

Квантово-химический метод «атомы в молекулах» и проблемы дизайна комплексообразующих реагентов (экстрагентов и ионофоров)

Петрухин О.М.^{1,2}, Моргалюков В.П.³, Малофеева Г.И.¹, Спиваков Б.Я.¹

¹Институт геохимии и аналитической химии

им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва

²Российский химико-технологический университет

им. Д. И. Менделеев, г. Москва

³Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, г. Москва

opetrukhin@muctr.ru

Экстракция металлов органическими комплексообразующими экстрагентами широко используется в аналитической химии. К настоящему времени синтезированы, исследованы и используются огромное количество соответствующих органических реагентов. Поэтому в настоящее время при необходимости решить ту или иную практическую задачу ограничиваются выбором из уже синтезированных и доступных реагентов или из имеющихся выбирают оптимальный реагент и стараются модифицировать его в надежде получить еще лучший: повышение эффективности экстрагента того стоит.

В данной работе в качестве стартового реагента был выбран N-бензоилфенилгидроксиламин (БФГА). Константу экстракции в этом случае можно записать в следующей форме

$$\lg K_{\text{ex}} = \lg (\beta_{\text{MA}_n} P_{\text{MA}_n}) - n \lg (P_{\text{HA}} K_{\text{HA}}^{-1}).$$

Здесь M^{n+} представляет n-зарядный катион металла, HA – бидентатный моноосновный хелатообразующий экстрагент, β_{MA} – константа устойчивости и P – константы распределения соответствующих соединений. Таким образом, для того чтобы изменить эффективность и селективность извлечения, необходимо соответствующим образом изменить константы устойчивости или константы распределения или значения обеих констант. Самый распространенный подход модификации экстрагента основан на введении соответствующих заместителей в матрицу выбранного реагента. В качестве заместителей в о-положении фенильного кольца БФГА использовались следующие радикалы CH_3 -, Ph -, F -, Cl -, NO_2 -, различающиеся между собой по электроотрицательности и гидрофобности. Известно большое число параметров катиона металла, реагентов и среды которые определяют устойчивость и липофильность комплексов. Эти параметры получены на основе обработки тех или иных экспериментальных данных. Сравнительно недавно для оценки таких параметров стали привлекаться различные теоретические методы, в том числе методы квантовой химии.

В данной работе проблемы дизайна реагентов обсуждаются в рамках квантово-химического метода «атомы в молекулах». В рамках этой теории молекула представляет собой ядра химических соединений погруженных в море электронного облака. По аналогии с химической системой вводится понятие электронного химического потенциала как дифференциала: $\{\partial E [c] / \partial N\}_{T, V(r)}$. Функция Фукуи в рамках ТФП определяется как производная электронной энергии по числу электронов. То есть жесткость является величиной переменной, зависящей от характера связи между соответствующими атомами. Априорные характеристики все модельно условны.