

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Міністерство освіти і науки України
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БАРБАЛАТ ДМИТРО ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 543.33:543.422.3-76

ДИСЕРТАЦІЯ

**СИНТЕЗ І ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВИХ ПОХІДНИХ
6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІЮ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В
КОМБІНОВАНИХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИХ МЕТОДАХ АНАЛІЗУ**

102 Хімія

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Д. О. Барбалат

Науковий керівник: Снігур Денис Васильович, кандидат хімічних наук

АНОТАЦІЯ

Барбалат Д. О. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики нових похідних 6,7-дигідроксибензопірилію та їх застосування в комбінованих спектрофотометричних методах аналізу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія. Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, МОН України, Одеса, 2021.

Дисертацію присвячено синтезу та вивченню властивостей нових аналітичних органічних реагентів – похідних 6,7-дигідроксибензопірилію, а також дослідженню їх взаємодії з молібденом(VI), встановленню оптимальних умов комплексоутворення та розробці методів міцелярно-екстракційного вилучення нових аналітичних форм у поєднанні зі спектрофотометричним детектуванням для кількісного визначення Mo(VI).

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми, встановлено мету та завдання дослідження, відзначено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів.

У **першому розділі** представлено огляд літератури, систематизовані дані літературних джерел щодо синтезу, особливостей хімічної структури, хімічних та фізико-хімічних властивостей, а також застосування похідних бензо[b]пірилію. Описано спектральні характеристики в УФ-видимій (спектри поглинання та флуоресценції), ІЧ-області світла та особливості хімічних зсувів у спектрах ЯМР.

Розглянуто фізико-хімічні властивості та стан у розчинах сполук молібдену, біологічну роль та токсичність Mo(VI). Узагальнено дані щодо методів визначення молібдену, серед яких найбільш поширеними є полум'яна та електротермічна атомно-абсорбційна спектрометрія, методи з іонізацією індуктивно-зв'язаною плазмою: мас-спектрометрія й атомно-емісійна спектроскопія та інші. Відзначено, що такі методи аналізу вимагають застосування складних і дорогих приладів, висококваліфікований

персонал, що обмежує їх використання. Аналіз публікацій дозволяє стверджувати, що зараз спектрофотометрія в поєднанні з попереднім розділенням та концентруванням, дозволяє усунути перераховані недоліки і розробляти методики, що не поступаються чутливістю перерахованим методам аналізу. Показано, що особливе місце серед методів розділення та концентрування займає міцелярна екстракція, що може поєднуватись зі спектрофотометрією для розробки високочутливих методик визначення Mo(VI).

У **другому розділі** описано характеристики використаних приладів, обладнання та реактивів. Наведено умови та основні етапи експериментальних досліджень: синтез вихідних 1,3-дикетонів та відповідних 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію. Розглянуто хід дослідження кислотно-основних властивостей синтезованих сполук, методи визначення констант протолітичних рівноваг, наведено способи оптимізації комплексоутворення з Mo(VI) та факторів, що впливають на міцелярну екстракцію одержаних аналітичних форм у міцелярну фазу Тритону X-100.

У **третьому розділі** розглянуто особливості синтезу похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, структуру яких встановлено за сукупністю фізико-хімічних методів: ІЧ-КР-спектроскопія, ^1H і ^{13}C ЯМР-спектроскопія та мас-спектрометрія. Структуру 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію перхлорату підтверджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу монокристалу. Виявлено кореляції між радіусами аніонів і розчинністю в полярних протонних розчинниках солей 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію, а також характеристиками смуг у коливальних спектрах: зі зростанням термохімічного радіусу аніону розчинність солей у протонних полярних розчинниках лінійно зменшується, також лінійно зменшується співвідношення висоти смуг коливань C-O-C та C-C бензо[b]пірилієвого циклу.

Досліджено кислотно-основні властивості ряду похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію методами кольорометрії та спектрофотометрії. Із залученням квантово-хімічних DFT-розрахунків визначені термодинамічні параметри для низки структур та на їх основі запропоновано уточнену схему

кисотно-основних перетворень. Встановлені величини рКа для відповідних функціональних груп синтезованих реагентів.

Четвертий розділ присвячено оптимізації умов комплексоутворення Мо(VI) з похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію у розчинах. На основі поєднання спектрофотометричних та мас-спектрометричних даних запропонована ймовірна схема комплексоутворення та показано, що катіон MoO_2^{2+} виступає комплексоутворювачем, а ліганд вступає в реакцію у вигляді ангідрооснови. Визначено оптимальні умови утворення та основні хіміко-аналітичні характеристики комплексних сполук похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію з Мо(VI), такі як оптимальне значення рН, стехіометрія комплексу, константа стійкості та молярний коефіцієнт світлопоглинання, а також межа кількісного визначення та межа виявлення Мо(VI) у водних розчинах. Склад комплексів встановлено за допомогою спектрофотометричних методів молярних відношень, зсуву рівноваги та на основі мас-спектрометричних даних, а мольне співвідношення Мо(VI):L становить 1:2.

Виявлено, що найбільш інтенсивно забарвлені та стійкі комплекси Мо(VI) утворюються з похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, що містять у положеннях 2 та 4 електроноакцепторні фенільні замісники. Наприклад, 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію перхлорат утворює комплекс Мо(VI) при $\text{pH}_{\text{опт}} = 2,5$, $\log\beta = 11,23$, $\lambda_{\text{макс}} = 485$ нм, а $\varepsilon = 1,3 \cdot 10^4$; 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(4'-хлорфеніл)бензо[b]пірилію перхлорат – $\text{pH}_{\text{опт}} = 1,0$, $\log\beta = 9,98$, $\lambda_{\text{макс}} = 490$ нм, $\varepsilon = 1,9 \cdot 10^4$; 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(4'-бромфеніл)бензо[b]пірилію перхлорат – $\text{pH}_{\text{опт}} = 1,5$, $\log\beta = 10,18$, $\lambda_{\text{макс}} = 495$ нм, $\varepsilon = 2,3 \cdot 10^4$; 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензо[b]пірилію хлорид – $\text{pH}_{\text{опт}} = 2,5$, $\lambda_{\text{макс}} = 540$ нм, $\varepsilon = 2,9 \cdot 10^4$, $\log\text{ДР} = 19,1$ (нерозчинний в воді). Останні було обрано для розробки екстракційно-спектрофотометричних методик визначення Мо(VI).

У **п'ятому розділі** висвітлено нові розроблені методи спектрофотометричного визначення Мо(VI) з попереднім хімічно-ініційованим міцелярно-екстракційним концентруванням за кімнатної температури у вигляді

комплексів з похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію у зразках водопровідної та морської води, молока, плодах шипшини та біодобавках. За оптимальних умов калібрувальні графіки є лінійними – $R^2 = 0,992-0,997$. Не заважають визначенню Mo(VI) і не впливають на правильність отриманих результатів іони лужних, лужноземельних металів, Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , а також інші іони у співвідношеннях: 1:3400 (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cl^- , Br^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}); 1:350 (I^- , CO_3^{2-}); 1:30 (Cu^{2+} , Al^{3+}). Заважаючий вплив Fe^{2+} та Fe^{3+} можна усунути, маскуючи їх натрію фторидом, аскорбіною та малоною кислотами. Правильність перевіряли методом введено-знайдено.

Запропоновані методики мають ряд переваг: застосування невеликої кількості ПАР та органічних розчинників значно зменшує забруднення навколишнього середовища, не потребують спеціального обладнання та додаткових трудомістких етапів: тривалого нагрівання для утворення міцелярної фази та охолодження для розділення фаз, одже запропоновані методи є швидкими, чутливими та відповідають принципам «зеленої хімії».

В цілому, розроблені методики спектрофотометричного визначення Mo(VI) з попереднім хімічно-ініційованим міцелярно-екстракційним концентруванням мають високі показники відтворюваності та є придатними для визначення слідових кількостей Mo(VI).

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І. Мечникова.

Ключові слова: похідні 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, синтез, спектрофотометрія, молібден, комплексні сполуки, міцелярна екстракція.

Список публікацій здобувача

праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В., **Барбалат Д.А.**, Михайлова А.С. Комплексообразование Mo(VI) и W(VI) с некоторыми производными хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах. *Укр. хім. журн.* 2016. Т. 82. №11. С. 44-51.
2. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyiy V., **Barbalat D.**, Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchem. J.* 2018, Vol. 142. P. 273-278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
3. Снігур Д.В., Чеботарьов О.М., **Барбалат Д.О.**, Щербакова Т.М. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики фторовмісних похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію. *Укр. хім. журн.* 2018. Т. 84, № 5. Р.50-55.
4. Chebotarev A., **Barbalat D.**, Guzenko O., Zherebko M., Snigur D. Complexation of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium and its halogen derivatives in solutions. *Укр. хім. журн.* 2020. Т. 86, № 3. С.26-34. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34>
5. Snigur D., **Barbalat D.**, Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron.* 2020. Vol. 76, No 42. P. 131514. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34>
6. Snigur D., **Barbalat D.**, Chebotarev A., Synievyd A., Bevziuk K. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chemical Papers.* 2021. Vol. 75. P. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
7. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Снігур Д. В., **Барбалат Д.О.** Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне

застосування (огляд). *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)

праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

8. **Барбалат Д.О.**, Чеботарьов О.М., Михайлова А.С., Снігур Д.В. Комплексоутворення Мо(VI) та W(VI) з деякими флуоровмісними похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах. *XVI Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017»: збірник наукових праць*. (м. Львів, 28-31 травня 2017 р.). Львів, 2017. С. А19.
9. **Barbalat D.**, Chebotarev A., Dubovyi V., Bevziuk K., Snigur D. Room Temperature Cloud Point Extraction: Application for Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Molybdenum (VI). *EastWest Chemistry Conference*. (Lviv, October 10-12, 2018). Lviv, 2018. P. 133.
10. Клочкова А.А., **Барбалат Д.А.**, Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В. Экстракционно-спектрофотометрическое определение Мо(VI) с хлоридом 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия. *XX Міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»*. (м. Київ, 15-17 травня 2019 р.). Київ, 2019. С. 25.
11. Жеребко М.В., **Барбалат Д.О.**, Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Комплексоутворення Мо(VI) з деякими галогенопохідними перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах. *XVII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії*. (м. Дніпро, 20-23 травня 2019 р.). Дніпро, 2019. С. 13.
12. **Барбалат Д.О.**, Чеботарьов О.М., Синєвид А.С., Снігур Д.В. Спектрофотометричне визначення молібдену(VI) після його міцелярно-екстракційного концентрування. *Всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю «Аналітична хімія – методи та інструменти»*. (м. Ужгород, 15-17 травня 2019 р.). Ужгород, 2019. С. 35.
13. **Барбалат Д.О.**, Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики нових похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. *Київська*

- конференція з аналітичної хімії «Сучасні Тенденції».* (м. Київ, 21-23 жовтня 2020 р.). Київ, 2020. С. 18.
14. **Барбалат Д.О.,** Ключкова А.О., Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Вплив природи аніону на деякі спектроскопічні характеристики солей 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію. *XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії».* (м. Київ, 20-22 травня 2020 р.). Київ, 2020. С. 195.
15. **Барбалат Д.О.,** Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Міцелярна екстракція комплексів Мо(VI) з галогенпохідними перхлорату 6,7дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію. *XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії».* (м. Київ, 19-21 травня 2021 р.). Київ, 2021. С. 8.

SUMMARY

Barbalat D.O. Synthesis and chemical-analytical characteristics of new 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives and their application in combined spectrophotometric methods of analysis. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for obtaining a scientific degree of the Doctor of Philosophy in specialty 102 Chemistry, field of studies 10 Natural Science. – Odesa I.I. Mechnikov National University, Odesa, 2021.

In **the introduction**, the relevance of the chosen topic is grounded, goals and objectives of the study are established, scientific novelty and practical significance of the obtained results are noted.

The first chapter presents a review of the literature; data on the synthesis, chemical structure, chemical and physicochemical properties, and the use of benzo[b]pyrylium derivatives are systematized. Spectral characteristics in UV-visible (absorption and fluorescence spectra), IR region of light and features of chemical shifts in NMR spectra are described.

Physicochemical characteristics of molybdenum compounds, their state in solutions their biological role and toxicity are considered. Data on methods for determining molybdenum are summarized, most used are flame and electrothermal AAS, ICP-OES, ICP-MS and others. It is noted that such methods of analysis require complex and expensive instruments, highly qualified personnel, which is why they are used less often. Analysis of publications suggests that now spectrophotometry with separation and preconcentration allows eliminating these shortcomings and developing techniques that are not inferior to the sensitivity of these methods of analysis. Cloud point extraction (CPE) occupies a special place among the separation and concentration methods. It has been shown that it can be combined with spectrophotometry to develop highly sensitive methods for Mo(VI) determination.

The second chapter describes the characteristics of the instruments, equipment and reagents. Conditions and main stages of experimental studies: synthesis of 1,3-diketones precursors and the corresponding 2,4-substituted derivatives of 6,7-dihydroxybenzo[b]pyrylium are given. The procedure for studying the acid-base properties of synthesized compounds, methods for determining acid-base equilibrium constants, methods of Mo(VI) complexation optimization and factors influenced on CPE of the analytical forms into the Triton X-100 micellar phase are considered.

The third chapter considers the features of the 6,7-dihydroxybenzo[b]pyrylium derivatives synthesis, the structure of which was defined by numerous physicochemical methods: IR-Raman spectroscopy, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and mass spectrometry. The structure of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzo[b]pyrylium perchlorate was confirmed by X-ray diffraction analysis. Correlations between the radii of the anions and the solubility in polar protic solvents of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzo[b]pyrylium salts and vibrational bands characteristics are described. With increasing thermochemical radii of the anions, the solubility of salts in proton polar solvents decreases linearly, and the ratio of the height of the oscillation bands C-O-C and C-C of the benzo[b]pyrylium cycle also decreases linearly. The acid-base properties of a number of derivatives of 6,7-dihydroxybenzo[b]pyrylium were studied by colorimetry and spectrophotometry. With the involvement of quantum-chemical

DFT-calculations, the thermodynamic parameters for a series of structures are determined and on their basis a refined scheme of acid-base transformations is proposed. The pK_a values for the corresponding functional groups of the synthesized reagents are established.

The fourth chapter is devoted to the optimization of the complexation conditions of Mo(VI) with 6,7-dihydroxybenzo[b]pyrylium derivatives in solutions. Based on a combination of spectrophotometric and mass spectrometric data, a probable scheme of complexation is proposed and it is shown that the cation MoO_2^{2+} acts as a complexing agent and the ligand reacts as an anhydrous base. Optimal formation conditions and main chemical-analytical characteristics of complex compounds of 6,7-dihydroxybenzo[b]pyrylium derivatives with Mo(VI) were determined, such as optimal pH value, complex stoichiometry, stability constants and molar absorption coefficients, LOQ and LOD for Mo(VI) in aqueous solutions. The complexes composition was determined using spectrophotometric methods: molar ratios, equilibrium shift and mass spectrometric data; the molar ratio Mo : L in complexes are 1: 2.

It was found that the most intensely colored and stable Mo(VI) complexes are formed from 6,7-dihydroxybenzo[b]pyrylium derivatives containing electron-accepting phenyl substituents at positions 2 and 4. For example, 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzo[b]pyrylium perchlorate forms a complex of Mo(VI) with a high yield at pH = 2,5, $\log\beta = 11,23$, $\lambda_{max} = 485$ nm and $\epsilon = 1,3 \cdot 10^4$; 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-(4'-chlorophenyl)benzo[b]pyrylium perchlorate – pH = 1.0, $\log\beta = 9.98$, $\lambda_{max} = 490$ nm, $\epsilon = 1,9 \cdot 10^4$; 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-(4'-bromophenyl)benzo[b]pyrylium perchlorate – pH = 1,5, $\log\beta = 10,18$, $\lambda_{max} = 495$ nm, $\epsilon = 2,3 \cdot 10^4$; 6,7 dihydroxy-2,4-diphenylbenzo[b]pyrylium chloride – pH = 2,5, $\lambda_{max} = 540$ nm, $\epsilon = 2,9 \cdot 10^4$, $K_{sp} = 19,1$ (insoluble in water). Last one were selected for the development of extraction-spectrophotometric methods for Mo(VI) determination.

The fifth chapter highlights the newly developed methods of spectrophotometric determination of Mo(VI) with cloud point extraction preconcentration at room temperature in the form of complexes with 6,7-

dihydroxybenzo[b]pyrylium derivatives in samples of tap and seawater, milk, rose hips and supplements. Under optimal conditions, the calibration curves are linear – $R^2 = 0,992-0,997$. Ions of alkali, alkaline earth metals, Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , also other ions in the ratio: 1:3400 (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cl^- , Br^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}); 1:350 (I^- , CO_3^{2-}); 1:30 (Cu^{2+} , Al^{3+}) – do not affect to determination of Mo(VI), and correctness of the results obtained. Interfering effects of Fe^{2+} and Fe^{3+} can be eliminated by masking them with sodium fluoride, ascorbic and malonic acids. The correctness was checked by the method of standard additives, as well as by comparison with the results of literature sources.

The proposed methods have several advantages: the use of small amounts of surfactants and organic solvents significantly reduces environmental pollution, does not require special equipment and additional time-consuming steps, such as long-term heating to reach the cloud point and cooling to separate phases, so the proposed methods are quite fast, sensitive and comply with the principles of "green chemistry".

The developed methods of pre-concentration and spectrophotometric determination of Mo(VI) have high reproducibility, are accurate, reliable and suitable for determining trace amounts of Mo(VI).

Some materials of the dissertation are introduced into the educational process of the Department of Analytical and Toxicological Chemistry, Faculty of Chemistry and Pharmacy Odesa I.I. Mechnikov National University.

Key words: 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives, synthesis, spectrophotometry, molybdenum, complex compounds, micellar extraction.

List of publications

Articles in which the principal results of the thesis were published:

1. Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Барбалат Д.А., Михайлова А.С. Комплексообразование Mo(VI) и W(VI) с некоторыми производными хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах. *Укр. хим. журн.* 2016. Т. 82. №11. С. 44-51.
2. Snigur D., Chebotarev A., Duboviy V., **Barbalat D.**, Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI).

- Microchem. J.* 2018, Vol. 142. P. 273-278.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
3. Снігур Д.В., Чеботарьов О.М., Барбалат Д.О., Щербакова Т.М. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики фторовмісних похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію. *Укр. хім. журн.* 2018. Т. 84, № 5. Р.50-55.
 4. Chebotarev A., **Barbalat D.**, Guzenko O., Zhrebko M., Snigur D. Complexation of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium and its halogen derivatives in solutions. *Ukr. Chem. Journ.* 2020. Vol 86, No 3. P.26-34.
<https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34>
 5. Snigur D., **Barbalat D.**, Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron.* 2020. Vol. 76, No 42. P. 131514. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34>
 6. Snigur D., **Barbalat D.**, Chebotarev A., Synievyd A., Bevziuk K. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chemical Papers.* 2021. Vol. 75. P. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
 7. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Снігур Д. В., Барбалат Д.О. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд). *Вісник Одеського національного університету. 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)

Works that additionally reflect the scientific results of the thesis:

8. **Барбалат Д.О.**, Чеботарьов О.М., Михайлова А.С., Снігур Д.В. Комплексоутворення Мо(VI) та W(VI) з деякими флуоровмісними похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах. *XVI Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017»: збірник наукових праць.* (м. Львів, 28-31 травня 2017 р.). Львів, 2017. С. А19.
9. **Barbalat D.**, Chebotarev A., Dubovyi V., Bevziuk K., Snigur D. Room Temperature Cloud Point Extraction: Application for Preconcentration and

- Spectrophotometric Determination of Molybdenum (VI). *EastWest Chemistry Conference*. (Lviv, October 10-12, 2018). Lviv, 2018. P. 133.
10. Ключкова А.А., **Барбалат Д.А.**, Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В. Экстракционно-спектрофотометрическое определение Mo(VI) с хлоридом 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия. *XX Міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»*. (м. Київ, 15-17 травня 2019 р.). Київ, 2019. С. 25.
 11. Жеребко М.В., **Барбалат Д.О.**, Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Комплексоутворення Mo(VI) з деякими галогенопохідними перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах. *XVII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії*. (м. Дніпро, 20-23 травня 2019 р.). Дніпро, 2019. С. 13.
 12. **Барбалат Д.О.**, Чеботарьов О.М., Синєвид А.С., Снігур Д.В. Спектрофотометричне визначення молібдену(VI) після його міцелярно-екстракційного концентрування. *Всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю «Аналітична хімія – методи та інструменти»*. (м. Ужгород, 15-17 травня 2019 р.). Ужгород, 2019. С. 35.
 13. **Барбалат Д.О.**, Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики нових похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. *Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні Тенденції»*. (м. Київ, 21-23 жовтня 2020 р.). Київ, 2020. С. 18.
 14. **Барбалат Д.О.**, Ключкова А.О., Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Вплив природи аніону на деякі спектроскопічні характеристики солей 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію. *XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії»*. (м. Київ, 20-22 травня 2020 р.). Київ, 2020. С. 195.
 15. **Барбалат Д.О.**, Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Міцелярна екстракція комплексів Mo(VI) з галогенпохідними перхлорату 6,7дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію. *XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії»*. (м. Київ, 19-21 травня 2021 р.). Київ, 2021. С. 8.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	10
1.1. Бензопірилієві солі: синтез та властивості.....	10
1.1.1. Синтез бензо[b]пірилієвих солей.....	13
1.1.2. Спектральні характеристики бензо[b]пірилієвих солей.....	21
1.1.3. Кислотно-основні рівноваги у розчинах похідних бензо[b]пірилію.....	24
1.2. Загальна характеристика Молібдену та його сполук.....	25
1.2.1. Стан іонів Молібдену(VI) у водних розчинах.....	27
1.2.2. Біологічна роль і токсичність сполук Молібдену	29
1.2.3. Методи визначення Мо(VI).....	30
1.3. Сучасні комбіновані спектрофотометричні методи визначення Мо(VI).....	37
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.....	42
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	43
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	59
2.1. Матеріали та реактиви.....	59
2.2. Прилади та обладнання	60
2.3. Методики експерименту.....	61
2.3.1. Методики синтезу β-дикетонів.....	61
2.3.2. Методики синтезу похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію.....	64
2.3.3. Дослідження кислотно-основних властивостей похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію.....	66
2.3.4. Дослідження розчинності солей 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілхроменілю.....	66
2.3.5. Квантово-хімічне дослідження кислотно-основних властивостей похідних 6,7 дигідроксибензо[b]пірилію.....	67
2.3.6. Дослідження комплексоутворення Мо(VI) з похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію.....	68
2.3.7. Методики оптимізації міцелярної екстракції комплексів Мо(VI) з похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію.....	70

2.3.8. Відбір та пробопідготовка зразків, що містять Mo(VI).....	73
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....	75
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	76
РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗО[b]ПІРИЛІЮ.....	78
3.1. Синтез похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію.....	78
3.2. Спектральні характеристики отриманих похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію.....	79
3.3. Кислотно-основні перетворення похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію.....	89
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	96
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	97
РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ 2,4-ЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ 6,7-ДИГІДРОКСИ[b]БЕНЗОПІРИЛІЮ З Mo(VI) У РОЗЧИНАХ.....	99
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	109
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	110
РОЗДІЛ 5. МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ КОМПЛЕКСІВ Mo(VI) З ПОХІДНИМИ 6,7-ДИГІДРОКСИ-БЕНЗО[b]ПІРИЛІЮ ТА ЇХ АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ.....	113
5.1. Міцелярна екстракція комплексу 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію з Mo(VI) та її аналітичне застосування.....	114
5.2. Міцелярно-екстракційне вилучення комплексів Mo(VI) з галогенопохідними 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію.....	118
5.3. Міцелярна екстракція комплексу 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензо[b]пірилію з Mo(VI) та її аналітичне застосування.....	121
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	126
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	127
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	130
ДОДАТКИ	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

- AAS – атомно-абсорбційна спектрометрія
AES – атомно-емісійна спектроскопія;
FAB – бомбардування прискореними атомами
ВЕРХ – високоефективна рідинна хроматографія
ДМСО – диметилсульфоксид
ДР – добуток розчинності
ДФДОХ – 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензо[b]пірилію хлорид
ЕТ-ААС – атомно-абсорбційна спектрофотометрія з електротермічною атомізацією
ІЧ – інфрачервоний
КР – комбінаційне розсіювання
КМ – кольорометрія
LOD – межа виявлення
LOQ – межа кількісного визначення
МС – мас-спектрометрія
МФДОХ – 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію перхлорат
о-ДОХ – орто-дигідроксихроменололи (орто-дигідроксибензо[b]пірилієві солі)
ПАР – поверхнево-активна речовина
ПВС – полівініловий спирт
РСА – рентгеноструктурний аналіз
ТГФ – тетрагідрофуран
ТМС – тетраметилсилан
ТШХ – тонкошарова хроматографія
УФ – ультрафіолетовий
ЯМР – ядерний магнітний резонанс
ESI – іонізація електроспреем
ICP – індуктивно-зв’язана плазма
DFT – теорія функціонала густини (density functional theory)
SCD – питома відмінність кольору
L – ліганд
 ϵ – молярний коефіцієнт світлопоглинання

ВСТУП

Актуальність теми. Цілеспрямований синтез нових хелатоутворюючих реагентів, що мають заздалегідь задані та покращені хіміко-аналітичні характеристики, є одним із завдань сучасної аналітичної хімії. На сьогоднішній день можливості синтетичної органічної хімії дозволяють модифікувати структуру реагентів шляхом введення функціональних груп, які можуть регулювати їх розчинність, спектральні характеристики та інші фізико-хімічні властивості. Уваги заслуговують похідні 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, препаративний синтез яких є відносно простим, а можливість введення замісників у положення 2 та 4 бензо[b]пірилієвого циклу відкриває шляхи для покращення їх селективності, зокрема до іонів есенційних елементів. В свою чергу, молібден відіграє важливу роль у біохімії тварин і рослин та є необхідним мікроелементом, проте його надлишкові кількості можуть негативно впливати на здоров'я людини. З іншого боку, молібден знаходиться в різноманітних геологічних породах, морських водах, конструкційних функціональних матеріалах та харчових продуктах в слідових кількостях, що вимагає вдосконалення не тільки методів його визначення, а також й методів попереднього концентрування.

З огляду на необхідність зменшення негативного впливу на навколишнє середовище та відповідності вимогам «зеленої хімії» актуальним завданням є розвиток мініатюризованих та міцелярно-екстракційних методів розділення та концентрування, які, з одного боку, вимагають попереднього зв'язування аналіту в електронейтральний комплекс, а з іншого – легко поєднуються зі спектрофотометрією.

Отже, перспективним вбачається систематичне дослідження шляхів синтезу похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, вивчення їх кислотно-основних, спектральних та фізико-хімічних властивостей, а також пошук нових аналітичних форм на основі їх комплексів з Mo(VI) для розробки простих і чутливих спектрофотометричних методик його визначення після попереднього міцелярно-екстракційного концентрування.

Зв'язок роботи з науковими темами, програмами, планами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова відповідно до теми № 145 "Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікро кількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями" (2015-2020 р, номер держ. реєстрації 0115/U001937).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягає в синтезі нових похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, дослідженню їх фізико-хімічних властивостей, виявленню нових аналітичних форм на основі їх комплексів з Mo(VI) та розробці простих, чутливих та екологічно безпечних спектрофотометричних методик його визначення з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. Конденсацією пірогалолу А з відповідними β -дикарбонільними сполуками здійснити спрямований синтез нових похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію.
2. Методами ^1H і ^{13}C ЯМР спектроскопії, ІЧ- та КР-спектроскопії, а також мас-спектрометрії встановити структуру синтезованих реагентів.
3. Методами спектрофотометрії, кольорометрії та з залученням квантово-хімічних розрахунків вивчити кислотно-основні властивості функціональних груп синтезованих похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, запропонувати ймовірний механізм протолітичних перетворень в їх водних розчинах та встановити відповідні константи іонізації.
4. Систематично дослідити комплексоутворення синтезованих похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію з Mo(VI) у розчинах та встановити оптимальні умови взаємодії, склад, стійкість і відповідні хіміко-аналітичні характеристики відповідних аналітичних форм.
5. Вивчити умови та особливості утворення міцелярної фази неіоногенної поверхнево-активної речовини Тритону Х-100 за кімнатної температури та

вилучення нею нових аналітичних форм Mo(VI).

6. Розробити та апробувати нові методики спектрофотометричного визначення Mo(VI) після його попереднього міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексів з синтезованими похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію.

Об'єкт дослідження – синтезовані похідні 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, відповідні комплексні сполуки з молібденом(VI) та їх міцелярно-екстракційне концентрування.

Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості нових похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію та хіміко-аналітичні характеристики нових аналітичних форм на основі їх комплексів з молібденом(VI).

Методи дослідження – ІЧ-КР-спектроскопія, ЯМР-спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, мас-спектрометрія, кольориметрія, спектрофотометрія в ультрафіолетовій і видимій областях спектру, потенціометрія, квантово-хімічні DFT-розрахунки.

Наукова новизна одержаних результатів. Синтезовано низку 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, 8 з яких отримані вперше. Структуру синтезованих сполук підтверджено методами ІЧ-, КР- та ЯМР-спектроскопії, а також методом мас-спектрометрії. Для 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію перхлорату (МФДОХ) одержано та розшифровано рентгенівську дифрактограму і отримано молекулярну структуру реагенту. З використанням підходів кольориметрії та спектрофотометрії із залученням квантово-хімічних розрахунків запропоновано деталізовану схему кислотно-основних перетворень у розчинах одержаних похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію і визначено константи іонізації відповідних функціональних груп. Досліджено та ідентифіковано нові аналітичні форми на основі комплексів синтезованих 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію з Mo(VI): встановлено оптимальні умови комплексоутворення та відповідні хіміко-аналітичні характеристики. Вперше показано можливість поєднання міцелярної екстракції за кімнатної температури

для концентрування Mo(VI) у вигляді комплексів з похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію з подальшим спектрофотометричним детектуванням.

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновано нові аналітичні форми на основі комплексів Mo(VI) із синтезованими 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію. Виявлені аналітичні форми покладено в основу розробки простих, чутливих та екологічно привабливих методик спектрофотометричного визначення Mo(VI) з його попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у вигляді відповідних комплексів. Обґрунтовано використання міцелярної екстракції за кімнатної температури як швидкого, ефективного та недорогого методу попереднього концентрування, який відповідає принципам «зеленої хімії». Розроблені комбіновані спектрофотометричні методики апробовано при аналізі зразків вод різних категорій, харчових продуктів, фармацевтичних препаратів, рослинної сировини та показано, що за своїми аналітичними характеристиками не поступаються, а в деяких випадках навіть краще відомих аналогів.

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І. Мечникова.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних даних, основний обсяг експериментальних досліджень та обробку одержаних результатів виконано безпосередньо автором. Постановка мети і завдань дослідження, а також аналіз, узагальнення отриманих результатів проведені спільно з науковим керівником к.х.н. Д.В. Снігуром. Квантово-хімічні розрахунки проведено у співпраці з к.х.н., доц. М.М. Фізером (ДВНЗ «Ужгородський національний університет»), а рентгеноструктурний аналіз виконано к.х.н., с.н.с. С.В. Шишкіною (НТК «Інститут монокристалів» НАН України). Автор вдячний к.х.н., доц. О.М. Чеботарьову за участь в обговоренні результатів досліджень.

Апробація результатів дисертації. Основні матеріали дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на наступних конференціях: Наукова

конференція «Львівські хімічні читання – 2017» (Львів, 2017); EastWest Chemistry Conference (Lviv, 2018); Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії (Дніпро, 2019); Аналітична хімія – методи та інструменти (Ужгород, 2019); Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні Тенденції» (Київ, 2020); Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2019, 2020, 2021 рр.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 7 статей у фахових періодичних наукових виданнях, зокрема 3 у виданнях, які індексуються наукометричною базою Scopus та 8 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку цитованої літератури, що нараховує 206 джерел, містить 38 рисунків, 22 таблиці та 2 додатки. Загальний обсяг дисертації складає 148 сторінок машинописного тексту.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Бензопірилієві солі: синтез та властивості

Шестичленні гетероцикли, які містять атом Оксигену – важлива група органічних сполук, що широко розповсюджені в рослинах. Похідні солей 3-гідрокси-2-фенілбензо[b]пірилію називаються антоціанідинами, а відповідні глікозиди – антоціанами, вони забарвлені в червоний, синій чи фіолетовий кольори, сполуки без 3-гідроксигрупи називаються дезоксиантоціанідинами, зазвичай, мають жовто-помаранчеве забарвлення [1,2]. З антоціанів шість найчастіше зустрічаються у рослинах: пеларгонідин, ціанідин, пеонідин, дельфінідин, петунідин та мальвідин [3].

У 1881 році М. Ненцький та Н. Зібер вперше отримали подібні до антоціанів сполуки – 2-фенілбензо[b]пірилієві солі (формула г, рис. 1.1) [4].

Деякі солі пірилію використовуються як біомаркери [5], солі 2-арилбензо[b]пірилію – барвники в лазерній техніці, сполуки 2-(гідроксифенілвініл)бензо[b]пірилію чутливі до світла і є рН-індикаторами[6]. Екстракти антоціанів з рослин дозволені в якості харчових добавок (E163) для заміщення деяких синтетичних барвників [3,7]. Антоціани і подібні їм бензопірилієві структури використовують в медицині в якості антиоксидантів і добавок, що перешкоджають і знижують темпи розвитку ракових захворювань [8], досліджувались також їх анальгетичні властивості [9]; в косметичних засобах антоціани мають стабілізуючий ефект [5,6]. Солі 6,7- та 7,8-дигідроксибензо[b]пірилію використовуються в аналітичній практиці як реагенти для фотометричного і екстракційно-фотометричного визначення іонів полівалентних металів [10-12].

Згідно з чинними правилами номенклатури IUPAC (Рекомендації IUPAC 1993, RC82.3) загальна назва пірилій зберігається, а гетероатом оксигену нумерується 1. Біциклічний пірилієвий катіон називається 1-бензопірилієм, бензо[b]пірилієм чи хроменілієм, його можна розглядати як заряджену похідну сполуку 2H-1-бензопірану чи заряджене заміщене гетероциклічної похідної

нафталіну. Ізомерний йому біциклічний пірилієвий іон називається 2-бензопірилій, бензо[с]пірилій чи ізохроменілій, а 2-фенілбензо[б]пірилій чи 2-фенілхроменілій (рис. 1.1 г) має тривіальну назву флавоноїлій.

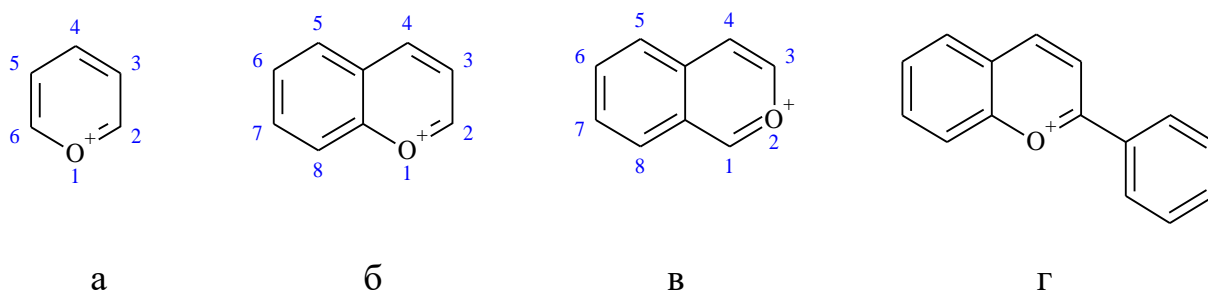


Рис. 1.1. Структура пірилієвих катіонів: а – пірилій; б – бензо[б]пірилій; в – бензо[с]пірилій; г – 2-фенілбензо[б]пірилій.

За рентгенівськими кристалографічними даними пірилієве кільце є планарним, довжини зв'язків вказують на ароматичну делокалізацію позитивного заряду по всьому гетероциклічному кільцю, але при цьому відстані зв'язків зростають у порядку $O-C2$ (1,33–1,35 Å) < $C2-C3$ (1,36–1,38 Å) < $C3-C4$ (1,38–1,40 Å) [13,14].

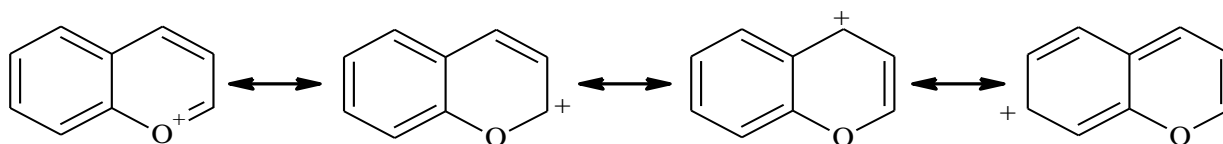
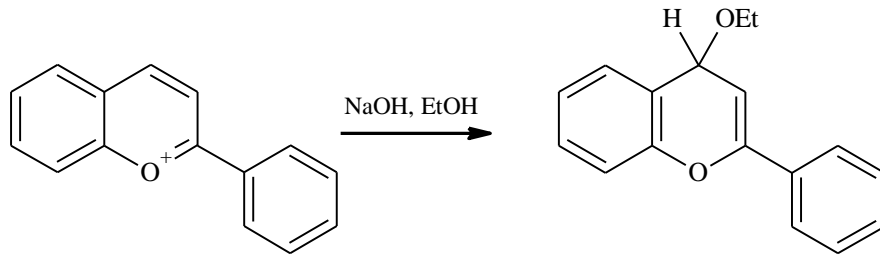


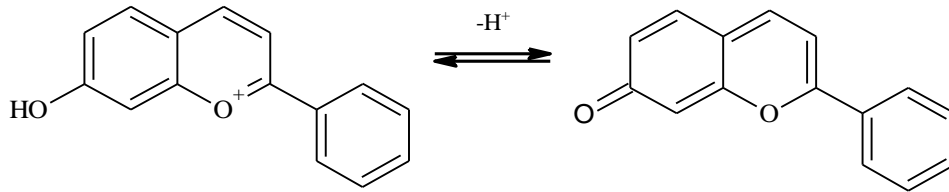
Рис. 1.2. Резонансні структури катіону бензо[б]пірилію.

Резонансні структури для бензо[б]пірилієвого катіону (рис. 1.2) вказують на те, що позитивний заряд локалізується в більшій мірі в 2- і 4-положенні, що підтверджується ЯМР-спектроскопією та теоретичними розрахунками, тому атакуючий нуклеофіл зазвичай приєднується до 2- або 4-положення, з можливим розкриттям циклу. В розчинах солі бензо[б]пірилію стійкі лише при низьких значеннях рН, а в твердому стані в поєднанні з аніонами сильних кислот (ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- та інш.) [15].

Вода та спирти приєднуються в положення 2, іноді 4, при цьому утворюються хроменолі чи естери хроменолів [14].

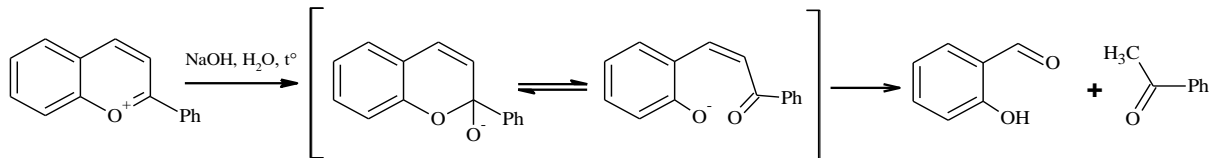


3-гідроксипохідні переходять в бетаїнову форму, тоді як 7-гідроксипохідні переходять в псевдооснову з хіноїдною структурою.

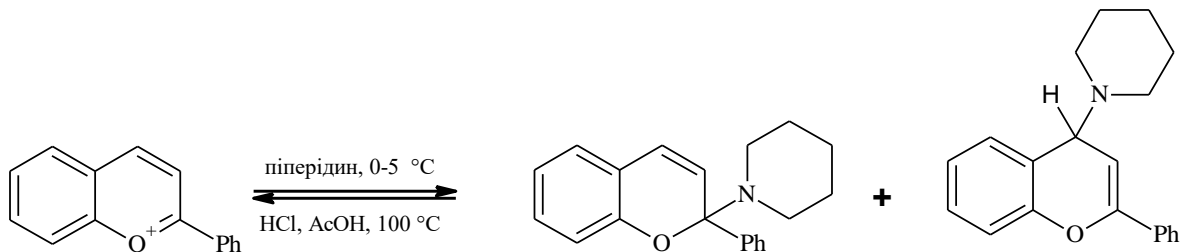


В чистому вигляді важко виділити 2-хроменолои, оскільки вони завжди знаходяться в рівновазі з халконами [16].

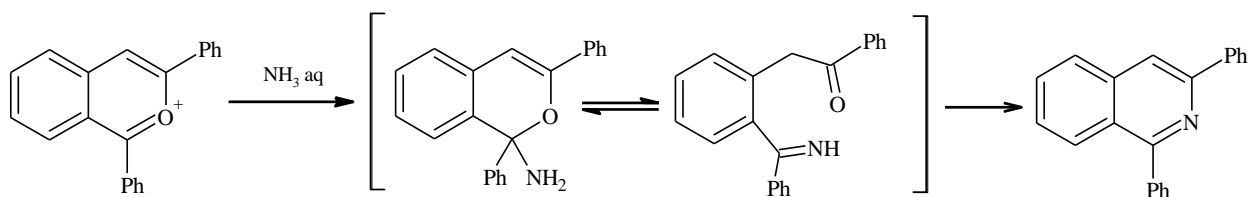
При лужній обробці кільце розкривається, потім розривається зв'язок С-С з утворенням відповідних 2-гідроксибензальдегіду та кетону:



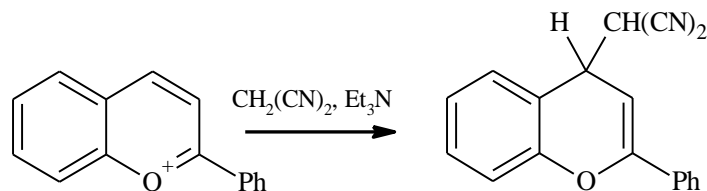
Аміак та аміни вступають в реакцію приєднання з бензо[*b*]пірилієм. Для деяких вторинних амінів можна виділити відповідні продукти взаємодії [17]:



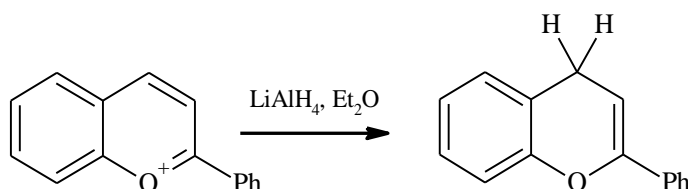
Солі бензо[*b*]пірилію не можуть бути перетворені в хіноліни чи хінолонієві солі, через реакцію з аміаком чи первинними амінами, проте бензо[*c*]пірилієві солі легко перетворюються в ізохіноліни або ж ізохінолонієві солі відповідно [18]:



Вуглецеві нуклеофіли, такі як металоорганічні сполуки [19], еноляти, нітрили, нітрометан [20] і димедон [21] приєднуються до солей флавоноїлію в положення 4.



