

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕКОТОРЫХ d - И f -
ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С 2,6-ДИТИОЛФЕНОЛОМ,
ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ И ГИДРОФОБНЫМИ
АМИНАМИ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В ЭКСТРАКЦИИ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ
АНАЛИЗЕ**

Специальность: 2301.01-Аналитическая химия

Отрасль науки: Химия

Соискатель: **Кулиев Керим Аваз оглы**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени доктора наук

Баку-2021

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Аналитической и органической химии» Азербайджанского Государственного Педагогического Университета

Научные консультанты: Доктор химических наук, академик
Магеррамов Абель Мамедали оглы
Доктор химических наук, профессор
Вердизаде Наиля Аллахверди кызы

Официальные

оппоненты: Доктор химических наук, старший научный
сотрудник

Алиева Махизар Наджаф кызы

Доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент НАНА

Джафаров Валех Джаббар оглы

Доктор химических наук, профессор

Агагусейнова Минара Мамедали кызы

Доктор химических наук, профессор Кубанского
Государственного Университета

Бурылин Михаил Юрьевич

Диссертационный совет ЕД 2.16 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующий на базе Бакинского Государственного Университета

Председатель диссертационного совета:

доктор химических наук, профессор

Исмаилов Валех Мехралы оглы

Ученый секретарь диссертационного совета:

доктор философии по химии, доцент

Нагиев Фарид Надир оглы

Председатель научного семинара:

доктор химических наук, профессор

Халил Джамал оглы Нагиев

Общая характеристика работы

Актуальность и разработанность темы. Одной из основных причин генетических отклонений у живых организмов является возрастающее влияние техногенных и антропогенных факторов на окружающую среду, что приводит в ряде случаев к необратимым изменениям состава биосферы. Это требует проведения постоянного мониторинга за техногенными загрязнителями и миграцией токсичных веществ в окружающей среде и создает необходимость в осуществлении оперативного и надежного контроля содержания тяжелых металлов, обладающих токсичными свойствами.

Одной из актуальных задач аналитической химии является разработка методов контроля показателей качества и безопасности продуктов питания, позволяющих не только повысить экспрессность анализа, но и существенно улучшить их метрологические характеристики. Современная аналитическая химия благородных и редких металлов обладает достаточно мощным арсеналом химических, физико-химических и физических методов определения, которые часто обладают невысокой чувствительностью и избирательностью, требуют использования дорогостоящего оборудования, а также применения токсичных органических экстрагентов. Среди вышеуказанных методов особое место занимает спектрофотометрия с применением органических реагентов. Этот метод обеспечивает высокую чувствительность, точность, избирательность и экспрессность анализа, охватывает широкий интервал определяемых концентраций и выгодно отличается универсальностью, экономичностью, а также доступностью аппаратного оформления. Простота эксперимента, и достаточная точность результатов определения, делают спектрофотометрический метод, как один из востребованных и экономически выгодных в аналитической химии. Одной из актуальных задач спектрофотометрии остается поиск новых реагентов, обеспечивающих повышение избирательности определения металлов в широком интервале концентраций и в различных степенях окисления.

Органические реагенты, обладающие высокой комплексообразующей способностью по отношению ко многим ионам металлов постоянно находятся в сфере внимания исследователей. Они обладают свойством резко изменять цветность при комплексообразовании и используются в спектрофотометрических методах анализа.

Несмотря на большое число исследований по фотометрическому анализу, многие его направления еще недостаточно разработаны. Использование реакций образования разнолигандных комплексов (РЛК) является одним из таких направлений. При образовании внешнесферных комплексов или введении гидрофобных аминов во внутреннюю сферу изменяется не только спектрофотометрическая, но и термодинамическая характеристика комплексов. В свою очередь Cu, Hg, Ti, V, Nb, Ta, Mo, W, U, Mn, Fe, Co и Ni все шире применяются в химической, радиоэлектронной, текстильной промышленности и т.д. Для экспрессного определения и концентрирования большого числа элементов, при анализе высокочистых материалов на содержание примесей, важное место в аналитической химии принадлежит экстракции. Она обеспечивает высокую эффективность концентрирования, скорость и доступность проведения анализа. Экстракция органическими растворителями широко применяется для устранения мешающего влияния посторонних ионов и для повышения чувствительности фотометрических реакций. Повышение избирательности и контрастности реакций, а также улучшение экстракционных и других свойств часто осуществляется с применением РЛК. Использование гидрофобных аминов при образовании РЛК дает положительный аналитический эффект: увеличивается прочность комплекса, уменьшается его растворимость в воде и компенсируется отрицательный заряд однороднолигандного комплекса (ОЛК). Малая растворимость этих соединений в воде, хорошая в органических растворителях позволяет применять их в экстракционно-фотометрическом анализе. Для повышения чувствительности и избирательности фотометрических определений металлов применяют РЛК, ввиду возможности различных комбинаций реагентов. В последнее

время все больший интерес представляют РЛК со смешанной координационной сферой, что связано с их особенностями и специфическими свойствами, которыми ОЛК не обладают или проявляют весьма редко. В связи с этим, РЛК находят широкое применение в аналитической химии и химической технологии.

Несмотря на существование большого ассортимента фотометрических реагентов для определения элементов, продолжают работы по поиску и изучению новых фотометрических реагентов имеющих различные функциональные группировки. С этой точки зрения весьма перспективны реагенты, имеющие в молекулах гидроксильную и две сульфгидрильные группы - 2,6-дителиолфенол и его производные. Эти реагенты являются серосодержащими аналогами моноядерных полифенолов, где два атома кислорода заменены атомами серы. Такие реагенты приобретают новые свойства - меняется спектр их действия с ионами металлов и повышается чувствительность к ним, комплексы с металлами поглощают свет в более широком интервале длин волн, однако избирательность уменьшается. Наличие двух разнозначных донорных атомов - серы и кислорода способствует образованию устойчивых комплексов с ионами металлов. Вследствии этого систематическое изучение 2,6-дителиолфенола и его производных, выявление их аналитических возможностей, исследование их взаимодействия с металлами и разработка на их основе новых эффективных методов является одной из актуальных задач аналитической химии.

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Аналитической и органической химии» Азербайджанского Государственного Педагогического Университета (рег. № 0309Az 1515).

Цель и задачи исследования. Целью работы являлось отыскание новых эффективных и доступных фотометрических реагентов для Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II), синтез и идентификация дителиолфенолов (ДФ), изучение физико-химических, экстракционных и аналитических свойств синтезированных соединений, исследование РЛК с ДФ в присутствии гидрофобных

аминов (Ам), разработка избирательных методик экстракционно-спектрофотометрического определения этих элементов в различных сложных природных и промышленных материалах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез азот- и серосодержащих органических реагентов и изучение их физико-химических, экстракционных и аналитических свойств;
- изучение условий образования и экстракции РЛК Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам;
- определение состава РЛК и изучение механизма комплексобразования;
- определение физико-химических и аналитических характеристик РЛК;
- установление строения индивидуально выделенных РЛК методами ИК- и электронной спектроскопии, а также с помощью рентгенструктурного и термогравиметрического анализов;
- изучение влияния природы гидрофобных аминов на образование РЛК;
- изучение роли лиганд-лигандного взаимодействия в образовании РЛК;
- определение валентного состояния некоторых элементов методом ЭПР;
- установление возможных корреляционных зависимостей между кислотными свойствами комплексообразующих реагентов и аналитическими характеристиками РЛК;
- изучение влияния посторонних ионов и маскирующих веществ на образование РЛК;

разработка эффективных методик экстракционно-спектрофотометрического определения Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II), отличающихся улучшенными метрологическими свойствами и применение их к различным объектам.

Методы исследования. При идентификации синтезированных комплексообразующих реагентов, а также изучении состава и свойств комплексных соединений использован целым рядом химических и физико-химических методов (спектрофотометрия, ИК- и ЯМР-спектроскопии, термогравиметрия).

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Идентификация ДФ методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, и исследование их физико-химических характеристик;
2. Установление формы существования ДФ в растворе в зависимости от pH;
3. Исследование физико-химических и аналитических свойств разнолигандных комплексов Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам;
4. Определение степени окисления ванадия, молибдена, вольфрама, железа и кобальта в РЛК;
5. Изучение лиганд-лигандного взаимодействия;
6. Установление состава, строения и свойства полученных соединений методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, РСА и термического анализа;
7. Фотометрическое определение сходных по химическим свойствам элементов (Nb и Ta; Mo и W; Co и Ni; V в разных степенях окисления);
8. Разработка новых эффективных, экспрессных, высокоизбирательных, отличающихся улучшенными метрологическими свойствами методик экстракционно-спектрофотометрического определения Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II);
9. Применение разработанных методик к анализу сложных природных и промышленных материалов.

Научная новизна исследования. Впервые предложены новые фотометрические реагенты - дитиолфенолы для извлечения, селективного разделения и определения некоторых *d*- и *f*-элементов.

Основные количественные характеристики дитиолфенолов – константы распределения и ионизации, растворимость, устой-

чивость в различных средах получены впервые. Синтезированные соединения идентифицированы с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Впервые систематически исследованы РЛК ионов Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), Mn(II), U(VI), Fe(II), Co(II) и Ni(II) с 2,6-дителиофенолом (ДТФ) и его производными (2,6-дителиол-4-метилфенол (ДТМФ), 2,6-дителиол-4-этилфенол (ДТЭФ), 2,6-дителиол-4-пропилфенол (ДТПФ) и 2,6-дителиол-4-третбутилфенол (ДТБФ)) в присутствии гидрофобных аминов (Ам). В качестве гидрофобных аминов использованы ароматические (анилин (Ан), N-метиланилин (мАн), N,N-диметиланилин (дАн), *n*-хлоранилин (*n*-Cl-Ан), *n*-броманилин (*n*-Br-Ан), дифенилгуанидин (ДФГ), трифенилгуанидин (ТФГ), бензиламин (БА), трибензиламин (ТБА), *o*-, *m*- и *p*-фенилендиамины (*o*-, *m*- и *p*-ФДА), гетероциклические (фенантролин (Фен), батофенантролин (БФен), дипиридил (Дип), пиридин (Рy), *o*-, *m*-, *p*-аминопиридины (*o*-, *m*- и *p*-АмРy)) и гидроксилсодержащие амины (аминофенолы - 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₁), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₂), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₃), 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₄), 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₅), 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₆), 2-(N,N-диэтиламинометил)-4-метилфенол (АФ₇), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-этилфенол (АФ₈), 4-хлор-2-(N,N-диметиламинометил)-6-тиофенилметилфенол (АФ₉), 2-(N,N-диэтиламинометил)-4-бромфенол (АФ₁₀), 2-(N,N-диэтиламинометил)-4-этилфенол (АФ₁₁), 2-(N,N-диэтиламинометил)-4-трет-бутилфенол (АФ₁₂)), а также производные пиразолона-5 (антипирин (Ант), диантипирилметан (ДАМ), диантипирилпропилметан (ДАПМ), диантипирилгексилметан (ДАГМ) и диантипирилфенилметан (ДАФМ)).

Показано, что в отличие от ОЛК, РЛК меди, ртути, титана, ванадия, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, урана, марганца, железа, кобальта и никеля экстрагируются малополярными растворителями, реакции их образования обладают высокой избирательностью и чувствительностью.

Различными физико-химическими методами определен состав и показано образование РЛК. Ионы Hg(II), Ti(IV), Nb(V), Ta(V), W(V), U(VI) с ДФ и Ам образуют только внешнесферные РЛК, а ионы Cu(II), V(II,IV), Mo(V), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) образуют как внешнесферные РЛК, так и РЛК со смешанной координационной сферой.

Предложены новые избирательные, чувствительные и экспрессные методики экстракционно-спектрофотометрического определения, экстракционного разделения и отделения металлов от многих сопутствующих элементов. Разработанные методики применены к определению металлов в различных природных и промышленных объектах. Разработаны методы разделения близких по химическим свойствам элементов (молибден и вольфрам; ниобий и тантал; кобальт и никель, ванадий в разных степенях окисления).

Теоретическое и практическое значение работы. Высокая комплексообразующая способность дитиолфенолов позволила разработать новые избирательные методики экстракционно-спектрофотометрического определения Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II). Методики определения этих элементов в виде РЛК с ДФ и его производными в присутствии гидрофобных аминов, отличаются высокой чувствительностью и избирательностью.

Практическая реализация результатов исследований нашла свое отражение в разработке новых экспрессных и надежных экстракционно-спектрофотометрических методик определения Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II). Доступность реагентов и аналитические достоинства разработанных методик позволили определить эти металлы в почвах, сплавах, сталях разных марок, воде, биологических материалах, пищевых продуктах, фармацевтических образцах, алуните, нефти и продуктах ее переработки.

Результаты ИК-спектроскопического, дериватографического, рентгенографического и ЭПР исследований комплексных

соединений могут служить как справочный материал при чтении специального курса лекций по координационной химии.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 86 работ, в том числе, 50 статей в журналах и 36 материалов и тезисов докладов на научных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на II Всероссийской конференции (с международным участием) «Аналитика России» посвященной к юбилею академика Ю.А.Золотова (Краснодар, 2007), республиканской научной конференции «Органические реагенты в аналитической химии» посвященной 95-летнему и 100-летнему юбилею А.А.Вердизаде (Баку, 2009, 2014), IV Международной конференции «Экстракция органических соединений. ЭОС-2010» (Воронеж, 2010), VIII и IX Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии (Баку, 2012 и 2016), V республиканской научной конференции «Химия координационных соединений» (Баку, 2012), II международной конференции, посвященной 105-летнему юбилею академика Г.Алиева «Экология: проблемы природы и общества» (Баку, 2012), республиканской научной конференции, посвященной 100-летнему юбилею Академика М.Нагиева (Баку, 2013), III всероссийской (с международным участием) и V Международной научных конференциях «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2014 и 2019), XI-XVI международных конференциях «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2014-2019), на VI республиканской научной конференции «Химия координационных соединений», посвященной 80-летнему юбилею кафедры аналитической химии БГУ (БГУ, Баку, 2015), IV Всероссийской конференции по органической химии (ИОХ РАН, 2015), международном Конгрессе «Кост-2015» по химии гетероциклических соединений, посвященной к 100-летию А.Н. Коста (МГУ, Москва, 2015), Кластере конференций по органической химии «ОргХим-2016» (Санкт-Петербург), Международной конференции «Chemical Sciences & Applications» (Alex. Egypt. ICCSA 2016), Девятнадцатой Всероссийской конференции молодых учёных - химиков (Нижний Новгород, 2016), VI Всероссийской

конференции (с международным участием) «Современные проблемы химической науки и фармации», посвященной 50-летию ЧГУ им. И.Н.Ульянова (Чебоксары, 2017), международной конференции «Химия координационных соединений: актуальные проблемы аналитической химии» посвященной 85-летию Академика Р.А.Алиевой (2017).

Структура и объем диссертационной работы. Общий объем диссертации составляет 394 страниц (373003 знаков), состоит из введения, 8 глав (включая и литературный обзор), выводов, списка литературы на 542 наименований отечественных и зарубежных авторов, содержит 119 таблиц и 76 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, изложены основные положения защищаемое автором. В литературном обзоре (77288 знаков) рассмотрены фотометрические, экстракционно-фотометрические и другие методы определения некоторых *d*- и *f*-элементов - Cu(II), Ti(IV), Hg(II), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II). Показаны трудности определения некоторых *d*- и *f*-элементов в природных объектах, промышленных образцах и пищевых продуктах; способы повышения чувствительности и избирательности методов фотометрического определения. Во второй главе (26256 знаков) приведены некоторые физико-химические характеристики комплексообразующих реагентов. Третья глава (41971 знаков) посвящена исследованию РЛК Cu(II), Ti(IV) и Hg(II) с ДФ и Ам. В четвертой главе (37725 знаков) представлены оптимальные условия образования, аналитические и химические свойства РЛК V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) с ДФ и Ам. Пятая глава (27943 знаков) посвящена изучению оптимальных условий образования, аналитических и химических свойств РЛК Mo(V), W(V), U(VI) и Mn(II) с ДФ и Ам. В шестой главе (28823 знаков) представлены аналитические и химические свойства РЛК Fe(II), Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам. Седьмая глава посвящена (51687 знаков) разработке экстракционно-фотометрических методик определения некоторых *d*- и *f*-переходных элементов. Восьмая глава посвящена (54863 знаков) аналитическому применению разработанных экстракционно-фото-

метрических методик определения некоторых *d*- и *f*-переходных элементов.

Личный вклад автора. Личный вклад соискателя состоял в общей постановке задач, систематизации литературных данных, подготовке и проведении всех экспериментальных этапов исследования, обработке, интерпретации и оформлении полученных экспериментальных данных, подготовке материалов к публикации и представлении полученных результатов на конференциях. Все исследования, описанные в диссертации, выполнены лично автором или в сотрудничестве с коллегами.

Краткое содержание работы

ДФ синтезированы по известной методике и идентифицированы методами элементного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах ДФ широкая интенсивная полоса в области $3600 - 3200 \text{ см}^{-1}$ с максимумом около 3550 см^{-1} соответствует ν_{OH} . Указанная область характеризуется межмолекулярными связями с образованием димерных и полимерных молекул, а также внутримолекулярной водородной связью. Средняя полоса в области $2600 - 2550 \text{ см}^{-1}$ связана с ν_{SH} , возмущенными внутримолекулярной водородной связью.

Растворимость ДФ в воде составляет 3.5-4.0 г/л. Алкил-группы в качестве заместителей понижают растворимость лиганда и комплекса в водной среде, но повышают растворимость их в смешанных с водой растворителях, и поэтому их можно экстрагировать такими смесями. С увеличением pH водной фазы растворимость ДФ увеличивается.

