

**ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ
„ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ“**

**НАУЧНИ
ТРУДОВЕ
ТОМ 34, кн. 5, 2006**

Химия

университетско издателство
Паисий Хилендарски

СЪЩЕСТВУВА ЛИ ЛИНЕЙНА ЗАВИСИМОСТ МЕЖДУ МОЛЕКУЛНАТА МАСА НА ТЕТРАЗОЛОВИТЕ КАТИОНИ И СТАБИЛНОСТТА НА ЙОННО-АСОЦИИРАНИТЕ ИМ КОМПЛЕКСИ?

К. Гавазов, А. Димитров, В. Лекова, Е. Караасенова
Катедра Обща и неорганична химия, Пловдивски университет
„П. Хилендарски“, ул. „Цар Асен“ 24, Пловдив 4000,

ABSTRACT

A thesis is supported in the literature for existence of a linear relationship between the association constants of the tetrazolium ion-associated complexes $\beta_{\text{ТИАС}}$ and their molecular weights. The present investigations show that $\beta_{\text{ТИАС}}$ of the complexes containing nitro-groups are significantly lower than the calculated ones by equation of a straight line. That is why these constants must not be used for calculation of $\beta_{\text{ТИАС}}$ of new complexes and for correction of experimentally obtained values. A new mode for calculation and correction of $\beta_{\text{ТИАС}}$ is proposed.

Keywords: tetrazolium, ion-associated complexes, linear relationship, association constant, molecular weight

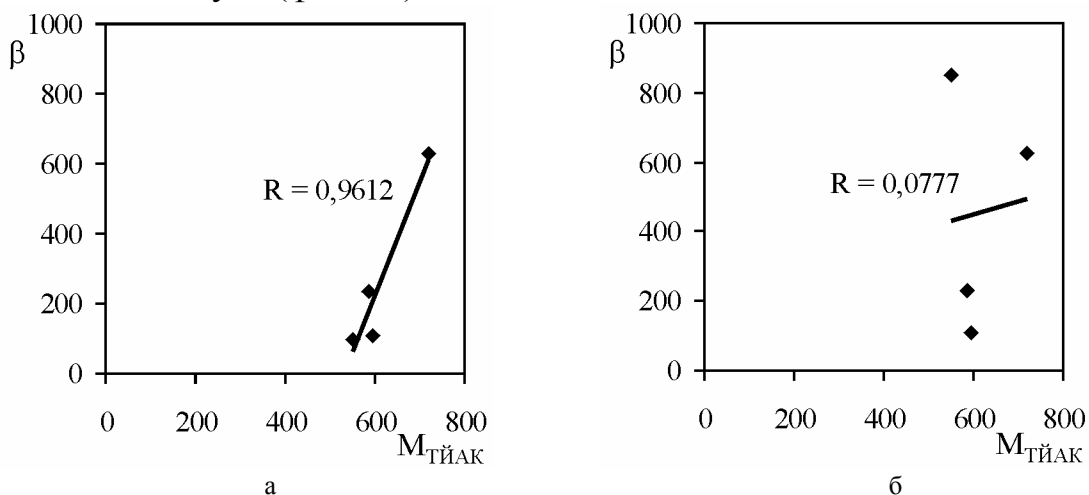
ВЪВЕДЕНИЕ

В литературата [1-3] е съобщено, че съществува линейна зависимост между асоциационните константи на тетразоловите йонно-асоциирани комплекси ($\beta_{\text{ТИАК}}$) и молекулната им маса ($M_{\text{ТИАК}}$). Тази зависимост е използвана за изчисляване на стойностите на β на неизследвани комплекси [2,3], за коригиране на определени по експериментален път $\beta_{\text{ТИАК}}$ [1-3] и за предсказване на възможността за асоциация между йони с дадена молекулна маса [1,2].

