

Смешаннолигандные комплексы меди (II) с дитиолфенолами и гетероциклическими диаминами

Керим А. Кулиев	¹	kerim.kuliev.69@mail.ru
Светлана Е. Плотникова	²	burkovasweta@yandex.ru
Елена М. Горбунова	²	lobanova8686@gmail.com
Анастасия Н. Таранова	²	

¹ Азербайджанский государственный педагогический университет, ул. У.Гаджибекова, 68, г. Баку, Az1000, Азербайджан

² Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394066, Россия

Реферат. Спектрофотометрическими методами изучены реакции комплексообразования меди (II) с дитиолфенолами (2,6-дитиолфенол, 2,6-дитиол-4-метилфенол, 2,6-дитиол-4-этилфенол и 2,6-дитиол-4-*tert*-бутилфенол) в присутствии гетероциклических аминов. Из гетероциклических аминов использованы фенантролин (Фен), батофенантролин (БФен) и 2,2'-дипиридил (Дип). Было установлено, что смешаннолигандные комплексы образуются в слабнокислой среде ($\text{pH}_{\text{opt}} = 6,0-8,5$). Максимум в спектре светопоглощения комплексов наблюдается при $\lambda = 622-650$ нм. Молярные коэффициенты светопоглощения равны $(3,08-4,92) \cdot 10^4$. Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода. При экстракции комплексов меди (II) с дитиолфенолами в присутствии гетероциклических диаминов установлено, что молекулы хлороформа не входят в состав экстрагирующихся комплексов. ИК-спектры показывают, что гидроксильная группа принимает участие в образовании связи с металлом, а также на наличие координированного фенантролина. Произведенные расчеты показали, что разнолигандные комплексы в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме. Спектрофотометрические, ИК-спектроскопические и термогравиметрические исследования, а также литературные данные позволили установить структурную формулу комплексов. Определены основные спектрофотометрические характеристики разнолигандных комплексов меди (II): pH начала осаждения, оптимальное pH, предел обнаружения, чувствительность обнаружения. Для разделения и определения меди изучено мешающее влияние посторонних ионов: щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, а также анионов кислот, подобраны маскирующие реагенты. На основании полученных данных разработаны фотометрические методики определения меди в пищевых продуктах: фасоли, пшеничных отрубях, желатине, а также в сталях различных марок.

Ключевые слова: медь, экстракционно-фотометрический метод, дитиолфенолы, гетероциклические амины

Mixed-ligand complexes of copper (II) with ditiolphenols and heterocyclic diamines

Kerim A. Kuliev	¹	kerim.kuliev.69@mail.ru
Svetlana E. Plotnikova	²	burkovasweta@yandex.ru
Elena M. Gorbunova	²	lobanova8686@gmail.com
Anatsiya N. Taranova	²	

¹ Azerbaijan state pedagogical university, Hajibeyova str., 68, Baku, Az1000, Azerbaijan

² Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394066, Russia

Summary. By the methods spectrophotometric methods was investigated complex formation of copper with 2,6-dithiophenol and its derivatives (2,6-dithiol-4-methylphenol, 2,6-dithiol-4-ethylphenol and 2,6-dithiol-4-*tert*-butylphenol) in the presence of heterocyclic diamines. As heterocyclic diamines phenantrolin (Fen), batophenantrolin and dipyrindile were used. It was established, that mixedligand complex were formed in weak acidic medium ($\text{pH}_{\text{opt}} = 6,0-8,5$). Maximum of light absorption observed at $\lambda = 622-650$ nm. Molar coefficient of light absorption was $\varepsilon = (3,08-4,92) \cdot 10^4$. The stoichiometry of complexes had been discovered using shift the equilibrium and relative yield methods. During the extraction of copper(II) complexes with ditiol-phenols with the presence of heterocyclic diamines there was discovered that there is no chlorophorm molecules in the composition of the extracted complexes. IR spectra shows that hydroxyl group is involved to the formation of a bond with the metal and that phenantrolin is included in the composition of the copper complex. In the organic phase mixed-ligand complexes have the monomeric form and can't polymerize; that fact can be proved by calculations. By dint of spectrophotometric, IR-spectroscopic, thermogravimetric experiments and some published data we were able to determine the structural formula of complexes. Also had been determined main spectrophotometric characteristics of copper(II) mixed-ligand complexes: pH of the beginning of the deposition, optimal pH, detection limit and sensitivity. For separation and finding copper, we studied the effect of interfering foreign ions: alkali, alkaline earth and rare earth elements, as well as acid anions selected masking reagents. On the base of the results was offered photometric method for determination of copper in steel different trade-marks and in food. This method characterized by good reproduction (relatively standard deviation no more 0.05) and low limit of discovery.

Keywords: copper, extraction-photometric method, diterpenes, heterocyclic amines

Для цитирования

Кулиев К. А., Плотникова С. Е., Горбунова Е. М., Таранова А. Н. Смешаннолигандные комплексы меди (II) с дитиолфенолами и гетероциклическими диаминами // Вестник ВГУИТ. 2017. Т. 79. № 1. С. 248–256. doi:10.20914/2310-1202-2017-1-248-256

For citation

Kuliev K. A., Plotnikova S. E., Gorbunova E. M., Taranova A. N. Mixed-ligand complexes of copper (II) with ditiolphenols and heterocyclic diamines. *VestnikVSUET*[Proceedings of VSUET]. 2017. Vol. 79. no. 1. pp. 248–256. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2017-1-248-256

Введение

Медь относится к числу тех металлов, которые обладают хромофорными свойствами, поэтому среди многочисленных фотометрических методов определения меди имеются как методы, основанные на использовании окрашенных реагентов с хромофорными группами, так и методы, в которых применяют бесцветные реагенты.

