

УДК: 543.054:543.3:543.48

**Д. В. Снігур, В. В. Шаповаленко, О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко,
Т. М. Щербакова**Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com**ВЗАЄМОДІЯ ГАФНІЮ(IV) З СОЛЯМИ 6,7-ДИГІДРОКСИ-
4-КАРБОКСИЛ-2-ФЕНІЛБЕНЗОПІРИЛІО В БІНАРНИХ
СИСТЕМАХ ТА В ПРИСУТНОСТІ КАТІОННИХ
ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН**

В даній роботі вивчено особливості комплексоутворення Гафнію(IV) з солями (хлоридом, бромідом, перхлоратом) 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію (КДХ) у подвійних системах та у присутності катіонних поверхнево-активних речовин (кПАР). Із застосуванням класичних спектрофотометричних методів встановлено, що у подвійних системах утворюється один комплекс із стехіометрією Hf(IV): КДХ 1:2 при рН 2,5. Для комплексу Hf(IV) з КДХ розраховано молярний коефіцієнт світлопоглинання, який складає $3,9 \cdot 10^4$. Показано, що в присутності кПАР хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметиламонію утворюються комплекси із молярним співвідношенням компонентів Hf(IV): КДХ: кПАР = 1:2:2. Показано, що забарвлення розвивається впродовж 10–15 хв, а світлопоглинання розчинів залишається сталим щонайменше 2 години. Встановлено, що природа аніона-протийона, який входить до складу реагенту, суттєво не впливає на хіміко-аналітичні характеристики аналітичної форми. Показано, що в присутності катіонних поверхнево-активних речовин відбувається зсув оптимального рН комплексоутворення в більш кислу область. До того ж, введення катіонних поверхнево-активних речовин призводить до батохромного зсуву смуги поглинання на 10–15 нм та збільшення молярного коефіцієнту світлопоглинання до $5,8 \cdot 10^4$ та $6,4 \cdot 10^4$ при використанні хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметиламонію відповідно. Зазначено, що знайдені аналітичні форми можуть бути покладені в основу розробки комбінованих спектроскопічних методик визначення слідових кількостей Гафнію(IV).

Ключові слова: спектрофотометрія, солі 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію, комплексоутворення, Гафній(IV), поверхнево-активні речовини.

Винятково важлива роль у хімічному аналізі належить органічним реагентам, оскільки вони мають широкий спектр можливостей, завдяки чому застосовуються як для визначення іонів металів, так і для їх концентрування або розділення. Особливе місце органічні реагенти займають у методах молекулярної спектроскопії при створенні прямих і комбінованих методик визначення слідових кількостей аналітів після їх попереднього концентрування. Пошук нових реагентів, моделювання їх властивостей та цілеспрямований синтез із можливою подальшою модифікацією залишається важливим завданням [1]. На нашу думку, уваги заслуговують 2,4-заміщені похідні солей 6,7-дигідроксибензопірилію, які у практиці хімічного аналізу використовуються як реагенти для спектрофотометричного визначення іонів ряду полівалентних металів [2]. Серед відомих похідних 6,7-дигідроксибензопірилію найбільш чутливими аналітичними реагентами є солі 6,7-дигідроксо-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідроксо-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію (КДХ), а використання останнього відкриває шляхи підвищення чутливості та селектив-

ності за рахунок взаємодії карбоксильної групи реагенту та його комплексів з катіонними поверхнево-активними речовинами (**кПАР**).

Представлена робота є продовженням наших попередніх досліджень в напрямку синтезу, вивченню фізико-хімічних властивостей та хіміко-аналітичних характеристик реагентів даного класу [3–5]. Мета даної роботи полягає в дослідженні та оптимізації умов взаємодії Гафнію(IV) з солями (хлоридом, бромідом, перхлоратом) 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію в присутності катіонних ПАР, визначенні хіміко-аналітичних характеристик комплексів.