Каталітичне гідрування флавоноїлієвих солей зазвичай проходить просто і призводить до насичення гетероциклічного кільця. Алюмогідрид літію відновлює солі флавоноїлію, утворюючи 4Н-хромони [22]:



В свою чергу 3-метокси похідні перетворюються в 2Н-хромони [23], а бензо[с]пірилієві солі гідруються в положення 1 [24].

Солі можуть окислюватися до флавонів нітратом талію (III), а сам бензо[б]пірилій може бути перетворений в кумарин за допомогою діоксиду марганцю [25]. Окиснення за Бейером-Віллігером дозволяє дослідити дві «половинки» молекули окремо (після ефірного гідролізу продукту) [26].

1.1.1. Синтез бензо[б]пірилієвих солей

В більшості випадків, атом Оксигену пірилієвого кільця переходить з фенольного гідроксилу. Фенольний компонент реагує з карбонільною сполукою з утворенням двох нових зв'язків або одного (при внутрішньомолекулярній циклізації). Найбільше значення мають реакції фенолів з тривуглецевими сполуками; партнером в даних перетвореннях повинна бути 1,3-біфункціональна карбонільна сполука з термінальною акцепторною групою. Такі реакції протікають в присутності кислот Льюїса, таких як FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , або кислот Брьонстеда: HCl (газ), HBr , HClO_4 , H_2SO_4 та інших [27-30].

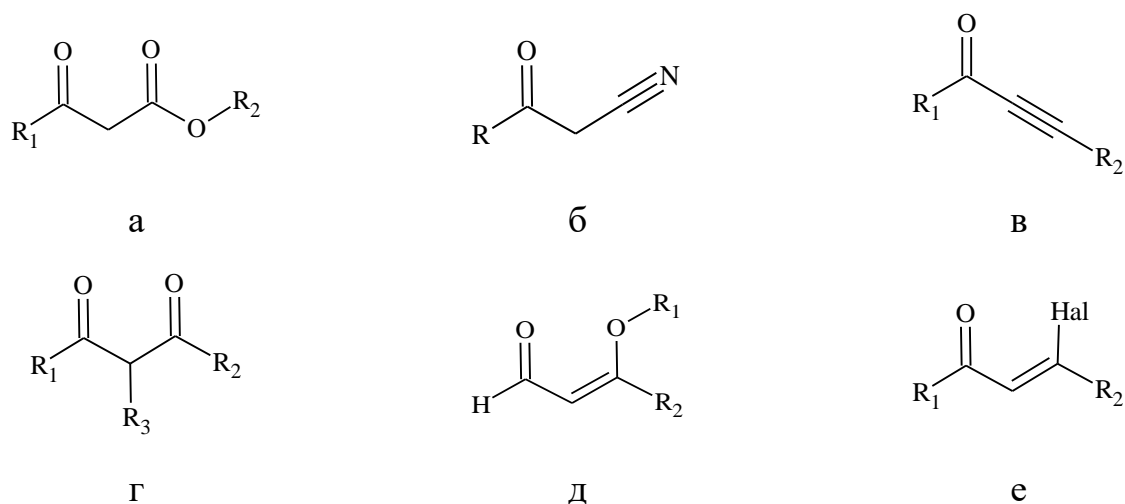
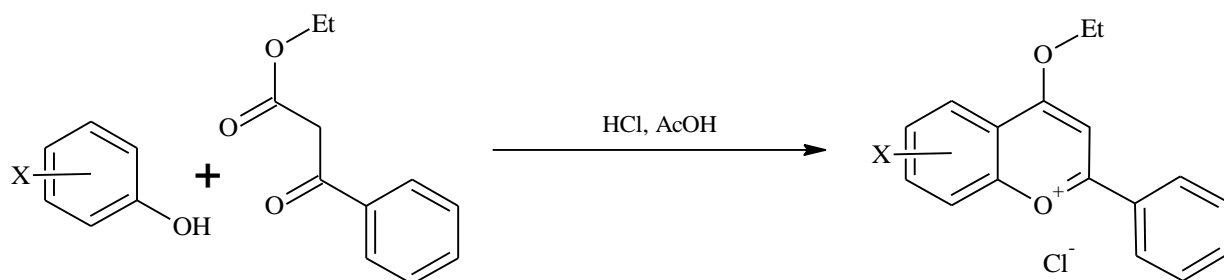
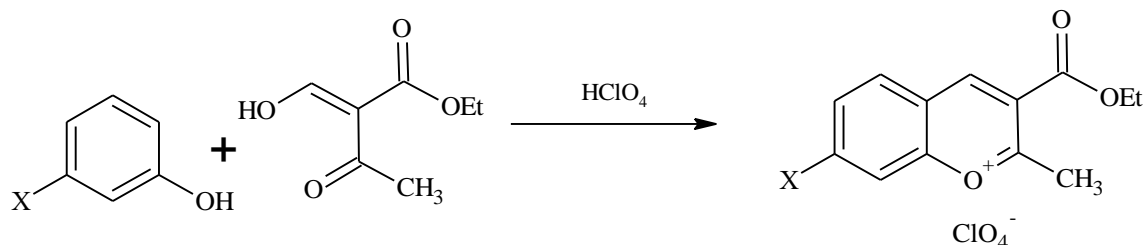


Рис. 1.3. Основні тривуглецеві компоненти здатні до реакції з фенолами: а – 3-оксокарбоксільні естери, б – 3-оксокарбонітрили, в – проп-2-іони, г – алкан/арил-1,3-діони, д – 3-алкоксипропеналі, е – 1-галогенпропенони.

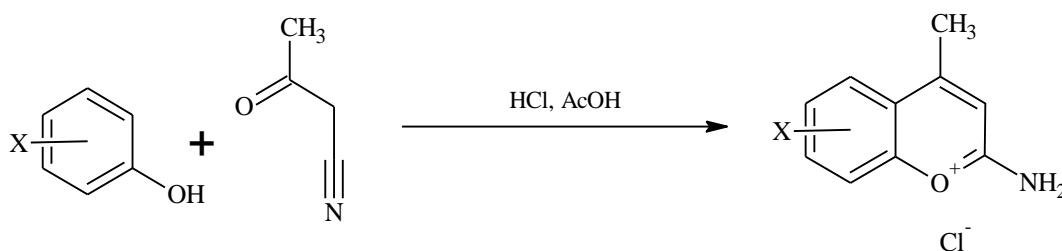
Обмежена реакційна здатність 3-оксоестерів зумовлює використання в якості фенольної компоненти активних полігідроксифенолів. В ході даної реакції утворюються солі 4-алкоксибензо[*b*]пірилію [31]:



Реакцією 2-(етоксиметил)-3-оксобутаноату з фенолами одержують 3-карбоксіл-2-бензо[*b*]пірилієві солі. В даному випадку карбоніл естерної групи не взаємодіє з фенолами [27]:



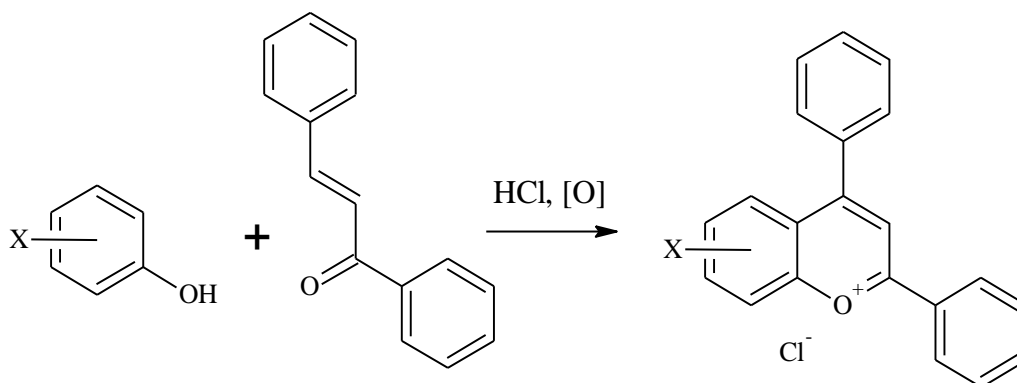
Реакцією фенолів з 3-оксопропанонітрилами отримують 2-амінобензо[*b*]пірилієві солі, які легко можуть гідролізувати до 2*H*-1-бензопіран-2-ону [32]:



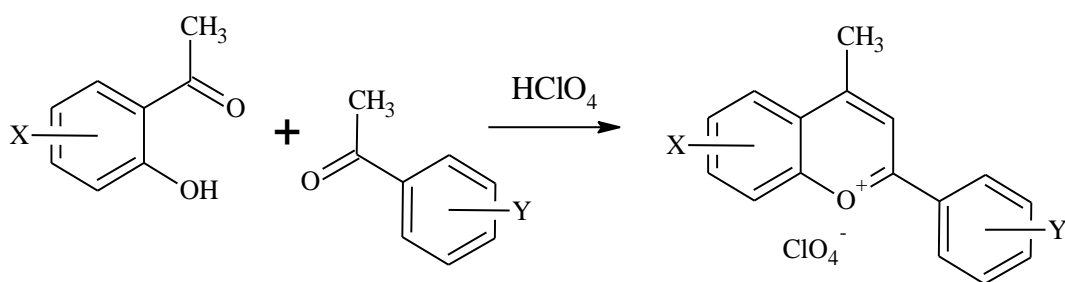
Ацетиленові кетони, наприклад, 1-арил-2-іони, що є синтетичними еквівалентами 1,3-дикетонів беруть участь у регіоселективній конденсації з активованими фенолами, утворюючи бензо[*b*]пірилієві солі, зазвичай з дуже великими виходами [30, 33, 34]:



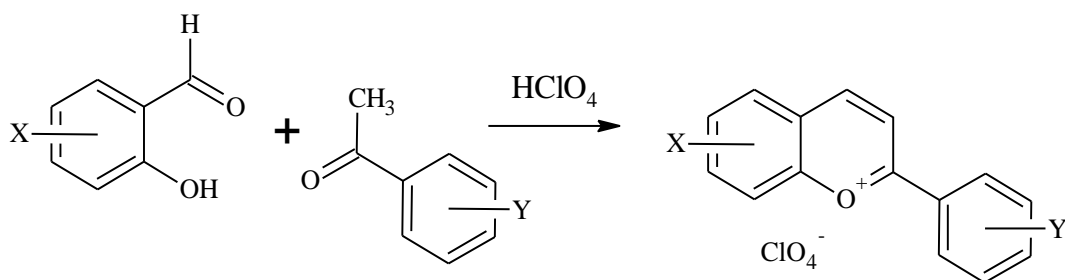
Реакція вінілкетонів, зокрема 1,3-диарилпропен-2-енонів (халконів), з фенолами є важливим методом отримання бензо[*b*]пірилієвих солей, тому що багато халконів є доволі доступними сполуками. Оскільки в ході реакції утворюється 4Н-1-бензопірани, для утворення бензо[*b*]пірилієвих солей необхідне використання окисника, наприклад, тетрахлоро-1,4-хінону або солей трифенілметилкарбенію [18, 35,36].



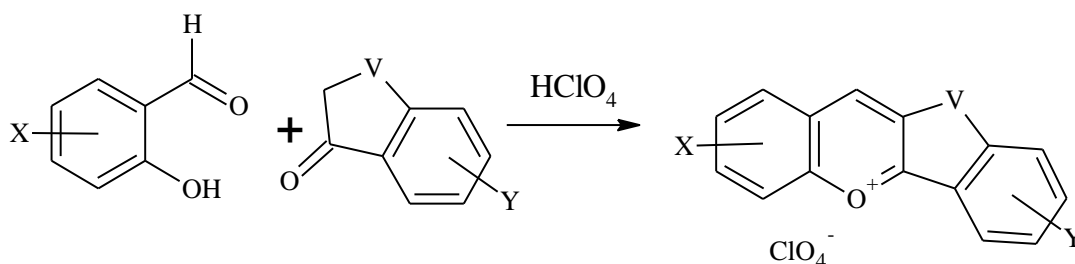
Реакція похідних 2-гідроксиацетофенону, що містять електронодонорні замісники з похідними ацетофенону в присутності перхлоратної кислоти дає 2-арил-4-метилбензопірилієві солі з середніми виходами [37-39]:



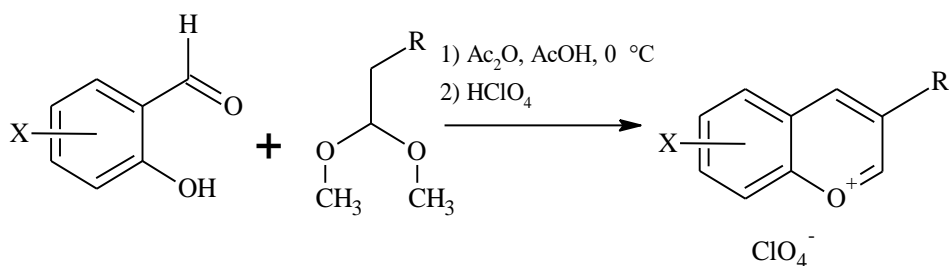
Хоча конденсація 2-гідроксибензальдегідів (похідних саліцилового альдегіду) з диалкілкетонами успішна лише за спеціальних структурних умов (наприклад, з трет-бутилметилкетонам), їх конденсація з арил-алкілкетонами, найчастіше з ацетофенонами, є загальноприйнятним методом, що дає помірний чи високий вихід, а проводиться з різноманітними конденсуючими агентами (перхлоратна кислота, хлорид заліза (III), тетрафторборна кислоти, сульфатна кислота, хлороводень). Зазвичай вихідні речовини розчиняють у полярному розчиннику і потім додають конденсуючий агент [40]:



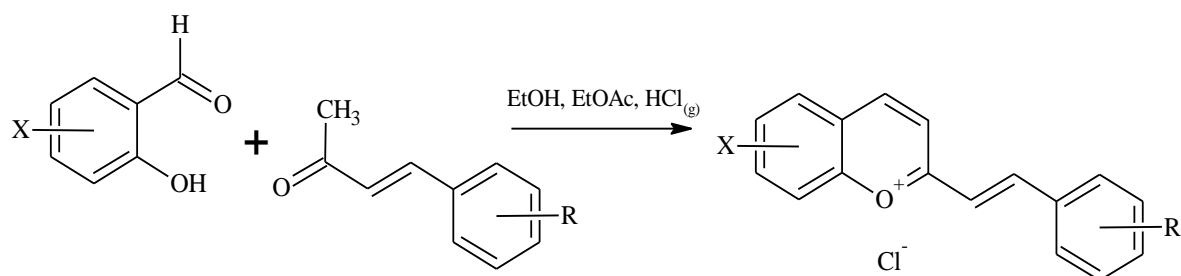
Реакція 2-гідроксибензальдегідів із заміщеними ацетофенонами дає 2-арил-3-заміщені солі бензо[b]пірилію. У найпростішому випадку пропіофенони дають 2-арил-3-метилбензо[b]пірилієві солі, тоді як 1,2-діарилетанони дають 2,3-діарилбензо[b]пірилієві солі. Функціональна група $-CH_2CO-$ може також бути частиною гетероциклічної структури, реакції в такому випадку проходять з помірно високими виходами [41-44].



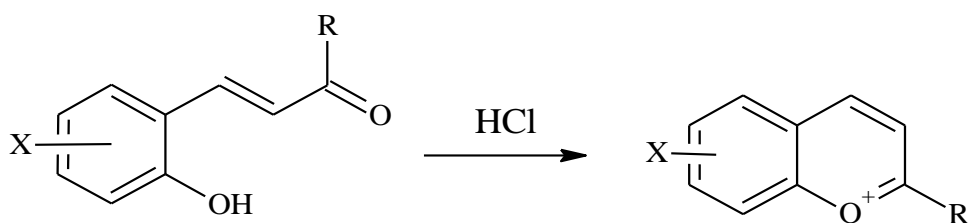
Кислотнокаталізована конденсація вільних α -метиленових альдегідів з 2-гідроксибензальдегідами дає незначні виходи солей бензо[*b*]пірилію [45], використання відповідних ацеталів дає змогу підвищити виходи [39, 46]:



Похідні 2-гідроксибензальдегіду реагують з 1-арилбут-3-ен-2-онами, тобто вініловими аналогами ацетофенонів, з утворенням 2-(2-стирил)-бензо[*b*]пірилієвих солей [47]:

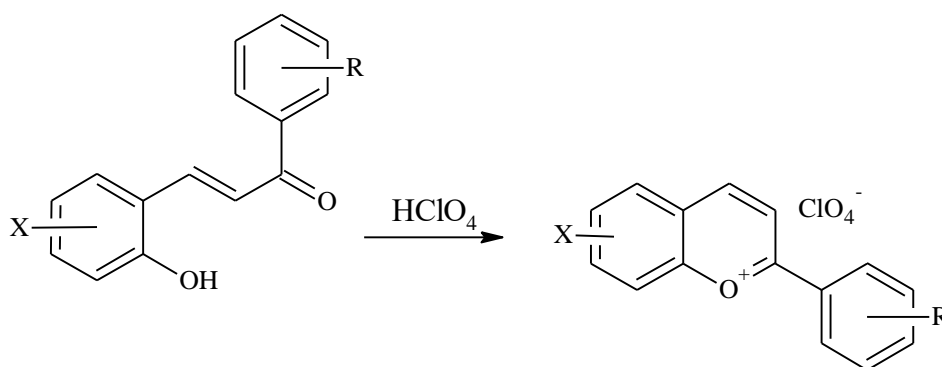


3-(2-гідроксиарил)проп-2-ен-1-они – привабливі вихідні сполуки для одержання 2-заміщених бензопірилієвих солей. Їх циклізація проходить добре в присутності перхлоратної кислоти або газоподібного хлороводню в діетиловому етері [48,49]:

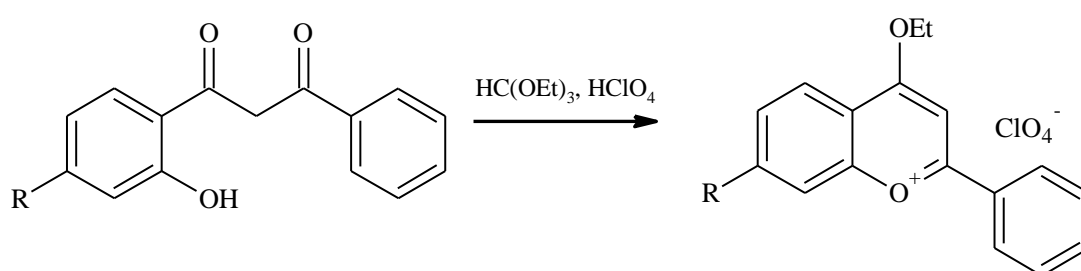


При циклізації 4-(2-гідроксифеніл)бут-3-ен-2-ону в присутності хлороводню і ароматичного альдегіду, первинний продукт, що має реакційноздатну 2-метильну групу, конденсується з альдегідом, утворюючи 2-(2-арилвініл)-бензо[*b*]пірилієву сіль.

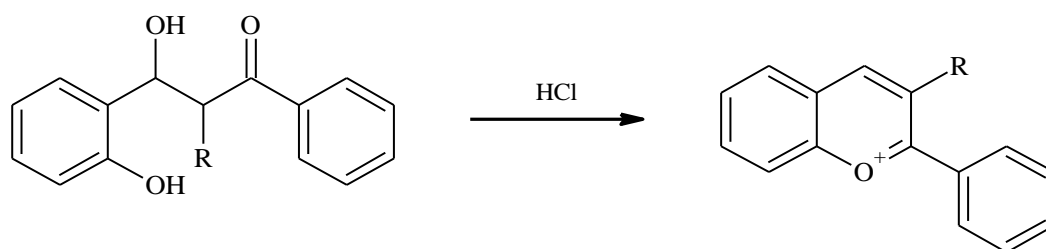
1-арил-3-(2-гідроксиарил)проп-2-ен-1-они (2-гідроксихалкони) легко циклізуються з утворенням 2-арилбензо[*b*]пірилієвих солей, а електронегативні замісники не заважають циклізації [50,51]:



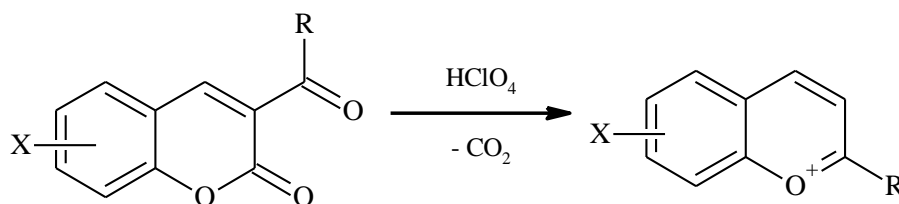
Дибензоїлметани можуть бути перетворені в 4-етоксипохідні, а останні – в солі бензо[*b*]пірилію шляхом обробки триетилортоформіатом і перхлоратною кислотою [6]:



3-гідрокси-3-(2-гідроксифеніл)пропанони-1 циклізуються з відщепленням води до солей 2-арилбензо[*b*]пірилію [52]:

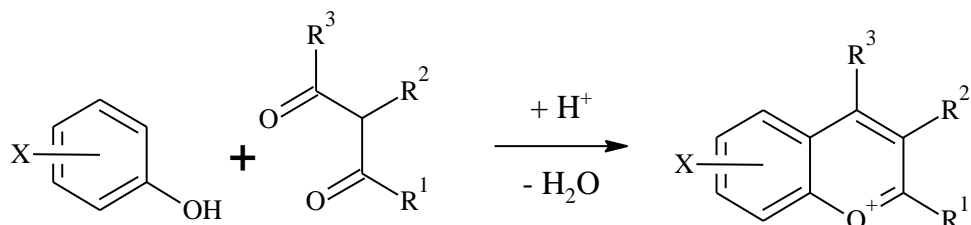


3-ацил-2Н-1-бензопіран-2-они, що отримують реакцією 2-гідроксибензальдегідів з алкіл-3-оксоестерами, під дією сильних неорганічних кислот можуть перетворюватись в 2-заміщені бензо[*b*]пірилієві солі, реакція супроводжується декарбосилуванням з перегрупуванням [6].



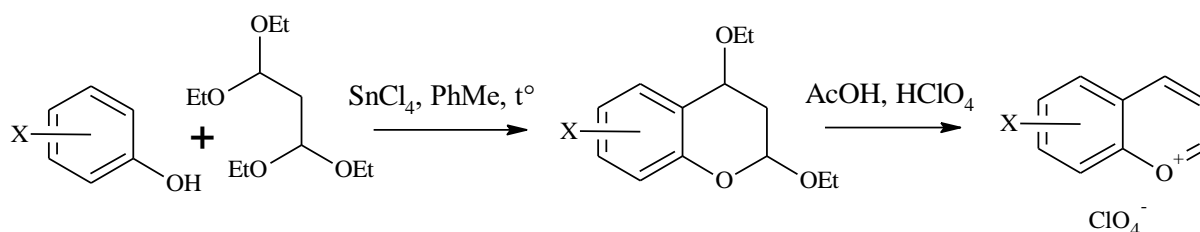
Реакції фенолів з 1,3-дикарбонільними сполуками

Бензо[*b*]пірилієві солі утворюються при взаємодії активованих фенолів з різноманітними 1,3-дикарбонільними сполуками в кислому середовищі, в присутності дегідратуючих агентів [53] за загальною схемою:

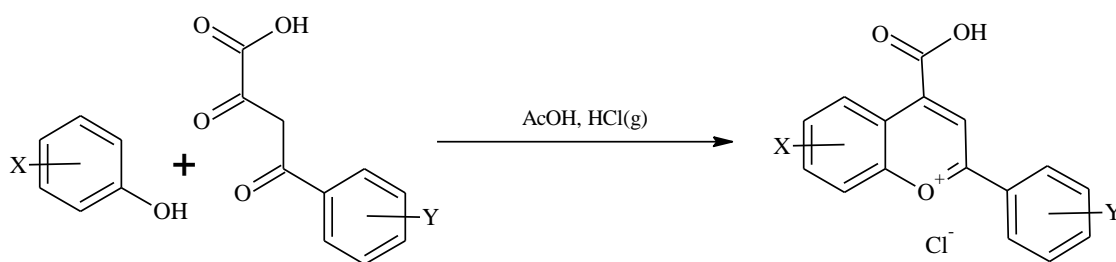


Обов'язкова присутність електродонорних груп в фенольній компоненті: доволі легко реакція відбувається вже між 1,3-дикетоном і резорцином, оскільки другий гідроксил полегшує циклічну електрофільну атаку. Цей синтез може давати суміші з несиметричними 1,3-дикетонами, і тому він добре підходить для синтезу бензо[*b*]пірилієвих сполук з однаковими групами в положенні 2 і 4, [54]. Однак 1,3-дикетони, у яких дві карбонільні групи значно різняться за реакційною здатністю, можуть давати високий вихід лише одного продукту [52, 54].

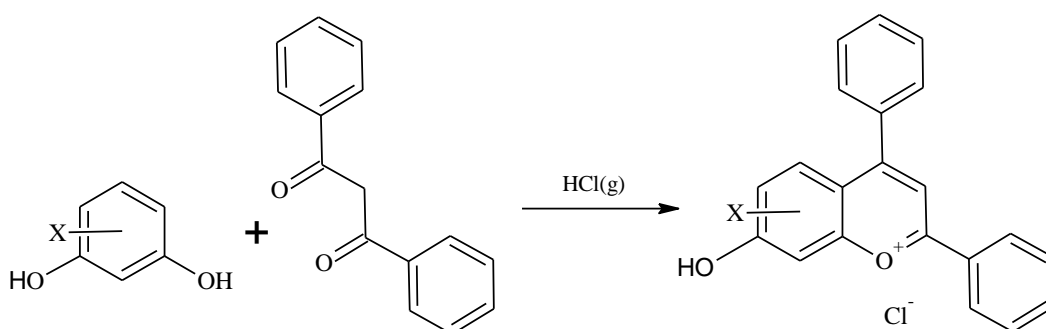
Для похідних бензо[*b*]пірилію незаміщених в гетероциклі може бути використаний бісацеталь малонового диальдегіду: у цьому випадку спочатку отримують гетероциклічний етер, з якого потім елімінують дві молекули етанолу [55].



4-арил-2,4-діоксипутанові кислоти з багатоатомними фенолами дають 2-арил-4-карбоксилбензо[*b*]пірилієві солі з помірними та хорошими виходами (50-93%) [32]:



Дибензоїлметан (1,3-дифенілпропан-1,3-діон) реагує з резорцином і його похідними в присутності хлороводню, утворюючи 2,4-дифенілбензо[*b*]пірилієві солі. З несиметричними аналогами утворюються суміші ізомерів [53]:



Подібні конденсації активованих фенолів та 1,3-діоксосполук, що протікають під дією хлороводню в розчинах етерів, мають помірні виходи. Більші виходи досягаються при використанні відповідних комплексів 1,3-діоксосполук із трифторидом бору. Процес протікає через циклічний комплекс і дає змогу досягати виходів на рівні 50-83%.

Конденсація полігидроксифенолів з 1,3-діоксосполуками є найбільш зручним методом для синтезу *o*-діоксихроменілієвих солей через простоту отримання 1,3-діоксосполук та їх доступність. Реакцію зазвичай проводять в оцтовокислому середовищі при пропусканні газоподібного хлороводню [31] чи в присутності сильних кислот (HBr, HClO₄, HPF₆ та інших); вихід зазвичай від помірного до високого (40-95%).

Для очищення *o*-діоксихроменілієвих солей використовують перекристалізацію їх з органічних розчинників: з оцтової кислоти [31] чи спиртово-солянокислих розчинів [56,57] та інших. Також описано методи очищення через пікрати або через свинцеву сіль, у вигляді якої *o*-діоксихроменіли повністю осідають з водних або спиртових розчинів [58].

1.1.2. Спектральні характеристики бензо[*b*]пірилієвих солей

*УФ-видимі спектри бензо[*b*]пірилієвих солей*

В УФ-спектрі незаміщеного бензо[*b*]пірилію перхлорату присутня інтенсивна смуга при 350 нм ($\epsilon = 3400$), положення якої залежить від замісників та природи розчинника [59,60]. Солі 2-фенілбензо[*b*]пірилію поглинають у діапазоні 400–590 нм, а антоціанідини та їх глюкозиди – антоціани мають широку смугу поглинання в області 380–540 нм [59].

У роботі [60] досліджено спектри світлопоглинання та флуоресценції 80 різних заміщених солей флавілію (2-фенілбензо[*b*]пірилію) та їх 2-нафтилзаміщених. У табл. 1.1 наведено основні характеристики спектрів поглинання та флуорисценції. Положення смуги поглинання з найбільшою довжиною хвилі залежить від електронодонорної сили замісника: чим більша електронодонорна сила, тим більший батохромний зсув і він більш виражений, якщо замісник знаходиться в 4'-положенні, ніж в 7-му положенні. Крім батохромного зсуву, може відбутися значна зміна форми смуги.

Було показано (рис. 1.5), що спектральні властивості 2-арилбензо[*b*]пірилієвих сполук також сильно залежать від можливості обертання арильної групи навколо формального одинарного зв'язку, а також від типу ароматичного кільця в 2-му положенні (феніл, нафтил, біфеніл). Як правило, сполучення містковим спейсером супроводжується батохромним зсувом смуги поглинання, а також звуженням та посиленням інтенсивності плеча та збільшенням молярного коефіцієнту світлопоглинання [60].

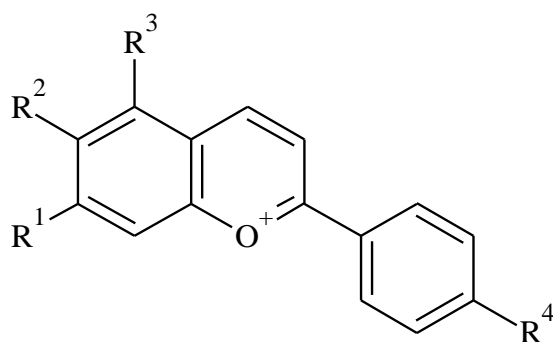
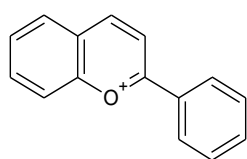


Рис. 1.4. Заміщені похідні 2-фенілбензо[*b*]пірилії перхлорату (замісники наведено в табл. 1.1)

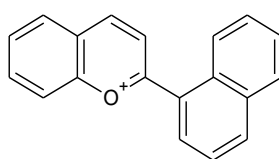
Характеристики УФ-видимих спектрів поглинання та флуорисценції похідних 2-фенілбензо[*b*]пірилію перхлорату в ацетонітрильних розчинах

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ_a , нм	ϵ , л/(моль·см)	λ_f , нм	ϕ_f
H	H	H	H	394	20300	450	0,10
H	H	H	Me	409	39500	464	0,61
H	H	H	Ph	432	32800	568	0,13
H	H	H	OMe	439	49300	506	0,004
OMe	H	H	H	429	23900	485	0,54
OMe	H	H	OMe	460	52600	506	0,39
H	Benzo		OMe	473	48700	524	0,45
H	H	H	NMe ₂	535	32900	-	-
NMe ₂	H	H	H	519	21800	625	0,006
NEt ₂	H	H	H	522	24500	613	0,005
NMe ₂	H	H	NMe ₂	592	75900	633	0,005
NMe ₂	H	H	Ph	531	17000	634	0,011
H	Benzo		NMe ₂	559	54600	-	-

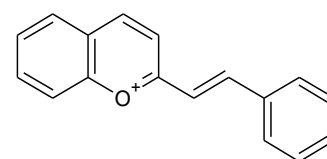
λ_a – довжина хвилі максимуму смуги поглинання; ϵ – коефіцієнт молярного світлопоглинання; λ_f – довжина хвилі максимуму флуоресценції; ϕ_f – квантовий вихід флуоресценції.



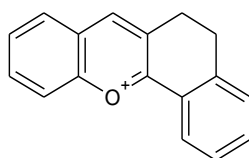
$\lambda_a = 394$ нм, $\epsilon = 20300$



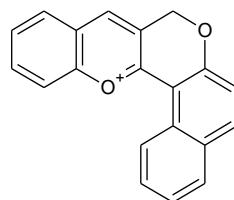
$\lambda_a = 442$ нм, $\epsilon = 29000$



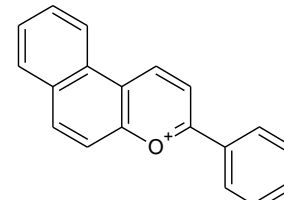
$\lambda_a = 506$ нм, $\epsilon = 49000$



$\lambda_a = 412$ нм, $\epsilon = 24000$



$\lambda_a = 500$ нм, $\epsilon = 21300$



$\lambda_a = 445$ нм, $\epsilon = 27800$

Рис. 1.5. Структури та основні характеристики спектрів світлопоглинання похідних бензо[*b*]пірилію перхлорату

Коливальні спектри (ІЧ-КР) бензо[b]пірилієвих солей

Солі катіону бензо[b]пірилію в ІЧ- та КР-спектрах мають ряд характеристичних смуг коливань [61, 62].

Таблиця 1.2

Характеристики коливальних спектрів похідних бензо[b]пірилію

Область, cm^{-1}	Інтенсивність*		Віднесення
	ІЧ	КР	
3100-3010	w-m	m-s	С-Н вал. коливання
1650-1615	vs	s	Планарні коливання бензо[b]пірилієвого кільця
1560-1520	vs	s	
1520-1465	m	s	
1450-1400	m	s	
1000-970	m	s	С-Н непланарні коливання
~960	s	m-s	
~775	m	m-s	

*Інтенсивність смуг коливальних спектрів: vs – дуже сильна (very strong), s – сильна (strong), m – середня (medium), w – слабка (weak).

ІЧ-спектри 6,7-діоксихроменолів та їх комплексів в області $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ описані в роботі [63]. Широкі смуги середньої інтенсивності в ІЧ-спектрах, що спостерігаються в області $3420\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, відповідають валентним коливанням гідроксильних груп. Характер смуг дозволяє зробити висновок, що ОН-групи зв'язані сильним водневим зв'язком. Інтенсивна смуга в області $1650\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$ відноситься до планарних коливань С-О-С пірилієвого кільця [64], а смуги в діапазоні $1610\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ відповідають коливанням зв'язків С-С в пірилієвому кільці. В області $1530\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ присутні декілька смуг коливань С-С бензопіранольної системи.

Для кожної окремої сполуки в спектрах наявні характерні особливості, зумовлені присутністю тих чи інших замісників. Наприклад, феніл проявляється в спектрах комбінаційного розсіювання інтенсивною смугою при $1010\text{-}990\text{ cm}^{-1}$, що відповідає скелетним коливанням.

^1H і ^{13}C ЯМР спектри пірилієвих та бензопірилієвих солей

Сигнали атомів гідрогену в положеннях 2 та 4 зміщені в область слабого поля і знаходяться в діапазоні 8,6–9,9 м.д. [65].

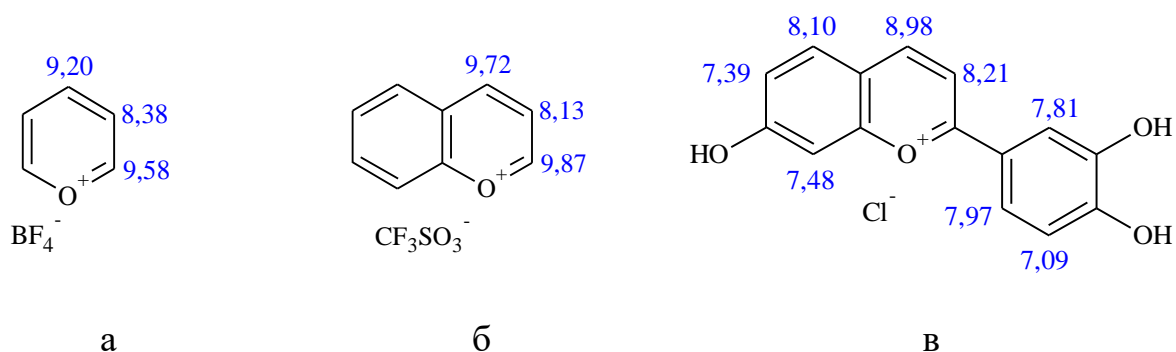


Рис. 1.6. Характеристики ^1H ЯМР спектрів сполук пірилію (а), бензо[б]пірилію (б) та 2-(3,4-дигідроксифеніл)-7-гідроксибензо[б]пірилію (в).

Позитивний заряд сильно впливає на атоми карбону в 2 та 4 положенні пірилієвого циклу. Відповідні сигнали ЯМР ^{13}C для 2-фенілбензо[б]пірилію (структура а, рис. 1.6) та 2-(2,4-дигідроксифеніл)-5,7-дигідроксихроменілю – 3-дезоксiantoціанідину (структура б, рис. 1.6) приведені на рис. 1.6 [66].

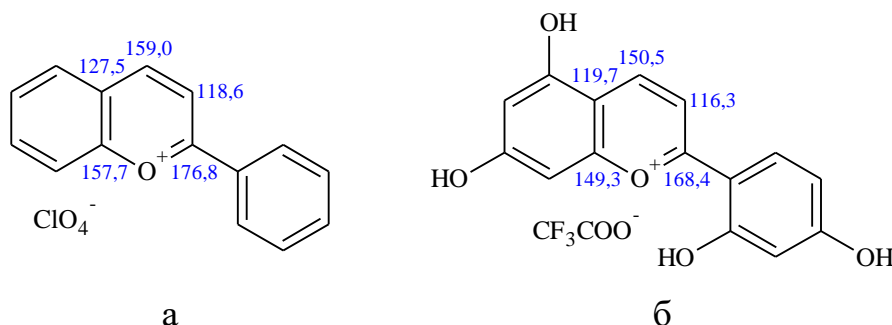


Рис. 1.7. Характеристики ^{13}C ЯМР спектрів похідних бензопірилію.

1.1.3. Кислотно-основні рівноваги у розчинах похідних бензо[б]пірилію

Позитивний заряд бензо[б]пірилієвого кільця полегшує депротонування гідроксильних груп, головним чином якщо вони розташовані у положеннях 2 і 4, менше – в положеннях 5 і 7. Тому в протонних розчинниках за відсутності кислоти такі солі депротоновані [67].

При спектрофотометричному вивченні властивостей 2,4-дифенільних, 2,4-диметильних [68-70] та деяких інших 2,4-заміщених [71] 6,7-диоксихроменолів

було виявлено, що ці сполуки існують у вигляді трьох різних забарвлених форм. При рН 2 сполука знаходиться у вигляді бензопірилієвого катіону, з підвищенням рН від 2 до 5 відбувається утворення псевдооснови в результаті гідратації і подальшої іонізації. Псевдооснова (бензопіранол) є енергетично нестійкою формою, легко зазнає таутомерний перехід в ангідрооснову з відщепленням молекули води. В області рН 6-10 відбувається іонізація ангідрооснови з утворенням аніону ангідрооснови – найбільш вигідної реакційної форми в реакціях комплексоутворення з катіонами металів. Рівноваги, що характеризують стан досліджуваних о-діоксихроменолів в розчині при зміні рН розчину, в літературі [68-71] прийнято надавати наступною схемою:

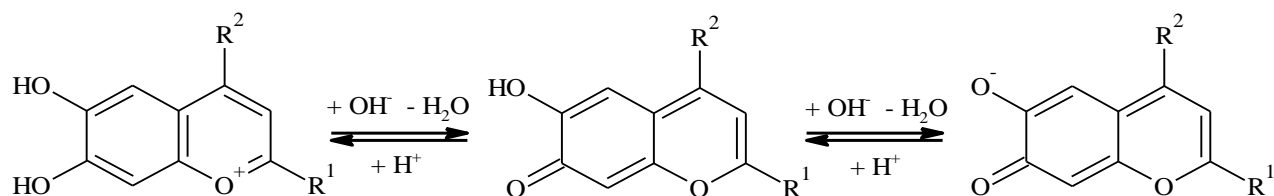


Рис. 1.8. Схема кислотно-основних перетворень о-діоксихроменолів.

Спектрофотометричними методами визначено константи іонізації ряду о-діоксихроменолів [70,71]. Автори відзначають, що таутомерний перехід основи в ангідрооснову та іонізація останнього не розділяються спектрофотометрично. Тому константа K_1 відповідає загальному рівнянню рівноваг II і III.

Вивчено спектри поглинання окремих форм реагентів в області від 4 н НСІ до рН 13. Доведено, що залежно від концентрації іонів водню в розчинах о-діоксихроменолів спостерігається три області максимального світлопоглинання. При наявності кислотно-основних груп в положенні 2 та 4 число ступенів дисоціації збільшується. Додатково з'являються криві світлопоглинання [70, 71].

1.2. Загальна характеристика молібдену та його сполук

Молібден – елемент 6 (за старою класифікацією VIb) групи періодичної системи хімічних елементів, входить до неї разом з хромом і вольфрамом. Молібден не існує в природі у вільному металічному стані, а зустрічається в

сполуках з іншими елементами. Із п'яти ступенів окислення (+2, +3, +4, +5, +6) переважаючими є +4 та +6. А основною формою молібдену в розчинах, в ґрунті і в природних водах, є молібдат-аніон MoO_4^{2-} . У розчинах, що містять молібден в помірних і високих концентраціях, молібдат-аніон легко полімеризується в найрізноманітніші структури, що включають полімолібдати. До розчинних сполук молібдену належать: амонію молібдат, амонію парамолібдат, кальцію молібдат, молібдену(VI) оксид; нерозчинні – діоксид молібдену і дисульфід молібдену [72]

Основними джерелами молібдену є первинні гірничі роботи та побічні продукти видобутку міді. Молібденіт (MoS_2), ферримолібденіт ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$) та йордізит (аморфний MoS_2) є найбільш поширеними та комерційно важливими рудами для отримання молібдену. Менш економічно важливими рудами, що містять Молібден, у порядку зменшення є такі: пауелліт (CaMoO_4), вульфеніт ($\text{PbMoO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) та ільсеманіт (полісульфат молібдену). Солі молібдену є побічними продуктами видобутку урану.

Молібден – сріблясто-білий метал, який у вигляді порошку має чорний або темно-сірий колір. Починає окислюватися при 400 °С. Вище 600 °С швидко окислюється до триоксиду MoO_3 . Цей оксид отримують також окисленням молібдену дисульфїду MoS_2 і термолізом амонію молібдату $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Утворює молібдену(IV) оксид MoO_2 і ряд проміжних оксидів між MoO_3 і MoO_2 [73].

З галогенами Мо утворює ряд сполук у різних ступенях окислення. При взаємодії порошку молібдену або MoO_3 з F_2 отримують молібдену(VI) фторид MoF_6 , безбарвну легкокиплячу рідину. Для Мо(IV) та Мо(V) відомі тверді галогенїди MoHal_4 і MoHal_5 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). З йодом відомий тільки молібдену(II) йодид MoI_2 . Молібден утворює оксигалогенїди: MoOF_4 , MoOCl_4 , MoO_2F_2 , MoO_2Cl_2 , MoO_2Br , MoOBr_3 та інші. При нагріванні молібдену з сіркою утворюється MoS_2 , з селеном – молібдену(IV) селенїд складу MoSe_2 . Відомі також карбїди молібдену Mo_2C і MoC – кристалїчні тугоплавкі речовини і силїцид молібдену MoSi_2 .