Медь проявляет сильное сродство к обычным донорным атомам (O, N, S). Кроме аминов, фенольных или спиртовых оксисоединений применяются меркаптаны, тиокислоты и другие соединения. S-аналоги кислородсодержащих соединений наиболее реакционноспособны по отношению к меди.

Большинство методов обладают высокой избирательностью. Это дитизиновый, дитиокарбоматный, купроиновый и купризоновый методы, а также метод, с применением бис-(циклогексанон) оксалилдигазона; наибольшей чувствительностью обладает дитизиновый метод.

Для экстракционно-спектрофотометрического определения меди (II) предложен изонитрозопропиофенон [1]. Разработана чувствительная и селективная методика спектрофотометрического определения меди (II) в сплавах и в воде [2].

В неионно-мицеллярной среде фотометрическим методом определяли следовые количества Cu(II) с 1-(2-пиридилазо)–2-нафтолом (ПАН) в присутствии нейтрального поверхностно-активного вещества, Тритон X-100.

Предложены спектрофотометрические методики определения меди в некоторых экологических и биологических объектах с салицилальдегидбензоилгидразоном [3]. Разработана экстракционно-фотометрическая методика определения меди с ализариновым желтым Р и три-изобутилфосфатом в пищевых продуктах [4].

Разработан чувствительный спектрофотометрический метод для определения следов меди с использованием лейкокристал фиолетового [5].

Согласно гипотезы аналогий, реакции с реагентами типа R-SH возможны для ионов элементов, образующих малорастворимые в воде сульфиды. Разработаны методики определения элементов в виде разнолигандных комплексов с 2-гидрокси-5-галогентиофенолами и 2,6-дитиол-4-алкил-тиофенолами в присутствии гидрофобных аминов [6, 7].

Представляло интерес исследование взаимодействия меди с дитиолфенолами: (2,6-дитиолфенол(ДФ), 2,6-дитиол-4-метилфенол (ДТМФ), 2,6-дитиол-4-этилфенол (ДТЭФ) и 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенол (ДТБФ)) в присутствии гетероциклических диаминов (Ам).

Из гетероциклических аминов использованы фенантролин (Фен), батофенантролин (БФен) и 2,2'-дипиридил (Дип).

Материалы и методы

Реагенты и растворы. Для приготовления исходного раствора (1 мг/мл) меди 3,9296 г свежеперекристаллизованного $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяли в воде, прибавляли 2 капли концентрированной серной кислоты и разбавляли в мерной колбе водой до 1 л. Растворы с концентрацией 0,1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора. В работе использовали 0,01М растворы ДФ и Ам в хлороформе. Дитиолфенолы очищали переосаждением из этанольных растворов прибавлением воды и затем перегонкой.

В качестве экстрагента применяли очищенный хлороформ.

Ионную силу растворов, равную $\mu = 0,1$, поддерживали постоянной введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1 моль/дм³ раствор HCl. Все использованные реагенты имели квалификацию ч. д. а. или х. ч.

Аппаратура. Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2 и СФ-26. Значение pH водной фазы контролировали при помощи прибора И-120.2 со стеклянным электродом. Спектры ЯМР реагентов снимали на импульсном Фурье-спектрометре фирмы «Bruker» (ФРГ) при рабочей частоте 300,18 МГц в растворах дейтерированного бензола при комнатной температуре. Относительное содержание протонов различных структурных групп определяли интегрированием соответствующих полос резонансного поглощения.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре фирмы «Bruker» (Германия).

Процесс термолиза соединений изучали с использованием дериватографа системы «Shimadzu TGA-50N» на воздухе в интервале 20–1000 °С, скорость нагревания-10 град/мин. Исследуемые вещества и эталон нагревали в платиновых тиглях.

Методика. В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 0,1–0,8 мл, с интервалом 0,1 мл исходного раствора меди; 2,5 мл 0,01М раствора ДФ и 2,0 мл 0,01М раствора Ам. Необходимое значение pH устанавливали добавлением 1М раствора HCl. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 5 минут органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 490 нм.

Результаты и обсуждение

ДТФ и его производные с медью образуют окрашенные комплексы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Заряд комплексов был установлен методом электромиграции ионов и методом электрофореза на бумаге. При изучении электромиграции данного комплекса в U-образной трубке с двумя кранами, наблюдалось движение окрашенных в оранжевый цвет ионов к положительному полюсу, на основании чего был сделан вывод о том, что окрашенные комплексы являются анионами. При введении в систему amino-фенолов наблюдается переход анионных комплексов в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК).

Комплексообразующие реагенты (ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ и ДТБФ) представляют собой трехосновную слабую кислоту (НЗР) и в зависимости от pH среды могут существовать в молекулярной и двух анионных формах. Реагенты синтезированы по известной методике. Синтезированные соединения охарактеризованы физико-химическими методами: ИК- и ЯМР-спектроскопия.

ДТФ- ИК (KBr) – 3470 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{OH})$, 3050 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{CH})$, 2580 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{SH})$, 1580 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{C}_6\text{H}_5)$.

^1H ЯМР(300,18 МГц, C_6D_6) δ 5.48 (s, III – OH), δ 3.47 (s, 2H – 2SH), δ 7.28 (s, 2H Ar-H), δ 6.95 (s, III – Ar-H).

ДТМФ – ИК(KBr) – 3460 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{OH})$, 2570 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{SH})$, 2962 и 2872 $\text{cm}^{-1}\nu(-\text{CH}_3)$, 1555 $\text{cm}^{-1}\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$, 1450 $\text{cm}^{-1}\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$.