РЕАКТИВИ ТА АПАРАТУРА

Спектри світлопоглинання в інтервалі довжин хвиль 380÷780 нм реєстрували на спектрофотометрах Specord UV VIS та СФ-56 в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1, 2 та 3 см. Для вимірювання рН розчинів використовували скляний електрод ЕСЛ-63–07 в парі з хлорид-срібним електродом порівняння ЕВЛ-1МЗ на іонімірі І-160, який попередньо було відградуйовано за стандартними рН-буферними розчинами.

Реагент КДХ, подібно до інших похідних 6,7-дигідроксибензопірилію [6, 7], синтезували шляхом конденсації пірогалолу А з бензоїлпіровиноградною кислотою в оцтовокислому середовищі в присутності перхлоратної кислоти. Для одержання броміду та хлориду КДХ синтез проводили в присутності бромідної кислоти або пропускаючи струм сухого хлороводню відповідно. Вихідний розчин реагенту КДХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки реактиву в етанолі. Стандартний 0,01 моль/л розчин Hf(IV) готували з HfO₂ згідно рекомендацій [8]. Вихідні $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчини кПАР хлориду цетилпіридинію (**ЦПСІ**) та броміду цетилтриметиламонію (**ЦТАБ**) готували розчиненням їх точних наважок у дистильованій воді, а розчини з меншими концентраціями – розведенням вихідних безпосередньо перед роботою. Для створення необхідного рН використовували розчини мінеральних (сульфатна, хлоридна, нітратна) кислот та натрій гідроксиду, а також універсальний буферний розчин. Всі використані у роботі реактиви мали кваліфікацію не нижче «х.ч.».

Для оптимізації умов проведення реакції комплексоутворення водні розчини Hf(IV) та етанольні розчини КДХ з концентрацією в інтервалі $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л змішували у різних мольних співвідношеннях, варіюючи рН в діапазоні 1 ÷ 8. Для стабілізації комплексу до розчинів вводили по 2 мл 1% розчину полівінілового спирту. Для дослідження впливу кПАР на умови утворення та хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії Hf(IV) з КДХ у досліджуваних системах варіювали їх вміст в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Стехіометрію продуктів взаємодії в подвійних та потрійних системах, молярні коефіцієнти світлопоглинання та відповідні константи стійкості визначали класичними спектрофотометричними методами [9].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відомо [2, 3], що в кислому середовищі (рН 2,5) реагент КДХ характеризується смоугою поглинання з максимумом при 440 нм. Взаємодія КДХ з Hf(IV) супрово-

джується батохромним зсувом до 505 нм при рН 2,5. При введенні в систему кПАР (ЦПСІ, ЦТАБ) спостерігаються незначні батохромні зсуви смуги поглинання КДХ на 10–15 нм та гіперхромні ефекти. Комплекси, які утворюються в потрійних системах, характеризуються максимумами поглинання при 520 та 525 нм у випадку використання ЦПСІ та ЦТАБ відповідно. Необхідно зазначити, що природа аніонапротийона реагенту КДХ суттєво не впливає на хіміко-аналітичні характеристики аналітичної форми, тому нижче будуть наведені результати, які одержані при використанні перхлоратної солі.

Вплив кислотності середовища на комплексоутворення в подвійних «Hf(IV)-КДХ» та потрійних «Hf(IV)-КДХ-кПАР» системах наведено на рис. 1.

