

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА  
Факультет хімії та фармації  
Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії

## Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

на тему: «Комплексоутворення та екстракційне вилучення  
Mo(VI) і W(VI) з солями 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-  
карбоксилбензопірілію та катіонними ПАР»

«Complexation and extraction preconcentration of Mo(VI) and W(VI) with 6,7-dihydroxy-2-phenyl-4-carboxylbenzopyrylium salts and cationic surfactants»

Виконала: студентка денної форми навчання  
спеціальності 102 Хімія

**Ігнатенко Інна Юріївна**

Керівник: к.х.н., доц. Олена ГУЗЕНКО \_\_\_\_\_  
(підпис)

Рецензент: д.х.н., проф. Юрій ІШКОВ

Рекомендовано до захисту:  
протокол засідання кафедри  
№ \_\_\_\_ від \_\_\_\_ 2023 р.

Захищено на засіданні ЕК № \_\_\_\_\_  
протокол № \_\_\_\_ від « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 р.  
Оцінка \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
(за національною шкалою / за шкалою ECTS / бали)

Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ к.х.н., доц. Тетяна ЩЕРБАКОВА  
(підпис)

Голова ЕК  
\_\_\_\_\_ д.х.н., проф. Ольга ШЕВЧЕНКО  
(підпис)

Одеса – 2023

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційну дипломну роботу на здобуття другого (магістерського) рівня вищої освіти виконано на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і спрямовано на вивчення взаємодії перхлорату 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію з Mo(VI) та W(VI) у водних розчинах за наявності катіонних поверхнево-активних речовин. Робота є частиною наукових досліджень, які виконуються в межах теми кафедри № 323 «Розробка та удосконалення комбінованих методів контролю якості фармацевтичних препаратів, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища» (№ держ. реєстрації 0122U00230).

Мета роботи: оптимізація умов взаємодії, встановлення складу і хіміко-аналітичних характеристик подвійних (потрійних) комплексів 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію з Mo(VI) та W(VI) й дослідження їх міцелярно-екстракційного вилучення.

В результаті даної роботи вивчено умови комплексоутворення, визначені хіміко-аналітичні характеристики подвійних (потрійних) комплексів 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію з Mo(VI) та W(VI) та розроблено методику спектрофотометричного визначення Mo(VI) після його міцелярно-екстракційного концентрування.

Можлива область застосування: визначення мікрокількостей Mo(VI) в різноманітних об'єктах методом спектрофотометрії.

*Ключові слова:* спектрофотометрія, комплексоутворення, катіонні ПАР, молібден(VI) та вольфрам(VI), міцелярна екстракція.

Кваліфікаційна робота складається з: 50 стор. машинописного тексту, 17 рисунків, 2 схем, 6 таблиць та 40 використаних джерел літератури.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	5
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	6
1.1. Основні спектральні характеристики органічних реагентів та їх комплексів з елементами.....	6
1.2. Органічні реагенти у методах інструментального аналізу.....	12
1.3. Точність та відтворюваність фотометричних методів.....	18
<b>РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b> .....	20
2.1. Застосовані реактиви та апаратура .....	20
2.2. Методики проведення експерименту .....	21
2.2.1. <i>Методика синтезу 6,7-дигідрокси-4-карбокси-2-фенілбензопірилію перхлорату</i> .....	21
2.2.2. <i>Стандартизація розчинів молібдену (VI) вольфраму (VI)</i> .....	22
2.2.3. <i>Методика встановлення оптимального рН формування комплексів Mo(VI) та W(VI) з КДХ</i> .....	23
2.2.4. <i>Методика встановлення стехіометрії продуктів взаємодії методом Остромисленського-Жоба</i> .....	24
2.2.5. <i>Методика встановлення стехіометрії продуктів взаємодії методом молярних відношень</i> .....	24
2.2.6. <i>Методика встановлення стехіометрії продуктів взаємодії методом зсуву рівноваги</i> .....	25
2.2.7. <i>Методика встановлення констант стійкості й молярних коефіцієнтів поглинання комплексів методом Комаря</i> .....	25
2.2.8. <i>Методика встановлення інтервалу виконання закону Бера та побудова калібрувального графіку</i> .....	26

2.2.9. Методика визначення умов утворення міцелярної фази та екстракцію комплексу молібдену (VI) з КДХ .....	27
2.2.10. Методика побудови калібрувального графіку для визначення молібдену (VI) із КДХ після його міцелярно-екстракційного вилучення .....	27
2.2.11. Методика вивчення впливу інтерферентів на фотометричне визначення Молібдену(VI) після його міцелярно-екстракційного вилучення .....	28
2.2.12. Пробопідготовка та хід аналізу реальних об'єктів.....	28
2.3. Результати та їх обговорення.....	29
2.3.1. Синтез перхлорату 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію .....	29
2.3.2. Склад, стійкість та хімізм утворення комплексів Мо(IV) з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію у бінарних системах й за присутності катіонних ПАР.....	30
2.3.3. Склад, стійкість та хімізм утворення комплексів W(VI) з 6,7-дигідрокси-4-карбоксі-2-фенілбензопірилію у бінарних системах й за присутності катіонних ПАР .....	34
2.3.4. Аналітичні характеристики комплексів W(VI) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксілбензопірилію .....	39
2.3.5. Міцелярна екстракція комплексу Молібдену(VI) з КДХ і ЦП та її аналітичне застосування .....	40
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>47</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....</b>	<b>48</b>