^1H ЯМР(300,18 МГц, C_6D_6) δ 5.24 (s, III – OH), δ 3.38 (s, 2H – 2SH), δ 7.11 (s, 2H Ar-H), δ 2.38 (s, 3H – CH_3).

ДТЭФ – ИК(KBr) – 3460 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{OH})$, 2575 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{SH})$, 2965 и 2874 $\text{cm}^{-1}\nu(-\text{CH}_3)$, 1555 $\text{cm}^{-1}\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$, 1460 $\text{cm}^{-1}\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$.

^1H ЯМР(300,18 МГц, C_6D_6) δ 5.19 (s, III – OH), δ 3.32 (s, 2H – 2SH), δ 7.11 (s, 2H Ar-H), δ 2.59 (s, 2H – CH_2-), δ 1.22 (s, 3H – CH_3).

ДТБФ-ИК(KBr) – 3458 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{OH})$, 2568 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{SH})$, 3040 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{CH})$, 1535 $\text{cm}^{-1}\nu(\text{C}_6\text{H}_5)$, 1395 $\delta(-\text{C}(\text{CH}_3)_3)$.

^1H ЯМР(300,18 МГц, C_6D_6) δ 5.15 (s, III – OH), δ 3.28 (s, 2H – 2SH), δ 7.05 (s, 2H Ar-H), δ 1.42 (s, 9H – $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

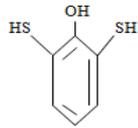
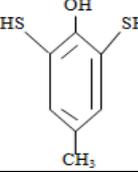
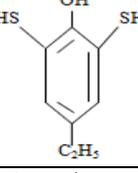
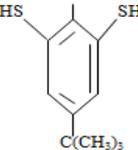
Некоторые характеристики изученных реагентов представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Некоторые характеристики изученных реагентов

Table 1.

Some characteristics of learned reagents

Реагент, структурная формула / chemical, structural formula	Состав нейтральной формы/ Composition neutral form	pK ₁	pH существования нейтральной формы / pH the existence of neutral forms
2,6-дителиолфенол (ДТФ) / 2,6 – dithiolenе (DTF) 	H ₃ R	6,30	0–6,3 ($\lambda=270$ нм) / ($\lambda=270$ нм)
2,6-дителиол-4-метил-фенол (ДТМФ) / 2,6 – dithiol-4-methyl-phenol (DTMP) 	H ₃ R	6,84	0–6,9 ($\lambda=274$ нм) / ($\lambda=274$ нм)
2,6-дителиол-4-этил-фенол (ДТЭФ) / 2,6 – dithiol-4-ethyl-phenol (DEF) 	H ₃ R	6,92	0–6,9 ($\lambda=276$ нм) / ($\lambda=276$ нм)
2,6-дителиол-4-трет-бутилфенол (ДТБФ) / 2,6 – dithiol-4-tert-butylphenol (DTBP) 	H ₃ R	6,98	0–7,0 ($\lambda=280$ нм) / ($\lambda=280$ нм)

Выбор экстрагента. Для экстракции РЛК были испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, *n*-бутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 98,2–98,8% меди(II) в виде РЛК. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание меди в органической фазе определяли фотометрически – диэтилдитиокарбаминатом после реэкстракции, а в водной – по разности.

Влияние pH водной фазы. Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при pH = 5,8–8,5. При pH раствора ≥ 10 экстракция ассоциатов практически не наблюдается, что, видимо, связано с увеличением концентрации в водном растворе неэкстрагирующегося комплекса $[CuR_2]^{4-}$, так как диссоциация H_3R по второй сульфгидрильной группе продолжает возрастать. Зависимость оптической плотности от pH представлена на рисунке 1. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах pH подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения.

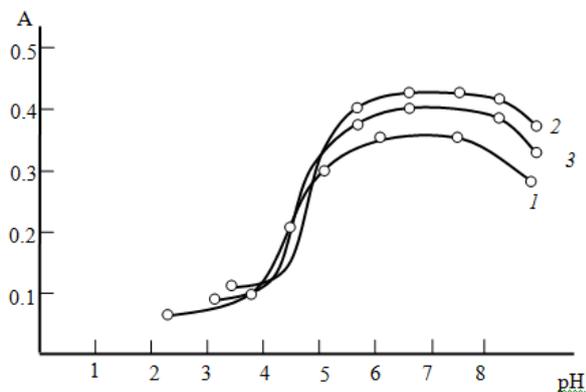


Рисунок 1. Зависимость оптической плотности РЛК меди (II) от pH водной фазы; 1. Cu – ДТФ – Фен, 2. Cu – ДТМФ-БФен, 3. Cu – ДТБФ – Дип; $C_{Cu} = 1,875 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{Дф} = C_{Ам} = 0,8 \cdot 10^{-3}$ М, КФК-2, $\lambda = 490$ нм, $l = 0,5$ см

Figure 1. Dependence of copper MLC optical density by pH aqueous phase

Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания. РЛК меди образуются в присутствии большого избытка комплексообразующих реагентов. Оптимальным условием

образования и экстракции этих соединений является $0,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация ДФ и АФ.

РЛК меди с ДФ и Ам 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 минут.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании меди с дитиофенолами и Ам наблюдается при 622–650 нм (рисунок 2). Дитиолфенолы максимально поглощают при 270–280 нм. При комплексообразовании наблюдается батохромное смещение максимума светопоглощения на 352–380 нм. Контрастность реакций высока: исходные реагенты почти бесцветны, а комплексы – зеленого цвета. Окрашенные хлороформные экстракты дитиолфенолятно – аминных (безметалльных) комплексов максимально поглощают при 320–330 нм.