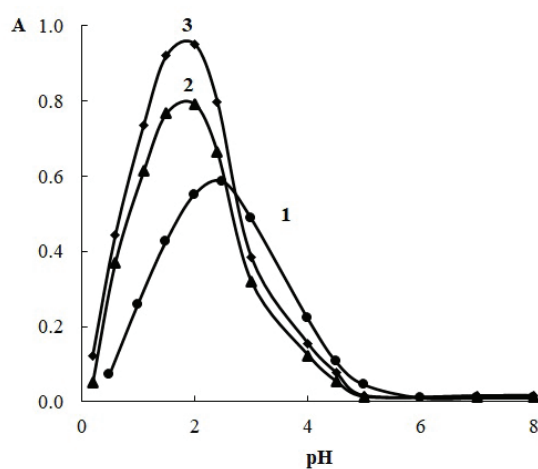


Рис. 1. Вплив кислотності середовища на взаємодію Hf(IV) з КДХ в подвійних системах (1 – $\lambda = 505$ нм) та потрійних системах (2 – $\lambda = 520$ нм, ЦПСІ; 3 – $\lambda = 525$ нм, ЦТАБ); $l = 1$ см; $C_{\text{Hf(IV)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{КДХ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{кПАР}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Fig. 1. Influence of medium acidity on the interaction of Hf(IV) with reagent in binary systems (1 – $\lambda = 505$ nm) and ternary systems (2 – $\lambda = 520$ nm, CPICl; 3 – $\lambda = 525$ nm, CTAB); $C_{\text{Hf(IV)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{\text{R}} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $C_{\text{Surf}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $l = 1$ cm.

З рис. 1 видно, що у водних розчинах Hf(IV) утворює з КДХ один комплекс, максимальний вихід якого спостерігається при рН 2,5. В присутності кПАР відбувається зміщення оптимального рН комплексоутворення в більш кислу область.

Склад комплексів Hf(IV) з КДХ у подвійних та потрійних системах визначали в оптимальних умовах їх утворення класичними спектрофотометричними методами: молярних відношень та Бенга-Френча (рис. 2).

Аналіз даних (рис. 2а, крива 1) дозволяє стверджувати, що в досліджуваній бінарній системі при рН 2,5 утворюється комплекс із молярним співвідношенням Hf(IV): КДХ 1:2. В потрійних системах (рис. 2а, криві 2, 3) молярне співвідношення Hf(IV): КДХ не змінюється. Опрацювання експериментальних даних методом Бенга-Френча (рис. 2б) підтверджує входження до складу комплексу 2 молекул

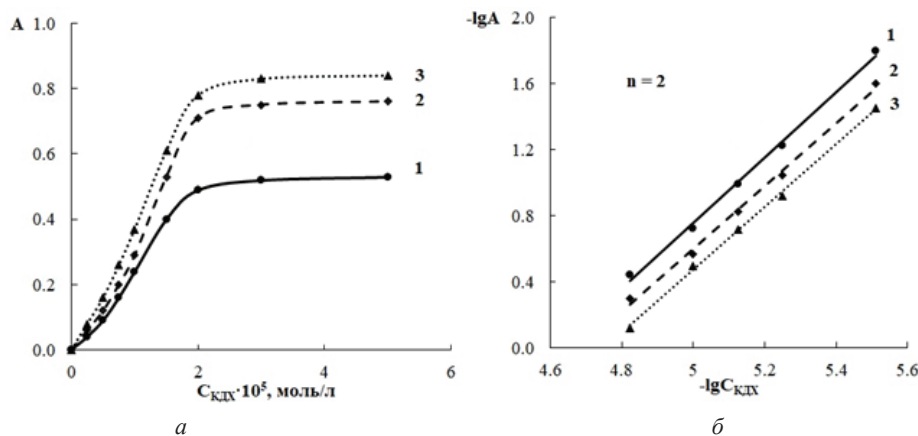


Рис. 2. Визначення складу комплексів в досліджуваних системах методом молярних відношень (а) та методом Бента-Френча (б): Hf(IV)-КДХ (1); Hf(IV)-КДХ-ЦПСІ (2); Hf(IV)-КДХ-ЦТАБ (3); рН 2,5 (1) та рН 2,0 (2, 3); $C_{Hf(IV)} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{КДХ} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{кПАР} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см.

Fig. 2. Determination of the complexes composition in studied systems via molar ratios (a) and Bent-French (b) methods: Hf(IV)-R (1); Hf(IV)-R-CPCl (2); Hf(IV)-R-CTAB (3); pH 2,5 (1) and pH 2,0 (2, 3); $C_{Hf(IV)} = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_R = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $C_{Surf} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $l = 1$ cm.

КДХ. Із залученням методу молярних відношень встановлено, що до складу потрійного комплексу входять по два катіони кПАР, як у випадку ЦПСІ, так і випадку ЦТАБ, оскільки єдиним можливим центром взаємодії, як КДХ, так і гафнієвого комплексу з кПАР, є карбоксильні групи. Для встановлення іонної форми комплексоутворювача використовували метод Назаренко [10], який дозволяє врахувати константи мономерного гідролізу іону металу та дисоціацію функціональних груп реагенту. Встановлено, що координуючою частинкою є катіон $Hf(OH)_2^{2+}$, а КДХ входить до складу комплексу у формі ангідрооснови, оскільки при комплексоутворенні виділяється тільки два протони.