Особлива група сполук молібдену – молібденові сині, при дії відновників – сірчистого газу, цинкового пилю, алюмінію або інших – на слабкі кислоти (рН 4) суспензії молібдену(IV) оксиду утворюються яскраво-сині речовини змінного складу: $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Молібден утворює молібдати – солі не виділених у вільному стані слабких молібденових кислот, $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{MoO}_3$ (амонію парамолібдат $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_7\text{O}_{23} \cdot z\text{H}_2\text{O}$; CaMoO_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ – зустрічаються в природі). Молібдати металів I і III груп містять тетраедричні угруповання MoO_4 .

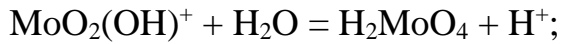
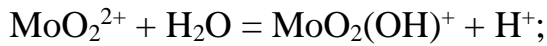
При підкисленні водних розчинів нормальних молібдатів утворюються іони HMoO_4^- , потім іони полімолібдатів: гепта-, (пара-) $\text{Mo}_7\text{O}_{26}^{6-}$, тетра- (мета) $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$, окта- $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ та інші. Безводні полімолібдати синтезують спіканням MoO_3 з оксидами металів.

Переважає більшість молібдену використовується в металургії (для виготовлення нержавіючої сталі, чавунних сплавів).

1.2.1. Стан іонів молібдену(VI) у водних розчинах

Молібденові кислоти загальної формули $\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_{6y-x/2}$ розчиняючись у воді, можуть дисоціювати як за кислотним, так і за основним типом залежно від рН середовища. Кінцевим продуктом дисоціації за кислотним типом є молібдат-іон MoO_4^{2-} , проміжними – його протоновані і полімеризовані форми. Цей процес оборотний, тому в кислих розчинах молібдатів існує складний рівноважний стан між різними іонними формами шестивалентного молібдену, який залежить від рН розчину. При дисоціації за кислотним типом утворюються катіони молібденілу. У будь-якому разі в розбавлених розчинах до ізоелектричної точки співіснують три мономерні форми: MoO_4^{2-} , HMoO_4^- і H_2MoO_4 .

Найбільшим високозарядженим катіоном є оксокатіон молібденілу MoO_2^{2+} . Гідроліз катіонів молібденілу можна розглядати як ланцюг рівноважних реакцій, який в розбавлених розчинах ($[\text{Mo}] \leq 10^{-5}$ М) не ускладнений полімеризацією [74]:



З рис. 1.9 видно, що при деякому значенні рН в розчині можуть співіснувати різні іонні форми, але домінуючим є тільки один або два. Можна виділити наступні межі значень рН існування різних мономерних форм в розбавлених водних розчинах молібдату: при $\text{pH} > 5$ переважає MoO_4^{2-} ; в діапазоні 4,5–2,5 одиниць рН співіснують разом декілька форм – MoO_4^{2-} , HMoO_4^- , H_2MoO_4 ; при $\text{pH} = 2,5 - 1,0$ переважає нейтральна форма H_2MoO_4 ; при $\text{pH} < 1$ зникає нейтральна форма і існують тільки катіонні форми [74].

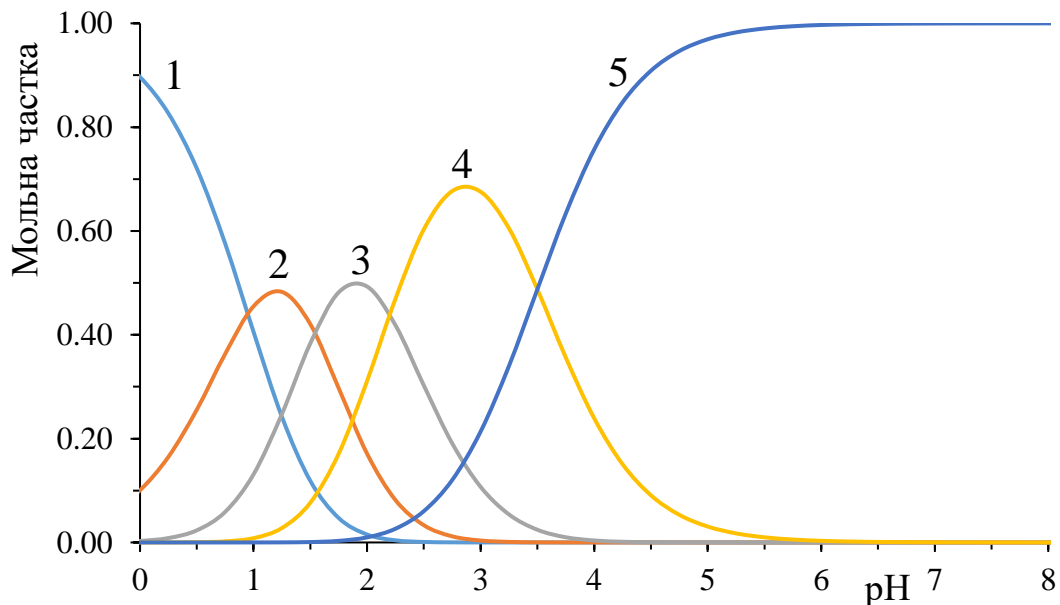
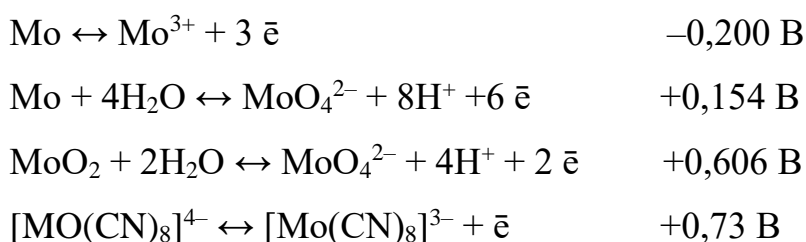


Рис. 1.9. Діаграма розподілу іонних форм молібдену(VI) залежно від рН ($\mu=0,1$).
1 – MoO_2^{2+} ; 2 – MoO_2OH^+ ; 3 – H_2MoO_4 ; 4 – HMoO_4^- ; 5 – MoO_4^{2-} .

Стандартні електродні потенціали деяких окисно-відновних реакцій Молібдену у водному середовищі при температурі 25 °С приведені в роботі [75] і мають такі значення (відносно потенціалу стандартного водневого електрода):



1.2.2. Біологічна роль і токсичність сполук Молібдену

Молібден є важливим есенційним елементом як для рослин, так і для тварин, і має відносно низьку токсичність. Всесвітня організація охорони здоров'я оцінює мінімальну добову потребу в Молібдені на рівні 2 мг/кг, а також вказує на користь для здоров'я води, що містить Мо концентрацією 70 мкг/л, проте такі кількості рідко можна зустріти в питній воді [76]. Середньодобова кількість Молібдену, що надходить з їжею, становить 0,1-0,5 мг.

Ферменти, що містять Молібден, каталізують основні метаболічні реакції в циклах карбону, сульфуру та нітрогену. На сьогодні відомо більше 50 ферментів, що містять Молібден і їх число зростає [77-80]. Серед них гідроксилази, оксидоредуктази і дегідрогенази, які каталізують різні ключові біохімічні реакції перетворення метаболітів в організмі. Елімінація Молібдену відбувається через нирки і зазвичай завершується протягом декількох тижнів.

В рослинах молібденові ферменти грають визначну роль в засвоєнні азоту (нітратредуктаза і нітрогеназа), окисненні альдегідів, в метаболізмі пуринів та інших нітроген-гетероциклічних сполук (ксантиндегідрогеназа та ін.) [81].

За надлишку Молібдену в організмі виникає молібденозис – хворобливий стан у тварин, який спостерігається насамперед у жуйних тварин, наприклад, у великої рогатої худоби та овець. Прояв токсичності Молібдену схожий на захворювання, які викликає дефіцит Купруму. Утворення тритіомолібдату жуйними тваринами, ймовірно, змінює спорідненість купруму до конкуруючих лігандів, і ця реакція призводить до порушення розподілу та виведення Купруму. Ознаками токсичності Молібдену у тварин є анемія, анорексія, глибока діарея, порушення суглобів, остеопороз, знебарвлення волосся, зниження активності. Дієти з низьким вмістом сульфатів та купруму(II) посилюють токсичність Молібдену.

Мало даних про токсичність Молібдену для людини. В. В. Ковальський асоціював подагричний синдром із надмірним надходженням Молібдену (10–15 мг/кг за добу) [82]. Захворювання виникло у людей, які живуть у районах, багатих Молібденом, і проявилось гіперурикемією, набряком, деформацією

колін, рук і ніг. Точна причина цього захворювання залишається не встановлена. Високі концентрації Молібдену можуть подразнювати верхні дихальні шляхи. Дослідження пов'язувало розвиток пневмоконіозу із експозицією протягом 4–7 років $1\text{--}19\text{ мг/м}^3$ Мо як металічного молібдену, так і молібден(VI) оксиду. Неспецифічні симптоми (анорексія, артралгія, втома, головний біль, слабкість) виникали у працівників, які отримували дозу близько Мо 10 мг за добу у вигляді пилу на заводі для випалу молібденіту, але відсутність контрольних груп та адекватного спостереження обмежували встановлення причин хвороби.

1.2.3. Методи визначення Мо(VI)

Для визначення Мо широко застосовуються спектроскопічні методи: УФ-видима спектрофотометрія, полум'яна (FAAS) та електротермічна атомно-абсорбційна спектрометрія (ET-AAS), методи з іонізацією індуктивно зв'язаною плазмою в поєднанні з емісійною оптичною спектрометрією (ICP-OES) чи мас-спектрометрією (ICP-MS). Межі виявлення в УФ-видимій спектроскопії, не дозволяють визначати відносно низькі концентрації порівняно з ET-AAS, ICP-OES або ICP-MS. Цю проблему можна усунути шляхом використання методів попереднього розділення і концентрування.

Кінетично-спектрофотометричні методи, засновані на каталітичному ефекті Мо(VI), більш чутливі [83], але не є достатньо селективними. ICP-MS підходить для визначення вмісту Молібдену в різних об'єктах завдяки низькій межі виявлення (на рівні $10^{-10}\text{--}10^{-12}$ г), широкому діапазону визначення та можливості багатоелементного аналізу [84]. Але цей метод потребує для аналізу складні і дорогі прилади, висококваліфікований персонал, через що застосовуються рідше. Проте поєднання методів концентрування зі спектрофотометричним (або FAAS/ETAAS) детектуванням дає змогу визначати навіть слідові кількості Мо(VI) в об'єктах різноманітної природи. В таблицях 1.3-1.7 наведено описані в літературі підходи до визначення Мо в різних об'єктах.

Коротка характеристика деяких методик визначення Мо(VI) в біологічних матеріалах

Об'єкт	Метод	Опис методики	Літ.
Сеча	ЕТ-AAS	Запропоновано різні модифікатори матриці: BaF ₂ , Mg(NO ₃) ₂ , Pd + Mg(NO ₃) ₂ . Межа виявлення – 0,2 мкг/л, межа кількісного визначення – 0,7 мкг/л.	[85]
Кров	ЕТ-AAS	Ербієвий модифікатор матриці був обраний з кількох потенційних модифікаторів (Sm, Lu, Ho, Eu та Pd+Mg) як найбільш підходящі для чутливого та надійного визначення Мо у такій пробі. Межа виявлення – 0,6 мкг/л, робочий діапазон – 2,0-100 мкг/л.	[86]
Органи щурів	AAS	В органах щурів після екстракційного виділення комплексу Мо з БФГА у вигляді іонного асоціату з триоктилметиламоній-катионом в фазу етилацетату. Межа кількісного визначення – 0,8 мкг/л.	[87]
Сироватка крові	ІСР-MS	Мас-спектрометричний метод поєднаний з електротермічною графітовою піччю для іонізації. Межа виявлення – 0,01 мкг/л, робочий діапазон – 2,0-5,0 мкг/л	[88]
Різні біологічні зразки	СФМ	Флотаційно-спектрофотометричне визначення комплексу Мо з 3,5-динітрокатехіном і родаміном В. $\epsilon = 2,1 \cdot 10^5$ при $\lambda_{\max} = 555$ нм. Межа виявлення – 5 мкг/л, робочий діапазон – 5-300 мкг/л	[89]

Коротка характеристика методик визначення Мо(VI) в харчових продуктах

Об'єкт	Метод	Опис методики	Літ.
Продукти харчування та алкогольні напої	AAS	Міцелярно-екстракційне концентрування Мо після утворення комплексу з вікторією чистою блакитною у присутності надлишку роданіду і цетилпіридиній хлориду при рН 2,0. Межа виявлення – 2,18 мкг/л, лінійний діапазон – 7,5-1800 мкг/л	[90]
Молоко та дитячі суміші	AAS	Межа виявлення – 0,04 мкг/л, лінійний діапазон – 5-100 мкг/л.	[91]
Молоко	ICP-MS	Проведено аналіз різноманітних продуктів харчування та молока (корів, людини). Межа виявлення – 0,1 мкг/л, межа кількісного визначення – 0,1 нг/г та 5 нг/г відповідно для сухих та вологих зразків.	[92]
Продукти харчування	СФМ	2,6-дитіол-4-метилфенол утворює червоний комплекс з Мо(V), який екстрагується органічними розчинниками в діапазоні рН 4,8-5,8, $\varepsilon = 5,21 \cdot 10^4$, $\lambda_{\max} = 525$ нм. Межа виявлення – 9 мкг/л, межа кількісного визначення – 29 мкг/л.	[93]
Овочі та фрукти	СФМ	Молибден(VI) утворює жовтий комплекс з 2-гідрокси-3-метоксибензальдегідтіосемікарбазоном при рН 1,5, $\varepsilon = 5,21 \cdot 10^4$, $\lambda_{\max} = 385$ нм. Лінійний діапазон – 0,24-4,32 мг/л.	[94]

Коротка характеристика методик визначення Мо(VI) в водах різних категорій

Об'єкт	Метод	Опис методики	Літ.
Питна вода	СФМ	Метод заснований на утворенні комплексної сполуки Мо(V) з роданідом. Відновлюють Мо(VI) до Мо(V) за допомогою SnCl ₂ . Межа кількісного визначення – 2,5 мкг/л	[95]
Природні та мінеральні води	СФМ	Зразки попередньо концентрують випарюванням. Отримують комплекс з саліцилфлуороном, який екстрагується органічними розчинниками при рН 1,0, $\lambda_{\max} = 530$ нм. Межа виявлення – 2,1 мкг/л, лінійний діапазон – 3,8-360 мкг/л.	[96]
	ICP-OES	Прісна та морська вода. Межа виявлення – 0,4 мкг/л, межа кількісного визначення – 1,2 мкг/л.	[97]
	ICP- MS	Межа визначення Мо – 0,06 мкг/л, межа кількісного визначення – 0,18 мкг/л.	[97]
Стічні води	AAS	Запропонована процедура послідовного вилучення Мо з осадів стічних вод різного складу, щоб оцінити потенційну мобільність і розподіл Мо в отриманих фракціях. Межа виявлення – 0,112 мкг/г, межа кількісного визначення – 0,374 мкг/г.	[98]

Коротка характеристика деяких методів визначення Мо(VI) в гірських породах

Об'єкт	Метод	Опис методики	Літ.
Силікатні породи	СФМ	Розроблено фотометричний метод слідового визначення, в якому Мо виділяють у вигляді сульфїду. Визначення виконується за допомогою тїоціанату і стануму(II) хлориду з екстракцією диізопропіловим етером при $\lambda_{\max} = 460-475$ нм.	[99]
Геологічні зразки	ICP-OES	Метод дозволяє визначати Мо(VI) серед багатьох іонів з близьким положенням смуг емісії. Межа кількісного визначення – 0,020 мкг/мл (при 281,6 нм).	[100]
	СФМ	Комплекс Мо з дитїолом екстрагують ізоамілацетатом, виміюють оптичну густину при $\lambda_{\max} = 680$ нм. Межа виявлення – 0,5 мкг/г (ppm).	[101]
	AAS	За даним методом екстрагують Мо 4% розчином триоктилфосфіноксиду в метилізобутилкетоні. Розпилення зразку в суміш нітроген(I) оксид-ацетилен. Межа виявлення – 0,5 ppm.	[102]

Коротка характеристика методик визначення Мо(VI) в металургійних продуктах

Об'єкт	Метод	Опис методики	Літ.
Залізо та сталь	СФМ	Визначення Мо в молібденових сталях, отримання комплексу Мо з тїоціанат-2-ацетилпіридином семікарбазидом в хлороформі. Максимум поглинання при $\lambda_{\max} = 470$ нм. Закон Бера виконується в діапазоні 0,1-6,5 ppm.	[103]
Ферротитан	СФМ	Метод заснований на утворенні комплексу Мо(V) з роданідом амонію в розчині сульфатної кислоти при $\lambda = 465-475$ нм, відновник – розчин тіосечовини. Супутні елементи відокремлюють у вигляді гідроксидів. Робочий діапазон 0,02-3 % молібдену в сплавi.	[104]
	AAS	Метод заснований на розчиненні проби в сумiші азотної та соляної кислот, розпилення розчину в полум'ї нітроген(I) оксид-ацетилен і вимірюванні атомної абсорбції Мо при довжині хвилі 386,4 нм.	[105]
Ванадієві сплави	СФМ	Метод заснований на утворенні забарвленої сполуки Мо(V) з роданід-іонами і фотометруванні забарвленого розчину при $\lambda = 430$ нм. Лінійний діапазон – 10-35 % молібдену в сплавi.	[106]
Ніобій	СФМ	Екстракція CCl_4 комплексної сполуки Мо з толуен-3,4-дитіолом з 0,5 М NaOH, $\lambda_{\max} = 680$ нм	[107]
	AES	Мо визначається кількісно за інтенсивністю спектральної лінії, іонізація в дузі постійного струму. Робочий діапазон кількісного визначення – 0,004-0,04 % молібдену в сплавi.	[108]

Вищенаведені дані вказують на те, що спектрофотометрія використовується як недорогий альтернативний метод поряд з іншими більш чутливими. Проте в комбінації з попереднім розділенням і концентруванням досягаються такі ж високі показники чутливості і селективності визначення. Для визначення Молібдену спектрофотометрично застосовано низку реагентів: діоксималеїнову кислоту, 8-оксихінолін, 5,7-дибром-8-оксихінолін, пірокатехін, пірокатехін-3,5-дисульфокислоти, деякі похідні фенілазопірокатехіну, 1-нітросо-2-нафтол, толуен-3,4-дитіол [107, 109], похідні дитіокарбамінової кислоти [103] та інші.

З тіоціанатом SCN^- Мо утворює оранжево-червону комплексну сполуку в кислому середовищі в присутності відновників [99, 110]. Мо(VI) відновлюється до Мо(V), що утворює забарвлену гетерополікислоту з максимумом поглинання в діапазоні 460-470 нм. Чутливість методу може бути підвищена шляхом екстракції утвореного комплексу в органічний розчинник або взаємодією аніонного комплексу з великим катіоном, таким як основний барвник, з утворенням іонного асоціату [110].

При спектрофотометричному визначенні Мо(VI) з толуен-3,4-дитіолом [107, 109] у кислому середовищі спектр утвореного комплексу має максимум поглинання при 415 нм, молярним коефіцієнт – $7,5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а діапазон виконання закону Бера 0,25–1,25 мкг/мл.

В якості спектрофотометричних реагентів на Молібден також застосовувались триоксифлуорони [111]. Показано, що вони можуть використовуватись для визначення Мо(VI), а найкращими в ряді цих сполук є 2-нітрофенілфлуорон та 4-гідрокси-3-метоксифенілфлуорон (ванілілфлуорон) при рН 1-2. Комплекс з 2-нітрофенілфлуороном має два максимуми при 510 нм і 584 нм, молярний коефіцієнт світлопоглинання становить $5,6 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 584 нм) закон Бера виконується в діапазоні 0,05-50 мкг Мо. Комплекс з ванілілфлуороном має максимуми світлопоглинання при 472 і 570 нм, молярний коефіцієнт світлопоглинання – $5,6 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 570 нм). Загалом, методи визначення Молібдену з триоксифлуоронами мають межу кількісного

визначення $5 \cdot 10^{-5}$ % Мо в 1г ґрунту і $5 \cdot 10^{-6}$ % Мо при аналізі рослинного матеріалу.

Згідно даних роботи [112], однією з найбільш селективних методик визначення Мо є похідна спектрофотометрія з реагентом сульфонітразо-епсілон, в цьому випадку ніобій і ванадій не заважають до їх 4-кратного надлишку.

Кінетичні методи з використанням окисно-відновних реакцій, що каталізуються Молибденом доволі прості. Наприклад запропоновано індикаторні реакції окиснення пірогалолового червоного гідроген пероксидом [113], аскорбінової кислоти гідроген пероксидом [114], в яких Мо(VI) має каталітичний вплив. Процес контролюють за зменшення інтенсивності світлопоглинання характерної смуги поглинання відповідних реагентів. Заважаючий вплив феруму в методі із застосуванням реакції йодиду з гідроген пероксидом коригували за допомогою сульфосаліцилової кислоти в якості маскуючого і кольороутворюючого реагенту для одночасного визначення Fe(III) [115].

1.3. Сучасні комбіновані спектрофотометричні методи визначення Мо(VI)

Комбіновані методи аналізу – методи хімічного аналізу, засновані на поєднанні розділення і концентрування речовин, з одного боку, і їх визначення (детектування) – з іншого. До таких належать методи, що включають екстракційне розділення іонів металів з подальшим аналізом екстракту фізико-хімічними або фізичними методами: атомно-абсорбційним, полярографічним, спектрофотометричним та іншими.

Серед методів визначення молибдену(VI) поширення набули комбіновані спектрофотометричні методи в поєднанні з рідинно-рідинною, твердофазною екстракцією, мікроекстракцією та іншими методами розділення та концентрування.

Екстракційно-фотометричне визначення базується на взаємодії роданід-аніонів в кислому середовищі з Мо(V), утворюються забарвлені сполуки, склад яких залежить від концентрації роданідів. Іони Мо(IV) відновлюють до іонів

Mo(V) стануму(II) хлоридом, калію йодидом, аскорбіною кислотою або тіокарбамідом у присутності солей купруму(II) та іншими відновниками. В залежності від концентрації роданіду можуть утворюватися сполуки з мольним співвідношенням Mo:SCN від 1:1 до 1:6. Найбільш інтенсивно забарвлені сполуки з молярним співвідношенням Mo:SCN = 1:5 ($\epsilon = 1,50 \cdot 10^4$) та Mo:SCN = 1:6 ($\epsilon = 1,26 \cdot 10^4$). Роданідні сполуки Mo(V) екстрагуються амільним спиртом чи іншими екстрагентами. Визначенню не заважають іони Na, K, Ca, Mg, Al, Si, Co, Ni, Ti, V, Cr, Mn, U, Ta, Zn, As, Ag, Sn, Sb, Hg. Іони Fe(III), Cu(II) підсилюють інтенсивність забарвлення внаслідок утворення багатоядерних роданідних комплексів, які містять молібден та ферум (купрум) в молярному співвідношенні 1:1. Заважаючий вплив вольфраму усувають введенням винної кислоти, яка перешкоджає утворенню його роданідних комплексів.

Молібден кількісно та селективно екстрагується хлороформом у вигляді сполуки з 8-оксихіноліном із кислих розчинів з рН 0,85. Екстракт у хлороформі має максимум світлопоглинання при $\lambda=385$ нм, тому метод можна використовувати як для відділення, так і для спектрофотометричного визначення Mo. Визначенню 50–200 мкг молібдену не заважають U, Th, Mg, Al, Be, Fe, Zr, Zn, Cr, Ni, Cu, Ti, Mn, Co, Sb, Pb. Заважають V, As, Bi, Cu, Cd, Ag галогеніди і більше 100 мкг W, Nb і Ta. Ніобій і тантал маскують натрію фторидом або осаджують у вигляді гідроксидів. Метод придатний для визначення $\leq 5 \cdot 10^{-3}\%$ молібдену в сталях, цирконієвих і берилієвих сплавах, оксидах торію та урану [74].

n-Фенетиділ-1-меркаптопропіонова кислота утворює з іонами Mo(V) і Mo(VI) сполуки жовтого кольору, нерозчинні у воді, але розчинні в органічних розчинниках. Комплекс з Mo(V) утворюється в інтервалі рН = 0,7÷6,0; оптична густина екстрактів максимальна при рН водної фази 1,6-3,8 (концентрація Mo $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, концентрація реагенту $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Іони Mo(VI) взаємодіють з *n*-фенетиділ-1-меркаптопропіоною кислотою при рН 0-6, оптична густина екстрактів максимальна в інтервалі рН 0,5-4,0 (концентрація Mo $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, концентрація реагенту $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Надлишок реагенту не відновлює іони

Mo(VI) при кислотності 0,3 HCl; поступове окиснення сполуки Mo(V) починається при pH ~ 4. У якості екстрагенту краще застосовувати суміш ізоамілового спирту і бензену (1:1). Максимум світлопоглинання екстракту при $\lambda=355-360$ нм, молярні коефіцієнти поглинання $2,7 \cdot 10^3$ для сполуки Mo(V) та $4,6 \cdot 10^3$ – для сполуки Mo(VI), мольне відношення молібдену і реагенту 1:2 незалежно від валентності. Оптична густина екстрактів пропорційна концентрації Mo в межах 10-200 мкг в 5 мл розчинника. Визначенню не заважають іони Fe, Cr, Ti, Co, Ni, Zn, Al, а також W (при стократній кількості); заважають іони Cu [116].

Використання спектрометрії з твердофазним носієм призводить до більшої чутливості та зниженню межі виявлення порівняно з визначенням в розчині [117-120]. Наприклад, визначення слідів Mo(VI) у пробах природної та промислової води з пірокатехоловим фіолетовим з утворенням синього комплексу 1:1 у кислому середовищі, який сорбується на аніонообмінній смолі [120]. Межа виявлення для зразка об'ємом 100 мл становила 0,11 мкг/л.

Розроблено спектрофотометричну методику визначення Mo(VI) в нікелевих сплавах з попереднім сорбційним відділенням макрооснови і W(VI) за допомогою поліфункціональних сорбентів на основі КУ-2-8 і амінокислот. [120, 121]

Сорбцію за допомогою 1,5-дифенілкарбазону, іммобілізованого на силікагелі, використовували для визначення Mo(VI) у морській солі і лікарських препаратах. Методика дозволяє визначати Mo до концентрацій порядку 0,05 мкг/л [121].

Сорбційно-спектрофотометричний метод із сорбентами на основі 3-амінопропілаеросилу та о-діоксихроменолів [120-124] дозволяє визначати Mo(VI) на рівні 0,9 мкг/л. Не заважають Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), Pb(II), Cd(II). Заважають Fe(III), V(V), Sn(IV), W(VI), Ti(IV).

Процес міцелярної екстракції з використанням НПАР Тритон Х-114 досліджували для вилучення Mo(VI) з водних розчинів. Метод заснований на кольоровій реакції молібдену з 5-(2-бензотіазолілазо)-8-гідрокси-хіноліном

присутності калію броміду при рН 1,75 в гліцин-НСІ буферному розчині. Лінійність закону Бера виконувалась в межах 0,2–180 мкг/л Мо(VI), межа виявлення методу становить 0,06 мкг/л. Відносне стандартне відхилення і відносна похибка для шести повторних вимірювань 100 нг/мл Мо(VI) 0,88% і 1,5% відповідно. Встановлено, що коефіцієнт концентрування становить 250. Метод був застосований для визначення Мо(VI) у рослинах і пробах води [125].

Таблиця 1.8

Хіміко-аналітичні характеристики комбінованих спектрофотометричних методик визначення Мо(VI)

Реагент	λ , нм	ϵ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Діапазон лінійності, мкг/мл	Попередня обробка	Літ.
N,N'-біс(2-гідрокси-5-бромобензил)-1,2-діамінопропан	342	$9,6 \cdot 10^3$	0-9,9	ТФЕ	[126]
Толуен-3,4-дитіол	415	$7,5 \cdot 10^4$	0,25-1,25	РРЕ	[108]
SCN ⁻ + цетил-триметиламоній бромід	460	$4,0 \cdot 10^4$	0,1-4,2	РРЕ-ПАР	[127]
SCN ⁻	461	$1,2 \cdot 10^4$	0-5	ТФЕ	[110]
SCN ⁻ + SnCl ₂	462	$2,0 \cdot 10^4$	1,0-8,0	ТФЕ	[128]
SCN ⁻	465	$2,2 \cdot 10^4$	0,5-3,0	Екстракція розплавом	[129]
SCN ⁻ + N-октилацетамід	470	$3,5 \cdot 10^4$	0,03-0,6	РРЕ	[130]
SCN ⁻ + метилтриоктиламоній хлорид	470	$7,6 \cdot 10^4$	0,02-1,00	РРЕ	[130]
SCN ⁻ + родамін 6Ж	570	$1,1 \cdot 10^5$	0,09-1,10	РРЕ-ПАР	[110]
5-хлор-8-гідрокси-7-йодхінолін	390	$7,87 \cdot 10^3$	0-12	РРЕ	[131]
4-нітрокатехін + тетразолієвий синій	445	$2,4 \cdot 10^4$	0,2-0,7	РРЕ	[132]
Алізарин червоний S + полі(сульфоніл-піперидинілметилен-гідроксид)	500	$2,1 \cdot 10^4$	0,05-5,50	-	[133]

2,6-диацетилпіридин біс-4-феніл-3-тіосемікарбазон	500	$1,2 \cdot 10^4$	0,9-9,0	PPE	[134]
9-(2,4-дигідрокси-феніл)-2,3,7-тригідро-ксил-6-флуорон	523	$1,2 \cdot 10^4$	0-0,6	-	[135]
Бромпірогалоловий червоний + цетилтриметиламоній бромід	576	-	0-0,32	Міцелярна екстракція	[136]
Бромпірогалоловий червоний + тетрадецилдиметилбензиламоній хлорид	634	$6,0 \cdot 10^4$	0,1-0,8	-	[137]
Бромпірогалоловий червоний + цетилтриметиламоній бромід	637	$1,3 \cdot 10^5$	0,06-0,8	-	[138]
6-(5-хлоро-2-гідрокси-4-сульфофенілазо)-5-гідрокси-1-нафтилінсульфонова кислота	589	$1,1 \cdot 10^4$	0-8,5	PPE-ПАР	[139]
3,3',5,5'-тетраметилбензидин + полівініловий спирт	660	$1,47 \cdot 10^4$	0,04-2,5	-	[130]

PPE – рідинно-рідинна екстракція;

ТФЕ – твердофазна екстракція;

PPE-ПАР – рідинно-рідинна екстракція в середовищі ПАР;

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Систематизовано літературні дані щодо застосування похідних бензо[b]пірилієвих та подібних сполук. Розглянуто особливості їх структури, хімічні властивості та відповідні спектральні характеристики. Проаналізовано різноманітні підходи до синтезу бензо[b]пірилієвих сполук, а також можливість використання ряду прекурсорів для їх одержання. Найбільш перспективним представляється синтез бензо[b]пірилієвих солей з 1,3-дикарбонільних сполук та активованих фенолів, що містять один та більше електродонорних замісників.
2. Розглянуто фізико-хімічні властивості та стан у розчинах Молібдену та його сполук, а також їх біологічна роль і токсичність. Проаналізовано сучасний стан та підходи для визначення слідових кількостей Мо(VI). Показано, що для визначення Молібдену запропоновано низку комбінованих методів, зокрема спектрофотометрію, атомно-абсорбційну спектрометрію, методи з іонізацією індуктивно-зв'язаною плазмою – ICP-OES та ICP-MS та інші методи.
3. Відзначено, що незалежно від методу детектування аналітичного сигналу при визначенні Мо(VI) для підвищення чутливості та/або відокремлення від матриці аналізованих об'єктів застосовують екстракційні (чи сорбційні) методи. Показано, що особливе місце посідає міцелярна екстракція, а необхідність попереднього зв'язування Мо(VI) в електронейтральні комплекси спонукає до раціонального поєднання зі спектрофотометрією для розробки високочутливих методик його визначення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Moro A., Diniz A. M., Petrov V., Pina F. Chemistry of 7,8-dihydroxy-2-(4-dimethylaminostyryl)-1-benzopyrylium. A photochromic system switching from yellow to green. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2013. Vol. 263. P. 17– 23. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.04.007>
2. Gomes R., Diniz A.M., Jesus A., Parola A. J., Pina F. The synthesis and reaction network of 2-styryl-1-benzopyrylium salts: An unexploited class of potential colorants. *Dyes and Pigments*. 2009. Vol. 81, No 1. P. 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.09.007>
3. Mazza G., Miniati E. Anthocyanins in Fruits, Vegetables, and Grains. Boca Raton: CRC Press. 1993. 385 p.
4. Nencki M., Sieber N., Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasichen Fettsäuren mit Phenolen. *J. Prakt. Chem.* 1881. Vol. 23. P. 537-546.
5. Höfelschweiger B. K. The Pyrylium Dyes: A New Class of Biolabels. Synthesis, Spectroscopy, and Application as Labels and in General Protein Assay: PhD thesis. University of Regensburg, 2005. 136 p. <https://doi.org/10.5283/epub.10331>
6. Science of Synthesis. Houben-Weyl methods of molecular transformations. Hetarenes and Related Ring Systems. Volume 14: Six-Membered Hetarenes with One Chalcogen / ed. E. J. Thomas, 2003. Vol. 14, P. 201-202.
7. Khoo H. E., Azlan A., Tang S. T., Lim S. M. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *Food Nutr. Res.* 2017. Vol. 61, No 1. 1361779. <https://doi.org/10.1080/16546628.2017.1361779>
8. Bors W., Heller W., Michel Ch., Saran M. Flavonoids as antioxidants: determination of radical-scavenging efficiencies. *Methods Enzymol.* 1990. Vol. 186. P. 343–355. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(90\)86128-I](https://doi.org/10.1016/0076-6879(90)86128-I)
9. Thirugnanasambantham P., Viswanathan S., Ramaswamy S., Krishnamurthy V., Mythirayee C., Kameswaran L. Analgetic activity of certain flavone derivatives: a structure-activity study. *Clinical and Experimental Pharmacology and*

- Physiology*. 1993. Vol. 20, No 1. P. 59-63. <https://doi.org/10.1111/j.1440-1681.1993.tb01503.x>
10. Вавзоне С. Кумарины. Гетероциклические соединения. Москва: Изд-во иностр. лит., 1954. 650 с.
 11. Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С. Применение о-диоксихроменолов для колориметрического определения циркония и гафния. *Укр. хим. журн.* 1960. Т. 26, № 2. С. 246–251.
 12. Полуэктов Н.С., Санду М.А. Взаимодействие редкоземельных элементов с 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиранолом. *Журн. аналит. химии.* 1969. Т. 24, № 10. С. 885 –887.
 13. Gdaniec M.; Turowska-Tyrk I.; Krygowski T. M. Crystal and molecular structure of pyrylium salts. Part 1. Crystal and molecular structure of 2,6-diphenyl-4-(2-phenylpropan-2-yl)pyrylium perchlorate and aromaticity of the pyrylium ring. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1989. No 6. P. 613-616. <https://doi.org/10.1039/P29890000613>
 14. Hill D. W., Melhuish R. R. The structure of flavylium salts. *J. Chem. Soc.* 1935. P. 1161-1166.
 15. McClelland R. A., Gedge S. Hydration of the flavylium ion. *J. Am. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102. P. 5838-5848. <https://doi.org/10.1021/ja00538a024>
 16. Jurd L. Anthocyanidins and related compounds. XV. The effects of sunlight on flavylium salt-chalcone equilibrium in acid solutions. *Tetrahedron*. 1969. Vol. 25, No 11. P. 2367-2380. [https://doi.org/10.1016/s0040-4020\(01\)82785-x](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(01)82785-x)
 17. Sutton R. Esters and flavenes from 2-hydroxychalcones and flavylium salts. *J. Org. Chem.* 1972. Vol. 37, No 7. P. 1069-1070. <https://doi.org/10.1021/jo00972a040>
 18. Dimroth K., Odenwälder H. Reaktionen mit Benzo- und Naphthopyryliumsalzen. *Chem. Ber.* 1971. Vol. 104, No 10. P. 2984-2994. <https://doi.org/10.1002/cber.19711041003>
 19. Livingstone R., Miller D., Morris S. 2-Methoxy-2,4-diphenylchroman and 5,6-Dihydro-6-methoxy-4,6-diphenyl-4H- and 6,6-diphenyl-6H-

- naphtha(2',1':2,3)pyran. *J. Chem. Soc.* 1960. P. 5148-5152.
<https://doi.org/10.1039/JR9600005148>
20. Kröhnke F., Dickor é K. Reaktionen cyclischer Oxonium-Ionen mit nucleophilen Partnern, *Chem. Ber.* 1959. Vol. 92, No 1. P. 46-62.
<https://doi.org/10.1002/cber.19590920108>
21. Jurd L. Anthocyanidins and related compounds—VIII : Condensation reactions of flavylium salts with 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione in acid solutions. *Tetrahedron.* 1965. Vol. 21, No 12. P. 3707-3714. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)96986-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)96986-8)
22. Rákosi M., Tóké s A.L., Bognár R. Synthesis of the enantiomers of flavan-4 α -ol and flavanone. *Tetrahedron Letters.* 1970. Vol. 11, No 11. P. 2305-2308.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)98215-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)98215-2)
23. Clark-Lewis J. W. Baig M. I. Flavan derivatives. XXXII. Structures and N.M.R. spectra of Flav-2-enes and Flav-3-enes; Hydroboration and hydroxylation of Flav-3-enes. *Austr. J. Chem.* 1971. Vol. 24, No 12. P. 2581-2592.
<https://doi.org/10.1071/CH9712581c>
24. Müller A., Lempert-Stré ter M., Karczag-Wilhelms A. Dimeric propenyl phenol ethers. XIX. The products obtained from diisohomogenol by oxidation with chromic acid. *J. Org. Chem.* 1954. Vol. 19, No 9. P. 1533-1547.
<https://doi.org/10.1021/jo01374a019>
25. Iacobucci G. A., Sweeny J. G. The chemistry of anthocyanins, anthocyanidins and related flavylium salts. *Tetraedron.* 1983. Vol.39, No 19. P. 3005-3038.
[https://doi.org/10.1016/s0040-4020\(01\)91542-x](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(01)91542-x)
26. Jurd L. Anthocyanidins and related compounds-X: Peroxide oxidation products of 3-alkylflavylium salts. *Tetrahedron.* 1966. Vol. 22, No 8. P. 2913-2921.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)99085-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)99085-4)
27. Межерицкий В. В., Олехнович Е. П., Дорофеенко Г. Н.. Свойства ортоэфиров и их применение в органическом синтезе. *Усп. хим.* 1973. Т. 42, № 5. С. 896–940.