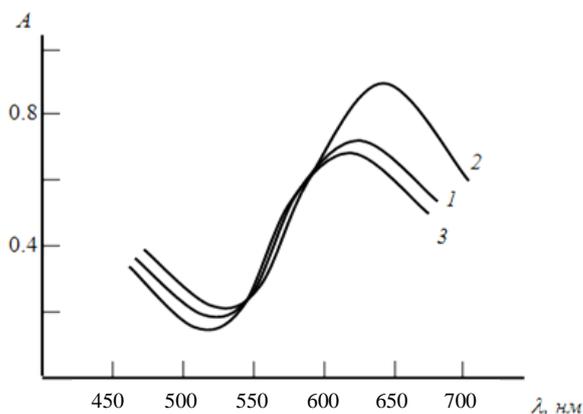


Рисунок 2. Спектры поглощения комплексов меди (II) с ДТЭФ и АФ. 1. Cu-ДТЭФ-Фен, 2. Cu-ДТЭФ-БФен, 3. Cu-ДТЭФ-Дип; $C_{Cu} = 1,875 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{ДТЭФ} = C_{Ам} = 0,8 \cdot 10^{-3}$ М, СФ-26, $l = 1$ см

Figure 2. Absorption spectra of copper complexes with DEF and AF

Молярные коэффициенты поглощения составляют $(3,15–4,92) \cdot 10^4$. С увеличением молярной массы молярные коэффициенты поглощения комплексов повышается.

Состав и строение комплексов. Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода. Приведенные на рисунке 3 данные показывают, что в соотношении компонентов в РЛК Cu:ДФ:Ам = 1:1:1. При экстракции комплексов меди(II) с ДФ и Ам молекулы хлороформа не входят в состав экстрагирующихся комплексов; сольватное число, характеризующееся значением тангенса угла наклона в данном случае равно нулю.

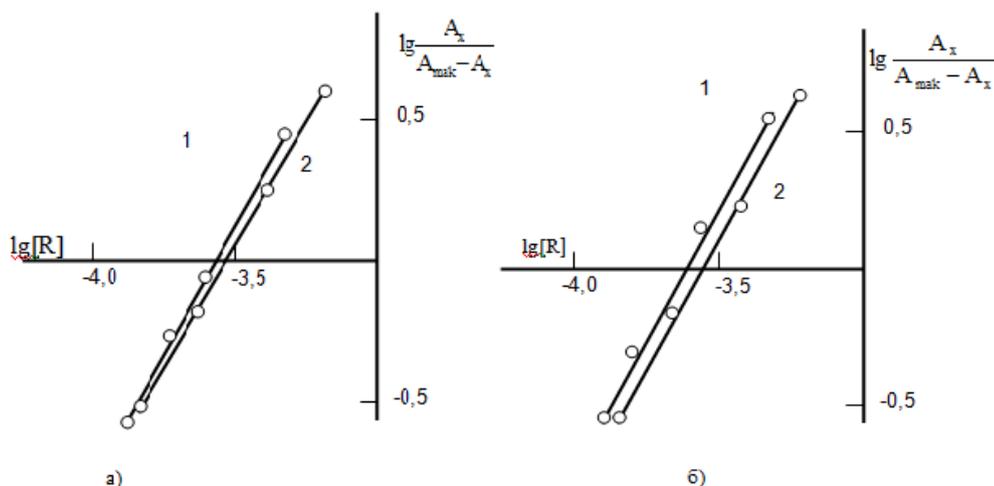


Рисунок 3. Определение соотношения компонентов в РЛК методом сдвига равновесия для Cu – ДТЭФ-Фен (а) и Cu – ДТБФ-Дип (б); 1. Cu :ДТБФ; 2. Cu : Ам. $C_{Cu} = 1,875 \cdot 10^{-5}$ М; СФ-26, l = 1 см

Figure 3. Determining the ratio of components in MLC using shift the equilibrium method for Cu-DEF-Fen (a) and Cu-DTBP-Dip(b)

Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой меди является Cu^{2+} . При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы дитиолфенола, оказалось равным 1.

В ИК-спектрах комплекса Cu-ДТБФ-Фенв области $950-960\text{ см}^{-1}$ появляется интенсивная полоса поглощения, которая отсутствует в спектрах реагента. Эта полоса обусловлена валентным колебанием связи металл-лиганд. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемая в спектре ДТБФ и появление в спектрах комплекса 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 в области $3200-3600\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3460 см^{-1} показывает, что гидроксильная группа

принимает участие в образовании связис металлом. Обнаружение полос поглощения при 1370 см^{-1} указывает на наличие координированного фенантролина [8].

Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma=1,05-1,08$) [9].

Термогравиметрическое исследование комплекса Cu-ДТМФ-Фенпоказало, что термическое разложение комплекса протекает в три стадии: при $60-120^\circ\text{C}$ улетучивается вода (потеря массы – 4.17%), при $340-390^\circ\text{C}$ разлагается Фен (потеря массы-41.7%), а при $490-510^\circ\text{C}$ -ДТМФ (потеря массы-39.35%). Конечным продуктом термолиза комплекса является CuO .

В таблице 2 и 3 приведены основные спектрофотометрические характеристики РЛКмеди(II).

Таблица 2.

Характеристика РЛК меди с ДТБФ и Ам

Table 2.