Методом потенциометрического титрования определены рК кислотной диссоциации сульфгидрильных и гидроксильной групп. Зависимость ионизационных констант ДФ от ионной силы раствора линейна при $\mu=0-1$ и выражается уравнениями:

ДФ $\text{pK}_1 = 6.55 - 0.78\sqrt{\mu}$; $\text{pK}_2 = 8.46 - 0.65\sqrt{\mu}$, $\text{pK}_3 = 10.96 - 0.62\sqrt{\mu}$;
ДТМФ $\text{pK}_1 = 7.11 - 0.56\sqrt{\mu}$; $\text{pK}_2 = 8.89 - 0.43\sqrt{\mu}$, $\text{pK}_3 = 11.32 - 0.44\sqrt{\mu}$;
ДТЭФ $\text{pK}_1 = 7.05 - 0.65\sqrt{\mu}$; $\text{pK}_2 = 8.82 - 0.54\sqrt{\mu}$, $\text{pK}_3 = 11.27 - 0.49\sqrt{\mu}$;
ДТПФ $\text{pK}_1 = 6.93 - 0.59\sqrt{\mu}$; $\text{pK}_2 = 8.73 - 0.39\sqrt{\mu}$, $\text{pK}_3 = 11.25 - 0.43\sqrt{\mu}$;
ДТБФ $\text{pK}_1 = 7.21 - 0.678\sqrt{\mu}$; $\text{pK}_2 = 8.98 - 0.62\sqrt{\mu}$, $\text{pK}_3 = 11.47 - 0.59\sqrt{\mu}$.

Константы диссоциации дитиолфенолов с ростом ионной силы увеличивается. В составе молекулы ДФ и его алкилпроизводных имеются три кислотные группы, способные к диссоциации. Несмотря на меньшую электроотрицательность атома серы, чем кислорода, ожидается, что в первую очередь под влиянием растворителя будет отщепляться водород-ион -SH группы. Это объясняется, по-видимому, большей устойчивостью тиолят-ионов вследствие лучшей делокализации отрицательного заряда по сравнению с алкоксид-ионами.

Алкилзамещенные дитиолфенолы являются несколько более слабыми кислотами по сравнению с ДТФ. Кислотные свойства ДФ уменьшаются в ряду ДТФ-ДТПФ-ДТЭФ-ДТМФ-ДТБФ. Заместители -CH₃, -C₂H₅ и др. обладают только положительным индуктивным эффектом и практически не изменяют вид спектра.

Исследование РЛК Cu(II), Ti(IV) и Hg(II) с ДФ и Ам. Спектрофотометрическими методами исследованы РЛК Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами. Из гидрофобных Ам использованы Ан, мАн, дАн, *p*-Cl-Ан, *p*-Br-Ан, ДФГ, *o*-, *m*- и *n*-АмРу, Фен, БФен, Дип, БА, Ру, ТФГ, ДАМ, ДАПМ, ДАФМ, АФ₁-АФ₆, АФ₁₀ и АФ₁₂.

Кислотность водной фазы создавали 1М растворами КОН и NaOH, а также ацетатным буферным раствором (рН 1.8-8.0). За равновесный рН принимали значение рН водной фазы после экстракции. В начале с увеличением кислотности экстракция указанных элементов возрастает, а при дальнейшем увеличении - постепенно уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением концентрации ионизированных форм ДФ. При высоких значениях рН процесс комплексообразования осложняется гидролизом иона металла. Взаимодействие меди(II) с ДФ и Ам и извлечение их в органическую фазу, независимо от природы минеральных кислот, происходит в интервале рН 1.5-9.4 (рН_{опт} 4.3-8.5). При рН ≥ 9.4 комплексы практически не экстрагируются, что, видимо, связано с понижением степени протонизации Ам. С другой стороны увеличивается концентрация в водном растворе неэкстрагирующихся комплексов [Cu(ДФ)₂]⁴⁺ и [Cu(ДФ)₃]⁷⁻, так

как диссоциация ДФ по второй -SH группе ($pK_2 = 8.25-8.78$) продолжает возрастать. При повышении pH раствора до 4.8 и выше экстракция комплексов Hg(II) практически не наблюдается, что видимо связано с гидролизом ионов ртути(II) ($pH_{\text{гидр}} = 2.0-4.5$). Для образования и экстракции РЛК Ti(IV) $pH_{\text{гидр}} = 3.1-5.9$. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах pH подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения. РЛК Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) с ДФ и АФ образуются при более высоких значениях pH, чем комплексы с ДФ и другими аминами. Видимо, это связано с тем, что АФ более сильные основания.

Если для экстракции используется растворитель с высокой диэлектрической проницаемостью, могут получиться комплексы, содержащие растворитель. Для экстракции РЛК $[MX_n]^{m-}$ -амин пригодны растворители типа Hal-C-N, которые являются наилучшими растворителями для этих соединений. Наиболее эффективным в смысле максимальной степени извлечения Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) в виде РЛК и быстрого достижения равновесия оказался хлороформ. При однократной экстракции хлороформом в виде РЛК извлекается 98.2-99.5% Cu(II), 98.3-99.4% Hg(II) и 97.5-98.9% Ti(IV). Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании Cu(II) с ДФ и Ам наблюдается при 470-650 нм. ДФ максимально поглощают при 272-280 нм. При комплексообразовании наблюдается bathochromное смещение максимума светопоглощения на 195-205 нм. Светопоглощение РЛК Cu(II) с ДФ в присутствии Ан, мАн, дАн, Ру, Фен, БФен и Дип сильно отличаются от ОЛК, что указывает на образование РЛК со смешанной координационной сферой. Хлороформные экстракты РЛК Hg(II)-ДФ-Ам имеют максимумы светопоглощения при 458-475 нм ($\Delta\lambda = 188-195$ нм). Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании Ti(IV) с ДФ и Ам наблюдается при 428-480 нм. Bathochromный сдвиг составляет 150-200 нм. В случае ДАМ и его аналогов образуются РЛК с максимумом светопоглощения при 472-480 нм.

Оптимальным условием образования и экстракции соединений является $(0.72-1.08) \times 10^{-3}$ моль/л концентрация ДФ. Для

максимального связывания анионных комплексов в РЛК, необходимо $(0.56-1.08) \times 10^{-3}$ моль/л - Ам. Результаты изучения соотношения V_B/V_0 на извлечение Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) в виде РЛК показали, что, независимо от основности и природы аминов оптимальным V_B/V_0 является 5/5-80/5. Этот факт позволяет использовать РЛК Cu(II), Hg(II), Ti(IV) с ДФ и Ам для экстракционно-го концентрирования.

РЛК Cu(II) и Ti(IV) с ДФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции - больше месяца. РЛК ртути(II) не разлагаются в течение 48 часов, а после экстракции - больше месяца.

Стехиометрию исследуемых РЛК устанавливали методами сдвига равновесия, прямой линии и относительного выхода. Cu(II) с ДФ и Ам взаимодействует в соотношении 1:2:2 (в случае АФ₄, АФ₅ и АФ₆ 1:2:1). В случае гетероциклических диаминов все три компонента (Cu(II), ДФ и Ам) входят в состав РЛК в соотношении 1:1:1. В случае Ан, мАн и дАн образуется РЛК с соотношением Cu(II):ДФ:Ам=1:2:4. При взаимодействии Hg(II) с ДФ и Ам образуются комплексы с составом Hg(II) : ДФ : Ам = 1:2:2. В составе РЛК титана на один моль металла приходятся по два моля ДФ и Ам (в случае АФ₄, АФ₅ и АФ₆ -1:2:1). В случае ДАМ и его аналогов образуется РЛК с составом Ti(IV):ДФ:Ам =1:1:1.

Для выяснения механизма связей в РЛК были изучены ИК-спектры выделенных комплексов Cu(II)-ДТМФ-Ан (I) и Cu(II)-ДТЭФ-Фен (II), Hg(II)-ДТЭФ-Ан (III) Ti(IV)-ДТБФ-ДФГ (IV) и Ti(IV)-ДТБФ-ДАМ (V). В ИК-спектрах комплексов в области 960-950 см⁻¹ появляется интенсивная полоса поглощения, которая обусловлена валентным колебанием связи метал-лиганд. Уменьшение интенсивности ярко выраженной полосы при 2580 см⁻¹, наблюдаемая в спектре ДТМФ и появление в ИК-спектрах комплексов двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что одна из -SH групп участвует в образовании связи с металлом. Исчезновение полосы поглощения в области 3600-3200см⁻¹ с максимумом при 3460 см⁻¹ указывает, на отсутствие свободных -ОН групп. Полоса пог-

лощения в ИК–спектре комплекса I при 2360 см^{-1} указывает на наличие протонированного Ан, а полосы поглощения при 1365 см^{-1} - на наличие координированного Ан. В ИК-спектре комплекса II ярко выраженная полоса поглощения при 1370 см^{-1} , указывает на наличие координированного Фен. Таким образом, при взаимодействии Cu(II) с ДФ в присутствии Ан и Фен образуются РЛК со смешанной координационной сферой. Обнаружение полос поглощения при 2270 см^{-1} в ИК-спектрах комплекса III указывает на наличие протонированного Ан. В ИК-спектре комплекса IV в области $810\text{-}780\text{ см}^{-1}$ появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$. В ИК-спектре комплекса V исчезает полоса поглощения карбонильной группы -1660 см^{-1} .

Рентгенструктурным методом анализа изучен монокристалл комплекса меди с ДТМФ и Фен. По данным РСА комплекс мономерный, центральный атом координируется 5 атомами доноров. Донорное окружение меди в исследуемом комплексе образовано 2 атомами азота, 2 атомами кислорода и атомом серы ($\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}$). Координационный полиэдр центрального атома - меди искаженная квадратная пирамида. Базисная плоскость (экваториальная плоскость) формируется атомом азота Фен, фенольным атомом кислорода, атомом серы лиганда (ДТМФ) и атомом кислорода молекулы воды. В аксиальной позиции находится второй атом азота N2 (Фен). Таким образом, ионы меди в комплексе пентакоординированы, координационный полиэдр меди – квадратная пирамида. Вершину пирамиды составляет второй атом азота Фен.

Термогравиметрическое исследование комплексов Cu-ДТМФ - Фен и Cu-ДТЭФ-Фен показали, что их термическое разложение происходит в три этапа. О дегидратации комплексов свидетельствует температура дегидратации (110°C - 130°C) на кривых ДТА эндотермическим эффектом (потеря веса - 4.16-4.035%). После полной дегидратации, образуются безводные комплексы состава Cu(ДФ)(Фен). В интервале температур $425\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается максимальная скорость потери массы, что связано с удалением Фен (потеря веса 41.66-40.36%). Дальней-

шая потеря массы вещества (39.35-41.25 %) обусловлена горением ДТМФ при 500-540 °С. Конечный продукт термоллиза комплексов - CuO.

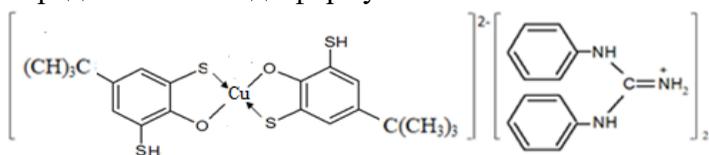
При термоллизе комплекса Ti(IV)-ДТМФ-ДФГ существенные потери в весе начинаются при температуре свыше 300 °С, что свидетельствует о достаточно высокой термической устойчивости испытуемого образца. Термическое разложение комплекса протекает в три стадии. При 60-80 °С улетучивается вода (убыль массы 4.07 %). Видимо, в кристаллогидратах комплексов две молекулы воды являются внешнесферными, о чем свидетельствует невысокая температура дегидратации. В интервале температур 320-510 °С потеря массы составляет 48.2 %, что вероятнее всего, связано с разрушением связей в координационном соединении и удалению связанного в комплекс ДФГ и продуктов его горения, сопровождающееся экзотермическим эффектом. Последний этап разложения в диапазоне температур 520-590 °С обусловлен интенсивными экзотермическими эффектами (убыль массы 38.46 % - разлагается ДТМФ). Конечный продукт термоллиза комплекса - TiO₂.

Было установлено, что комплексообразующей формой меди(II), ртути(II) и титана(IV) является Cu²⁺, Hg²⁺ и Ti(OH)₂²⁺ соответственно. При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы дитиолфенола, оказалось равным 1.

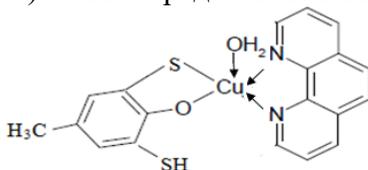
Природа второго лиганда может изменить характер связи между металлом и хелатообразующим лигандом. Cu(II) с dsp² гибридными орбиталями образует плоские квадратные комплексы. Для таких комплексов присоединение дополнительного лиганда мало характерно. Однако, плоские квадратные комплексы Cu(II) с одним неспаренным электроном способны присоединить дополнительные лиганды. Дополнительно присоединенные лиганды находятся в более отдаленной расстоянии от центрального атома в отличие от других. В этом случае образуется октаэдрические комплексы (4+2). В некоторых случаях ионы Cu²⁺ может присоединить один дополнительный лиганд (координационное число Cu²⁺- 5(4+1)). Состав РЛК можно представить формулой [Cu(HR)₂](AmH)₂. В присутствии гетероциклических

диаминов образуется РЛК состава [Cu(ДФ)Ам]. Образованием обратной дативной π -связи повышается эффективный заряд на центральном ионе и присоединение второго лиганда к закомплексованному металлу становится энергетически более выгодным, чем присоединение лиганда к гидратированному центральному иону. РЛК Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) с ДФ и Ам в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma=1.05-1.12$).

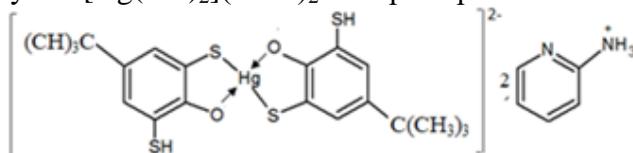
Для 98.3-99.2 % реэкстракции необходимо встряхивать органическую фазу с равным объемом растворов 0.5М HCl и пергидроля в отношении 1:1. При использовании 0.5М NH₄OH степень реэкстракции достигает 99 %. РЛК со смешанной координационной сферой разрушаются при pH ≥ 9 , то для реэкстракции меди использовали смесь (10:1) растворов NaHCO₃ и Na₂CO₃ с pH 9.0. РЛК Cu-ДФ-Ан, Cu-ДФ-мАн, Cu-ДТМФ-Ан, Cu-ДТМФ-мАн, Ti-ДТБФ-ДФГ, Ti-ДТБФ-ТФГ и Ti-ДТБФ-Ан выделены в индивидуальном состоянии и анализированы на содержание М, Ам, S, С и Н. Элементный анализ подтверждает состав комплексов, найденный спектрофотометрическими методами. Учитывая соотношение реагирующих компонентов, ионную форму Cu(II), состояние образующихся комплексов в органической фазе, число вытесняемых атомов водорода, ИК-спектроскопические и термогравиметрические исследования, а также литературные данные, состав и строение экстрагируемых комплексов можно представить в виде формулы:



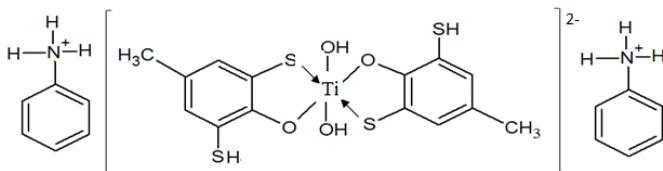
Строение РЛК с ДФ и гетероциклическими диаминами на примере Cu(Фен)(ДТМФ) можно представить в виде:



Присоединение нейтрального лиганда к хелату повышает степень извлечения металла в органическую фазу. При образовании комплексов с обратной π -связью значительную роль играет растворитель. Уменьшение полярности растворителя способствует усилению переноса электронной плотности по $\pi(M \rightarrow R)$ связи. Состав экстрагируемых комплексов Hg(II) можно представить формулой $[Hg(HR)_2](AmH)_2$. Например:

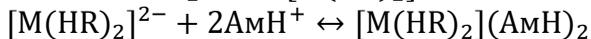


Таким образом, Hg(II) с ДФ и аминами образует ионные ассоциаты или РЛК с внешней сферой. Предполагается, что катионы Hg^{2+} в комплексах связаны координационной связью с кислородом -ОН группы и валентной связью с серой -SH группы. Ti(IV) с ДФ и Ам образует ионные ассоциаты или РЛК с внешней сферой. Строение РЛК на примере Ti(IV)-ДФМФ-Ам можно представить в виде



РЛК титана(IV) с другими ДФ и Ам имеют близкую структуру. Только в присутствии ДАМ и его аналогов образуется РЛК со смешанной координационной сферой. ϵ_k РЛК меди, ртути и титана составляют $(2.92-4.92) \times 10^4$, $(2.68-3.88) \times 10^4$ и $(2.12-3.54) \times 10^4$ соответственно. Двухфазные константы устойчивости комплексов Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) определены методом пересечения кривых.

Предполагается, что при комплексообразовании происходят процессы:



где $M-Cu^{2+}$, $Ti(OH)_2^{2+}$ и Hg^{2+}

В табл.1 приведены основные спектрофотометрические характеристики РЛК Cu(II), Hg(II) и Ti(IV).