Хіміко-аналітичні характеристики нових аналітичних форм на основі комплексів Hf(IV) з перхлоратом КДХ та кПАР узагальнено в таблиці.

Таблиця

Хіміко-аналітичні характеристики комплексів Hf(IV) з КДХ та кПАР

Table

The analytical characteristics of complexes of Hf(IV) with reagent and cationic surfactants

Система	Hf(IV): КДХ: кПАР	рН	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
Hf(IV)-КДХ	1:2	2,5	505	3,9
Hf(IV)-КДХ-ЦПСІ	1:2:2	2,0	520	5,8
Hf(IV)-КДХ-ЦТАБ	1:2:2	2,0	525	6,4

З таблиці видно, що при переході від подвійної до потрійних систем спостерігається зміщення оптимального рН комплексоутворення в більш-кислу область та збільшення молярного коефіцієнту світлопоглинання в $\sim 1,5$ рази, що узгоджується з загальними уявленнями про вплив кПАР на умови утворення комплексів [11]. Аналізуючи дані, які наведено в таблиці, можна дійти висновку, що в якості аналітичних форм найбільш доцільно розглядати потрійні комплекси Hf(IV)-КДХ-кПАР (ЦПСІ або ЦТАБ), які утворюється при рН 2,0.

Таким чином, в результаті даної роботи вивчені особливості комплексоутворення Hf(IV) з солями (хлоридом, бромідом, перхлоратом) 6,7-дигірокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію у подвійних системах та у присутності катіонних поверхнево-активних речовин. Встановлено, що у подвійній системі при рН 2,5 утворюються комплекс із стехіометрією 1:2. Показано, що в присутності хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметриламонію утворюються комплекси із молярним співвідношенням Hf(IV): КДХ: кПАР = 1:2:2. Зазначено, що знайдені аналітичні форми можуть бути покладені в основу розробки комбінованих спектроскопічних методик визначення слідових кількостей Гафнію(IV).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Саввин С.Б., Штыков С.Н., Михайлова А.В. Органические реагенты в спектрофотометрических методах анализа // Успехи химии.– 2006.– Т. 75, № 4.– С. 380–389. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEN001189>
2. Чеботарьев О. М., Топоров С. В., Снігур Д. В., Барбалат Д. О. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд). // Вісник ОНУ. Хімія.– 2021.– Т. 26, № 2(78).– С. 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)
3. Снігур Д.В., Барбалат Д.О., Жуковецька О.М., Гузенко О.М., Щербакова Т.М., Чеботарьев О.М. Спектрофотометричне визначення Вісмуту(III) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію // Вісник ОНУ. Хімія.– 2022.– Т. 27, № 1(81).– С. 61–72. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255832](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255832)
4. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Barbalat D.A., Bevziuk K.V. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) // Microchem. J.– 2018.– Vol. 142. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
5. Snigur D.V., Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Synievyd A., Bevziuk K.V. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination // Chem. Pap.– 2021.– Vol. 75.– P. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
6. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies // Tetrahedron.– 2020.– Vol. 76.– P. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
7. Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Snigur D.V. Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts // Russ. J. Gen. Chem.– 2020.– Vol. 90, N4.– P. 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
8. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. М.: Химия, 1985.– 432 с.
9. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. М.: Металлургия, 1977.– 400 с.
10. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны.– М.: Наука, 1973.– 182 с.
11. Савин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991.– 251 с.

