

© С.М. Сухарев, О.Ю. Сухарева, С.В. Делеган-Кокайко