Таблица 1

Условия образования и основные спектрофотометрические характеристики РЛК меди(II), ртути(II) и Ti(IV) с ДФ и Ам

Соединение	pH _{опт}	λ , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	lg β	lgK _p	lgK _{эк}
[Cu(ДТМФ)Фен]	6.7-7.9	630	356	3.45	11.62	6.70	10.25
[Cu(ДТМФ)БФен]	6.6-8.1	635	361	4.37	11.94	6.79	10.32
[Cu(ДТМФ) ₂](АФ ₂ Н) ₂	5.2-6.3	475	201	3.85	10.53	7.64	12.17
[Cu(ДТМФ) ₂](АФ ₄ Н) ₂	5.5-6.9	480	206	3.75	9.84	5.85	10.24
[Cu(ДТМФ) ₂](АФ ₆ Н) ₂	5.7-6.8	470	196	3.88	9.58	5.72	10.29
[Cu(ДТЭФ) ₂](АнН) ₂](АнН) ₂	4.5-5.5	538	262	3.33	11.92	6.71	10.85
[Cu(ДТЭФ)БФен]	6.4-7.7	640	364	4.82	10.96	6.81	10.47
[Cu(ДТБФ)Фен]	6.9-8.2	644	364	3.91	11.95	6.75	11.04
[Cu(ДТБФ)БФен]	7.1-8.5	650	370	4.92	12.26	6.84	11.18
[Cu(ДТБФ) ₂](АФ ₂ Н) ₂	5.9-7.0	485	205	3.95	10.95	7.79	12.82
[Cu(ДТБФ) ₂](АФ ₄ Н) ₂	5.9-7.3	485	205	3.85	10.18	5.90	10.09
[Cu(ДТБФ) ₂](АФ ₆ Н) ₂	6.2-7.4	480	200	3.96	9.95	5.77	10.12
[Hg(ДТФ) ₂](мАнН) ₂	2.9-3.9	462	192	3.05	6.98	5.09	9.53
[Hg(ДТФ) ₂](дАнН) ₂	3.0-4.0	465	195	3.20	7.05	5.28	9.61
[Hg(ДТМФ) ₂](АнН) ₂	3.1-4.1	460	186	3.05	10.10	6.06	12.55
[Hg(ДТМФ) ₂](мАнН) ₂	3.2-4.2	464	190	3.20	10.21	6.19	12.69
[Hg(ДТЭФ) ₂](мАнН) ₂	3.3-4.1	465	189	3.24	9.75	5.95	12.20
[Hg(ДТЭФ) ₂](дАнН) ₂	3.4-4.2	470	194	3.50	9.80	6.12	12.28
[Hg(ДТПФ) ₂](о-АмРyН) ₂	3.6-4.4	465	187	3.40	9.34	5.25	11.79
[Hg(ДТПФ) ₂](м-АмРyН) ₂	3.3-4.3	468	190	3.28	9.28	5.16	11.76
[Hg(ДТБФ) ₂](дАнН) ₂	3.4-4.4	470	190	3.80	10.64	6.32	13.34
[Hg(ДТБФ) ₂](о-АмРyН) ₂	3.4-4.5	470	190	3.38	10.85	6.18	13.60
[Ti(ОН) ₂ (ДФ) ₂](мАнН) ₂	3.2-4.3	430	160	2.38	6.32	5.63	8.44
[Ti(ОН) ₂ (ДФ) ₂](мАнН) ₂	3.3-4.9	432	158	2.41	10.36	5.65	12.59
[Ti(ОН) ₂ (ДФ) ₂](АФ ₂ Н) ₂	3.7-5.2	430	156	2.62	9.53	6.35	11.76
[Ti(ОН) ₂ (ДФ) ₂](АФ ₄ Н) ₂	3.7-5.3	435	161	2.74	9.45	6.25	11.68
[Ti(ОН) ₂ (ДФ) ₂](АнН) ₂	3.3-4.5	438	162	2.50	9.75	5.38	11.85
[Ti(ОН) ₂ (ДФ) ₂](дАнН) ₂	3.4-4.6	446	170	2.65	9.95	5.49	11.97
[Ti(ОН) ₂ (ДФ) ₂](АФ ₄ Н) ₂	3.6-5.1	435	159	2.55	8.52	5.12	10.65
[Ti(ОН) ₂ (ДФ) ₂](дАнН) ₂	3.5-5.2	440	160	3.15	10.63	5.79	13.16
[Ti(ОН) ₂ (ДФ) ₂](АФ ₃ Н) ₂	3.2-5.5	460	180	3.32	10.27	6.25	12.25
[Ti(ОН) ₂ (ДФ) ₂](АФ ₁₀ Н) ₂	3.2-5.7	480	200	3.54	10.28	5.23	11.55
[Ti(ОН) ₂ (ДФ) ₂](АФ ₁₂ Н) ₂	3.2-5.6	465	185	3.42	10.15	5.27	11.48

Уменьшение кислотных свойств (ΔpK_1) реагента приводит к сдвигу pH (ΔpH_{50}) комплексообразования в более слабнокислую область. С уменьшением кислотных свойств реагентов проч-

ность образуемых ими комплексных соединений с изученными ионами металлов линейно увеличивается. С увеличением молярной массы заместителя ϵ_K увеличивается (рис.1).

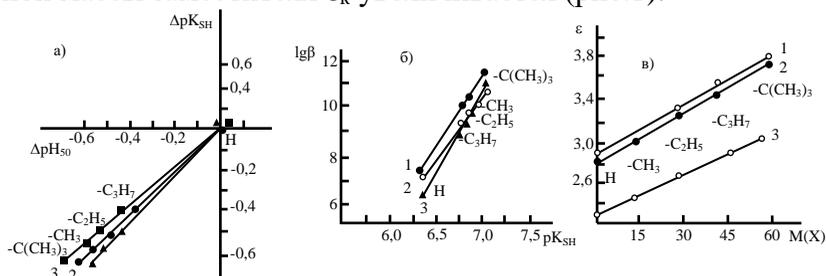


Рис.1. Корреляции между (ΔpK_{SH}) и ΔpH_{50} (а), $lg\beta$ и pK_{SH} (б), молярной массой заместителя ($M(X)$) и молярным коэффициентом поглощения (в) для комплексов Cu(II)-ДФ-Ан (1), Hg(II)-ДФ-Ан (2) и Ti(IV)-ДФ-Ан (3)

Изучение оптимальных условий образования, аналитические и химические свойства РЛК V(II,IV), Nb(V) и Ta(V). При взаимодействии V(V) с ДФ происходит его восстановление до V(IV). Спектрофотометрические данные и спектры ЭПР позволяют представить механизм взаимодействия в исследуемых системах. V(V) сначала восстанавливается ДФ до V(IV), последний затем вступает в реакцию комплексообразования с ДФ и Ам. V(V) не имеет неспаренных электронов и диамагнитен, а V(IV) имеет один d -электрон и обладает электронным парамагнитным поглощением. В соответствии со значением ядерного спина $J = 7/2$ спектры ЭПР комплексов V(IV) состоят из восьми линий сверхтонкой структуры, обусловленных взаимодействием магнитного момента неспаренного электрона с магнитным моментом ядра $^{51}V(g=1.961, A(^{51}V)=110.5 \text{ Гс})$. При взаимодействии с ДФ степень окисления V(II) не изменяется.

Спектрофотометрическими методами исследованы РЛК V(II,IV) и Nb(V) и Ta(V) с ДФ (ДФ, ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ и ДТБФ) и Ам. Из гидрофобных аминов использованы Ан, мАн, дАн, *o*-тол, *m*-тол, *n*-тол, *o*-АмРу, ДФГ, ТФГ, Ант, ДАМ, ДАПМ, ДАГМ, ДАФМ, Фен, БФен, Дип, Ба, ТБА, АФ₁, АФ₂, АФ₃, АФ₄,

АФ₅, АФ₇, АФ₈, АФ₉, и АФ₁₂. Для экстракции комплексов использованы СНСl₃, ССl₄, С₂Н₄Сl₂, С₆Н₆, С₆Н₅-СН₃, С₆Н₅-СН₂-СН₃, С₄Н₉ОН, С₆Н₅Сl, СН₃СООС₂Н₅, метилизобутилкетон, а также органические растворители и их смеси. В случае полярных галогенпроизводных алифатических и ароматических углеводородов экстракция заметно возрастает. Наилучшими экстрагентами оказались СНСl₃, С₂Н₄Сl₂, ССl₄ и С₆Н₅Сl. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97.5-98.9% V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) в виде РЛК.

В связи с тем, что ДФ весьма сильные кислоты, чем полифенолы и существуют в растворе в формах Н₃R, Н₂R⁻, НR²⁻ и R³⁻, взаимодействие Cu(II), Hg(II) и Ti(IV) с ДФ во многом зависит от кислотности среды. Оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность комплексов V(II) с ДФ и Ам максимальна и постоянна, находится при pH 2.4-7.2. Для образования и экстракции РЛК V(IV) оптимальным является pH 3.2-7.8. При взаимодействии Nb(V) и Ta(V) с ДФ в присутствии Ам, аналитический сигнал достигает максимального значения при pH 2.9-5.6 и pH 2.5-6.0 для Nb(V) и Ta(V) соответственно. Кислотно-основные свойства гидрофобных аминов, в меньшей степени оказывают влияние на образование и экстракцию комплексов. В ряду дАн - мАн - *p*-Cl-Ан - *p*-Br-Ан рН₅₀ реакции уменьшается. С увеличением рК_{НН+} оптимальный pH комплексообразования и экстракции сдвигается в более слабокислую область. При повышении pH ≥ 8 экстракция РЛК V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) практически не наблюдается. Это, видимо, связано с понижением степени протонизации Ам и увеличением концентрации свободных молекул ароматических Ам.

Максимальное светопоглощение комплексов V(II,IV) наблюдается при λ=582-650 нм. Максимальная абсорбция комплексов Nb(V) и Ta(V) наблюдается при 430-460 нм. Окрашенные хлороформные экстракты дитиолфенолятно-аминных (безметалльных) комплексов максимально поглощают при 325-335 нм. Оптимальным V_в / V_о является соотношение 5/5-80/5. Оптические плотности РЛК остаются неизменным в течение 2-х суток, а после экстракции больше месяца. Окраска раствора комплекса

ванадия с ДФ и ДАМ развивается после пятиминутного встряхивания смеси всех компонентов в течение 30 мин. За указанное время светопоглощение увеличивается на 20%. РЛК Nb(V) и Ta(V) устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение 72 часов, а после экстракции-15 суток. Оптимальным условием образования и экстракции соединений V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) является концентрация $(0.88-1.20) \times 10^{-3}$ моль/л ДФ и $(0.60-0.88) \times 10^{-3}$ моль/л Ам.

При переходе от ОЛК к РЛК чувствительность реакции возрастает, т.е. молярные коэффициенты поглощения комплекса увеличиваются и можно определить более низкие содержания V(IV). По-видимому, при этом формируется новый модифицированный реагент, объединенный лиганд с иными молекулярными орбиталями, взаимодействующий затем с ионом металла. В зависимости от природы и степени окисления центрального иона лиганды образуют координационную связь одним функциональным атомом, в то время как другой функциональный атом остается свободным и может принимать участие в формировании лиганд-лигандной связи. π -Акцепторные лиганды, снижают энергию орбиталей металла и повышают его эффективный заряд, способствуя тем самым облегчению образования связи с другими лигандами. В большинстве случаев РЛК устойчивее ОЛК, что обусловлено взаимным влиянием разнородных лигандов в координационной сфере комплексообразователя. В образующихся комплексах соотношение М:ДФ:Ам = 1:2:2 (в случае АФ₄, АФ₅ и АФ₆ - М:ДФ: Ам = 1:2:1). В случае *o*-АмРу, Фен, БФен и Дип образуется РЛК V(II) с соотношением компонентов 1:1:2. Соотношение компонентов РЛК V(IV) с ДФ в присутствии ДАМ и его производных, а также гетероциклических Ам равно 1:1:1, а в присутствии Ант - 1:1:2.

Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см⁻¹, наблюдаемое в ИК-спектре ДТМФ и появление в спектрах комплексов V(II)-ДТМФ-Ан, Nb(V)-ДТЭФ-Ан и Ta(V)-ДТЭФ-Ан двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что одна из SH- групп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения

при 3460 -3440 см^{-1} показывает, что -ОН группа принимает участие в образовании связи с центральным атомом. Обнаружение полос поглощения при 2385-2375 см^{-1} указывает на наличие протонированного Ам. В ИК-спектрах комплекса V(IV)-ДТМФ-Фен полоса поглощения при 1385 см^{-1} указывает на наличие координированного Фен. Интенсивная полоса поглощения, при 980 см^{-1} обусловлена валентным колебанием группы VO^{2+} .

В процессе комплексообразования с ДАМ реакционным центром является кислород карбонильной группы, содержащий неподеленную пару электронов, о чем свидетельствует исчезновение полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ связи, которая наблюдалась в спектре свободного ДАМ при 1670 см^{-1} и появление вместо нее новой полосы при 1580 см^{-1} , вследствие взаимодействия реагента с катионом металла как акцептором электрона с образованием комплекса внедрения. В ИК-спектрах комплексов Nb(V)-ДТЭФ-Ам и Ta(V)-ДТЭФ-Ам в области 870-920 см^{-1} появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием связи М-ОН.

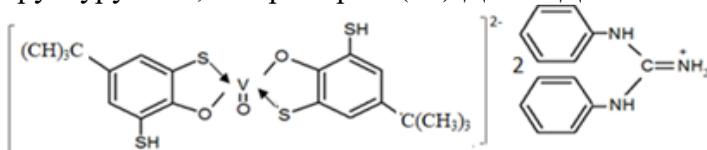
ИК-спектроскопические исследования показывают, что при взаимодействии V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) с ДФ и Ам образуются внешнесферные РЛК или ионные ассоциаты. В присутствии гетероциклических Ам, ДАМ и его аналогов образуется РЛК со смешанной координационной сферой. При образовании комплексов V(II) и V(IV), комплексообразующим ионом служит V^{2+} и VO^{2+} соответственно. В случае РЛК Nb(IV) и Ta(V) целочисленное значение $n=1$ получается для ионов $\text{M}(\text{OH})_3^{2+}$. Вытесненное из одной молекулы ДФ число ионов водорода равно 1. РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma=1.05-1.19$).

Исследован комплекс VO -ДТМФ-Фен методом ^1H ЯМР спектроскопии. Синглет, наблюдаемое в спектре лиганда ДТМФ при 5.48 м.д., связанный с фенольной группой -ОН исчезает. Это ясно свидетельствует о том, что -ОН группа участвует в комплексообразовании. Интенсивность сигнала наблюдаемое при 3.28 м.д., связанный с тиольной группой -SH уменьшается в два раза и несколько смещается в более слабое поле (3.41 м.д.). Это

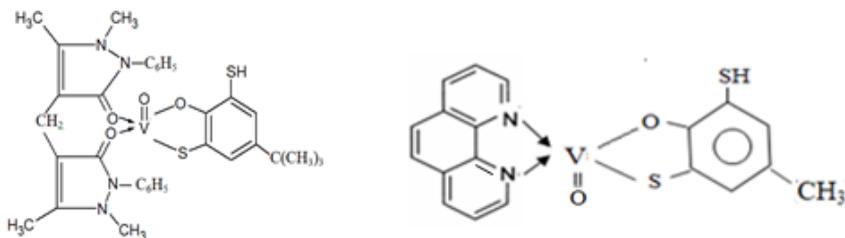
подтверждает, что в комплексообразовании участвует одна тиольная группа.

Термогравиметрическое исследование комплекса V(IV)-ДТЭФ-Фен показывает, что быстрое разложение комплекса начинается при 360-460 °С. где потеря массы составляет 49.1% (вычислено 49.7%), что соответствует удалению фенантролина. При 510-650 °С происходит потеря массы 39.1% (вычислено 39.8%). Выделяется ДТЭФ. Конечным продуктом термоллиза комплекса является V₂O₅.

Для реэкстракции V(IV), Nb(V) и Ta(V) в основном использовали водные растворы 0.5 М NH₄OH (степень реэкстракции -98.0-99.1%). При использовании кислот HCl и H₂SO₄ с концентрацией 1М степень реэкстракции составляет 97.3-98.1. Учитывая соотношение компонентов в образующихся комплексах, число вытесняемых при реакции протонов, ионную форму V(IV) и реагентов, можно представить следующую наиболее вероятную структуру РЛК, на примере V(IV)-ДТБФ-ДФГ:

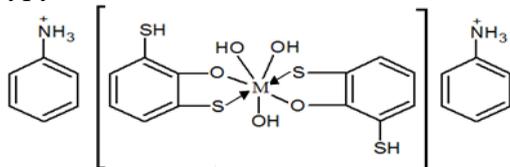


Состав РЛК со смешанной координационной сферой на примере VO(ДАМ)(ДТБФ) и VO(Фен)(ДТБФ) можно представить в виде:



Координация второго лиганда с центральным атомом в РЛК приводит к появлению новых полос поглощения, связанных с переносом заряда. Полоса поглощения РЛК находится в более длинноволновой части спектра по сравнению с полосой поглощения ОЛК. Учитывая соотношения компонентов в обра-

зующихся комплексах, число вытесняемых протонов ($2n = 2$) и ионную форму ниобия и тантала $M(OH)_3^{2+}$, можно представить вероятную структуру комплекса:



Молярные коэффициенты поглощения составляет $(2.1-3.9) \times 10^4$, $(2.1-3.9) \times 10^4$ и $(1.88-3.41) \times 10^4$ соответственно для комплексов V(II,IV), Nb(V) и Ta(V). Введение алкильных заместителей в *n*-положение к -ОН группе повышает устойчивость хелатов, на чувствительность оно оказывает незначительное влияние. Фен, БФен и Дип являются типичными хелатообразующими реагентами, образующие прочные координационно-насыщенные комплексы с катионами металлов Cu, Co, Ni, Hg, Mn, Fe. Происходит накопление ароматических колец в системе, следовательно появляется больше вероятности для делокализации электронной плотности в цепи сопряжения. А это в свою очередь приводит к батохромному смещению полос поглощения и увеличению устойчивости комплексных соединений. В зависимости от природы комплексообразующих реагентов устойчивость комплексов уменьшается в ряду ДТБФ > ДТМФ > ДТЭФ > ДТПФ > ДТФ. Спектрофотометрические характеристики РЛК V(II,IV), Nb(V) и Ta(V) представлены в табл. 2 и 3. Уменьшение кислотных свойств (ΔpK_1) реагента приводит к сдвигу рН (ΔpH_{50}) комплексообразования в более слабокислую область (рис. 2).

Полученные корреляционные зависимости имеют вид:
для комплексов ванадия:

$$\Delta pH_{50} = 0.658 \times \Delta pK_1 - 0.095 \quad \text{или} \quad \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.095}{0.658}$$

для комплексов ниобия:

$$\Delta pH_{50} = 0.675 \times \Delta pK_1 - 0.125 \quad \text{или} \quad \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.125}{0.675}$$

для комплексов тантала:

$$\Delta pH_{50} = 0.803 \times \Delta pK_1 - 0.08 \quad \text{или} \quad \Delta pK_1 = \frac{\Delta pH_{50} + 0.08}{0.803}$$

С введением в структуры электронодонорных заместителей, то есть с уменьшением кислотных свойств ФАГ реагента, прочность комплексов увеличивается, а $pH_{\text{опт}}$ и pH_{50} смещаются в более слабокислую область (рис. 2).

Исследование РЛК Mo(V), W(V), U(VI) и Mn(II) с ДФ и Ам. При взаимодействии с ДФ Mo(VI) и W(VI) восстанавливаются до M(V) и в обоих случаях образуются одни и те же соединения M(V). ЭПР исследованием доказано, что M(VI) первоначально восстанавливается дитиолфенолами до M(V), последний затем вступает в реакцию комплексообразования.

