

УДК 547.815.1:541.6

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КСАНТЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Д. И. МУСТАФИН, О. В. СИВАНОВА, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

В присутствии хлорида цетилпиридиния ксантеновые производные — пирогаллоловый красный (ПГК) и бромпирогаллоловый красный (БПГК) — взаимодействуют с лантаноидами, при этом образуются интенсивно окрашенные, хорошо растворимые и устойчивые комплексы [3, 5, 7]. Комплексы этого типа все шире используются в различных областях химической науки и техники: в комплексомерии, ионной флотации, хроматографии, спектрофотометрических и экстракционно-фотометрических исследованиях. Образование данных комплексов во многом определяется электростатическим взаимодействием и электронным строением реагирующих партнеров.

Знание электронных и структурных параметров пирогаллолового красного, бромпирогаллолового красного, хлорида цетилпиридиния и продуктов их взаимодействия позволяет целенаправленно изменять свойства исследуемых соединений и широко использовать реакции их взаимодействия с редкоземельными элементами (РЗЭ) в практике.

Настоящая работа посвящена изучению влияния электронной структуры и электростатических потенциалов ксантеновых производных на их реакционную способность с солями лантаноидов в присутствии хлорида цетилпиридиния.

Параметры электронных оболочек пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного рассчитывали методом полного пренебрежения дифференциальным перекрытием, используя параметризацию Попла и Сегала ППДП/2, на ЭВМ БЭСМ-6 [13, 14].

Пространственные характеристики соединений и координаты атомов, необходимые для расчетов, определяли методом атом-атомных потенциалов на ЭВМ Минск-32 [2].

Как показал расчет, присутствие брома в бромпирогаллоловом красном влияет на электронные параметры только тех атомов, которые находятся в непосредственной близости от него. Так, на хиноидном кислороде и на атоме кислорода ОН-группы о-диоксигруппировки несколько уменьшается значение отрицательного заряда, на

атомах других гидроксильных групп значения зарядов практически не изменяются. Это удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, характеризующими кислотно-основные свойства четырех атомов кислорода пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного [1, 15]. Действительно, значения pK_0 и pK_1 (таблица) хиноидной и гидрооксильной групп, находящихся в орто-положении к атому брома в бромпирогаллоловом красном, существенно ниже, чем у пирогаллолового красного, а значения pK_2 и pK_3 у них близки. Таким образом, присутствие атомов брома ведет к изменению электронных параметров и физико-химических свойств атомов ближайшего окружения. На дальние расстояния влияние заместителей не передается.

На рис. 1 в качестве примера представлено распределение электростатических потенциалов в плоскости ксантенового ядра около бромпирогаллолового красного, ионизированного по окси- и сульфогруппам,

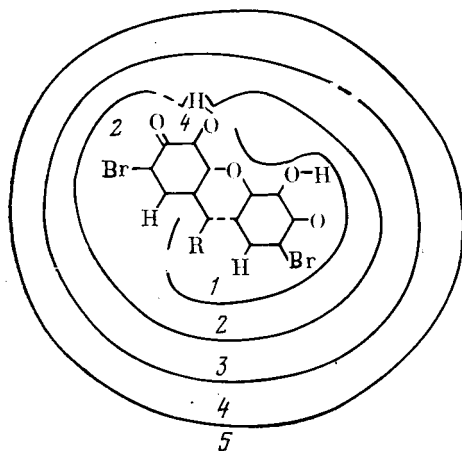


Рис. 1. Распределение электростатических потенциалов около бромпирогаллолового красного (H_2A^{2-}): $-0,400 \text{ \AA}^{-1}$ (1); $-0,250$ (2); $-0,200$ (3); $-0,150$ (4); $-0,100 \text{ \AA}^{-1}$ (5).

