

УДК 543.70+54.412.2+541.69.

ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ
В СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ*Саввин С. Б.*

Обсуждены спектрофотометрические методы анализа с применением органических реагентов в современной химии. Приведены некоторые новые органические реагенты, синтезированные в последние годы. Рассмотрены новые методические приемы спектрофотометрического анализа и аппаратные возможности. Представлены успехи, достигнутые в области развития теоретических основ действия органических реагентов; предложен новый подход к объяснению реакционной способности органических соединений. Библиография — 200 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1814
II. Основные характеристики цветных реакций	1815
III. Новые способы повышения эффективности спектрофотометрического анализа	1820
IV. О выборе органических реагентов для определения отдельных элементов	1823
V. Развитие теоретических основ действия органических реагентов	1825

I. ВВЕДЕНИЕ

Спектрофотометрические методы являются едва ли не самыми распространенными методами химического анализа. К настоящему времени практически для всех неорганических ионов найдены цветные реакции, имеющие практическое значение. Все большее число методов органического анализа основывается на соответствующих цветных реакциях. Основные достоинства спектрофотометрических методов — это высокая чувствительность, универсальность, т. е. возможность определения как малых, так и больших количеств веществ, простое аппаратное оформление, возможность автоматизации анализа.

Основой спектрофотометрического анализа являются органические реагенты (ОР), число которых постоянно возрастает. Одновременно увеличивается эффективность их аналитического действия: появляются ОР, образующие комплексные соединения с необычайно высокими молярными коэффициентами поглощения, порядка нескольких сот тысяч, что дает возможность надежно определять 0,01 мг/мл элемента и меньше. Широкая автоматизация методов требует разработки прямых и быстрых методов анализа. Это зависит в основном от двух факторов: избирательности и надежности реакций. Под надежностью можно понимать независимость полученных результатов от небольших изменений условий реакций, а также незначительное влияние на основную реакцию присутствующих в растворе других веществ. Получения наиболее надежных результатов можно ожидать при использовании ОР, которые взаимодействуют с элементами в сильноокислых средах и не требуют применения буферных растворов. При этом процедура приготовления раствора для фотометрирования сводится к простому разбавлению анализируемого раствора кислотой (что, например, позволяет выполнять анализ в жесткой жидкости); кроме того, резко снижаются возможные помехи, связанные с гидролизом ионов, образованием полимерных структур, что особенно важно при определении некоторых редких и других, преимущественно тяжелых, легко гидролизующихся элементов, таких как Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Pa. В последние годы был предложен ряд эффективных ОР, работающих в сильноокислых средах: арсеназо III и аналоги; антипирин и его многочисленные производные; реагенты трифенилметанового ряда;

флуороны; азосоединения на основе пирогаллола, пиридина и гетероциклические реагенты, а также многие другие группы и классы ОР.

Теории и практике применения ОР в фотометрии посвящен ряд монографий [1—30]. В этих работах рассматриваются вопросы синтеза ОР, их очистки и анализа [8, 12, 20, 27, 28], классификации и создания ассортимента ОР на отдельные элементы [2, 7, 9, 12, 15, 20, 23—25, 29, 30], применение ОР в спектрофотометрии и люминесценции [3, 5, 6, 9, 10, 15, 16, 20, 22, 25], для определения органических веществ [1], для определения анионов [21], применение ОР в ультрамикроанализе [4], в экстракции [14, 18], вопросы теории действия ОР [2, 7, 8, 9, 20, 23, 24, 26].

В данном обзоре мы ограничимся рассмотрением ОР, применяемых только в спектрофотометрии и люминесценции. Основное внимание уделено азозамещенным хромотроповой кислоты, поскольку именно для этих ценных в практическом отношении ОР в последние годы получены результаты, важные для развития теории действия ОР. Эти результаты в ряде случаев могут быть распространены и на другие классы ОР.

II. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦВЕТНЫХ РЕАКЦИЙ

Органические реагенты (ОР) — это органические соединения (мономерные или полимерные) различных классов, применяющиеся для качественного или количественного определения химических элементов и соединений (неорганических и органических), а также для разделения, концентрирования, маскирования и других вспомогательных или предварительных операций, предшествующих и сопровождающих определение веществ любыми методами [31, 32].

Рассмотрим несколько основных понятий, характеризующих свойства ОР и их комплексов с металлами.

1. Контрастность

Контрастность — одна из важных характеристик цветной реакции, хотя этот термин в аналитической химии точно не определен и его иногда путают с чувствительностью реакции. Реакцию называют контрастной, если при одинаковых условиях два раствора, один из которых содержит органический реагент, а другой содержит продукт аналитической реакции, существенно различаются между собою по окраске.

Количественная характеристика контрастности цветной реакции — разность $\Delta\lambda$ (в нанометрах) между максимумами полос в спектрах поглощения продукта реакции (MR) и реагента (R): $\Delta\lambda = \lambda_{\max}^{\text{MR}} - \lambda_{\max}^{\text{R}}$. Считается, что реакция малоконтрастна, если $\Delta\lambda < 40$ нм, имеет среднюю контрастность, если $\Delta\lambda = 40—80$ нм, и высококонтрастна, если $\Delta\lambda > 80$ нм. Следует учитывать и форму спектра, в частности полуширину полос поглощения. Если спектр поглощения продукта реакции имеет два максимума, то $\Delta\lambda$ обычно рассчитывают, исходя из положения двух наиболее далеко отстоящих друг от друга максимумов полос в спектрах поглощения ОР и комплекса. Наличие двух максимумов характерно, например, для ОР группы арсеназо III.

Для повышения контрастности цветных реакций есть несколько возможностей. Известно, что полнее использовать контрастные возможности реагента типа RОН можно путем подбора растворителя, способствующего отщеплению протона от гидроксильных групп. Такими растворителями могут быть диметилформамид и диметилсульфоксид, являющиеся достаточно сильными протонакцепторными растворителями. Этот способ используют, например, для повышения контрастности реакций фенолфлуорона и аналогов [33].

Второй путь улучшения контрастности цветных реакций — изменение структуры самого ОР, а в простейшем случае — введение подходящих заместителей в молекулу ОР. Обычно это негативирующие группы: NO_2 , Cl, Br. Ализарин S, многие моноазосоединения, содержащие *o,o'*-

диоксиазогруппу, при введении группы NO_2 повышают контрастность своих реакций с элементами.

Более трудной и менее изученной является задача отыскания новых ОР, дающих контрастные реакции с элементами. Чтобы решить проблему прогнозирования контрастности реакций, необходимо найти зависимость между структурными и спектрально-аналитическими характеристиками реагентов и их комплексов с элементами. Основная трудность при решении этой задачи заключается в отсутствии четкого математического определения характеристик контрастности, а также чувствительности, избирательности и других аналитических характеристик цветных реакций. Поэтому в настоящее время поиски новых или более перспективных ОР осуществляются, как правило, путем сравнения свойств ОР одного или нескольких химических классов. Примером является способ повышения контрастности цветных реакций ОР группы арсеназо III. При сохранении основного углеродного скелета молекулы ОР, путем варьирования заместителей в бензольных ядрах удалось синтезировать более 100 новых ОР; некоторые из них характеризуются очень высокой контрастностью цветных реакций [20]. Например, реагент дикарбоксибензол С, содержащий две карбоксигруппы в *орто*-положении к азогруппам, при работе в водно-органических средах (растворы ацетона, пропанола) дает контрастные цветные реакции с медью ($\Delta\lambda=106$ нм) и с марганцем ($\Delta\lambda=180$ нм). В обоих случаях для достижения высокой контрастности используют два фактора: выбор оптимальной структуры реагента и применение неводных растворителей [34].

Для повышения контрастности цветных реакций (так же как и для улучшения других аналитических характеристик) используют прием определения элементов в составе разнолигандных и разнометальных комплексов, что более подробно обсуждено ниже.

2. Чувствительность

Предложен ряд способов количественного выражения чувствительности цветных реакций [35, 36]. По-видимому, наиболее универсальной характеристикой чувствительности является ϵ — молярный коэффициент погашения¹ аналитического продукта реакции. Обычно считается, что если $\epsilon < 2 \cdot 10^4$, то реакция малочувствительная, если величина ϵ достигает $(2-6) \cdot 10^4$ — среднечувствительная и при $\epsilon > 6 \cdot 10^4$ — высокочувствительная. Существует некоторое предельное значение ϵ ($\sim 2 \cdot 10^5$). Хотя известны реакции с величиной $\epsilon > 2 \cdot 10^5$, но это, как правило, реакции умножения.

Критерием чувствительности реакции является величина «кажущегося» (или среднего) молярного коэффициента погашения. Эта величина рассчитывается по известной формуле $\epsilon = A/cl$, где A — оптическая плотность анализируемого раствора, c — концентрация определяемого вещества, l — толщина слоя фотометрируемого раствора. Условия определения элемента выбраны эмпирически, путем подбора значений рН или маскирующих комплексобразующих веществ, обеспечивающих наилучшую избирательность. При этом рассматривается механизм реакции, выход окрашенного соединения (который может быть меньше 100%), возможность образования тройных или иных комплексов и сосуществования в растворе нескольких окрашенных комплексов. Следовательно, кажущийся или средний молярный коэффициент погашения характеризует чувствительность метода анализа, а сопоставление его с истинным молярным коэффициентом погашения дает представление о степени уменьшения чувствительности метода определения по сравнению с чувствительностью самой реакции.

Рассмотрим возможные пути повышения чувствительности, различая чувствительность метода анализа и чувствительность самой реакции. Чувствительность метода можно повысить путем концентрирования опре-

¹ Здесь и далее значения ϵ приведены в л/моль·см.

деляемого элемента (например, экстракцией органическими растворителями) или путем увеличения толщины слоя фотометрируемого раствора. В методе капельных реакций имеются приемы, позволяющие на 1—2 порядка понизить предел обнаружения абсолютных количеств веществ [22]; то же относится к микрометодам количественного определения веществ [4].

Чувствительность реакции в первую очередь зависит от свойств ОР, от молярного коэффициента погашения продукта реакции. Условия реакции (рН, природа растворителя, температура и др.), как правило, оказывают незначительное влияние на ее чувствительность и определяют лишь выход продукта реакции, который в выбранных оптимальных условиях определения редко бывает ниже 70—80%. Между тем хорошо известен факт изменения характера спектральной кривой (положения максимума, интенсивности и полуширины полосы поглощения) при изменении условий реакции (рН, растворителя). Это обусловлено изменением характера взаимодействия ОР с металлом: в новых условиях образуются комплексы иного состава или строения. Так, например, для некоторых реагентов-азокрасителей установлено четыре различных механизма взаимодействия, которые осуществляются в зависимости от условий реакции [37]. Знание этих механизмов и целенаправленное изменение условий реакции — один из путей повышения чувствительности цветной реакции.

3. Избирательность

Понятия специфичности и избирательности цветных реакций рассматриваются в работах [38—41]. Под термином «избирательность органического реагента» мы будем понимать круг реакционноспособных компонентов анализируемой смеси, которые могут в принципе взаимодействовать с данным ОР, давая цветную реакцию; под термином «избирательность реакции» будем понимать круг элементов, взаимодействующих с данным ОР при определенных условиях.

Методы повышения избирательности реакции известны. В первую очередь это варьирование рН среды. В соответствии с теорией аналогий [42] в сильноокислых средах цветные реакции с кислородсодержащими ОР типа RON дают лишь элементы, катионы которых весьма склонны к гидролизу: В, Ра, Nb, Zr, Hf, U(IV), Pu(IV), Th; в умеренно кислых растворах цветные реакции дают, кроме перечисленных, еще Al, Ga, UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , Sc; в слабоокислых и нейтральных — PЗЭ, VO^{2+} , Mo, Cu; в щелочных — Zn, Ba, Sr, Ca, Mg. Оптимальные (по избирательности) условия реакции определяются природой ОР и другими факторами, но в большинстве случаев определение легко гидролизующихся элементов в сильноокислых средах более избирательно. Таким образом, учет природы ионов элементов — важный фактор повышения избирательности реакции.

Другой универсальный метод повышения избирательности определения — это применение различных маскирующих веществ, в том числе комплексонов [10, 17]. Следует отметить, что возможна и схема, когда маскируется определяемый элемент. Измеряя оптическую плотность раствора до и после прибавления маскирующего вещества, оценивают помехи, вызванные присутствием других элементов (например, UO_2^{2+} маскируется гексаметафосфатом калия при определении его с ОР типа арсеназо) [20].

Перспективный метод повышения избирательности, который со временем может стать универсальным — это определение элемента в составе смешанно-лигандного комплекса. Количество публикаций по развитию этого направления быстро возрастает; отметим только одну из последних монографий [9].