Физико-химическими методами исследованы РЛК Mo(V) с ДФ (ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ, ДТБФ) и Ам. Из гидрофобных аминов использованы *p*-Cl-Ан, Ан, мАн, дАн, *o*-тол, *m*-тол, *n*-тол, *o*-, *m*- и *n*-ФДА, БА, АмРу, ДФГ, АФ₁, АФ₄ и АФ₈. Изучены РЛК W(V) с ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ и ДТБФ в присутствии *p*-АмРу, Ан, мАн, ДФГ, АФ₁, АФ₂ и АФ₃.

Таблица 2

Некоторые химико-аналитические свойства РЛК ванадия(II,IV) с 2,6-дитиолфенолом, его алкилпроизводными и гидрофобными аминами

Соединение	рН		λ , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg K_p$	$\lg \beta$	$\lg K_{\text{эк}}$
	Обр	Опт						
[V(ДТМФ) ₂](АФ ₃ Н) ₂	3.0-7.5	4.8-5.8	582	308	2.86	6.67	6.75	9.44
[V(ДТМФ) ₂](АФ ₄ Н) ₂	3.0-6.9	4.4-5.3	586	312	2.73	5.89	6.21	8.82
[V(ДТБФ)(БФен) ₂]	2.5-7.5	4.5-7.2	650	370	2.66	5.58	7.95	10.85
[V(ДТБФ) ₂](АнН) ₂	2.2-5.6	2.8-4.4	625	345	2.94	5.53	7.02	10.01
[VO(ДТФ) ₂](<i>n</i> -ТолН) ₂	2.3-6.5	3.9-4.9	620	350	3.05	5.96	7.71	10.19
[VO(ДТФ) ₂](АнН) ₂	1.8-5.8	3.3-4.2	628	358	2.39	5.21	7.45	9.86
[VO(ДТМФ) ₂](АФ ₄ Н) ₂	3.0-7.5	4.3-5.2	630	356	4.15	5.39	9.23	12.13
[VO(ДТМФ) ₂](АФ ₁₀ Н) ₂	3.0-7.6	3.8-4.9	620	346	3.79	5.65	8.67	11.21
[VO(ДТЭФ) ₂](АнН) ₂	2.0-6.0	3.2-4.4	638	362	2.64	5.75	10.44	12.46
[VO(ДТЭФ)БФен]	4.8-8.4	7.0-7.5	615	339	3.84	5.62	10.73	13.42
[VO(ДТЭФ) <i>o</i> -АмРу]	3.8-7.5	5.0-6.6	620	344	3.05	5.35	10.04	12.59
[VO(ДТПФ) ₂](АнН) ₂	1.9-5.7	3.3-4.3	630	352	2.75	5.88	9.70	12.15
[VO(ДТПФ) ₂](мАнН) ₂	2.1-6.0	3.5-4.5	634	356	2.85	5.94	9.65	12.29
[VO(ДТБФ) ₂](БАН) ₂	2.0-8.0	3.5-5.0	590	310	3.21	5.98	11.45	13.56
[VO(ДТБФ) ₂](ДФГН) ₂	2.0-6.6	3.6-4.8	645	365	2.74	6.23	11.42	13.43
[VO(ДТБФ) ₂](мАнН) ₂	2.2-6.5	3.5-4.7	642	362	2.98	6.12	11.25	13.95
[VO(ДТБФ) ₂](дАнН) ₂	2.2-6.6	3.6-4.8	645	365	2.95	6.15	11.20	13.98
[VO(ДТБФ)ДАМ]	2.5-6.5	4.3-5.7	620	340	2.54	4.96	9.87	12.85
[VO(ДТБФ) ₂](АФ ₃ Н) ₂	3.0-7.5	4.5-5.9	615	345	4.30	6.12	11.36	14.55

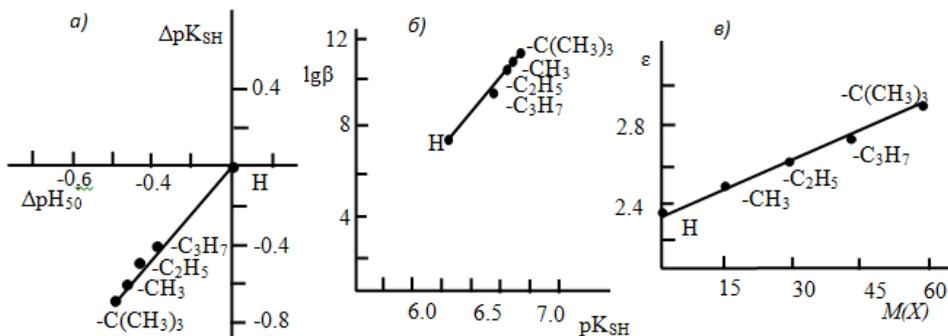


Рис.2. Корреляции между ΔpK_{SH} и ΔpH_{50} (а), $\lg \beta$ и pK_{SH} (б) молярной массой заместителя ($M(X)$) и молярным коэффициентом поглощения (в) для комплексов V(IV)-ДФ-Ан

Таблица 3

Некоторые химико-аналитические свойства РЛК ниобия(V) и тантала(IV) с 2,6-дителиолом, его алкилпроизводными и гидрофобными аминами

Соединение	pH _{опт}	λ , нм	$\Delta \lambda$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg K_p$	$\lg \beta$	$\lg K_{жк}$
[Nb(OH) ₃ (ДФФ) ₂](дАнН) ₂	3.3-4.3	440	170	2.4	5.55	7.25	9.46
[Nb(OH) ₃ (ДФФ) ₂](АФ ₁ Н) ₂	3.8-5.0	440	170	2.9	5.82	8.40	10.67
[Nb(OH) ₃ (ДТМФ) ₂](мАнН) ₂	3.3-4.6	445	171	2.6	5.75	10.82	13.08
[Nb(OH) ₃ (ДТМФ) ₂](дАнН) ₂	3.5-4.7	448	174	2.7	5.83	10.93	13.22
[Nb(OH) ₃ (ДТМФ) ₂](АФ ₃ Н) ₂	3.6-5.4	445	171	3.8	5.88	10.95	10.33
[Nb(OH) ₃ (ДТЭФ) ₂](дАнН) ₂	3.3-4.5	450	174	2.9	5.92	10.50	12.81
[Nb(OH) ₃ (ДТЭФ) ₂](АФ ₃ Н) ₂	3.6-5.0	448	172	3.9	5.95	10.50	12.73
[Nb(OH) ₃ (ДТПФ) ₂](АнН) ₂	3.1-4.0	445	167	3.0	5.65	9.26	11.08
[Nb(OH) ₃ (ДТПФ) ₂](мАнН) ₂	3.3-4.2	448	170	3.2	5.72	9.41	11.26
[Nb(OH) ₃ (ДТБФ) ₂](дАнН) ₂	3.6-4.9	450	170	3.6	5.92	11.22	13.64
[Nb(OH) ₃ (ДТБФ) ₂](о-АмРyН) ₂	4.0-5.1	460	180	3.5	5.87	11.25	13.59
[Ta(OH) ₃ (ДФФ) ₂](мАнН) ₂	2.7-3.8	435	165	2.21	5.22	6.52	8.71
[Ta(OH) ₃ (ДФФ) ₂](дАнН) ₂	3.0-4.0	438	168	2.25	5.35	6.78	9.07
[Ta(OH) ₃ (ДТМФ) ₂](дАнН) ₂	3.5-4.7	440	166	2.33	5.83	9.73	12.04
[Ta(OH) ₃ (ДТМФ) ₂](ДФГН) ₂	4.3-5.3	445	171	3.12	5.82	8.40	10.96
[Ta(OH) ₃ (ДТЭФ) ₂](мАнН) ₂	3.0-4.4	450	174	2.35	5.65	9.26	11.66
[Ta(OH) ₃ (ДТЭФ) ₂](ДФГН) ₂	4.1-5.6	448	172	3.29	5.86	7.95	10.32
[Ta(OH) ₃ (ДТЭФ) ₂](ДипН) ₂	3.3-4.5	450	174	2.43	5.92	7.50	9.95
[Ta(OH) ₃ (ДТПФ) ₂](мАнН) ₂	2.8-3.9	454	176	2.64	5.55	8.60	11.05
[Ta(OH) ₃ (ДТПФ) ₂](ДФГН) ₂	4.9-6.0	460	182	3.41	5.65	7.46	9.75
[Ta(OH) ₃ (ДТБФ) ₂](мАнН) ₂	3.5-4.8	455	175	2.76	5.82	9.93	12.35
[Ta(OH) ₃ (ДТБФ) ₂](дАнН) ₂	3.6-4.9	455	175	2.97	5.86	10.15	12.57

$[\text{Ta}(\text{OH})_3(\text{ДТБФ})_2](o\text{-АмРyН})_2$	4.0-5.1	460	180	2.84	5.87	9.79	12.13
---	---------	-----	-----	------	------	------	-------

Методами физико-химического анализа исследованы РЛК U(VI) с ДФ (ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ, ДТБФ) и гидрофобными аминами. Из гидрофобных аминов использован Ан, мАн, дАн, Фен, Дип, ДФГ, ТФГ, БА, АФ₁ и АФ₃. Исследованы РЛК Mn(II) с ДФ (ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ и ДТПФ) и Ам (Фен, БФен, Дип и АФ₁- АФ₆).

Полному переходу РЛК Mo(V) с ДФ и Ам в органическую фазу, соответствует рН 2.8-6.5 и 2.9-7.1 для Mo(V) и W(V) соответственно. Оптимальная область образования и экстракции РЛК U(VI) и Mn(II) находятся при рН 3.6-7.0 и 5.3-7.5 соответственно. Для экстракции РЛК исследованы неводные растворители: CHCl_3 , CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, ксилолы, изобутанол, изопентанол, *n*-бутанол и их смеси. Эффективными растворителями для Mo(V), W(V) и U(VI) оказались CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и CCl_4 . Быстрое расслоение фаз и максимальное значение светопоглощения получены при экстракции РЛК хлороформом. Повторная экстракция показала отсутствие металла в водной фазе. Следовательно, практическое полное извлечение (97.2-99.8%) достигается однократной экстракцией (в случае $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и CCl_4 извлекается 96.2-97.3%). Наилучшими растворителями для РЛК Mn(II) оказались хлороформ, дихлорэтан и хлорбензол. Однократная экстракция хлороформом способствует извлечению 97.2-99.3% марганца в виде РЛК. Поэтому в качестве органического растворителя для экстракционно-фотометрического определения выбран CHCl_3 . За счет экстракции органическими растворителями устраняется влияние посторонних ионов и понижается предел обнаружения фотометрических методов.

Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании Mo(V) и W(V) с ДФ и Ам наблюдается при 520-546 нм и 465-490 нм соответственно. Батохромный сдвиг составляет 200-266 нм. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании U(VI) с ДФ и Ам наблюдается при 430-478 нм ($\Delta\lambda = 150\text{-}298$ нм). РЛК Mn(II)-ДФ-Ам максимально поглощают при $\lambda = 420\text{-}480$ нм. Оптимальным условием образования и экс-

тракции соединений Mo(V), W(V), U(VI) и Mn(II) является концентрация $(0.60-1.12) \times 10^{-3}$ моль/л ДФ и $(0.64-0.96) \times 10^{-3}$ моль/л Ам. РЛК устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5-10 минут после добавления реагентов. Независимо от природы Ам окраска комплексов развивается одинаково. Изменение температуры в пределах 10-70 °С не влияет на окраску комплексов.

Независимо от основности аминов и их природы оптимальным V_v/V_o является 5/5-80/5. Этот факт позволяет использовать РЛК указанных элементов для их экстракционного концентрирования.

Соотношение реагирующих компонентов в РЛК М:ДФ: Ам = 1:2:2 (в случае АФ₄, АФ₅ и АФ₆ 1:2:1). Эти АФ входят в состав комплекса в дважды протонированном виде. В присутствии Дип и Фен образуется РЛК со смешанной координационной сферой, состава 1:1:1 для Мо(V) и 1:1:2 для Mn(II).

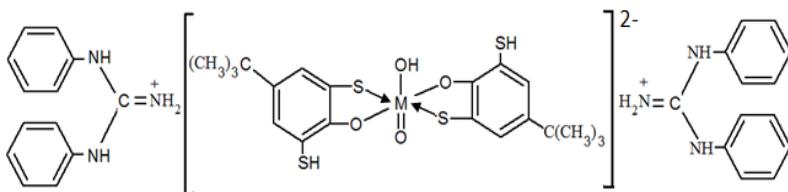
В ИК-спектрах комплексов Мо-ДТМФ-Ам и W-ДТМФ-Ам кроме узкой полосы в области $950-930 \text{ см}^{-1}$, соответствующий связи М=О, появляется несколько интенсивная полоса поглощения при 1090 см^{-1} , что свидетельствует о присутствии группировки М-ОН. В ИК-спектре комплекса U(VI) -ДТМФ-Ам в области $820-795 \text{ см}^{-1}$ появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы UO_2^{2+} . Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемая в спектре ДТМФ и появление в спектрах комплексов двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что в образовании комплекса участвует одна из -SH групп. Исчезновение полосы поглощения в области $3600-3200 \text{ см}^{-1}$ показывает, что -ОН группа принимает участие в образовании связи с комплексообразователем. Обнаружение полос поглощения при $2380-2260 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие протонированного Ам. Число протонов, вытесняемых им из одной молекулы ДФ установлены методом Назаренко, основанный на анализе зависимостей $A=f(pH)$. При образовании РЛК молиб-

дена и вольфрама координирующим ионом является $\text{Mo}(\text{OH})^{2+}$. Комплексообразующей формой урана и марганца служит UO_2^{2+} и Mn^{2+} соответственно. Комплексообразование идет с вытеснением одного протона из каждой молекулы ДФ. ДФ достаточно сильные восстановители, поэтому окисление $\text{Mn}(\text{II})$ не возможно.

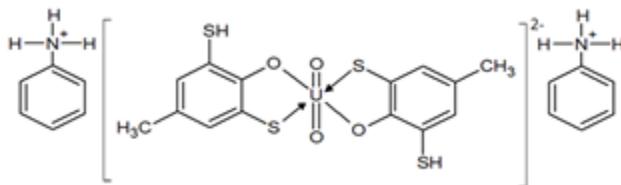
Комплекс $\text{Mo}(\text{V})$ -ДФМФ-Дип выделен в твердом виде и исследован методом РСА. Исследование монокристалла показывает, что комплекс мономерный и центральный атом координируется шестью атомами доноров. Координационное окружение молибдена представляет собой искаженный тетраэдр, включающий два атома азота дипиридила, один атом кислорода и один атом серы ДТМФ и две атома кислорода группы $\text{MoO}(\text{OH})^{2+}$, что согласуется с данными колебательной и электронной спектроскопии (MoO_3SN_2). Кристаллическое строение состоит из дискретных моноядерных молекул. Атом кислорода группы -ОН в группировке $\text{MoO}(\text{OH})^{2+}$ (O2) и один из атомов азота дипиридила (N1) расположены в акциальном положении. Атом кислорода (O1) и один атом серы (S1) ДТМФ, второй атом кислорода (O3) в группировке $\text{MoO}(\text{OH})^{2+}$ и второй атом азота Дип (N2) расположены в экваториальном положении.

При использовании 0.3-0.4М NH_4OH (или же рН 7.2-8.0) степень реэкстракции $\text{Mo}(\text{V})$ достигает 99%. Из органической фазы вольфрам реэкстрагировали разбавленными кислотами H_3PO_4 (1:3) или H_2SO_4 (1:4). Опыты показали, что для 98-99 % реэкстракции необходимо встряхивать органическую фазу с равным объемом растворов 0.2М HCl и пергидроля в отношении 1:1. РЛК $\text{Mo}(\text{VI})$, $\text{W}(\text{VI})$ и $\text{Mn}(\text{II})$ с ДФ и Ам выделены в индивидуальном состоянии и анализированы на содержание металла, S, H и C.

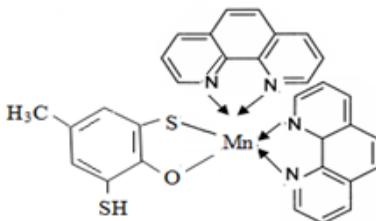
Учитывая соотношение компонентов в образующихся комплексах, число вытесняемых протонов, ионную форму металла и реагентов, можно представить вероятную структуру экстрагируемых разнолигандных комплексов $\text{Mo}(\text{V})$, $\text{W}(\text{V})$ на примере $[\text{Mo}(\text{OH})(\text{ДФМФ})_2](\text{ДФГН})_2$.



Механизм образования РЛК можно представить следующим образом. Ионы уранила при взаимодействии с двумя молекулами ДФ образуют двухзарядные анионные комплексы, которые экстрагируются с двумя молекулами протонированного Ам. На основании соотношения компонентов в образующихся комплексах, числе вытесняемых протонов и ионной формы металла, можно представить вероятную структуру комплексов на примере UO₂ - ДТМФ - Ан:



Структура РЛК Mn(II) со смешанной координационной сферой может быть представлена на примере Mn(ДФМФ)(Фен)₂



Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе в условиях проведения реакции не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1.02-1.21$).

На основе данных спектрофотометрических исследований найдены молярные коэффициенты поглощения, двухфазные константы устойчивости, а также константы равновесия и экстракции РЛК. Молярные коэффициенты поглощения составляют $(4.32-5.41) \times 10^4$, $(2.25-3.98) \times 10^4$, $(2.68-3.82) \times 10^4$ и $(2.45-3.72) \times 10^4$

для РЛК Mo(V), W(V), U(VI) и Mn(II) соответственно. Комплексы металлов с Фен и БФен обычно более прочные и интенсивно окрашены, чем комплексы с Дип. Расширение сопряжения за счет включения еще одного ароматического кольца в случае Фен и БФен создает энергетически более выгодные орбитали для образования обратной π -связи. Дфухфазные константы устойчивости определены методом пересечения кривых.

Экстракционно-фотометрические методы, основанные на введении в раствор тяжелых органических катионов, компенсирующих отрицательный заряд анионного комплекса и уменьшающих его гидрофильность, позволяют существенно повысить избирательность и часто, за счет концентрирования, несколько повысить чувствительность определения элементов.

