УДК 543.421:541.49:547.288.3

Сухарев С.М., д.х.н., проф.; **Делеган-Кокайко С.В.**, к.х.н., викл.;
Сухарева О.Ю., к.х.н., доц.; **Хрипак С.М.**, д.х.н., проф.

ВЗАЄМОДІЯ ДЕЯКИХ 3d-МЕТАЛІВ З 1-АНІЛІНО(ТІОКСО)МЕТИЛ-3-МЕТИЛ-4,5-ДИГІДРО-1*H*-5-ПІРАЗОЛОНОМ В ПРИСУТНОСТІ АСТРАФЛОКСИНУ FF

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м.Ужгород, вул. Підгірна, 46
e-mail: depchem@univ.uzhgorod.ua; ssukharev@ukr.net

Йонні асоціати (ЙА) аніонних комплексів металів з органічними та неорганічними лігандами і катіонами барвників, як і раніше, широко використовуються для спектрофотометричного визначення металів [1-5]. Такі аналітичні форми дозволяють вирішувати ряд аналітичних задач завдяки високій їх чутливості та достатньій вибірковості [6-8]. При цьому, одним із ефективних шляхів підвищення селективності екстракційно-фотометричного визначення металів у вигляді їх ЙА, є використання донорно-активних водорозчинних розчинників (ДАР), а диференціююча дія окремих ДАР дозволяє розробляти ефективні методики визначення металів [9-11].

Одним із напрямків пошуку нових ефективних аналітичних форм, за участі ЙА, є застосування органічних лігандів для утворення аніонних комплексів металів [12-15]. Такий підхід дозволяє розширювати коло визначуваних металів у вигляді ЙА, а також розробляти прості у виконанні та надійні методики екстракційно-фотометричного визначення металів у різноманітних об'єктах.

Окремі похідні піразолону та 1,2,4-триазолів нами досліджені як ліганди для екстракційно-фотометричного визначення металів (Cu, Hg, Cd, Pb) у вигляді їх ЙА з барвником астрафлоксином FF (АФ) [16-20], показана перспективність таких аналітичних форм. В той же час, детальне вивчення взаємодії двозарядних 3d-металів з реагентом 1-аніліно(тіоксо)метил-3-метил-4,5-дигідро-1*H*-5-піразолоном (АМДП) у присутності АФ практично не проводилось, за виключенням Cu(II) [16].

Експериментальна частина

Реагент 1-аніліно(тіоксо)метил-3-метил-4,5-дигідро-1*H*-5-піразолоном (АМДП) синтезований згідно загальних методик [21, 22] д.х.н., проф. Хрипаком С.М. Потенціометричним титруванням було встановлено, що АМДП дисоціює як слабка одноосновна кислота з pK_a= 8,3±0,3 [16].

Розчини реагенту АМДП (0,01-0,001 моль/дм^3) одержували шляхом розчинення точної його наважки у диметилформаміді (ДМФА) кваліфікації «ос.ч».

Вихідні (0,1 моль/дм^3) стандартні розчини металів (Cu, Cd, Ni, Zn, Mn) готували розчиненням наважок відповідних їх сульфатів у воді, підкислювали розчини до pH ≈ 1 сульфатною кислотою. Стандартизацію розчинів металів проводили комплексонометрично [23]. Стандартні розчини металів менших концентрацій готували відповідним розведенням вихідних безпосередньо перед дослідженням.

Кислотність середовища створювали ацетатно-амонійним буферним розчином (1 моль/дм^3). Контроль pH здійснювали за допомогою pH-метра «ОР-211/1». Всі використані у роботі реагенти мали кваліфікацію не нижче «ч.д.а.».

Оптичну густину вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-2, спектри світлопоглинання реєстрували на спектрофотометрі «Specord M-40». ІЧ-спектри реєстрували на «Specord IR-75» у таблетках KBr, елементні аналізи проводили комплексонометрично (вміст металів) [23] та за допомогою мікроаналізатору PerkinElmer CYNS/O Ser. II 2400.