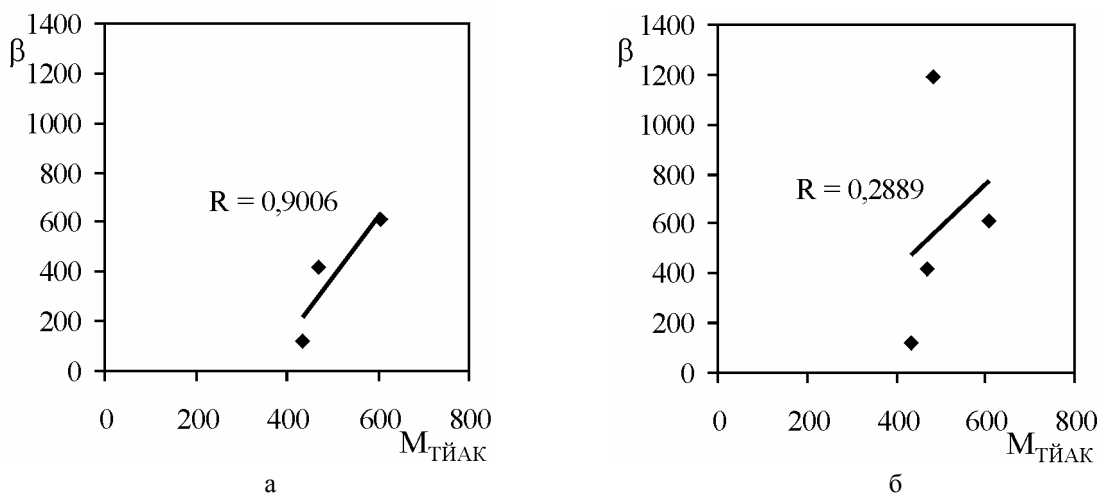
С течение на времето се натрупаха голям брой експериментални резултати, които противоречат на изводите направени в [1-3]. Въпреки, че „*определянето на асоциационните константи по експериментален път е свързано със значителни случайни и методични грешки*” [2,3] тези резултати не трябва да се пренебрегват, тъй като същото е в сила и за данните „доказващи” наличието на линейна зависимост. Освен това последните са малко на брой (факт признат от

авторите на [2,3]), а и тяхната надеждност е незадоволителна (виж по-долу). В [4] са посочени примери на противоречие с тезата застъпена в [1-3], които се обясняват с „конкуриращи равновесия“. В същия литературен източник, озаглавен „Потвърждаване на зависимостта $\beta = f(M)$ с помощта на различни екстракционни системи“ се забелязват неточности и пропуски, отричащи заглавието му. По-долу са представени някои критични бележки към изследванията [1-4], а необходимите за вникването в съдържанието им молекулни маси и съкращения са показани в таблица 1:

1. Системата тетразолова сол – ReO_4^- е главна опора на „доказателството“ за линейна зависимост между β и M . Експерименталните данни според [1-3] са показани на фиг. 1а и стойността на β за $(\text{TT})\text{ReO}_4$ е $(0.96 \pm 0.11) \times 10^2$. Съгласно първоизточника [5] (виж [2,3,6]), обаче, тази стойност е с един порядък по висока ($\beta = 0.851 \times 10^3$). В такъв случай коефициентът на корелация (R) между β и M е близък до нула (фиг. 1б).



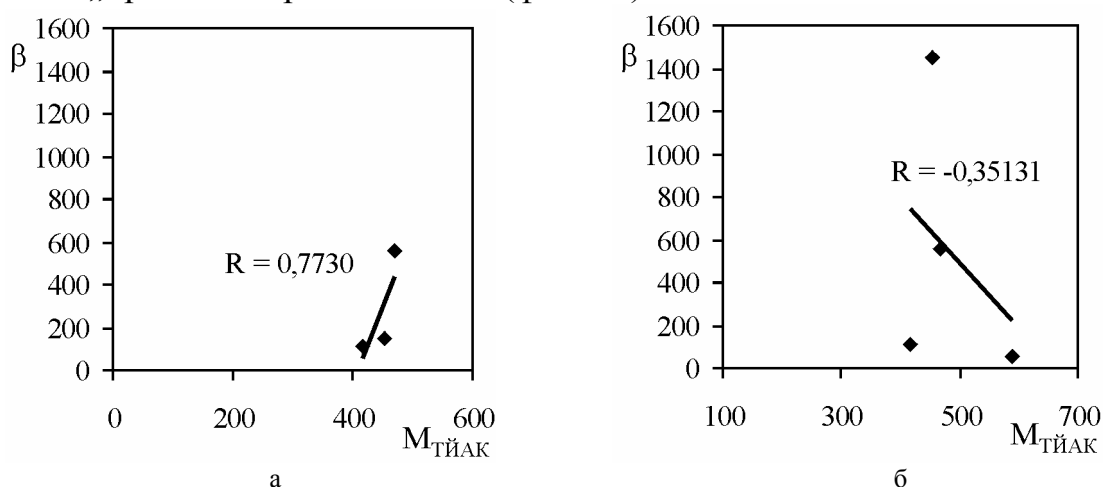
Фигура 1. Графична зависимост между β и молекулната маса на йонно-асоцирания комплекс на ReO_4^- с TT^+ , MTT^+ , $p\text{-NT}^+$ и INT^+ . а) съгласно данни от [1-3]; б) съгласно данни за $(\text{TT})\text{ReO}_4$ от първоизточника [5]