28. Czerney P., Igney C., Haucke G., Hartmann H., Zur Synthese und spektralen Charakterisierung von verbrückten 2, 2-Difluoro-1,3,2-dioxaborinen. *Z. Chem.* 1988. Vol. 28, No 1. P. 23-24. <https://doi.org/10.1002/zfch.19880280105>
29. Johnson A. W., Melhuish R. R. A new synthesis of benzopyrylium salts. *J. Chem. Soc.* 1947. P. 346-350. <https://doi.org/10.1039/JR9470000346>
30. Kueny-Stotz M., Isorez G., Chassaing S., Brouillard R. Straightforward Synthesis of Highly Hydroxylated Phloroglucinol-Type 3-Deoxyanthocyanidins. *Synlett.* 2007. Vol. 8. P. 1223-1226 <https://doi.org/10.1055/s-2007-977442>
31. Оленович Н. Л.; Танцюра Г. Ф.; Galarets, S. G.; Gavrilchenko, A. I., Синтез и свойства некоторых о-диоксихроменолов. *Укр. хим. журн.* 1977. Т. 43, №12. С. 885.
32. Sato K., Amakasu T. Coumarins. V. The acid-catalyzed reaction of phenols with beta-oxonitriles. *J. Org. Chem.* 1968. Vol. 33, No 6. P. 2446-2450. <https://doi.org/10.1021/jo01270a060>
33. Gramshaw J. W., Johnson A. W., King T. J. The synthesis of flavan-2 : 3-diols (dihydro- α : 2-dihydroxy-chalcones). *J. Chem. Soc.* 1958. P. 4040-4049. <https://doi.org/10.1039/JR9580004040>
34. Costatino L., Rastelli G., Rossi M. C., Albasini A. Quantitative measurement of proton dissociation and tautomeric constants of apigeninidin. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1995. No 2. P. 227-234. <https://doi.org/10.1039/P29950000227>
35. Robinson R., Walker J. A new synthesis of benzopyrylium salts by condensation of reactive phenols with unsaturated aldehydes or ketones in the presence of a strong acid and an oxidising agent. Part I. Typical cases with resorcinol as phenolic component. *J. Chem. Soc.* 1934. P. 1435-1440. <https://doi.org/10.1039/JR9340001435>
36. Robinson R., Walker J. A new synthesis of chromylium salts. Part II. *J. Chem. Soc.* 1935. P. 941-946. <https://doi.org/10.1039/JR9350000941>
37. El Hajji H., Dangles O., Figuerido P., Brouillard R. 3'-(β -D-Glycopyranosyloxy)flavylium ions: Synthesis and Investigation of Their Properties in Aqueous Solution. Hydrogen Bonding as a Mean of Colour

- Variation. *Helv. Chim. Acta.* 1997. Vol. 80, No 2. P. 398-413.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19970800206>
38. Ashihara Y., Nagata Y., Kurosawa K. A New Synthesis of Flavones by the Reaction of 2-Phenyl-2H-1-benzopyrans with Potassium permanganate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1977. Vol. 50, No 12. P. 3298-3301.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.50.3298>
39. Homberger G., Kirmse W., Lelgemann R. Reaktionen vinyloger Oxycarbene mit Methanol. *Chem. Ber.* 1991. Vol. 124, No 8. P. 1867-1869. <https://doi.org/10.1002/cber.19911240826>
40. Jurd L. Anthocyanins and Related Compounds. III. Oxidation of Substituted Flavylum Salts to 2-Phenylbenzofurans. *J. Org. Chem.* 1964. Vol. 29, No 9. P. 2602-2605. <https://doi.org/10.1021/jo01032a028>
41. Czerney P., Hartmann H. Benzopyrylium Salts. III. Synthesis and Spectral Characterization of Bridged 2-Aryl-benzopyrylium Salts. *J. Prakt. Chem.* 1983. Vol. 325, No 1. P. 161-164. <https://doi.org/10.1002/prac.19833250121>
42. Valenti P., Fabbri G., Rampa A., Bisi A., Belluti F., Synthesis of a series of Homopterocarpane derivatives with potential antitumor and anti-AIDS activity. *Farmaco.* 1997. Vol. 52, No 1. P. 13-19.
43. Dyker G., Bauer M., J. Synthesis of 2,3,6,8-Tetrahydroxybenzofuro[3,2-b][1]benzopyrylium Chloride (Riccionidin A). *J. Prakt. Chem./Chem. Ztg.* 1998. Vol. 340, No 3. P. 271-273. <https://doi.org/10.1002/prac.19983400312>
44. Nikolov P., Metzov S. Peculiarities in the photophysical properties of some 6-styryl-2,4-disubstituted pyrylium salts. *J. Photochem. and Photobiology A: Chemistry.* 2000. Vol. 135, No1. P. 13-25. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00284-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00284-7)
45. Le Fevre C. G., Le Fevre R. J. W., Pearson J. Comparison of the directive powers of elements having consecutive atomic numbers. Part VI. Examination of further possible comparative cases, and conclusions. *J. Chem. Soc.* 1934. P. 37-43.
<https://doi.org/10.1039/JR9340000037>

46. Deschamps-Vallet C., Ilotse J. B., Meyer-Dayam M., Molho D. Action de O- et N-nucléophiles sur les sels de phényl-3 benzopyrylium-1. *J. Heterocycl. Chem.* 1982. Vol. 19, No 1. P. 97-101. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570190117>
47. Dickinson R., Heilbron I. M. Styrylpyrylium salts. Part VIII. 3-Styryl derivatives of β -naphthapyrylium chloride. *J. Chem. Soc.* 1927. P. 14-20. <https://doi.org/10.1039/JR9270000014>
48. Lietz H., Haucke G., Czerney P., John B. Hydrolysis of Benzopyrylium Dyes – An Application of the Concept of Chemical Hardness. *J. Prakt. Chem.* 1996. Vol. 338, No 1. P. 725-730. <https://doi.org/10.1002/prac.199633801142>
49. Suzdalev K. F., Koblik, A. V. Reaction of 2,4,6-Triphenyl-4H-pyran with the Vilsmeier Reagent. *Chem. Abstr.* 1989. Vol. 111. P. 194514.
50. Fichtner C., Remennikov G., Mayr H. Kinetics of the Reactions of Flavylium Ions with π -Nucleophiles. *Eur. J. Org. Chem.* 2001. P. 4451-4456. [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200112\)2001:23<4451::AID-EJOC4451>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200112)2001:23<4451::AID-EJOC4451>3.0.CO;2-F)
51. Matsushima R., Murakami T. Photoreactions of 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-(substituted phenyl)-2-propen-1-ones (Substituted 2-Hydroxychalcones) in Organic Solvents in the Presence and Absence of Acid. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2000. Vol. 73, No 10. P. 2215-2219. <https://doi.org/10.1246/bcsj.73.2215>
52. Reichel L., Doring H. W. Chemie und Biochemie der Pflanzenstoffe, XXXI. Synthesen von Flavylium-Verbindungen aus Derivaten des 1,3-Diphenylpropans. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1972. Vol. 757, No 1. P. 75-78. <https://doi.org/10.1002/jlac.19727570108>
53. Sweeny J. G. Iacobucci G. A. Synthesis of anthocyanidins-III: Total synthesis of apigeninidin and luteolinidin chlorides. *Tetrahedron.* 1981. Vol. 37, No 8. P. 1481-1483. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)92086-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)92086-1)
54. Bülow C., Wagner H. Ueber Derivate des 1,4-benzopyranols, der Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen. *Chem. Ber.* 1901. Vol. 34. P. 1189-1209.
55. Bigi F., Casiraghi G., Casnati G., Sartori G. Unusual friedel-crafts reactions. 3. Synthesis of 2,4-Diethoxychromans and their conversion into benzopyrylium

- perchlorates. *J. Heterocycl. Chem.* 1981. Vol. 18, No 7. P. 1325-1328.
<https://doi.org/10.1002/jhet.5570180710>
56. Вейганд-Хильгентаг. Методы эксперимента в органической химии: пер. с 3-го нем. изд. Л. В. Коваленко, А. А. Заликина, под ред. проф. Н. Н. Суворова. Москва : Химия, 1968. 944 с.
57. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. Москва : МГУ, 1972. 245 с.
58. Танцюра Г.Ф. 6,7-Диокси-4-карбоксил-2-фенилбензопирилий хлорид. *Реактивы и особо чистые вещества: Реф. сб. НИИТЭХИМ, ИРЕА.* 1981. № 3. С. 17.
59. Timberlake C. F., Bridle B. The Anthocyanins. London : Chem. Ind., 1968. 1489 P.
60. Haucke G., Czerney P., Igney C. Absorption Spectra and Fluorescence Behaviour of Benzopyrylium Compounds. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1989. Vol. 93. P. 805-815. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930712>
61. Bendz G., Martenson O., Nilsson E. Studies of flavylium compounds. I. Some flavylium compounds and their properties. *Ark. Kemi.* 1967. Vol. 27. P. 65.
62. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts (Third Edition). JOHN WILEY & SONS. 2001. 179 P.
63. Танцюра Г. Ф., Оленович Н. Л. ИК-спектры о-диоксихроменолов и их комплексов. *Укр. Хим. журн.* 1981. Т. 47, №1. С. 105-107.
64. Balaban A. T., Mateescu G. D., Elia M. Infra-red absorption spectra of pyrylium salts. *Tetrahedron.* 1962. Vol.18. No 10. P. 1083-1094.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)99274-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)99274-9)
65. Katritzky A. R., Rees Ch. W. Comprehensive Heterocyclic Chemistry. Elsevier Science. 1997.
66. Iwashina T., Amamiya K., Kamo T., Kitajima J., Mizuno T., Uehara A., Koizuka N. 2'-Hydroxylated 3-Deoxyanthocyanin from the Flowers of *Cosmos sulphureus* Cultivars. *Natural Product Communications.* 2019. Vol. 14, No 9. P. 1-4.
<https://doi.org/10.1177/1934578X19876219>

67. Brockmann H., Junge H. Über Benzopyryliumverbindungen, II. Mittel.: Acylierung und Methylierung. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B.* 1944. Vol. 77, No 1. P. 44-53. <https://doi.org/10.1002/cber.19440770110>
68. Кононенко Л.И., Полуэктов Н.С. Фотометрическое определение германия при помощи о-диоксихроменолов. *Журн. аналит. химии.* 1960. Т. 15, № 1. С. 61-67.
69. Танцюра Г.Ф., Оленович Н.Л., Стамикосто Е.В. Фотометрическое определение индия с применением хлорида 6,7-диокси-2-фенил-4-карбоксибензопирилия. Одесса : Одесск. гос. ун-т., 1979. 4 с.
70. Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Танцюра Г.Ф. Спектрофотометрические характеристики и константы ионизации некоторых о-диоксихроменолов. *Журн. аналит. химии.* 1975. Т.30, №.8. С. 1611-1614.
71. Оленович Н.Л., Галанец З.Г., Танцюра Г.Ф, Менщикова О.П. Определение спектрофотометрических характеристик и констант ионизации некоторых производных о-диоксихроменолов. *Укр. хим. журн.* 1977. Т.43, №12. С. 1327-1329.
72. Barceloux D. G. Molybdenum. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology.* 1999. Vol. 37, No 2. P. 231–237. <https://doi.org/10.1081/CLT-100102422>
73. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. Москва : Наука, 1962. 153 с.
74. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. Москва : Атомиздат, 1979. 167 с.
75. Бусев А. И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. Москва: Химия. 1978. 432 с.
76. Smedley P.L., Kinniburgh D.G. Molybdenum in natural waters: A review of occurrence, distributions and controls. *Applied Geochemistry.* 2017. Vol. 84. P. 387-432. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.008>
77. Bittner F., Mendel RR. Cell Biology of Molybdenum. *Cell Biology of Metals and Nutrients. Plant Cell Monographs.* 2010. Vol. 17. P. 119-143. https://doi.org/10.1007/978-3-642-10613-2_6

78. Mendel RR. Cell biology of molybdenum. *Biofactors*. 2009. Vol. 35, No 5. P. 429-434. <https://doi.org/10.1002/biof.55>
79. Mendel RR. Cell biology of molybdenum in plants. *Plant Cell Rep*. 2011. Vol. 30, No 10. P. 1787-1797. <https://doi.org/10.1007/s00299-011-1100-4>
80. Schwarz G., Mendel RR, Ribbe M. W. Molybdenum cofactors, enzymes and pathways. *Nature*. 2009. Vol. 460(7257). P. 839-847. <https://doi.org/10.1038/nature08302>
81. Meyer Ch., Gonneau M., Caboche M., Rouze P. Identification by mutational analysis of four critical residues in the molybdenum cofactor domain of eukaryotic nitrate reductase. *FEBS Letters*. 1995. Vol. 370, No 3. P.197-202. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(95\)00827-V](https://doi.org/10.1016/0014-5793(95)00827-V)
82. Ковальский В.В., Андрианова Г.А. Микроэлементы в почвах СССР. Москва : Наука, 1970. 182 с.
83. Micic R. J., Simonowic R. M., Petkovic B. B. Kinetic spectrophotometric determination of traces of molybdenum(VI) by its inhibitory effect on the oxidation of 4-hydroxycoumarine by potassium permanganate. *Anal. Sci*. 2006. Vol. 22. P. 793. <https://doi.org/10.2116/analsci.22.793>
84. Csaszma I., Andrasi E., Lasztity A., Bertalan E., Gawlik D. Determination of Mo and Mn in human brain samples by different techniques. *J. Anal At. Spectrom*. 2003. Vol. 18, No 9. P. 1082-1087. <https://doi.org/10.1039/B301732J>
85. Pita Calvo C., Bermejo Barrera P., Bermejo Barrera A. Determination of molybdenum in human urine by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 1995. – Vol. 310, No 1. P. 189-198. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00098-K](https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00098-K)
86. Burguera J.L., Rondon C., Burguera M., Roa M.E, Petit de Pena Y. Electrothermal atomic absorption spectrometry determination of molybdenum in whole blood. *Spectrochimica Acta*. 2002. Vol. 57, No 3. P. 561–569. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00377-9](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00377-9)
87. March J. G., Forteza R., Grases F. Determination of Molybdenum in Rat Organs by Extraction and Atomic Spectrophotometry: Study of the Influence of

- Anthocyanes in the Distribution of Mo(VI). *Microchemical Journal*. 1986. Vol. 33, No 1. P. 39-45. [https://doi.org/10.1016/0026-265X\(86\)90077-9](https://doi.org/10.1016/0026-265X(86)90077-9)
88. Schramel P., Wendler I. Molybdenum determination in human serum (plasma) by ICP-MS coupled to a graphite furnace. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1995. Vol. 351. P. 567-570. <https://doi.org/10.1007/BF00322734>
89. Lobinski R., Marczenko Z. Spectrophotometric Determination of Molybdenum in Biological Materials Based on Flotation of Its 3,5-Dinitrocatechol Complex Associated with Rhodamine B. *Microchemical Journal*. 1990. Vol. 42, No 2. P. 197-205. [https://doi.org/10.1016/0026-265X\(90\)90045-7](https://doi.org/10.1016/0026-265X(90)90045-7)
90. Gürkan R., Aksoy Ü., Halil İ. U., Akçay M. Determination of low levels of molybdenum(VI) in food samples and beverages by cloud point extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry. *J. Food Composition and Analysis*. 2013. Vol. 32, No 1. P. 74-82. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.08.005>
91. Lopez-Garcia I., Vinas P., Romero-Romero R., Hernandez-Cordoba M. Liquid chromatography-electrothermal atomic absorption spectrometry for the separation and preconcentration of molybdenum in milk and infant formulas. *Analytica Chimica Acta*. 2007. Vol. 597, No 2. P.187-194. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.003>
92. Hattori H., Ashida A., Ito Ch., Yoshida M. Determination of Molybdenum in Foods and Human Milk, and an Estimate of Average Molybdenum Intake in the Japanese Population. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*. 2004. Vol. 50, No 6. P. 404-409. <https://doi.org/10.3177/jnsv.50.404>
93. Kuliev K. A. , Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S., Mamedova R. A. Spectrophotometric determination of molybdenum in environmental and food samples using solvent extraction. *International journal of pharmaceutical sciences and research*. 2017. Vol. 8. No 9. P. 3709-3718. [https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.8\(9\).3709-18](https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.8(9).3709-18)
94. Praveen Kumar A., Raveendra Reddy P., Krishna Reddy V. Direct and second derivative spectrophotometric determination of molybdenum (VI) in food stuffs

- and in alloy steels using 2-hydroxy-3-methoxy benzaldehydethiosemicarbazone (HMBATSC). *J. Chil. Chem. Soc.* 2007. Vol. 52, No 4. P. 1309-1313. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072007000400009>
95. ГОСТ 18308-72. Вода питьевая. Метод определения содержания молибдена. [Действителен от 1974-01-01]. Изд. офицю Москва : ИПК Издательство стандартов, 1973. 7 С.
96. Li Q., Zhao X., Guan X., Liu G. A novel method of the separation/preconcentration and determination of trace molybdenum in water samples using microcrystalline triphenylmethane loaded with salicyl fluorone. *Analytica Chimica Acta.* 2006. Vol. 562. P. 44-50. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.01.049>
97. Hall G.E.M. Jefferson C.W., Michel F.A. Determination of W and Mo in natural spring waters by ICP-AES and ICP-MS: Application to South Nahanni river area, N.W.T. *Canada Journal of Geochemical Exploration.* 1988. Vol. 30, No 1. P. 63-84. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(88\)90050-7](https://doi.org/10.1016/0375-6742(88)90050-7)
98. Zemberyova M., Hagarova I., Zimova J., Bartekova J. Kuss H.-M. Determination of molybdenum in extracts of soils and sewage sludge CRMs after fractionation by means of BCR modified sequential extraction procedure. *Talanta.* 2010. Vol. 82, No 2. P. 582-586. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.05.010>
99. Henrickson R.B., Sandell E.B. Photometric determination of traces of molybdenum after sulfide precipitation. *Analytica Chimica Acta.* 1952. Vol. 7. P. 57-62. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)83307-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)83307-9)
100. Agnihotri R., Sarin M.M. Spectral Interference in the Determination of Molybdenum in Geological Samples by ICP-AES: A Reassessment. *Geostandards and Geoanalytical Research.* 2001. Vol. 25. No 2. P. 293-297. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00605.x>
101. Quin B.F., Brooks R. R. The rapid colorimetric determination of molybdenum with dithiol in biological geochemical and steel samples. *Analytica Chimica Acta.* 1975. Vol. 74, No 1. P. 75-84. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)82781-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)82781-1)

102. Welsch E. P. A rapid method for determining tin and molybdenum in geological samples by flame atomic-absorption spectroscopy. *Talanta*. 1985. Vol. 32, No 10. P. 996-998. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(85\)80220-4](https://doi.org/10.1016/0039-9140(85)80220-4)
103. Bhaskara Sarma V., Suryanarayana M. Colorimetric determination of molybdenum using sodium diethyldithiocarbamate as reagent. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*. 1968. Vol. 240, No 1. P. 6-9. <https://doi.org/10.1007/BF00505054>
104. ГОСТ 14250.9-80. Ферротитан Методы определение молибдена. [Действителен от 1980-07-01]. Москва : ИПК Издательство стандартов, 1985. 7 с.
105. Akatsuka K., Atsuya I. Determination of molybdenum in iron and steels by U.H.F. plasma torch spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 1978. Vol. 99, No 2. P. 351-356. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)83577-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)83577-7)
106. ГОСТ 26473.6-85. Сплавы и лигатуры на основе ванадия. Методы определение молибдена. [Действителен от 1986-07-01]. Москва : ИПК Издательство стандартов, 1985. 15 с.
107. Hobart E.W., Hurley E. P. Spectrophotometric determination of molybdenum and tungsten in niobium with dithiol. *Analytica Chimica Acta*. 1962. Vol. 27. P. 144-152. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88467-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88467-6)
108. ГОСТ 18385.3-89. Ниобий. Методы определение молибдена. [Действителен от 1980-07-01]. Москва : ИПК Издательство стандартов, 1979. 9 с.
109. Bermejo-Barrera J. P., Vazquez-Gonzalez F., Bermejo-Martinez F. Extraction-spectrophotometric determination of molybdenum with toluene-3,4-dithiol. *Analyst*. 1987. Vol.4, No 112. P. 473-475. <https://doi.org/10.1039/AN9871200473>
110. Filik H., Tutem E., Apak R. Use of the molybdenum-thiocyanate rhodamine 6G ternary complexes for spectrophotometric molybdenum determination without extraction. *Anal. Chim. Acta*. 2004. Vol. 505, No 1. P. 77-82. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00624-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00624-X)

111. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. Москва : Наука, 1973. 182 с.
112. Кравацхели Ю.К., Демин Ю.В., Дедков Ю.М., Кукушкин Г.Р., Дорошевич А.Е., Антонова Р.П. Определение молибдена в присутствии ниобия и других элементов сульфонитразо-эпсион методом производной спектрофотометрии. *Журнал аналитической химии*. 1990. Т. 45, № 3. С. 491-495.
113. Ensafi A. A., Haghghi A., Spectrophotometric reaction rate method for the determination of molybdenum by its catalytic effect on the oxidation of pyrogallol red with hydrogen peroxide. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. Vol. 360. P. 535-538. <https://doi.org/10.1007/s002160050754>
114. Kawakuro S., Suzuki H., Iwatsuki M. Catalytic Spectrofluorometric Determination of Ultratrace Molybdenum in Natural Fresh Water. *Anal. Sci.* 1996. Vol. 12, No 5. P. 767-771. <https://doi.org/10.2116/analsci.12.767>
115. Carrilho E.N.V., Krug F. J., Zagatto E.A.G. Correction of iron interface in the spectrophotometric flow injection catalytic determination of Molybdenum in plants. *Talanta*. 1995. Vol. 42, No 12. P. 2021-2026. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01688-0](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01688-0)
116. Karpinska J. Derivative spectrophotometry-recent applications and directions of developments. *Talanta*. 2004. Vol. 64, No 4. P. 801-822. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.03.060>
117. Soylak M., Sahin U., Elci L. Spectrophotometric determination of molybdenum in steel samples utilizing selective sorbent extraction on Amberlite XAD-8 resin. *Anal. Chim. Acta*. 1996. Vol. 322, No 1-2. P. 111-115. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00603-6](https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00603-6)
118. Molina-Diaz A., Pascual-Reguera M.I., Linan-Veganzones E.; Fernandez de Cordova M. L., Capitan-Vallvey L. F. First-derivative solid-phase spectrophotometric determination of molybdenum at the ng ml⁻¹ level. *Talanta*. 1996. Vol. 43, No 2. P. 185-191. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01712-7](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01712-7)

119. Запорожец О. А., Иванько Л. С., Марченко И. В., Сухан В. В. Метод двух реагентов на твердой фазе для определения ванадия(V) и молибдена(VI) при совместном присутствии. *Журнал аналитической химии*. 2000. Т. 55. С. 607-610.
120. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М. Сорбционное концентрирование и разделение молибдена (VI) и вольфрама (VI) полифункциональными сорбентами. *Укр. хим. журн.* 2000. Т. 66, №.1–2. С. 112–115.
121. Щербакова Т.М. Поліфункціональні сорбенти на основі катіоніту КУ-2-8 і амінокислот та їх використання в аналітичній практиці : автореферат дис. канд. хім. наук: 02.00.02 / ФХІ ім. О.В. Богатського НАНУ. Одеса, 1998. 17 с.
122. Чеботарев А.Н., Шафран К.Л. Сорбционно-спектрофотометрическое определение молибдена в растительных материалах. *Укр. хим. журн.* 2000. Т.66, № 3-4. С.36–39.
123. Чеботарев А.Н., Шафран К.Л., Борисюк Н.А. Физико-химические характеристики комплексообразующего сорбента на основе 3-аминопропилаэросила и карбоксидиоксихроменолола. *Укр. хим. журн.* 1996. Т. 62, № 1. С.12–18.
124. Шафран К.Л. Комплексоутворюючі сорбенти на основі аморфних кремнеземів і о-діосохроменолів та їх аналітичне застосування : автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.02 / ФХІ ім. О.В. Богатського НАНУ. Одеса, 1998. 9 с.
125. Amin A.S., Moustafa I. M. E., El-Sharjawy A.-A. Utilization of Cloud-Point Preconcentration for Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Molybdenum(VI) in Plants and Water Samples Research. *Article Canadian Chemical Transactions*. 2015. Vol. 3, No 4. P. 486-496. <https://doi.org/10.13179/canchemtrans.2015.03.04.0251>
126. Kara D., Karadas C. A simple spectrophotometric method for the determination of trace levels of molybdenum using N,N-bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl)1,2-diaminopropane. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and*

- Biomolecular Spectroscopy*. 2015. Vol. 147. P. 158-162.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.03.081>
127. Dass R., Kapoor J.K., Gambhir S. Spectrophotometric determination of molybdenum using surfactant-mediated liquid-liquid extraction. *Turk. J. Chem.* 2014. Vol. 38. P. 328-337.
128. Tunceli A., Turker A.R. Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) in soil and plant samples as a Mo(V)-thiocyanate complex. *Microchim. Acta*. 2004. Vol. 144. P. 69-74.
<https://doi.org/10.1007/s00604-003-0094-1>
129. Alikina E.N., Degtev M.I. Extraction of titanium (IV) and molybdenum (VI) by the molten mixtures of dyantipyrilalkanes and benzoic acid from thiocyanate solutions. *Bulletin of Perm University. Chemistry*. 2012. Vol. 1. P. 12-18.
130. Das A.K., Chakraborty R., Cervera M. L., de la Guardia M. A review on molybdenum determination in solid geological samples. *Talanta*. 2007. Vol. 71, No 3. P. 987-1000. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.07.017>
131. Bhardwaj S. L., Kakkar R. A highly rapid, sensitive and selective, spectrophotometric determination of Molybdenum (VI) with 5-chloro-8-hydroxy-7-iodoquinoline by extraction into chloroform. *Der Chemica Sinica*. 2013. Vol. 4, No 2. P. 44-48.
132. Dimitrov A.N., Lekova V.D., Gavazov K.B., Boyanov B.S. Ternary complex of molybdenum(VI) with 4-nitrocatechol and tetrazolium blue chloride and its application to extraction-spectrophotometric analysis of ferrous metallurgy products. *J. Anal. Chem.* 2007. Vol. 62. P. 122-125.
<https://doi.org/10.1134/S1061934807020049>
133. Alkan M., Kharun M., Chmilenko F. Spectrophotometric determination of molybdenum with Alizarin Red S in the presence of poly (sulfonylpiperidinylmethylene hydroxide). *Talanta*. 2003. Vol. 59, No 3. P. 605-611. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00570-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00570-2)
134. Adinarayana Reddy S., Janardhan Reddy K., Lakshmi Narayan S., Subba Rao Y., Ramachandraiah C., Varada Reddy A. A sensitive, selective new analytical

- reagent, 2,6-diacetylpyridine bis-4-phenyl-3-thiosemicarbazone for extractive spectrophotometric determination of Mo(VI) in food samples. *Food Anal. Methods*. 2009. Vol. 2. P. 141-148. <https://doi.org/10.1007/s12161-008-9050-3>
135. Zaijun L., Yuling Y., Jian T., Jiaomai P. 9-(2,4-dihydroxyphenyl)-2,3,7-trihydroxyl-6-fluorone as analytical reagent for spectrophotometric determination of molybdenum in plant tissues. *J. Food Comp. Anal.* 2005. Vol. 18, No 6. P. 561-569. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2004.04.006>
136. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе (пер. с польск.). Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
137. Aswar A.S., Joshi M.D. Extractive spectrophotometric determination of Molybdenum(VI) with 2-hydroxy-5-methylacetophenone isonicotinoylhydrazone (HMAINH). *Rev. Anal. Chem.* 2010. Vol. 29, No 2. P. 69-80. <https://doi.org/10.1515/REVAC.2010.29.2.69>
138. Madrakian T., Ghazizadeh F. Cloud-point preconcentration and spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum(VI) in steels and water samples. *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 153, No 1-2. P. 695-700. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.013>
139. Hoshi S., Konuma K., Sugawar K., Uto M., Atatsuka K. The spectrophotometric determination of trace molybdenum (VI) after collection and elution as molybdate ion on protonated chitin. *Talanta*. 1997. Vol. 44, No 8. P. 1473-1478. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00051-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00051-9)

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Матеріали та реактиви

Для одержання β -дикетонів використовували: етилтрифторацетат, ацетон, ацетофенон, метил-4-бромбензоат, метил-4-хлорбензоат, натрію метилат, натрію трет-бутилат, тетрагідрофуран, 20% розчин сульфатної кислоти.

При синтезі 2,4-заміщених солей 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію було використано: перекристалізований з метанолу пірогалол А (1,2,4-триацетоксибензен); дикарбонільні сполуки: 1,1,1-трифтор-2,4-пентандіон (сполука 3а, табл. 2.1), 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-діон (гексафторацетилацетон, 5а), 4,4,4-трифтор-1-фенілбутан-1,3-діон (7а), 1-(4-хлорофеніл)бутан-1,3-діон (9а), 1-(4-бромфеніл)бутан-1,3-діон (10а), одержані за методиками, що описані в роботах [1, 2] та комерційно доступні: пентан-2,4-діон (ацетилацетон, 1а), 1,3-дифеніл-1,3-діон (добензоїлметан, 2а), 1,1,1-трифтор-5,5-диметилгексан-2,4-діон (4а), 4,4,4-трифтор-1-(тіофен-2-іл)бутан-1,3-діон (6а), 1-феніл-1,3-бутандіон (бензоїлацетон, 8а); льодяна оцтова кислота (х.ч.); перхлоратна кислота (50% водний розчин, х.ч.); сухий хлороводень, який отримували додаванням концентрованої сульфатної кислоти до натрій хлориду, пропускали через шар хлориду кальцію та сульфатну кислоту для додаткового осушення.

Вихідні розчини солей похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л приготовано розчиненням в етанолі (96%) точних наважок відповідних сполук, а розчини з меншими концентраціями – розбавленням вихідних сполук етанолом безпосередньо перед аналізом.

Основний стандартний розчин молібдену готують розчиненням 1,7651 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ у гарячій дистильованій воді, після охолодження до 20°C доводять об'єм дистильованою водою до 1 л, в даному розчині міститься молібдену $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Розчини з меншими концентраціями отримували шляхом розбавлення основного стандартного розчину безпосередньо перед використанням.

Сульфатна кислота, 98%, 1 М та 0,1 М розчини; натрію гідроксид 20%, 1М та 0,1 М розчини; ПВС 1% розчин; тритон Х-100 10% розчин; натрію саліцилат 1М розчин; оцтово-ацетатні буферні розчини.

Використовували реагенти кваліфікації не нижче ніж ч.д.а. та бідистильовану воду.

2.2. Прилади та обладнання

Ваги аналітичні ANG50C «Axis».

Центрифуга MPW-340.

Спектрофотометри: СФ-56 «ЛІОМО-СПЕКТР», Specord UV VIS, світлопоглинання реєстрували в діапазоні довжин хвиль 380-780 нм у кварцевих кюветах із товщиною поглинаючого шару 1, 2 та 3 см, при дослідженні міцелярної екстракції в кюветах зменшеного об'єму з товщиною поглинаючого шару 1 см.

Кислотність середовища контролювали за допомогою іономеру універсальний И-160М з комбінованим скляним електродом.

Диференційний скануючий калориметр DSC Q2000 «ThermoAlysis Instruments». Нагрівання проводилось у діапазоні 20 – 250 °С, зі швидкістю 5 °С/хв.

ІЧ-спектрометр Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer Frontier, спектри реєстрували в таблетках з KBr, в діапазоні 4000 – 400 см⁻¹;

ІЧ-спектрометр FT-IR-8400S «Shimadzu» із приставкою порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ, ATR) Specac «Quartz», спектри реєстрували в діапазоні 4000 – 400 см⁻¹.

КР-спектрометр DXR Raman Microscope, «Thermo Sientific». Спектри КР збуджували лазером з довжиною хвилі 780 нм, потужність лазера – 24 мВт, повнодіапазонна решітка, реєстрували спектри в діапазоні стоксової області 3360 – 200 см⁻¹.

Мас-спектрометр VG 7070-EQ «VG Analytical» з БПА(FAB)-іонізацією пучком атомів Хе з енергією 8 кВ, матриця – м-нітробензиловий спирт;

Мас-спектрометр MX-1321 з іонізацією електронним ударом, іонізуюча напруга 70 еВ, температура камери іонізації 200 °С.

Комбінована система ВЕРХ-МС: хроматограф Infinity 1260 «Agilent» та мас-спектрометр 6530 Accurate Mass Q-TOF «Agilent» з іонізацією при атмосферному тиску подвійним електроспреем (DESI).

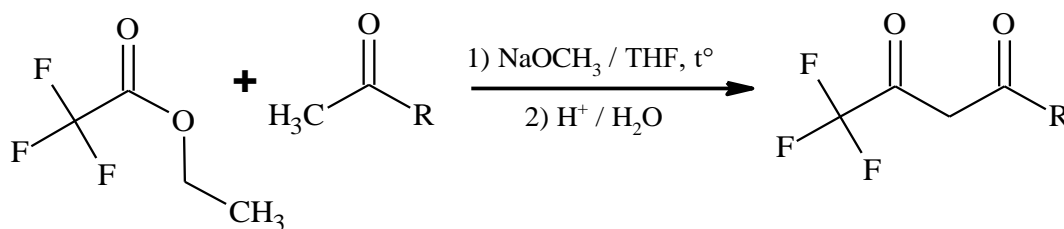
ЯМР-спектрометри Varian Gemini 300NMR (300 МГц) та Bruker AVANCE DRX 500 (500 МГц), спектри ЯМР ^1H реєстрували для 2%-х розчинів сполук в ДМСО- d_6 з ТМС в якості внутрішнього стандарту.

Монокристалльний рентгенівський дифрактометр Xcalibur-3 «Oxford Diffraction», з графітовим монохроматичним $\text{MoK}\alpha$ випромінювачем та CCD-детектором.

2.3. Методики експерименту

2.3.1. Методики синтезу β -дикетонів

β -дикетони, що містять трифторметильну групу, синтезували за схемою:



Приготування натрію метилату. У двогорлу колбу об'ємом 500 мл зі зворотнім холодильником вносять 200 мл метанолу, а потім порційними невеликими шматочками металічний натрій масою 5 г. Після припинення виділення водню метанол відганяють на роторному випарювачі до отримання білого осаду.

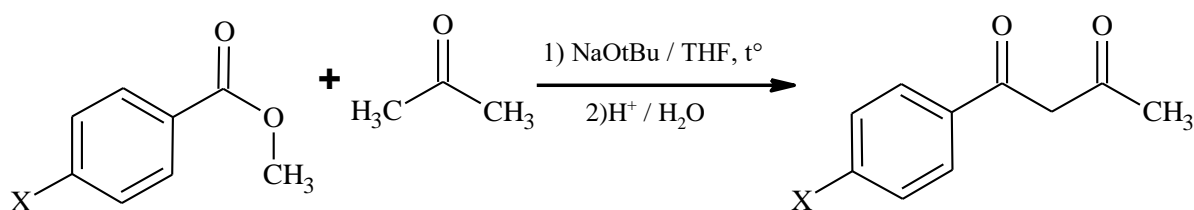
Синтез 1,1,1-трифтор-2,4-пентандіону ($R = \text{CH}_3$, сполука 3a). У колбі об'ємом 500 мл до 22 г (0,4 моль) метилату натрію додають 250 мл ТФГ і активно перемішують протягом 20-25 хвилин. Додають 28 мл (0,38 моль) ацетону і

перемішують ще 10 хвилин. Додають до реакційної суміші 24 мл (28,4 г, 0,2 моль) етилтрифторацетату і перемішують 30 хв. за кімнатної температури, а потім ще 30 хв. при нагріванні зі зворотнім холодильником. Відганяють на роторному випарювачі близько 200 мл ТГФ, додають до реакційної маси 100 мл 10% сульфатної кислоти. Екстрагують продукт етилацетатом (4 порції по 30 мл). Етилацетат відганяють, продукт переганяють за атмосферного тиску, збираючи фракцію, яка кипить при 103-107 °С. Вихід 10,7 мл (13,6 г, 44%).

Синтез 4,4,4-трифтор-1-фенілбутан-1,3-діону ($R = C_6H_5$, сполука 7a). У колбі об'ємом 200 мл до 11 г (0,2 моль) натрію метилату додають 100 мл ТФГ і активно перемішують протягом 20-25 хвилин, вносять 25 мл (0,2 моль) ацетофенону перемішують ще 10 хвилин. Додають до реакційної суміші 18 мл (21 г, 0,15 моль) етилтрифторацетату і перемішують 30 хв. за кімнатної температури, а потім ще 30 хв. при нагріванні зі зворотнім холодильником. Відганяють на роторному випарювачі 90 мл ТГФ, додають до реакційної маси 100 мл 10% сульфатної кислоти. Екстрагують продукт етилацетатом (3 порції по 50 мл). Етилацетат відганяють досуха, продукт перекристалізують з метанолу. Вихід 15,5 г (48%).

1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-діон (гексафторацетилацетон, $R = CF_3$, сполука 5a). У колбі об'ємом 500 мл до 22 г (0,4 моль) натрію метилату додають 200 мл ТФГ і активно перемішують протягом 20-25 хвилин. Додають 35 мл (0,4 моль) трифторацетону і перемішують ще 10 хвилин. Додають до реакційної суміші 24 мл (28,4 г, 0,2 моль) етилтрифторацетату і перемішують 30 хв. за кімнатної температури, а потім ще 30 хв. при нагріванні зі зворотнім холодильником. Додають 200 мл насиченого розчину купрум(II) сульфату та залишають на 2 години, утворюється синьо-зелений осад. Відганяють на роторному випарювачі ТГФ та воду досуха, додають до осаду 100 мл 20% сульфатної кислоти. Продукт переганяють з дефлегматором за атмосферного тиску, збираючи фракцію, що кипить при 68-72 °С. Вихід 17,2 мл (25,5 г, 62%).

1-(4-галогенфеніл)-бутан-1,3-діони одержували за схемою:

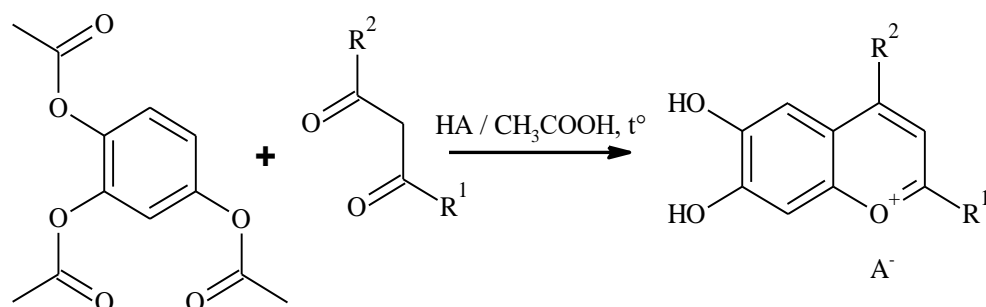


Синтез 1-(4-хлорофеніл)бутан-1,3-діону (X = Cl, сполука 9a). У колбі об'ємом 50 мл в 25 мл тетрагідрофурану суспендують 2,0 г (21 ммоль) натрію трет-бутилату, додають 2 мл (1,58 г, 23 ммоль) ацетону, після 10 хв активного перемішування через крапельну лійку повільно додають (1 крапля за секунду) розчин метил-4-хлорбензоату масою 1,9 г (11 ммоль) в 15 мл тетрагідрофурану і перемішують ще 2 години за кімнатної температури. Реакційну суміш нейтралізують 100 мл 5% сульфатної кислоти і екстрагують продукт хлороформом (3 порції по 30 мл). Хлороформ видаляють за допомогою роторного випарювача досуха. Отриманий світло-жовтий осад перекристалізують з метанолу. Вихід 1,2 г (56%).

Синтез 1-(4-бромфеніл)бутан-1,3-діону (X = Br, сполука 10a). У колбі об'ємом 50 мл в 25 мл тетрагідрофурану суспендують 2,0 г (21 ммоль) натрію трет-бутилату, додають 2 мл (1,58 г, 23 ммоль) ацетону, після 10 хв активного перемішування через капельну лійку повільно додають (1 капля за секунду) розчин метил 4-бромбензоату масою 2,2 г (11 ммоль) в 15 мл тетрагідрофурану і перемішують ще 2 години за кімнатної температури. Потім цього реакційну суміш нейтралізують 100 мл 5% сульфатної кислоти і екстрагують продукт хлороформом (3 порції по 30 мл). Хлороформ видаляють за допомогою роторного випарювача досуха. Одержаний світло-коричневий осад перекристалізують із метанолу. Вихід 50 - 67%.

2.3.2. Методики синтезу похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію

Загальна схема конденсації пірогалолу А з β-дикарбонільними сполуками виражається наступним рівнянням:



Таблиця 2.1

Деякі параметри синтезу похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію

Вихідні β-дикетони	о-ДОХ	R ¹	R ²	A ⁻	Вихід о-ДОХ, %
1a	1b	-CH ₃	-CH ₃	Cl ⁻	60-75
2a	2b			Cl ⁻	62-70
3a	3b	-CF ₃	-CH ₃	Cl ⁻	39-43
4a	4b	-CF ₃	-t-Bu	Cl ⁻	35-45
5a	5b	-CF ₃	-CF ₃	Cl ⁻	10-12
6a	6b	-CF ₃		Cl ⁻	21-28
7a	7b	-CF ₃		Cl ⁻	20-25
8a	8b		-CH ₃	ClO ₄ ⁻	65-76
8a	8c		-CH ₃	Cl ⁻	45-55
8a	8d		-CH ₃	Br ⁻	50-55
8a	*8e		-CH ₃	I ⁻	60
8a	*8f		-CH ₃	PF ₆ ⁻	70
9a	9b		-CH ₃	ClO ₄ ⁻	40-60
10a	10b		-CH ₃	ClO ₄ ⁻	62-69

*сполуки 8e і 8f одержано шляхом обмінової реакції між сіллю 8c та натрій йодидом або аммоній гексафлуорофосфатом відповідно.

Синтез сполук 1b – 7b, 8c. Наважку 2,52 г (0,01 моль) пірогалолу А і стехіометричну кількість відповідної β-дикарбонільної сполуки вносять в круглодонну колбу об'ємом 50 мл, розчиняють у 20 – 25 мл льодяної оцтової кислоти при нагріванні (60 – 80 °С), після охолодження до кімнатної температури пропускають через реакційну суміш сухий хлороводень протягом 3 – 4 годин. Реакційну масу виливають в охолоджений до 0 – 5 °С 10 %-й розчин хлоридної кислоти або насичений розчин натрій хлориду, відфільтровують одержаний осад і промивають трьома порціями по 10 мл 10%-ї хлоридної кислоти. Чистоту синтезованих речовин підтверджували методом ТШХ, структуру – методами ¹H, ¹³C, ¹⁹F-ЯМР, ІЧ-КР-спектроскопії і мас-спектрометрії.

Синтез сполук 8b, 8d, 9b, 10b [3]. Наважку 2,52 г (0,01 моль) пірогалолу А і стехіометричну кількість відповідної похідної бензоїлацетону (0,01 моль) розчиняють у круглодонній колбі 50 мл в 15 мл льодяної оцтової кислоти при нагріванні (60 – 80 °С), після охолодження до кімнатної температури додають розчин, що містить 0,03 моль відповідної кислоти. Реакційну суміш кип'ятять зі зворотнім холодильником 40 – 60 хвилин. Після охолодження до кімнатної температури випадає кристалічний осад, який відфільтровують під вакуумом і тричі промивають дистильованою водою. Чистоту синтезованих речовин підтверджували методом ВЕРХ, структуру – методами ¹H, ¹³C-ЯМР, ІЧ-КР-спектроскопії і мас-спектрометрії.

Синтез сполук 8e, 8f. У хімічний стакан об'ємом 100 мл вносять наважку 8с масою 2,9 г (0,01 моль), розчиняють у 60 мл киплячій водно-етанольній суміші 30/70 і додають 0,05-0,07 моль натрій йодиду або аммоній гексафлуорофосфату, після повного розчинення якої припиняють нагрівання. Через 20 хвилин спостерігається випадання осаду. Залишають стакан відкритим на 24 години, після відфільтровують червоно-коричневий осад на фільтрі Шотта під вакуумом.

2.3.3. Дослідження кислотно-основних властивостей похідних 6,7-дигідроксибензо[**b**]пірилію

В ряд хімічних стаканів вносять 1 мл розчину відповідного о-ДОХ з концентрацією 10^{-3} моль/л, варіюють рН розчинами сульфатної кислоти та натрію гідроксиду, а також оцтово-ацетатним буферним розчином в діапазоні рН від 0,5 до 10 з дискретністю в 0,5 одиниці рН за допомогою рН-метра. Об'єм розчину в склянці має бути близьким до 25 мл, потім його переносять в колбу та доводять до мітки розчином з відповідним значенням рН. Реєструють спектри світлопоглинання о-ДОХ в діапазоні від 380 до 780 нм в кюветах з товщиною шару 1 см, встановлюючи в якості порівняння воду. Координати кольору XYZ та L, A, B розраховували методом обраних ординат за допомогою базового програмного забезпечення спектрофотометра СФ-56. Відповідно до рекомендацій [4-6] обчислювали S, SCD, ΔE_{76} :

$$S = \sqrt{(A)^2 + (B)^2}$$

$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH}$$

$$\Delta E_{76} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}$$

2.3.4. Дослідження розчинності солей 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілхроменілію

Розчинність солей 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілхроменілію вивчали методом ВЕРХ з УФ-детектуванням при $\lambda = 260$ нм. В якості розчинників використовували деіонізовану воду, метанол, етанол (96%) та ацетонітрил. Для побудови градууювального графіка готували розчини МФДОХ хлориду (**8c**) в ацетонітрилі концентрацією 0,2; 0,4; 0,6; 1, 2, 3, 6, 9, 12 ммоль/л. Об'єм інжекції 1 мкл. У цьому діапазоні графік залежності концентрації МФДОХ від площі піку на хроматограмі є прямолінійним з $R^2 = 0,999$.

У 5 колб ємністю 5 мл, вносять по 0,1 г солі: хлориду (**8c**), броміду (**8d**), йодиду (**8e**), перхлорату (**8b**), гексафторфосфату (**8f**) МФДОХ і додають 4-4,5 мл

відповідного розчинника. Перемішують за допомогою магнітних мішалок і при повному розчиненні солей додають ще невеликими порціями по 0,05 г для отримання осаду та насиченого розчину відповідної солі МФДОХ над ним. Залишають на 2 години до встановлення рівноваги, відбирають насичений розчин шприцом та фільтрують шприцевим фільтром з тефлоновою мембраною з розміром пор 2 мкм у віалу для хроматографування. Об'єм інжекції варіювали таким чином, щоб сигнал потрапляв в робочий діапазон градуювального графіку. Далі, за даними ВЕРХ, розраховували молярну концентрацію насиченого розчину з урахуванням об'єму інжекції.

2.3.5. Квантово-хімічне дослідження кислотно-основних властивостей похідних 6,7-дигідроксибензо[b**]пірилію**

Оптимізація геометричних параметрів, обчислення відповідних енергій Гіббса та загальної енергії однієї точки були проведені в програмі Orca 4.2.1 [7] з використанням B3LYP [8,9] функціоналу густини. Використовували різні базисні набори, зокрема 6-31G (d, p) [10], 6-311+G (2d, p) [11], def2-SVP [12]. У всіх розрахунках ефекти розчинення у воді були враховані через модель сольватації CPCM [13,14]. Схему прискорення RIJCOSX використовували у всіх розрахунках в середовищі Orca [15,16].

Для визначення найбільш стабільних форм барвників 8b, 9b, 10b у заданих діапазонах рН розраховували термодинамічні параметри за допомогою методу DFT. У разі 8b та 9b геометрія та корекція ентропії були знайдені методом B3LYP/6-31G (d, p). У випадку 10b використовувати базовий набір def2-SVP, оскільки популярний набір 6-31G (d, p) не можна застосовувати для атома Бромю. Крім того, щоб показати, що обраного рівня обчислення достатньо, для форм барвника 8b розраховували енергію однієї точки B3LYP з базисним набором 6-311+G (2d, p).

2.3.6. Дослідження комплексоутворення Mo(VI) з похідними 6,7-дигідроксибензо[**b**]пірилію

Визначення оптимального значення рН комплексоутворення.