Characteristic of copper MLC with DTBP and Am

Соединение /Connection	рН		λ , нм λ , nm	$\Delta\lambda$, нм $\Delta\lambda$, nm
	Образования и экстракции Education and extraction	Оптимальная / Optimal		
Cu-ДТФ-Фен/ Cu – DTF-Fen	3.2–7.4	6.2–7.3	622	352
Cu-ДТФ-БФен/ Cu – DTF-BFen	3.2–7.8	6.3–7.4	628	358
Cu-ДТФ-Дип/ Cu – DTF-Dip	3.0–7.5	6.0–7.2	625	355
Cu-ДТМФ-Фен/ Cu – DTMP – Fen	3.3–8.5	6.7–7.9	630	356
Cu-ДТМФ-БФен/ Cu – DTMP – BFen	3.5–8.8	6.6–8.1	635	361
Cu-ДТМФ-Дип/ Cu – DTMP-Dip	3.4–8.5	6.5–7.9	629	355
Cu-ДТЭФ-Фен/Cu – DEF-Fen	3,5–8,3	6,3–7,5	635	358
Cu-ДТЭФ-БФен/ Cu – DEF – BFen	3,4–8,1	6,4–7,7	640	364
Cu-ДТЭФ-Дип/ Cu – DEF-Dip	3,2–7,9	6,2–7,4	634	360
Cu-ДТБФ-Фен / Cu – DTBP-Fen	4.1–9.2	6.9–8.2	644	364
Cu-ДТБФ-БФен / Cu – DTBP – BFen	4.3–9.4	7.1–8.5	650	370
Cu-ДТБФ-Дип/ Cu – DTBP-Dip	3,8–8,5	6,8–8,1	642	362

рН полного осаждения $Cu(OH)_2$ равно 8–10. Однако рН начала осаждения $Cu(OH)_2$ равно 5,5. При комплексообразовании $Cu(II)$ с ДФ и Ам не протекает гидролиз ионов меди(II), так как связи $Cu^{2+}\pm DF$ и $Cu^{2+}\pm Am$ прочнее, чем связь $Cu^{2+}\pm OH$.

Характеристика РЛК меди с ДТБФ и Ам.

Table 3.

Characteristic of copper MLC with DTBP and Am

Соединение / Connection	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg\beta$	$\lg K_p$	$\lg K_{\text{эк}}$	Рабочий диапазон, мкг/мл / effective range, mkg/ml
Cu-ДТФ-Фен/ Cu – DTF-Fen	3.15	8.20	6.52	10.15	0,5–16
Cu-ДТФ-БФен/ Cu – DTF-BFen	4.26	8.40	6.55	10.28	0,5–18
Cu-ДТФ-Дип/ Cu – DTF-BFen	3.08	7.90	6.39	10.16	0,5–15
Cu-ДТМФ-Фен/ Cu – DTMP – Fen	3.45	11.62	6.70	10.25	0,5–16
Cu-ДТМФ-БФен/ Cu – DTMP – BFen	4.37	11.94	6.79	10.32	0,5–19
Cu-ДТМФ-Дип/ Cu – DTMP-Dip	3.28	11.47	6.64	10.21	0,5–16
Cu-ДТЭФ-Фен/Cu – DEF-Fen	3.70	10.82	6.71	10.33	0,5–17
Cu-ДТЭФ-БФен/ Cu – DEF – BFen	4.82	10.96	6.81	10.47	0,5–19
Cu-ДТЭФ-Дип/ Cu – DEF-Dip	3.61	10.52	6.73	10.29	0,5–17
Cu-ДТБФ-Фен / Cu – DTBP-Fen	3.91	11.95	6.75	11,04	0,4–18
Cu-ДТБФ-БФен / Cu – DTBP – BFen	4.92	12.26	6.84	11.18	0,4–20
Cu-ДТБФ-Дип/ Cu – DTBP-Dip	3.75	11.85	6.79	11.03	0,5–18

Механизм образования РЛК можно представить следующим образом. Ионы меди при взаимодействии с двумя молекулами дитиолфенолов образуют двухзарядные анионные комплексы. Добавлением Ам образуется РЛК, которые экстрагируются органическими растворителями. Учитывая соотношение реагирующих компонентов, ионную форму меди, состояния образующихся комплексов в органической фазе, число вытесняемых атомов водорода, ИК-спектроскопических и термогравиметрических исследований, а также литературных данных, состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой:

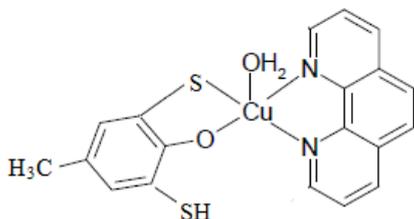
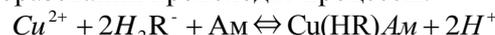


Рисунок 4. Структурная формула комплексов
Figure4. Complexes structural formula

Найденные нами зависимости согласуются с литературными данными, свидетельствующими о том, что с увеличением pK_1 комплексообразующих

реагентов прочность образуемых ими комплексных соединений и рН комплексобразования увеличивается.

Можно предположить, что при комплексобразовании происходят процессы:



Величины K_p , вычисленные по формуле $\lg K_p = \lg D - \lg [Am]$ приведены в таблице 3.

На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения (ПО) и предел количественного определения (ПКО) меди в виде ионных ассоциатов.

В таблице 3 приведены аналитические характеристики некоторых комплексов меди(II) с дитиолфенолами и Ам.

В таблице 5 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения меди с некоторыми уже известными методиками.

Влияние посторонних ионов. Для оценки применимости ионных ассоциатов для разделения и определения меди изучено мешающее влияние посторонних ионов. Избирательность спектрофотометрического определения меди в виде изученных комплексов представлена в таблице 6.

Таблица 4.

Аналитические характеристики тройных комплексов меди (II) с дитиолфенолами и АФ₃.

Table 4.