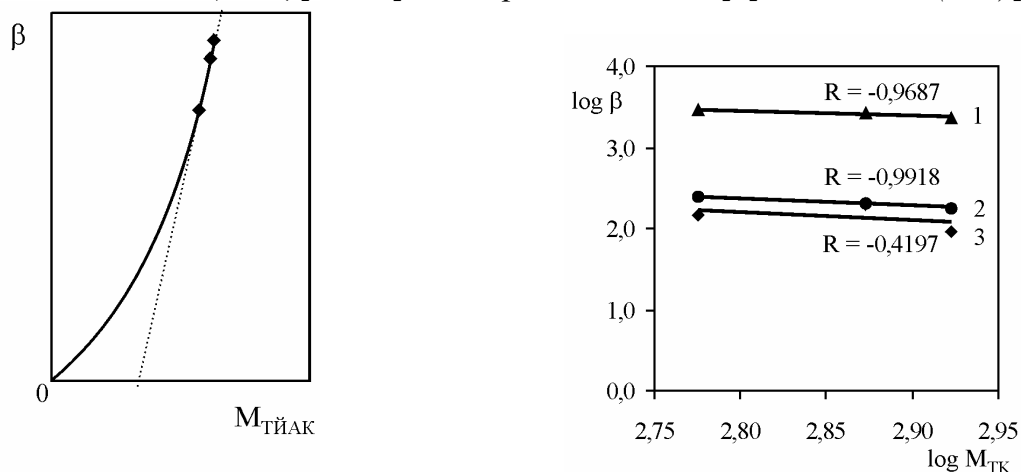
Фигура 2. Графична зависимост между β и молекулната маса на ТИЯК на $[\text{CrO}_3\text{Cl}]^-$ а) съгласно [4] (данни за комплексите с TT^+ , MTT^+ и INT^+); б) съгласно [4] плюс данни за $(\text{TV})[\text{CrO}_3\text{Cl}]^-$ [7].

2. Системата тетразолова сол – $[\text{CrO}_3\text{Cl}]^-$ е един от двата единствени аргумента „потвърждаващи” наличието на линейна зависимост между β и M [4]. В посочените данни [4], обаче, не са включени (но са цитирани по друг повод) изследванията [7] на същия автор за комплекса с TV (фиг. 2а). Ако тези данни се вземат под внимание (фиг. 2б) се вижда, че стойността на R е ниска и не може да докаже съществуването на линейна зависимост.

3. Другият аргумент в полза на „линейната зависимост” в [4] е системата тетразолова сол – MnO_4^- (фиг. 3а). Той е още по-неприемлив, защото стойността на β за комплекса $(\text{MTT})\text{MnO}_4$ не е $1,45 \times 10^2$, а $1,45 \times 10^3$ [8]. Освен това не са включени изследванията на същия автор [9] за комплекса с INT. Като се нанесат съответните поправки и се процедира по начина описан в [1-4] се получава „права” с обратен наклон (фиг. 3б).



Фигура 3. Графична зависимост между β и молекулната маса на ТИАК на $[\text{MnO}_4]^-$ а) съгласно [4] (данни за комплексите с TT^+ , MTT^+ и TV^+); б) коригирано, съгласно данни за $(\text{MTT})[\text{MnO}_4]$ от първоизточника [8] и данни за $(\text{INT})[\text{MnO}_4]$ [9].