В ряд хімічних стаканів вносять по 1 мл 1% розчину ПВС, 1 мл розчину відповідного о-ДОХ з концентрацією 10^{-3} моль/л та 5 мл розчину, що містить 10^{-4} моль/л Mo(VI), варіюють рН в діапазоні від 0,5 до 10 з дискретністю в 0,5 одиниці рН за допомогою рН-метра. Об'єм розчину в склянці має бути близьким до 25 мл, потім його переносять в колбу та доводять до мітки розчином з відповідним значенням рН. В отриманих розчинах концентрація Mo(VI) $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, концентрація о-ДОХ $4 \cdot 10^{-5}$ (двократний надлишок). Одержані розчини фотометрують в кюветах з товщиною шару 2 см, встановлюючи в якості порівняння розчини з відповідним значенням рН, що не містять Mo(VI). На основі отриманих спектрів будують залежність оптичної густини від рН, встановлюють оптимальне значення рН для досліджуваного комплексу.

Визначення складу комплексу методом ізомолярних серій

В ряд хімічних стаканів додають по 1 мл 1% розчину ПВС. Вносять наступні об'єми розчинів о-ДОХ (10^{-3} моль/л) та Mo(VI) (10^{-3} моль/л) відповідно: 1 і 5, 2 і 4, 3 і 3, 4 і 2, 5 і 1 мл, а також 6 мл розчину о-ДОХ без додавання розчину Mo(VI). Створюють оптимальне рН комплексоутворення розчинами H_2SO_4 та NaOH. Об'єм розчину в склянці має бути близьким до 25 мл, його переносять в колбу та доводять водою до мітки розчином з оптимальним значенням рН. Одержані розчини фотометрують в кюветах з товщиною шару 1 см відносно відповідного холостого розчину.

Визначення складу комплексу методом молярних відношень: серія насичення за лігандом

В ряд хімічних стаканів вносять по 1 мл 1% розчину ПВС та 1 мл розчину, що містить 10^{-3} моль/л Mo(VI), додають розчин відповідного о-ДОХ з концентрацією 10^{-3} моль/л, відміряючи наступні об'єми: 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6 мл. Створюють оптимальне рН комплексоутворення розчинами H_2SO_4 та NaOH. Об'єм розчину в склянці має бути максимально близьким до 25

мл, його переносять в колбу та доводять до мітки розчином з оптимальним рН. Фотометрують досліджувані розчини в кюветах з товщиною шару 1 см відносно відповідного розчину порівняння.

Визначення складу комплексу методом молярних відношень: серія насичення за металом

В ряд хімічних стаканів вносять по 1 мл 1%-го розчину ПВС, 1 мл розчин о-ДОХ та наступні об'єми розчину Мо(VI): 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2; 3; 4; 5 мл. Установлюють оптимальне значення рН. Об'єм розчину в склянці має бути близьким до 25 мл, потім його переносять в колбу об'ємом 25 мл та доводять до мітки розчином з оптимальним рН. Оскільки концентрація о-ДОХ постійна, готують лише один розчин порівняння, що не містить Мо(VI), відносно нього фотометрують досліджувані розчини в кюветах з товщиною шару 1 см.

За методом Гарвея-Менінга розраховують тангенс кута нахилу прямого відрізка на початку кривої насичення. Відношення даних кутових коефіцієнтів дорівнює відношенню стехіометричних коефіцієнтів в формулі комплексу.

Визначення константи стійкості комплексу методом Комаря

Метод Комаря можна використовувати для визначення константи стійкості та молярного коефіцієнту світлопоглинання комплексів, в яких ліганд – аніон слабкої кислоти. В останньому випадку необхідно заздалегідь знати рівняння комплексоутворення і відповідно склад утвореного комплексу.

В ряд хімічних стаканів вносять по 1 мл 1% розчину ПВС, додають розчин Мо(VI) (10^{-3} моль/л) об'ємом: 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25, 1,50 мл, а розчин о-ДОХ вносять відповідно до їх співвідношення в комплексі (зазвичай вдвічі більше), доводять рН до оптимального значення. Об'єм розчину в склянці має бути близьким до 25 мл, потім його переносять в колбу об'ємом 25 мл та доводять невеликою кількістю води до мітки. Готують розчини порівняння з таким же вмістом о-ДОХ без додавання розчину Мо(VI), і фотометрують відносно них в кюветах з товщиною шару 1. Розраховують для кожного розчину константу стійкості та молярний коефіцієнт світлопоглинання, а також їх середнє значення.

Визначення діапазону виконання закону Бугера-Ламберта-Бера

Готують серію розчинів, вносячи в склянки по 1 мл 1% розчину ПВС, 5 мл розчину о-ДОХ (10^{-3} моль/л) та наступні об'єми розчину Мо(VI) концентрацією 10^{-4} моль/л: 1; 2; 4; 5; 6; 8; 9; 10; 12 мл. Встановлюють оптимальне рН. Об'єм розчину в склянці має бути близьким до 25 мл, потім його переносять в колбу на 25 мл та доводять до мітки водою. Також готують розчини порівняння, що не містять молібден, фотометрують відносно них в кюветах з товщиною шару 1 см. За одержаними даними будують залежність оптичної густини від концентрації Мо(VI) в розчині, знаходять межі лінійності графіку.

2.3.7. Методики оптимізації міцелярної екстракції комплексів Мо(VI) з похідними 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію

Вивчення впливу кислотності середовища

В ряд конічних центрифужних пробірок об'ємом 50 мл додають по 5 мл розчину Мо(VI) з концентрацією $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 2,5 мл відповідного о-ДОХ концентрацією 10^{-3} моль/л, 2,5 мл 1М розчину натрію саліцилату та 2,5 мл 10% розчину Тритону Х-100, варіюють об'єм 0,1М розчину сульфатної кислоти, вносячи: 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 4 мл. Об'єм розчинів доводять до 30 мл дистильованою водою, вимірюють рН утвореної емульсії. Центрифугують емульсію 10 хвилин при 4000 об/хв, декантують водний шар, до міцелярної фази додають 1,5 мл ізопропанолу і ретельно перемішують. Розчини порівняння готують аналогічним чином без додавання розчину Мо(VI), вимірюють оптичну густину відносно них при λ_{\max} в кюветах зменшеного об'єму з товщиною шару 1 см.

Вивчення впливу кількості тритону Х-100

В ряд конічних центрифужних пробірок об'ємом 50 мл додають по 5 мл розчину Мо(VI) з концентрацією $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 2,5 мл відповідного о-ДОХ концентрацією 10^{-3} моль/л, 2,5 мл 1М розчину саліцилату натрію, варіюють об'єм 10% розчину Тритону Х-100 від 0,5 до 4 мл з кроком 0,5 мл, додають 1 мл розчину 0,1М розчину сульфатної кислоти. Об'єм розчинів доводять до 30 мл дистильованою водою. Центрифугують емульсію 10 хвилин при 4000 об/хв,

декантують водний шар, до міцелярної фази додають 1,5 мл ізопропанолу і ретельно перемішують. Розчини порівняння готують вносячи всі компоненти без додавання розчину Mo(VI), вимірюють оптичну густина відносно них при λ_{\max} в кюветах зменшеного об'єму з товщиною шару 1 см.

Вивчення впливу вмісту саліцилату натрію

В ряд конічних центрифужних пробірок об'ємом 50 мл додають по 5 мл розчину Mo(VI) з концентрацією $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 2,5 мл відповідного о-ДОХ концентрацією 10^{-3} моль/л, від 0,5 до 4 мл (з кроком 0,5 мл) 1М розчину саліцилату натрію, 1 мл 10% розчину Тритону X-100, вносять 1 мл розчину 0,1М розчину сульфатної кислоти. Об'єм розчинів доводять до 30 мл дистильованою водою. Центрифугують емульсію 10 хвилин при 4000 об/хв, декантують водний шар, до міцелярної фази додають 1,5 мл ізопропанолу і ретельно перемішують. Розчини порівняння готують аналогічним чином без додавання розчину Mo(VI), вимірюють оптичну густина відносно них при λ_{\max} в кюветах зменшеного об'єму з товщиною шару 1 см.

Вивчення впливу кількості о-ДОХ

В ряд конічних центрифужних пробірок об'ємом 50 мл додають по 5 мл розчину Mo(VI) з концентрацією $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 2,00 мл відповідного о-ДОХ концентрацією 10^{-3} моль/л, 1 мл 1М розчину саліцилату натрію, 1 мл 10% розчину Тритону X-100, 1 мл розчину 0,1М розчину сульфатної кислоти. Об'єм розчинів доводять до 30 мл дистильованою водою. Центрифугують емульсію 10 хвилин при 4000 об/хв, декантують водний шар, до міцелярної фази додають 1,5 мл ізопропанолу і ретельно перемішують. Розчини порівняння готують аналогічним чином без додавання розчину Mo(VI), вимірюють оптичну густина відносно них при λ_{\max} в кюветах зменшеного об'єму з товщиною шару 1 см.

Таблиця 2.2

Об'єми внесення реагентів та допоміжних речовин при оптимізації умов

Реагент	Об'єм, мл			
	H ₂ SO ₄ , 0,1 М	Тритон Х-100, 10 об.%	NaSal, 1 М	о-ДОХ, 1·10 ⁻³ М
H ₂ SO ₄ , 0,1 М	1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4	2,5	2,5	2,5
Тритон Х-100, 10 об.%	1	0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5	2,5	2,5
NaSal, 1 М	1	1	0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5	1
о-ДОХ, 1·10 ⁻³ М	1	1	1	0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,00; 2,00

Побудова градуувального графіку

В ряд конічних центрифужних пробірок об'ємом 50 мл вносять 0,25-0,5-1-2- 3-4-5 мл розчину Молібдену(IV) з концентрацією 10⁻⁵ моль/л, створюють оптимальні умови утворення міцелярної фази. Об'єми розчинів доводять до загального – 30 мл бідистильованою водою. Пробірки вмішують на 10 хв в центрифугу при 4000 об./хв. Декантують водний шар, та до міцелярної фази додають 1,5 мл ізопропілового спирту і ретельно перемішують. Готують один розчин порівняння без додавання розчину Мо(VI). Вимірюють оптичну густину при λ_{\max} відносно розчину порівняння.

Вивчення впливу супутніх іонів на спектрофотометричне визначення Мо(VI) після міцелярної екстракції

В конічні полімерні центрифужні пробірки вносять по 3 мл розчину Мо(VI) з концентрацією 1·10⁻⁵ моль/л, додають 0,5 мл розчину реагенту (о-ДОХ) з концентрацією 1·10⁻³ моль/л, створюють оптимальні умови утворення міцелярної фази, додають бідистильовану воду до загального об'єму 30 мл та попередньо вводять 1 мл розчину заважаючого іона початкової концентрації 0,1 М: калій (K⁺); натрій (Na⁺); цинк (Zn²⁺); нікель (Ni²⁺); кальцій (Ca⁺); магній

(Mg²⁺); кобальт (Co²⁺); кадмій (Cd²⁺); алюміній (Al³⁺); купрум (Cu²⁺); ферум (Fe²⁺); ферум (Fe³⁺); хлорид (Cl⁻); бромід (Br⁻); йодид (I⁻); карбонат (CO₃²⁻); гідрофосфат (HPO₄²⁻); дигідрофосфат (H₂PO₄⁻). Далі роботу проводять, як при побудові градууювального графіка. Вимірюють оптичну густину при λ_{\max} відносно відповідного розчину порівняння. Встановлюють кратні мольні співвідношення, при яких зміна оптичної густини не перевищує 5%.

2.3.8. Відбір та пробопідготовка зразків, що містять Мо(VI)

Пробу водопровідної води відбирали в лабораторії, морську воду відбирали в Чорному морі (м. Одеса, Україна) і безпосередньо аналізували зразки відповідно до запропонованої методики без будь-якої спеціальної підготовки. Зразки коров'ячого молока (знежирене та напівжирне) були придбані в місцевому супермаркеті (м. Одеса, Україна).

Приготування *зразків молока* складалося з наступних етапів: аліквоту молока (25-30 мл) переносять в конічну колбу і додають суміш азотної кислоти та пероксиду водню (10 мл 60% азотної кислоти та 5 мл 50% перекису водню). Отриману суміш нагрівають протягом 1 години, а потім додають невелику кількість води. Розчин фільтрують через тефлоновий фільтр, нейтралізують до рН 7 і доводять до 50 мл бідистильованою водою.

Отриманий розчин використовували для аналізу.

Сухі *плоди шипшини* були придбані в аптеці (м. Одеса, Україна). Зразок масою 5 г подрібнюють, вносять в тигель і поміщають в муфельну піч розігріту до 500 – 600 ° С. Після згоряння тигель охолоджують, а залишок розчиняють сумішшю 1 мл пероксиду водню та 5 мл нітратної кислоти. Суміш нейтралізують розчином аміаку, утворений осад відфільтровують. Фільтрат розбавляють дистильованою водою у мірній колбі на 25 мл.

Отриманий розчин використовували для аналізу.

Біологічно-активну добавку, що містить Молібден, також придбали в місцевій аптеці (м. Одеса, Україна). У складі цього продукту містяться: лактоза, сухе молоко, вітамін С, крохмаль, кальцію стеарат та 50 мкг Мо(VI) на таблетку.

Таблетку подрібнюють у ступці, кількісно переносять у склянку і розчиняють нагріванням у 0,1 М розчині гідроксиду натрію для перетворення всіх форм Mo(VI) в молібдат-іон. Отриману суміш фільтрують і нерозчинну частину на фільтрі промивають 0,1 М розчином гідроксиду натрію. Фільтрат нейтралізують і розбавляють дистильованою водою у мірній колбі на 25 мл.

Одержаний розчин використовували для аналізу.

Мицелярно-екстракційне концентрування Mo(VI) у вигляді комплексів з о-ДОХ

У пластикові пробірки для центрифугування об'ємом 50 мл вносять аліквоти робочого розчину Mo(VI), так щоби концентрація Mo(VI) знаходилась в інтервалі виконання закону Бера і додають: 2,5 мл 10% (об./об.) Тритону X-100, 1 мл NaSal з концентрацією 1 М, 0,5 мл реагенту відповідного о-ДОХ, 2,5 мл 0,1 М розчин сульфатної кислоти (для регулювання рН 1,8) та додають бідистильовану воду до загального об'єму 50 мл. Після додавання реагентів розчин одразу стає мутним. Розчин центрифугують протягом 5 хвилин при 3000 об/хв для розділу фаз, і водну фазу декантують. Мицелярну фазу, що містить комплекс Mo(VI), розбавляють 1,5 мл ізопропанолу і вимірюють світлопоглинання отриманого розчину при оптимальній довжині хвилі.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Наведено характеристики обладнання, приладів та реактивів, що застосовували для встановлення спектральних властивостей методами: спектрофотометрії в УФ-видимій області, коливальної спектроскопії (ІЧ-КР), ядерного магнітного резонансу на ядрах ^1H і ^{13}C ЯМР, мас-спектрометрії для синтезованих 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилієвих сполук і їх комплексів з Mo(VI).
2. Розглянуто методики та техніки виконання експериментальних досліджень: синтез вихідних β -дикетонів та відповідних похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію. Наведено методики дослідження кислотно-основних властивостей 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилієвих солей.
3. Описано підходи до оптимізації взаємодії Mo(VI) з синтезованими похідними 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію в водних розчинах, а також розглянуті характеристики і фактори, що впливають на екстракцію запропонованих аналітичних форм в міцелярну фазу Тритону X-100.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Aromi G., Gamez P., Reedijk J. Poly beta-diketones: Prime ligands to generate supramolecular metallocluster. Review. *Coordination Chem. Rev.* 2008. Vol.252, No 8-9. P. 964-989. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.07.008>
2. Barbieri G., Seoane G., Trabazo J.-L., Riva A., Umpierrez F., Radesca L., Tubio R., Kwart L. D., Hudlicky T. General Method of Synthesis for Natural Long-Chain β -diketones. *Journal of Natural Products*. 1987. Vol. 50, No 4. P. 646-649. <https://doi.org/10.1021/np50052a012>
3. Барбалат Д.О., Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики нових похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. *Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні Тенденції»*. (м. Київ, 21-23 жовтня 2020 р.). Київ, 2020. С. 18.
4. Домасев М.В., Гнатюк С.П. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. Санкт-Петербург: Питер, 2009. 224 с.
5. Кривошеев М.И., Кустарев А.К. Цветовые измерения. Москва: Энергоиздат, 1990. 240 с.
6. Кириллов Е.А. Цветоведение. Москва: Легпромбытиздат, 1987. 128 с.
7. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Comput, Mol. Sci.* 2018. Vol. 8. P. e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
8. Becke A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 1372-1377. <https://doi.org/10.1063/1.464304>
9. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 37. P. 785-789. <https://doi/10.1103/PhysRevB.37.785>
10. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 56. P. 2257-2261. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>

11. Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 80. P. 3265-3269. <https://doi.org/10.1063/1.447079>
12. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7. P. 3297-3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>
13. Barone V., Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J. Phys. Chem.* 1998. Vol. 102. P. 1995-2001. <https://doi.org/10.1021/jp9716997>
14. Takano Yu, Houk K.N. Benchmarking the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) for aqueous solvation free energies of neutral and ionic organic molecules. *J. Chem. Theor. Comput.* 2005. Vol. 1. P. 70-77. <https://doi.org/10.1021/ct049977a>.
15. Neese F. An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the Coulomb matrix. *J. Comput. Chem.* 2003. Vol. 24. P. 1740-1747. <https://doi.org/10.1002/jcc.10318>
16. Neese F., Wennmohs F., Hansen A., Becker U. Efficient, approximate and parallel Hartree-Fock and hybrid DFT calculations. A “chain-of-spheres” algorithm for the Hartree-Fock exchange. *Chem. Phys.* 2009. Vol. 356. P. 98-109. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.10.036>

РОЗДІЛ 3

СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ

6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗО[*b*]ПІРИЛІУ3.1. Синтез похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію

У даній роботі синтез похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію проводили конденсацією бензен-1,2,4-тріолу (одержаного *in situ* гідролізом пірогалолу А) з відповідними β-дикетонами (табл. 2.1). Реакцію проводили в льодяній оцтовій кислоті, вихідні сполуки розчиняли при перемішуванні за температури 60-80 °С, після чого пропускали через реакційну масу хлороводень при кімнатній температурі протягом 3 – 4 годин (сполуки 1b – 7b), або ж додавали перхлоратну кислоту HClO₄ (50%) і кип'ятили зі зворотнім холодильником 40 – 60 хвилин (сполуки 8b – 10b).

Одержані солі похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію за необхідності додатково очищували перекристалізацією з водно-етанольних розчинів HCl (сполуки 1b – 7b) [1] або перекристалізацією з оцтової кислоти (сполуки 8b – 10b).

Ймовірний механізм утворення солей 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію може бути відображений наступною схемою:

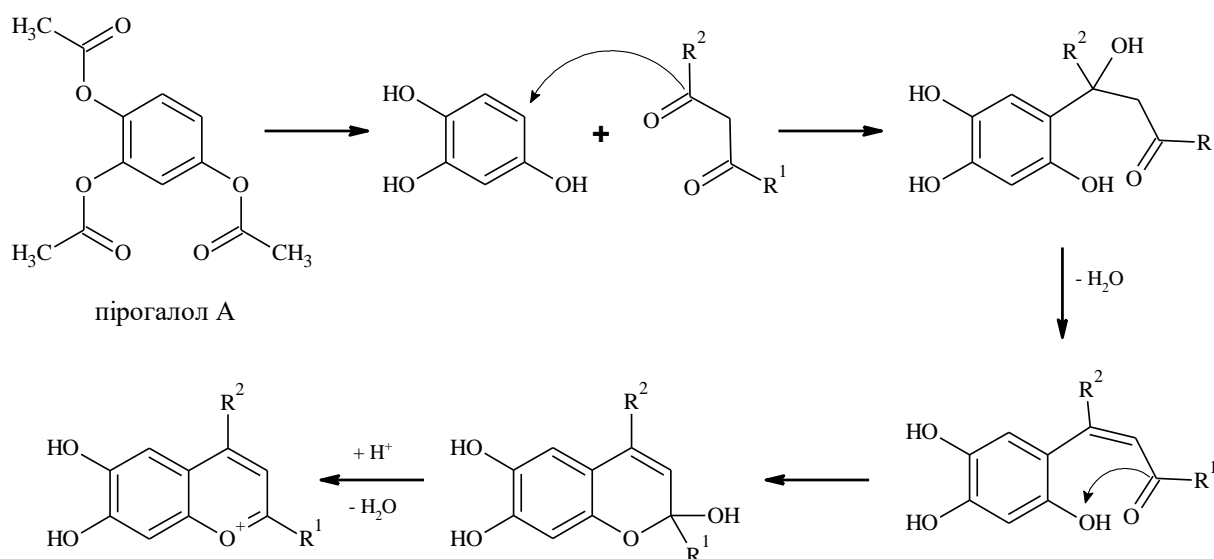


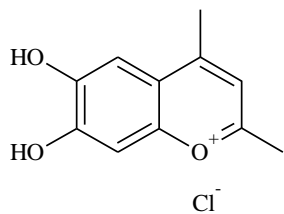
Рис. 3.1. Ймовірний механізм утворення 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилієвих солей.

Дана реакція проходить через наступні стадії: спочатку в кислому середовищі в присутності води відбувається гідроліз пірогалолу А (1,2,4-ацетоксибензен) з утворенням бензен-1,2,4-тріолу. У найбільш активоване положення бензен-1,2,4-тріолу проходить електрофільна атака одним з карбонільних атомів Вуглецю, після чого від перхідної сполуки відщеплюється молекула води з утворенням супряженого кетонону. В останньому відбувається внутрішньомолекулярна конденсація, карбонільний Вуглець електрофільно атакує фенольний Оксиген, утворюється хроменол, який дегідратує з утворенням цільової сполуки – бензо[*b*]пірилієвої солі. Каталітична роль сильної кислоти полягає в прискоренні дегідратації інтермедіатів, а також стабілізації ароматичної системи утвореного катіону бензо[*b*]пірилію.

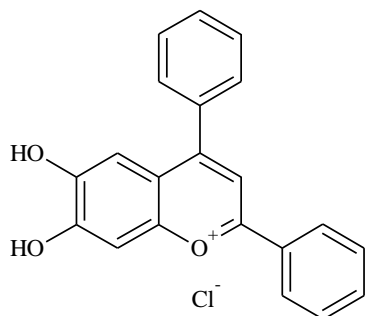
3.2. Спектральні характеристики отриманих похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію

Всі синтезовані похідні *o*-ДОХ охарактеризовано за допомогою ІЧ-КР-спектроскопії, ^1H та ^{13}C ЯМР-спектроскопії та мас-спектрометрії:

6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензо[*b*]пірилій хлорид (*1b*) – гірчично-жовтий порошок. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3410, 3073, 1632 (ν СОС, Нt), 1607 (ν СС, Нt), 1550, 1539, 1507, 1458, 1431, 1338, 1263, 1199, 1177, 1152, 877, 854, 656, 623, 518. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7,74 с(1H, Нt), 7,49 с(1H, Ar), 7,38 с(1H, Ar), 4,13 (ОН); 2,86 с(3H, CH₃); 2,85 с(3H, CH₃). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6) δ , м.д.: 173,96; 166,21; 161,21; 154,98; 149,89; 119,89; 118,48; 107,49; 102,78; 21,82(CH₃); 20,51(CH₃). Мас-спектр (ESI⁺), m/z : розрахунок 191,20; отримано 191,19.



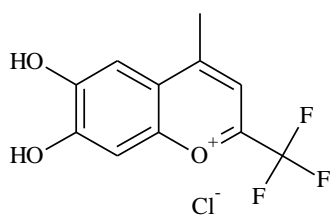
*6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензо[*b*]пірилій хлорид (2b)* – червоно-



оранжевий порошок. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3564, 3233, 3065, 2766, 1625(ν CO, Ht), 1597(ν CC, Ht), 1525, 1505, 1488, 1409, 1356, 1303, 1268, 1209, 1191, 998, 925, 875, 834, 700, 677, 617, 603. КР-спектр, cm^{-1} : 1641(ν СОС, Ht), 1600(ν СС, Ht), 1573, 1537, 1502, 1482, 1426, 1392, 1280, 1253, 1202, 1183, 999, 560,

455, 419, 311. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 8,17 д(7,68 Гц, 4H, Ar); 7,67-7,64 м(3H, Ar); 7,58-7,55 м(4H, Ar); 7,34 с(1H, Ar); 3,79(OH). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6) δ , м.д.: 185,24; 136,16; 134,50; 132,94; 129,48; 128,76; 127,33; 102,74; 93,17. Мас-спектр (ESI $^+$), m/z : розрахунок 313,24; отримано 313,27.

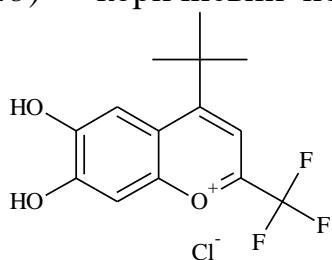
*6,7-дигідрокси-2-трифторметил-4-метилбензо[*b*]пірилій хлорид (3b)* –



цегляно-червоний порошок, $t_{\text{пл}} = 156\text{--}157$ °С. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3200 (ν OH), 1183 (ν CF), 1145 (ν СОС). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 6,48 д(1H, Ar), 6,38 с(1H, Ar), 5,98 с(1H, Ar), 1,51 с(3H, CH $_3$). Мас-спектр (FAB), m/z : 245

(M $^+$).

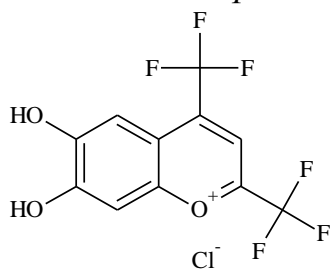
*6,7-дигідрокси-2-трифлуорометил-4-трет-бутилбензо[*b*]пірилій хлорид (4b)* – коричневий порошок. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3194 (ν OH), 2979 (ν CH, Alk),



2878 (ν CH, Alk), 1643, 1606, 1591, 1567, 1510, 1447, 1380, 1368, 1265, 1246 (ν CF), 1183, 1151, 1138 (ν СОС), 1048, 878, 848, 839, 689. КР-спектр, cm^{-1} : 1640, 1606, 1499, 1439, 1397, 1276, 1225, 1197, 1141, 329. Спектр ЯМР ^1H

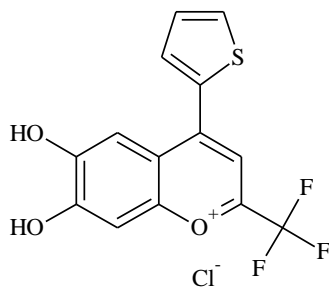
(ДМСО- d_6), δ , м.д.: 6,75 с(2H, ArOH), 6,36 с(1H, Ar), 6,14 с(1H, Ar), 1,09 с(9H, t-Bu). ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: -64.52 с(O-C-CF $_3$). Мас-спектр (FAB), m/z : 287 (M $^+$).

6,7-дигідрокси-2,4-біс(трифторметил)-бензо[b]пірилий хлорид (5b) –



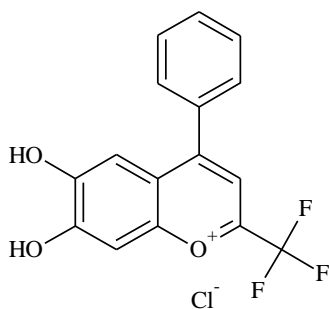
блідо-коричневий порошок, $t_{m1} = 118 - 119$ °C. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3234 (ν OH), 1452 (ν CF), 1150 (ν COC). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 6,65 с(1H, Ar), 6,48 с(1H, Ht), 6,41 д(1H, Ph). Мас-спектр (FAB), m/z : 299 (M^+).

6,7-дигідрокси-2-трифторметил-4-(тієн-2-іл)бензо[b]пірилий хлорид (6b)



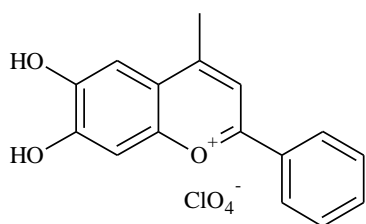
– темно-червоний порошок. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3159 (ν OH), 1219 (ν CF), 1157 (ν COC). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7,14 д(1H, Tienyl), 7,01 с(1H, Ar), 6,67 м(2H, Tienyl), 6,53 с(1H, Ar), 6,29 с(1H, Ar). Мас-спектр (FAB), m/z : 313 (M^+).

6,7-дигідрокси-2-трифторметил-4-фенілбензо[b]пірилий хлорид (7b) –



коричневий порошок. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3190 (ν OH), 1235 (ν CF), 1166 (ν COC). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7,21 д(1H, Ar), 6,90 с(1H, Ar), 6,77 д(2H, Ph), 6,40 м(3H, Ph), 6,29 д(1H, Ar). Мас-спектр (FAB), m/z : 307(M^+).

6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилий перхлорат (8b) – світло-



коричневі кристали. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3427 (ν OH), 3070 (ν CH, Ar), 1626 (ν CO, Ht), 1602 (ν CC, Ht), 1052 (ν ClO, ClO₄), 998 (CC, Ph). КР-спектр, cm^{-1} : 1626 (ν CO, Ht), 1597 (ν CC, Ht), 1532, 1509, 1466, 1426, 1380, 1343, 1241, 1195, 1169, 1002 (CC, Ph), 898, 526. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 8,47 с(1H, Ht), 8,39 д($J = 7,43$ Гц, 2H, Ht), 7,79 – 7,70 м(3H, Ar), 7,49 д($J = 4,64$ Гц, 2H, Ar), 5,5 – 4,5 (OH), 2,91 с(3H, Ar-CH₃). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6) δ , м.д.: 165,38, 164,48, 162,43, 154,65, 150,53, 134,84, 130,26, 129,88, 128,53, 120,82, 114,71, 107,11, 103,18, 20,72 (CH₃). Мас-спектр (ESI+), m/z : розрахунок 253,27(M^+), отримано 253,28. Рентгенівська дифракція: моноклінні кристали, параметри решітки

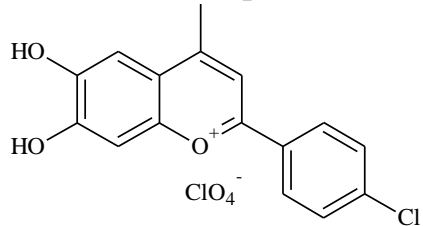
(293 K): $a = 9,778(1)$, $b = 17,371(2)$, $c = 10,356(2)$ Å, $b = 113,87(2)$, $V = 1608,5(5)$ Å³, просторова група P21/c.

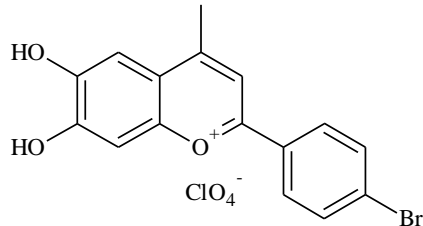
6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилії хлорид (8c) – світло-коричневі дрібні кристали. ІЧ-спектр, см⁻¹: 3356, 2903, 2612, 1625, 1597, 1579, 1555, 1525, 1491, 1410, 1368, 1295, 1254, 1215, 1215, 1201, 1201, 998, 896, 850. Мас-спектр (ESI+), m/z: розрахунок 253,27(M+), отримано 253,27.

6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилії бромід (8d) – світло-коричневі кристали. ІЧ-спектр, см⁻¹: 3405, 3376, 3043, 2642, 1624, 1596, 1580,3; 1556, 1522, 1489, 1407, 1383, 1367, 1296, 1252, 1239, 1216, 1196, 1158, 1101, 1081, 1034, 997, 896, 849. КР-спектр, см⁻¹: 1630, 1597, 1528, 1509, 1468, 1427, 1384, 1369, 1323, 1292, 1255, 1238, 1185, 1159, 1083, 1001, 898, 764. Мас-спектр (ESI+), m/z: розрахунок 253,27(M+), отримано 253,27. Мас-спектр (ESI-) розрахунок Br⁻ 78,92 (⁷⁹Br) и 80,92 (⁸¹Br), отримано 78,90 и 80,90.

6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилії йодид (8e) – червоно-коричневі кристали. ІЧ-спектр, см⁻¹: 3278, 3039, 1624, 1596, 1511, 1490, 1462, 1444, 1409, 1348, 1297, 1269, 1216, 1190, 1157, 1104, 1079, 1059, 1021, 996, 896, 859. КР-спектр, см⁻¹: 1620, 1596, 1540, 1509, 1465, 1426, 1380, 1344, 1274, 1238, 1000, 897, 527. Мас-спектр (ESI+), m/z: розрахунок 253,27(M+), отримано 253,28. Мас-спектр (ESI-) розрахунок I⁻ 126,90, отримано 127,12.

6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилії гексафлуорофосфат (8f) – червоно-коричневі кристали. ІЧ-спектр, см⁻¹: 3457, 3078, 2981, 1629, 1596, 1575, 1531, 1506, 1491, 1404, 1371, 1343, 1256, 1227, 1205, 1104, 1079, 1027, 999, 928, 877, 825 (ν P-F; PF₆⁻); 769, 702, 679, 658, 629, 554, 517, 471. Мас-спектр (ESI+), m/z: розрахунок 253,27(M+), отримано 253,26. Мас-спектр (ESI-) розрахунок PF₆⁻ 144,97, знайдено 144,93.

*6,7-дигідрокси-4-метил-2-(4-хлорфеніл)-бензо[*b*]пірилії перхлорат (9b)* –

 коричневий порошок. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3385 (ν OH), 3101 (ν CH, Ar), 1628 (ν CO, Ht), 1590 (ν CC, Ht), 1527, 1506, 1489, 1091, 1371, 1264, 1190, 1072 (ν ClO, ClO₄⁻), 1008 (CC, Ph), 865, 853, 834, 699, 623. ЯМР ¹H (ДМСО-d₆) δ , м.д.: 8,33 д($J = 8,03$ Гц, 2H, Ht), 8,29 с(1H, Ht), 7,75 д($J = 7,53$ Гц, 2H, Ph), 7,33 д($J = 27.11$ Hz, 2H, Ph), 3,5 – 4,7 (ОН), 2,82 с(3H, Ar-CH₃). ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆) δ , м.д.: 155,40, 151,26, 131,63, 130,27, 129,71, 129,23, 120,74, 105,93, 102,84, 20,40 (CH₃). Мас-спектр (ESI⁺), m/z : розрахунок 287,71 (M⁺), отримано 287,23(³⁵Cl 75,8%) та 289,23(³⁷Cl 24,2%).

*6,7-дигідрокси-4-метил-2-(4-бромфеніл)-бензо[*b*]пірилії перхлорат (10b)*

 – коричневий кристалічний порошок. ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3482 (ν OH, Ar), 3412,7 (ν OH, Ar), 3101, 3068 (ν CH, Ar), 1625 (ν CO, Ht), 1601 (ν CC, Ht), 1587, 1523, 1506, 1487, 1409, 1370, 1344, 1272, 1218, 1194, 1163, 1056 (ν ClO, ClO₄⁻), 1007 (CC, Ph), 976, 865, 838, 618, 488. ЯМР ¹H (ДМСО-d₆) δ , м.д.: 8,52 с(1H, Ht), 8,33 д(2H, $J = 7,24$ Гц, Ht), 7,93 д($J = 6,91$ Гц, 2H, Ph), 7,59 д($J = 20,72$ Гц, 2H, Ph), 5,0 – 4,0 (ОН), 2,90 с(3H, CH₃). ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆) δ , м.д.: 154,74, 150,68, 133,31, 130,19, 129,12, 121,03, 114,78, 107,06, 103,17, 20,72 (CH₃). Мас-спектр (ESI⁺), m/z : розрахунок 332,17(M⁺), отримано 331,16(⁷⁹Br 50,5%) та 333,16(⁸¹Br 49,4%).

Особливості коливальних спектрів *o*-ДОХ представлено на прикладі 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[*b*]пірилію перхлорату (МФДОХ, сполука 8b, рис. 3.2.). У коливальних спектрах сполуки 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[*b*]пірилії перхлорату присутній набір характерних смуг: в ІЧ спектрі проявляються смуги валентних коливань ОН груп при 3432 cm^{-1} , а широку смугу в діапазоні 3300 – 2800 cm^{-1} з максимумом при 3068 cm^{-1} віднесено до валентних коливань С-Н. Валентні коливання С-О-С та С-С бензопіранольного циклу спостерігаються при 1626 cm^{-1} та 1599 cm^{-1} відповідно, які проявляються в ІЧ- та

КР-спектрах. В ІЧ-спектрі спостерігається широка смуга поглинання в області $1100\text{-}1000\text{ см}^{-1}$, яка відноситься до валентних коливань Cl-O перхлорат-іону. В спектрі комбінаційного розсіювання смуга середньої інтенсивності при 1002 см^{-1} відповідає скелетним коливанням фенільного кільця [2, 3].

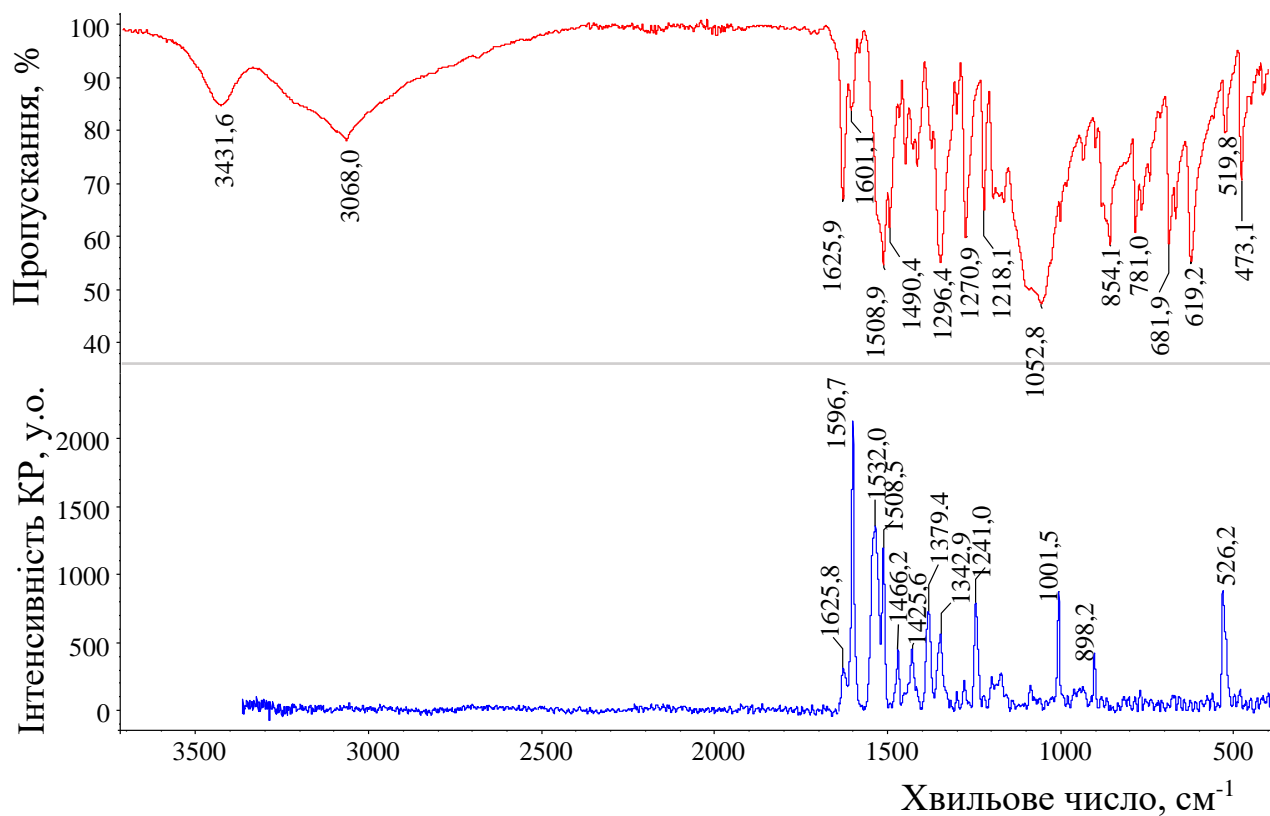


Рис. 3.2. Коливальні спектри 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію перхлорату (сполука 8b): **вгорі – ІЧ**, **знизу – КР**.

Варто відмітити вплив природи аніону на спектральні властивості 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію (рис 3.3). В ІЧ-спектрах помітний вплив аніонів на співвідношення висоти смуг коливань C-O-C і C-C бензо[b]пірилієвого циклу в ряді: Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, тобто зі зростанням термохімічного радіусу аніону 181, 196, 220, 240, 242 пм відповідно, інтенсивність смуги при $1623\text{-}1630\text{ см}^{-1}$ (h_1) зменшується відносно смуги при $1596\text{-}1602\text{ см}^{-1}$ (h_2) лінійно. Цей ефект може бути пов'язаний зі зміною локалізації заряду в пірилієвому циклі і відповідно полярності бензо[b]пірилієвого катіону під впливом відповідних аніонів [3].

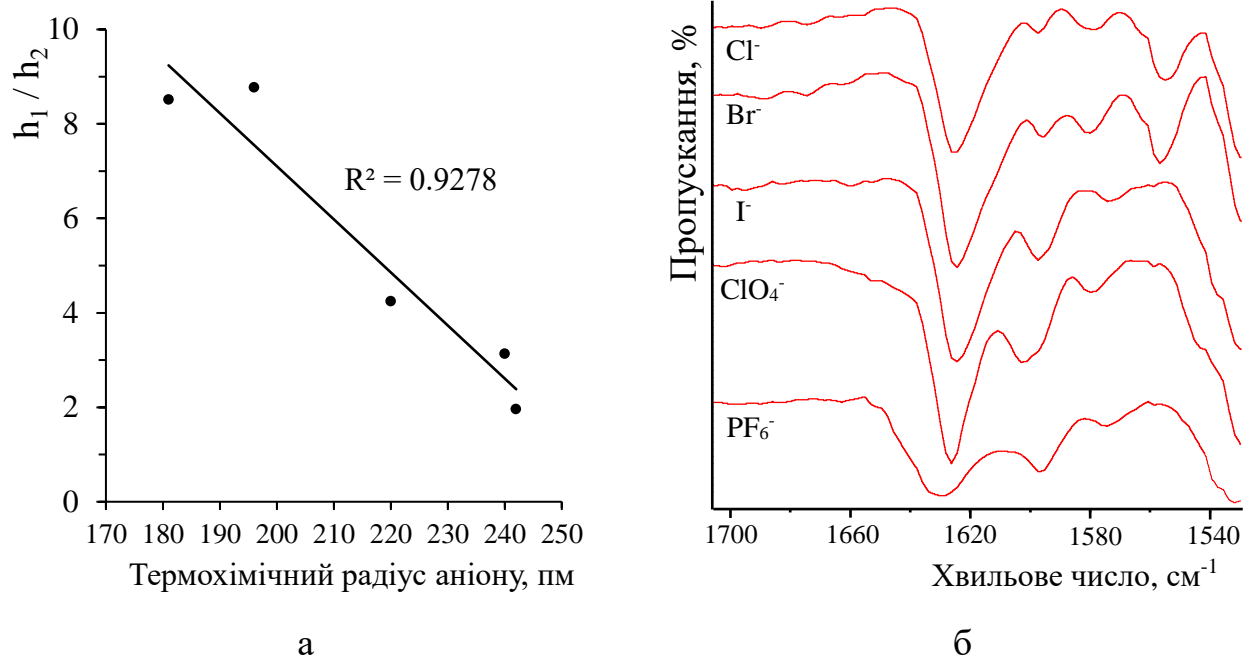


Рис. 3.3. Залежність відношення інтенсивностей смуг $1623\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ до $1596\text{-}1602\text{ cm}^{-1}$ від термохімічного радіусу аніону (а); зміни в ІЧ спектрах солей 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[б]пірилію в діапазоні $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ (б).