Значения pK пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного [7] и зарядов на соответствующих атомах кислорода

Органическое соединение	pK_0	pK_1	pK_2	pK_3	0_0	0_1	0_2	0_3
Пирогаллоловый красный	2,56	6,28	9,75	11,94				
	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$-0,218$	$-0,254$	$-0,244$	$-0,255$
Бромпирогаллоловый красный	0,16	4,39	9,13	11,27				
	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,03$	$-0,199$	$-0,247$	$-0,241$	$-0,250$

т. е. именно около той реакционной формы ксантенового соединения, которая присутствует в растворе в слабодиссоциированной и нейтральной средах и принимает участие во взаимодействии с хлоридом цетилпиридиния и гидратированными катионами редкоземельных элементов [3, 5]. На приведенном рисунке видно, что ионы $H_2A_2^{2-}$ окружены достаточно сильными отрицательными полями, смещенными в сторону о-диоксигруппировки. Эти отрицательные электростатические поля способны облегчить сближение и присоединение положительно заряженных ионов к о-диоксигруппировке.

Действительно, ранее экспериментально было установлено [4], что при введении в раствор, содержащий ионы $H_2A_2^{2-}$ пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного, гидратированных катионов редкоземельных элементов происходит при-

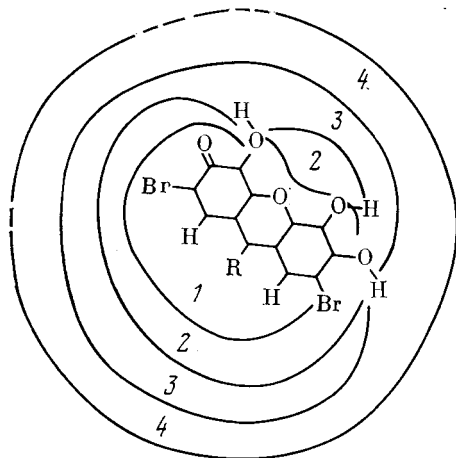


Рис. 2. Распределение электростатических потенциалов около бромпирогаллолового красного (H_3A^{1-}): $-0,300 \text{ \AA}^{-1}$ (1); $-0,200$ (2); $-0,150$; $-0,125 \text{ \AA}^{-1}$ (4).

соединение их по о-диоксигруппе, окруженной, как показали выполненные расчеты, более сильным отрицательным электростатическим полем, чем у о-оксихиноидной группировки.

Выполненные [4, 6] квантово-химические расчеты позволили установить, что в комплексе с ионами редкоземельных элементов может участвовать не только о-диоксигруппа, но и о-оксихиноидная группировка бромпирогаллолового красного и пирогаллолового красного. Причем Т. Канно [10, 11] отмечает, исследуя соединения аналогичной структуры, что реакционная способность о-оксихиноидной и о-диоксигрупп существенно зависит от кислотности среды: в кислой среде реакционноспособна первая, а в центральной — последняя группировка. Однако причина данного явления не получила глубокого объяснения. Можно предположить влияние на реакционную способность этих двух центров ксантеновых соединений электростатических потенциалов.

На рис. 2 и 3 показано распределение электростатического поля около ионизированной по сульфогруппе (H_3A^{1-}) и около нейтральной (H_4A^0) форм бромпирогаллолового красного, присутствующих в более кислой области ($pH < 3,0$). В районе о-оксихиноидной группировки ПГК и БПГК локализуется более отрицательная область электростатических потенциалов, чем около о-диоксигруппировки. Такое смещение от-

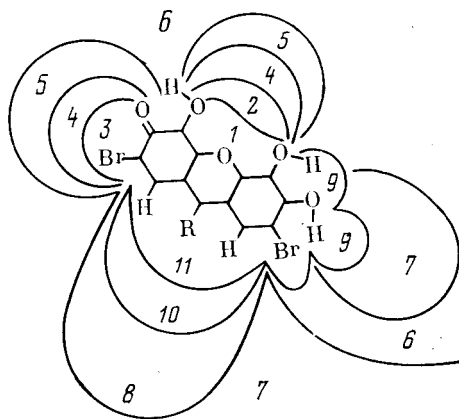


Рис. 3. Распределение электростатических потенциалов около бромпирогаллолового красного (H_4A^0): $-0,060 \text{ \AA}^{-1}$ (1); $-0,040$ (2); $-0,030$ (3); $-0,020$ (4); $-0,010$ (5); $0,000$ (6); $0,010$ (7); $0,020$ (8); $0,030$ (9); $0,040$ (10); $0,060 \text{ \AA}^{-1}$ (11).

рицательного электростатического поля к о-оксихиноидному реакционному центру может быть причиной того, что в кислой области присоединение гидратированных катионов редкоземельных элементов происходит именно по о-оксихиноидному центру.