Избирательность определения элемента может быть повышена путем использования экстракционно-фотометрических схем. Речь идет не о предварительной экстракции с последующим определением элемента, а об использовании ОР одновременно для экстракционного извлечения

и для фотометрирования. Метод, который удалось распространить практически на все ОР разных классов, даже хорошо растворимые в воде, заключается в экстрагировании дифенилгуанидиниевой соли соответствующего внутрикомплексного соединения бутиловым или амиловым спиртом с последующим фотометрированием экстракта, без всяких дополнительных операций [43, 44].

Избирательность ОР определяется его структурой и природой функционально-аналитической группы. Поскольку количество возможных функциональных группировок ограничено (описано и достаточно хорошо изучено около ста группировок), большое внимание уделяется увеличению избирательности ОР, с какой-то определенной группировкой. Так, обнаружено [45, 46], что наиболее общим способом повышения селективности является введение в молекулу реагента заместителей — стерически мешающих образованию комплекса групп, близко к хелатообразующему центру. Отмечается [46], что основная причина трудности реализации высокой избирательности для ОР — это способность ионов металлов «приспосабливаться» к координационным требованиям лигандов. В этой связи принцип Шварценбаха (максимальное удовлетворение координационных требований данного иона), возможно, недостаточен, и необходимо наложение дополнительных условий структурного соответствия. В качестве альтернативы в [47] выдвинут принцип хотя бы минимального удовлетворения геометрических и донорно-акцепторных требований одного иона при возможно полном соответствии таким требованиям со стороны всех других ионов металлов.

Один из самых интересных и многообещающих способов достижения высокой избирательности или даже специфичности реакции — это применение макроциклических реагентов, в полостях которых могут разместиться только ионы с определенными координационными возможностями (см., например, [45]). Повышения избирательности ОР можно добиться также введением в его молекулу наряду с основной функционально-аналитической группой другой комплексообразующей группы [48, 49]. Еще один перспективный прием создания избирательных ОР — это синтез реагентов с гетероциклическими кольцами, содержащими атомы S, P, N и другие.

Например, роданин в свое время был предложен для осаждения Ag, Hg, Au и других элементов. Однако малая растворимость роданина и продуктов его взаимодействия с элементами и низкая чувствительность реакций не позволили широко использовать его в фотометрии. В то же время роданин, благодаря повышенной реакционной способности метиленовой группы, взаимодействует с соединениями разных классов — альдегидами, кетонами, диазосоединениями; это послужило основой для синтеза ряда новых ОР, содержащих хромофорные группы. Например, были синтезированы и изучены 5-азо- и 5-конденсированные производные роданина, его пятичленных аналогов — тиороданина, тиогидантоина, селенизороданина, 3-аминороданина, N-замещенных 3-аминороданина и шестичленного аналога — тиопропиороданина [50—52]. По чувствительности и контрастности азо- и конденсированные производные роданина и его аналогов значительно превосходят роданин. Наиболее ценными аналитическими реагентами оказались азосоединения, содержащие в качестве диазосоставляющей сульфоаминофенолы. В отличие от конденсированных производных, азосоединения лучше растворимы и более устойчивы в сильноокислых средах. Как правило, эти ОР дают и более чувствительные и контрастные цветные реакции с элементами, в частности, с благородными металлами.

Определению благородных металлов не мешает значительный избыток щелочных, щелочноземельных и цветных металлов. Можно определять одни элементы группы платины в присутствии других. Это достигается благодаря различию оптимальных условий определения (концентрации, природы кислоты, температуры) и в особенности благодаря различию кинетической активности разных комплексных соединений благородных металлов, зависящей от природы лигандов и от степени

Таблица 1

Цветные реакции некоторых платиновых элементов [50—52]

Элемент	Условия реакции	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
Реакции сульфохлорфенолазороданина		
Pt	3 M HCl	3,2
Pt	2 M H ₃ PO ₄ + 2 M H ₂ SO ₄	10
Rh	14 M H ₂ SO ₄ + 6 M CH ₃ COOH	3,5
Ir	10 M H ₂ SO ₄ + 6 M CH ₃ COOH	4
Pd	5 M H ₂ SO ₄ + 8 M H ₃ PO ₄	12
Au	1 M HCl	5,2
Ag	pH 8—10	2
Реакции сульфохлорфенолазотниопропиороданина (тиродина)		
Pt	5 M H ₃ PO ₄ + 2 M CH ₃ COOH	6,5
Au	3 M H ₂ SO ₄ + 3,5 M CH ₃ COOH	2,5
Ag	10 M CH ₃ COOH + 1 M H ₃ PO ₄	5,3

окисления центрального атома в исходных комплексных соединениях. В табл. 1 приведены условия реакций и их чувствительность для двух наиболее интересных ОР этой серии.

Еще один возможный путь повышения избирательности аналитических реакций, не связанный с изменением химического строения молекулы ОР, основан на использовании ее разных таутомеров.

Таким образом, существует довольно много путей повышения избирательности цветных реакций; некоторые из них достаточно перспективны. Вместе с тем пока не существует какого-то универсального критерия, который бы однозначно указывал путь целенаправленного синтеза ОР, специфических для каждого элемента.

В заключение этого раздела приведем несколько примеров спектрофотометрического определения анионов с применением ОР. Для определения бора наиболее часто применяют карминовую кислоту ($\epsilon = 5,7 \cdot 10^3$), диантримид ($\epsilon = 1,8 \cdot 10^4$), ализарин S (чувствительность 0,02 мкг/мл) [53]. Реагент дибромарсеназо II позволяет определять бор в среде 85%-ной серной кислоты. Реакция отличается значительной контрастностью ($\Delta\lambda = 110$ нм), чувствительностью (0,01 мкг/мл) и избирательностью [54].

Для определения сульфат-ионов наиболее перспективны ОР группы 2,7-бис-азо-замещенных хромотроповой кислоты (косвенный метод) [21]. Определение выполняют по реакции маскирования сульфатами высокочувствительных цветных реакций Ba с этими ОР. Из многих исследованных ОР для фотометрического и титриметрического определения сульфатов был рекомендован орташиловый К. В фотометрическом варианте он позволяет определять сульфат-ионы в интервале концентраций 0,03—1,5 мкг/мл. Определение выполняют при pH 4 в среде 60%-ного уксуса или спирта [55]. Разработаны и успешно применяются методики анализа самых разнообразных материалов: природных и промышленных вод, воздуха и газов, электролитов, почв, минеральных пород и др. Реакция высокочувствительна по отношению к фосфат-, арсенат-, тиосульфат- и фторид-ионам.

Для определения фторидов в настоящее время используют методы потенциометрии с ионселективными электродами и фотометрического определения с ОР. В фотометрии косвенные методы определения фторидов вытеснены практически полностью методом прямого определения фторидов в составе трехкомпонентного соединения. Найдено, что фториды могут быть определены по реакции с цирконием и одним из реагентов: арсеназо III, сульфохлорфенолом С [56, 57], ксиленоловым оранжевым или метилтимоловым синим [58]. Для определения ионов фтора используют различие в скоростях реакций с реагентом разных ионов циркония — комплексного фторидного и гидроксидного. Прямая

линейная зависимость оптической плотности раствора от концентрации фтора наблюдается в интервале 0,01—0,32 мкг/мл для ксиленолового оранжевого, 0,01—0,1 мкг/мл для сульфохлорфенола С и 0,02—1,4 мкг/мл для арсеназо III [56, 58].

Определение фосфатов в большинстве случаев выполняется по реакции образования восстановленных гетерополиоксидов. Однако возможность образования разных форм гетерополиоксидов может приводить к невоспроизводимым результатам; избирательность реакции невелика, так же как и ее чувствительность $\varepsilon = (2,1 \div 2,7) \cdot 10^4$. Для определения фосфора (в виде PO_4^{3-}) предложено использовать реакцию с ионами железа(III) в присутствии дитизона [59].

III. НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Можно выделить по крайней мере три пути повышения эффективности известных аналитических реакций: 1) использование реакций, идущих с образованием многокомпонентных комплексов; 2) применение неводных и смешанных растворителей в качестве реакционной среды; 3) применение в разных вариантах поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эти приемы относятся как к цветным, так и к люминесцентным реакциям, и позволяют иногда повышать чувствительность на порядок и выше, сдвигать в нужную сторону избирательность, улучшать надежность анализа и т. д.

1. Смешанно-лигандное комплексобразование

Смешанно-лигандное комплексобразование, т. е. переход от бинарных комплексов к более сложным, содержащим три и более компоненты, позволяет улучшать почти все аналитические характеристики цветных реакций. Этот прием широко вошел в практику химического анализа начиная с 50-х гг. и продолжает развиваться [9, 60].

Значение разнолигандных комплексов для аналитической химии обусловлено их большим разнообразием, так как смешанно-лигандные комплексы — наиболее вероятная форма существования ионов в растворе. Все эти вопросы более подробно обсуждаются в монографии [9]. Широко применяются разнолигандные комплексы в экстракционно-фотометрических методах анализа. Наиболее распространенную группу соединений в системе кислотный краситель — ион металла — органическое основание составляют соединения органических катионов с металлохромными хелатами. Роль катионов в таких соединениях сводится к нейтрализации избыточных отрицательных зарядов на ОР, обусловленных наличием сульфогрупп [45, 61] или диссоциированных оксигрупп, не принимающих участия в хелатообразовании [62, 63]. Анализ литературных данных показывает, что в качестве металлохромных индикаторов используют более 40 красителей, для нейтрализации избыточных зарядов около 20 органических катионов, известны методики определения более 30 ионов металлов [15, 18, 24, 64, 65].

Разработаны методы фотометрического определения металлов в виде комплексов с металлохромными реагентами при введении в такие системы четвертичных аммониевых солей [9]. В этом случае существенно повышается контрастность реакций. Переход к четырехкомпонентным и более сложным комплексам открывает новые возможности развития фотометрических и экстракционно-фотометрических методов анализа.

2. Органические растворители в фотометрии

Одним из новых методических приемов в фотометрии, позволяющим улучшать аналитические характеристики известных реакций, а также находить новые реакции, является применение органических растворителей, которые не только являются средой для проведения фотометри-

ческих реакций, но и существенно влияют на механизм реакций. Эффекты, наблюдаемые в фотометрии при переходе от водных сред к водно-органическим или органическим, весьма разнообразны. Возрастает чувствительность и контрастность цветных реакций, увеличивается скорость развития окраски, изменяется состав комплексов, наблюдается стабилизация комплексов с элементами в той или иной степени окисления. Наблюдаемое разнообразие эффектов обусловлено сложностью процессов, влияющих на комплексообразование. Растворители смещают таутомерные и кислотно-основные равновесия ОР, по-разному сольватируют как реагирующие компоненты, так и продукты реакции, приводят к изменению диэлектрической проницаемости среды, изменяют структуру растворов, влияют на пространственную конфигурацию комплексов.

Применение в фотометрии органических растворителей позволяет значительно расширить ассортимент ОР и маскирующих комплексообразующих соединений. В спектрофотометрии чаще всего используют наиболее доступные и хорошо смешивающиеся с водой растворители: спирты, ацетон, диоксан, карбоновые кислоты, ДМСО, ДМФА. Известны работы по влиянию растворителей на цветные реакции элементов с ОР различных классов: с азосоединениями на основе гетероциклических аминов [66, 67], формазанами [68, 69], соединениями трифенилметанового ряда [70].

Подробно исследуется влияние растворителей на реакции элементов с 2,7-бис-азозамещенными хромотроповой кислоты, а также с реагентами трифенилметанового ряда [71]. Обнаружено резкое увеличение чувствительности цветных реакций Са, Sr и Ва с ОР класса 2,7-бис-азозамещенных хромотроповой кислоты в водно-ацетоновых и водно-пропаноловых средах [71]. Так, в водно-ацетоновой смеси с содержанием ацетона 40 и 80 об. % наблюдаются высокочувствительные цветные реакции соответственно Sr и Ва с карбоксинитразо ($\epsilon \sim 1,4 \cdot 10^5$, $\Delta\lambda > 180$ нм для обеих реакций) [72], а в смеси, содержащей 75 об. % ацетона — реакция Са с метаниловым С ($\epsilon = 0,9 \cdot 10^5$, $\Delta\lambda \approx 110$ нм) [73]. В ацетоне (с содержанием воды < 5 об. %) и пропанолу ($< 0,5$ об. % воды) возможны чувствительные цветные реакции для Ni, Co, Mn(II), Cu [74]. Некоторые из них, как например с карбоксибензолом, характеризуются высокой чувствительностью и контрастностью ($\epsilon \sim 1,6 \cdot 10^5$, $\Delta\lambda > 180$ нм).