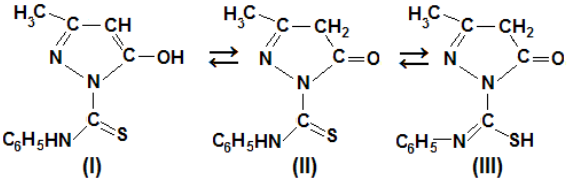
© Сухарев С.М., Делеган-Кокайко С.В., Сухарева О.Ю., Хрипак С.М.

Визначення ступеня вилучення металів у вигляді ЙА проводили шляхом аналізу водної та органічної фази (після екстракції) методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії на комплексі КАС-120.1 з дотриманням рекомендацій [24].

Результати та їх обговорення

З огляду на наявність двох донорних центрів (S, O) у складі АМДП, згідно принципу жорстко-м'якої взаємодії у координаційній хімії [25], реагент буде мати різну селективність по відношенню до катіонів металів різної поляризуємості. Можна очікувати, що реагент АМДП буде відносно вибірковим до кислот Льюїса середньої м'якості, таких як (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} тощо).

Для АМДП характерна таутомерія і, в залежності від катіону металу та умов реакції, в процесі комплексоутворення можливі наступні його таутомерні форми:



Попередні дослідження показали, що в залежності від кислотності середовища та природи катіону АМДП утворює комплекси різного складу та типу. У кислому середовищі катіони Me(II) з АМДП утворюють комплекси з мольним відношенням компонентів Me(II):АМДП = 1:1, у слабокислому – складу 1:2, а у слаболужному – 1:3, причому комплекси з мольним відношенням 1:3 утворюють лише окремі катіони металів. В свою чергу, в залежності від кислотності середовища, утворюються комплекси різного типу і лише в лужному утворюються аніонні комплекси, які катіоном АФ утворюють ЙА [8]. Вплив кислотності середовища на екстракцію ЙА металів з АМДП і АФ толуеном представлено на рис. 1. Видно, що утворення та екстракція ЙА металів спостерігається у слаболужному середовищі (pH ≈ 8-11), причому межі оптимальної кислотності мало залежать від природи катіону металу (див. табл. 1). Початок екстракції ЙА металів у межах pH ≈ 8 зумовлений, очевидно, утворенням аніонного комплексу складу Me(II):АМТД = 1:3, які утворюють ЙА з катіоном АФ. Зниження ефективності екстракції ЙА при pH > 11 зумовлено як гідролізом комплексів металів з АМТД, так і зростанням оптичної густини контрольного досліду (екстракція аніону реагенту АМТД з барвником АФ).

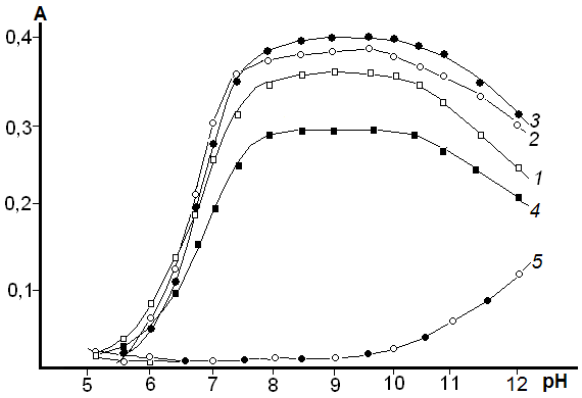


Рис. 1. Вплив pH розчину на оптичну густину толуенних екстрактів ЙА Me(II) з АМДП і АФ: $C_{Me(II)}=2\times10^{-5}$; $C_{АМДП}=2\times10^{-4}$; $C_{АФ}=4\times10^{-5}$ моль/дм^3; $C_{ДМФА}$=20%об.; $\tau_{екстр}$ – 120 с; l= 0,3 см; λ=540 нм; 1 – ЙА Cd(II); 2 – ЙА Cu(II); 3 – ЙА Ni(II); 4 – ЙА Zn(II); 5 – контрольний дослід

Вивчено вплив різноманітних факторів (концентрація реагентів, природа екстрагенту та ДАР, часу екстракції, тощо) на ефективність утворення та екстракції ЙА металів з АМДП і АФ, знайдено оптимальні умови (див. табл. 1). Найбільш практично придатним серед екстрагентів виявився толуен.