Одним з істотно важливих параметрів, який слід враховувати при раціональному виборі реагенту для спектрофотометричного визначення іонів металів, є розчинність цього реагенту і відповідної комплексної сполуки. Результати визначення розчинності (за допомогою ВЕРХ) солей 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[б]пірилію (МФДОХ) наведені в таблиці 3.1. Серед дослідженого ряду розчинників солі МФДОХ розчиняються краще в метанолі, а найгірше у воді. Слід зазначити, що в воді, метанолі і етанолі (96%) спостерігається практично лінійне зменшення розчинності (R^2 відповідно 0,95; 0,94; 0,85) зі збільшенням термохімічного радіусу аніону [3].

Розчинність солей МФДОХ в воді, метанолі, етанолі і ацетонітрилі

Аніон	Розчинність, ммоль/л			
	Вода H ₂ O	Метанол CH ₃ OH	Етанол C ₂ H ₅ OH	Ацетонітрил CH ₃ CN
Хлорид	0,55	180,31	13,53	1,21
Бромід	0,50	179,28	7,69	0,92
Йодид	0,16	53,13	5,45	2,21
Перхлорат	0,10	33,01	4,84	12,65
Гексафторфосфат	0,07	14,75	3,62	9,33

В спектрі ¹H ЯМР (рис. 3.4) сполуки 8b присутній синглет при δ 2,91 м.д. (3H) від атомів Гідрогену метильної групи, широка смуга при δ 4,5 – 5,5 м.д. належить гідроксильним групам, дуплет при δ 7,49 м.д. (2H) разом з мультиплетом δ 7,70 – 7,79 м.д. (3H) відповідають п'яти фенільним атомам Гідрогену. Синглет при δ 8,47 м.д. (1H) належить гідрогену піранольного циклу, а дуплет при δ 8,39 м.д. (2H) – двом поряд з гідроксильними групами.

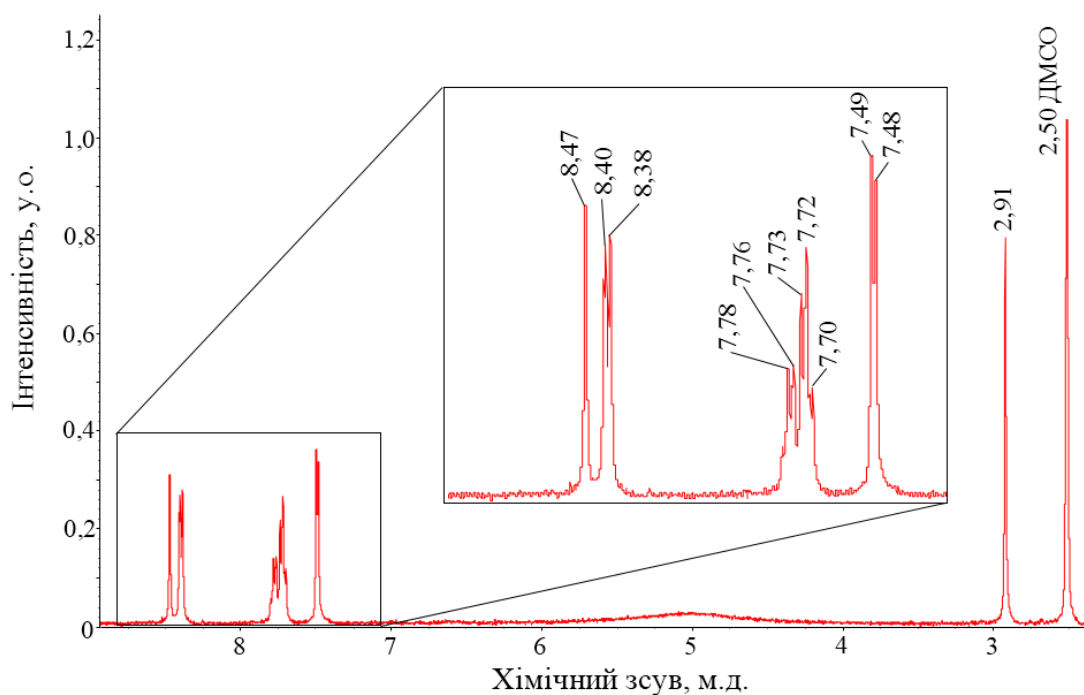


Рис. 3.4. ¹H ЯМР спектр 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію перхлорату.

Спектр ^{13}C ЯМР (рис. 3.5) 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[*b*]пірилії перхлорату містить смугу при δ 20,72 м.д. Карбону метильної групи, смуги в області δ 100 – 140 м.д. відповідають резонансу арильних та гетероарильних атомів Карбону, δ 128 – 131 м.д. – фенільних атомів. При δ 150,53 та 154,85 м.д. присутні сигнали від атомів карбону, що з'єднані з гідроксильними групами. При δ 162,43 м.д. сигнал четвертинного атому Карбону фенільного кільця, а при δ 164,48 та 165,38 м.д. – двох Карбонів піранольного кільця, що безпосередньо з'язані з Оксигеном.

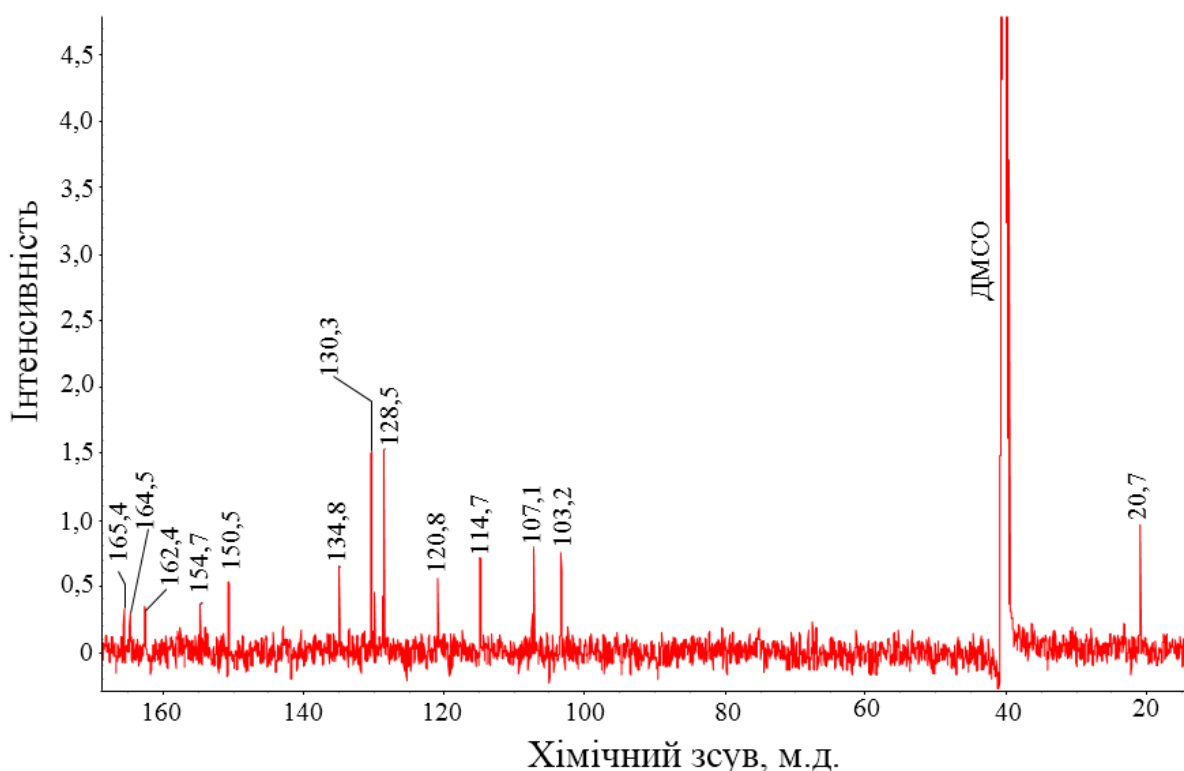


Рис. 3.5. ^{13}C ЯМР спектр сполуки 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[*b*]пірилії перхлорату.

За даними РСА сполука 8b (рис. 3.6) є перхлоратом органічного катіону 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію та містить кристалізаційну воду. Структура планарна, що підтверджує ароматичний характер гетероциклу, а довжина зв'язків близька до літературних значень для пірилієвого катіону: $\text{O}-\text{C}2 = 1,335 \text{ \AA}$ (1,33–1,35 \AA), $\text{C}2-\text{C}3 = 1,368 \text{ \AA}$ (1,36–1,38 \AA), $\text{C}3-\text{C}4 = 1,396 \text{ \AA}$ (1,38–1,40 \AA).

Структура розраховувалась прямим методом з використання пакету програмного забезпечення SHELXTL [3]. Локалізація атомів Гідрогену розрахована за картою відмінності електронної густини і знайдена за моделлю «наїзника» з $U_{\text{ізо}} = nU_{\text{екв}}$ негідрогенового атома, пов'язаного із даним гідрогеновим ($n = 1,5$ для метильних груп та $n = 1,2$ для інших атомів Гідрогену). Структура уточнена за F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для негідрогенових атомів до $wR_2 = 0,199$ за 3591 відображенням ($R_1 = 0,086$ за 1410 відображеннями з $F > 4\sigma(F)$, $S = 0,853$).

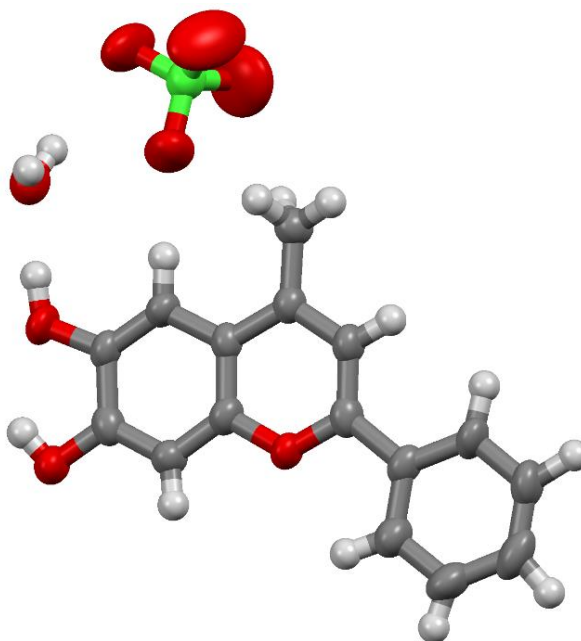


Рис. 3.6. Молекулярна структура 8b за даними РСА. Негідрогенові атоми представлені еліпсоїдами теплових коливань з вірогідністю 50%.

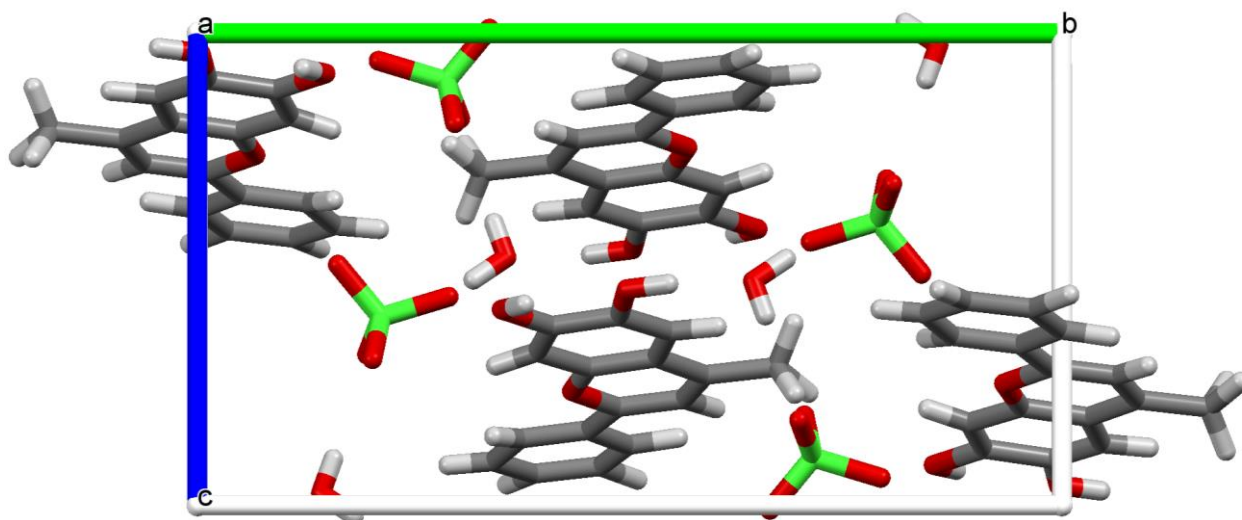


Рис. 3.7. Упаковка молекул 8b в кристалі

Кристали 8b – моноклінні. При 293 К параметри решітки: $a = 9,778(1)$, $b = 17,371(2)$, $c = 10,356(2)$ Å, $b = 113,87(2)$, $V = 1608,5(5)$ Å³, просторова група P21/c, $d_{\text{calc}} = 1,531$ г/см³.

В мас-спектрі ESI+ 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію перхлорату присутній сигнал катіону M^+ з m/z 253,28. А для його 2-(4'-хлорфеніл)- та 2-(4'-бромфеніл)- похідних спостерігається характерне ізотопне розщеплення ³⁵Cl, ³⁷Cl та ⁷⁹Br, ⁸¹Br відповідно (рис. 3.8).

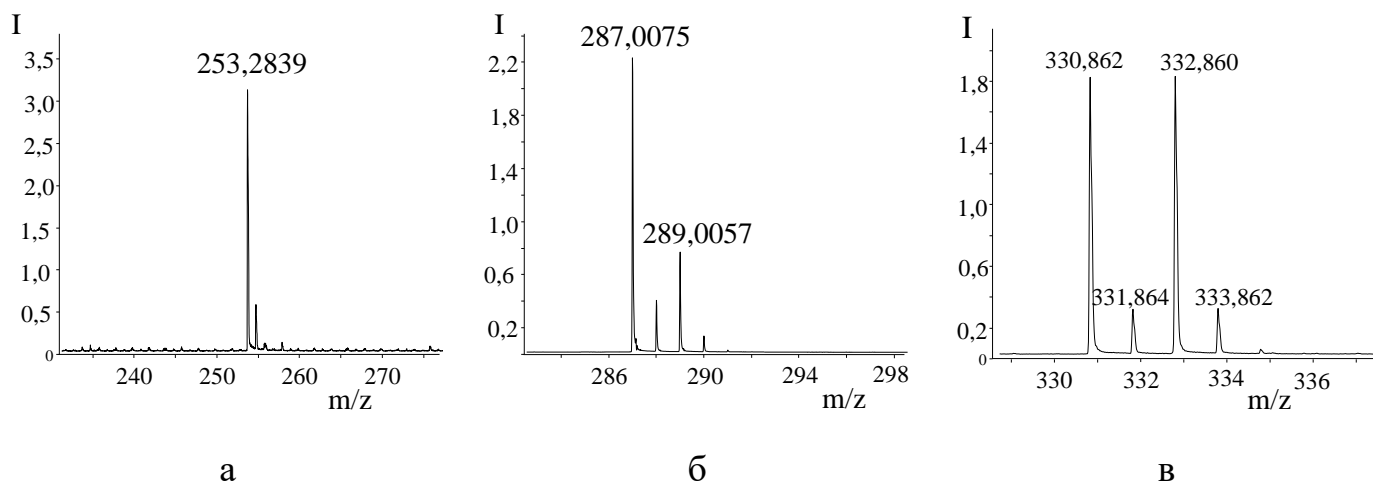


Рис. 3.8. Мас-спектри (ESI+): а – 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилій перхлорату (8b) та його похідних б – 2-(4'-хлорфеніл)- (9b); в – 2-(4'-бромфеніл)- (10b)

3.3. Кислотно-основні перетворення похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію

Раніше при вивченні спектрів поглинання 2,4-заміщених [5-8] 6,7- і 7,8-дигідроксибензопірилієвих сполук було виявлено, що вони існують у вигляді трьох забарвлених форм. Проте дослідження о-ДОХ із застосуванням кольорометричного методу у вивченні кислотно-основних рівноваг в розчинах показали, що кількість кислотно-основних форм більша і можна визначити відповідні константи іонізації [9-11].

Найбільш детально досліджено стан о-ДОХ у розчинах на прикладі 8b, 9b та 10b. Кислотно-основні властивості цих барвників у розчинах вивчали за допомогою спектрофотометрії та кольорометрії, а також із залученням DFT-

розрахунків. Отриманий набір даних УФ-видимих спектрів поглинання 8b-10b обробляли методом колориметрії [12] і в середовищі програми SpectroCalc-H5A [13] (табл. 3.3).

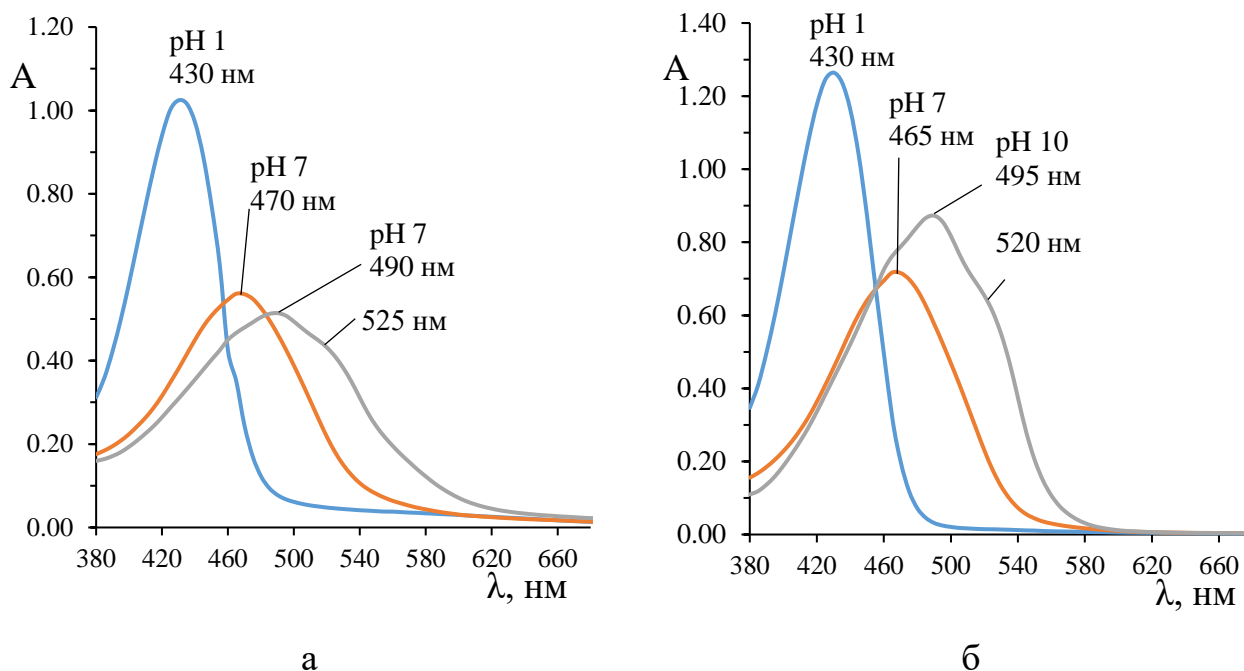


Рис. 3.9. Спектри поглинання сполук 9b (а) та 10b (б); $C_L = 4 \cdot 10^{-5}$; $l = 1$ см.

Зміни в спектрах поглинання та кольорних характеристиках барвників 8b – 10b подібні. Як видно з рис. 3.9, у кислому середовищі при рН 1 сполуки 9b та 10b мають вузьку інтенсивну смугу поглинання з максимумом при 430 нм. З підвищенням рН до 7 спостерігається батохромний зсув на 30 – 35 нм, що супроводжується гіпохромним ефектом. В лужному середовищі при рН 10 спостерігається одна широка смуга поглинання з максимумом при 490 – 495 нм і вираженим плечем при 520 – 525 нм.

На кривій залежності питомої кольорної відмінності від рН (рис. 3.10) присутні п'ять максимумів, які вказують на існування шести іонних форм. Абсциса кожного максимуму знаходиться при певному значенні рН, що чисельно дорівнює відповідному значенню pK_a .

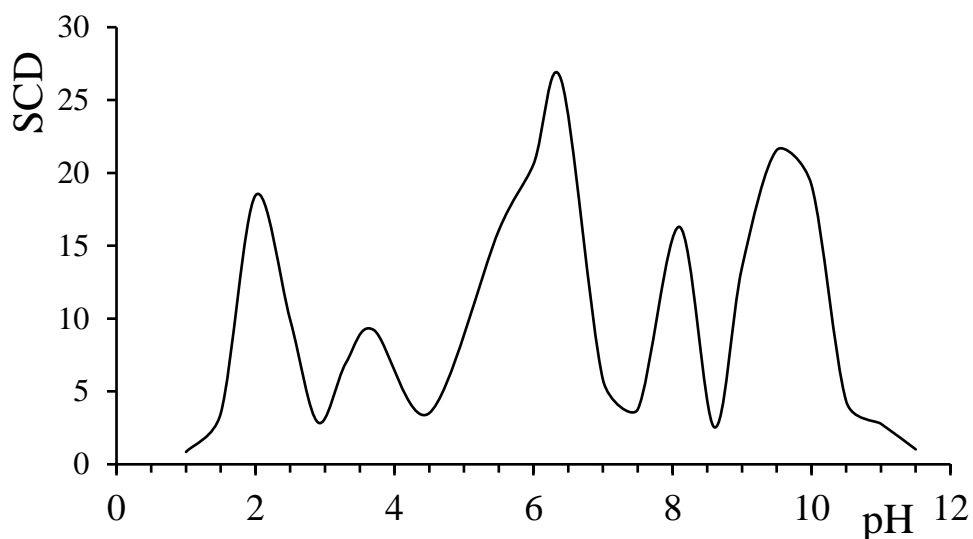


Рис. 3.10. Зміна питомої колірної відмінності розчинів 10b залежно від рН.

Таблиця 3.2

Значення констант іонізації для сполук 3b-7b

pK_a	3b	4b	5b	6b	7b
pK_1	$2,4 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$
pK_2	$3,8 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$
pK_3	$6,3 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,1$
pK_4	$7,6 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$	$7,9 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,1$	$7,4 \pm 0,1$
pK_5	$10,4 \pm 0,1$	$10,1 \pm 0,2$	$10,4 \pm 0,1$	$9,5 \pm 0,2$	$9,6 \pm 0,2$

Таблиця 3.3

Значення констант іонізації для сполук 8b-10b

pK_a	8b		9b		10b	
	КМ	СФМ	КМ	СФМ	КМ	СФМ
pK_1	$2,4 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$
pK_2	$3,7 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,1$
pK_3	$6,3 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,2$
pK_4	$8,0 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,2$	$8,1 \pm 0,2$	$8,1 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,2$
pK_5	$9,7 \pm 0,2$	$9,9 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,1$	$9,3 \pm 0,2$	$9,2 \pm 0,1$	$9,4 \pm 0,1$

Як видно з даних табл. 3.3, введення атомів Хлору та Броду в молекулу порівняно з незаміщеною молекулою сполуки 8b призводить до збільшення кислотних властивостей відповідних функціональних груп.

Для визначення найбільш стабільних форм барвників 8b, 9b, 10b у певних діапазонах рН ми розраховали термодинамічні параметри для серії структур (рис. 3.11) за допомогою підходу DFT. У разі 8b та 9b геометрії та корекції ентропії були знайдені методом B3LYP/6-31G (d, p), у випадку 10b – def2-SVP. Крім того, щоб показати, що обраного рівня обчислення достатньо, для форм барвника 8b розраховали енергію однієї точки B3LYP з базисним набором 6-311+G (2d, p).

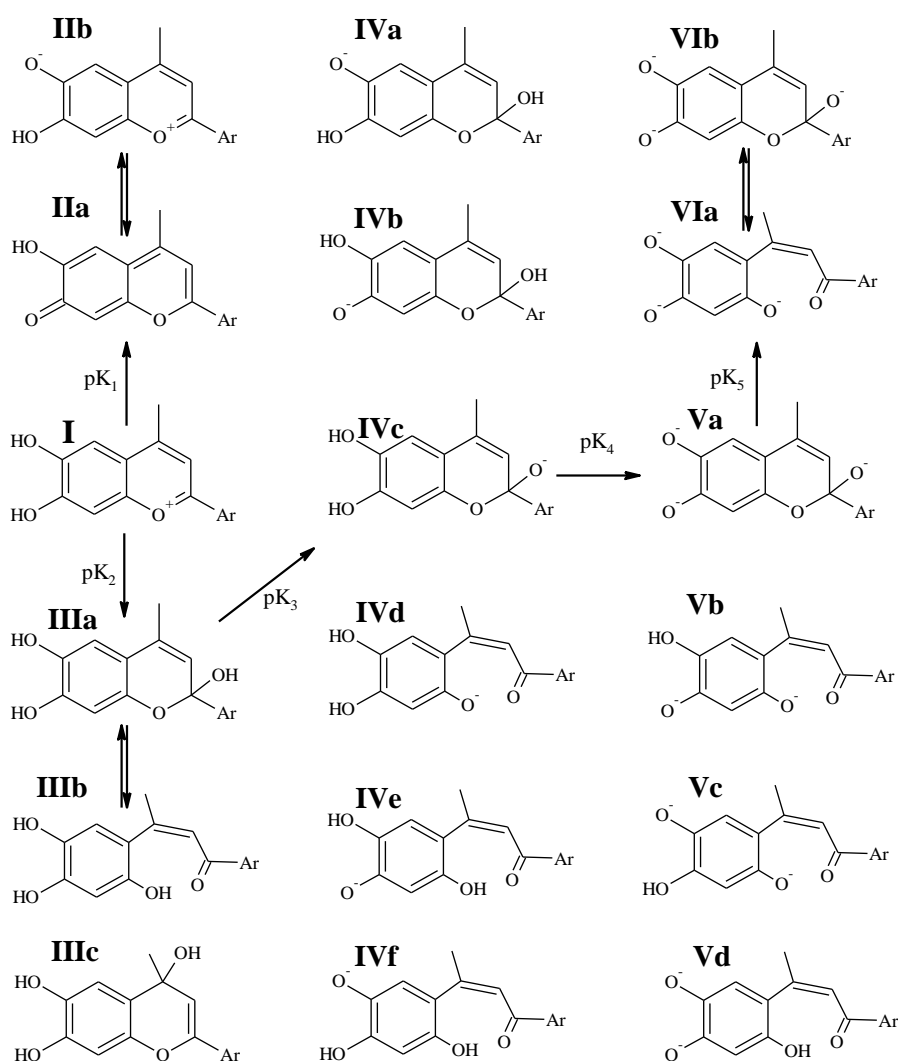


Рис. 3.11. Можливі протолітичні форми похідних 6,7-дигідроксибензопірилію

Монокатіонна форма, структура якої підтверджена РСА є стабільною у водному розчині за низьких значень рН, ця форма позначена як **I** на рис. 3.11. Зі

збільшенням рН (pK_1) катіон бензопірилію перетворюється в хіноїдну основу IIa, однак через наявність гідроксильної групи в положенні 7 бензопірилієвого циклу можливе існування альтернативної цвітеріонної форми IIb. Подальше зниження кислотності середовища (pK_2) призводить до гідратації зворотно утвореного катіону бензопірилію з одночасним утворенням трьох можливих структур IIIa-c.

Гемікетальний ізомер IIIa є продуктом приєднання гідроксилу в положення 2 катіону бензопірилію; халкон IIIb – це халкон, який утворюється внаслідок розкриття піранольного циклу; продукт IIIc утворюється шляхом приєднання гідрокси-групи до четвертої позиції катіону бензопірилію. Наступне збільшення значень рН розчину (pK_3) призводить до депротонування з утворенням форм IVa-f. Ми не розглянули можливі структури депротонування форми IIIc, оскільки було виявлено, що форма IIIc є менш стійкою. Треба відмітити, що на етапі оптимізації геометрії у всіх випадках структура IVc була перетворена на IVd, а отже, усі параметри для IVc та IVd ідентичні; ми залишили структуру IVc у схемі для повноти. Перехід у більш лужне середовище (pK_4) призводить до подальшого депротонування з утворенням двозарядних форм Va-d. У сильнолужному середовищі (pK_5) можуть утворитися тризаряджені аніони VIa та VIb.

Розраховані вільні енергії Гіббса, їх відносна різниця та відповідні значення розподілу Больцмана представлено в табл. 3.4. Як видно, збільшення базисного набору лише незначно вплинуло на коефіцієнт розподілу розглянутих форм. Крім того, обчислені коефіцієнти розподілу дуже подібні у випадку 8b, 9b та 10b, що свідчить про однаковий характер та реакційну здатність досліджуваних сполук. Депротонування катіону бензопірилію призводить до утворення хіноїдної основи IIa, яка на 5,9 ккал/моль є більш стабільною, ніж альтернативна IIb. Подальше підвищення рН призводить до утворення халкону IIIb як основного продукту (96-99%) та гемікеталю IIIa у кількостях приблизно 1-4%. Утворення продукту IIIc енергетично не вигідне. Серед розглянутих моноаніонних форм IVa-f халкон IVe має найбільш стабільну геометрію, і є основною формою в діапазоні рН 6-8. Подальше збільшення значення рН

призводить до утворення двох дианіонних форм Vb (0-1%) та Vd (99-100%). У лужному середовищі присутній тризарядний халконовий аніон VIa.

Таблиця 3.4

Розраховані вільні енергії Гіббса, відносна різниця вільної енергії Гіббса та значення розподілу Больцмана для можливих протолітичних форм

Форма	8b			8b			9b			10b		
	B3LYP/6-31G(d,p)			B3LYP/6-311+G(2d,p)			B3LYP/6-31G(d,p)			B3LYP/def2-SVP		
	G	dG, ккал/моль	B, %	G, %	dG, ккал/моль	B, %	G	dG, ккал/моль	B, %	G	dG, ккал/моль	B, %
I	-842,83	0,0	100	-843,07	0,0	100	-1302,44	0,0	100	-3415,50	0,0	100
IIa	-842,40	0,0	100	-842,65	0,0	100	-1302,01	0,0	100	-3415,07	0,0	100
IIb	-842,39	5,9	0,0	-842,64	5,9	0,0	-1302,00	5,9	0,0	-3415,07	5,7	0,0
IIIa	-918,80	2,4	1,6	-919,08	3,0	0,7	-1378,40	1,9	3,7	-3491,41	2,0	3,2
IIIb	-918,80	0,0	98,4	-919,08	0,0	99,3	-1378,40	0,0	96,3	-3491,42	0,0	96,8
IIIc	-918,79	7,4	0,0	-919,07	7,2	0,0	-1378,39	7,1	0,0	-3491,41	6,9	0,0
IVa	-918,30	13,3	0,0	-918,60	12,7	0,0	-1377,91	13,3	0,0	-3490,93	13,3	0,0
IVb	-918,31	9,5	0,0	-918,60	9,0	0,0	-1377,91	9,5	0,0	-3490,93	9,4	0,0
IVc	-918,29	21,7	0,0	-918,59	19,4	0,0	-1377,90	21,7	0,0	-3490,92	20,3	0,0
IVd	-918,29	21,7	0,0	-918,59	19,4	0,0	-1377,90	21,7	0,0	-3490,92	20,3	0,0
IVe	-918,33	0,0	100	-918,62	0,0	100	-1377,93	0,0	100	-3490,95	0,0	100
IVf	-918,32	6,3	0,0	-918,61	6,4	0,0	-1377,92	6,3	0,0	-3490,94	5,8	0,0
Va	-917,73	28,7	0,0	-918,06	23,4	0,0	-1377,34	29,4	0,0	-3490,36	29,2	0,0
Vb	-917,77	2,7	1,0	-918,09	2,6	1,1	-1377,38	4,3	0,1	-3490,40	4,8	0,0
Vc	-917,77	5,3	0,0	-918,09	6,0	0,0	-1377,37	6,5	0,0	-3490,40	7,0	0,0
Vd	-917,78	0,0	99,0	-918,10	0,0	98,9	-1377,39	0,0	99,9	-3490,41	0,0	100
VIa	-917,15	20,4	0,0	-917,51	15,6	0,0	-1376,76	17,3	0,0	-3489,80	17,7	0,0
VIb	-917,18	0,0	100	-917,53	0,0	100	-1376,79	0,0	100	-3489,83	0,0	100

На основі отриманих експериментальних даних та DFT-розрахунків запропоновано розширену схему кислотно-основних перетворень похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію в розчинах:

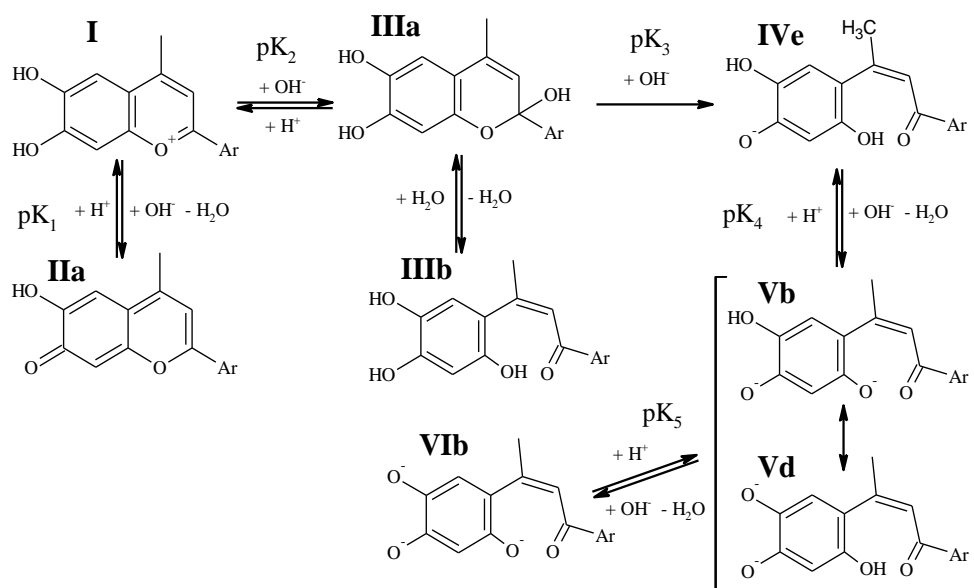


Рис. 3.12. Кислотно-основні перетворення похідних 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах.

На основі одержаних величин pK_a обчислені діаграми розподілу рівноважних форм о-ДОХ в залежності від рН середовища, а на рис. 3.13 наведено відповідну діаграму розподілу для сполуки 8b.

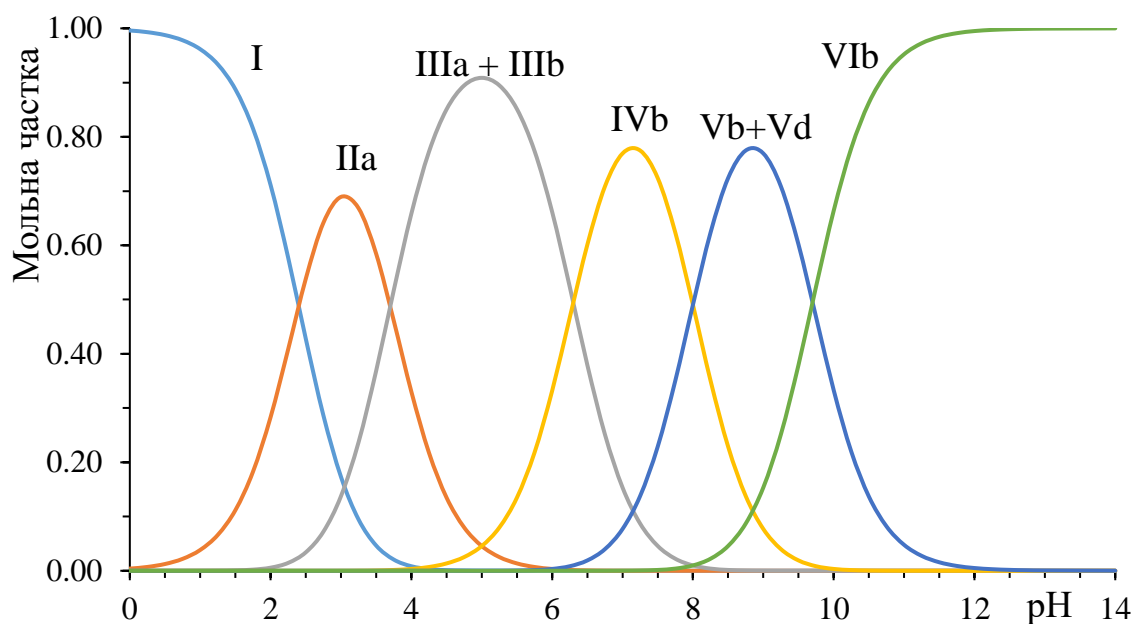


Рис. 3.13. Розподіл іонно-молекулярних форм сполуки 8b (див. рис. 3.12).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Здійснено спрямований синтез ряду похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилієвих солей, із яких 8 отримано вперше, а структуру доведено спектральними методами: коливальної спектроскопії (ІЧ-КР), ядерно-магнітного резонансу (на ядрах ^1H та ^{13}C) та мас-спектрометрії. Вперше структуру 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію перхлорату підтверджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу.
2. Виявлено кореляції, що встановлюють зв'язок між термохімічними радіусами аніонів і розчинністю в полярних протонних розчинниках, а також характеристичними смугами в коливальних спектрах. Відмічено, що зі зростанням радіусу аніону розчинність солей 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію у протонних полярних розчинниках лінійно зменшується. В свою чергу співвідношення інтенсивностей смуг коливань С-О-С та С-С зі зростанням радіусу аніону лінійно зменшується, що свідчить про залежність розподілу електронної густини та довжини зв'язків в катіоні бензо[b]пірилію від розміру аніону.
3. Методами кольорометрії та спектрофотометрії досліджено кислотно-основні властивості ряду похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію та встановлено константи іонізації відповідних функціональних груп. Із залученням квантово-хімічних розрахунків та отриманих експериментальних даних запропоновано механізм протолітичних перетворень похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію у водних розчинах в залежності від кислотності середовища.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. Москва: МГУ, 1972. 245 с.
2. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron*. 2020. Vol. 76, N 42. P. 131514. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34>
3. Барбалат Д.О., Клочкова А.О., Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Вплив природи аніону на деякі спектроскопічні характеристики солей 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію. *XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії»*. (м. Київ, 20-22 травня 2020 р.). Київ, 2020. С. 195.
4. Sheldrick G. M. A short history of SHELX. *Acta Cryst., Sect. A*. 2008. P. 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
5. Танцюра Г.Ф., Оленович Н.Л., Галанець З.Г., Гаврильченко А.І. Синтез і властивості деяких о-діоксихроменолів. *Укр.хім.журн.* 1977. Т.43, № 8. С. 883–884.
6. Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Танцюра Г.Ф. Спектрофотометрические характеристики и константы ионизации некоторых о-диоксихроменолов. *Ж. аналит. химии*. 1975. Т. 30, С. 1611–1614.
7. Танцюра Г.Ф., Оленович Н.Л., Галанець З.Г., Гаврильченко А.И. 6,7-Диокси-4-метил-2-(3'-нитрофенил)-бензопирилий хлорид. *Реактивы и особо чистые вещества: реф. сб. НИИТХИМ ИРЕА*. 1981. С.17.
8. Оленович Н.Л., Галанець З.Г., Танцюра Г.Ф., Меншикова О.П. Визначення спектрофотометричних характеристик і констант іонізації деяких похідних о-діоксихроменолів. *Укр. хім. журн.* 1977. Т. 43, №12. С. 1327 – 1329.
9. Снігур Д.В., Чеботарев А.Н., Бевзюк Е.В. Цветометрическое изучение кислотно-основных свойств некоторых хлоридов

- 6,7-дигідроксибензопірилія в розворах. *Вест. Московського ун-та. Сер. 2. Хімія*. 2017. Т. 58, №4. С. 193-198.
10. Снігур Д.В., Чеботарьов О.М., Барбалат Д.О., Щербакова Т.М. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики фторовмісних похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію. *Укр. хім. журн.* 2018. Т. 84, № 5. С. 50-55.
 11. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Снігур Д. В., Барбалат Д.О. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд). *Вісник Одеського національного університету. 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)
 12. Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry. *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70. P. 1165-1178. <https://doi.org/10.1134/S1061934815100111>
 13. Sovyn O.R., Patsay I.O. Computer program "SpectroCalc-H5A" for spectrophotometric determination of acid dissociation constants. *Methods and objects of chemical analysis*. 2012. Vol. 7. P. 74-80.

РОЗДІЛ 4

ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ 2,4-ЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІУ З Mo(VI) У РОЗЧИНАХ

Однією із значущих проблем хімічного аналізу є контроль вмісту важких металів в об'єктах різної природи. Інтерес викликають полівалентні метали, і зокрема молібден, який є важливим есенціальним мікроелементом, що входять до складу ряду металоферментів, що беруть участь в процесах метаболізму. Найбільш реакційно здатними формами Молібдену(VI) в кислому середовищі є катіони молібденілу MoO_2^{2+} , що здатні утворювати комплексні сполуки переважно з O- і S-вмістними лігандами [1]. Стан аналітичної хімії Молібдену і методів його визначення розглянуто в роботах [1-3]. Запропоновано ефективні методи визначення Mo(VI), наприклад, атомно-абсорбційні [4, 5], вольтамперометричні [6, 7] і мас-спектрометричні [8]. Однак ці методи дорогі і вимагають висококваліфікованого обслуговування. Найбільш простим і поширеним методом визначення Молібдену залишається спектрофотометрія [9-12]. В роботі [13] показана можливість кольорометричного визначення Mo(VI) після його міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексу з саліцилфлуороном і катіонними ПАР. Як правило, Mo(VI) взаємодіє з гідроксилвмістними лігандами – фенолами, триоксифлуоронами, ортодіоксихроменоломи (o-ДОХ) переважно в кислому середовищі [1-3]. Останні викликають інтерес, оскільки утворюють інтенсивно забарвлені і стійкі комплекси з Mo(VI), W(VI), Bi(III), Ga(III), In(III) і деякими іншими іонами металів [14-16]. У свою чергу потенціал модифікації самих реагентів цього класу не вичерпаний. Наприклад, введення атомів галогенів сприяє зсуву рН комплексоутворення в більш кислу область і, отже, підвищенню селективності, а також часто призводить до збільшення контрастності реакції і чутливості визначення.

Даний розділ присвячений вивченню комплексоутворення Mo(VI) із синтезованими 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію у

водних розчинах; встановлення хімізму їх взаємодії, а також визначенню відповідних хіміко-аналітичних характеристик. Вивчено спектри світлопоглинання в системах Mo(VI)-o-ДОХ в широкому інтервалі кислотності і встановлено, що максимальне світлопоглинання відповідає утворенню комплексів Mo(VI) з o-ДОХ і спостерігається в області рН 1,5 ÷ 3,5. Як приклад, на рис. 4.1 представлені зареєстровані спектри світлопоглинання нефторованого МФДОХ (8b) і фторованого 4b реагентів і їх комплексів з Mo(VI) при рН їх максимального виходу.