В водно-органических средах, содержащих уксусную кислоту, наблюдается резкое увеличение чувствительности и контрастности цветных реакций Al, Be, Ga и Ti с ОР на основе *o*-оксиаминофенолов [75]. Алюминий и титан в присутствии H_3PO_4 и H_2O_2 соответственно образуют тройные комплексы, не характерные для других элементов; резко увеличивается скорость развития окраски. Увеличение чувствительности и контрастности цветных реакций Be с хромазулом S наблюдается в водно-пропаноловых смесях [76].

Повышение избирательности определяется как свойствами растворителей (в основном их сольватирующей способностью), так и новыми возможностями маскирования. Так, например, в уксуснокислых средах круг элементов, способных к образованию цветных реакций, значительно более ограничен, чем в других растворителях, что само по себе повышает избирательность. Возможно, это связано с тем, что ряд элементов образует прочные ацетаты, вследствие чего утрачивается возможность их взаимодействия с ОР. Например, избирательность цветных реакций определения Be, Al и Ti может быть резко повышена при использовании в качестве маскирующих комплексообразователей галогенводородных кислот (HF, HBr, HCl), которые связывают в анионные галогенные комплексы многие мешающие элементы (In, Hg и другие) и в то же время не мешают реакциям Be, Al и Ti. В результате оказывается возможным определение Al, Be и Ti в присутствии более чем 2000-кратных избытков Ga, In, Zn, Bi и других элементов [77, 78].

Цветные реакции щелочноземельных элементов с ОР групп ортаниловых, антраниловых и бензола С в водно-органических средах

избирательно маскируются некоторыми анионами. Так, в водно-органических средах сульфаты избирательно маскируют цветные реакции Ba и Sr с метаниловым С, а оксалаты — реакции Sr с карбоксинитразо, что позволяет определять Ca на фоне Ba, а также Sr на фоне Ca [72]. В водно-пропаноловых средах наблюдается различие в маскировании цветных реакций Be и Al с хромазуролом S, что позволяет определять Be в присутствии Al [76].

Высокочувствительные реакции Ni и Mn(II) с карбоксибензолом С и Ti с нитробензолом были применены для определения этих элементов в хлороформных экстрактах после извлечения никеля с диметилглиоксимом [79], марганца — с диэтилдитиокарбаматом [80], титана с купфероном [81]. Приведенные примеры далеко не исчерпывают всех возможностей улучшения аналитических характеристик цветных реакций при использовании органических и водно-органических сред.

3. Применение поверхностно-активных веществ

Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) в фотометрическом анализе не является новым направлением, однако наиболее интересные результаты как в практическом, так и в теоретическом плане получены лишь в последние годы. Ранее было описано применение длинноцепочечных аммониевых и пиридиниевых оснований: цетилтриметиламмония [82], цетилпиридиния [83], зефирамина [84] и полиоксэтилированных эфиров алкилфенола [85]. Для анализа более удобны водорастворимые неионогенные и ионогенные ПАВ.

К катион-активным ПАВ принадлежат соли алифатических первичных, вторичных, третичных аминов, четвертичных аммониевых оснований, алкилпиридиния и ряда других азотистых оснований, таких как имидазолин, имидазол, пиримидин, оксазолин и другие. Известны также катион-активные ПАВ как соединения сульфония, фосфония, тиурония. К анион-активным ПАВ относятся алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты, алкилсульфаты и родственные соединения, содержащие в цепи дополнительные полярные группы (карбамидную, сложноэфирную и др.).

К группе неионогенных ПАВ относятся оксэтилированные жирные кислоты, сложные эфиры стеариновой кислоты и глицерина, триэтанол-амин и органических кислот, алкилфенолов, оксэтилированные высокомолекулярные спирты, блок-сополимеры окиси пропилена и этилена, полиэтиленовые производные спиртов, полиэтиленгликолевые производные амидов кислот, аминов, окиси пропилена и др.

Введение катион-активных ПАВ, особенно содержащих четвертичный атом азота и цетильный радикал, в систему ион металла — ОР (при соответствующих значениях pH) приводит к резкому увеличению контрастности и чувствительности реакций. Разработаны высокоэффективные методы определения Be, Sc, Y, PЗЭ, Al, Ga, In, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Sn, Bi, Th, U и других элементов [86—91].

Другое аналитическое применение ПАВ — это определение процентного содержания ОР в их препаратах. Метод основан на образовании глубоко окрашенных ионных ассоциатов, основных триарилметановых красителей и анион-активных ПАВ.

В литературе обсуждаются вопросы теории действия этих интересных в аналитическом отношении реакций [88—93]. Для разных типов ПАВ и реагентов механизм их взаимодействия различен. Было установлено, например, что катионные ПАВ и ОР типа пирокатехинового фиолетового реагируют при концентрации ПАВ ниже критической концентрации мицеллообразования [89—91]. Высказано предположение, что образуются соединения типа ионных ассоциатов. Однако резкое изменение окраски раствора указывает на взаимодействие катионных ПАВ не по сульфогруппам молекулы ОР, а по окси- и карбоксигруппам. Таким образом, роль ионов ПАВ сводится к дополнительному воздействию на π -электронную систему ОР, путем образования ассоциата по кислороду

свободной гидроксильной группы. Это приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения.

Несколько иная картина наблюдается при образовании хелатов фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда. В отсутствие ПАВ для этих ОР характерно образование комплексов металлов по карбоксильным группам [94]. Добавление катионных ПАВ приводит к блокированию карбоксильных групп за счет образования ассоциатов и к превращению фенолкарбоновых кислот из полифункциональных ОР в монофункциональные, поскольку остается вакантной лишь одна комплексообразующая группировка, содержащая фенольный гидроксил и карбонильный атом кислорода СООН-группы, находящийся к нему в *о*-положении. Следовательно, можно полагать, что для фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда роль катионных ПАВ не сводится только к воздействию на π -электронную систему ОР; в присутствии ПАВ меняется также характер координации атома металла. Появление узкой, хорошо разрешенной полосы поглощения и высокий коэффициент поглощения комплекса определяются особенностями строения первой координационной сферы металла. Решающее значение имеет, по-видимому, сильное поляризующее действие металла, несимметричность молекулы ОР и другие особенности электронной структуры комплекса.

При использовании неионогенных ПАВ механизм их реакций как с ОР, так и с возникающими комплексами несколько иной. Соответствующие цветные реакции наблюдаются только после достижения критической концентрации мицеллообразования ПАВ, т. е. соответствующие процессы, вероятно, протекают в мицеллярной фазе [92—99]. Такие процессы смещения равновесия в результате локального концентрирования вещества на поверхности мицелл известны и объединяются под термином «мицеллярный катализ».

Применение ПАВ в сочетании с ОР — пример того, что аналитические возможности даже хорошо известных реагентов далеко не исчерпаны, а привлечение новых идей из смежных областей наук может существенно улучшить основные аналитические характеристики целых больших классов ОР.

Можно отметить, что существенные достижения в области развития теории всех трех основных методических приемов (использование разнотеллированных и разнометалльных комплексов, неводных растворителей и поверхностно-активных веществ в спектрофотометрии) уже сейчас позволяют вести работу по усовершенствованию этих методов не случайно и бессистемно, а более целенаправленно. Этому способствует также и то, что главные элементы теории всех трех методических приемов имеют единую физико-химическую основу — это интенсивно разрабатываемые представления о поверхностных и сольватационных эффектах, о явлениях гидрофобной гидратации, о структурировании растворителей, о влиянии этих явлений на таутомерные и кислотно-основные равновесия ОР и в конечном счете на механизмы процессов комплексообразования [90, 91, 94, 100].

IV. О ВЫБОРЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Благодаря успехам синтеза число ОР, предлагаемых для определения отдельных элементов, возрастает непрерывно и достигло уже нескольких тысяч. Основной трудностью для химика-аналитика является не отыскание ОР для определения какого-либо элемента, а выбор лучшего из многих. Из литературных источников не всегда бывает ясно, является ли новое описываемое соединение наиболее эффективным ОР на данный ион или же автор проводит изучение этого соединения наряду с другими соединениями, часто аналогами известного ОР, для получения более полной картины взаимодействия ОР сходной структуры с ионами элементов. Поэтому большое внимание в последние годы уделяется работам по получению сравнительно-аналитических данных, ха-

рактеризующих эффективность применения разных ОР для определения отдельных элементов.

Основные характеристики, которые должны быть положены в основу выбора реагента — это 1) чувствительность, которая может быть выражена через молярный коэффициент погашения или с помощью других параметров; 2) стабильность продукта реакции, выражаемая через константу устойчивости; 3) связанное с этими двумя величинами предельное разбавление или предел обнаружения; 4) избирательность по отношению к анионам; 5) значение рН среды, необходимое для максимального выхода комплекса (как правило, более ценные ОР позволяют определять элементы в более кислой среде). Не менее важными характеристиками являются также контрастность цветных реакций $\Delta\lambda$, влияние реагента (как фона) при оптимальной (рабочей) длине волны ($\epsilon_{\text{MR}} - \epsilon_{\text{R}}$ или $\epsilon_{\text{MR}}/\epsilon_{\text{R}}$ при $\lambda_{\text{опт}}$), избирательность по отношению к катионам, а также скорость установления равновесия, стабильность ОР и продукта реакции по отношению к действию окислителей, восстановителей и другим внешним воздействиям, экстрагируемость комплекса и т. д.

Избирательность ОР — один из наиболее важных критериев его аналитической ценности. Однако число специфичных или высокоизбирательных ОР крайне ограничено. Поэтому в работах последних лет все чаще рассматривается вопрос о создании для каждого элемента ассортимента ОР, взаимно дополняющих друг друга по избирательности. В зависимости от предполагаемого содержания в анализируемом объекте других мешающих элементов используют тот или иной ОР или же, если возможно, один из ОР применяют для отделения, а другой — для определения элемента.

Например, для определения циркония взаимно дополняющими друг друга ОР являются арсеназо III и сульфохлорфенол С. Арсеназо III позволяет определить Zr в присутствии Nb, Mo, Cu, однако успеху анализа сильно мешают Th, U, PЗЭ. Сульфохлорфенол С, напротив, позволяет определять Zr в присутствии Th, U, PЗЭ, а наличие Nb, Mo, Cu мешает анализу. Такие пары ОР можно подобрать для многих элементов. Если анализируемый раствор сложен и содержит широкий набор элементов или если состав раствора заранее не известен, то один из дополняющих ОР можно использовать для выделения определяемого элемента (например, экстракцией Zr вместе с Nb, Mo, Cu), а затем в экстракте определить Zr с помощью арсеназо III; при этом выделенные вместе с цирконием элементы не мешают анализу.

Создание ассортимента ОР для определения каждого элемента позволяет в аналитической практике ограничиться широким использованием

Таблица 2

Примеры групповых реагентов для фотометрического и экстракционно-фотометрического определения элементов

Реагент	Элементы
Хромазурол S	Be, Al, Ga, Zr, Th, Fe, V, Cu, Mn, Sn, Ti
Антипирин С	Be, Ca, Cu, Ni, Zn, La, Ge, U(VI), Th, Al, Ga, In, Zr, Sc
Арсеназо I	U, Th, Zr, Sc, PЗЭ, Al, Be, Ti, Nb, V, In
Арсеназ III	Th, Zr, Hf, Np, Pu, Pa, U, Sc, PЗЭ, Pd, Ca, Pb
Арсеназо М	PЗЭ, Cu, Pb, Ca, Sr, Th, Ba, Bi, Zr, Hf, Mg, Al, Zn, Cd, Ga, In, Mn, Ni, Ru, V
Дитизон	Pb, Zr, Cd, Hg, Ag, Cu, Bi, Pd, Mn, Fe, Co, Ni
Диэтилдитиокарбамат натрия	Ti, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Bi
Ксиленоловый оранжевый	Al, Be, V, Ga, Zr, Fe, Cd, In, Cu, Mo, Nb, Sn, Pd, Pb, Tl, Ti, Th, Bi, U
Метилтимоловый синий	Al, V, Ga, Fe, In, PЗЭ, Ca, Mg, Mn, Cu, Ni, Pb, Ti, Th, Zr, Zn
Пиридилазорезорцин	Nb, Ta, Co, Pd, In, Ga, PЗЭ, Cu, Zn, Cd, Tl, Sc, Th, Pb, Bi, U
Сульфохлорфенол С	Nb, Zr, Sc, Mo, Al, Ga, In, Cu, V
Торон I	Th, U(IV), Zr, Be, Se, Pu, Np

лишь немногих из синтезированных ОР, реагентов групповых, каждый из которых в принципе пригоден для определения нескольких элементов. Преимущество применения в аналитической практике ограниченного числа групповых ОР состоит в том, что их всесторонне изучают и выбирают наиболее обоснованную и рациональную схему определения каждого элемента. В табл. 2 приведены некоторые из важнейших групповых ОР, применяющихся для спектрофотометрического определения элементов, и элементы, с которыми они дают наиболее характерные цветные реакции. Создание рационального ассортимента ОР для определения отдельных элементов представляет собой сложную и достаточно трудоемкую работу, поскольку при этом должны быть учтены многочисленные факторы, как научного, так и производственного характера. В СССР эту работу выполняют несколько групп исследователей [6, 7, 15, 18—21, 23—27, 29, 101—117].

У. РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ДЕЙСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Работы, проводимые в области теории действия ОР, как правило, могут быть отнесены к трем направлениям: 1) получение достоверных термодинамических и кинетических характеристик процессов, приводящих к определенному аналитическому эффекту; 2) изучение механизма комплексообразования, т. е. установление последовательных ступеней образования продукта реакции; выяснение строения ОР и конечного продукта реакции при разных условиях; 3) изучение непосредственно того эффекта, который определяет аналитическую ценность ОР, т. е. природы цветных реакций в случае ОР для фотометрии, люминесценции и др.

Вопрос о строении ОР и их комплексов с элементами — основа всех последующих теоретических построений, связанных как с объяснением аналитических эффектов данного ОР, так и с возможностью в какой-то мере прогнозировать свойства новых ОР. Бабко отмечал [16], что очень часто структурные формулы комплексов элементов даже с известными ОР существуют «по давности» и переписываются из одной статьи в другую без должного обоснования. Это говорило об определенном отставании в разработке общей теории действия ОР, по сравнению с успехами, достигнутыми в области их практического применения. Действительно, для многих ОР и их комплексов с металлами даже установление классической структурной формулы является нетривиальной задачей.

Хорошо известны первые работы Чугасва, Файгля, Белчера, Кульберга, часть из них упоминается в обзорах [32, 118]. Работы Алимарина внесли большой вклад в развитие представлений о функциональных группировках ОР, о связи между структурой и свойствами ОР [119, 120]. Позднее Кузнецов развил ряд теоретических представлений, объясняющих аналитическое действие ОР: о круге элементов, образующих комплексы с реагентами данной структуры (теория аналогий) [42, 121], о механизме твердофазных цветных реакций [122], о внутримолекулярной диссоциации (нонизации) [123, 124]. Были развиты теоретические основы экстракционно-фотометрических методов определения элементов применительно к растворимым в воде комплексам [44, 125, 126].

Последующие работы касались изучения и объяснения механизма аналитического действия арсеназо III и аналогов [127], теории цветных реакций гидроксилсодержащих азосоединений [128, 129], изучения кислотной диссоциации [130] и протонизации [131] ОР, установления взаимной связи между условиями реакции и свойствами как ОР, так и катиона металла (константой протонирования реагента, произведением растворимости гидроокиси металла и рН полуреакции) [132]; установления четырех типов цветных реакций ОР с элементами, различающихся структурой комплексов и их химико-спектральными свойствами [37, 132—135]. Изучалась теория действия азосоединений как индикаторов [136]; были развиты теоретические основы использования водно-орга-

нических растворов как среды для проведения цветных реакций [74, 100, 137—139]; изучены строение и свойства смешанно-лигандных комплексов [140]; применены атомные модели для установления строения ОР и их комплексов [141]; методом ЭПР [142] определено строение некоторых комплексов; предложено новое толкование понятия функционально-аналитической группировки ОР [143]; изучена кинетика быстро протекающих цветных реакций [144, 145]; разработана теория применения ПАВ в спектрофотометрии [86—96].

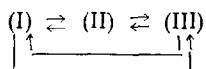
1. Химические и физико-химические методы установления строения реагентов и комплексов

Физико-химические методы изучения строения реагентов и внутри-комплексных соединений элементов с ОР (спектрофотометрия, ЭПР, потенциометрия, ИК-спектроскопия) позволяют получать только косвенную информацию о строении вещества. Прямые физические методы (рентгеноструктурный анализ) применимы не во всех случаях. Пожалуй, только метод ЯМР в разных вариантах с его все возрастающей аппаратурной мощностью, может стать в ближайшем будущем надежным и универсальным методом органического структурного анализа.

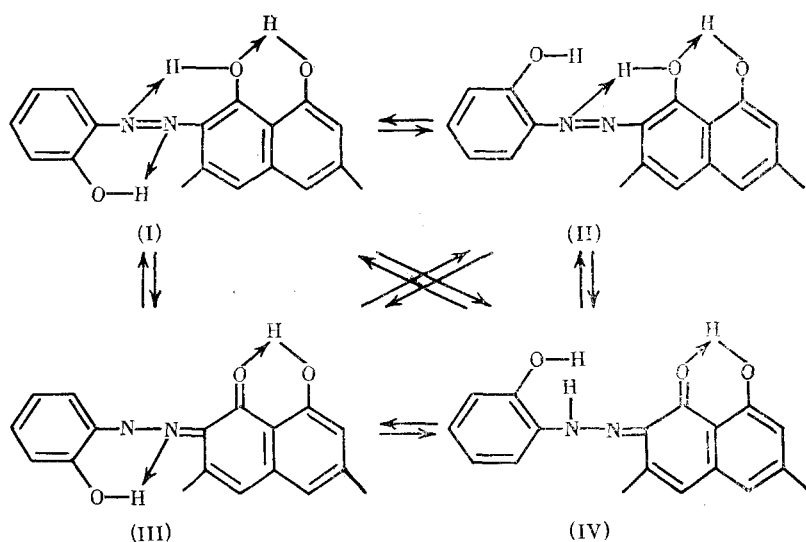
Структура ОР, его таутомерное и ионное состояния, в основном, и определяют процессы комплексообразования и, в конечном счете, аналитический эффект реакции. Сложность установления строения ОР и структуры его отдельно существующих форм обусловлена тем, что все химические и физические свойства ОР проявляются интегрально, т. е. могут быть обусловлены одновременным присутствием ряда равновесных форм [146]. Традиционные физико-химические, в том числе спектрофотометрические методы, не всегда позволяют получить нужную информацию. Так, например, для простейшего ароматического азосоединения — азобензола — существуют две стереоформы: *цис*- и *транс*-азобензол [147]. Эти формы различаются дипольными моментами, температурой плавления, их пространственные различия установлены кристаллографическими исследованиями. Аналогичные пространственные изомеры найдены у ряда замещенных азобензолов и азонфталинов [148]. При определенных условиях обычно превалирует одна из ионных и таутомерных форм реагента. В этом случае для установления последовательности стадий кислотной ионизации хорошие результаты дает одновременное применение спектрофотометрических и потенциометрических методов исследования [149]. Однако полученные данные следует рассматривать как предварительные.

Вообще, учет таутомеров, особенно для ОР-азосоединений, наиболее сложный вопрос, не всегда решаемый классическими спектрофотометрическими методами исследования реакций. Рассмотрим в качестве примера наиболее простой по структуре ОР — кислотный хром темно-синий [141, 150]. Можно представить четыре равновесные формы только одного ионного состояния этого реагента в 0,1 М H_2SO_4 : (I), (II), (III) и (IV), см. с. 1827.

Авторы [150] постулируют существование реагента в единственной форме (II) и проводят расчеты констант диссоциации именно для этой формы. Для тех же условий в работе [151] постулируется равновесие (II) \rightleftharpoons (IV). Более поздние квантовохимические расчеты показали [152], что состояние реагента в 0,1 М H_2SO_4 хорошо описывается схемой:



Явление таутомерии хорошо известно, но до недавнего времени эти процессы рассматривали лишь в единичных работах [153, 154]. При этом обычно предполагалось, что таутомерное равновесие практически нацело сдвигается в сторону одной из форм. Между тем при установлении состояния и характеристики реакционной способности ОР необходимо прежде всего доказать существование одной формы или оценить

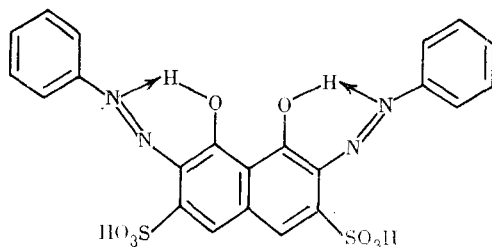


концентрацию других форм, которые, если они существуют, могут взаимодействовать с ионами металлов. Как известно, металл взаимодействует не обязательно с преобладающей в растворе формой ОР. Наличие ионов металлов может сдвинуть равновесие в сторону образования комплексного соединения с такой формой ОР, которая в отсутствие металла была менее устойчивой и находилась бы в растворе в небольшой концентрации. Все это необходимо принимать во внимание при расшифровке механизма комплексообразования.

Можно привести множество примеров, когда для одного и того же комплекса на основе его изучения физико-химическими методами разные исследователи предлагают несколько различных структур. Ниже рассматриваются другие методы, развиваемые в последние годы, которые позволяют получить некоторую новую информацию о структуре комплексов и механизме реакций.

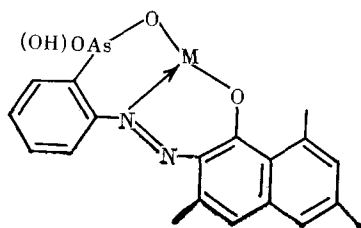
2. Метод атомных моделей

Давно и широко применяющийся в теоретической органической химии метод пространственных масштабных атомных моделей в ряде случаев оказывается очень полезным при установлении строения ОР и комплексов. Например, атомные модели наглядно показывают, что для ОР — азозамещенных хромотроповой кислоты ввиду стерических препятствий со стороны сульфогрупп нафталинового ядра единственно возможной плоской конфигурацией является *транс*-конфигурация молекулы. Таким образом, например, азо-форму реагента, называемого бензол-ом С, можно изобразить только в виде следующей структуры:



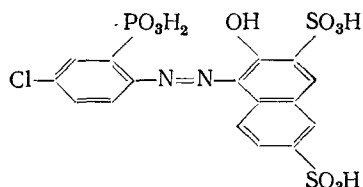
Метод атомных моделей позволил установить, что наличие в ОР объемистых групп (AsO_3H_2 , PO_3H_2 , SO_3H и даже COOH) в *о*-положении к азогруппе не позволяет катиону металла приблизиться к азогруппе в плоскости молекулы ОР и, следовательно, ион металла должен находиться несколько выше или ниже плоскости молекулы реагента [141].

Например, изображаемые обычно структуры комплексов типа:



в принципе возможны, однако при условиях разворота плоскостей бензольного и нафталинового колец на угол $\sim 25-30^\circ$ и расположения атома металла выше плоскости каждого из колец. Только в этом случае осуществляется наиболее плотное соприкосновение, в пределах суммы средних величин ионных радиусов, атома металла с атомами солеобразующих групп и с атомом азота азогруппы.

Пространственные атомные модели позволили установить и другие особенности строения ОР и комплексов. Например, в работе [141] найдено, что при взаимодействии иона металла с хлорфосфоназо Р



при составе комплекса MeR_2 реально осуществимой является структура, в которой две молекулы этих ОР расположены вокруг иона металла с координационным числом 6. В этом случае конструкция молекулы пропеллерная; плоскости бензольных и нафталиновых колец попарно параллельны. В молекуле ОР угол между плоскостями двух колец составляет $25-30^\circ$; фосфогруппы расположены сверху, вне плоскости, атом металла также находится вне плоскостей бензольных и нафталиновых колец. Анализ модели показывает, что может быть осуществлена и другая конструкция, в которой обе азогруппы находятся в одной плоскости с атомом металла.

Приведенные примеры показывают полезность использования метода атомных моделей для предварительного анализа возможных структур, установления принципиальной возможности или невозможности их существования.

3. Квантовохимические методы исследования цветных реакций

Для исследования сложных ОР, обладающих определенной спецификой, квантовохимические методы применяют около 20 лет. Они открыли путь к решению некоторых важных вопросов теории действия ОР, на которые не могли дать ответа применявшиеся ранее традиционные методы [155—159]. Так, в простом варианте Хюккеля квантовохимический метод МО ЛКАО позволяет рассчитать положение полос спектра поглощения ОР, оценить полную π -электронную энергию системы и относительные интенсивности полос. Полученные расчетные характеристики нескольких структур (положения максимумов полос поглощения и их интенсивности) сравниваются с экспериментальными, на основании чего делается выбор структуры.