Взаимодействие бромпирогаллолового красного и пирогаллолового красного с ионами цетилпиридиния не может не сказаться на распределении электростатических потенциалов около реакционноспособных центров ксантеновых соединений. На рис. 4 представлена рассчитанная карта электростатических потенциалов около соединения БПГК-2ЦП. Присоединение цетилпиридиния к бромпирогаллолово-красному (пирогаллолово-красному) сопровождается образованием несимметричных электростатических полей с тремя характерными областями: положительного поля у о-диоксигруппировки (I), отрицательного у бензольного кольца (II) и нейтрального поля у о-оксихиноидной группировки (III).

Положительное электростатическое поле в области I появляется как результат присоединения цетилпиридиниевого катиона к ионизированной гидроксильной группе о-диоксигруппировки. Значительный положительный заряд катиона ЦП, нейтрализуя отрицательные электростатические потенциалы около о-диоксигруппировки, способствует возникновению около нее избыточного положительного поля.

Электростатические потенциалы в области II в 3—4 раза выше таковых для индивиду-
альных бромпирогаллолового красного и

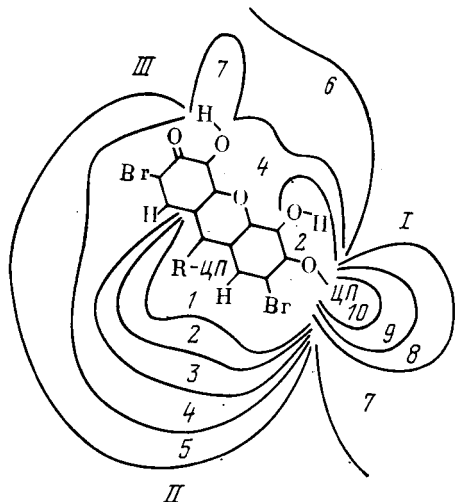


Рис. 4. Распределение электростатических потенциалов около продукта взаимодействия бромпирогаллолового красного с цетилпиридинием: $-0,150 \text{ \AA}^{-1}$ (1); $-0,100$ (2); $-0,075$ (3); $-0,050$ (4); $-0,025$ (5); $-0,000$ (6); $0,025$ (7); $0,050$ (8); $0,100$ (9); $0,150 \text{ \AA}^{-1}$ (10).

пирогаллолового красного, что вызвано частичной централизацией отрицательного заряда сульфогруппы катионами цетилпиридиния в процессе присоединения последних и бромпирогаллоловому красному (пирогаллоловому красному).

Значения электростатических потенциалов сильно изменяются у о-оксихиноидной группы. В бромпирогаллоловом красном и пирогаллоловом красном о-оксихиноидная группировка окружена сильным отрицательным полем порядка $-0,250 \text{ \AA}^{-1}$. В продуктах взаимодействия бромпирогаллолового красного и пирогаллолового красного с цетилпиридинием значения электростатических потенциалов у о-оксихиноидной группировки резко возрастают вплоть до изменения знака на противоположный. Это не может не отразиться на взаимодействии бромпирогаллолового красного и пирогаллолового красного с редкоземельными ионами, которые в присутствии цетилпиридиния координируются о-оксихиноидной группировкой.

Рассчитанные значения электростатических потенциалов могут быть использованы для определения наиболее вероятного пути образования конечных продуктов в реакциях взаимодействия либо редкоземельных ионов с системой ПГК-ЦП (БПГК-ЦП) и с резко ослабленным полем около о-оксихиноидной группировки, либо цетилпиридиния с системой ПГК-РЗИ (БПГК-РЗИ), характеризующейся определенной ориентацией редкоземельных ионов

(РЗИ) около окруженных интенсивными отрицательными электростатическими полями пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного.

Вероятно, если ориентация гидратированных металло-ионов около органического лиганда будет предшествовать нейтрализации отрицательного электростатического поля около анионов органического лиганда катионами цетилпиридиния, то скорость реакции взаимодействия увеличится. Напротив, замедление скорости химической реакции должно наблюдаться при первоочередном введении хлорида цетилпиридиния в систему. Такая постановка эксперимента необходима, когда органический лиганд образует с металло-ионами комплексы, склонные к агрегированию и выпадению в осадок. Введение в систему хлорида цетилпиридиния, замедляя скорость агрегирования, будет стабилизировать систему.