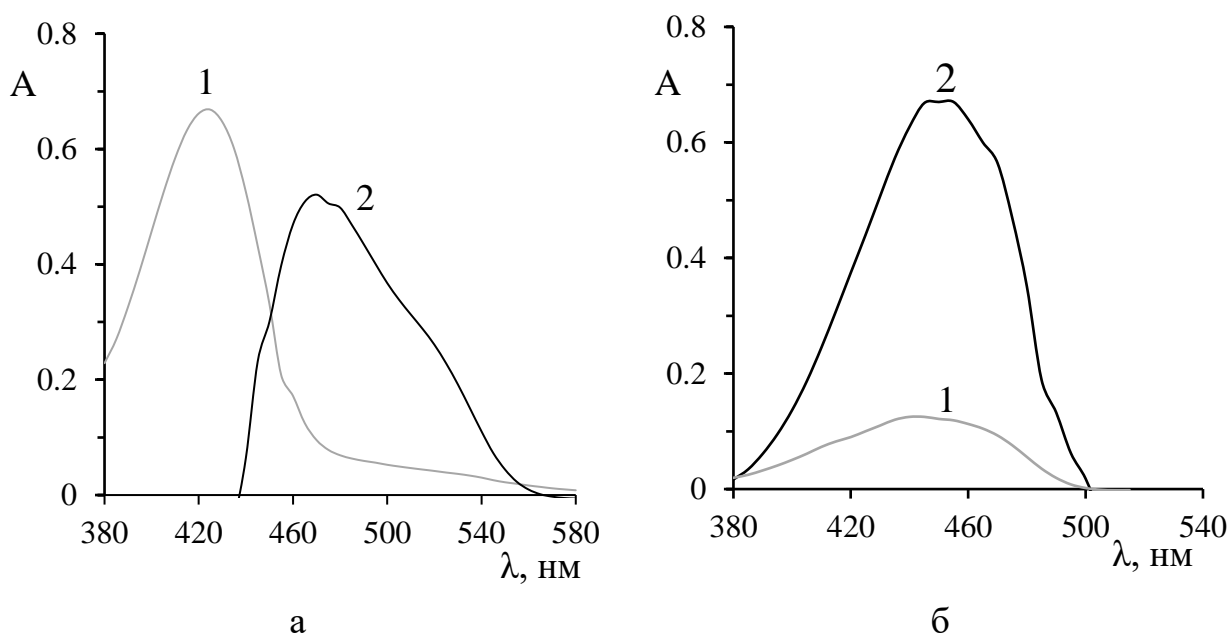


Рис. 4.1. Спектри світлопоглинання в системах: Mo – 8b (а); та Mo – 4b (б): 1 – реагенти 8b і 4b; 2 – комплекси відповідних реагентів з Mo(VI); $C_{Mo} = 1 \cdot 10^{-5}$ M; $C_L = 5 \cdot 10^{-5}$ M; 0,08 % полівінілового спирту; $l = 1$ см.

В спектрах вихідних реагентів (рис. 4.1 а, б, криві 1) спостерігається по одній смузі поглинання різної інтенсивності з максимумами при 425 нм для 8b і 445 нм – для 4b. Ймовірно, введення електронноакцепторної трифторметильної групи в положення 2 бензопіранольного циклу призводить до перерозподілу електронної густини в молекулах фторованих похідних 6,7-дигідроксибензо[б]пірилію і, як наслідок, до зменшення їх світлопоглинаючих властивостей. У разі комплексоутворення нефторованих похідних 6,7-дигідроксибензопірилію з іонами металів зміни в спектрах

поглинання пояснюються з точки зору збільшення числа супряжених зв'язків. Наприклад, при взаємодії МФДОХ (8b) з Mo(VI) в кислому середовищі (рН 2,4-2,5) смуга поглинання реагенту зникає і з'являється новий з максимумом при 470 нм (рис. 4.1, а, крива 2), а комплексоутворення фторовмісних о-ДОХ з іонами металів призводить до іншого перерозподілу електронної густини і супроводжується помітним збільшенням інтенсивності світлопоглинання. Так, в оптимальних умовах комплексоутворення Mo(VI) з 4b супроводжується появою інтенсивної смуги поглинання, з $\lambda_{\text{макс}}$ при 450 нм (рис. 4.1, б, крива 2).

Склад комплексів, що утворюються в досліджуваних системах, при строго заданих умовах визначали класичними спектрофотометричними методами. Оскільки комплексоутворення 6,7-дигідроксибензопірилієвих солей з іонами металів в цілому подібно, для подальшого обговорення питання про стехіометрію взаємодії Mo(VI) з 6,7-дигідроксибензопірилієм, на прикладі нефторованого МФДОХ (8b) і фторовмісного 4b. На рис. 4.2 наведені графічні залежності, одержані шляхом обробки кривих насичення за лігандом методом зсуву рівноваги. Отримані залежності близькі до лінійних ($R^2 = 0,95-0,98$), а значення відповідних тангенсів кутів нахилу близькі до 2.

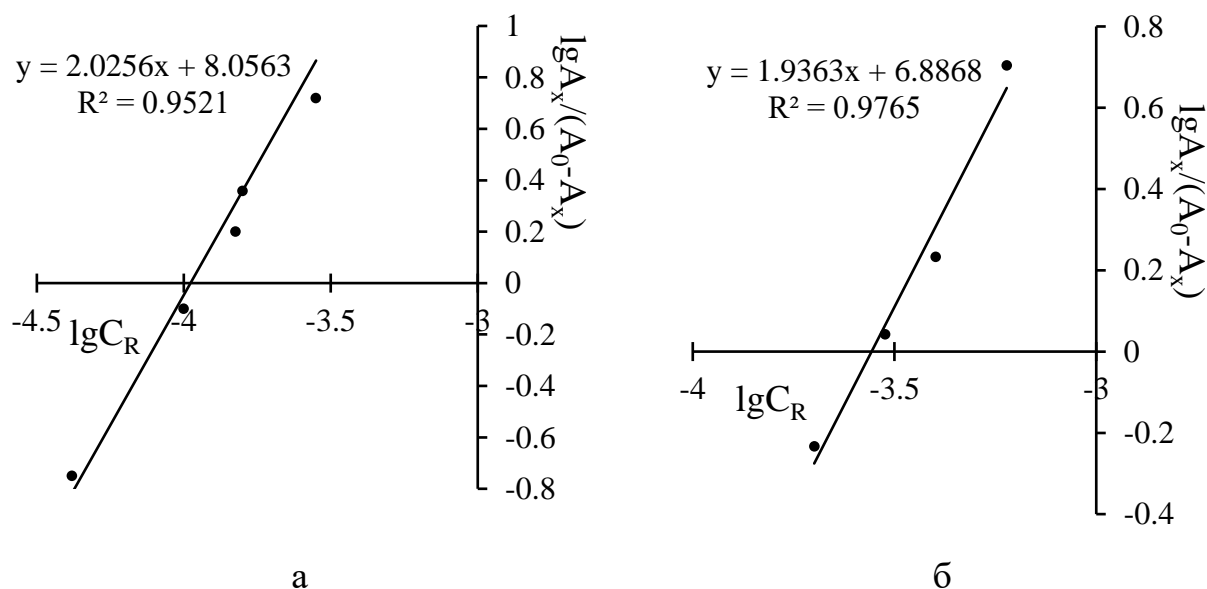


Рис. 4.2. Визначення складу комплексів Mo(VI) методом зсуву рівноваги: а – комплекс з МФДОХ (8b); б – з фторованою сполукою 4b.

Таким чином, аналіз представлених графічних залежностей (рис. 2, а, б), а також результатів, отриманих методами ізомолярних серій, молярних відношень і відношення нахилів прямої Гарвея-Меннінга, дозволяє стверджувати, що в досліджуваних системах утворюються комплекси з мольним співвідношенням $Mo:L = 1:2$.

Цікавим є комплексоутворення $Mo(VI)$ з 6,7-дигідрокси-4-тієніл-2-трифторметилбензопірилієм (сполука бб), що протікає ступінчасто та проявляється в електронних спектрах поглинання (рис. 4.3) [15].

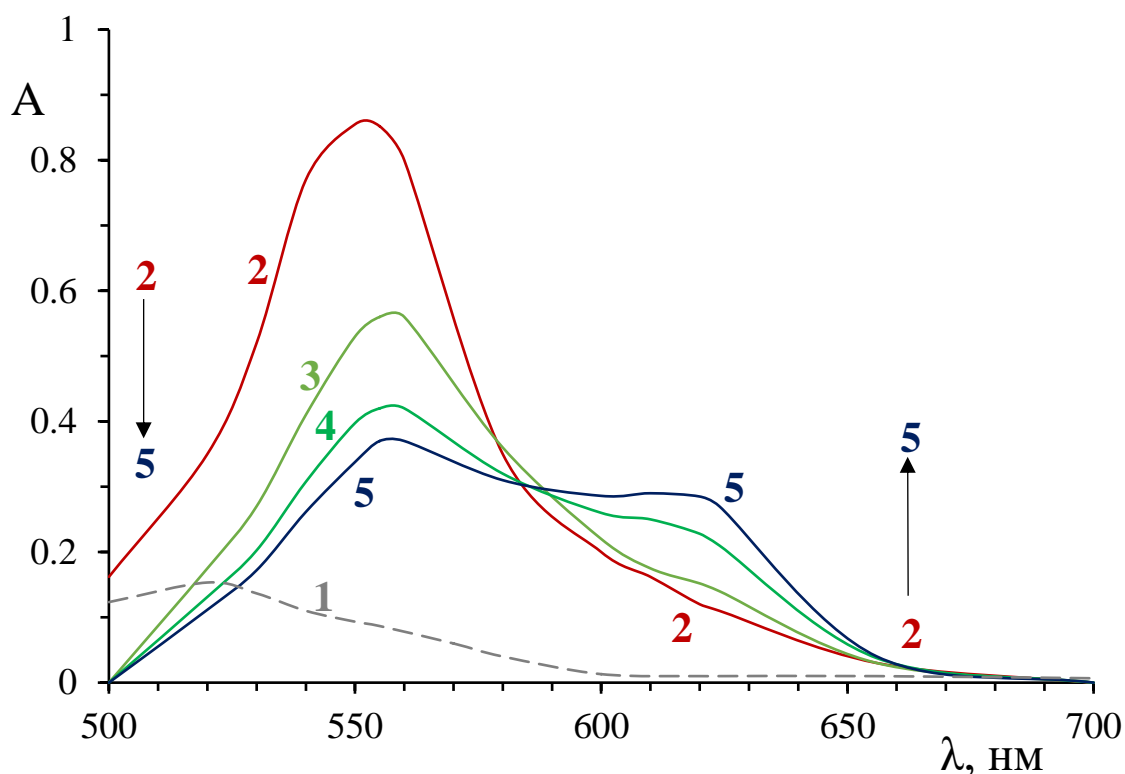


Рис. 4.3. Спектри світлопоглинання в системі $Mo(VI)$ – бб: **1** – спектр реагенту; **2** – $C_{Mo(VI)} = 0,25 \cdot 10^{-5}$ М; **3** – $C_{Mo(VI)} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ М; **4** – $C_{Mo(VI)} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ М; **5** – $C_{Mo(VI)} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C_L = 1 \cdot 10^{-5}$ М; 0,08 % полівінілового спирту; рН 2; $l = 1$ см.

З рис. 4.3 видно, що в спектрі поглинання вихідного реагенту присутня одна малоінтенсивна смуга з максимумом при 520–525 нм (крива 1). При взаємодії $Mo(VI)$ з бб в електронному спектрі досліджуваної системи (крива 2) проявляється інтенсивна смуга поглинання з максимумом при 550–555 нм. Збільшення концентрації $Mo(VI)$ приводить до зниження її інтенсивності і формуванню плеча при 610–620 нм (криві 3, 4), що переходить в нову

(додаткову) смугу поглинання з максимумом при 620 нм, інтенсивність якої стає практично співрозмірною з інтенсивністю смуги поглинання при 550–555 нм. Комплексоутворення в системі Mo(VI) – бв вивчали методом молярних відношень (рис. 4.4, а), а також методом прямої лінії Асмуса (рис. 4.4, б).

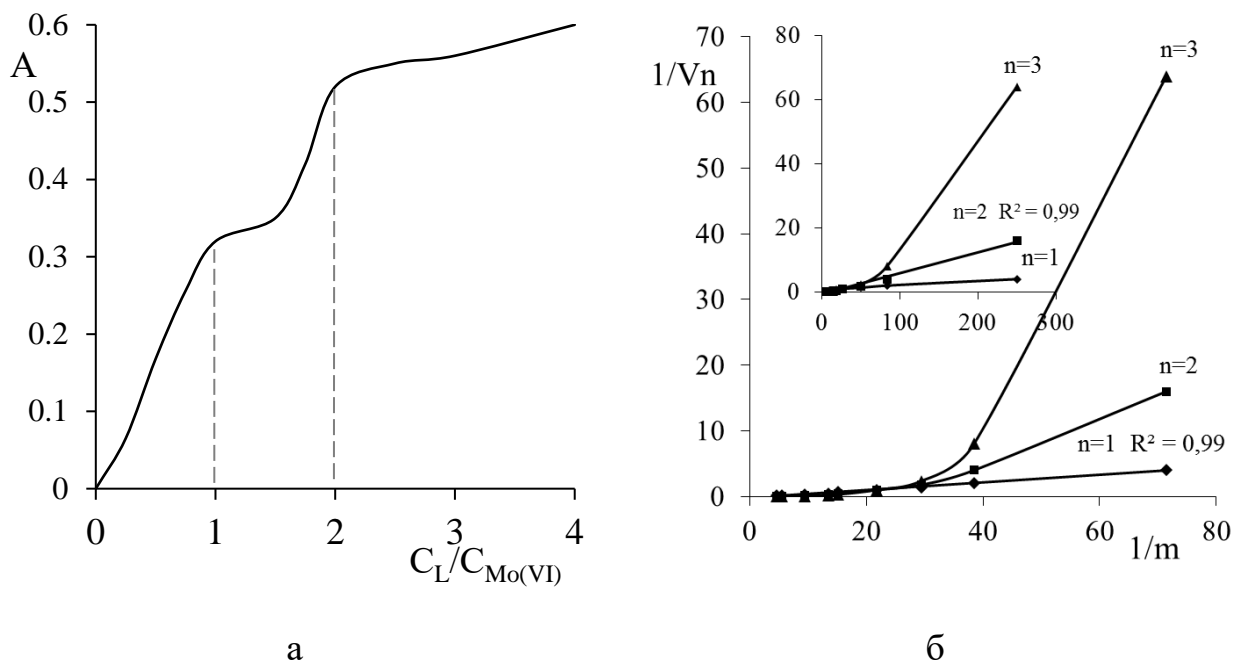


Рис. 4.4. Визначення складу комплексу в системі Mo – ТФТДОХ: методом молярних відношень (а) і методом прямої лінії Асмуса (б); 0,08 % полівінілового спирту; $l = 1$ см

Аналіз даних дозволяє підтвердити припущення про ступінчате комплексоутворення і визначити стехіометрію обох комплексів як 1:1 і 1:2. Оскільки класичні методи (Асмуса, Гарвея–Менінга та інші) дають лише стехіометричні відношення реагуючих компонентів, а данні про їх стан в умовах реакції не дозволяє запропонувати раціональну схему процесу комплексоутворення, оскільки в досліджуваній хімічній системі можливе утворення комплексів більш складної стехіометрії, наприклад, димерів. Склад продукту взаємодії визначали методом відносного виходу Старіка–Барбанеля, а підтвердженням утворення димеру (2:2) може служити поява в спектрах поглинання (рис. 4.3) нової довгохвильової смуги (через збільшення числа супряжених зв'язків) з максимумом при 620-630 нм. Слід відмітити, що межу

виявлення (LOD) і межу кількісного визначення (LOQ) для комплексу складу 2:2 не визначали, оскільки він утворюється в надлишку Mo(VI), що нераціонально для спектрофотометричного визначення.

Аналогічно досліджено взаємодію 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(4'-галогенфеніл)бензо[b]пірилію перхлоратів з Mo(VI) [17, 18], а відповідні спектри світлопоглинання наведено на рис. 4.5.

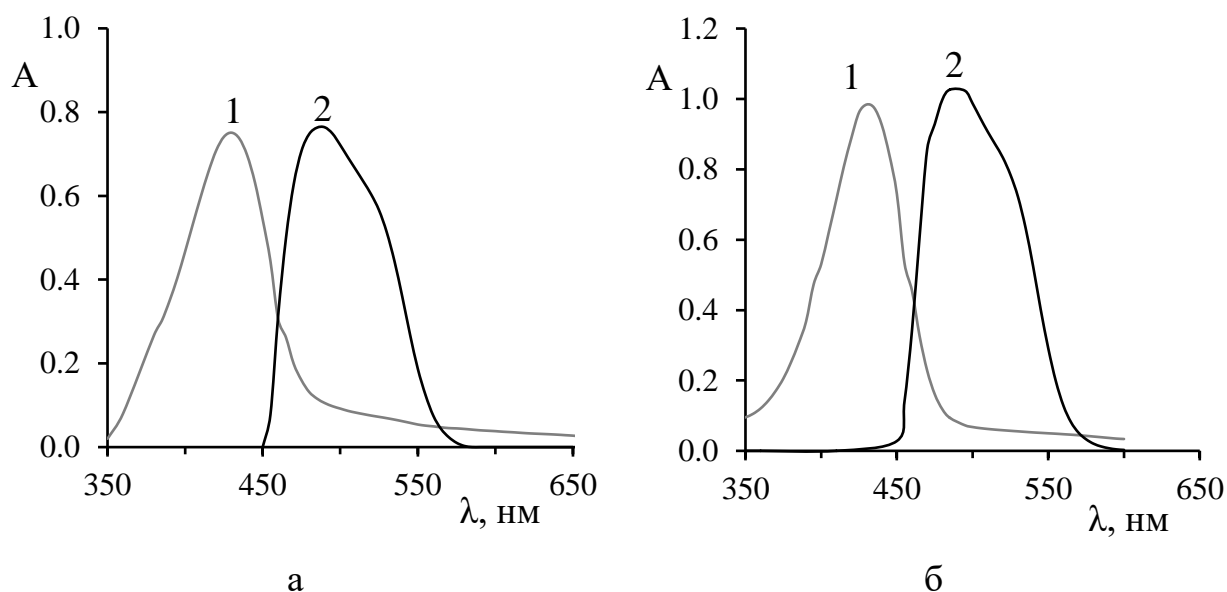


Рис. 4.5. Спектри поглинання: Mo – 9b (а); та Mo – 10b (б): 1 – реагенти; 2 – комплекси відповідних реагентів з Mo(VI); $C_{\text{Mo(VI)}}=2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_L=4 \cdot 10^{-5}$ М, 0,08 % полівінілового спирту, $l=3$ см.; $l = 1$ см.

Зміни спектрів поглинання під час комплексування у кислому середовищі Mo(VI) з різними о-ДОХ подібні, супроводжуються батохромним зсувом основної смуги світлопоглинання на 20 – 90 нм. Взаємодія 4'-Cl-МФДОХ (9b) з Mo(VI) супроводжується батохромним зсувом на 65 нм, а 4'-Br-МФДОХ (10b) – на 70 нм, що свідчить про збільшення довжини ланцюгу супряження.

Для оптимізації умов взаємодії Mo(VI) з галогенопохідними о-ДОХ спочатку досліджували вплив кислотності середовища (рис. 4.6). Встановлено, що забарвлення розвивається відразу після зливання реактивів, порядок зливання розчинів значуще не впливає на оптичну густину, яка залишається незмінною щонайменше впродовж однієї доби.

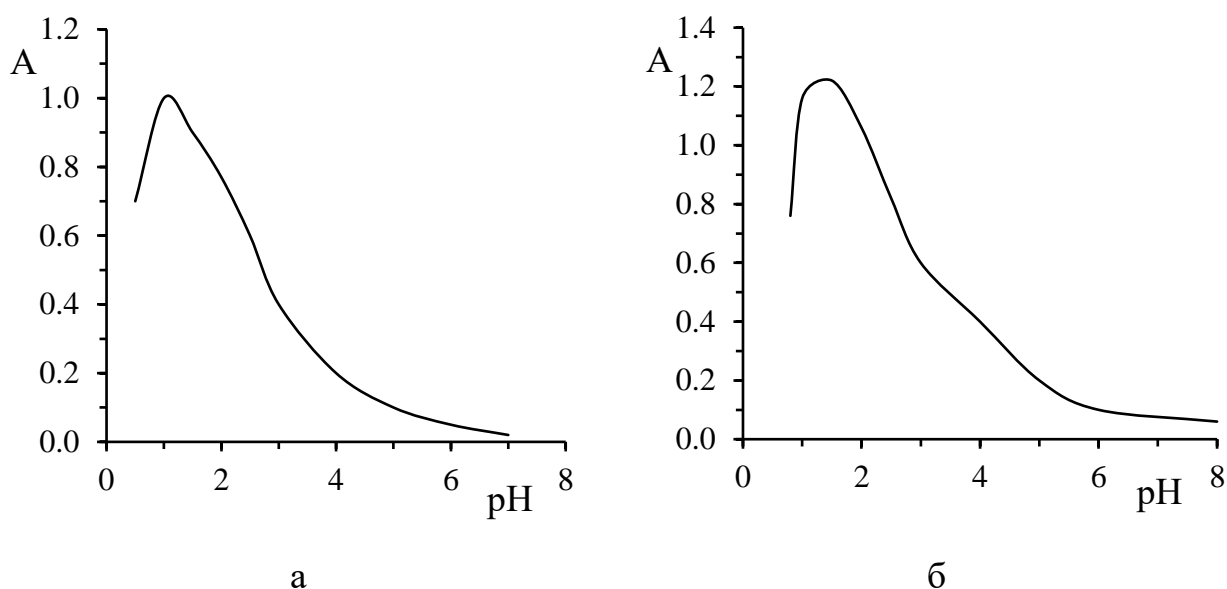


Рис. 4.6. Вплив кислотності середовища на комплексоутворення Mo(VI) з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(4'-галогенфеніл)бензопірилію: а) сполука 9b (490 нм); б) сполука 10b (495 нм); $C_{\text{Mo(VI)}}=2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{L}}=4 \cdot 10^{-5}$ М, $l=3$ см.

Оптимальне значення рН для комплексоутворення знаходилось в кислій області в межах 1,0 – 3,5 рН. Введення атомів галогену в 4'-положення фенільного кільця молекули 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію зміщує оптимальний рН комплексу в кислу область тим сильніше, чим більше електронегативність галогену. Молярний коефіцієнт світлопоглинання та контраст реакції зростають у серії 8b – 9b – 10b, що пов'язано з ефектом «збільшення ваги» молекули реагенту.

Стехіометрію комплексоутворення вивчали за допомогою класичних методів: ізомолярних серій, насичення за лігандом, або за металом. Як приклад, показані результати обробки кривих насичення за лігандом методом зсуву рівноваги в системі Mo(VI) – 10b (рис. 4.7). Аналіз цих даних, а також даних, отриманих за перерахованими вище методами, дозволяє зробити висновок, що комплекси Mo(VI) з о-ДОХ мають склад 1:2.

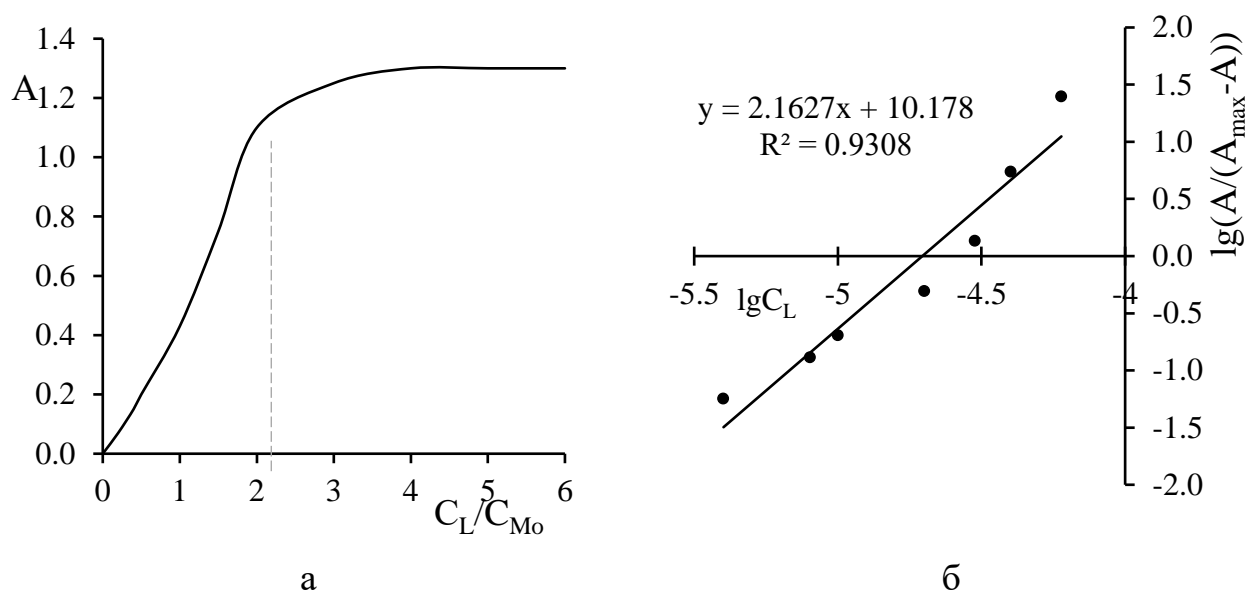


Рис. 4.7. Криві насичення за лігандом в системі Mo(VI) – 10b, опрацьовані за методами: а) молярних відношень, б) зсуву рівноваги; $C_{Mo(VI)} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $l = 3$ см.

Хімізм взаємодії Mo(VI) з о-ДОХ встановлювали методом В.А. Назаренко [19], який дозволяє врахувати іонізацію о-ДОХ і гідроліз іонів Mo(VI) в розчині [20]. Основне рівняння для розрахунку є рівнянням прямої:

$$-\lg B = qn \cdot \text{pH} - \lg \frac{K_H}{(K_1 K_2 \dots K_n)^q}$$

Графік в координатах $-\lg B = f(\text{pH})$ для координаційного іону металу і координаційної форми реагенту є прямою з кутовим коефіцієнтом qn . Попередньо встановивши значення q – число координованих частинок о-ДОХ, розраховується число витіснених протонів n , що дозволяє встановити вид і заряд частинок, які утворюють комплекс. В цілому, в досліджуваних системах координуючою частинкою є катіон молібденілу, а о-ДОХ вступає в реакцію в формі ангідрооснови. До того ж продукти взаємодії Mo(VI) з деякими о-ДОХ виділяли в твердому стані та вперше досліджували за допомогою мас-спектрометрії з іонізацією бомбардуванням швидкими атомами (рис. 4.8).

У мас-спектрі Mo(VI) з МФДОХ (сполука 8b) спостерігається поліізотопне розщеплення характерне для Молібдену з максимумом при m/z 631, що відповідає протонованому комплексу MoO_2L_2 . Також присутні сигнали з m/z 381 та 395, що вказує на відщеплення однієї молекули ліганду з утворенням

відповідної частинки MoO_2L^+ та протонованого комплексу $\text{MoO}(\text{OH})_2\text{L}$. Також спостерігається сигнал ліганда L^+ з m/z 253 та набір сигналів матриці (м-нітробензиловий спирт).

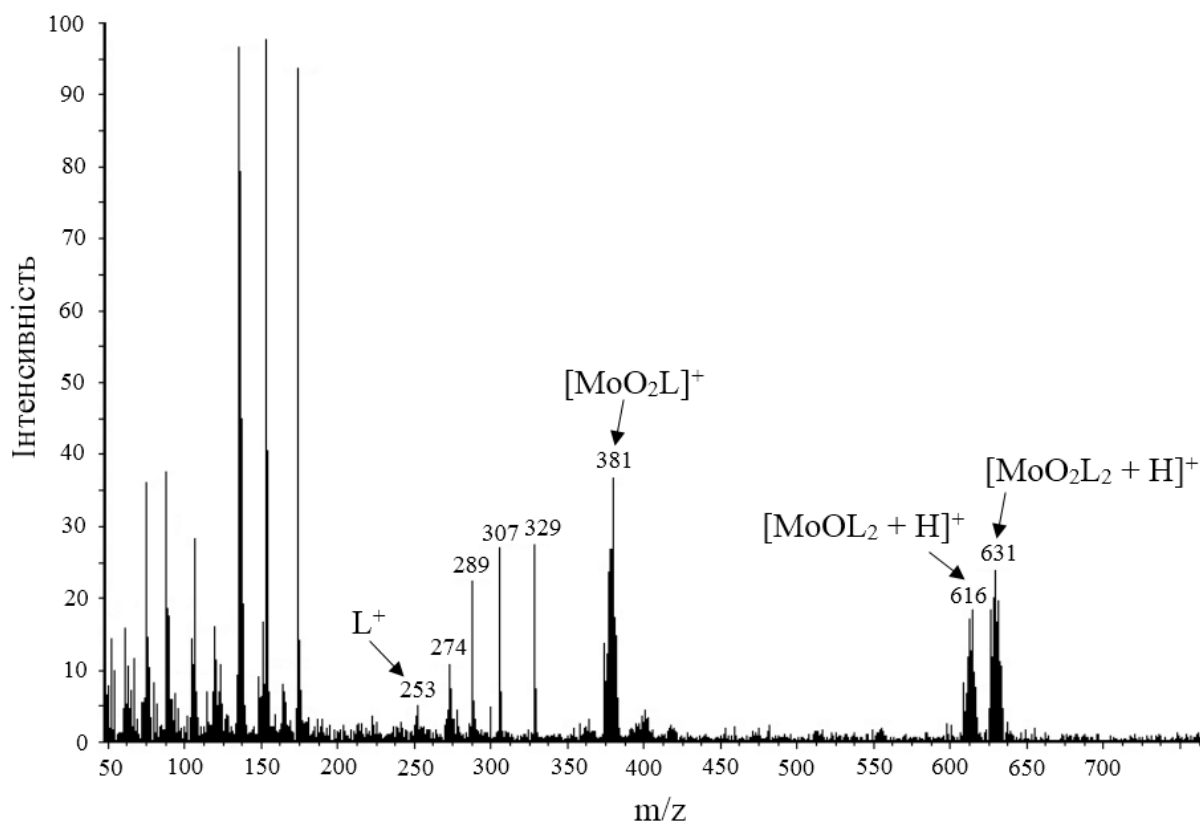
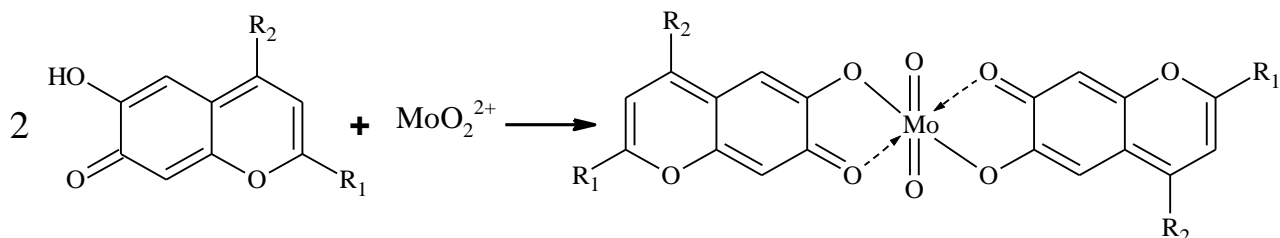


Рис. 4.8. Мас-спектр (FAB) комплексу $\text{Mo}(\text{VI})$ з МФДОХ.

У випадку комплексів $\text{Mo}(\text{VI})$ з 4'-галогенпохідними сполуками 9b та 10b в мас-спектрах спостерігаються піки подібних іонів.

На підставі сукупності спектрофотометричних і мас-спектрометричних даних запропонований ймовірний механізм комплексоутворення молібдену(VI) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію:



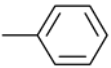
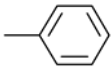
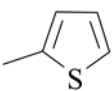
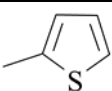
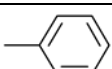
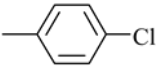
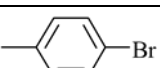
При оптимальних умовах взаємодії комплексоутворювачем виступає катіон молібденілу, а ліганд вступає в реакцію в формі ангідрооснови. Дві молекули ангідрооснови відповідного о-ДОХ утворюють два зв'язки з катіоном

молібденілу через карбонільний Оксиген у положенні 7 та депротоновану гідроксильну групу у положенні 6.

Основні хіміко-аналітичні характеристики досліджених комплексів перелічено у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

**Хіміко-аналітичні характеристики комплексів Мо(VI) з похідними
6,7-дигідроксибензопірилію**

Реагент	Замісники		pH _{опт}	Мо:L	logβ	λ _{макс} , нм	ε·10 ⁻⁴	LOD, мкг/мл	LOQ, мкг/мл
	R ¹	R ²							
1b	CH ₃	CH ₃	3,5	1:2	10,49	430	1,1	0,11	0,25
2b			2,5	1:2	19,1*	540	2,9	0,05	0,16
3b	CF ₃	CH ₃	2,5	1:2	10,75	440	0,9	0,15	0,45
4b	CF ₃	-t-Bu	3,0	1:2	11,0	450	1,5	0,10	0,20
6b	CF ₃		2,0	1:2	8,14	565	0,3	0,32	1,10
6b	CF ₃		2,0	2:2	9,38	615	1,1	-	-
8b	CH ₃		2,5	1:2	11,23	485	1,3	0,10	0,28
9b	CH ₃		1,0	1:2	9,98	490	1,9	0,06	0,20
10b	CH ₃		1,5	1:2	10,18	495	2,3	0,05	0,15

*Комплекс не розчинний у воді, в таблиці наведено значення -logDP.

Найбільш інтенсивно забарвленими та стійкими є комплекси Мо(VI) з наступними о-ДОХ: 2b, 4b, 8b, 9b та 10b, вони можуть бути ефективними аналітичними формами для розробки нових спектрофотометричних та екстракційно-спектрофотометричних методів визначення Мо(VI).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Оптимізовано умови взаємодії Mo(VI) з похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію у розчинах і визначено хіміко-аналітичні характеристики та склад комплексів. Показано, що майже в усіх досліджених системах спостерігається співвідношення Mo(VI):L 1:2. Відзначено, що у випадку 6,7-дигідрокси-4-тієніл-2-трифторметилбензопірилію комплексоутворення протікає ступінчасто з утворенням комплексів зі стехіометрією Mo(VI):L – 1:1 та 1:2; а для комплексу складу 1:1 в досліджуваній хімічній системі можливе утворення комплексів більш складної стехіометрії, зокрема, димерів. На основі поєднання спектрофотометричних та мас-спектрометричних даних запропонована ймовірна схема комплексоутворення та показано, що комплексоутворювачем виступає катіон MoO₂²⁺, а реагент вступає в реакцію у формі ангідроснови.
2. Виявлено, що введення електронно-акцепторних замісників (трифторметил, феніл, 4-галогенфеніл) в молекулу 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію зміщує оптимальне рН комплексоутворення в більш кислу область. Батохромний зсув (порівняно з вихідним реагентом) та молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексів з Mo(VI) менші у випадку алкільних та трифтометильних 2,4-заміщених похідних та збільшуються з введенням фенільних замісників, що пов'язано із збільшенням ланцюгу супряження. В ряду сполук 8b – 9b – 10b (з фенільним, 4-хлор- та 4-бромфенільними замісниками в 2 положенні відповідно) молярний коефіцієнт світлопоглинання та контрастність реакції зростають.
3. Найбільш інтенсивно забарвленими та стійкими є комплекси Mo(VI) зі сполуками 2b, 4b, 8b, 9b та 10b, що містять сильні електронноакцепторні групи та/або об'ємні замісники. Перераховані реагенти є перспективними для розробки екстракційно-спектрофотометричних методик визначення Mo(VI). Показано, що галогенвмісні похідні 9b і 10b утворюють з Mo(VI) більш інтенсивно забарвлені комплекси, ніж 8b, а оптимальне рН комплексоутворення зміщується в більш кислу область, що відкриває можливості зменшення або усунення заважаючого впливу сторонніх іонів.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ

1. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе. Пер. с польск. Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
2. Pyrzynska K. Determination of molybdenum in environmental samples. *Anal. Chim. Acta.* 2007. Vol. 590, No 1. P. 40–48.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.03.013>
3. Ivanov V.M., Kochelaeva G.A., Prokhorova G.V. Methods for Determining Molybdenum. *J. Analyt. Chem.* 2002. Vol. 57, No 9. P. 758–772.
<https://doi.org/10.1023/A:1020015521584>
4. Gürkan R., Aksoy Ü., Ulusoy H., Akçay M. Determination of low levels of molybdenum in food samples and beverages by cloud point extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry. *J. Food Comp. and Anal.* 2013. Vol. 32. P. 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.08.005>
5. Oviedo J., Fialho L., Nobrega J. Determination of molybdenum in plants by vortex-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta. B.* 2013. Vol. 86. P. 142–145. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.02.005>
6. Ünal Ü., Some G. A new and very simple procedure for the differential pulse polarographic determination of ultra trace quantities of tungsten using catalytic hydrogen wave and application to tobacco sample. *J. Electroanalyt. Chem.* 2012. Vol. 687. P. 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.09.037>
7. Zarei K. Simultaneous voltammetric determination of Mo(VI) and W(VI) by adsorptive differential pulse stripping method using adaptive neuro-fuzzy inference system. *J. Analyt. Chem.* 2013. Vol. 68, No 10. P. 885-890.
<https://doi.org/10.1134/S1061934813100134>
8. Bednar A.J., Mirecki J.E., Inouye L.S., Winfield L.E., Larson S.I., Ringelberg D.B. The determination of tungsten, molybdenum, and phosphorus oxyanions by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass

- spectrometry. *Talanta*. 2007. Vol. 72. P. 1828–1832.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.02.016>
9. Nakano S., Kamaguchi C., Hirakawa N. Flow-injection catalytic spectrophotometric determination of molybdenum(VI) in plants using bromate oxidative coupling of p-hydrazinobenzenesulfonic acid with N-(1-naphthyl)ethylenediamine. *Talanta*. 2010. Vol. 81. P. 786–791.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.01.011>
 10. Pytlakowska K., Feist B. Spectrophotometric determination of molybdenum in the presence of tungsten using gallein and benzyldodecyldimethylammonium bromide. *J. Analyt. Chem.* 2013. Vol. 68, No 1. P. 39-40.
<https://doi.org/10.1134/S1061934813010115>
 11. Zalov Z., Verdizade N. Extraction-spectrophotometry determination of tungsten with 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and hydrophobic amines. *J. Analyt. Chem.* 2013. Vol. 68, No 3. P. 212-217. <https://doi.org/10.1134/S1061934813010152>
 12. Tsiganok L.P., Vaculich A.N., Vishnikin A.B., Koltsova E.G. Spectrophotometric determination of tungsten based on molybdotungsten isopolyanions in presence of non-ionic surfactant. *Talanta*. 2005. Vol. 65. P. 267–270.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.05.012>
 13. Куліченко С.А., Щербина М.Г. Кольорометричне визначення молібдену в міцелярних екстрактах катіонної ПАВ. *Методи і об'єкти хім. аналізу*. 2012. Т. 7, № 1. С. 39-44.
 14. Екабаль А.К.Х. Диоксихроменолы, модифицированные катионными поверхностно-активными веществами – реагенты для фотометрического определения некоторых ионов металлов : автореф. дис. канд. хим. Наук : 02.00.02. Одесса, 1987. 17 с.
 15. Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Барбалат Д.А., Михайлова А.С. Комплексообразование Мо(VI) и W(VI) с некоторыми производными хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах. *Укр. хім. журн.* 2016. Т. 82. №11. С. 44-51.

16. Д.О. Барбалат, О.М. Чеботарьов, А.С. Михайлова, Д.В. Снігур. Комплексоутворення Mo(VI) та W(VI) з деякими флуоровмісними похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах. XVI Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017»: Збірник наукових праць. Львів. 28-31 травня 2017. С. А19.
17. Chebotarev A., Barbalat D., Guzenko O., Zhrebko M., Snigur D. Complexation of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium and its halogen derivatives in solutions. *Ukr. Chem. Journ.* 2020. Vol 86, No 3. P.26-34. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34>
18. Жеребко М.В., Барбалат Д.О., Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Комплексоутворення Mo(VI) з деякими галогенопохідними перхлорату 6,7 дигідроксибензопірилію в розчинах. XVII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. (м. Дніпро, 20-23 травня 2019 р.). Дніпро, 2019. С. 13.
19. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуорони. – Москва: Наука, 1973. – 182 с.
20. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. Москва : Атомиздат, 1979. 192 с.

РОЗДІЛ 5
МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ КОМПЛЕКСІВ Mo(VI) З
ПОХІДНИМИ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗО[Ь]ПІРИЛІО ТА ЇХ
АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Традиційна рідинно-рідинна екстракція має широкий діапазон застосування як метод розділення та концентрування у хімічному аналізі, однак вона потребує великої кількості токсичних органічних розчинників, що не відповідає принципам «зеленої хімії». Активно розробляються методи попереднього концентрування аналітів, які направлені на усунення або принаймні мінімізацію використання органічних розчинників, серед них найпоширеніші це: твердофазна екстракція [1], рідинно-рідинна мікроекстракція [2], дисперсійна рідинно-рідинна мікроекстракція [3], екстракція розчинниками з регульованою гідрофобністю [4] та міцелярна екстракція [5-8]. На нашу думку, міцелярна екстракція, яка заснована на здатності неіоногенних ПАР розшириватись на дві фази вище температури помутніння представляє особливий інтерес [9]. Аналіт, присутній у системі, солюбілізується міцелами ПАР і концентрується в утворювану рідку міцелярно-насичену фаз поверхнево-активної речовини [5-10]. Основним недоліком міцелярної екстракції є необхідність тривалого нагрівання аналізованих розчинів за помірно високих температур, як правило, 60-90°C, що суттєво обмежує придатність цього методу концентрування. Для зменшення температури помутніння та інтенсифікації процесу міцелярної екстракції запропоновано використовувати ультразвукове [11] або мікрохвильове опромінення [12], введення неорганічних електролітів [13] тощо. Варто зазначити, що перелічені підходи вирішують вказану проблему лише частково – дозволяють зменшити тривалість нагрівання і дещо знизити температуру помутніння. Способи хімічного ініціювання міцелярної екстракції досліджені мало. Слід навести, як приклад, ініціювання міцелярної екстракції в системах на основі аніонних ПАР хлоридною кислотою [14] та фенол-індуковану міцелярну екстракцію [15].

Оскільки міцелярна екстракція легко поєднується зі спектроскопічними методами детектування аналітичного сигналу, в даному розділі наведено результати вивчення особливостей хімічно-ініційованого міцелярно-екстракційного концентрування комплексів Mo(VI) з похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію для його подальшого спектрофотометричного визначення.