Analytical characteristics of copper ternary complexes with dithiol-phenols and AF

Соединение / Connection	Линейный диапазон графиков, мкг/мл / The linear range of the graphs, mkg/ml	Уравнение градуировочных графиков / The equation of the calibration graphs	ПО нг/см ³	ПКО нг/см ³	Чувствительность, нг/см ² / sensitivity, ng /sm ²
1	2	3	4	5	6
Cu-ДТФ-Фен/ Cu – DTF-Fen	0.05–3.2	0.026 + 0.295x	8.9	29.3	2.03
Cu-ДТФ-БФен/ Cu – DTF-BFen	0.05–3.6	0.015 + 0.375x	8.7	28.7	1.50
Cu-ДТФ-Дип/ Cu – DTF-BFen	0.06–3.0	0.014 + 0.284x	8.9	29.3	2.08
Cu-ДТМФ-Фен/ Cu – DTMP – Fen	0.05–3.2	0.019 + 0.312x	8,8	29.0	1.86
Cu-ДТМФ-БФен/ Cu – DTMP – BFen	0.05–3.8	0.042 + 0.382x	8.6	28.4	1.46
Cu-ДТМФ-Дип/ Cu – DTMP-Dip	0.05–3.2	0.046 + 0.293x	8.7	28.7	1.95
Cu-ДТЭФ-Фен/Cu – DEF-Fen	0.06–3.4	0.011 + 0.345x	8.7	28.7	1.73

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
Cu-ДТЭФ-БФен/ Cu – DEF – BFen	0.05–3.8	0.021 + 0.438x	8.5	28.0	1.33
Cu-ДТЭФ-Дип/ Cu – DEF-Dip	0.05–3.4	0.049 + 0.312x	8.6	28.4	1.77
Cu-ДТБФ-Фен/ Cu – DTBP-Fen	0.04–3.6	0.024 + 0.328x	8.5	28.4	1.64
Cu-ДТБФ-БФен/ Cu – DTBP – BFen	0.06–4.0	0.052 + 0.439x	8.2	27.0	1.38
Cu-ДТБФ-Дип/ Cu – DTBP-Dip	0.04–3.6	0.050 + 0.325x	8.6	28.4	1.80

Таблица 5.

Сравнительные характеристики методик определения меди

Table 5.

Comparative characteristics of methods for finding of copper

Реагент / reagent	pH(растворитель) / pH (solvent)	λ , нм / λ , nm	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
<i>Известные методики / Known methods</i>			
Купроин	4–7 (изоамиловый спирт)	546	0,64
Неокупроин	3–10 (изоамиловый спирт)	454	0,79
<i>Предлагаемые методики / The proposed methodology</i>			
Дтф + Фен / DTF +Fen	6,2–7,3 (хлороформ) / (chloroform)	622	3.15
Дтф + БФен / DTF +BFen	6,3–7,4 (хлороформ) / (chloroform)	628	4.26
Дтмф + БФен / DTMF +BFen	6,6–8,1 (хлороформ) / (chloroform)	635	4.37
Дтмф + Дип / DTMF +Dip	6,5–7,9 (хлороформ) / (chloroform)	629	3,28
Дтбф + Фен / DTBF +Fen	6,9–8,2 (хлороформ) / (chloroform)	644	3.91
Дтбф + Дип / DTBF + Dip	6,8–8,1 (хлороформ) / (chloroform)	642	3.75

Таблица 6.

Влияние посторонних ионов на определение меди с ДТЭФ и Фен. n =6, P =0,95 (взято 30 мкг Cu(II))

Table 6.

Effect of foreign ions on the finding of copper with DEF and Fen n = 6, P =0,95(used 30 mkg Cu(II))

Ион/ Ion	Мольный избыток иона / A molar excess of ion	Маскирующий реагент / The masking reagent	Найдено, мкг / Found, mkg	S _r
Co(II)	50		30,5	0,05
Ni(II)	50		29,8	0,02
Fe(II)	45		29,8	0,04
Cd(II)	200		29,6	0,05
Al(III)	180		29,7	0,02
Fe(III)	50	Щавелевая кислота / oxalic acid	30,2	0,05
Zr(IV)	50		29,8	0,03
W(VI)	25	Винная кислота / tartaric acid	29,6	0,05
Hg(II)	38	Na ₂ S ₂ O ₃	30,2	0,05
Ti(IV)	30	тайрон / tyron	29,6	0,03
V(IV)	20	тайрон / tyron	29,8	0,06
Mo(VI)	10	Фторид натрия	30,4	0,04
Cr(III)	120		29,8	0,04
Nb(V)	50	Фторид натрия / Sodium fluoride	30,3	0,05
Ta(V)	50	Фторид натрия / Sodium fluoride	30,2	0,05
UO ₂ ²⁺	50		29,2	0,04
Bi(III)	40		30,5	0,05

Установлено, что большие количества щелочных, щелочно-земельных элементов, PЗЭ, F-, Cl-, Br-, SO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, C₂O₄²⁻ – не мешают определению меди. Определению мешают цитраты и тартраты, J-, CN-, S₂O₃²⁻, тиомочевина. Мешающее влияние Fe (III) устраняли щавелевой кислотой; Ti(IV) – фторидом натрия или тайроном; Hg(II) – сульфит ионом; Nb(V) и Ta(V) – щавелевой кислотой, а Mo(VI) и W(VI) – фторидом натрия и щавелевой кислотой. При использовании 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты определению не мешают Mn(VII), V(IV), Nb(V), Cr(VI), Mo(VI) и Fe(III). При использовании 0,01M раствора щавелевой кислоты определению не мешают V(IV), Nb(V), Ta(V), Cr(III), Mo(VI), W(VI) и Fe(III).