## ВСТУП

Виключну роль відіграють органічні реагенти, котрі через високу чутливість їх реакцій та можливості регулювання властивостей набули широкого поширення для аналітичного визначення слідових кількостей іонів металів в різноманітних об'єктах. Солі 6,7-дигідрокси- та 7,8-дигідроксибензопірилієвих основ, які містять замісники в положеннях 2 і 4 бензопірилієвого циклу називають о-діоксихроменоломи [1-3]. Уведення замісників різної природи дозволяє покращувати чутливість й вибірковість органічних аналітичних реагентів, а препаративний синтез о-діоксихроменолів є помірно простим та полягає у конденсації багатоатомних фенолів із  $\beta$ -дикарбонільними сполуками [2-5]. Похідні діоксихроменолів застосовують в практиці хімічного аналізу в якості високочутливих реагентів для фотометричного і екстракційно-фотометричного визначення деяких іонів металів [6].

Мета роботи: визначення умов взаємодії, встановлення складу й хіміко-аналітичних характеристик подвійних (потрійних) комплексів перхлорату 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію з Mo(VI) та W(VI) та вивчення їх міцелярної екстракції. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

1. Препаративно синтезувати перхлорат 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію та довести його будову методами ІЧ- та ЯМР спектроскопії;
2. Оптимізувати умови взаємодії Mo(VI) та W(VI) з 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилієм перхлоратом та катіонними ПАР;
3. Встановити аналітичні характеристики комплексів, які утворюються та дослідити умови їх вилучення в хімічно-індуковану міцелярну фазу Тритону X-100;
4. Розробити та апробувати методику спектрофотометричного визначення Mo(VI) в водопровідній воді та фармацевтичному препараті.

## ВИСНОВКИ

1. Конденсацією бензоїлпіровіноградної кислоти із пірогалолом А в присутності хлорної кислоти синтезовано перхлорат 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію. Чистоту та індивідуальність якого доведено методом тонкошарової хроматографії, а будову підтверджено методами ЯМР та ІЧ-спектроскопії.
2. Встановлено, що Молібден(VI) із перхлоратом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію утворює комплексну сполуку із стехіометрією 1:2, а введення катіонної ПАР зміщує рН комплексоутворення у більш кислу область. Аналітична форма на основі потрійного комплексу має максимум поглинання при 555 нм і молярний коефіцієнт поглинання – 790000.
3. Оптимізовані умови взаємодії Вольфраму(VI) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію. Встановлено, що співвідношення метал : реагент складає 1:2. Показано, що введення катіонних ПАР зміщує рН оптимального комплексоутворення в більш кислу область, призводить до збільшення молярного коефіцієнту світлопоглинання та не змінює співвідношення W(VI):КДХ яке залишається сталим 1:2. Встановлено, що молярний коефіцієнт світлопоглинання при 545 нм досягає 71000.
4. Вивчено умови та особливості формування міцелярної фази в системах на основі Тритону X-100 й показано, що введення саліцилату натрію ініціює міцелярну екстракцію вже за кімнатної температури.
5. Запропоновано методику спектрофотометричного визначення молібдену(VI) з 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію перхлоратом та катіонним ПАР після міцелярно-екстракційного концентрування. Градувальний графік лінійний в діапазоні 8-160 мкг/л Мо(VI). Відносне стандартне відхилення визначення запропонованою методикою не перевищує 4,5%. Відсутність систематичної похибки та правильність визначення доведено методом «введено-знайдено».