Як вже зазначалось, особливу роль у таких екстракційних системах відіграють ДАР [8], які можуть проявляти диференціюючу дію і тим самим регулювати селективність екстракції ЙА окремих металів.

Як приклад, на рис. 2*а* представлено вплив ДМФА на оптичну густину екстрактів ЙА металів з АМДП та АФ, а на рис. 2*б* – вплив ДМФА на ступінь вилучення деяких металів у вигляді ЙА. Із рис. 2*а* видно, що зростання концентрації ДМФА призводить до пригнічення екстракції контрольного досліду (крива 6), тоді як вилучення ЙА різних металів з АМДП і АФ суттєво відрізняється від природи металу. Це показує

диференціюючу дію ДМФА, що більш наглядно підкреслюється даними рис. 2*б*. Таким чином регулюванням концентрації ДМФА можна визначати одні метали в присутності інших. Результати дослідження впливу ДМФА на ефективність екстракції ЙА металів з досліджуваними реагентами представлені у табл. 1.

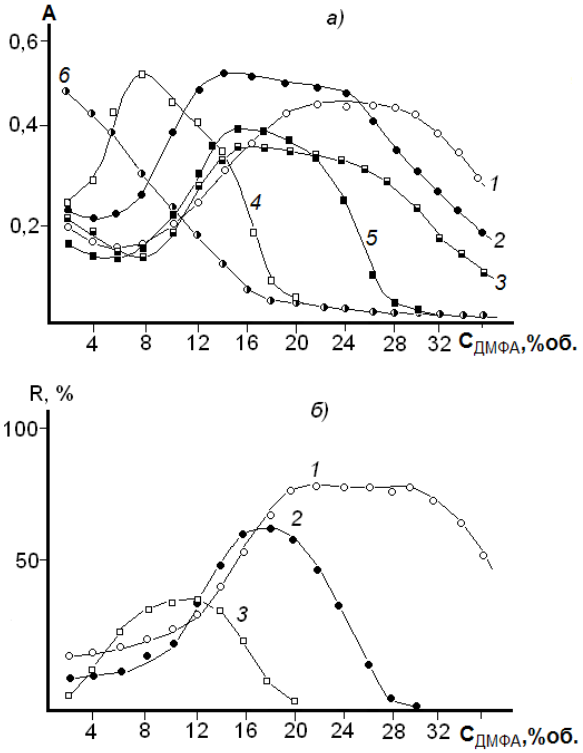


Рис. 2. Вплив концентрації ДМФА на оптичну густину толуенних екстрактів (***а***) ЙА металів та ступінь вилучення (***б***) металів:
а – *l* = 0,3 см; λ = 540 нм; *1* – ЙА Cu(II), *2* – ЙА Ni(II); *3* – ЙА Cd(II); *4* – ЙА Mn(II); *5* – ЙА Zn(II); *6* – контрольний дослід;
б – *1* – ЙА Cu(II); *2* – ЙА Mn(II); *3* – ЙА Zn(II).

Серед досліджених ДАР найбільш ефективним виявився ДМФА, адже диметилсульфоксид надто пригнічує екстракцію ЙА металів, а такі ДАР як спирти, ацетон та інші – практично не впливають на екстракцію контрольного досліду.