Фигура 4. Не е изключено експериментално получената „права” да е част от крива, достигаща началото на координатната система.

Фигура 5. β намалява с нарастване на M за системите съдържащи дитетразоловите катиони NT^{2+} , NBT^{2+} и TNBT^{2+} : $(\text{TK})[\text{Zn}[\text{SCN}]_4]$ [6,11-13] (права 1), $(\text{TK})[\text{Co}[\text{SCN}]_4]$ [6,12,13] (права 2) и $(\text{TK})[\text{Cd}[\text{SCN}]_4]$ [6,12-14] (права 3).

Таблица 1. Съкращения и молекулни маси на тетразоловите соли и техните катиони

Тетразолова сол (ТС)	Съкращение на ТС	$M_{ТС}$	Съкращение на ТК	$M_{ТК}$
2,3,5-трифенил-2Н-тетразолов хлорид	ТТС	334.41	ТТ ⁺	298,96
3-(4,5-диметил-2-тиазол)-2,5-дифенил-2Н-тетразолов бромид	МТТ	414.31	МТТ ⁺	334,41
2-фенил-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-2Н-тетразолов хлорид	p-NT	379.82	p-NT ⁺	344,37
3-(2-нафтил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолов хлорид (Тетразолвиолет)	TV	384.86	TV ⁺	349,41
2-(4-йодофенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-2Н-тетразолов хлорид	INT	505.70	INT ⁺	470,25
3,3'-(4,4'-бифенилен)бис(2,5-дифенил-2Н-тетразолов хлорид) (Неотетразолов хлорид)	NTC	667.60	NT ²⁺	596,70
3,3'-[3,3'-диметокси(1,1'-бифенил)-4,4'-диил]-бис[2,5-дифенил-2Н-тетразолов]хлорид (Блаутетразолов хлорид)	BTC	727.66	BT ²⁺	656,76
3,3'-(3,3'-диметокси-4,4'-бифенилен)бис[2-(4-нитрофенил)-5-фенил-2Н-тетразолов хлорид] (Нитроблаутетразолов хлорид)	NBT	817.65	NBT ²⁺	746,75
3,3'-[3,3'-диметокси (4,4'-бифенилен)]-бис[2,5-бис(4-нитрофенил)-2Н-тетразолов хлорид] (Тетранитроблаутетразолов хлорид)	TNBT	907.6	TNBT ²⁺	836,70

4. Най-убедителните прави в [1], а именно за асоциатите на ТТ⁺, p-NT⁺, TV⁺ и INT⁺ с SCN⁻ и на ТТ⁺ с Cl⁻, Br⁻ и I⁻ се базират на „непубликувани резултати“.

5. Липсва статистическа оценка на „линейността“. Съвпадането на експерименталните и теоретично изчислените стойности на β в [2] има единствено естетическа стойност и маскиращ ефект.

6. В [2] се посочва, че „не биха могли да се намерят сериозни мотиви да не бъде извършена екстраполация извън експерименталните точки. От едната страна правите са неограничени, а от другата пресичат координатата на молекулните маси ...“. Подобно твърдение е некоректно, защото: а) Не е изключено експериментално получените „прави“ да са част от криви, достигащи началото на координатната система (фиг. 4)¹. Такова допускане най-добре отразява факта, че „стойността за β за даден ЙАК може да бъде само точно определена положителна величина“ [2]; б) При високи молекулни маси, асоциационните константи ще нарастват, а с това разстоянието между асоцииращите се йони ще намалява, като при достатъчно малки разстояния могат да се намесят стеарични фактори.

Изброените критични бележки показват, че източниците [1-4] не съдържат убедителна информация², доказваща съществуването на линейна зависимост

¹ За да се потвърди или отхвърли съществуването на подобна зависимост са необходими допълнителни изследвания с по-голям брой ТЙАК.