Метод ЛКАО также позволяет получать дополнительные сведения об электронной структуре молекулы ОР и комплекса: о порядке связей (степени двоевязанности), о π -электронных зарядах на атомах и об индексах свободной валентности для отдельных атомов, т. е. представить молекулярную диаграмму ОР.

За последние годы был накоплен обширный материал по квантово-химическому изучению ОР разных классов и их комплексов с элементами. Кроме упоминавшихся, укажем еще несколько оригинальных работ [160—164], обзоров и монографий [20, 26, 165]. В настоящей статье нам бы хотелось отметить только некоторые особенности применения квантово-химических методов, границы их возможностей и перспективы дальнейшего использования.

Структурная сложность многих ОР, наличие нескольких функционально-аналитических группировок, возможность таутомерных превращений и пространственной изомерии делают задачу изучения механизма комплексообразования и природы цветных реакций весьма трудной. Поэтому при расчетах электронных и энергетических характеристик как ОР, так и комплексов исходят из упрощенной модели этих соединений. Так как атомы S, As и P, входящие в кислотные группы SO_3H , AsO_3H_2 , PO_3H_2 и другие подобные им, не имеют неподеленной пары электронов, их π -системы могут считаться изолированными и в сопряжении практически не участвуют. Влияние таких групп можно рассматривать как возмущение, изменяющее кулоновский интеграл соседнего с этой группой углеродного атома, следуя предложению Уэлленда и Полинга [166]. Необходимые для этого параметры гетероатомов рассчитывают по методике Раша [167]; интегралы перекрывания находят из таблиц [168, 169]; потенциалы ионизации из работы [170]; эффективные заряды рассчитывают по правилу Слетера [171]; межатомные расстояния берут из таблиц [172]. Учет гетероатомов, входящих в π -систему, проводят введением полуэмпирических параметров для кулоновских и резонансных интегралов [26].

В настоящее время задача квантовохимической теории строения и действия ОР является достаточно ограниченной. Необходимо прежде всего понять природу многих уже известных фактов, например, влияния типа заместителей, их расположения и др. Используя полученные данные, можно сформулировать некоторые предложения по изменению структуры данного ОР, которые могут привести к требуемому изменению его свойства: увеличению чувствительности, избирательности, контрастности реакции, прочности комплекса и т. д. На основе этих предложений синтезируются новые ОР, аналитическая ценность которых проверяется затем на практике.

Рассмотрим вопрос о том, каков круг реально решаемых расчетными методами квантовохимической теории многоатомных молекул задач, которые могут представить интерес для изучения ОР. Наиболее распространенным расчетным методом является метод самосогласованного поля, или метод Хартри-Фока-Рутана, который при учете корреляционных эффектов способен обеспечить решение весьма большого числа практически важных задач [26, 173, 180]. При расчете многоатомных молекул возникают математические трудности, и исследователи вынуждены вводить разного рода приближения и переходить от строгих к полуэмпирическим вариантам теории [174].

Подобные методы все еще сложнее чем, например, методы Хюккеля или Паризера — Парра — Попла, и требуют для своей реализации большего машинного времени; однако, развитие ЭВМ делает возможным их массовое применение.

Остановимся на некоторых выводах, которые можно сделать на основе имеющегося опыта по использованию квантовохимических методов для решения различных задач, связанных со строением и свойствами ОР. Одна из первых задач в области теории ОР, которая начала решаться методами квантовой химии — это объяснение их цветности и причин ее изменения при комплексообразовании. Можно сказать, что эта задача является одной из самых важных и, более того, она лучше всего может быть решена с использованием квантовохимических методов. Подавляющее большинство ОР обладает развитой сопряженной системой, и длинноволновые полосы в спектре связаны с π — π -переходами (переходы между состояниями делокализованных электронов) — это

позволяет эффективно использовать различные методы, основанные на π -приближении. Для расчета электронного спектра предпочтительным является метод Паризера — Парра — Попла, позволяющий в сочетании с методами наложения конфигураций упростить проблему выбора параметров и рассчитать не только синглетные, но и триплетные возбужденные состояния [173]. В результате можно включить в круг исследований и спектры люминесценции — весьма перспективное направление в аналитическом применении ОР. Для этой цели метод Хюккеля принципиально неприменим.

Главная трудность при расчетах электронных спектров заключается в том, что, поскольку используется полуэмпирический метод, необходимо подобрать такую систему исходных параметров, которая удовлетворительно описывала бы не только спектр данного ОР (это сделать не трудно), но и обладала бы свойством переносимости для молекул определенного класса, что обеспечивало бы возможность предсказания спектральных свойств для большой группы реагентов.

Проведя соответствующие расчеты как для ОР, так и для комплекса, можно выявить направление поисков новых реагентов. Полезным при этом является построение схем зависимости положений длинноволновой полосы поглощения от места введения заместителя в молекулу ОР. Примеры таких схем можно найти в работе [174].

Пользуясь подобным подходом и сопоставляя волновые функции высшей заполненной и низшей вакантной орбиталей молекул изомерных фенолазонафтолов, авторы работы [175] пришли к выводу, что азопроизводные 1-нафтола должны давать более контрастную реакцию, чем азопроизводные 2-нафтола. Синтезированные реагенты подтвердили выдвинутое предположение. Теоретический анализ позволил также сделать вывод о возможности увеличения контрастности реакций за счет введения заместителей в ароматические ядра молекул ОР, причем целесообразно использовать заместители, оказывающие только индуктивное влияние. В результате был создан ОР — пикрамин эпсилон, дающий почти в два раза более чувствительную реакцию с цирконием и медью, чем известный до этого пикрамин Р [176].

Квантовохимические расчеты помогли установить перспективность синтеза новых ОР, содержащих *o,o'*-аминооксизабогруппировку и *o,o'*-карбоксаминиазогруппировку. Эти ОР оказались очень чувствительными и избирательными при реакциях с палладием, родием, молибденом, платиной [177]. На основании предварительного расчета был синтезирован *N*-метиланабазин- α -азо-4-циклогексилрезорцин для фотометрического определения индия [178].

Наряду с исследованиями спектральных свойств, квантовые методы оказываются полезными и в других случаях. Их можно применять, например, при изучении переноса заряда при окислительно-восстановительных реакциях. Так, в результате квантовохимических исследований электронного строения ОР в зависимости от характера заместителя проведен направленный синтез новых реагентов: 4-арсоно- и 4-фосфонофенилантраниловой кислоты, фосфонодифениламина и дифосфонодифениламина, которые являются хорошими окислительно-восстановительными реагентами для определения железа, хрома и ванадия [179].

Примеров направленных синтезов ОР пока немного, но следует отметить, что и специальных квантовохимических исследований, имеющих целью предсказание новых реагентов, еще тоже очень мало. Ограниченность примеров подобного рода вызвана главным образом тем, что химико-аналитики мало используют в своих работах методы квантовохимических расчетов, особенно те, где учитываются все валентные электроны, такие как ППДП, ЧПДП и особенно МЧПДП/3 [180].

Необходимо обратить внимание на большую пользу, которую может извлечь теоретическая аналитическая химия, применяя наряду с привычным языком структурных формул язык молекулярных диаграмм, основанных на понятиях дробного заряда на атомах и дробного порядка связи. Многочисленные примеры показывают, что молекулярные диа-

граммы во многом способствуют расшифровке аналитических реакций. Существенно, что такие молекулярные диаграммы сравнительно мало меняются при переходе к более сложным методам их расчета.

4. Конформационный анализ

Важнейшей характеристикой ОР и комплексов, которая может быть с успехом изучена средствами современной теоретической химии, является геометрия систем. Исследование геометрических параметров особенно важно потому, что ход реакций комплексообразования и спектральные свойства сложных молекул во многом определяются их формой и геометрией.

Для определения геометрии молекул может быть использован метод теоретического конформационного анализа, основанный на приближении парных атом-атомных потенциалов. Этот метод, рассмотренный в монографиях [181, 182], широко используется для изучения самых разнообразных органических соединений, включая крупные биологические объекты. Почти во всех случаях, где была возможность сопоставления результатов подобного конформационного расчета с данными эксперимента или с результатами других независимых расчетов, оказалось, что метод достаточно надежен. Это позволяет рассматривать его как метод, обладающий высокой предсказательной силой [183].

Математическая задача сводится к поиску минимума потенциальной энергии системы при вариации межатомных расстояний. Эта задача может быть решена с помощью хорошо известных математических приемов. Простота используемого выражения потенциальной энергии позволяет полностью формализовать эту задачу и разработать специальные программы для ЭВМ, отличающиеся, с одной стороны, большой мощностью, а с другой — простотой представления исходных данных; это делает методы теоретического конформационного анализа широко доступными.

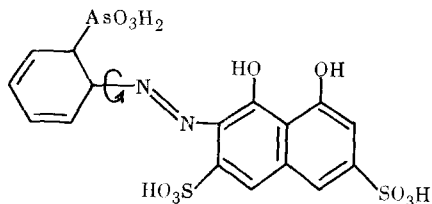
В работе [183] рассчитаны конформации ряда ОР группы арсеназо III и родственных соединений, рассмотрены возможности вращения вокруг связей $C_{Ar}-N$, $N=N$, $C_{Ar}-AsO_3H_2$, $C_{Ar}-SO_3H$, $C_{Ar}-COOH$, $C_{Ar}-OH$ и деформации валентных углов при атомах азота азогруппы и атома кислорода оксигрупп. Расчеты показали, что лишенный заместителей скелет молекул таких ОР как арсеназо III является плоским. Поворот вокруг связи $C_{Ar}-N$ у нафталинового ядра приводит к тому, что появляются пространственные изомеры, различающиеся ориентацией азогруппы. Независимо от ее ориентации все изомеры оказываются энергетически равноценными. Замещение атомов водорода в положениях 1 и 8 нафталинового ядра на оксигруппы приводит к резкой дифференциации возможных конформеров по энергии: конформации, в которых возможны водородные связи $O-H...N$ энергетически выгоднее (приблизительно на величину энергии образующихся H -связей) тех конформаций, в которых водородные связи отсутствуют. Возможно в принципе и образование конформеров, содержащих водородную связь $O-H...O$ (несимметричные конформации). Все возможные конформации такой молекулы являются плоскими.

Наличие в этой системе объемной вращающейся группы резко усложняет картину и приводит к тому, что основные конформации молекулы становятся неплоскими. Наиболее низкой энергией обладают те конформации, в которых образуются две водородные связи. В равновесных смесях при обычных температурах, возможно, присутствуют только такие формы, поскольку они более энергетически выгодны (энергетический выигрыш составляет 10—20 ккал/моль).

Для выяснения механизма комплексообразования или для интерпретации экспериментального материала по комплексообразованию азореагентов с элементами недостаточно лишь знания равновесной геометрии конформеров; необходимо знать, насколько жестки те или иные конформации, с какими приблизительно энергетическими затратами

может происходить вращение вокруг связей до достижения геометрии, наиболее благоприятной для образования комплекса; важно также оценить возможность перехода одной конформации в другую.

Такие расчеты для арсеназо I



показали [184], что вращение относительно связи $C_{Ph}-N$ (показано стрелкой на схеме) достаточно свободное: поворот на $\sim 30^\circ$ требует расхода энергии ~ 1 ккал/моль; следовательно, при комплексообразовании ОР легко может изменить конформацию. Барьер перехода в соседнюю (малоустойчивую) конформацию также невелик и составляет 4—5 ккал/моль [183, 184].

На основании расчетов могут быть получены также конформационные карты [182], позволяющие судить о степени «мягкости» или «жесткости» молекулы ОР, об энергиях перехода от одной конформации к другой. Оказалось, что при всем обилии возможных конформаций в условиях проведения аналитических реакций присутствует, как правило, один конформер (мы здесь не останавливаемся на таутомерных превращениях и возможности одновременного присутствия нескольких таутомерных форм), который обладает строением, близким к плоскому (отклонение бензольного кольца из плоскости нафталинового в зависимости от заместителей составляет от 0 до 30°). Возможные конформации ОР являются достаточно мягкими. Это означает, что одна и та же функциональная группа, например, *o*-арсоноазо-*o'*-окси или *o*-фосфоноазо-*o'*-окси, может удовлетворять координационным требованиям многих катионов металлов, которые в принципе могут с ней взаимодействовать.

Это один из наиболее важных выводов, полученных с помощью конформационного анализа. По степени мягкости или жесткости реагента можно судить и о его избирательности. Как известно, ОР группы арсеназо I и арсеназо III не избирательны; они взаимодействуют со многими элементами, чего и следовало ожидать в силу мягкости конформаций реагентов этой группы.