В оптимальних умовах утворення та екстракції ЙА металів з АМДП та АФ визначено хіміко-аналітичні характеристики пропонованих аналітичних форм. Результати представлені у табл. 1. Дані табл. 1 показують, що пропоновані аналітичні форми мають прийнятні хіміко-аналітичні характеристики і тому вони придатні для екстракційно-фотометричного визначення металів.

Слід зазначити, що не зважаючи на подібність взаємодій Me(II) (Cu, Zn, Mn, Ni, Cd) з АМДП і АФ, аналогічні ЙА не утворюють іони Hg(II), Pb(II), Pd(II) та інші катіони, а варіюванням концентрації ДМФА можна забезпечити визначення одних катіонів у присутності інших. Таким чином пропоновані аналітичні форми можна рекомендувати для екстракційно-фотометричного Me(II) (Cu, Zn, Mn, Ni, Cd) при вирішенні окремих аналітичних задач.

Методами зсуву рівноваг та ізомолярних серій [26] встановлено склад утворюваних ЙА металів з АМДП і АФ. Показано, що склад ЙА не залежить від природи металу і мольне відношення компонентів Me(II):АМДП:АФ = 1:3:1. Ураховуючи дентатність лігандів і координаційне число катіонів Me(II) можна припустити, що утворюються координаційно насичені комплекси металів.

Утворення ЙА металів проходить, очевидно, на межі розділу водної та органічної фаз. Механізм екстракціє є сольватним, а значення сольватних чисел для ДМФА складає 1-4, а для толуену (у присутності ДМФА) – 1-3. Тому в цілому рівняння утворення та екстракції ЙА металів з АМДП і АФ можна представити наступним чином:

$$Me^{2+}_{(в.)} + 3L^{-}_{(в.)} + R^{+}_{(в.)} + (1\div3)S_{1(о.)} + (1\div4)\,S_{2(в.)} \leftrightarrow \{[MeL_3]^{-}\times R^{+}\times(1\div3)S_1\times(1\div4)S_2\}_{(о.)}$$

де S_1 – толуен; S_2 – ДМФА; $_{(в.)}$ – водна фаза; $_{(о.)}$ – органічна фаза.

Із екстрактів, шляхом видалення екстрагенту, були одержані ЙА металів з АМДП і АФ у твердому стані. Проведено вибірковий елементний аналіз ЙА металів, що підтвердило склад утворюваних сполук:

$[Cu(АМДП)_3]^{-}\times АФ^{+}$: ($C_{58}H_{59}N_{11}O_3S_3Cu$). Знайдено Cu,%: 5,54. Розраховано – 5,58. Знайдено N,%: 13,91. Розраховано – 13,78. Знайдено C,%: 62,49. Розраховано – 62,32.

$[Ni(АМДП)_3]^{-}\times АФ^{+}$: ($C_{58}H_{59}N_{11}O_3S_3Ni$). Знайдено Ni,%: 5,35. Розраховано – 5,27. Знайдено N,%: 13,70. Розраховано – 13,84. Знайдено C,%: 62,78. Розраховано – 62,59.

Таблиця 1. Умови утворення та хіміко-аналітичні характеристики ЙА металів з АМДП та АФ

ЙА	$pH_{опт}$	$C_{ДМФА}$, %об.	$\varepsilon\times10^{-5}$ моль×л$^{-1}$×см$^{-1}$	*МВ*	*ГГ*	*R*,% толуеном
				мг/дм^3		
$[Cu(АМДП)_3]^-\times АФ^+$	8,0-11,0	20-30	0,93±0,03	0,012	до 5,2	77,9
$[Ni(АМДП)_3]^-\times АФ^+$	8,2-11,3	14-24	1,03±0,04	0,010	до 5,9	79,9
$[Zn(АМДП)_3]^-\times АФ^+$	8,6-11,0	8-14	0,65±0,02	0,029	до 5,9	47,9
$[Mn(АМДП)_3]^-\times АФ^+$	8,2-11,3	16-20	0,85±0,03	0,010	до 5,5	65,7
$[Cd(АМДП)_3]^-\times АФ^+$	8,0-10,8	16-28	0,71±0,03	0,044	до 7,9	59,5

Примітка. Екстрагент – толуен; $\lambda_{макс}$ = 561 нм; *МВ* – межа виявлення (за 3δ-критерієм); *ГГ* – межі лінійності градуювального графіка; *R* – ступінь вилучення ЙА металу (при $V_в$:$V_о$ =1:1).