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. // *Tetrahedron*. 2020. Vol. 76, No 42. P. 131514. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34>
2. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyiy V., Barbalat D., Bevziuk K. // *Microchem. J.* 2018, Vol. 142. P. 273-278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
3. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Снігур Д. В., Барбалат Д.О. // *Вісник ОНУ. Хімія*. 2021. Т. 26, № 2(78). С. 73-88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)
4. Chebotarev A., Barbalat D., Guzenko O., Zherebko M., Snigur D. // *Укр. хім. журн.* 2020. Т. 86, № 3. С.26-34. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34>
5. Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В., Барбалат Д.А., Плюта К.В., Койчева А.С. // *Вопр. химии и хим. технологии*. 2017. Т. 1. №110. С. 36–42.
6. Arena G., Copat C., Dimartino A., Grasso A., Fallico R., et al. // *Journal of Water and Health*. 2015, Vol. 13, P. 522–530. <https://doi.org/10.2166/wh.2014.209>
7. Rehder D. Vanadium. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier. 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11411-8>
8. Ali J., Tuzen M., Kazi T. G. // *Food Chemistry*. 2020. P. 125638. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125638>
9. Zounr R. A., Tuzen M., Khuhawar M. Y. // *Applied Organometallic Chemistry*. 2018. Vol. 32. P. e4144. <https://doi.org/10.1002/aoc.4144>
10. Souza V.S., Teixeira L.S., Bezerra M.A. // *Microchemical Journal*. 2016. Vol. 129. P. 318– 324. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.06.029>
11. Gürkan R., Korkmaz S., Altunay N. // *Talanta*. 2016. Vol. 155. P. 38–46, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.012>
12. Naemullah, Tuzen M. // *Talanta*. 2018. Vol. 194. P. 991-996. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.052>

13. Temel N.K., Kus B., Gürkan R. // *Microchemical Journal*. 2019. Vol. 150. P. 104139. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104139>
14. Naeemullah, et al. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. Vol. 57. P. 188-192. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.021>
15. López-García I., Marín-Hernández J. J., Hernández-Córdoba M. // 2018. Vol. 143. P. 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.02.013>
16. Genç F., Milcheva N. P., Hristov D. G., Gavazov K. B. // *Chemical Papers*. 2019. Vol. 74. P. 1891-1901. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-01038-8>
17. Chebotarev A., Klochkova A., Dubovyi V., Snigur D. // *Acta Chimica Slovenica*. 2020. Vol. 67. No. 4. P. 1118–1123. <https://doi.org/10.17344/acsi.2020.5939>
18. Klochkova A., Barbalat D., Chebotarev A., Snigur D. // *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2021. Vol. 18. No. 1. P. 109–115. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02008-8>
19. Булатов М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – Москва: Химия, 1985. – 432 с.
20. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах / Г. Л. Шлефер. – Москва: Химия, 1964. – 381 с.
21. Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – Москва: Атомиздат, 1979. – 192 с.
22. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе: пер. с польск. / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
23. Дорошук В.О., Лелюшок С.О., Куліченко С.А. / В.О. Дорошук, // *Вісник Київ. ун-ту. Хімія*. –2003. - Вип. 39. – С. 12-16.
24. Куліченко С.А., Дорошук В.О., Лелюшок С.О. // *Доповіді національної академії наук України*. - 2007.- №8- С. 133-137.
25. Лелюшок С.О., Головаш Н.А., Дорошук В.О., Куліченко С.А. // *Вісник Київ. ун-ту. Хімія*. –2006. - Вип. 43. – С. 25-28.

26. Лелюшок С.О., Дорошук В.О., Куліченко С.А. // *Вісник Київ. ун-ту. Хімія.* – 2005.- Вип. 42. –С. 25-28.
27. Лелюшок С.О., Куліченко С.А., Дорошук В.О // *Вісник Київ. ун-ту. Хімія.* – 2007. - Вип. 45. – С. 12-15.
28. Nalawade R. A., Nalawade A. M., Kamble G. S., Anuse M. A. // *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2015. №146. P. 297–306.
29. Shamsa F., Tehrani M. B., Mehravar H., Mohammadi E. // *Iranian Journal of Pharmaceutical Research.* 2013. №12. P. 9–13.
30. Çaglar Y., Saka E. T. // *Karbala International Journal of Modern Science.* 2017. №3. P. 185–190.
31. Lavrik N. // *Journal of Applied Spectroscopy.* 2014. №81. С. 873–876.
32. Babayeva K., Demir S., Andac M. // *Journal of Taibah University for Science.* 2017. №11. P. 808–814.
33. Eylem C.C., Taştekin M., Kenar A. // *Talanta.* 2018. №183. P. 184-191.
34. Goudarzi N., Chamjangali M., Vatankhahan E., Amin A. // *Journal of Analytical Chemistry.* 2014. №69. P. 1061–1065.
35. Liu Y., Fan J., Ma W., Fu C. // *Journal of Applied Spectroscopy.* 2014. №81. С. 807–811.
36. Zhong W., Ren T., Zhao L. // *Journal of Food and Drug Analysis.* 2016. №24. С. 46–55.
37. Лелюшок С.О., Куліченко С.А., Дорошук В.О. // *Укр. хім. журн.* -2011. – Т.77, №4. –С.110-114.
38. Лелюшок С.О., Іщенко М.В., Дорошук В.О., Куліченко С.А. // *Вісник Київ. ун-ту. Хімія.* –2008. - Вип. 47. –С. 44-46.
39. Kulichenko S.A., Doroschuk V.O., Lelyushok S.O. // *Talanta.* –2003. –Vol.59, №4. –P.767-773.
40. Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Ishchenko V.B., Kulichenko S.A // *Talanta* – 2004. –Vol.64, №4. – P.853-856.