В табл. 4 и 5 представлены химико-аналитические характеристики РЛК Mo(V), W(V), U(VI) и Mn(II) с ДФ и Ам. Уменьшение кислотных свойств (ΔpK_1) реагента приводит к сдвигу pH (ΔpH_{50}) комплексообразования в более слабокислую область. С увеличением рК реагентов прочность образуемых ими комплексных соединений линейно увеличивается. С увеличением молярной массы заместителя молярный коэффициент поглощения увеличивается (рис.3). Сопоставление констант равновесия IgK_p и экстракции комплексов $IgK_{эк}$ урана с рК₁ реагентов указывает на существование корреляционной зависимости между этими величинами (рис.4).

Исследование РЛК Fe(II), Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам. Методами спектрофотометрии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и химического анализа исследованы РЛК Fe(II). Из ДФ использованы ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ и ДТБФ, а из гидрофобных аминов - Ан, мАн, дАн, ДФГ, Фен, БФен, Дип, АФ₁, АФ₂, АФ₃ и АФ₈. Спектрофотометрическими методами исследованы РЛК Co(II) и Ni(II) с ДФ в присутствии Ан, мАн, дАн, Гу, ДФГ, ТФГ, ДФА, БА, *o*-ФДА, *o*-АмРу, Фен, БФен, Дип, АФ₁-АФ₇, АФ₈, АФ₁₀ и АФ₁₂. Опыты показали, что РЛК Fe(II) и Fe(III), ведут себя при экстракции совершенно аналогично: спектры поглощения и интервал pH оптимальной экстракции практически одинаковы. Идентичность спектров дает основание заключить, что

Fe(III) восстанавливается ДФ и в обоих случаях образуется одно и то же соединение Fe(II). Интенсивность окраски РЛК Fe(II) постоянна в диапазоне рН 3.9-7.5. Выход РЛК Co(II) и Ni(II) максимален при рН 4.1-6.9. При $\text{pH} \geq 8$ РЛК практически не экстрагируются, что, видимо, связано с увеличением концентрации неэкстрагирующихся комплексов $[\text{M}(\text{ДФ})_2]^{4-}$ и $[\text{M}(\text{ДФ})_3]^{7-}$. Комплексы с АФ, ДФГ и гетероциклическими аминами образуются в более слабодиссоциирующей среде. ДФГ находится в катионной форме до рН 10, что делает широким интервал его взаимодействия. Присутствие второго лиганда привело к смещению оптимальной кислотности комплексообразования в более кислую область, $\text{pH}_{\text{опт}}$ шире, чем в случае ОЛК. Менее основные амины образуют РЛК с анионными дитиолфенолятными комплексами М(II) при более низких значениях рН.

Таблица 4

Основные химико-аналитические характеристики РЛК молибдена и вольфрама с ДФ и Ам

Соединение	$\text{pH}_{\text{опт}}$	R	λ , нм	$\varepsilon \times 10^{-4}$	$\lg \beta$	$\lg K_p$	$\lg K_{\text{эк}}$
$[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{мАнН})_2$	3.2-4.7	97.6	530	4.86	6.83	6.5	9.04
$[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{дАнН})_2$	3.4-4.9	97.7	534	5.03	6.89	6.8	9.15
$[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{АнН})_2$	3.4-4.9	97.8	535	4.85	10.11	6.3	12.22
$[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{дАнН})_2$	3.6-5.0	98.2	542	5.25	10.25	7.1	12.36
$[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{Фен})$	5.0-6.5	98.7	523	5.22	14.9	6.2	15.36
$[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{АФ}_1\text{Н})_2$	4.6-5.8	98.7	525	5.28	10.35	6.5	12.84
$[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{АнН})_2$	3.4-4.8	97.7	538	5.05	9.68	6.2	11.80
$[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{АнН})_2$	3.3-4.7	97.6	540	5.10	8.92	6.1	10.90
$[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](n\text{-ФдАн})_2$	4.4-5.9	98.3	530	5.24	7.81	6.0	10.57
$[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{дАнН})_2$	3.8-5.3	98.7	540	5.36	10.62	7.2	13.01
$[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](n\text{-толН})_2$	3.8-5.3	99.0	546	5.41	9.55	6.6	12.53
$[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{ДФГН})_2$	4.3-6.5	99.2	520	4.75	10.52	6.5	13.20
$[\text{MoO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{АФ}_3\text{Н})_2$	4.2-5.6	99.8	515	4.96	10.70	6.0	13.68
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{АнН})_2$	2.9-4.1	98.2	478	2.25	6.18	5.4	8.23
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{мАнН})_2$	3.2-4.2	98.3	483	2.41	6.24	5.5	8.34
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{мАнН})_2$	3.3-4.4	99.1	485	2.57	9.40	5.8	12.08
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{дАнН})_2$	3.5-4.5	99.2	490	2.68	9.42	5.9	12.15
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{АФ}_3\text{Н})_2$	3.9-5.1	99.6	480	2.92	9.89	6.7	12.75
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{АнН})_2$	3.1-4.2	98.7	482	2.56	8.95	5.5	11.04
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{ДФГН})_2$	4.0-5.6	99.3	480	3.14	9.45	5.6	11.96
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{АнН})_2$	3.1-4.1	98.4	480	2.73	8.33	5.8	11.01
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](n\text{-АмРyН})_2$	6.5-7.1	98.6	465	2.76	7.67	5.3	10.12
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДФ})_2](\text{мАнН})_2$	3.5-4.6	99.2	480	2.95	9.75	6.1	12.45

$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{ДФГН})_2$	4,5-6,0	99,4	485	3,38	8,48	6,6	12,46
$[\text{WO}(\text{OH})(\text{ДТБФ})_2](\text{АФ}_3\text{Н})_2$	4,4-5,3	99,7	490	3,98	10,6	6,8	13,11

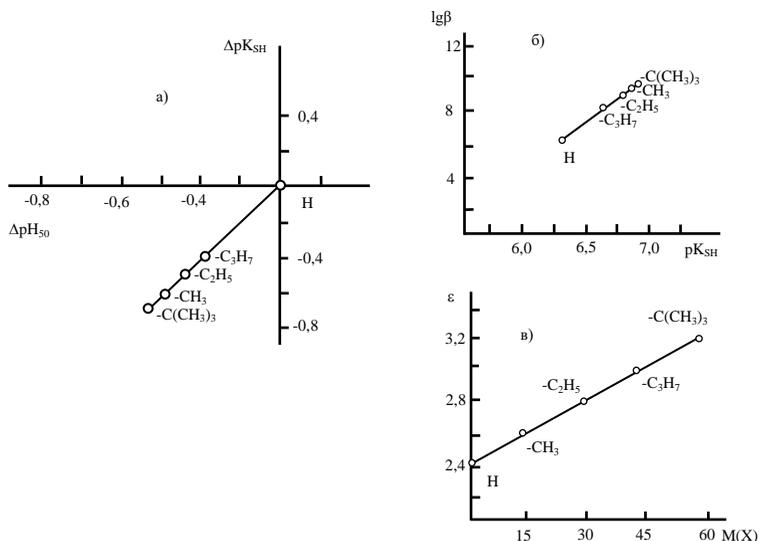


Рис.3. Корреляция между ΔpK_{SH} и ΔpH_{50} (а), $\lg \beta$ и pK_{SH} (б); молярной массой заместителя ($M(X)$) и молярным коэффициентом поглощения (в) для комплексов U(VI)-ДФ-Ан.

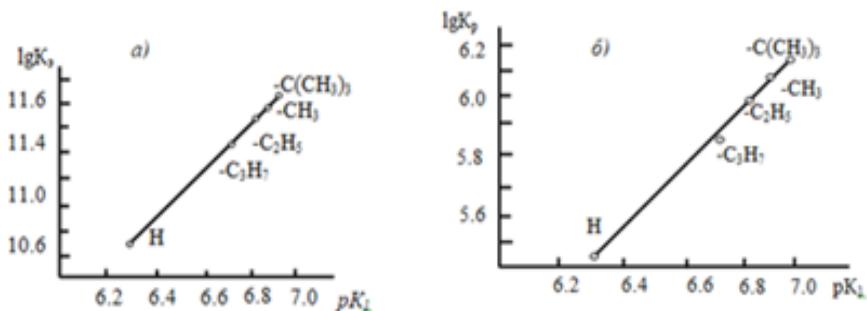


Рис. 4. Корреляция между $\lg K_{эж}$ и pK_1 (а); $\lg K_p$ и pK_1 (б) для комплексов U(VI)-ДФ-Ан.

Для экстракции РЛК исследованы неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол,

толуол, хлорбензол, ксилолы, изобутанол, *n*-бутанол, изопентанол и их смеси. Использование полярных апротонных растворителей, таких как этилацетат и метилизобутилкетон, нецелесообразно из-за возможных сольватационных процессов, что может значительно осложнить или изменить процесс комплексообразования. При однократной экстракции хлороформом извлекается 98.3-99.8 % Fe(II), Co(II) и Ni(II) в виде РЛК. Основность Ам не оказывает заметного влияния на условия и экстракцию комплексов. В ряду ДАМ-ДАПМ-ДАФМ процент экстракции возрастает.

Таблица 5

Химико-аналитические характеристики комплексов урана(VI) и марганца(II) с ДФ и Ам

Соединение	pH _{опт}	R	λ, нм	ε×10 ⁻⁴	lgβ	lgK _p	lgK _{эк}
[UO ₂ (ДТФ) ₂](мАнН) ₂	3.7-4.7	98.6	438	2.84	11.25	5.41	10.62
[UO ₂ (ДТФ) ₂](дАнН) ₂	3.9-4.9	98.7	440	2.95	11.38	5.53	10.68
[UO ₂ (ДТМФ) ₂](дАнН) ₂	4.3-5.2	98.9	450	3.13	14.57	6.18	11.75
[UO ₂ (ДТМФ) ₂](ДФГН) ₂	4.5-6.9	99.5	462	3.24	14.68	6.25	12.82
[UO ₂ (ДТМФ) ₂](АФ ₁ Н) ₂	5.2-6.2	99.6	430	3.40	14.96	6.81	12.97
[UO ₂ (ДТЭФ) ₂](дАнН) ₂	4.1-5.0	98.9	455	3.28	14.11	6.11	11.56
[UO ₂ (ДТЭФ) ₂](ДФГН) ₂	4.3-6.8	99.2	470	3.45	14.56	6.19	12.63
[UO ₂ (ДТЭФ) ₂](АФ ₃ Н) ₂	5.2-6.6	99.4	438	3.82	14.75	6.73	12.53
[UO ₂ (ДТПФ) ₂](ФенН) ₂	3.6-5.9	98.1	463	3.36	15.10	5.42	11.20
[UO ₂ (ДТПФ) ₂](АмРyН) ₂	3.6-5.9	97.7	455	3.15	14.93	5.65	11.01
[UO ₂ (ДТБФ) ₂](мАнН) ₂	4.3-5.2	99.7	455	3.25	14.76	6.23	11.79
[UO ₂ (ДТБФ) ₂](ДФГН) ₂	4.6-7.0	99.8	478	3.61	14.89	6.34	12.95
[UO ₂ (ДТБФ) ₂](БАН) ₂	4.2-6.8	99.7	455	3.58	14.85	6.30	11.90
[Mn(ДФ)(БФен) ₂]	5.6-7.1	97.3	425	2.92	8.25	5.76	10.41
[Mn(ДФ)(Дип) ₂]	5.3-6.7	97.2	436	2.45	7.34	5.38	9.48
[Mn(ДФ) ₂](АФ ₂ Н) ₂	5.4-6.5	97.7	468	3.43	8.53	5.89	10.76
[Mn(ДФ) ₂](АФ ₃ Н) ₂	5.4-6.4	97.8	464	3.48	8.25	5.45	10.50
[Mn(ДФ) ₂](АФ ₁ Н) ₂	5.8-6.8	99.2	465	3.46	12.8	6.06	15.50
[Mn(ДФ) ₂](АФ ₂ Н) ₂	5.6-6.7	99.3	462	3.53	12.8	6.18	15.55
[Mn(ДФ) ₂](АФ ₃ Н) ₂	5.6-6.6	99.2	460	3.57	12.7	6.25	15.40
[Mn(ДФ) ₂](АФ ₄ Н) ₂	6.0-7.3	98.8	470	3.34	10.6	5.32	13.12
[Mn(ДФ) ₂](АФ ₅ Н) ₂	5.8-7.1	98.9	465	3.42	10.5	5.39	13.06
[Mn(ДФ) ₂](АФ ₆ Н) ₂	5.7-7.0	98.7	462	3.50	10.3	5.37	12.78
[Mn(ДФ) ₂](АФ ₇ Н) ₂	5.7-6.7	98.5	472	3.55	12.3	6.12	14.72
[Mn(ДФ) ₂](АФ ₂ Н) ₂	5.7-6.6	98.2	470	3.58	12.0	6.25	14.34
[Mn(ДФ) ₂](АФ ₃ Н) ₂	5.7-6.5	98.3	465	3.62	12.8	6.28	15.16

Введение гидрофобных радикалов увеличивает растворимость реагентов в органических растворителях. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании Fe(II) с ДФ и Ам наблюдается при 544-586 нм ($\Delta\lambda = 245-255$ нм). В присутствии гетероциклических аминов можно заметить небольшое смещение максимумов поглощения и в ряде случаев их уширение. Эти изменения свидетельствуют о том, что в присутствии гетероциклических аминов образуются комплексные соединения, во внутреннюю сферу которых входят ДФ и Ам. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании РЛК Co(II) и Ni(II) наблюдается при 512-595 нм ($\Delta\lambda = 245-255$ нм). В случае Фен, БФен, Дип максимумы в спектрах поглощения находятся в более коротковолновой области.

Оптимальным условием образования и экстракции соединений Fe(II), Co(II) и Ni(II) является $(0.72-0.96) \times 10^{-3}$ моль/л концентрация ДФ и $(0.72-1.0) \times 10^{-3}$ моль/л - Ам. Оптимальная концентрация ДФ, для образования и экстракции РЛК в зависимости от основности гидрофобных аминов меняется незначительно.

При оптимизированном значении рН водной фазы было определено время достижения экстракционного равновесия при соотношении водной и органической фаз 4:1. РЛК Fe(II), Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение 3-5 суток, а после экстракции - больше месяца.

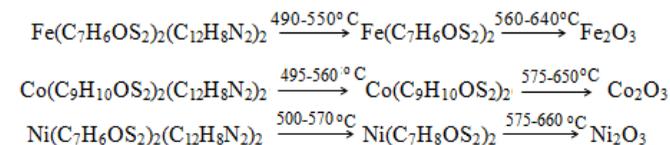
Максимальная оптическая плотность РЛК Co(II) и Ni(II) с ДФ и Ам достигается в течение 5-10 минут. При слабом нагревании (до 30 °С) окраска развивается мгновенно. Степень извлечения Fe(II), Co(II) и Ni(II) в виде РЛК не зависит от соотношения объемов водной и органической фаз в широком интервале (от 5:5 до 100:5), что позволяет проводить одновременное концентрирование и фотометрическое определение указанных элементов.

Для определения стехиометрических коэффициентов реакции взаимодействия M(II) с ДФ и Ам, применяли различные спектрофотометрические методы: метод сдвига равновесия, пря-

мой линии Асмуса и относительного выхода. В состав РЛК компоненты входят в соотношении М(II):ДФ:Ам=1:2:2. В присутствии ДАМ и его аналогов соотношение М(II):ДФ:Ам=1:1:1. В случае гетероциклических диаминов и *o*-ФДА-М:ДФ:Ам = 1:1:2. ДАМ и его аналоги по своему характеру являются слабыми двухкислотными основаниями. Они занимают два координационных места.

Для изучения характера связей в РЛК сняты и изучены ИК-спектры комплексов Fe-ДТБФ-Ан, Fe-ДТБФ-Фен и Со(II)-ДТМФ-Дип. Обнаружение полос поглощения при 2380 см⁻¹ указывает на наличие протонированного анилина. Обнаружение полос поглощения при 1390 см⁻¹ указывает на наличие координированного фенантролина.

ТГ-ДТГ кривые комплексов Fe(II)-ДТФ-Дип, Fe(II)-ДТМФ - Фен, Со(II)-ДТМФ-Фен и Ni(II)-ДТМФ-Фен указывают, что они термически стабильны до 450°C. Разложение комплексов происходит в две отдельные стадии в температурных интервалах 450-570 °С и 550-660°C соответственно. Первая стадия соответствует отщеплению Дип и Фен, а вторая -отщеплению ДФ. Конечный продукт термоллиза комплексов-М₂О₃. Процесс выделения 2,2'-дипиридила происходит быстрее, чем фенантролина. Термическая устойчивость комплексов в твердой фазе изменяется в той же последовательности, что и термодинамическая устойчивость их в растворах. Более устойчивые комплексы разрушаются при более высоких температурах.



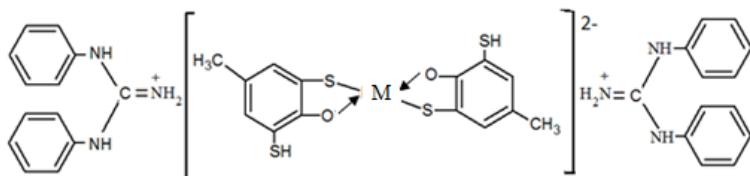
Для выяснения механизма процесса комплексообразования необходимы сведения о числе протонов, вытесняемых из ФАГ реагента, а также установление формы катиона М(II), вступающего во взаимодействие с реагентом. С этой целью применяли расчетно-графический метод Назаренко. При образовании РЛК координирующим является ион М²⁺. Комплексообразова-

ние идет с вытеснением одного протона из одной молекулы ДФ. При оптимальных условиях экстракции ДФ в растворе находится в виде H_2R^- , а большинство использованных аминов - в протонированном виде AmH^+ .

Для всех изученных систем величина γ близка к 1 ($\gamma=1.02-1.12$), т.е. исследуемые реагенты образуют моноядерные комплексы с ионами $M(II)$.