Для ОР других групп подобный конформационный анализ пока не проведен. Если будет подтверждено, что мягкость или жесткость конформаций ОР находятся в прямой связи с его избирательностью, то конформационный анализ соединений разных классов будет обладать предсказательной силой и станет одним из методов теоретического отыскания специфических, селективных или групповых реагентов. Знание геометрии ОР и комплексов оказывается необходимым также и для дальнейшего квантовохимического расчета.

5. Оценка реакционной способности органических реагентов

В последние годы методы квантовой химии применяют при исследовании реакционной способности ОР и изучении механизма реакций комплексообразования. Как правило, реакция комплексообразования, особенно на первом этапе, когда катион металла или любой другой неорганический или органический ион находится еще сравнительно далеко от молекулы ОР, носит ярко выраженный электростатический характер. При этом происходит сближение заряженной частицы с молекулой ОР, которая может быть как заряженной, так и электрически нейтральной, но за счет своего пространственного строения и сложного распределения зарядов внутри ее создает неоднородное электростатическое поле на своей ближайшей периферии. Электростатическое поле

может способствовать приближению иона металла к реакционному центру, а может, наоборот, препятствовать его движению, и тогда реакция либо становится невозможной, либо замедляется. Таким образом, возникает задача об исследовании электростатического поля вокруг молекулы на расстояниях порядка 2—3-х атомных размеров.

Для решения этой задачи, по-видимому, не требуется особой точности расчета и можно ограничиться приближениями типа точечных зарядов, рассчитываемых методами ППДП, ЧПДП и некоторыми другими. Методы, основанные на π -приближении, здесь, конечно, неприменимы. Приведем некоторые модельные примеры, демонстрирующие зависимость электростатического поля молекул ОР от заместителя.

На рисунке показаны карты молекулярного электростатического потенциала, рассчитанные для различных 2,7-бис-азозамещенных 1,8-диоксинафталина [183—185]. Распределение электростатического поля в этих молекулах либо облегчает, либо препятствует протеканию реакций нуклеофильного или электрофильного типов. В реагентах группы 2,7-бис-азозамещенных хромотроповой кислоты (или 1,8-диоксинафталина) можно выделить несколько функционально-аналитических группировок. Рассмотрим одну из них — перидиокси-группировку. В модельном ОР, изображенном на рисунке б, отрицательный электростатический потенциал вблизи данного реакционного центра увеличился по сравнению с модельным реагентом (рисунок а) в 5 раз только за счет введения в нафталиновое ядро двух сульфогрупп. Этот модельный ОР близок к реальному, а именно, к реагенту на основе хромотроповой кислоты. Разумеется сульфогруппы слабо влияют на распределение π -электронной плотности на атомах, входящих в цепь сопряжения молекулы. Это относится и к атомам кислорода, входящим в состав функционально-аналитической группы модельного ОР.

Введение нитрогрупп в n -положения бензольных колец модельного ОР (рисунок в) изменяет знак электростатического потенциала на противоположный. При этом π -электронная плотность на атомах, входящих в состав функционально-аналитической группы, практически не изменяется. В то же время экспериментальные данные однозначно указывают на резкое изменение реакционной способности ОР при введении сульфо-, нитро-, амино- и других групп даже в отдаленные от функционально-аналитического центра области молекулы. Таким образом, наблюдаемое изменение реакционной способности ОР можно связать только с изменением молекулярного электростатического потенциала в ближайшем (1—3 Å) окружении функционально-аналитического центра ОР.

Этот сравнительно новый подход к теоретическому изучению реакционной способности ОР может служить и для изучения взаимодействия их с катионами металлов с образованием хелатных соединений. До настоящего времени различными методами изучали начальную структуру реагирующих компонентов (структуры реагентов, форма металла в данных условиях) и структуру конечного продукта реакции; иногда обсуждались возможные структуры промежуточных продуктов реакции. Карты молекулярного электростатического потенциала реагентов позволяют в какой-то мере проследить путь (точнее, наиболее вероятные места атаки) иона металла к молекуле ОР. Возможно, это позволит уточнить строение комплекса в тех случаях, когда имеется несколько принципиально возможных мест присоединения иона металла. Не исключено, что избирательность ОР, скорость реакций и другие его аналитические характеристики в какой-то мере также зависят от распределения молекулярного электростатического потенциала [185].

Заканчивая краткий обзор применения методов квантовой химии для решения вопросов теории действия ОР, можно заметить, что применение квантовохимических методов исследования не внесло кардинальных изменений в основные положения теории действия ОР. Напротив, в первое десятилетие после включения этих методов в рабочий арсенал аналитической химии с их помощью была убедительно доказана правильность теоретических представлений, построенных на основа-

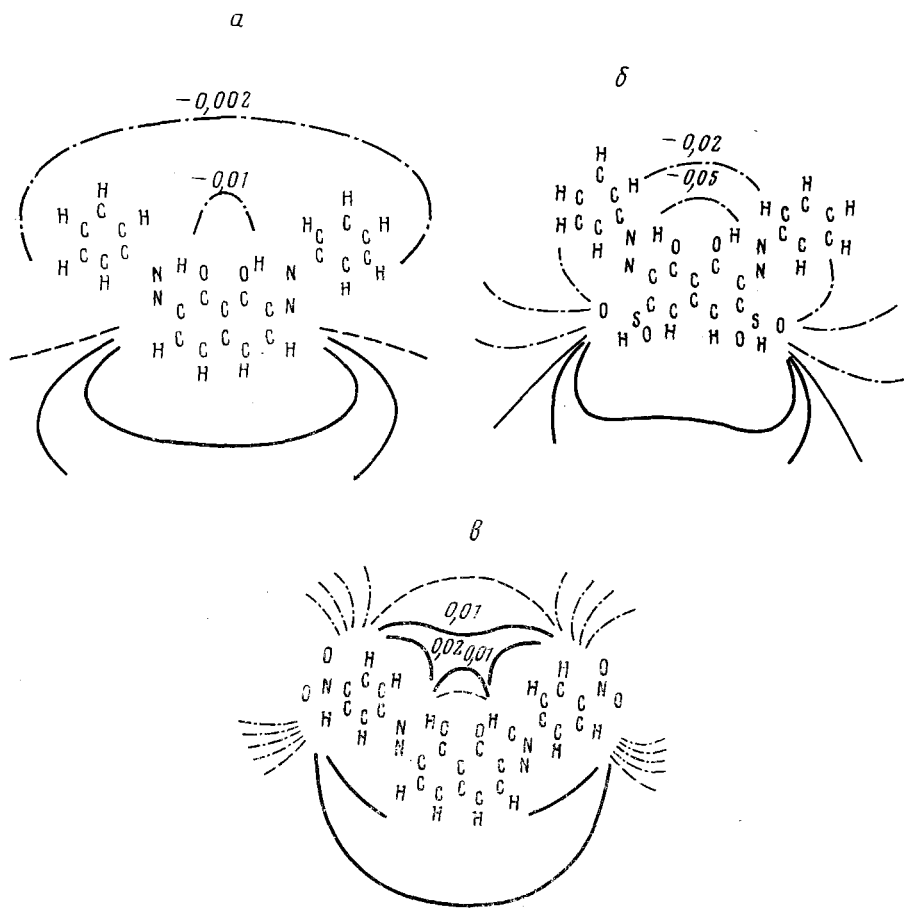


Рисунок. Молекулярный электростатический потенциал органических реагентов (сечение в плоскости молекулы): а — модельный реагент типа бензол С без сульфогрупп в нафтали-

новом ядре Oc1ccc2c(c1)c(O)c(N=Nc3ccccc3)c2N=Nc4ccccc4; б — реагент бензол С

Oc1ccc2c(c1)c(O)c(N=Nc3ccccc3)c2N=Nc4ccccc4S(=O)(=O)O; в — модельный реагент типа бензол С с нитро-

группами в *п*-положениях бензольных ядер Oc1ccc2c(c1)c(O)c(N=Nc3ccccc3)c2N=Nc4ccc([N+](=O)[O-])cc4

Oc1ccc2c(c1)c(O)c(N=Nc3ccccc3)c2N=Nc4ccc([N+](=O)[O-])cc4. В области отрицательного потенциала эквипотенциальные линии показаны штрих-пунктирными линиями. В области положительного — сплошными; линии нулевого потенциала показаны штриховыми линиями; цифрами показаны значения потенциала в е/А

нии традиционных методов исследования. На этом же этапе квантово-химические методы позволили получить много новой информации о строении ОР, которую можно было бы получить, но с большим трудом, используя и традиционные методы.

Второй, современный этап применения квантовохимических методов в аналитической химии (начинающийся приблизительно с 1970 г.) характеризуется возможностью получения новой информации (детальные характеристики электронной структуры органических реагентов, их

электростатические потенциальные поля и реакционная способность), которую принципиально нельзя было получить традиционными методами. Можно представить себе в ближайшем будущем переход к третьему этапу, который позволит прогнозировать направленные синтезы ОР с заданными свойствами.

6. Кинетика цветных реакций

Изучение скоростей быстро протекающих химических реакций имеет значение как для теории, так и для практики аналитической химии. Некоторые химические реакции, которые с давних пор считаются быстро протекающими, при определенных условиях настолько замедляются, что это может вносить существенные ошибки в химический анализ. Учитывать замедление реакции особенно важно при разработке автоматических схем непрерывного контроля производства, например, при анализе в потоке жидкости. До настоящего времени мало исследованы также те новые практические возможности по повышению чувствительности и избирательности, которые могли бы осуществиться, если бы удалось использовать в качестве аналитических форм промежуточные продукты реакций, основные спектральные характеристики которых можно фиксировать либо с помощью скоростных спектрофотометров, либо путем наложения внешних воздействий, останавливающих или замедляющих реакцию на определенной стадии.

Однако до сих пор остается невыясненным механизм протекания большинства химических реакций, имеющих аналитическое значение. Если даже известны состав и строение исходных компонентов реакции и аналитического продукта, то, как правило, ничего не известно о строении промежуточных продуктов, которые образуются при взаимодействии катиона элемента с достаточно сложным по структуре ОР.

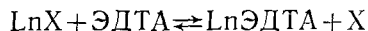
До последнего времени цветные реакции делили на медленные и «мгновенные». Кинетика последних реакций практически не изучалась, хотя для понимания механизма протекания процесса именно быстро протекающие реакции могли представить наибольший интерес, поскольку в этих случаях механизм образования комплексов представлен в чистом виде (медленные реакции обычно осложнены процессом гидролиза, дегидратации ионов металлов и молекул ОР и другими побочными процессами).

Успехи в исследовании быстрых реакций, достигнутые в смежных областях химии, побудили применить развитые методы и к изучению цветных аналитических реакций. В последние годы появились методы исследования кинетики реакций, позволяющие изучать реакции с периодом полупревращения ($t_{1/2}$), составляющим от 10^{-9} до 10 с [186]. Почти во всех случаях было установлено, что цветные реакции не являются простыми одностадийными реакциями, а идут с образованием по крайней мере одного или нескольких промежуточных продуктов. При изучении реакций алюминия с ксиленоловым оранжевым и алюмокрезолом [187] было установлено, что первая реакция протекает соответственно кинетическому уравнению второго порядка, а вторая — первого порядка.

При изучении комплексообразования галлия с метилтимоловым синим [188] было установлено образование промежуточного продукта $\text{Ga}(\text{OR})_2$ в процессе образования конечного комплекса состава GaOR . Установлен первый порядок скорости процесса по концентрации как металла, так и ОР. Лимитирующей стадией процесса является стадия взаимодействия комплексного соединения $\text{Ga}(\text{OR})_2$ с катионом $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$. Тот же реагент вступает в реакции первого порядка с Ni [189] и La [190]. Была также изучена медленная реакция взаимодействия арсеназо III с Zr [191].

Метод кинетической спектрометрии в случае быстрых реакций оказывается очень полезным при анализе смеси веществ, дающих сходные реакции, но различающихся по образованию или разложению комплек-

сов. Для анализа щелочноземельных и некоторых переходных элементов применяют струйный вариант метода [192]. Кинетический метод количественного определения отдельных РЗЭ в присутствии других РЗЭ использует реакцию комплексона III с окрашенными комплексами, образованными РЗЭ с ксиленоловым оранжевым, которая протекает по схеме:



где Ln — ион РЗЭ, X — анион ксиленолового оранжевого, ЭДТА — этилендиаминтетрауксусная кислота. Эта реакция по отношению к окрашенному комплексу LnX является реакцией первого порядка; в ряду РЗЭ скорость полуреакции меняется от 236 с^{-1} до 30 с^{-1} [193]. Разработанный метод позволяет определять некоторые редкоземельные элементы при десятикратном избытке других РЗЭ.