Определение меди в сталях. Навеску стали (около 1г) растворяли в 10 мл смеси концентрированных кислот HCl и HNO₃ в соотношении 3:1. После полного растворения добавляли 5 мл H₂SO₄ (1:1) и полученный раствор выпаривали до прекращения выделения паров SO₃. Прибавляли 30 мл воды, 2–3 мл 30% раствора H₂ O₂ и нагревали до кипения. Нерастворимый осадок отфильтровывали через сухой бумажный фильтр, осадок промывали дважды дистиллированной водой. Фильтрат и промывные воды собирали в мерную колбу емкостью 100 мл и после охлаждения разбавляли дистиллированной водой до метки. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, добавляли 0,1 МКОН до получения

pH 5 и 2,0 мл 0,01 М дф. После тщательного перемешивания прибавляли 2 мл 0.01М Ам. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объем – до 25мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали 5 мин. После расщепления фаз светопоглощение экстратов измеряли на КФК-2 при 540 нм

в кювете с толщиной 0,5 см. Содержание меди находили по градуировочному графику.

Результаты экспериментов представлены в таблице 6. Как видно из таблицы, результаты определения меди в сталях свидетельствуют о достаточной надежности предлагаемых методик.

Правильность и воспроизводимость определений меди в сталях (n =6, P =0,95) Таблица 7.

The validity and reproducibility of finding copper in steel (n =6, P =0,95) Table 7.

Метод / method	\bar{X} , %	Сходимость, % convergence, %	S	S _r
сталь 16 ^б , (Cu – 0,219%) / steel s6 ^б , (Cu – 0,219%)				
Диэтилдитиокарбаминат / Diethyldithiocarbamate	0,216 ± 0,007	98,0	0,0065	0,030
Дтбф + Фен / DTBP + Fen	0,215 ± 0,006	99,2	0,0062	0,029
ДТБФ + БФен / DTBP-B Fen	0,221 ± 0,006	102	0,0055	0,025
сталь 19 ^б , (Cu – 0,176%) / steel s19 ^б , (Cu – 0,176%)				
Диэтилдитиокарбаминат / Diethyldithiocarbamate	0,179 ± 0,008	103	0,0073	0,040
ДтМф + Дип / DTMP + Dip	0,175 ± 0,005	101	0,0044	0,030
ДТМФ + Дип / DTMP + Dip	0,174 ± 0,005	98	0,0038	0,028

Определение меди в фасоли. Навеску фасоли (≈10 г.) измельчали и высушивали в фарфоровой чашке сначала при 60–70 °С, далее при температуре 105 °С. Сухой остаток озоляли в муфельной печи при 500 °С. Зола растворяли в разбавленной (1:1) HNO₃ и выпаривали до влажных солей, которые далее растворяли в воде, отфильтровывали в мерную колбу на 100 мл. Содержание меди определяли с ДФ и Ам, а также с диэтилдитиокарбаминатом.

Определение меди в желатине. 5 г желатина в фарфоровой чашке размокали 50 мл дистиллированной воды в течение 2–3 часов. К набухшему желатину добавляли 25 мл (1:1) HNO₃ и нагревали на кипящей водяной бане в течение 2-х часов. Раствор отфильтровали и нейтрализовали NH₄ OH (1:1), переносили

в мерную колбу на 50 мл. В растворе содержание меди определяли с ДТМФ и Фен, а также с диэтилдитиокарбаминатом.

Определение меди в пшеничных отрубях. 5 г навески пшеничных отрубей высушивали в сушильном шкафу в фарфоровых чашках при температуре 105 °С до воздушно-сухого состояния. Затем чашку устанавливали на асбестовой пластинке, содержимое сжигали на открытом огне. Обугленный остаток вместе с чашкой переносили в муфельную печь и прокаливали при температуре 800 °С. Минерализованный остаток растворяли в 0,1 N HNO₃ и фильтровали через фильтр средней плотности в колбу на 100 мл. Содержание меди определяли с ДТБФ и БФен, а также с диэтилдитиокарбаминатом свинца. Результаты представлены в таблице 8.

Результаты определения меди в пищевых продуктах (мг/кг), n =6, P =0,95 Таблица 8.

The results of finding copper in food (mg, kg), n =6, P =0,95 Table 8.

Метод / method	\bar{X} мг/кг	Сходимость, % / convergence, %	S	S _r
Фасоль / bean				
Диэтилдитиокарбаминат / Diethyldithiocarbamate	6,09±0,31	98	0,304	0,050
ДтМф + БФен / DTMP + BFen	5,82±0,19	99	0,186	0,032
ДТМФ + Дип / DTMP + Dip	5,85±0,17	102	0,164	0,028
Желатин / gelatine				
Диэтилдитио-карбаминат / Diethyldithiocarbamate	12,10 ±0,53	98	0,508	0,042
ДтЭф + Фен / DEF-Fen	11,80 ±0,31	102	0,295	0,025
ДТЭФ + Дип / DEF-Dip	11,74 ±0,32	98	0,305	0,026
Отруби пшеничные / Wheat bran				
Диэтилдитио-карбаминат / Diethyldithiocarbamate	5,65±0,21	97	0,198	0,035
Дтбф + Фен / DTBP + Fen	5,35±0,17	99	0,165	0,031
ДТБФ + БФен / DTBP + BFen	5,28±0,15	103	0,137	0,026

Выводы

1. Спектрофотометрическими методами изучены реакции комплексообразования меди(II) с дитиолфенолами (2,6-дитиолфенол, 2,6-дитиол-4-метилфенол, 2,6-дитиол-4-этилфенол и 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенол) в присутствии гетероциклических диаминов.