С целью извлечения $M(II)$ из органической фазы в качестве реэкстрагентов были испытаны растворы кислот и щелочей, а также аммиачный раствор и перекись водорода. Наилучшими реэкстрагирующими свойствами обладают растворы минеральных кислот в смеси с H_2O_2 . С увеличением концентрации пероксида в растворе реэкстракция $M(II)$ постепенно увеличивается. При использовании аммиачного раствора $M(II)$ и ДФ количественно переходят в водную фазу. Степень реэкстракции составляет 96.8-98.4%. РЛК $Co(II)$ и $Ni(II)$ с ДФ и Ам выделены в индивидуальном состоянии и анализированы на содержание металла, S, H и C. Содержание $Fe(II)$, $Co(II)$ и $Ni(II)$ в комплексах определяли после их разложения царской водкой фото-метрически, используя салициловую кислоту, 1-нитрозоафтол-2 и диметилглиоксим соответственно.

Учитывая молярное соотношение компонентов в составе комплексов, комплексообразующую форму центрального иона, число вытесненных протонов, мономерность комплексов в органической фазе, а также данные ИК-спектроскопических, термogrавиметрических исследований и химического анализа, можно предположить, что образуются внешнесферные РЛК:



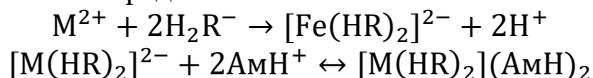
В случае гетероциклических аминов (Фен, БФен, Дип и АмРу) и о-ФДА, образуется РЛК со смешанной координационной сферой $[M(ДФ)(Am)_2]$. Принимая во внимание, что коор-

динационное число $M(II)$ равно 6, а дентатность лигандов равна 2, предполагаемые структуры октаэдрических комплексов можно представить следующими схемами:



Введение электронодонорных заместителей в молекулу ДФ увеличивает относительную устойчивость РЛК. Относительная устойчивость РЛК повышается с увеличением различия в свойствах разнородных лигандов. Лиганды с обратной π -связью оптимально сочетаются с кислородсодержащими реагентами. В присутствии Ам резко увеличивается молярный коэффициент поглощения комплекса, батохромно сдвигается полоса поглощения, рН комплексообразования смещается в более кислую область. Молярные коэффициенты поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$ составляют $(3.05-4.4) \times 10^4$, $(1.92-3.75) \times 10^4$ и $(1.82-3.85) \times 10^4$ для комплексов Fe(II), Co(II) и Ni(II) соответственно.

Устойчивость РЛК с ДФ и гетероциклическими аминами значительно выше, чем устойчивость соответствующих ОЛК. Устойчивость РЛК со смешанной координационной сферой способствует образованию трех пятичленных циклов в молекулах комплексов. С увеличением основных свойств третьих компонентов, увеличиваются константы устойчивости комплексов и контрастности реакции комплексообразования. Реакции образования РЛК можно представить:



Реакции образования РЛК со смешанной координационной сферой (Фен, БФен, Дип, *o*-ФДА, *o*-АмРу, Ру) можно представить в виде следующего уравнения:



В случае ДАМ, ДАПМ и ДАФМ:



В табл. 6. приведены основные спектрофотометрические характеристики методики определения Fe(II), Co(II) и Ni(II). Изучение и сопоставление кислотно-основных свойств ФАГ комплексообразующих реагентов и свойства комплексов позволили установить количественную корреляцию типа $\Delta pK_1 - \Delta pH_{50}$, $pK_1 - \lg\beta$, $pH_{50} - \sigma_n$, $pK_1 - \lg K_p$ и $pK_1 - \lg K_{эк}$. Для РЛК Fe(II) получены следующие корреляционные зависимости:

$$\Delta pK_1 = 1.118 (\Delta pH_{50})^{1.324} \quad (r=0.995) \quad \text{или} \quad \Delta pH_{50} = \left(\frac{\Delta pK_1}{1.118} \right)^{0.762}$$

$$pK_{SH} = 5.26 + 0.195 \lg\beta \quad \text{или} \quad \lg\beta = \frac{pK_{SH} - 5.26}{0.195}$$

$$pH_{50} = 3.34 + 4.13 \sigma_n \quad (r=0,98)$$

$$\lg K_{эк} = \frac{pK_1 - 0.487}{0.593} \quad \lg K_p = \left(\frac{pK_1}{1.86} \right)^{1.362}$$

С уменьшением кислотных свойств ФАГ реагента, прочность комплексов увеличивается, а $pH_{онт}$ и pH_{50} сдвигаются в более слабокислую область. Степень экстракции комплексов железа коррелирует с pK_{NH^+} . $R = 95.34 + 0.39 pK_{NH^+}$. Установлено, что с увеличением молярной массы заместителя ϵ_k увеличивается (рис. 5 и 6) .

В присутствии Am резко увеличивается молярный коэффициент поглощения комплекса, батохромно сдвигается полоса поглощения, pH комплексообразования смещается в более кислую область. Устойчивость комплексов позволяет применять ряд маскирующих веществ, что повышает селективность методов определения.

Гидрофобные амины различной природы могут изменять и механизм комплексообразования, и химико-аналитические характеристики комплексов. С увеличением основных свойств третьих компонентов, увеличиваются константы устойчивости комплексов и контрастности реакции комплексообразования.

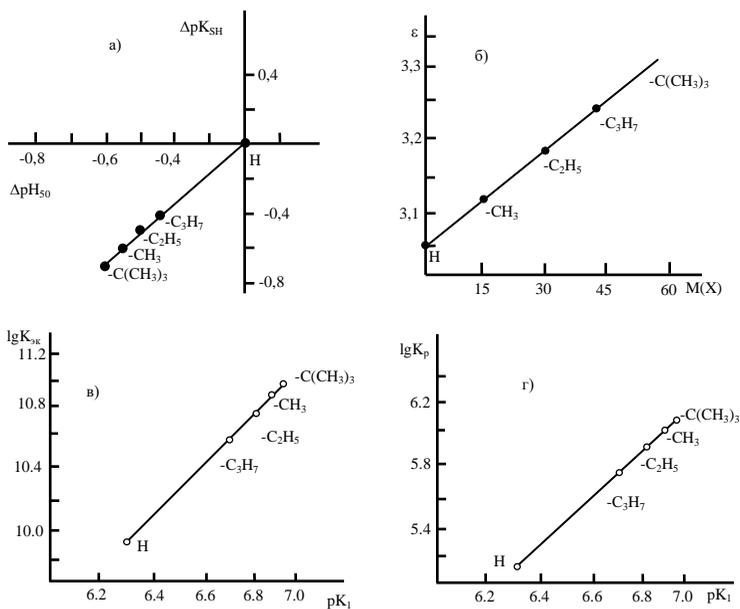


Рис. 5. Корреляция между ΔpK_{SH} и ΔpH_{50} (а), $lg\beta$ и pK_{SH} (б), молярной массой заместителя ($M(X)$) и молярным коэффициентом поглощения (в), $lgK_{эк}$ и pK_1 (г), lgK_p и pK_1 (д) для комплексов Fe(II)-ДФ-Ан.

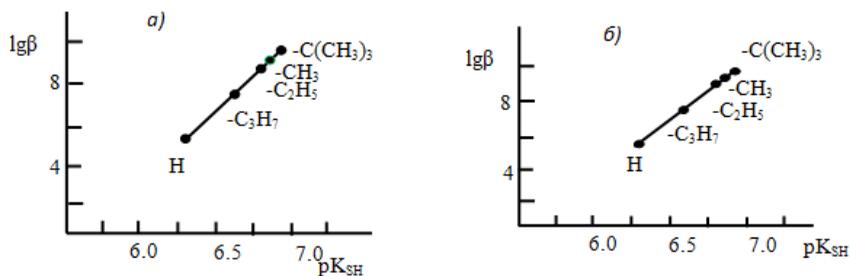


Рис. 6. Корреляция между $lg\beta$ и (pK_{SH}) для комплексов Co(II)-ДФ-Ан (а) и Ni(II)-ДФ-Ан (б)

Разработка экстракционно-фотометрических методик определения некоторых *d*- и *f*-переходных элементов. Для определения селективности разработанных методик изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразованию. Мешающее влияние посторонних ионов устраня-

ли с помощью маскирующих веществ, изменением рН среды и применением экстракции. В оптимальных условиях комплексообразования построен градуировочный график, определен интервал концентрации ионов металлов, подчиняющихся закону Бера и предел обнаружения. На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения указанных элементов в виде РЛК. Сравнение экстракционно-спектрофотометрических методик определений с широкоприменяемыми, показывает преимущество предложенных методов по воспроизводимости, чувствительности, а также по избирательности. Установлено, что экстракционно-спектрофотометрические методики определения Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) высоко избирательны, отличаются точностью, простотой, экспрессностью и могут применяться в лабораториях химического анализа для определения их в различных объектах. Устойчивость комплексов позволяет применять ряд маскирующих веществ, что повышает избирательность методов определения этих элементов с ДФ и Ам. В оптимальных условиях большинства комплексов образуются сразу после смешивания компонентов. Поэтому новые методики обладают высокой экспрессностью. Хорошая экстрагируемость различными органическими растворителями, а также высокий молярный коэффициент поглощения этих комплексов позволяет широко использовать их для разработки как чувствительных, так и избирательных фотометрических методов.

Сравнение аналитических возможностей исследованных реагентов и гидрофобных аминов показывает, что контрастность и чувствительность реакции уменьшается в ряду ДТБФ-ДТПФ-ДТЭФ-ДТМФ-ДТФ.

Аналитическое применение разработанных экстракционно-фотометрических методик. Предложенные методики характеризуются удовлетворительными метрологическими характеристиками, не уступают по нижней границе определяемых содержаний другим фотометрическим методам определения Cu(II), Hg(II), Ti(IV), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V),

Mn(II), U(VI), Fe(II), Co(II) и Ni(II) и отличаются более высокой селективностью.

Таблица 6

Химико-аналитические характеристики РЛК железа(II), кобальта(II) и никеля (II)

Соединение	pH _{онт.}	λ , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon \times 10^{-4}$	lg β	lgK _p	lgK _{эк}
[Fe(ДТФ)(БФен) ₂]	5.3-6.6	565	295	4.05	15.05	5.71	16.81
[Fe(ДТМФ) ₂](мАнН) ₂	4.2-5.0	563	287	3.25	8.62	5.75	11.18
[Fe(ДТМФ)(Фен) ₂]	5.9-7.2	565	291	3.42	18.46	5.71	19.36
[Fe(ДТМФ)(БФен) ₂]	5.8-7.0	574	300	4.22	18.45	5.86	19.53
[Fe(ДТЭФ)(Фен) ₂]	5.8-7.1	572	296	3.60	18.10	5.82	19.25
[Fe(ДТЭФ)(БФен) ₂]	5.7-6.8	582	306	4.33	17.23	5.94	19.32
[Fe(ДТЭФ)(Дип) ₂]	5.6-6.6	568	292	3.26	16.79	5.73	19.17
[Fe(ДТБФ) ₂](дАнН) ₂	4.6-5.4	575	295	3.57	9.04	6.11	11.54
[Fe(ДТБФ)(Фен) ₂]	6.0-7.5	580	300	3.91	18.95	5.89	19.45
[Fe(ДТБФ)(БФен) ₂]	5.9-7.4	586	306	4.40	19.28	5.96	19.64
[Fe(ДТБФ) ₂](ДФГН) ₂	4.6-5.7	545	265	3.45	8.78	6.03	11.45
[Co(ДТФ) ₂](АФ ₄ Н ₂)	4.5-5.7	528	258	2.88	7.12	5.68	9.94
[Co(ДТФ) ₂](АФ ₅ Н ₂)	4.6-5.8	530	260	2.97	6.95	5.68	10.24
[Co(ДТМФ)](о-АмРy) ₂	5.9-7.3	518	244	2.76	14.35	5.08	16.12
[Co(ДТМФ) ₂](АФ ₂ Н) ₂	4.8-5.9	535	261	3.35	10.34	5.76	12.35
[Co(ДТМФ) ₂](АФ ₃ Н) ₂	5.0-6.1	538	264	3.48	10.24	5.69	12.46
[Co(ДТПФ) ₂](АнН) ₂	4.3-5.2	545	277	3.02	7.85	4.97	10.32
[Co(ДТПФ)(о-АмРy) ₂]	5.5-7.0	520	242	3.10	14.18	4.88	15.96
[Co(ДТПФ) ₂](Фен) ₂]	5.5-7.1	515	237	3.05	16.36	4.95	17.07
[Co(ДТПФ) ₂](АФ ₃ Н) ₂	4.9-6.1	540	262	3.65	7.10	5.87	10.05
[Co(ДТБФ) ₂](ДФГН) ₂	5.0-6.6	570	290	3.23	9.84	5.64	12.66
[Co(ДТБФ)(БФен) ₂]	5.6-7.9	520	240	3.75	19.6	5.38	18.34
[Ni(ДТФ) ₂](БаН) ₂	4.7-6.4	512	242	2.96	6.50	4.89	8.63
[Ni(ДТФ) ₂](ДФГН) ₂	6.3-7.3	515	245	3.15	8.19	5.72	10.79
[Ni(ДТМФ) ₂](АФ ₂ Н) ₂	5.5-6.3	530	256	3.35	9.96	5.87	11.36
[Ni(ДТМФ) ₂](АФ ₃ Н) ₂	4.6-5.8	525	251	3.53	10.12	5.92	11.45
[Ni(ДТМФ)(БФен) ₂]	5.9-8.6	475	201	2.53	17.89	5.15	18.94
[Ni(ДТЭФ) ₂](АнН) ₂	4.5-5.7	530	254	3.33	8.62	4.75	8.07
[Ni(ДТЭФ)(Фен) ₂]	5.5-6.3	465	189	2.15	18.54	5.09	18.43
[Ni(ДТБФ) ₂](ДФГН) ₂	6.2-7.7	520	240	3.36	11.20	5.92	13.95
[Ni(ДТБФ) ₂](дАнН) ₂	4.8-6.2	540	260	3.47	9.25	5.15	12.73
[Ni(ДТБФ)(о-ФДА) ₂]	5.5-6.8	478	198	2.16	14.89	5.68	16.85

Во всех объектах исследованные элементы определены без предварительного отделения от сопутствующих элементов, что сокращает время анализа и делает его экспрессным. Это удается благодаря избирательности разработанных экстракционно-фотометрических методов. Предложенные экстракционно-спектрофотометрические методики применены для определения меди(II) в стали различной марки, сплавах, растениях, пищевых продуктах, нефти, апатитной муке, фармацевтических образцах и природных водах; ртути- в почвах, морской воде, крови, пшенице, сыре, говьяжьей печени, мясе и рыбе; титана - в стали различных марок, металлическом алюминии, сточной и морской водах, ферротитане, искусственной смеси и металлическом ниобии; ванадия - в почвах, растениях, стали различных марок, сплавах, алуните, нефти и продуктах ее переработки; ниобия(V) и тантала(V)- в стали различных марок; молибдена и вольфрама - в стали различных марок, растениях, почвах и питьевой воде; урана(VI) - в стандартных образцах, почвах, глине, морской воде и в водах, полученных при выкачивании нефти; марганца(II) - в металлическом никеле, водопроводной воде и растениях; железа - в различных природных и промышленных материалах (почвах, мясе, природных водах, крови, стандартных образцах, фруктах), Co(II) и Ni(II) - в стали различных марок, бронзе, горных породах, растениях, донных отложениях и сточных водах (табл.7).

Для определения больших количеств ванадия с достаточной точностью разработаны дифференциально-спектрофотометрический метод в виде комплекса Mo(V)-ДТБФ-АФ₃. Разработаны методики определения V(II) в присутствии V(IV). Предложено дифференциально-спектрофотометрическое определение Mo(V) с ДТМФ и АФ₃. Разработаны методики определения Nb(V) в присутствии Ta(V), W(V) в присутствии Mo(V), Ni(II) в присутствии Co(II).

За счет экстракции органическими растворителями устраняется влияние посторонних ионов и понижается предел обнаружения фотометрических методов.