Теоретические обоснования на основе расчетов электростатических потенциалов согласуются с имеющимися в литературе [8, 9, 12] экспериментальными данными и с результатами исследования изменения во времени оптической плотности системы нитрат РЗЭ-ПГК (БПГК) — ЦП. При наличии цетилпиридиния взаимодействие солей РЗЭ с пирогаллоловым красным (бромпирогаллоловым красным) замедляется. Так, комплексообразование нитратов редкоземельных элементов в отсутствие хлорида цетилпиридиния при температуре 20°C завершается в течение 24 ч. В присутствии хлорида цетилпиридиния взаимодействие при тех же условиях длится дольше. Ускорить наступление равновесия можно нагреванием системы при температуре 80°C в течение 30 мин.

Определенное влияние на характер поглощения системы, содержащей нитрат редкоземельного элемента, ксантеновые производные, хлорид цетилпиридиния, оказывает порядок сливания компонентов, что вероятно, связано с возможным образованием в ходе взаимодействия соединения ксантенового производного с хлоридом цетилпиридиния.

Проведенные исследования показывают, что в начальный период оптическая плотность особенно возрастает в тех случаях, когда хлорид цетилпиридиния вводится в систему, в которой содержатся бромпирогаллоловый красный и нитрат РЗЭ, а катионы РЗЭ сорентированы в отрицательном электростатическом поле бромпирогаллолового красного. Когда введение хлорида цетилпиридиния предшествует введению нитрата РЗЭ, создаются условия для образования соединения ксантенового производного с хлоридом цетилпиридиния. В нем реакционноспособная о-оксихиноидная группа находится в положительном электростатическом поле, которое в силу кулоновского отталкивания препятствует сближению катионов РЗЭ с о-оксихиноидной группой. Этим можно объяснить медленный рост оптической плотности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антонович В. П., Писарева Е. Н., Грекова Н. М. и др. — Журн. аналит. химии, 1976, 31, 2302. — 2. Мустафин Д. И., Грибов Л. А., Сиванова О. В. — Журн. структ. химии, 1980, 21, 62. — 3. Полуэктов Н. С., Лауэр

Р. С., Овчар Л. А. и др. — Журн. аналит. химии, 1975, 30, 1105. — 4. Родникова В. Н. Исследование комплексообразования редкоземельных элементов с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным. — Автореф. канд. дис. Са-

ратов, 1976. — 5. Сиванова О. В., Мустафин Д. И. — Укр. хим. журн., 1980, 46, 879. 6. Сиванова О. В., Родникова В. Н., Муштакова С. П. — Ж. аналит. химии, 1979, 34, 2134. — 7. Тихонов В. Н. — Журн. аналит. химии, 1977, 32, 1435. — 8. Kohara H. — Jap. Anal., 1974, 23, 39, 9. Kohara H. — Jap. Anal., 1976, 25, 350. — 10. Kanno T. — Sci. Repts. Res. Insts. Toholu Univ., 1960, A12, 175. — 11. Kanno T. — J. Anal. Chem., 1961, 182, 455. — 12. Nisimura M. — Anal. Instrum., 1975, 13, 288. — 13. People J. A., Segal G. A. — J. Chem. Phys., 1965, 43, 10, p. 2, 136. — 14. People J. A., Beveridge D. L. — Approximate molecular orbital theory. N.Y., Graw-Hill Book, 1970. — 15. Suk V. — Collect. Czech. Chem. Commun., 1966, 31, 3127.

Статья поступила 28 апреля 1984 г.

SUMMARY

By method of complete ignoring differential overlapping of PPDP/2 parametres of electron structure of xanthene compounds, pyrogallol red and brom-pyrogallol red were calculated. The article shows that substitutes influence electron parametres of only those atoms, which are directly close to them. Under the effect of substitutes electrostatic fields change more considerably. Results of calculation of electrostatic fields near various forms of xanthene derivatives correspond to experimental data.

Under the influence of cethyepiridinium rearrangement, of electrostatic potentials in xanthene derivatives takes place, resulting in establishment of assimetric electrostatic fields and in the change in character of lantanoids complex-formation with xanthene derivatives.