2. Установлены условия образования и экстракции, состав, физико-химические и аналитические свойства комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Archana R Kocharekar, Takkar N.V. Extractive spectrophotometric determination of copper(II) and its application in pharmaceutical samples and alloys // Journal of Scienc & Industrial Research. 2004. V. 63. P. 283
- 2 Rekha D., Suvadhani K., Suresh Kumar K., Reddyprasad P. et al. J. Serb. Chem. Soc 2007. V. 72. № 3. P. 299–310.
- 3 Jamaluddin M., Ahmedand T. Z. Pak. J. Anal. Environ. Chem. 2012. V. 13. № 1. P. 22–35
- 4 Рустамов Н.Х., Рустамова У.Н. Экстракционно-фотометрическое определение меди с ализариновым желтым триизобутилфосфатом в пищевых продуктах // Молодой ученый. 2012. № 8. С. 47–50.
- 5 Шпигун Л.К., Шушеначев Я.В., Камилова П.М. Журн. аналит. хим. 2007. Т. 62. № 7. С. 696–704
- 6 Кулиев К.А. Изучение реакции комплексообразования молибдена(VI) и вольфрама(VI) с 2,6-дитиол-4-алкилфенолами и гидрофобными аминами // Вестник СПбГУ. 2015. Т. 2 (60). №4. Вып. 2. С. 173–183.
- 7 Вердизаде Н.А., Залов А.З., Кулиев К.А., Абаскулиева У.Б. и др. Новый вариант окситиофенолятного определения титана // Всероссийская конференция «Химический анализ», Тезисы докладов. М.: ИОНХ, 2008. С. 97.
- 8 Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск: РИО Горно-Алтайского государственного университета, 2009. С. 118.
- 9 Ахмедли М.К., Клыгин А.Е., Иванова Л.И., Баширов Э.А. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 8. С. 2007–2012.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Керим А. Кулиев к.х.н., доцент, Азербайджанский государственный педагогический университет, ул. У.Гаджибекова, 68, г. Баку, Az1000, Азербайджан, kerim.kuliev.69@mail.ru

Светлана Е. Плотникова к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394066, Россия, burkovasweta@yandex.ru

Елена М. Горбунова к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394066, Россия, lobanova8686@gmail.com

Анастасия Н. Таранова магистрант, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394066, Россия

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Керим А. Кулиев обзор литературных источников по исследуемой проблеме
Светлана Е. Плотникова провела эксперимент, выполнила расчёты
Елена М. Горбунова консультация в ходе исследования
Анастасия Н. Таранова написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 05.12.2016

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 20.01.2017

3. Методами ИК-спектроскопии и термического анализа установлено строение комплексов.

4. Разработаны высокочувствительные, избирательные методики экстракционно-фотометрического определения меди. Методики применены для определения меди в пищевых продуктах: фасоли, пшеничных отрубях, желатине, а также в сталях различных марок.

REFERENCES

- 1 Archana R Kocharekar, Takkar N.V. Extractive spectrophotometric determination of copper(II) and its application in pharmaceutical samples and alloys. Journal of Scienc & Industrial Research. 2004. vol. 63. pp. 283
- 2 Rekha D., Suvadhani K., Suresh Kumar K., Reddyprasad P. et al. J. Serb. Chem. Soc 2007. vol. 72. no. 3. pp. 299–310.
- 3 Jamaluddin M., Ahmedand T. Z. Pak. J. Anal. Environ. Chem. 2012. vol. 13. no 1. pp. 22–35.
- 4 Rustamov N.H., Rustamova U.N. Extraction-photometric determination of copper and Alizarin yellow and triisobutyl in food. *Molodoi uchenyi* [Young scientist] 2012. no.8. pp. 47–50. (in Russian).
- 5 Shpigun L.K., Shushenachev Y.V., Kamilova P.M. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry] 2007. vol. 62. no. 7. pp. 696–704. (in Russian).
- 6 Kuliev K.A. Study complexing reaction of molybdenum (VI) and tungsten (VI) with the 2,6-dithiol-4-alkylphenols and hydrophobic amines. *Vestnik SPbGU* [Bulletin of St. Petersburg State University] 2015, vol. 2 (60), no. 4. issue 2. pp.173–183. (in Russian).
- 7 Verdizade N.A., Zalov A.S., Kuliev, K.A., Abaskuliyeva U.B. et al. New variant oxydiphenylene determination of titanium. Vserossijskaja konferencija «Himicheskij analiz», Tezisy dokladov. [All-Russian Conference "Chemical Analysis", Abstracts] Moscow, IONKh. pp. 97. (in Russian).
- 8 Anisimova N.A. Identifikatsiya organicheskikh soedinenii [Identification of organic compounds] Gomo-Altaysk, Gomo Altaysk. RIO gosuniversiteta, 2009. 118 p. (in Russian).
- 9 Ahmadli M.K., Klygin A.E., Ivanova L.I., Bashirov E.A. *Zhurnal neorgan. khimii* [Journal. neorgan. chemistry] 1974. vol. 19. no. 8. pp. 2007–2012. (in Russian)

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Kerim A. Kuliev candidate of chemical sciences, assistant professor, Azerbaijan state pedagogical university, Hajibeyova str., 68, Baku, Az1000, Azerbaijan, kerim.kuliev.69@mail.ru

Svetlana E. Plotnikova candidate of chemical sciences, assistant professor, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394066, Russia, burkovasweta@yandex.ru

Elena M. Gorbunova candidate of chemical sciences, assistant professor, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394066, Russia, lobanova8686@gmail.com

Anastasiya N. Taranova master student, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394066, Russia

CONTRIBUTION

Kerim A. Kuliev review of the literature on an investigated problem
Svetlana E. Plotnikova conducted an experiment, performed computations
Elena M. Gorbunova consultation during the study
Anastasiya N. Taranova wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 12.5.2016

ACCEPTED 1.20.2017