² От представените в [1-4] общо седем примера на „линейна зависимост“ некоментирани останаха само два. Те също не са достатъчно убедителни: а) разсейването на резултатите за системата тетразолова сол - [Co(SCN)₄]²⁻ е голямо и не е възможно да се докаже, че R е статистически неотличим от +1; б) липсват данни за β на (TV)TiCl₄ и изводът за „линейност“ се прави само на

между β и $M_{\text{ТЙАК}}$. За да се направят правилни изводи за връзката между β и M е необходим по-задълбочен и безпристрастен анализ на натрупаните експериментални факти. Това е целта на настоящата работа. Постигането ѝ си струва усилията, особено ако води до практически резултати – изчисляване на стойностите на β на нови ТЙАК със задоволителна точност.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Изчерпателна литературна справка за изследванията върху ТЙАК е представена в [10]. Могат да се обособят три типа поведение на екстракционните системи по отношение на зависимостта $\beta = f(M)$:

1) β и M са независими величини (коефициентът на корелация K_{xy} е статистически неотличим от нула).

2) Обратнопорпорционална зависимост: β намалява с нарастване на M (K_{xy} е близък до -1) (фиг. 5). Такова поведение е за очакване, според уравнението на Биерум, свързващо асоциационната константа и размера на йоните [15]. Алтернативно обяснение на хода на правите от фиг. 5 е представено по-долу.

3) Правопорпорционална зависимост за част от експерименталните точки (K_{xy} е близък до +1). Природата ѝ логично е обоснована в [3]: „Вероятно с нарастване на молекулата на ЙАК, електронната плътност на асоцииращите се йони, разпределяйки се равномерно по повърхността им, намалява. Това би довело до намаляване на хидратацията на йоните, което е благоприятна предпоставка за асоциирането им. Въпреки, че различните тетразолови катиони са изградени от атоми с различна електроотрицателност, относителното им въздействие върху равномерното разпределение на плътността на заряда е малко и от там хидратацията съществено не се променя. По тази причина съществено не се променя и линейната зависимост $\beta = f(M_{\text{ЙАК}})$.”

На фиг. 6а са представени данни за серии ТЙАК в координати $\log\beta$ и $\log M_{\text{ТК}}$ (където $M_{\text{ТК}}$ е молекулната маса на тетразоловия катион). Считаме такава представяне за по-подходящо в сравнение с използваното в [1-4], защото молекулната маса на използвания анион е еднаква в рамките на дадена серия. Освен това няколко серии от опитни резултати нагледно могат да се представят в едни и същи координати. На фигурата са представени всички налични експериментални данни за ТЙАК на даден анион с TT^+ , MTT^+ , TV^+ и INT^+ . Те са публикувани от авторите на [1-4]. При осредняване на стойностите на β за ТЙАК с един и същ катион с цел намаляване на влиянието на случайните грешки (фиг. 6б) се получава интересен резултат. Коефициентът на корелация за точките отговарящи на TT^+ , MTT^+ и TV^+ е близък до единица ($R=0.9793$), а този за точките отговарящи на TT^+ , MTT^+ и TV^+ и INT^+ е близък до нула ($R=0.0922$). Фиг. 6б дава основание да се допусне че, линейна зависимост съществува само при определени условия – отсъствие в тетразоловия катион на

базата на три експериментални точки. Има основания да се счита (фигури 2б и 3б), че $(\text{TV})\text{TiCl}_4$ може да е по-стабилен от $(\text{INT})\text{TiCl}_4$.

-NO₂ група. При наличието на такава група (в случая в INT⁺), асоциационната константа има стойност по-ниска от изчислената, съгласно уравнението на права, определена от останалите експериментални точки. Такова допускане е в съгласие и с резултатите представени на фиг. 5. NT²⁺ не съдържа нитрогрупа. NBT²⁺ и TNBT²⁺ съдържат съответно две и четири нитрогрупи и наблюдаваните коефициенти на корелация са близки до -1. Подобни коефициенти на корелация се наблюдават и при представяне на данните в координати β_{ТЙАК} и брой на нитрогрупите в тетразоловия катион – N (фиг. 7).