$[Zn(АМДП)_3]^-\times АФ^+$: ($C_{58}H_{59}N_{11}O_3S_3Ni$). Знайдено Zn,%: 5,92. Розраховано – 5,84. Знайдено N,%: 13,65. Розраховано – 13,76. Знайдено C,%: 62,37. Розраховано – 62,21.

$[Mn(АМДП)_3]^-\times АФ^+$: ($C_{58}H_{59}N_{11}O_3S_3Ni$). Знайдено Mn,%: 5,05. Розраховано – 4,95. Знайдено N,%: 14,07. Розраховано – 13,89. Знайдено C,%: 62,62. Розраховано – 62,80.

$[Cd(АМДП)_3]^-\times АФ^+$: ($C_{58}H_{59}N_{11}O_3S_3Ni$). Знайдено Cd,%: 9,79. Розраховано – 9,63. Знайдено N,%: 13,02. Розраховано – 13,21. Знайдено C,%: 60,02. Розраховано – 59,71.

Визначення способу координації АМДП до центрального атому в складі ЙА показало, що ліганд до складу ЙА Cu, Zn, Mn та Ni входить у гідроксипіразолоновій формі (**I**), тоді як у складі ЙА Cd – у іміносульфаніловій формі (**III**).

В ІЧ-спектрів АМДП наявні кілька характерних смуг поглинання, які відповідають ν(N–H) при 3329 см$^{-1}$, ν(C=O) при 1672 см$^{-1}$ та ν(C=S) при 1567 см$^{-1}$. Смуга поглинання при 1631 см$^{-1}$ нами віднесена до коливань ν(C=N) [27, 28]. Таким чином, наявність смуг поглинання ν(N–H), ν(C=O) та ν(C=S) у ІЧ-спектрі АМДП свідчить про те, що у кристалічному стані реагент перебуває у тіоксопіразолоновій формі (**II**).

ІЧ-спектр ЙА $[Cu(АМДП)_3]^-\times АФ^+$ містить смугу поглинання при 3307 см$^{-1}$, яка нами віднесена до ν(N–H), при 1617 см$^{-1}$, яка віднесена до ν(C=N), а також при 1529 см$^{-1}$, яка нами віднесена до ν(C=S). ІЧ-спектр ЙА Cu(II) не містить смуги поглинання ν(C=O), а зниження частоти смуги поглинання ν(C=S), у порівнянні із самим реагентом АМДП, свідчить про координацію тіонної групи. Отже, АМДП до складу ЙА Cu(II) входить у гідроксипіразолоновій формі (**I**), про що свідчить відсутність смуги поглинання карбонільної групи, наявність смуги поглинання аміногрупи та зниження частоти смуги поглинання тіонної групи.

ІЧ-спектр ЙА $[Cd(АМДП)_3]^-\times АФ^+$ свідчить, що АМДП проявляє іміносульфанілову форму (**III**), про що свідчить відсутність смуги поглинання ν(N–H) та ν(C=S).

Отже, поляризуємість центрального атому металу впливає на спосіб координації ліганду (АМДП), що узгоджується з принципом жорстко-м'яких кислот і основ Льюїса [25], адже для амбідентних поліфункціональних лігандів важливим є зміна локалізації координаційного зв'язку в комплексних сполуках, що зумовлено електронними ефектами (поляризація центрального атому під впливом донорних центрів лігандів).