Стаття надійшла до редакції 27.07.2022

**D. V. Snigur, V. V. Shapovalenko, O. M. Zhukovetska, O. M. Guzenko,
T. M. Shcherbakova**

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Dvoryanska street, 2, Odessa, Ukraine, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com

INTERACTION OF HAFNIUM(IV) WITH 6,7-DIHYDROXY-4-CARBOXYL-2-PHENYLBENZOPYRYLLIUM SALTS IN BINARY SYSTEMS AND IN THE PRESENCE OF CATIONIC SURFACTANTS

In the current study, the peculiarities of the complexation of Hafnium(IV) with 6,7-dihydroxy-4-carboxyl-2-phenylbenzopyrylium salts (CDC) in binary systems and in the presence of cationic surfactants (Surf) were studied. The CDC was synthesized by condensation of pyrogallol A with benzoylpyruvic acid in an acetic acid medium in the presence of perchloric acid. To obtain KDC bromide and chloride, the synthesis was carried out in the presence of bromide acid or by sparging of dry hydrogen chloride, respectively. Using classical spectrophotometric methods of molar ratios and Bent-French, it was found that at pH 2.5 in binary system one complex with stoichiometry Hf(IV): CDC1:2 was formed. Molar absorptivity coefficient was calculated for Hf(IV) complex with CDC and it was equal $3,9 \cdot 10^4$. It was shown that in the presence of cetylpyridinium chloride or cetyltrimethylammonium bromide complexes with a molar ratio of Hf(IV): CDC: Surf = 1:2:2 were formed. It is noted that the complexes were formed within 10–15 minutes, and the absorbance of the solutions remains constant for at least 2 hours. It was established that the nature of the anion, which is part of the reagent, does not significantly affect the characteristics of the analytical form. It is shown that in the presence of cationic surfactants, the optimal pH of complex formation shifts to a more acidic region. In addition, the introduction of cationic surfactants leads to a bathochromic shift of the absorption band by 10–15 nm and an increase in the molar absorptivity to $5,8 \cdot 10^4$ and $6,4 \cdot 10^4$ when cetylpyridinium chloride or cetyltrimethylammonium bromide were used respectively. It is noted that the found analytical forms can be used as a basis for the development of combined spectroscopic methods for determining trace amounts of Hafnium(IV).

Key words: spectrophotometry, 6,7-dihydroxy-4-carboxyl-2-phenylbenzopyrylium salts, complexation, Hafnium(IV), surfactants.

REFERENCES

1. Savvin S.B., Mikhailova A.V., Shtykov S.N. *Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis*. Russ. Chem. Rev., 2006, vol. 75, no 4, pp. 341–349. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEH001189>
2. Chebotarev O. M., Toporov S.V., Snigur D.V., Barbalat D.O. *Pohidni 6,7- ta 7,8-dygidroksybenzopyryliju: syntez, vlastyvoli ta analitychne zastosuvannja (ogljad)*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2021, vol. 26, no 2(78), pp. 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829). (in Ukrainian).
3. Snigur D.V., Barbalat D.O., Zhukovetska O.M., Guzenko O.M., Shcherbakova T.M., Chebotarev O.M. *Spektrofotometrychne vyznachennja Vismutu(III) z perhloratom 6,7-dygidroksy-4-karboksyl-2-fenilbenzopyryliju*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 1(81), pp. 61–72. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255832](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255832). (in Ukrainian).
4. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Barbalat D.A., Bevziuk K.V. *Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI)*. Microchem. J. 2018, vol. 142. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
5. Snigur D.V., Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Synievyd A., Bevziuk K.V. *A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination*. Chem. Pap. 2021, vol. 75, pp. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
6. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. *Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies*. Tetrahedron, 2020, vol. 76, no 42, p. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>

7. Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Snigur D.V. *Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts*. Russ. J. Gen. Chem., 2020, vol. 90, no 4, pp. 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
8. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance on photometric methods of analysis]. Moscow. Chemistry, 1985, 432 p. (*in Russian*).
9. Korostelev P.P. *Reaktivy i rastvory v metallurgicheskoye analize*. [Reagents and solutions in metallurgical analysis]. Moscow, Metallurgija, 1977, 400 p. (*in Russian*).
10. Nazarenko V.A., Antonovich V.P. *Trioksi fluorony*. [Trioxyfluorones]. Moscow, Nauka, 1973, 182 p. (*in Russian*).
11. Savin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. *Poverhnostno-aktivnye veshhestva* [Surfactants]. Moscow. Nauka, 1991, 251 p. (*in Russian*).