Таблица 7

Результаты определения металлов в разных объектах ($n=5$, $P=0.95$)

Металл	Анализируемый объект	Аттестованное количество металла, %	Методика	S_r	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
1	2	3	4	5	6
Cu	Фасоль (мг/кг)		Рубеановая кислота	0.045	6.08±0.29
			ДТБФ+АФ ₂	0.026	5.82±0.16
	Рожь (мг/кг)		Рубеановая кислота	0.044	4.30±0.198
			ДТФ+БФен	0.028	4.99±0.14
	Нефть (%)		Рубеановая кислота	0.034	(1.12±0.04)·10 ⁻²
			ДТМФ+АФ ₄	0.032	(1.15±0.04)·10 ⁻²
	Сплав с16 ^б	0.219	ДТБФ+АФ ₂	0.021	0.216±0.005
			ДТБФ+АФ ₄	0.023	0.220±0.006
	Сплав с19 ^б	0.176	ДТМФ+АФ ₂	0.025	0.175±0.0046
			ДТМФ+АФ ₄	0.022	0.174±0.0040
	Сплав А195- 3	0.140	ДТБФ+Фен	0.029	0.140±0.0042
	Сплав А195- 4	0.110	ДТБФ+БФен	0.043	0.110±0.0050
Сплав А195- 5	0.040	ДТБФ+Дип	0.036	0.040±0.0015	
Речная вода (р.Кююр) (мг/л)		ДТБФ+БФен	0.051	0.31±0.013	
Лесная почва (мг/кг)		Рубеановая кислота	0.030	18.89±0.59	
		ДТЭФ+Фен	0.029	18.96±0.58	
Ti	Сталь С127 ^а	0.090	ДТБФ+мАн	0.019	0.091±0.0019
	Сплав СП-1	0.470	ДТЭФ+Ан	0.034	0.450±0.0.016
	Алюминий	0.029	ДТБФ+мАн	0.040	0.0244±0.0010
	Сточная вода (%)		ДТБФ+АФ ₃	0.045	(3.33±0.15)·10 ⁶
	Морская вода (%)		ДТБФ+АФ ₃	0.030	(3.44±0.10)·10 ⁶
Hg	Почва (черноземы) (мг/кг)		Дитизон	0.033	0.225±0.008
			ДТФ+дАн	0.031	0.221±0.007
	Морская вода (мкг/мл)		ДТЭФ+дАн	0.040	0.085±0.012
			ДТБФ+дАн	0.049	0.094±0.015
	Кровь (мкг/кг)		ДТФ+дАн	0.049	6.85 ± 0.27
			Дитизон	0.041	6.75±0.33
	Говяжья печень (мкг/кг)		ДТМФ+мАн	0.041	57.8±0.25
	Сыр (мкг/кг)		ДТПФ+Ан	0.032	75.0±1.37
			ДТБФ+дАн	0.049	80.0±1.42
Рыба (мкг/кг)		ДТБФ+дАн	0.041	89.2±1.43	
		Дитизон	0.049	90.0±1.25	

продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6
V	Почва (морская) (%)		ДТЭФ+БФен	0.034	$(1.15\pm 0.04)\times 10^{-2}$
			8-гидроксихинолин	0.042	$(1.12\pm 0.05)\times 10^{-2}$
	Картофель (мг/кг)		8-гидроксихинолин	0.051	6.14±0.32
			ДТПФ+АФ ₃	0.036	6.05±0.23
	Нефть (%)		ДТМФ + АФ ₁	0.028	$(6.350\pm 0.19)\times 10^{-5}$
			8-гидроксихинолин	0.025	$(6.30\pm 0.65)\times 10^{-5}$
	Мазут (%)		ДТЭФ+АФ ₁	0.023	$(2.48\pm 0.061)\times 10^{-3}$
			8-гидроксихинолин	0.018	$(2.51\pm 0.047)\times 10^{-2}$
	Гудрон (%)		ДТПФ+АФ ₃	0.042	$(4.25\pm 0.187)\times 10^{-2}$
8-гидроксихинолин			0.028	$(4.25\pm 0.125)\times 10^{-5}$	
	СО-Н-10	1.61	ДТБФ + АФ ₈	0.024	1.58±0.0398
	С – 34 ^а	0.56	ДТБФ + ДФГ	0.042	0.57±0.0025
	Алунит (%)		ДТПФ+АФ ₃	0.034	0.033±0.000120
Nb	СВТ-2	0.012	ДТФ+Ан	0.023	0.0124±0.00028
	СО 231	0.37	ДТФ+мАн	0.029	0.38±0.011
	СО 231 ^о	0.37	ДТБФ+дАн	0.036	0.362±0.013
Ta	СО 160 ^о	0.99	ДТФ+мАн	0.037	0.97±0.04
	СВТ-1	0.017	ДТБФ+дАн	0.019	0.0187±0.0035
	СВТ-3	0.029	ДТФ+дАн	0.043	0.0285±0.0024
	СВТ-6	0.147	ДТПФ+дАн	0.023	0.145±0.0019
Mo	Ячмень (мг/кг)		ДТБФ+мАн	0.025	0.134±0.0038
	Горох (мг/кг)		ДТМФ+Ан	0.035	0.86±0.0346
	Рис (мг/кг)		ДТМФ+Ан	0.037	0.26±0.0101
	Морская почва (%)		ДТМФ+Ан	0.030	0.44±0.018
	69 ^о	2.09	ДТМФ-АФ ₁	0.043	2.125±0.105
	ЭИ-415	0.55	ДТМФ+АФ ₁	0.035	0.535±0.021
W	Капуста белокочанная (мг/кг)		ДТБФ+дАн	0.042	0.142±0.0063
	Капуста красная (мг/кг)		ДТБФ+мАн	0.028	0.82±0.024
	Морская почва (%)		ДТМФ+дАн	0.021	0.47±0.011
			ДТМФ+мАн	0.030	0.46±0.015
	Сталь 339	0.183	ДТБФ+мАн	0.05	0.182±0.009
			ДТБФ+дАн	0.04	0.181±0.008
U	Искусственная смесь	Уранинит 72%	ДТЭФ+ДФГ	0.042	71.9±0.27
			ДТЭФ+АФ ₃	0.050	72.5±0.31
		Отенит 50%	ДТЭФ+ДФГ	0.034	49.7±0.25
			ДТЭФ+АФ ₃	0.039	50.2±0.24
	Морская вода (мг/л)		ДТЭФ+АФ ₃	0.034	6.14±0.22
Fe	Вишня (мг/кг)		ДТЭФ+БФен	0.024	5.2±0.131

	Белая черешня (мг/кг)		ДТЭФ+Дип	0.024	13.90±0.37
	Шиповник (мг/кг)		ДТЭФ+БФен	0.025	14.0±0.367
	Яйцо (мг/кг)		ДТЭФ+Фен	0.023	68±1.64
	A95-4	0.025	ДТМФ+АФ ₂	0.043	0.1289±0.0015

продолжение таблицы 7

1	2	3	4		5	
	ЛМЦ	0.50	ДТМФ+Дип	0.042	0.54±0.026	
Mn	Свекла (мг/кг)		ДТЕФ+АФ ₂	0.015	6.52±0.10	
	Шпинат (мг/кг)		ДТПФ+АФ ₃	0.039	8.82±0.361	
	Редис (мг/кг)		ДТМФ+АФ ₄	0.031	1.61±0.048	
	Чеснок (мг/кг)		ДТМФ+АФ ₄	0.043	7.95±0.358	
	Питевая вода (%)		ДТМФ+АФ ₅	0.012	0.0182±0.00020	
	Почва (плодородная) (мг/кг)		ДТПФ+АФ ₂	0.040	398±17	
	Никель (%)		ДТМФ+АФ ₂	0.025	(9.78±0.25)×10 ⁻²	
Co	Сталь М 441	0.012	ДТБФ+ДФГ	0.025	0.0125±0.00033	
	Сталь №156	0.56	ДТМФ+АФ ₃	0.038	0.574±0.023	
	Сточная вода (мг/л)		ДТМФ+АФ ₃	0.069	0.45±0.05	
	Почва (черноземы) (мг/кг)		ДТБФ+ДФГ	0.035	15.68±0.57	
Ni	8ХФ(С16 ^б)	0.258	ДТЭФ+Ан	0.025	0.258±0.0074	
			Диметилглиоксим	0.028	0.259±0.0083	
	Овес (мг/кг)			ДТМФ+Дип	0.041	0.42±0.018
				Диметилглиоксим	0.046	0.46±0.014
	Почва (лесные) (мг/кг)			ДТЭФ+о-АмРу	0.038	32.96±1.35
Диметилглиоксим				0.041	33.14±1.41	

Навески лесных и речных почв и черноземы взяты из Исмаиллинского района

ВЫВОДЫ

1. В целях поиска эффективных аналитических реагентов на Cu(II), Ti(IV), Hg(II), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II), впервые были изучены 2,6-дителиолфенол и его производные (2,6-дителиол-4-метилфенол, 2,6-дителиол-4-этилфенол, 2,6-дителиол-4-пропилфенол и 2,6-дителиол-4-третбутилфенол). Реагенты синтезированы по известной методике и идентифицированы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии.

2. Спектрофотометрическими методами изучены аналитические и физико-химические свойства комплексообразующих реагентов. Методом потенциометрического титрования определены рК кислотной диссоциации -SH и -ОН групп. Для выяснения механизма комплексообразования некоторых *d*- и *f*-эле-

ментов с ДФ и Ам вычислены мольные доли молекулярных и ионизированных реагентов в зависимости от рН среды: при замене в молекуле ДТФ атома водорода в *n*-положении на алкил радикал, обладающий положительным индуктивным эффектом, кислотные свойства полученных *n*-алкилдитиолфенолов уменьшаются по сравнению с 2,6-дितिолфенолом. Кислотные свойства комплексообразующих реагентов убываются в ряду ДТФ > ДТПФ > ДТЭФ > ДТМФ > ДТБФ. Вычислены константы ионизации комплексообразующих органических реагентов в растворах, с различной ионной силой.

3. Изучены оптимальные условия образования и экстракции разнолигандных комплексов Cu(II), Ti(IV), Hg(II), V(II,IV, V), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) с ДТФ и его производными (ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ, ДТБФ) в присутствии Ам. Установлены стехиометрические соотношения, рассчитаны константы устойчивости, равновесия, экстракции, а также молярные коэффициенты поглощения РЛК. При образовании комплексов, ионы металлов реагируют с двумя молекулами комплексообразующих реагентов, образуя растворимые в воде анионные комплексы. При введении гидрофобных аминов образуются внешнесферные РЛК (ионные ассоциаты) или РЛК со смешанной координационной сферой.

4. Спектрофотометрическим методом изучено ионное состояние Cu(II), Ti(IV), Hg(II), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) в комплексных соединениях с ДТФ и его производными (ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ, ДТБФ) и число вытесняемых им протонов из одной молекулы ДТФ и его производных (ДТМФ, ДТЭФ, ДТПФ, ДТБФ). Изучена роль лиганд-лигандного взаимодействия в образовании РЛК. Установлено, что с увеличением устойчивости ассоциатов, образованных между ДФ и Ам устойчивость РЛК увеличивается, а свободная энергия Гиббса уменьшается.

5. Найдены зависимости между кислотно-основными свойствами -SH группы реагентов (pK_{SH}) и разными параметрами аналитических реакций ионов металлов ($pK_{SH-lg\beta_{k,d}}$, $pK_{SH-\Delta pH_{50}}$, σ_n - pK_{SH} , pK_{SH-lgK_p} , $pK_{SH-lgK_{ex}}$). Влияние заместителей коли-

чественно характеризуется с помощью константы индукции Гаммета для n -заместителей (σ_n). Исследование влияния заместителей ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ и $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) в молекуле ДФ, на ϵ_{max} показало, что существует линейная зависимость между молярными массами заместителей и молярными коэффициентами РЛК.

6. Для выяснения природы связей в РЛК при оптимальных условиях комплексы были выделены в твердом виде и сняты их ИК-спектры. Полученные спектры сравнивались с ИК-спектрами реагентов.

-Некоторые РЛК Mo, Cu, Co, Ni и Fe выделены в твердом виде и исследованы термическим анализом. Комплексы Cu-ДТМФ-Фен и Mo-ДТМФ-Дип исследованы методом РСА.

– Cu(II), Ti(IV), Mn(II), V(II,IV), Fe(II), Co(II), Ni(II) и Mo(V) с ДФ и гидрофобными аминами образуют внешнесферные комплексы или ионные ассоциаты, а также РЛК со смешанной координационной сферой;

–Hg(II), Nb(V), Ta(V), W(V) и U(VI) с ДТФ, его производными и гидрофобными аминами образуют только внешнесферные РЛК или ионные ассоциаты;

7. При комплексообразовании ионы V(V), Mo(VI), W (VI) и Fe(III) восста-навливаются влиянием комплексообразующих реагентов. Последний факт подтвержден идентичностью спектрофотометрических характеристик РЛК ионов V(V) и V(IV), Mo(VI) и Mo(V), W(VI) и W(V), Fe(III) и Fe(II) с ДФ и Ам, а также с помощью ЭПР-исследований.

8. Подробное изучение влияния посторонних ионов при спектрофотометрическом исследовании дало возможность выявить наиболее избирательные, и на их основе предложить новые простые, надежные экстракционно-спектрофотометрические методы определения Cu(II), Ti(IV), Hg(II), V(II,IV), Nb(V), Ta(V), Mo(V), W(V), U(VI), Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) в почвах, алуните, растениях, водопроводной воде, сталях, фармацевтических образцах, нефти и продуктах ее переработки, а также разработать методы разделения близких по свойствам элементов (молибден и вольфрам; ниобий и тантал; кобальт и никель,

V(II) в присутствии V(IV)). Разработанные методики высоко избирательны, обладают низким ПО и ПКО. Использование маскирующих веществ, применение экстракции и изменение pH позволили существенно повысить избирательность спектрофотометрических методов.

9. Сопоставление разработанных нами методик определения с существующими, показывает преимущество предложенных - по чувствительности и воспроизводимости. Статистическая обработка результатов анализа показывает, что разработанные методики обеспечивают точность и надежность результатов спектрофотометрического определения элементов в сложных природных и промышленных объектах.

Основные результаты диссертационной работы представлены в следующих публикациях:

1. Quliyev, K.Ə. Nikelin(II) 2,6-ditiol-4-tretbutilfenol və hidrofob aminlərlə müxtəlifliqandlı komplekslərinin spektrofotometrik tədqiqi //Azərbaycan kimya jurnalı, -Bakı: -2010, №3, -s.86-90.
2. Халилова, Н.Г., Кулиев, К.А., Агаев, Ф.А. Экстракция ванадия с применением 2,6-дителиол-4-третбутилфенола в присутствии дифенил- и трифенилгуанидина // Азербайджанский химический журнал, -Баку: -2011. №1, -s.61-65.
3. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А., Юнисова, Н.С. Спектрофотометрическое исследование комплексов вольфрама(VI) с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и аминофенолами // Азербайджанский химический журнал, -Баку: -2011. №2, -s.123-128.
4. Вердизаде, Н.А., Магеррамов, А.М., Кулиев, К.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и аминофенолами // Журнал аналитической химии, -Москва:-2011. Т.66, №12,-с.1276-1281.
5. Кулиев, К.А. Спектрофотометрическое исследование разнолигандных комплексов ванадия с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и гидрофобными аминами // Известия ВУЗов» Химия и химическая технология, -Иваново: -2011. №9, -с.38-42.

6. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К. А., Абаскулиева, У.Б. Спектрофотометрическое исследование комплексов титана(IV) с 2,6-дитиол-4-третбутилфенолом и аминофенолами // Известия ВУЗов» Химия и химическая технология, -Иваново: -2011. №10,-с.31-35.
7. Quliyev, K.Ə. Kobaltın(II) 2,6-ditiol-4-üçlübutilfenol və hidrofob aminlərlə müxtəlifliqandli komplekslərinin spektrofotometrik tədqiqi // Журнал химические проблемы, -Баку: -2011. №.4, -s.564-569.
8. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А., Абаскулиева, У. Б. Спектрофотометрическое определение титана с 2,6-дитиол-4-третбутилфенолом и гидрофобными аминами // Известия ВУЗов» Химия и химическая технология, -Иваново: -2012. Т.55, -s.22-27.
9. Verdizade, N.A., Kuliev, K.A. Spectroscopic investigation complex formation of vanadium using 2,6-dithiolphenol and hydrofobamins // American Journal of Chemistry, -2015. V.5, № 1, -p.10-18.
10. Магеррамов, А.М., Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А., Гаджиева, А.Б. Изучение реакции комплексообразования вольфрама(VI) с 2,6-дитиол-4-метилфенолом и ароматическими аминами // European Journal of Analytical and Applied Chemistry, -2015. №1, -с.35-52.
11. Kuliev, K.A. Spectroscopic investigation complex formation of vanadium using 2,6-dithiol-4-methylphenol and hydrofobamins // Journal Advances in Chemistry, -2015. V.11, №4, -p.3488-3498
12. Kuliev, K.A., Verdizadeh, N.A., Gadjieva, A.B. Liquid-liquid extraction and spectrophotometric determination of molybdenum with 2,6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrofobic amines // Chemistry Journal, -London: -2015. V.5, № 3, -p.45-53.
13. Кулиев, К.А., Гаджиева, А.Б. Спектроскопическое исследование разнолигандных комплексов молибдена 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом и гидрофобными аминами // Журнал химические проблемы, -Баку: НАНА, -2015. №.1, -с.30-38.

14. Кулиев, К.А., Гаджиева, А.Б. Изучение реакции комплексообразования вольфрама(VI) с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и гидрофобными аминами // Азербайджанский химический журнал, Баку: НАНА, -2015. №1, -с. 91-96.
15. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А., Абаскулиева, У.Б. Экстракционно-фотометрическое определение титана с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и гидрофобными аминами // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -Москва: -2015. Т.81, №12, -с.18-22.
16. Кулиев, К.А. Изучение реакции комплексообразования молибдена(VI) и вольфрама(VI) с 2,6-дителиол-4-алкилфенолами и гидрофобными аминами // Вестник Санкт-Петербургского университета, Серия 4: Физика. Химия, -2015, Т.2 (60), № 2, -с.173-183.
17. Кулиев, К.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение марганца(II) с 2,6-дителиол-4-метилфенолом и аминокфенолами // Азербайджанский химический журнал, -Баку: НАНА, -2015. № 4, -с.83-90.
18. Verdizadeh, N.A. Kuliev, K.A. Spectroscopic investigation of the complex formation of niobium using 2,6-dithiolphenol and aminophenols // American Journal of Analytical Chemistry, -2015. V.6, № 9, -с.746-756.
19. Кулиев, К.А., Абаскулиева, У.Б., Мамедова, Р.А. Спектроскопическое исследование комплексообразования титана с 2,6-дителиол-4-метилфенолом и аминокфенолами // Евразийский Союз Ученых, Химические науки, -2015. 8 (17), -с.47-52.
20. Kuliev, K.A., Allahverdiev, M.A. Spectrophotometric determination of trace amounts of tantalum(V) with 2,6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines // International Journal of Chemical Studies, -2015. V.4, №1, -p.1-8.
21. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А., Алиев, С.Г., Амануллаева Г.И. Спектрофотометрическое исследование комплексов вольфрама(VI) с 2,6-дителиолфенолом и его производными в присутствии аминокфенолов // Вестник московского государ-

- ственного областного университета, Естественные Науки, - Москва: -2016. №2, -с.105-120.
22. Verdizade, N.A., Kuliev, K.A., Aliev, S.G. Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium(IV,V) using 2,6-dithiol-4-propylphenol and hydrofob amins // International Journal of Chemical Studies, -2016. V.4, №2, -p.86-92.
 23. Магеррамов, А.М., Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А. Изучение реакции комплексообразования меди(II) с 2,6-димеркаптофенолами и его производными в присутствии аминофенолов // Вестник Санкт-Петербургского университета, Серия 4: Физика. Химия, -2016. №2, -с.211-223.
 24. Verdizadeh, N.A., Kuliev, K.A., Suleymanova, G.S. Spectrophotometric determination of cobalt(II) with 2,6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines // American Journal of Chemistry, -2016. V6, №4, -p.95-103.
 25. Кулиев, К.А. Аналитическое применение ионных ассоциатов марганца(II) с 2,6-дитиолфенолом и гидрофобными аминами // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. -2016. Т.82, №8, -с.24-29
 26. Kuliev, K.A., Mamedova, R.A., Ismailova, Sh.Yu. Complex formation in a liquid-liquid extraction system containing nikel(II), 2,6-dithiol-4-metylphenol and diphenilquanidine // Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology, -2016. V.3, №9, - p.5510-5521.
 27. Maharramov, A.M., Verdizadeh N.A., Kuliev K.A., Suleymanova G.S. Spectrophotometric determination of trace amounts of niobium(V) with 2, 6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines // International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, -2016. V.3, №10, - p.201-217.
 28. Kuliev, K.A. Extractive spectrophotometric determination of copper(II) using 2,6-dithiol-4-methylphenol and heterocyclic diamines // World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, -2016. V.5, №11, -p.1550-1565.
 29. Кулиев, К.А., Мамедова, Р.А. Экстракция ртути(II) из дитиолфенолятных растворов в хлороформ в присутствии гидро-

- фобных аминов // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология, -Иркутск: -2016. Т.6, №4, -с.34-45.
30. Kuliev, K.A., Abasgulyeva, U.A., Efendiyeva, N.A. Spectroscopic investigation complex formation of titanium using 2,6-dithiol-4-methylphenol and hydrofob amins // International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, -2017. V.4, № 2, -p.134-144.
 31. Kuliev, K.A., Mamedova, Sh.A. Extractive spectrophotometric determination of copper(II) by using 2,6-dithiol-4-ethylphenol as an analytical reagent // International Journal of Current Research, -2017. V.9, №2, -p.46576-46582.
 32. Kuliev, K.A., Verdizade, N.A., Mamedova, Sh.A. Extraction-spectrophotometric study of ternary complexes of Co(II) and Ni(II) using dithiolphenols and diphenylguanidine // World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences, -2017, V.6, №3, -p.60-76.
 33. Kuliev, K.A., Verdizade, N.A., Efendieva, N.N., Shiralieva, S.M. Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium(IV,V) in natural samples using 2,6-dithiol-4-ethylphenol and phenantrolin // International Journal of Applied Chemistry, -2017. V.13, No 1, -p.151-167.
 34. Кулиев, К.А. Димеркаптофенолы как аналитические реагенты для экстракционно-фотометрического определения железа (III) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -2017. Т.83, № 3, -с.17-24.
 35. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А. 2,6-дителиол-4-алкилфенолы как аналитический реагент для экстракционно-фотометрического определения железа(II,III) // Азербайджанский химический журнал, -2017. №1, -с.58-66.
 36. Кулиев, К.А., Сулейманова, Г.С. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия в природных объектах // Вода: химия и экология. -2017, №4, -с.77-85.
 37. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А., Сулейманова, Г.С. Исследование комплексообразования меди(II) с 2,6-дителиол-4-трет-бутилфенолом и гидрофобными аминами // Известия ВУЗов.