Широко используемая в аналитической химии реакция UO_2^{2+} с арсеназо III также была изучена спектрально-кинетическими методами [144, 194]. Измерение поглощения проводилось на специально сконструированном спектрофотометре с электронной разверткой спектра, обеспечивающем регистрацию оптических спектров поглощения в области 230—800 нм, а также запись кинетических кривых на любой из этих длин волн. Анализ спектров поглощения и кинетических кривых, полученных при разных условиях (концентрация, pH среды, наличие других веществ в растворе, температура и др.), позволяет сделать определенные выводы о механизме комплексообразования. Оказалось, что порядок реакции UO_2^{2+} с арсеназо III близок к 1; скорость реакции пропорциональна концентрации одного из компонентов; определяющим фактором является концентрация активной, нонкованной формы ОР. Это значит, что хотя непосредственное взаимодействие уранил-иона с недиссоциированной формой ОР исключить нельзя, основным процессом, определяющим скорость реакции, является взаимодействие уранил-иона с активной, в частности, диссоциированной формой ОР.

Более полную информацию о механизме сложной цветной реакции может дать изучение спектров поглощения продуктов реакции, регистрируемых приборов в процессе ее протекания. Это дает возможность проследить за изменением концентрации индивидуальных веществ, участвующих в реакции, т. е. получить их кинетические кривые и рассчитать константы скорости каждой элементарной стадии. При этом константы, получаемые таким способом, имеют вполне конкретный смысл, а не являются условными (суммарными). Проведение такого эксперимента довольно сложно, так как требует, в частности, высокой точности измерений и умения выполнить однозначное разложение сложных спектральных кривых на простые составляющие, а также умения выбирать оптимальные условия проведения реакции, которые бы обеспечивали протекание реакции по однозначной схеме. Необходимо также иметь четкую схему для интерпретации получаемых результатов [184, 185].

* * *

Некоторые сведения о состоянии и о перспективах развития какого-либо раздела науки может дать наукометрическое исследование публикаций. Число работ по изучению и общему аналитическому использованию ОР колеблется по разным данным от 600 до 1300 в год при ежегодном уровне публикаций по аналитической химии неорганических веществ порядка 4300—4700 [196, 197]. Как показывают имеющиеся в литературе данные [198], в разные периоды времени разные ветви аналитической химии переживали один из трех типов эволюции: спад, насыщение либо подъем. Согласно статистике, исследования в области ОР еще не вышли на стадию насыщения и находятся на стадии роста. Доля работ по органическим реагентам составляет, по данным [197], около 30% от общего числа работ по аналитической химии.

Основная область применения ОР — это фотометрия. Фотометрический анализ является одним из самых распространенных. Публикации

по фотометрии составляют $\sim 30\text{--}35\%$ от всех публикаций, посвященных аналитической химии [199, 200]. В промышленности, в сельском хозяйстве, в медицине, при контроле за загрязнениями окружающей среды более половины всех анализов выполняются методами спектрофотометрии. Есть основания полагать, что в ближайшее время (20—30 лет) спектрофотометрия останется важнейшим методом химического анализа. Об этом свидетельствуют новые идеи и разработки в области автоматизации и аппаратурного оформления анализа (проточно-инжекционная система и химические сенсоры), а также успехи в области синтеза новых ОР.

Создание новых высокоэффективных органических реагентов в настоящее время в значительной степени определяется уровнем развития теории действия ОР. Это связано с тем, что полуэмпирический поиск, который до настоящего времени был основой создания новых ОР, практически себя исчерпал. Уже есть теоретические предпосылки, которые позволяют синтезировать структурные аналоги известных реагентов, вводя функционально-аналитические и другие группы или слегка изменяя основной углеродный скелет молекулы реагента-прототипа. Это надежный путь изменения и улучшения свойств ОР. Однако ожидаемые и впоследствии наблюдаемые эффекты хотя и хорошие, иногда значительные, но не принципиальные в смысле получения ОР, специфических на какой-либо химический элемент или резкого, например, на порядок, увеличения чувствительности реакции.

Особенность теоретических разработок последних 10—15 лет, связанных с применением квантовохимических и других теоретических методов исследования, заключается в отыскании пути осуществления направленного синтеза новых классов и групп ОР с заранее заданными свойствами. Есть основание полагать, что этот путь приведет к созданию новых, высокоэффективных органических реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файгель Ф. Капельный анализ органических веществ. М.: Госхимиздат, 1962.
2. Кульберг Л. М. Органические реактивы в аналитической химии. М.: Госхимиздат, 1950.
3. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Мир, 1964.
4. Аллимарин И. П., Петрикова М. Н. Неорганический ультрамикрoанализ. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
5. Charlot G. Dosages colorimétriques des éléments minéraux. Amsterdam: Elsevier, 1967.
6. Upor E., Mohai M., Novák G. Fotometriás nyomelemzési módszerek. Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1978.
7. Перрин Д. Органические аналитические реагенты. М.: Мир, 1967.
8. Бабко А. Т. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев: АН УССР, 1955.
9. Пилипенко А. Т., Тананайко М. М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983.
10. Божевольнов Е. А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1966.
11. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.: Химия, 1974.
12. Мустафин И. С., Молот Л. А. Органические реактивы. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1967.
13. Flaschka H. A., Bernard A. J. Chelates in Analytical Chemistry. London, 1967.
14. Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука, 1968.
15. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971.
16. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. М.: Химия, 1968.
17. Дятлова Н. М., Темкина Д. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970.
18. Блюм И. А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М.: Наука, 1970.
19. Рудзит Г. П. Органические аналитические реагенты. Рига: Изд-во Латвийского гос. ун-та, 1971.
20. Саввин С. Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971.
21. Саввин С. Б., Акимова Т. Г., Дедкова В. П. Органические реагенты для определения Ba^{2+} и SO_4^{2-} . М.: Наука, 1971.
22. Файгель Ф., Ангер В. Капельный анализ неорганических веществ. М.: Мир, 1976.
23. Пилипенко А. Т. Органические реактивы в неорганическом анализе. Киев: Вища школа, 1972.

24. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1975.
25. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуорены. М.: Наука, 1973.
26. Саввин С. Б., Кузин Э. Л. Электронные спектры и структура органических реагентов. М.: Наука, 1974.
27. Банковский Ю. А. 8-Меркаптохинолин и его производные. М.: Наука, 1975.
28. Laitinen H. A., Harris W. E. Chemical Analysis. New York: McGraw-Hill, 1975.
29. Holzbecher Z., Divis L., Hal M., Sucha L., Vlacil F. Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Prague: Ellis Horwood, 1976.
30. Popa G., Moldoveanu S. Reactivii Organici in Chimia Analitica. Bucharest: Editura Academiei Republicii Socialiste Romania, 1976.
31. Журн. аналит. хими, 1980, т. 35, с. 1853.
32. Саввин С. Б., Стрельникова Е. Б. Журн. аналит. хими, 1983, т. 38, с. 727.
33. Пилипенко А. Т. Там же, 1976, т. 31, с. 220.
34. Саввин С. Б., Петрова Т. В., Джераян Т. Г. Там же, 1975, т. 30, с. 2092.
35. Feigl F. Mikrochemie, 1923, B. 1, S. 4.
36. Hahn F. L. Ibid., 1930, B. 8, S. 75.
37. Петрова Т. В., Саввин С. Б., Джераян Т. Г. Журн. аналит. хими, 1973, т. 28, с. 1888.
38. Belcher R. Talanta, 1965, v. 12, p. 129.
39. Wilson A. L. Ibid., 1965, v. 12, p. 707.
40. Belcher R., Betteridge D. Ibid., v. 13, p. 535, 1966.
41. Belcher R. Ibid., 1976, v. 23, p. 883.
42. Кузнецов В. И. Журн. аналит. хими, 1947, т. 2, с. 67.
43. Ziegler M., Glemser O. Angew. Chem., 1956, B. 68, S. 620.
44. Кузнецов В. И., Саввин С. Б. Докл. АН СССР, 1961, т. 140, с. 125.
45. Вест Т. С. Журн. аналит. хими, 1966, т. 21, с. 913.
46. Дзюмко В. М. Тр. Всесоюз. н.-и. ин-та хим. реактивов, 1964, № 26, с. 7.
47. Dziomko V. M., Dunaevskaya K. A. Acta chim. Acad. scient. hung., 1962, v. 32, p. 233.
48. Кузнецов В. И., Большакова Л. И., Фан-Мин-Э. Журн. аналит. хими, 1963, т. 18, с. 160.
49. Басаргин Н. Н. В кн.: Химические и физико-химические методы анализа руд, пород и минералов. М.: Наука, 1974, с. 3.
50. Прописцова Р. Ф., Саввин С. Б. Журн. аналит. хими, 1974, т. 29, с. 2097.
51. Гурьева Р. Ф., Трутнева Л. М., Саввин С. Б. Там же, 1978, т. 33, с. 632.
52. Саввин С. Б., Гурьева Р. Ф. Там же, 1980, т. 35, с. 1818.
53. Fries J., Getsort H. Organic Reagents for Trace Analysis. Darmstadt: E. Merck, 1977.
54. Саввин С. Б., Басаргин Н. Н., Макарова В. П. Журн. аналит. хими, 1963, т. 18, с. 61.
55. Дедкова В. П., Акимова Т. Г., Саввин С. Б. Там же, 1981, т. 36, с. 1358.
56. Саввин С. Б., Дедкова В. П., Джаши Д. О. Там же, 1978, т. 33, с. 1159.
57. Джаши Д. О., Дедкова В. П., Саввин С. Б. Там же, 1978, т. 33, с. 1164.
58. Саввин С. Б., Дедкова В. П., Джаши Д. О. Там же, 1977, т. 32, с. 496.
59. Дедкова В. П. В сб.: Органические реагенты в аналитической химии. Тезисы докл. V Всесоюз. конф., ч. 2. Киев: Наукова Думка, 1983, с. 25.
60. Тананайко М. М., Пилипенко А. Т. Журн. аналит. хими, 1977, т. 32, с. 430.
61. Pilipenko A. T., Tananaiko M. M. Talanta, 1974, v. 21, p. 501.
62. Siroki M., Maric L., Stefanic Z. Anal. Chim. Acta, 1975, v. 75, p. 101.
63. Harimaga Senochi, Oii Hironobu, Odashima Kenji, Tetsu Tohagaka. J. Iron and Steel Inst. Japan, 1974, v. 60, p. 1869.
64. Newman L., Klotz P. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 461.
65. Belcher R., Martin R. J., Stephen W. J. Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 1197.
66. Рудометкина Т. Ф., Иванов В. М., Бусев А. М. Журн. аналит. хими, 1977, т. 32, с. 446.
67. Горбунова Г. Н., Иванов В. М. Там же, 1982, т. 37, с. 870.
68. Подчайнова В. Н., Дубинина Л. Ф. Там же, 1972, т. 27, с. 242.
69. Живописцев В. П., Селезнева Е. А. Аналитическая химия цинка. М.: Наука, 1975, с. 80.
70. Пилипенко А. Т., Сафронова В. Г., Фалендыш Е. Р. Журн. аналит. хими, 1981, т. 36, с. 657.
71. Саввин С. Б., Петрова Т. В., Хакимходжаев Н. Там же, 1969, т. 24, с. 1460.
72. Петрова Т. В., Хакимходжаев Н., Саввин С. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 2, с. 259.
73. Петрова Т. В., Саввин С. Б., Джераян Т. Г. Журн. аналит. хими, 1975, т. 30, с. 918.
74. Саввин С. Б., Петрова Т. В., Джераян Т. Г. Там же, 1975, т. 30, с. 2092.
75. Петрова Т. В., Саввин С. Б., Монгуш К. Д. Там же, 1978, т. 33, с. 265.
76. Петрова Т. В., Соколовская Л. А., Саввин С. Б. Там же, 1983, т. 38, с. 646.
77. Петрова Т. В., Монгуш К. Д., Акимова Т. Г., Саввин С. Б. Там же, 1979, т. 34, с. 1291.
78. Петрова Т. В., Монгуш К. Д., Соколовская Л. А., Саввин С. Б. Там же, 1981, т. 36, с. 90.
79. Петрова Т. В., Саввин С. Б., Джераян Т. Г. Там же, 1980, т. 35, с. 695.
80. Саввин С. Б., Петрова Т. В., Джераян Т. Г. Там же, 1978, т. 33, с. 516.
81. Саввин С. Б., Петрова Т. В., Аракчаа К. Д. Там же, 1983, т. 36, с. 1032.
82. Dagnall R. M., Young P., West T. S. Analyst, 1967, v. 92, p. 27.