5.1. Міцелярна екстракція комплексу 6,7-дигідрокси-4-метил-2-феніл-бензо[b]пірилію з Mo(VI) та її аналітичне застосування

Вивчено спектри світлопоглинання комплексу Mo(VI) з МФДОХ у розчинах та після міцелярної екстракції (рис.5.1). У водному розчині реагент МФДОХ (**8b**) має максимум світлопоглинання при 420 нм, а смуга світлопоглинання комплексу є асиметричною і батохромно зсунута до 485 нм. Після хімічно-ініційованої міцелярної екстракції істотно змінюються макрофізичні властивості мікрооточення досліджуваного комплексу. Ймовірно, гідратна оболонка комплексу замінюється, комплекс сольобілізується міцелами Тритону X-100, що сприяє виникненню явищ періхромії і сольватохромії. З рис. 5.1 б видно, що смуги світлопоглинання реагенту й комплексу симетричні і батохромно зсунуті на 40-45 нм. Варто відзначити, що для комплексу заміна водного середовища міцелярним призводить до помітного звуження смуги світлопоглинання. Встановлено, що напівширина смуги світлопоглинання комплексу становить ~40 нм і ~10 нм у водному й міцелярному середовищі відповідно, а ефективний молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу складає $\epsilon_{530} = 1,5 \cdot 10^5$ [16].

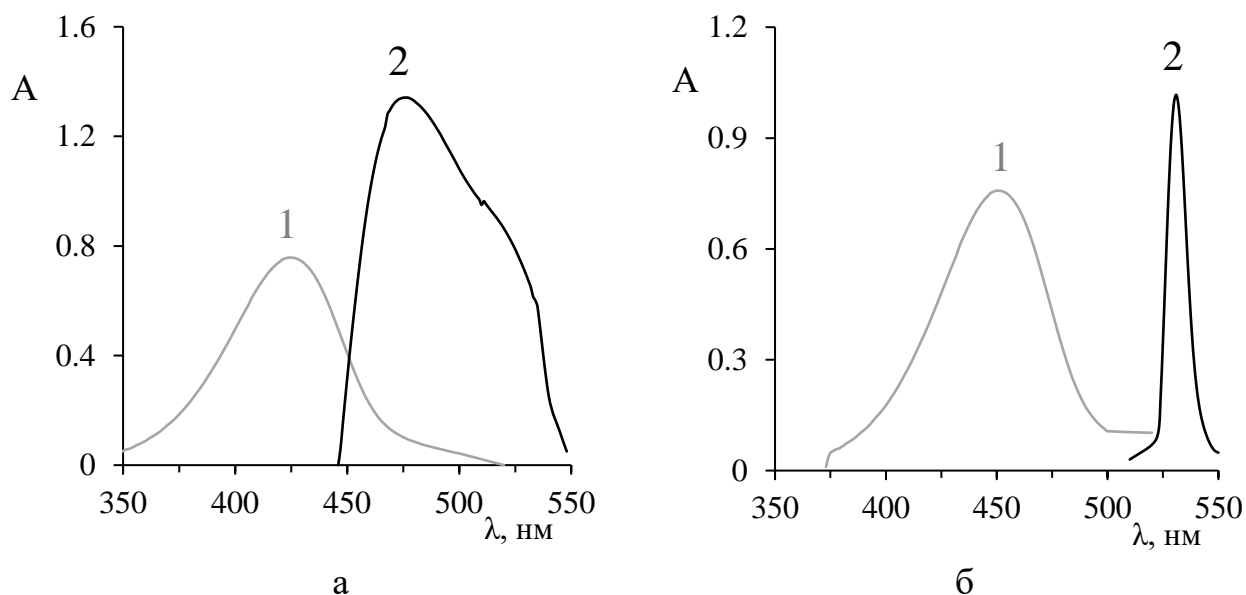


Рис. 5.1. Електронні спектри світлопоглинання реагенту МФДОХ (а, б, 1) та його комплексу з Мо(VI) у водному розчині (а, 2): $C_{\text{Мо(VI)}} = 7,5 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{МФДОХ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М та після міцелярної екстракції (б, 2) $C_{\text{Мо(VI)}} = 7,5 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{МФДОХ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $l=1$ см.

Оптимізували такі параметри, як концентрація неіоногенної ПАР – Тритону Х-100, натрій саліцилату (для ініціювання міцелярної екстракції), сульфатної кислоти та рН. Для швидкого пошуку оптимальних умов застосовували математичне планування експерименту за методом латинських квадратів. Під статистичними факторами кодували параметри оптимізації, які перелічено вище, а встановлені оптимальні умови міцелярно-екстракційного концентрування узагальнено в табл. 2.2.

Для досягнення оптимальних умов міцелярно-екстракційного концентрування до досліджуваного розчину додають: 1 мл 10% розчину Тритон Х-100, 1 мл 1М розчину саліцилату натрію, 1 мл 0,5 М розчину H_2SO_4 , 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину МФДОХ, при цьому рН складає 2.

Для зменшення в'язкості міцелярної фази досліджено розчинники різної природи: ізопропанол, диметилсульфоксид, ацетон, метанол, ацетонітрил, тетрагідрофуран, тощо – та їх суміші (рис. 5.2), а найбільш ефективним розбавлювачем є суміш води та ізопропанолу в співвідношенні 1:3.

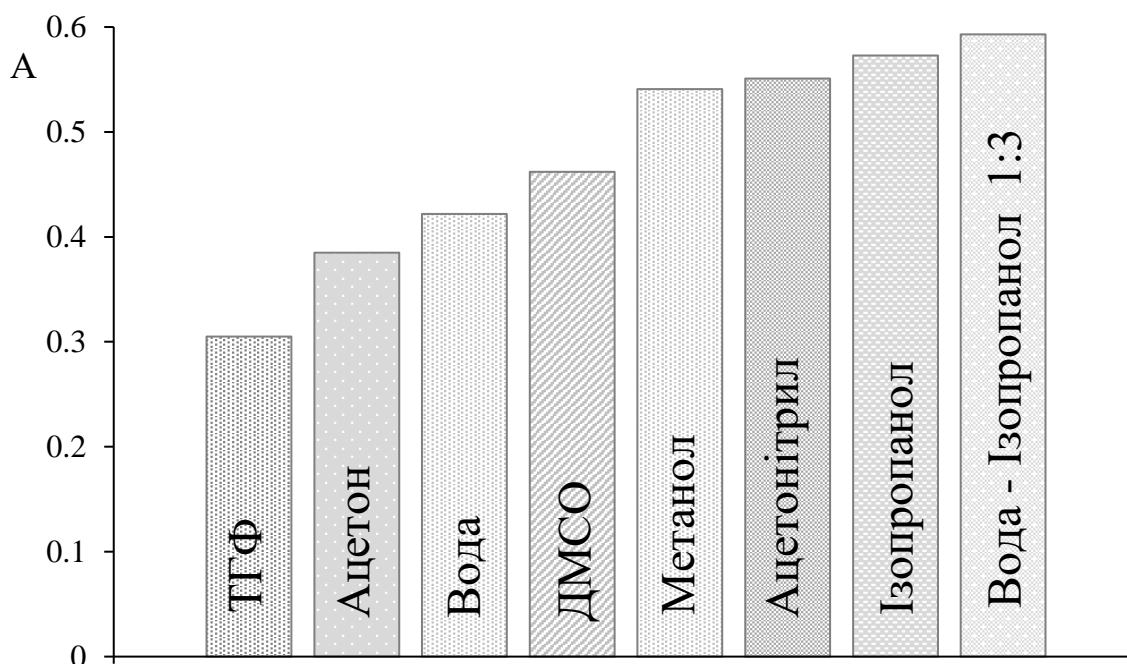


Рис. 5.2. Вплив природи розчинника на світлопоглинання комплексу Mo(VI) з МФДОХ (8b) після його міцелярно-екстракційного концентрування; $C_{\text{Mo(VI)}} = 7,5 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{МФДОХ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $l=1$ см.

Хіміко-аналітичні характеристики запропонованого способу для попереднього концентрування і спектрофотометричного визначення Mo(VI) узагальнено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Хіміко-аналітичні характеристики запропонованої методики

Рівняння градуувального графіку ($n = 5$)	$A = 0,9934 C_{\text{Mo(VI)}} + 0,0972$
Коефіцієнт кореляції, R^2	0,994
Діапазон лінійності (мкг/мл)	0,06-1,8
LOD, $3\sigma_b/a$ (мкг/мл)	0,05
LOQ, $10\sigma_b/a$ (мкг/мл)	0,16

Вивчено вплив низки іонів на визначення Mo(VI) з МФДОХ після міцелярно-екстракційного концентрування та встановлено, що іони лужних та лужноземельних металів та ряд інших іонів не заважають при наступних

мольних співвідношеннях: 1:2000 (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cl^-); 1:200 (Zn^{2+} , Al^{3+} , F^- , Br^-); 1:20 (Co^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+}). Визначенню заважають іони Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , які маскуються амінооцтовою або малоновною кислотами.

Правильність і відтворюваність було перевірено шляхом визначення $Mo(VI)$ після його хімічно-ініційованого міцелярно-екстракційного концентрування при двох концентраціях (0,24 і 0,72 мкг/мл) протягом 2 днів. Встановлено, що відносні стандартні відхилення (RSD, %) і правильність (R, %) знаходяться в діапазоні 2,7-3,8% і 95,8-104,2% відповідно.

Таблиця 5.2

Внутрішньо- та міжденні дані про правильність та відтворюваність спектрофотометричного визначення $Mo(VI)$ з МФДОХ (8b) після попередньої міцелярної екстракції (n = 5, P = 0,95)

Введено, мкг/мл	День 1			День 2		
	Знайдено, мкг/мл	RSD, %	R, %	Знайдено, мкг/мл	RSD, %	R, %
0,24	0,25±0,01	3,3	104,2	0,23±0,01	3,6	95,8
0,72	0,70±0,02	2,7	97,2	0,73±0,04	3,8	101,4

Розроблену методику апробовано при аналізі зразків вод різних категорій, рослинному матеріалі та біологічно-активній добавці, що узагальнено в табл. 5.3.

Таблиця 5.3

**Результати спектрофотометричного визначення Мо(VI) з МФДОХ (8b)
після міцелярно-екстракційного концентрування (n = 5, P = 0,95)**

Зразок	Введено, мкг/мл	Знайдено	RSD, %	R, %
Водопровідна вода	-	0,047±0,002 мкг/мл	3,5	-
	0,12	0,169±0,009 мкг/мл	4,3	104,3
Морська вода	-	0,21±0,01 мкг/мл	4,6	-
	0,12	0,33±0,02 мкг/мл	4,8	100,0
Плоди шипшини	-	2,5±0,1 мг/100г	3,4	-
	1,0	2,5±0,1 мг/100г	4,4	104,0
Біологічно-активна добавка	-	55±3 мкг/табл.	4,5	-
	10	64±2 мкг/табл.	2,6	98,2

5.2. Міцелярно-екстракційне вилучення комплексів Мо(VI) з галогенопохідними 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірілію

Вплив рН на утворення комплексів Молибдену зі сполуками 9b та 10b показано на рис. 5.3, як видно, максимальне поглинання спостерігається при рН 1,6 та 1,5, що узгоджується з даними про комплексоутворення у водних розчинах. Зниження поглинання в кислому середовищі пов'язане з протонуванням о-ДОХ, а збільшення рН сприяє переходу катіонів молибденілу в менш реакційноздатний аніон молибдату, що негативно впливає на утворення комплексу. Досліджували також вплив концентрації хімічного ініціатору міцелярної екстракції – саліцилату натрію (рис. 5.5) та концентрацію Тритону Х-100 (рис. 5.4).

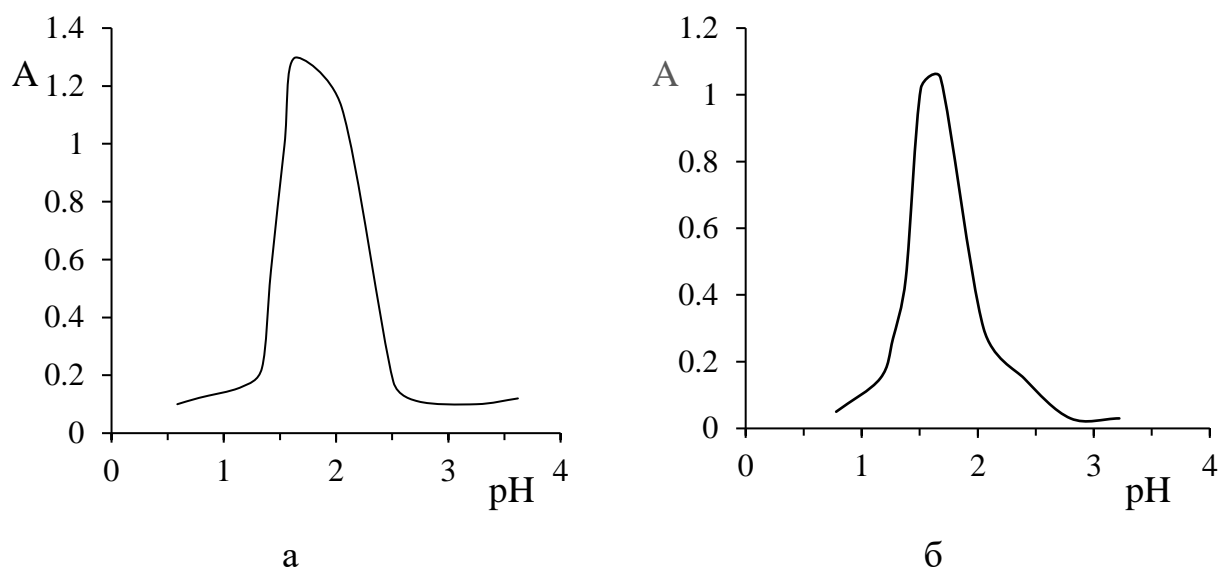


Рис. 5.3. Вплив рН на комплексоутворення і екстракцію комплексу Мо(VI) зі сполуками: а) 9b та б) 10b.

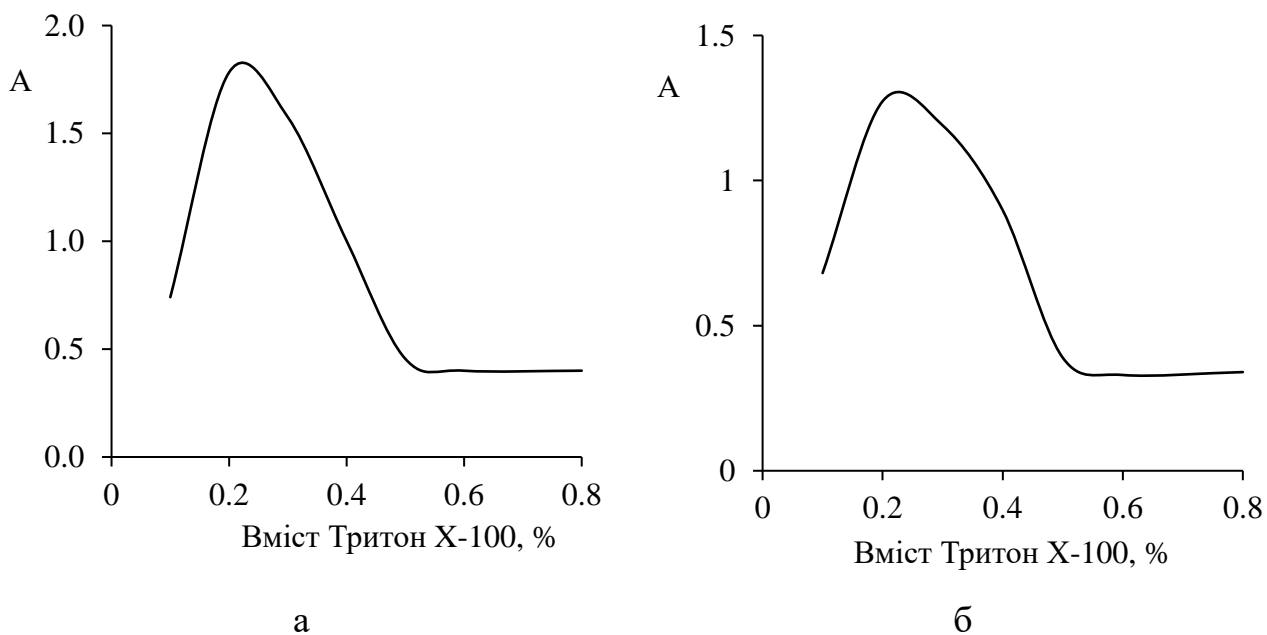


Рис.5.4. Вплив концентрації Тритону X-100 на комплексоутворення і екстракцію комплексу Мо(VI) зі сполуками: а) 9b та б) 10b.

Слід зазначити, що без введення ініціатора – саліцилату натрію не спостерігається утворення міцелярної фази Тритону X-100, вплив концентрації ініціатора на її утворення та екстракцію комплексу Мо(VI) зі сполуками 9b 10b показано на рис. 5.3. При введенні саліцилату натрію та додаванні розчину сульфатної кислоти до оптимального рН розчин мутніє і утворюється міцелярна фаза Тритону X-100. Найбільша ефективність міцелярної екстракції

спостерігається при введенні саліцилату натрію в систему як хімічного ініціатора. Для повного зв'язування Молібдену в інтенсивно забарвлений комплекс необхідно вводити $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л реагенту. Оскільки в'язка міцелярна фаза неприйнятна для прямих спектрофотометричних вимірювань її необхідно розводити відповідним розчинником. Було виявлено, що максимальна інтенсивність світлопоглинання спостерігається при використанні в якості розбавлювачів спиртів а ізопропанол використовували в подальшій роботі.

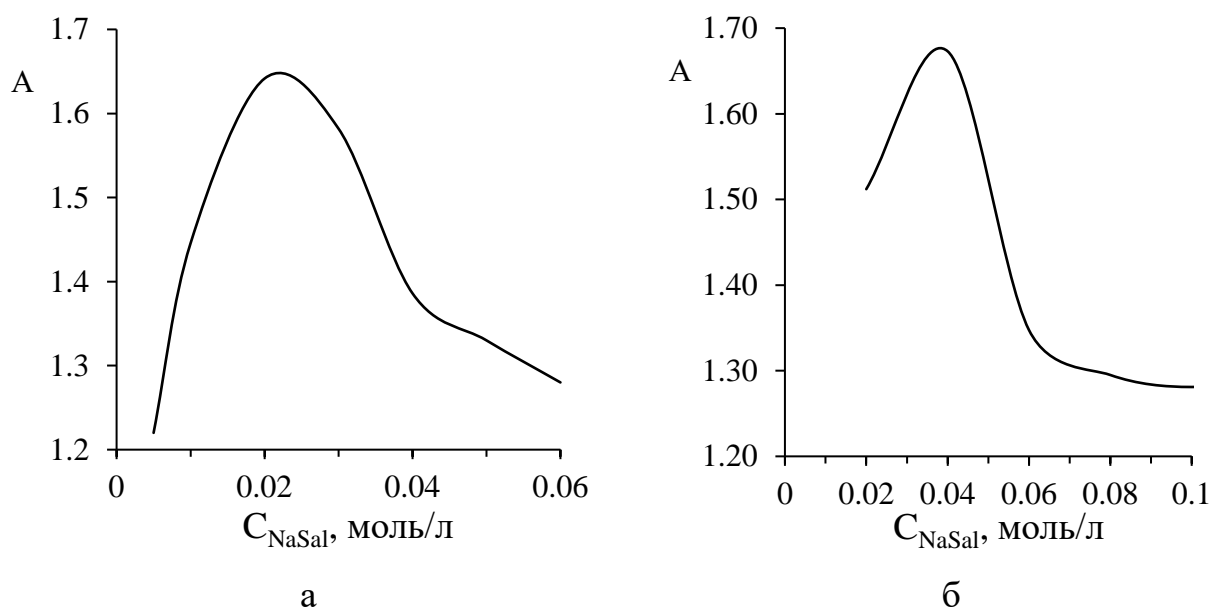


Рис.5.5. Вплив концентрації саліцилату натрію на комплексоутворення і екстракцію комплексу Мо(VI) зі сполуками: а)9b та б)10b.

В табл. 5.4 узагальнено аналітичні характеристики розроблених процедур попереднього концентрування в міцелярну фазу Тритону X-100 та спектрофотометричного визначення Молібдену(VI) з 4'-галогенопохідними 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію.

**Хіміко-аналітичні характеристики спектрофотометричного визначення
Mo(VI) з 4'-галогенопохідними МФДОХ (9b та 10b) після міцелярно-
екстракційного концентрування**

Реагент	pH _{опт}	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-5}$	Лінійний діапазон, мкг/л	LOD, мкг/л	LOQ, мкг/л
9b	1,6	530	4,3	14-160	4,7	14
10b	1,5	530	5,4	12-130	4,0	12

Виявлено, що визначенню не заважають іони лужних, лужноземельних металів, Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , а також інші іони у таких співвідношеннях: 1:2500 (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cl^- , Br^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}); 1:300 (I^- , CO_3^{2-}); 1:20 (Cu^{2+} , Al^{3+}). Заважаючий вплив іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} можна усунути, маскуючи їх натрію фторидом, аскорбіновою або маленовою кислотами.

5.3. Міцелярна екстракція комплексу 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензо[b]пірилію з Mo(VI) та її аналітичне застосування

Досліджено вплив рН на утворення комплексу Молібдену з МФДОХ (2b) та його міцелярну екстракцію:

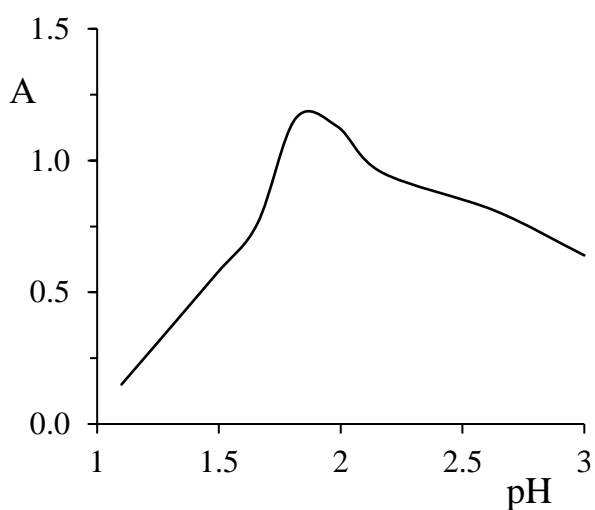


Рис. 5.6. Вплив рН на комплексоутворення та міцелярну екстракцію комплексу Mo(VI) з МФДОХ.

Як видно з рис. 5.6, максимальне поглинання спостерігається при рН 1,8. Як і у випадку з іншими похідними 6,7-дигідроксибензопірилію, це співвідноситься з даними про комплексоутворення у водних розчинах, а зниження поглинання в кислому середовищі пов'язане з протонуванням реагенту. Досліджено також вплив концентрації хімічного ініціатора – саліцилату натрію (рис.5.7, а) та Тритону Х-100 (рис. 5.7, б).

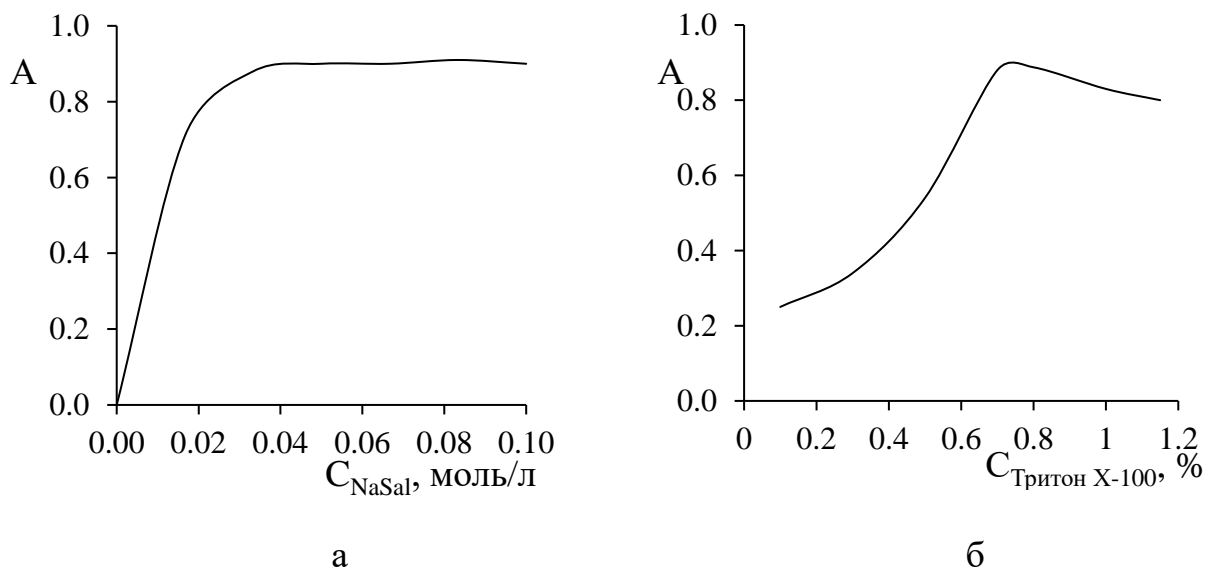


Рис. 5.7. Вплив концентрації саліцилату натрію (а) Тритону Х-100 (б) та екстракції комплексу молібдену(VI) з ДФДОХ.

Слід зазначити, що без введення саліцилату натрію утворення міцелярної фази не спостерігається. При введенні 0,02 М саліцилату натрію та додаванні розчину сульфатної кислоти (до рН 1,8) розчин одразу стає мутним і утворюється міцелярна фаза Тритону Х-100. Найбільш ефективно міцелярно-екстаркційне вилучення комплексу спостерігається при введенні 0,04 М саліцилату натрію в систему.

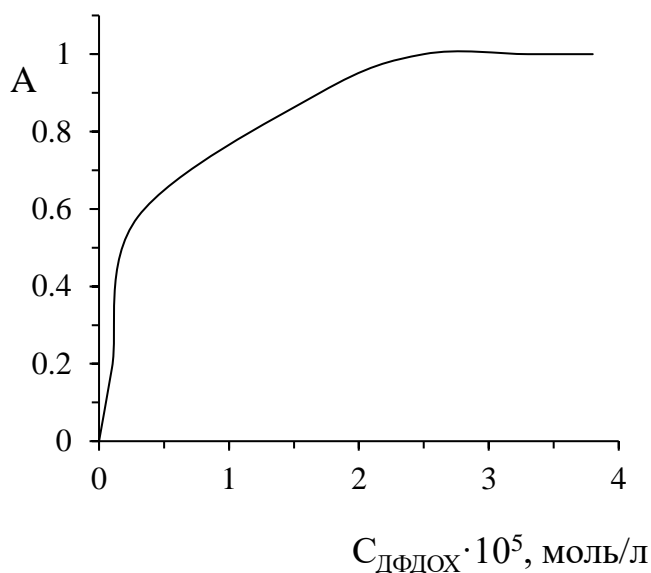


Рис. 5.8. Вплив концентрації ДФДОХ на екстракцію Мо(VI).

Як видно з рис. 5.8, для повного зв'язування молібдену в інтенсивно забарвлений комплекс необхідно ввести $2,5 \cdot 10^{-5}$ М реагенту ДФДОХ. За оптимальних умов молярний коефіцієнт світлопоглинання становить $6,2 \cdot 10^5$ л/(моль·см). Оскільки в'язка міцелярна фаза неприйнятна для прямих спектрофотометричних вимірювань, було випробувано різні розбавлювачі, такі як метанол, ацетонітрил, ацетон, етанол, ізопропанол та їх суміші, а ізопропанол виявився найбільш ефективним та використовувався у подальшій роботі.

У таблиці 5.5 узагальнено аналітичні характеристики розробленої методики попереднього концентрування та спектрофотометричного визначення Мо(VI) з ДФДОХ [17].

Таблиця 5.5

Хіміко-аналітичні характеристики методики визначення Мо(VI) з ДФДОХ

Рівняння градуувального графіку ($n = 5$)	$A = 0,0066 C_{\text{Мо(VI)}} + 0.0246$
Коефіцієнт кореляції, R^2	0,995
Лінійний діапазон (мкг/л)	7,9-160
LOD, $3\sigma_b/a$ (мкг/л)	2,3
LOQ, $10\sigma_b/a$ (мкг/л)	7,9

Правильність та відтворюваність розробленої методики оцінювали шляхом кількісного визначення Мо(VI) на двох рівнях концентрацій (15,9 та 32 мкг/л) протягом 2 днів. Відносні стандартні відхилення (RSD, %) і правильність (R, %) були в діапазоні 3,1%-4,4% та 96,5%-105,8% відповідно.

Таблиця 5.6

Внутрішньо- та міжденні дані про правильність та відтворюваність визначення Мо(VI) з ДФДОХ (2b) після попередньої міцелярної екстракції (n = 5, P = 0,95)

Введено, мкг/л	День 1			День 2		
	Знайдено, мкг/л	RSD, %	R, %	Знайдено, мкг/л	RSD, %	R, %
15,9	15,7±0,5	3,1	98,7	16,1±0,7	4,4	101,2
32,0	30,9±1,2	3,8	96,5	33,9±1,3	3,9	105,8

Встановлено, що визначенню не заважають іони лужних, лужноземельних металів, та Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , а також наступні іони у відповідних мольних співвідношеннях: 1: 3400 (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cl^- , Br^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}); 1:350 (I^- , CO_3^{2-}); 1:30 (Cu^{2+} , Al^{3+}). Заважаючий вплив іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} можна усунути, маскуючи їх фторидом натрію, аскорбіновою або маленовою кислотами [17,18].

Пропоновану методику апробовано при аналізі зразків водопровідної води та молока, а результати визначення наведено у табл. 5.7.

Результати визначення Мо(VI) з ДФДОХ (2b)

Зразок	C _{Мо} , мкг/л		RSD, %	R, %
	Введено	Знайдено		
Водопровідна вода	-	29,7±1,6	4,4	-
	10	40,3±2,1	4,1	106
Коров'яче молоко (жирне)	-	8,1±0,4	3,8	-
	10	18,3±1,0	4,2	102
Коров'яче молоко (знежирене)	-	9,7±0,5	4,5	-
	10	19,4±1,1	4,3	97

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Досліджено умови хімічного ініціювання міцелярної екстракції та показано, що використання саліцилату натрію дозволяє проводити концентрування за кімнатної температури. Запропоновані міцелярно-екстракційні системи придатні для концентрування нових аналітичних форм на основі комплексів Mo(VI) з похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію.
2. Розроблено нові прості та чутливі методики спектрофотометричного визначення Mo(VI) після його міцелярно-екстракційного концентрування за кімнатної температури. Встановлено оптимальні умови та хіміко-аналітичні характеристики розроблених методик. За оптимальних умов калібрувальні графіки лінійні ($R^2 = 0,992-0,997$) в широкому інтервалі концентрацій. Межа виявлення (LOD) і межа кількісного визначення (LOQ) Mo(VI) з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилієм відповідно складають 0,05 мкг/мл та 0,16 мкг/мл, з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(4'-хлорфеніл)бензо[b]пірилієм: LOD – 4,7 мкг/л, LOQ – 14 мкг/л, з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(4'-бромфеніл)бензо[b]пірилієм: LOD – 4,0 мкг/л, LOQ – 12 мкг/л, з 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензо[b]пірилієм: LOD – 2,3 мкг/л, LOQ – 7,9 мкг/л.
3. Розроблені методики попереднього концентрування та спектрофотометричного визначення Mo(VI) характеризуються правильністю та відтворюваністю й придатні для визначення слідових кількостей Mo(VI) та були апробовані при аналізі зразків вод різних категорій, харчових продуктів та фармацевтичних препаратів.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ

1. Camel V. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochim Acta Part B*. 2003. Vol. 58, No 7. P. 1177–1233. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00072-7)
2. Campillo N., Gavazov K., Vicas P., Hagarova I., Andruch V. Liquid-phase microextraction. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2020. Vol. 55, No 4. P. 307–326. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>
3. Campillo N., Vicas P., Šandrejovč J., Andruch V. Ten years of dispersive liquid–liquid microextraction and derived techniques. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2017. Vol. 52, No 4. P. 267–415. <https://doi.org/10.1080/05704928.2016.1224240>
4. Bazel Y., Rečlo M., Chubirka Y. Switchable hydrophilicity solvents in analytical chemistry. Five years of achievements. *Microchem. J.* 2020. Vol. 157. P. 105115. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105115>
5. Samaddar P., Sen K. Cloud point extraction: a sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. Vol. 20, No 4. 1209–1219. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.033>
6. Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch M. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: a review. *Talanta*. 2013. Vol. 110. P. 202–228. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.037>
7. de Almeida BM, Arruda MAZ, Ferreira SLC. Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2005. Vol. 40. P. 269–299. <https://doi.org/10.1080/05704920500230880>
8. Ojeda C., Rojas F. Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications. *Microchim. Acta*. 2012. Vol. 177. P. 1–21. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0717-x>
9. Kushchevskaya N., Gorbachevskii A., Doroshchuk V., Kulichenko S. Micellar extraction concentration of microcomponents by phases of nonionic SAS at the cloud point. *J. Water. Chem. Technol.* 2008. Vol. 30. P. 296–308. <https://doi.org/10.3103/S1063455X08050068>

10. Mortada W.I. Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review. *Microchem. J.* 2020. Vol. 157. P. 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
11. Altunay N., Gürkan R., Orhan U. A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for pre-concentration and determination of ultra-trace levels of copper in selected beverages and foods by flame atomic absorption spectrometry. *Food Addit. Contam. Part A.* 2015. Vol. 32, No 9. P. 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>
12. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A. Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2008. Vol. 23. P. 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>
13. Sato N., Mori M., Itabashi H. Cloud point extraction of Cu(II) using a mixture of triton X-100 and dithizone with a saltingout effect and its application to visual determination. *Talanta.* 2013. Vol. 117. P. 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.025>
14. Xia Q., Yang Y., Liu M. Vortex assisted acid-induced cloud point extraction coupled with spectrofluorometry for the determination of fluoroquinolones in environmental water samples. *Spectrosc. Lett.* 2014. Vol. 47. P. 206–213. <https://doi.org/10.1080/00387010.2013.790063>
15. Дорошук В. А., Гонта Н. А., Куличенко С. А. Фенол-индуцированная мицеллярная экстракция алифатических карбоновых кислот фазами неионного ПАВ Triton X-100. *Укр. хим. журн.* 2008. Т. 74, № 7/8. С. 41-46.
16. Snigur D., Chebotarev A., Duboviy V., Barbalat D., Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchem. J.* 2018, Vol. 142. P. 273-278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>

17. Snigur D., Barbalat D., Chebotarev A., Synievyd A., Bevziuk K. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chemical Papers*. 2021. Vol. 75. P. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
18. Клочкова А.А., Барбалат Д.А., Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В. Экстракционно-спектрофотометрическое определение Мо(VI) с хлоридом 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия. *XX Міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»*. (м. Київ, 15-17 травня 2019 р.). Київ, 2019. С. 25.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі узагальнено результати щодо синтезу органічних аналітичних реагентів із класу похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію, на основі комплексів яких з Мо(VI) запропоновано нові аналітичні форми для його спектрофотометричного визначення з попереднім хімічно-ініційованим міцелярно-екстракційним концентруванням.

1. Конденсацією β -дикарбонільних сполук з пірогалолом А здійснено синтез 10 сполук – 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію, 8 з яких одержано вперше, а структуру підтверджено наступними фізико-хімічними методами: ІЧ-КР-спектроскопія, ^1H та ^{13}C ЯМР-спектроскопія, мас-спектрометрія. Структуру 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[*b*]пірилію перхлорату підтверджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу.
2. Методами кольорометрії, спектрофотометрії та із залученням квантово-хімічних DFT-розрахунків досліджено кислотно-основні властивості похідних 6,7-дигідроксибензопірилію, встановлено константи іонізації відповідних функціональних груп та запропоновано схеми кислотно-основних перетворень досліджуваних сполук.
3. Оптимізовано умови комплексоутворення та визначено хіміко-аналітичні характеристики нових аналітичних форм на основі продуктів взаємодії Мо(VI) з похідними 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію: утворюються комплекси із молярним співвідношенням 1:2. Введення атомів галогенів призводить до зсуву рН взаємодії в більш кислу область, а введення фенільних замісників – до збільшення величин молярних коефіцієнтів світлопоглинання. Відзначено, що у випадку 6,7-дигідрокси-2-трифторметил-4-тієнілбензопірилію відбувається ступінчате комплексоутворення, а стехіометрія обох комплексів відповідає молярним співвідношенням 1:1 і 1:2.
4. Показано можливість використання нових аналітичних форм для попереднього хімічно-ініційованого міцелярно-екстракційного

концентрування Mo(VI). Встановлено, що натрію саліцилат є ефективним ініціатором міцелярної екстракції, а введення останнього призводить до миттєвого утворення міцелярної фази неіоногенної поверхнево-активної речовини Тритону X-100 вже за кімнатної температури. Визначено аналітичні характеристики найбільш ефективних систем Mo(VI) – о-ДОХ: для комплексу з 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилієм (2b) – $pH_{opt} = 1,8$, $\lambda_{max} = 560$ нм, $\epsilon = 6,2 \cdot 10^5$, лінійний діапазон 7,9-160 мкг/л; з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилієм (8b) $pH_{opt} = 2,0$, $\lambda_{max} = 530$ нм, $\epsilon = 1,0 \cdot 10^4$, лінійний діапазон 160-1800 мкг/л; з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(4'-хлорфеніл)бензо[b]пірилієм (9b) $pH_{opt} = 1,6$, $\lambda_{max} = 530$ нм, $\epsilon = 4,3 \cdot 10^5$, лінійний діапазон 14-160 мкг/л; з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-(4'-бромфеніл)бензо[b]пірилієм (10b) $pH_{opt} = 1,5$, $\lambda_{max} = 530$ нм, $\epsilon = 5,4 \cdot 10^5$, лінійний діапазон 12-130 мкг/л.

5. Запропоновані методики спектрофотометричного визначення Mo(VI) з 6,7-дигідроксибензо[b]пірилієвими сполуками після їх хімічно-ініційованого міцелярно-екстракційного концентрування успішно апробовані при аналізі зразків морської та водопровідної води, молоці, плодах шипшини та в біодобавках. Показано, що розроблені методики характеризуються задовільними метрологічними характеристиками і відрізняються від відомих аналогів за чутливістю, і при цьому є простими у виконанні та екологічно привабливими.

ДОДАТОК А

Список опублікованих праць за темою дисертації праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Чеботарєв А.Н., Снігур Д.В., **Барбалат Д.А.**, Михайлова А.С. Комплексообразование Mo(VI) и W(VI) с некоторыми производными хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах. *Укр. хим. журн.* 2016. Т. 82. №11. С. 44-51. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
2. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyiy V., **Barbalat D.**, Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum (VI). *Microchem. J.* 2018, Vol. 142. P. 273-278. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень.*
3. Снігур Д.В., Чеботарьов О.М., **Барбалат Д.О.**, Щербакова Т.М. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики фторовмісних похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію. *Укр. хим. журн.* 2018. Т. 84, № 5. P.50-55. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів.*
4. Chebotarev A., **Barbalat D.**, Guzenko O., Zhrebko M., Snigur D. Complexation of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium and its halogen derivatives in solutions. *Ukr. Chem. Journ.* 2020. Vol 86, No 3. P.26-34. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
5. Snigur D., **Barbalat D.**, Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron.* 2020. Vol. 76, No 42. P. 131514. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці.*

6. Snigur D., **Barbalat D.**, Chebotarev A., Synievyd A., Bevziuk K. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chemical Papers*. 2021. Vol. 75. P. 1823–1830. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
7. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Снігур Д. В., **Барбалат Д.О.** Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд). *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2021. Т. 26, № 2(78). С. 73-88. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*

праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

8. **Барбалат Д.О.**, Чеботарьов О.М., Михайлова А.С., Снігур Д.В. Комплексоутворення Mo(VI) та W(VI) з деякими флуоровмісними похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах. *XVI Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017»: збірник наукових праць*. (м. Львів, 28-31 травня 2017 р.). Львів, 2017. С. А19. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів.*
9. **Barbalat D.**, Chebotarev A., Dubovyi V., Bevziuk K., Snigur D. Room Temperature Cloud Point Extraction: Application for Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Molybdenum (VI). *EastWest Chemistry Conference*. (Lviv, October 10-12, 2018). Lviv, 2018. P. 133. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів.*
10. Клочкова А.А., **Барбалат Д.А.**, Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В. Экстракционно-спектрофотометрическое определение Mo(VI) с хлоридом 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия. *XX Міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»*. (м. Київ,

- 15-17 травня 2019 р.). Київ, 2019. С. 25. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів.*
11. Жеребко М.В., **Барбалат Д.О.**, Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Комплексоутворення Mo(VI) з деякими галогенопохідними перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах. *XVII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії.* (м. Дніпро, 20-23 травня 2019 р.). Дніпро, 2019. С. 13. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів.*
 12. **Барбалат Д.О.**, Чеботарьов О.М., Синєвид А.С., Снігур Д.В. Спектрофотометричне визначення молібдену(VI) після його міцелярно-екстракційного концентрування. *Всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю «Аналітична хімія – методи та інструменти».* (м. Ужгород, 15-17 травня 2019 р.). Ужгород, 2019. С. 35. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів.*
 13. **Барбалат Д.О.**, Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики нових похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. *Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні Тенденції».* (м. Київ, 21-23 жовтня 2020 р.). Київ, 2020. С. 18. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів.*
 14. **Барбалат Д.О.**, Клочкова А.О., Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Вплив природи аніону на деякі спектроскопічні характеристики солей 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію. *XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії».* (м. Київ, 20-22 травня 2020 р.). Київ, 2020. С. 195. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів.*

15. **Барбалат Д.О., Снігур Д.В., Чеботарьов О.М.** Міцелярна екстракція комплексів Mo(VI) з галогенпохідними перхлорату 6,7дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію. *XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії»*. (м. Київ, 19-21 травня 2021 р.). Київ, 2021. С. 8. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів.*

ДОДАТОК Б

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з наукової роботи
Д.б.н. проф.

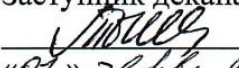
Іваниця В.О.
«01» серпня 2021 р.

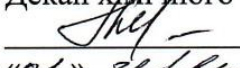
«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з науково-педагогічної роботи; к.б.н., доц.

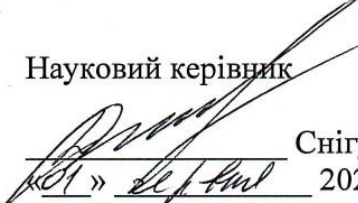
Запорожченко О.В.
«01» серпня 2021 р.

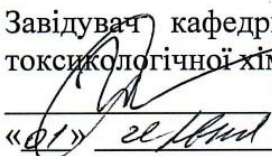
АКТ впровадження результатів науково-дослідної роботи в навчальний процес

Наукові та науково-практичні результати дисертаційної роботи «Синтез і хіміко-аналітичні характеристики нових похідних 6,7-дигідроксибензопірилію та їх застосування в комбінованих спектрофотометричних методах аналізу», впроваджені здобувачем Барбалатом Дмитром Олександровичем в навчальний процес на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І Мечникова при розробці лабораторної роботи «Спектрофотометричне визначення Mo(VI) з 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилієм в пробах морської води після міцелярно-екстракційного концентрування» до дисципліни вільного вибору «Комплексні сполуки в хімічному аналізі» для студентів 1 курсу магістратури факультету хімії та фармації.

Заступник декана з наукової роботи

Тимчук А.Ф.
«01» серпня 2021 р.

Декан хімічного факультету

Менчук В.В.
«01» серпня 2021 р.

Науковий керівник

Снігур Д.В.
«01» серпня 2021 р.

Завідувач кафедри аналітичної та токсикологічної хімії

Чеботарьов О.М.
«01» серпня 2021 р.