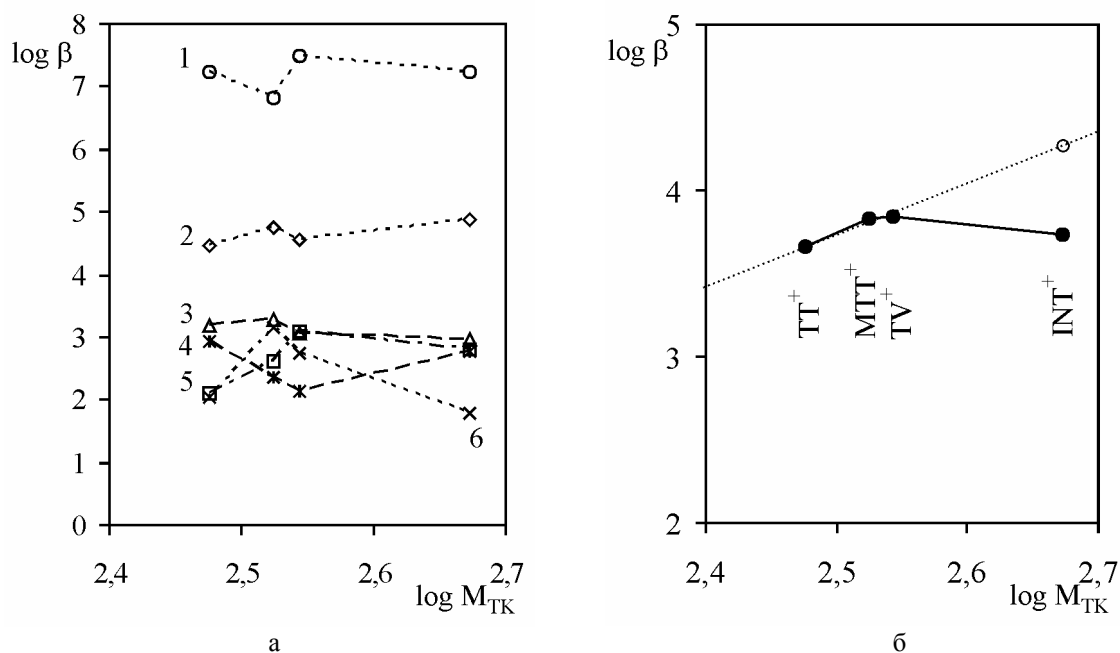
Друго указание, че направеното допускане е правилно са експерименталните резултати [29]. Стойността на β за ТЙАК на ReO₄⁻ с p-NT⁺ е $(1,10 \pm 0,07) \times 10^2$ [2,3,29] (виж фиг. 1а,б). Тази стойност е около два пъти по-ниска от стойността за по-лекия комплекс с МТТ [23], както и от „предсказаната” в таблица 1 от [1] стойност.

На фиг. 8 са показани резултати от изследвания на ТЙАК на V(V) с азопроизводни на резорцина и тетразолови соли [10,30-34]. Асоциационните константи на всички комплекси са определени по един и същ метод (на Комар-Толмачев) и са използвани реактиви с един и същ произход и еднакви или близки концентрации. Системата V(V)-PAR-INT-H₂O-хлороформ е изследвана повторно, поради откриване на методични грешки при определянето на състава [35] (подробности са представени в [10]). От фиг. 8 се вижда, че ходът на кривите е близък до този, показан на фиг. 6б и стойностите на асоциационните константи за комплексите с NO₂-съдържащи тетразолови катиони са значително по-ниски от очакваните, изчислени по уравнение на права определена от останалите експериментални точки от съответната серия. Коефициентите на корелация за точките за комплексите на [VO₂(PAR)]³⁻ и [VO₂(TAR)]³⁻ с TT⁺, МТТ⁺ и TV⁺ съответно са 0,9999 и 0,9994, което е достатъчно основание да се твърди, че в посочения интервал съществува линейна зависимост.