83. Makoto Otomo, Yashinobu Wakamatsu. Japan Anal., 1968, v. 17, p. 764.
84. Hirishi Nishida. Ibid., 1967, v. 16, p. 551.
85. Новак В. П., Мартынов А. П., Мальцев В. Ф. Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, с. 657.
86. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Там же, 1978, т. 33, с. 865.
87. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Белолипцева Г. М. Там же, 1980, т. 35, с. 1128.
88. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Белоусова В. В., Сухова Л. К., Штыков С. Н. Там же, 1978, т. 33, с. 1473.
89. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Лобачева И. В. Там же, 1981, т. 36, с. 9.
90. Саввин С. Б., Маров И. Н., Чернова Р. К., Штыков С. Н., Соколов А. Б. Там же, 1981, т. 36, с. 850.
91. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Лобачева И. В., Белолипцева Г. М. Там же, 1981, т. 36, с. 1471.
92. Чернова Р. К., Штыков С. Н. В сб.: Органические рективы в анализе. Межвузовский научный сборник, вып. 5. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1976, с. 36.
93. Чернова Р. К. В сб.: Тезисы докл. II Научной конф. Прибалтийских республик, Белорусской ССР и Калининградской области, ч. II. Рига: Изд-во Латвийского гос. ун-та, 1976, с. 154.
94. Саввин С. Б., Маров И. Н., Чернова Р. К., Кудрявцева Л. М., Штыков С. Н., Соколов А. Б. Журн. аналит. химии, 1981, т. 36, с. 1461.
95. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Кудрявцева Л. М. Там же, 1978, т. 33, с. 2127.
96. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Кудрявцева Л. М. Там же, 1979, т. 34, с. 66.
97. Sugawara Masao, Kalachara Tomutani. Chem. Japan, 1974, v. 29, p. 477.
98. Носитупа Масакато, Норико Сухотуро. Anal. Instrum., 1975, v. 13, p. 288.
99. Nishida Hiroshi. Japan. Anal., 1974, v. 23, p. 459.
100. Саввин С. Б., Петрова Т. В., Джераян Т. Г. Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 1485.
101. Алимарин И. П., Саввин С. Б., Дедков Ю. М. Там же, 1964, т. 19, с. 328.
102. Рябчиков Д. И., Саввин С. Б., Дедков Ю. М. Там же, 1964, т. 19, с. 1210.
103. Alimarin I. P., Savvin S. B. Talanta, 1966, v. 13, p. 689.
104. Alimarin I. P., Savvin S. B. Pure Appl. Chem., 1966, v. 13, p. 445.
105. Alimarin I. P., Savvin S. B., Okhanova L. A. Talanta, 1968, v. 15, p. 601.
106. Savvin S. B., Propistsova R. F., Okhanova L. A. Ibid., 1969, v. 16, p. 423.
107. Savvin S. B., Petrova T. V., Romanov P. N. Ibid., 1972, v. 19, p. 1437.
108. Бусев А. И., Тупцова В. Г., Иванов В. М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1966.
109. Perez-Bustamante J. A., Burriel-Marti F. Talanta, 1971, v. 18, p. 717.
110. Abbey S. Anal. Chim. Acta, 1964, v. 30, p. 176.
111. Perez-Bustamante J. A., Palomares Delgado F. Analyst, 1971, v. 96, p. 407.
112. Акимов В. К., Бусев А. И. Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 964.
113. Pribil R., Vesely V. Talanta, 1963, v. 10, p. 383.
114. Beamish F., Loon J. C. Miner. Sci. Eng., 1972, v. 4, p. 3.
115. Belcher R. Pure Appl. Chem., 1973, v. 34, p. 13.
116. Блюм И. А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М.: Наука, 1970.
117. Upor E., Mohai M., Novak G. Fotometriás nyomelenzési módszerek. Budapest: Műszaki Könyvkiado, 1978.
118. A History of Analytical Chemistry/Ed. by Laitinen H. A., Ewing G. W. Washington: Div. of Anal. Chem. of the Amer. Chem. Soc., 1977.
119. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Заводск. лабор., 1937, т. 6, с. 823.
120. Алимарин И. П., Медведева О. А. Там же, 1945, т. 11, с. 254.
121. Кузнецов В. И. Успехи химии, 1952, т. 21, с. 1952.
122. Кузнецов В. И. Там же, 1949, т. 18, с. 75.
123. Кузнецов В. И. Журн. общ. химии, 1950, т. 20, с. 807.
124. Кузнецов В. И. Там же, 1950, т. 20, с. 816.
125. Кузнецов В. И., Саввин С. Б. Радиохимия, 1960, т. 2, с. 682.
126. Кузнецов В. И. Химические основы экстракционно-фотометрических методов анализа. М.: Госгеолтехиздат, 1963.
127. Саввин С. Б. Журн. аналит. химии, 1962, т. 17, с. 785.
128. Алимарин И. П., Саввин С. Б., Белова Т. Я. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, с. 843.
129. Гибало И. М. Аналитическая химия ниобия и тантала. М.: Наука, 1967.
130. Саввин С. Б., Прописцова Р. Ф. Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 653.
131. Muk A., Savvin S. B. Anal. Chim. Acta, 1968, v. 44, p. 59.
132. Muk A., Savvin S. B., Propisцова Р. Ф. Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 613.
133. Саввин С. Б., Кузин Э. Л., Петрова Т. В., Хакимходжаев Н. Там же, 1969, т. 24, с. 1325.
134. Саввин С. Б., Петрова Т. В., Романов П. Н. Там же, 1971, т. 26, с. 297.
135. Саввин С. Б., Петрова Т. В. Там же, 1969, т. 24, с. 177.
136. Саввин С. Б., Белова Т. Я., Оханова Л. А. Там же, 1970, т. 25, с. 1280.
137. Петрова Т. В., Саввин С. Б., Хакимходжаев Н. Там же, 1970, т. 25, с. 2110.
138. Петрова Т. В., Muk A., Саввин С. Б. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, с. 173.
139. Чернова Р. К. Органические реактивы в анализе. Межвузовский научный сборник, вып. 3(5). Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1979, с. 3.
140. Savvin S. B. Critical Reviews in Anal. Chem., 1979, v. 8, p. 55.
141. Кузин Э. Л., Лихонина Е. А., Саввин С. Б. Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 350.
142. Маров И. Н., Саввин С. Б., Евтикова Г. А., Минеева В. А. Там же, 1973, т. 28, с. 2143.

143. Саввин С. Б. В сб.: Успехи аналитической химии/Под ред. Золотова Ю. А., Петриковой М. Н. М.: Наука, 1974, с. 192.
144. Саввин С. Б., Афанасьев Е. А., Лихонина Е. А. Журн. аналит. химии, 1976, т. 31, с. 1318.
145. Погонин В. И., Лихонина Е. А., Саввин С. Б., Чибисов А. К. Теорет. эксперим. химия, 1982, т. 18, с. 318.
146. Саввин С. Б., Кузин Э. Л. Журн. аналит. химии, 1967, т. 22, с. 1058.
147. Hartly G. Nature, 1937, v. 140, p. 281.
148. Цоллингер Г. Химия азокрасителей. Л.: Госхимиздат, 1960.
149. Саввин С. Б., Прописцова Р. Ф. Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 813.
150. Толмачев В. Н., Ломакина Г. Г. Журн. физ. химии, 1957, т. 31, с. 1033.
151. Sommer L., Hnilickova M. Coll. Czech. Chem. Commun., 1957, v. 22, p. 209.
152. Саввин С. Б. и др. Докл. АН СССР, 1968, т. 181, с. 613.
153. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В. Журн. аналит. химии, 1963, т. 18, с. 172.
154. Savvin S. B., Kusin E. L. Talanta, 1968, v. 15, p. 913.
155. Грибов Л. А., Кузин Э. Л., Саввин С. Б. Журн. аналит. химии, 1967, т. 22, с. 1790.
156. Саввин С. Б., Кузин Э. Л. Там же, 1971, т. 26, с. 423.
157. Саввин С. Б., Грибов Л. А., Кузин Э. Л. В сб.: Органические реагенты в неорганическом анализе. Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР, т. 17/Под ред. Алимариной И. П. М.: Наука, 1969, с. 36.
158. Кузин Э. Л., Саввин С. Б. Журн. аналит. химии, 1969, т. 24, с. 1480.
159. Саввин С. Б. и др. Там же, 1971, т. 26, с. 2108.
160. Муштакова С. П., Фрумина Н. С., Грибов Л. А. Там же, 1973, т. 28, с. 13.
161. Чернова Р. К., Петрова И. К., Гурьев К. И. Там же, 1976, т. 31, с. 1513.
162. Пилипенко А. Т. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1973, т. 16, с. 38.
163. Большаякова Е. Г., Гурьев Н. И., Чернова Р. К. Журн. общ. хим., 1975, т. 45, с. 178.
164. Кузин Э. Л., Саввин С. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 1469.
165. Саввин С. Б. Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, с. 130.
166. Wheland G. W., Pauling L. J. Amer. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 2086.
167. Rasch G. Z. Chem., 1962, B. 2, S. 347.
168. Mulliken R. S. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 1249.
169. Jaffe H. N., Doak G. O. Ibid., 1953, v. 21, p. 196.
170. Потенциалы ионизации. Справочник/Под ред. Веденеева В. И. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
171. Slater J. C. Phys. Rev., 1930, v. 36, p. 57.
172. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Spec. Publications, № 2. London, Soc., 1958, p. 11.
173. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972.
174. Грибов Л. А., Дедков Ю. М., Котов А. В. В сб.: Строение молекул и квантовая химия. Киев: Наукова думка, 1970, с. 150.
175. Пилипенко А. Т., Савранский Л. И., Жебентяев А. И., Волкова А. И. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1972, т. 15, с. 1631.
176. Дедков Ю. М., Котов А. В. Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 650.
177. Дедков Ю. М., Котов А. В. Там же, 1972, т. 27, с. 1140.
178. Ибрагимов Ч. и др. Там же, 1975, т. 30, с. 865.
179. Еременко С. Н. и др. Там же, 1975, т. 30, с. 2299.
180. Жоголев Д. А., Волков В. Б. Методы, алгоритмы и программы для квантово-химических расчетов молекул. Киев: Наукова думка, 1975.
181. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
182. Дашевский В. Г. Конформация органических молекул. М.: Химия, 1974.
183. Грибов Л. А., Саввин С. Б., Райхштат М. М. Журн. аналит. химии, 1976, т. 31, с. 1504.
184. Саввин С. Б., Райхштат М. М., Грибов Л. А. Там же, 1976, т. 31, с. 1869.
185. Gribov L. A., Savvin S. B., Orlov M. Yu. J. Mol. Struct., 1982, v. 88, p. 171.
186. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974.
187. Черкесов А. И. и др. Журн. аналит. химии, 1967, т. 22, с. 1464.
188. Малькова Т. В., Овчинникова В. Д., Рыжалева Г. В. Изв. вузов. Химия и химич. технология, 1972, т. 15, с. 1170.
189. Закабунина Н. И., Малькова Т. В. Там же, 1973, т. 16, с. 224.
190. Малькова Т. В., Красухина Л. В. Журн. неорг. химии, 1975, т. 20, с. 2656.
191. Денисова Т. И., Шека И. А. Укр. хим. журн., 1975, т. 41, с. 989.
192. Harn J. C., Sigia S. Anal. Chem., 1964, v. 36, p. 2023.
193. Бударин Л. И., Яцимирский К. Б. Теорет. эксперим. химия, 1968, т. 4, с. 469.
194. Погонин В. И., Астафьев П. П., Романовская Г. И., Лихонина Е. А., Саввин С. Б., Чибисов А. К. Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 2010.
195. Погонин В. И., Лихонина Е. А., Саввин С. Б., Чибисов А. К. Теорет. и эксперим. химия, 1982, т. 18, с. 507.
196. Ориент И. М. Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 502.
197. Пилипенко А. Т., Савранский Л. И. Там же, 1977, т. 32, с. 421.
198. Brooks R. R., Smythe L. E. Talanta, 1975, v. 22, p. 495.
199. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Журн. аналит. химии, 1967, т. 22, с. 1680.
200. Пилипенко А. Т. Заводск. лабор., 1975, т. 41, с. 1425.

Институт геохимии и аналитической
химии им. В. И. Вернадского АН СССР,
Москва