- Прикладная химия и биотехнология, -Иркутск: -2017. Т.7, №2, -с.21-32
38. Kuliev, K.A., Verdizadeh, N.A., Suleymanova, G.S. Spectrophotometric determination of molybdenum in environmental and food samples using solvent extraction // International Journal Of Pharmaceutical Sciences And Research, -Mumbai:-2017. №9, - p.3709-3718.
 39. Kuliev, K.A., Plotnikova, S.E., Gorbunova, E.M. Extractive spectrophotometric determination of iron(III) using 2,6-dithiol-4-methylphenol and aminophenols // Journal of Advanced Applied Scientific Research, -2017. V.1, №10, -p.1-12.
 40. Кулиев, К.А., Сулейманова, Г.С. Комплексы урана(VI) с дитиолфенолами и гидрофобными аминами в фотометрическом анализе // Азербайджанский химический журнал, -Баку: -2017. № 2, -с.64-74
 41. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А. Синтез и строение смешаннолигандных комплексов Fe, Co и Ni с димеркаптофенолами и гетероциклическими аминами // Известия Саратовского Университета. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология, -Саратов:-2017. Т.17, №3, -с.247-262.
 42. Kuliev, K.A., Suleymanova, G.S., Novruzova, N.A., Efendiyeva N.N. Spectroscopic investigation complex formation of tungsten with 2, 6-dithiol-4-methylphenol in the presence of aminophenols // Journal of Advanced Applied Scientific Research, -Khanjanagar-2017. V.1, №11, -p.28-41.
 43. Кулиев, К.А., Плотникова, С.Е., Горбунова, Е.М., Таранова А.Н. Смешаннолигандные комплексы меди(II) с дитиолфенолами и гетероциклическими диаминами // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий, -Воронеж: -2017, Т.79, №1, -с.257-263.
 44. Kuliev, K.A., Aliev, S.G., Suleymanova, E.I. Sensitive spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium (IV,V) using dithiolphenols and hydrofobamins // International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, -Mumbai:-2018. V.9, № 6, - p.2211-2220.

45. Kuliev, K.A., Sultanzade, S.S., Maharramova, L.M. Complex formation in a liquid-liquid extraction system containing cobalt (II), 2,6-dithiol-4-ethylphenol and phenantroline // Indo American journal of pharmaceutical sciences, -2018. V.05, № 7, -p. 6370-6379.
46. Kuliev, K.A., Sultanzade, S.S., Maharramova, L.M. Complex formation in a liquid-liquid extraction system containing nickel(II), 2,6-dithiol-4-ethylphenol and phenantroline // Indo American Journal Of Pharmaceutical Sciences, -2019. V.6, No 3, - p.4864-4873.
47. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А. Спектрофотометрическое определение тяжелых металлов в почвах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, -2019. V. 85, №5, -с.18-27.
48. Kuliev, K.A., Verdizade, N.A., Mamedova, Sh.A. Development of extractive spectrophotometric methods for the determination of iron(III) with dimercaptophenole and heterocyclic diamines // Journal of the Chemical Society of Pakistan, -Karachi: -2019. V. 41, № 6, -p.993-1003.
49. Kuliev, K.A., Zalov, A.Z., Verdizadeh, N.A. Study of uranium(VI) complexation with dithiolphenols and hydrophobic amines // Russian Journal of Inorganic Chemistry, -Moscow: -2019. V.64, №12, -p.1522-1530.
50. Kuliev, K.A., Verdizade, N.A., Suleymanova, G.S., Efendiyeva N.N. Solvent extraction of cobalt(II) with 2,6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines // Journal of the Chemical Society of Pakistan, Karachi: -2020. V.42, № 2, -p.253-262.
51. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А., Исмаилова, Ш.Ю. Исследование комплексообразования меди(II) с 2,6-дителиоленолом и гидрофобными аминами // Материалы II Международной научной конференции «Современная химия: успехи и достижения», Чита: «Молодой ученый», -2016. – iv, 48 с. с.16-23.
52. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А., Сулейманова, Г.С. Экстракционно-фотометрическое определение никеля(II) с 2,6-дителиол-4-этилфенолом и гидрофобными аминами / актуальные

- проблемы современной химии и биологии, -Гянджа: ГГУ, -2016, -с.52-57.
53. Вердизаде, Н.А., Халилова, Н.К., Ширалиева, С.А., Аббасов, П.Н. Экстракционно-спектрофотометрическое определение титана(IV) с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и 2(N,N-диметиламинометил)-4-третбутилфенолом // Материалы II Всероссийской конференции "Аналитика России" с международным участием (к юбилею академика Ю.А. Золотова), – Краснодар: КГУ, -2007, -с.129.
 54. Кулиев, К.А. Халилова, Н.К., Сардарлы, А.М. Экстракционно-спектрофотометрическое определение урана с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и бензиламином // Материалы Республиканской конференции «Органические реагенты в аналитической химии», посвященной 95-летию юбилею проф. А.А. Вердизаде, -Баку: АГПУ, -2009, -с. 125-126.
 55. Вердизаде, Н.А., Магеррамов, А.М., Кулиев, К.А. Спектрофотометрическое исследование разнолигандного комплекса молибдена(VI) с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и анилином // Материалы Республиканской конференции, посвященной 90-летию БГУ, -Баку: БГУ, октябрь, -2009, -с.324-325.
 56. Вердизаде, Н.А., Магеррамов, А.М., Кулиев, К.А., Абаскулиева, У.Б., Искендеров, М.Г. Экстракция титана(IV) в виде РЛК с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и пиридином // Материалы IV Международной конференции «Экстракция органических соединений. ЭОС-2010», -Воронеж: ВГТА, -2010, -с.167- 168.
 57. Кулиев, К.А. Спектрофотометрические характеристики разнолигандного комплекса молибдена(VI) с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и *n*-толуидином // Материалы Республиканской конференции докторантов, магистров и молодых исследователей, посвященной 87-летию Г.Алиева, -Баку: БГУ, май, -2010, -с.100.
 58. Quliyev, K.Ə. Nuranmədova, K.M. Dəmirin(III) 2,6-ditiol-4-üçlübutilfenol və 2 (N,N-dimetilaminometil)-4-etilfenolla spektrofotometrik təyini // Материалы I Республиканской конферен-

- ции «Проблемы прикладной экологии», -Bakı: BDU, -2011, -s.69-71.
59. Quliyev, K.Ə., Əhmədov, İ.Ə., Əliyeva, E.A., Kərimova, B.C. Bəzi keçid elementlərinin 2,6-ditiol-4-metilfenol və hidrofob aminlərlə spektrofotometrik təyini / Материалы VII Международной научной конференции «Экология и защита жизнедеятельности». СГУ-50, -Сумгаит: СГУ,-2012, -с.17-21.
 60. Verdizadə, N.A., Quliyev, K.Ə. Vanadiumun 2,6-ditiolfenol və difenilquanidinlə spektrofotometrik təyini / Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, –Баку: ИНХП, -2012, oktyabr, -s.324.
 61. Verdizadə, N.A., Quliyev, K.Ə., Süleymanova, Q.S. Molibden və volframın 2,6-ditiol-4-metilfenol və 2,6(N,N-dimetilaminometil)-4-metilfenolla spektrofotometrik təyini // Материалы VI Республиканской конференции «Химия координационных соединений», -Баку: БГУ, декабрь, -2012, -с.66-67.
 62. Verdizadə, N.A., Quliyev, K.Ə., Məmmədova, R.A., Sərdarlı, A.M. Titanın(IV) 2,6-ditiol-4-üçlübutilfenol və 2-(N,N-dimetilaminometil)-4-metilfenolla ekstraksiyali-fotometrik təyini // Материалы II международной конференции посвященной 105-летию юбилею академика Г. Алиева «Экология: проблемы природы и общества», -Баку: БГУ, ноябрь,-2012, -с.24.
 63. Verdizadə, N.A., Quliyev, K.Ə., Nəcəyeva, A.B., Sərdarlı, A.M. Molibdenin (VI) 2,6-ditiol-4-üçlübutilfenol və 2-(N,N-dimetilaminometil)-4-metilfenolla ekstraksiyali-fotometrik təyini // Материалы Республиканской конференции «Экологические проблемы и экологическое образование», -Баку: АГПУ, апрель,- 2013, -с.109-110.
 64. Quliyev, K.Ə., Şirəliyeva, S.M., Hüseynova, A.B., Əliyeva, M.S. Dəmirin (III) 2,6-ditiol-4-üçlübutilfenol və anilinlə ekstraksiyali-fotometrik təyini // Материалы Республиканской конференции, посвященной 105-летию юбилею М.Нагиева, – Баку: НАНА, -2013. -с.190-191.
 65. Кулиев, К.А. Экстракционное и сорбционное концентрирование разнолигандного комплекса меди с 2,6-дитиол-4-метилфенолом и 2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенолом

- из водного раствора // Материалы III всероссийской научной конференции (с международным участием): “Успехи синтеза и комплексообразования”, - Москва, -2014, -с.116.
66. Кулиев, К.А., Исаев, Н.З., Искендеров, М.Г. Спектрофотометрическое исследование и аналитическое применение комплексов железа (III) 2,6-дитиол-4-метилфенолом и аминофенолами // Материалы Республиканской конференции «Органические реагенты в аналитической химии», посвященной 100-летию юбилею проф. А.А. Вердизаде, -Баку: АГПУ, -2014, -с.32.
67. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А., Гаджиева, А.Б., Мамедова, Н.Г. Изучение реакции комплексообразования вольфрама(VI) с 2,6-дитиол-4-метилфенолами гидрофобными аминами // Спектроскопия координационных соединений: тезисы докладов XI Международной конференции, -Краснодар: КГУ, -2014, -с.202-203.
68. Quliyev, K.Ə., Məhərrəmov, N.N., Məmmədova, A.İ., Əlizadə, N.R. Kobalt(II) və nikelin(II) 2,6-ditiol-4-metilfenol və hidrofob aminlərlə komplekslərinin analitik tətbiqi // VIII традиционная Международная научная конференция «Экология и защита жизнедеятельности», посвященная «Году промышленности», -Сумгаит: СГУ, -2014. -с.92-94.
69. Магеррамов, А.М., Кулиев, К.А. Экстракционно-фотометрическое определение урана(VI) с 2,6-дитиол-4-пропилфенолом и гетероциклическими диаминами // Материалы VI Республиканской конференции «Химия координационных соединений», посвященной 80-летию юбилею кафедры аналитической химии, -Баку: БГУ, -2015, -с.68-70.
70. Кулиев, К.А. Экстракционно-фотометрическое определение тантала(V) с 2,6-дитиол-4-метилфенолом и ароматическими аминами // Материалы Республиканской конференции посвященной 95-летию юбилею академика Т.Шахтахтински, - Баку: НАНА, -2015, -с.151.
71. Кулиев, К.А. Исследование комплексов урана(VI) с 2,6-дитиол-4-третбутилфенолом и аминофенолами // IV Всерос-

- сийская конференция по органической химии. Сборник тезисов, -Москва: ИОХРАН, -2015, -с.179.
72. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А. Спектрофотометрическое исследование комплексов никеля(II) с 2,6-дитиол-4-этилфенолом и гетероциклическими диаминами / Book of abstracts. International Congress on Heterocyclic Chemistry "Kost-20015", - Москва, октябрь, - 2015, -с.457.
73. Кулиев, К.А. Экстракционно-фотометрическое определение ртути(II) с 2,6-дитиолфенолом и гидрофобными аминами // Тезисы докладов XII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», -Краснодар:КГУ, сентябрь, -2015, -с.264-265
74. Кулиев, К.А. Экстракционно-фотометрическое определение ниобия(V) с 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом и аминифенолами // Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи-2015: тезисы докладов Международной научной конференции, посвященной 70-летию Победы в Великой Отечественной Войне, -Иркутск: Изд-во ИГУ, май, -2015, -с.78
75. Кулиев, К.А. Спектрофотометрическое исследование комплексов кобальта(II) 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом и гетероциклическими диаминами // Сборник тезисов докладов «Девятнадцатой Всероссийской конференции молодых учёных-химиков», -Нижний Новгород, май, -2016, -с.188.
76. Кулиев, К.А. Изучение взаимодействия ртути(II) с 2,6-дитиол-4-этилфенолом и гидрофобными аминами // Тезисы докладов Кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016», -СПб: Изд-во ВВМ, июнь,-2016, -с.133-134.
77. Магеррамов, А.М., Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А. Экстракционно-фотометрическое определение урана(VI) с 2,6-дитиол-4-этилфенолом и ароматическими аминами // Тезисы докладов XIII Международной Конференции «Спектроскопия координационных соединений»,- Краснодар: КГУ, 11-17 сентября, -2016, -с.295-296.
78. Кулиев, К.А., Вердизаде, Н.А., Сулейманова, Г.С. Изучение реакции комплексообразования кобальта(II) с 2,6-дитиол-4-

- метилфенолом и *o*-фенилендиамином // Материалы Республиканской конференции посвященной 80-летию юбилею института катализа и неорганической химии, -Баку: НАНА, Институт катализа и неорганической химии, -2016, -с.123-124.
79. Kuliev, K.A. Extraction-photometric determination of vanadium in oil and its processing products in the form of different complexes // International Conference on Chemical Sciences & Applications, 2016, Alex. Egypt. ICCSA, -2016, 103A, - p.103-104.
80. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А., Сулейманова, Г.С. Фотометрическое определение меди(II) с 2,6-дителиол-4-этилфенолом и фенантролином // Материалы IX Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии. -Баку: ИНХП, -2016, -с.151.
81. Вердизаде, Н.А., Кулиев, К.А. Спектрофотометрическое определение меди(II) с 2,6-дителиол-4-метилфенолом и фенантролином // Тезисы докладов XIV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», -Туапсе, -2017, -с.168-169.
82. Магеррамов, А.М., Кулиев, К.А., Сардарлы, А.М. Экстракционно-спектрофотометрическое определение урана(VI) с 2,6-дителиол-4-алкилфенолами и аминокфенолами // VI Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химической науки и фармации, посвященная 50-летию Чувашского государственного университета им. И. Н. Ульянова», -Чебоксары: ЧГУ, -2017, -с.70-71.
83. Магеррамов, А.М., Кулиев, К.А., Ширалиева, С.М., Сулейманова, Г.С. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия в природных объектах с использованием 2,6-дителиола и 2,2'-дипиридила // Материалы международной конференции «Химия координационных соединений: актуальные проблемы аналитической химии» посвященной 85-летию Академика Р.А. Алиевой, -Баку: БГУ, -2017, -с.18-19.
84. Кулиев, К.А., Сулейманова, Г.С., Мамедова, Ш.А., Ефендиева Н.Н. Спектрофотометрическое исследование комплек-

- сов никеля(II) 2,6-дитиол-4-метилфенолом и гетероциклическими диаминами // Спектроскопия координационных соединений. Тезисы докладов XV Международной конференции, -Туапсе, -2018 , -с.253-254.
85. Kuliev, K.A., Verdizadeh, N.A., Suleymanova, G.S. Extractive-spectrophotometric determination of cobalt(II) with 2,6-dithiophenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines // Успехи синтеза и комплексообразования (Advances in synthesis and complexing): сборник тезисов пятой Международной научной конференции: в 2 ч. -Москва: РУДН, -2019, Ч.2, -с.82.
86. Кулиев, К.А., Сердарлы, А.М.. Спектрофотометрическое определение никеля(II) с 2,6-дитиол-4-метилфенолом и аминфенолами / Спектроскопия координационных соединений. Тезисы докладов XV Международной конференции. – Туапсе: 16-21 сентября, -2019, -с.348-349.

Защита диссертации состоится 29 июня 2021-ого года в 11:00 на заседании Диссертационного совета ЕД 2.16 действующего на базе Бакинского Государственного Университета.

Адрес: Аз 1148, Баку, ул. Халилова, 23, Главное здание
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Бакинского Государственного Университета

Электронные версии диссертации и автореферата размещены на официальном сайте Бакинского Государственного Университета

Автореферат разослан по соответствующим адресам
27 мая 2021 г.

Подписано в печать: 24.05. 2021
Формат бумаги: 60×90 1/16
Объём: 77579 знаков
Тираж: 70