Висновки

Встановлено, що катіони Cu(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II) та Cd(II) при взаємодії з 1-аніліно(тіоксо)метил-3-метил-4,5-дигідро-1*H*-5-піразолоном та астрафлоксином FF утворюють йонні асоціати, які ефективно вилучаються толуеном. Показано диференціюючу дію диметилформаміду, варіюванням концентрації якого можна забезпечити селективне екстракційно-фотометричне визначення одних металів у присутності інших. Визначено склад утворюваних йонних асоціатів металів і доведено вплив поляризуємості катіонів металів на спосіб координації ліганду до центрального атому.

Список використаних джерел

1. Bazel Y., Andruch V. Spektrofotometrické metody stanovenia prvkov zásaditymi farbivami: SuČasny stav a trendy = Spectrophotometric determination of elements using basic dye reagents: The present state and trends // Chemické listy. – 2006. – V. 100, № 9. – P. 784-789.

2. Кормош Ж.А., Корольчук С.И., Базель Я.Р. 5НИДЭАС – новый реагент для спектрофотометрического определения рутения(6+) // Вопросы химии и хим. технологии. – 2009. – № 2. – С. 86-89.

3. Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г. Сравнительная характеристика трифенилметановых красителей как реагентов для экстракционно-абсорбциометрического определения меди // Хим. журн. Армении. – 2008. – № 1. – С. 65-72.

4. Кормош Ж.О., Корольчук С.І., Базель Я.Р. Екстракційно-фотометричне визначення Осмію поліметиновим барвником // Укр. хим. журн. – 2008. – т. 74, № 5. – С. 51-54.

5. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю. Визначення сполук Hg(II) в природних водах методом твердофазної спектрофотометрії // Методы и объекты химического анализа. – 2011. – т. 6, № 4. – С. 202-206.

6. Королева М.В., Зорин А.Д, Калугин А.А., Занозина В.Ф., Ерохина А.В. Цианиновый краситель астрафлоксин – реагент для селективного экстракционно-фотометрического определения микроколичеств ртути(II) // Журн. аналит. химии. – 2005. – т. 60, № 9. – С. 917-920.

7. Орысык С.И., Рыбачук Л.Н., Пехньо В.И., Волков С.В. Синтез, спектроскопия и аналитическое использование координационных соединений Ru(III) с салицилиденгидразоном аллилтиосемикарбазона // Укр. хим. журн. – 2005. – т. 71, № 12. – С. 102-108.

8. Сухарев С.М. Комплекси металів з органічними похідними гідразину в спектроскопічних методах аналізу природних і технічних об'єктів // Автореф. дис. на здобуття … докт. хім. наук. 02.00.02. – Одеса: ФХІ НАНУ, 2012. – 37 с.

9. Студеняк Я.І. Екстракція роданідних комплексів деяких d-елементів з ціаніновими барвниками // Автореф. дис. на здобуття … канд. хім. наук: 02.00.02 / К.: Київський національний ун-т ім. Тараса Шевченко, 1994. – 22 с.

10. Патент 22944 А України, МКИ G01N 31/22. Спосіб екстракційно-фотометричного визначення ртуті / Чундак С.Ю., Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Зимомря І.І. Ужгородський держун-т. – № 96103770; Заявл. 04.10.96; Опубл. 05.05.98.

11. Кормош Ж.А., Базель Я.Р. Экстракция оксианионов основными полиметиновыми красителями из водных и водно-органических сред. Эстакционно-фотометрическое определение рения(VII) и вольфрама(VI) // Журн. аналит. химии. – 1999. – т. 54, № 7. – С. 690-694.

12. Балог Й.С., Молнар Д.І. Екстракційно-фотометричне визначення нікелю з основними барвниками // Укр. хим. журн. – 1998. – т. 64, № 10. – С. 118-121.

13. Balogh J., Molnar J., Hargitai-Toth A. Extraction-photometric determination of nickel(II) and cobalt(II) with basic dyes // ACH – Models in Chemistry. – 1999. – V. 136, № 4. – P. 415-420.