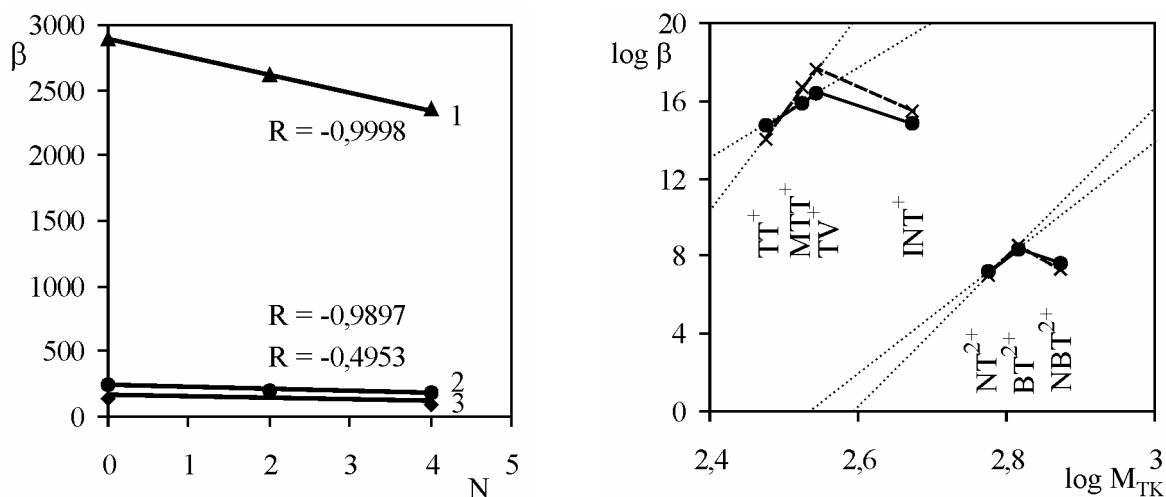
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В резултат на анализирането на повече от 100 литературни източника се стигна до заключението, че направените изводи [1-4] за наличие на линейна зависимост между β_{ТЙАК} и M_{ТЙАК} са принципно верни, но се нуждаят от съществени корекции и уточнения. Показано е, че асоциационните константи на комплексите с тетразолови катиони, съдържащи нитрогрупи са значително по-ниски от очакваните³. Ето защо изчисляването на β_{ТЙАК} на нови комплекси, по уравнението на права трябва да се извършва на базата на експериментално получени асоциационни константи на комплекси с тетразолови катиони, които не съдържат –NO₂, например TT⁺, МТТ⁺ и TV⁺ (или NT²⁺ и BT²⁺). Извършването на изчисления чрез екстраполация не е препоръчително. Такива изчисления трябва да се разглеждат като ориентировъчни.

³ Това вероятно се дължи на силно изразените електроноакцепторни свойства на –NO₂, но не е изключено намесването и на стеарични фактори.



Фигура 6. Зависимост между $\log \beta$ и $\log M_{TK}$. а) експериментални резултати: $(TK^+)_2[Zn(SCN)_4]$ [11,13,16,17] (крива 1), $(TK^+)_2[Co(SCN)_4]$ [1,13,16-18] (крива 2), $(TK^+)[HgI_3]$ [19-22] (крива 3), $(TK^+)[ReO_4]$ [5,23,24] (крива 4), $(TK^+)[CrO_3Cl]$ [4,7,25,26] (крива 5) и $(TK^+)[MnO_4]$ [8,9,17,27,28] (крива 6); б) след усредняване на стойностите на β за ТЙАК с един и същ катион (!); " - изчислено, съгласно уравнението на права, определена от точките за TT^+ , MTT^+ и TV^+ .



Фигура 7. β намалява с нарастване на броя на нитрогрупите (N) в дитетразоловите катиони NT^{2+} , NBT^{2+} и $TNBT^{2+}$: $(TK)[Zn[SCN)_4]$ [6,11-13] (права 1), $(TK)[Co[SCN)_4]$ [6,12,13] (права 2) и $(TK)[Cd[SCN)_4]$ [6,12-14] (права 3).