14. Чундак С.Ю., Сухарев С.Н. Салицилиден-гидразоны карбоновых кислот как реагенты для экстракционно-фотометрического определения алюминия в виде ионных ассоциатов с цианиновыми красителями // Журн. аналит. химии. – 1997. – т. 52, № 6. – С. 609-614.

15. Сухарева О.Ю., Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. Новые аналитические формы для экстракционно-фотометрического определения родия(III) и иридия (III) // Журн. аналит. химии. – 2005. – т. 60, № 10. – С. 1030-1035.

16. Сухарев С.Н., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю., Хрипак С.М. Экстракционно-фотометрическое определение Cu(II) в рассолах // Химия и технология воды. – 2003. – т. 25, № 5. – С. 446-451.

17. Сухарева О.Ю., Сухарев С.М., Сливка М.В., Чундак С.Ю. Розробка методик визначення вмісту важких металів (Hg, Cd, Pb) в об'єктах довкілля // Укр. хім. журн. – 2006. – т. 72, № 2. – С. 109-114.

18. Сухарева О.Ю., Сухарев С.М., Бабич В.С. Екстракційно-фотометричне визначення деяких важких металів в об'єктах довкілля // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія». – 2010. – Вип. 23. – С. 32-39.

19. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю., Сливка М.В. Экстракционно-фотометрическое определение кадмия и ртути в водах // Химия и технология воды. – 1997. – т. 19,№ 5. –С. 474-480.

20. Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю., Сухарев С.М., Хрипак С.М., Сливка М.В. Комплексоутворення та екстракція іонних асоціатів кадмію, ртуті(II) та свинцю(II) з сірковміщуючими триазолами та основними барвниками // Укр. хим. журн. – 1997. – т. 6**3**, № 3. – С. 37-41.

21. Şaramet I., Drăghici C., Bărcuţean C., Rădulescu V., Loloiu T., Banciu M.D. Synthesis of new substituted thiosemicarbazides and their cyclization to triazole- and thiadiazole derivatives // Rev. Roum. Chim. – 2002. – V. 47, № 1. – P. 139-153.

22. Şaramet I., Almăjan G.L., Bărbuceanu S., Drăghici C., Banciu M.D. Synthesis of some substituted aroyl thiosemicarbazides, mercaptotriazoles and aminothiadiazoles // Rev. Roum. Chim. – 2005. – V. 50, № 1. – P. 19-27.

23. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
24. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Методические рекомендации. – Сумы: АО «Селми». – 1997. – 36 с.
25. Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. – Ростов на Дону: Изд-во Рост. Ун-та, 1986. – 272 с.
26. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
27. Накамото Кадзуо. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
28. Коган В.А., Зеленцов В.В., Гэрбэлэу Н.В., Луков В.В. Современные представления о строении координационных соединений переходных металлов с органическими производными гидразина // Журн. неорган. химии. – 1986. – т. 31, № 11. – С. 2831-2843.

Стаття надійшла до редакції: 22.10.2013

INTERACTION OF SOME 3d-METALS WITH 1-ANILINO(THIOXO)METHYL-3-METHYL-4,5-DIHYDRO-1H-5-PYRAZALONE IN PRESENCE OF ASTRAFLOKSINUM FF

Sukharev S.N., Delegan-Kokajko S.V., Sukhareva O.Yu., Khrypak S.M.

The formation of ionic associates at interaction of Cu(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II) and Cd(II) cations with 1-anilino(tioxo)methyl-3-methyl-4,5-dihydro-1H-5-pyrazalone and astrafloksinum FF which can be effectively extracted into toluene solution was discovered. The differential action of dimethylformamide - possibility of selective extraction-photometric determination of one metal in presence of others by varying of dimethylformamide concentration was observed. The compositions of formed ionic associates were determined and the influence of cations polarization on the coordination of ligands around the central atoms is confirmed.