Фигура 8. Резултати от изследвания [10,30-34] на ТЙАК на $V(V)$ с азопроизводни на резорцина (! - 4-(2-тиридилазо)-резорцин, \times - 4-(2-тиазолилазо)-резорцин) и тетразолови соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alexandrov A., Simeonova Zh., Kamburova M., *Bulgarian Academy of Science. Communications of the Department of Chemistry*, 1990, **23**, 542.
2. Александров А., Тетразоловите соли като реактиви в аналитичната химия, Автореферат на дисертация за получаване на научната степен „Доктор на химическите науки”, София, 1987, стр. 22.
3. Симеонова Ж., Екстракционни изследвания на тетразоловите соли като аналитични реактиви за рений, Автореферат на дисертация за получаване на научната степен „кандидат на химическите науки”, София, 1987, стр. 20.
4. Камбурова М., *Висш селскостопански институт – Пловдив, Научни трудове*, 1998, **43**, 31.
5. Александров А., Будевски О., Симеонова Ж., *Пловдивски университет „Паисий Хилендарски”*, *Научни трудове*, 1975, **13**(3), 239.
6. Alexandrov A. Tertazolium Salts for Solvent Extraction of Elements as Ion association Complexes, Universität des Saarnlades, Saarbrücken, 1984.
7. Камбурова М., Попов Т., Александров А., *Висш селскостопански институт – Пловдив, Научни трудове*, 1990, **35**, 41.
8. Kamburova M., *Microchim. acta*, 1996, **124**, 129.
9. Камбурова М., *ЖАХ*, 1995, **50**(6), 614.
10. Караасенова Е., Дипломна работа за получаване на образователната степен „бакалавър”, ПУ „П. Хилендарски”, 2006.
11. Alexandrov A., Kamburova M., *Microchim. acta* 1985, **3**(3-4), 159.
12. Камбурова М., *ЖАХ*, 1993, **48**(7), 1161.
13. Камбурова М., Изследвания върху тройните йонно-асоциирани тиоцианатни комплекси на цинк(II), кобалт(II) и кадмий(II) с тетразолови соли за определяне на цинк в кадмий, Автореферат на дисертация за получаване на научната степен „кандидат на химическите науки”, София, 1986, стр. 25.
14. Александров А., Камбурова М., *Пловдивски университет „Паисий Хилендарски”*, *Научни трудове*, 1984, **22**(1), 35.
15. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М, Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии, М., Химия, 1983, стр. 74.
16. Александров А., Камбурова М., *Висш селскостопански институт „Васил Коларов” Пловдив, Научни трудове*, 1987, **32**, 155.
17. Камбурова М., Определяне на микроелементи с тетразолови соли в растения и почви, Дисертация за получаване на научната степен „Доктор на химическите науки”, София, 1999.
18. Alexandrov A., Kamburova M., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1986, **97**, 271.
19. Kamburova M., *Talanta*, 1993, **40**, 719.
20. Камбурова М., Попов Т., Никитова Д. *ЖАХ*, 1992, **47**(5), 799.
21. Камбурова М., *Висш селскостопански институт – Пловдив, Научни трудове*, 1990, **35**(1), 61.
22. Kamburova M., Nikolov N., Nikolov A., *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1993, **38**(2), 161.

23. Александров А., Симеонова Ж., *Пловдивски университет „Паусий Хилендарски”*, *Научни трудове*, 1981, **19**(3), 39.
24. Симеонова Ж., Александров А., Стоименов Н., *Пловдивски университет „Паусий Хилендарски”*, *Научни трудове*, 1989, **27**(5), 39.
25. Камбурова М., *ЖАХ*, 1990, **45**(4), 678.
26. Камбурова М., *ЖАХ*, 1991, **46**(8), 1538.
27. Kamburova M., *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1995, **40**, 93.
28. Kamburova M., *Anal. Lett.*, 1994, **27**(10), 1999.
29. Александров А., Симеонова Ж., Василева М., *Пловдивски университет „Паусий Хилендарски”*, *Научни трудове*, 1987, **25**(5), 47.
30. Gavazov K., Simeonova Zh., Alexandrov A., *Anal. Lab.* 1998, **7**(3), 127.
31. Gavazov K., Simeonova Zh., Alexandrov A., *J. Univ. Chem. Tech. Met. (Sofia)* 2003, **38**(3), 909.
32. Gavazov K., Simeonova Zh., *Пловдивски университет „Паусий Хилендарски”*, *Научни трудове*, 2004, **32**(5), 15.
33. Gavazov K., Lekova V., Dimitrov A., *J. Univ. Chem. Tech. Met. (Sofia)* 2006, **41**(2), 61.
34. Gavazov K., Lekova V., Dimitrov A., *Cent. Eur. J. Chem.*, 2007, 5(1) приета за печат.
35. Simeonova Zh., Gavazov K., Alexandrov A., *Zh. Neorg. Khim.*, 1999, **44**, 676.