

АНОТАЦІЯ

Дубовий В.П. Нові аналітичні форми на основі комплексів Cu(II) з деякими похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та їх застосування в аналізі – 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.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню умов взаємодії Cu(II) з деякими похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та їх екстракційного вилучення для розробки екстракційно-фотометричних, зокрема мікроекстракційних та міцелярно-екстракційних методик визначення Cu(II) в об'єктах різної природи.

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

У **першому розділі** представлено огляд літератури, в якому розглянуто форми існування іонів Купруму у водних розчинах, їх реакційну здатність та особливості взаємодії з неорганічними та органічними лігандами. Відмічено, що незважаючи на численність лігандів, здатних до взаємодії з іонами Купруму(I, II), та запропонованих на їх основі аналітичних форм, одним із напрямків, що продовжує розвиватись, залишається пошук нових, більш ефективних органічних реагентів із покращеними хіміко-аналітичними характеристиками.

Відзначено, що на даний час спектрофотометрія та атомно-абсорбційна спектроскопія залишаються одними з найбільш доступних і простих методів визначення слідових кількостей Купруму(II), а чутливість визначення може бути суттєво збільшена за рахунок попереднього концентрування. Причому в якості методу для ефективного концентрування мікрокількостей Купруму(II) раціонально розглядати міцелярну екстракцію.

Коротко узагальнено інформацію щодо можливостей міцелярно-екстракційного концентрування фазами на основі неіоногенних поверхнево-активних речовин. Показано, що для інтенсифікації міцелярно-екстракційного

вилучення мікрокомпонентів запропоновано ультразвукове та мікрохвильове опромінення, проте можливості хімічного ініціювання утворення міцелярної фази мало досліджені.

У **другому розділі** описано умови та основні етапи експериментальних досліджень, охарактеризовано обладнання та апаратура, які використані у роботі, наведені вихідні речовини та методики приготування їх розчинів.

У **третьому розділі** досліджено комплексоутворення в системах «Купрум(II)–ДОХ» та встановлено, що взаємодія компонентів супроводжується батохромним зсувом смуги світлопоглинання до $\lambda=480$ нм, $\lambda=540$ нм та $\lambda=560$ нм для ДМДОХ, МФДОХ та ДФДОХ відповідно. Встановлені хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії у розчинах: Cu(II):ДМДОХ = 1:2, ($pH_{\text{опт}}$ 4,1; $\epsilon_{480} = 0,5 \cdot 10^4$); Cu(II):МФДОХ = 1:2, ($pH_{\text{опт}}$ 4,5; $\epsilon_{540} = 3,0 \cdot 10^4$); Cu(II):ДФДОХ = 1:2, ($pH_{\text{опт}}$ 5,0; $\epsilon_{560} = 3,5 \cdot 10^4$). Запропоновано схему реакції, згідно з якою комплексоутворювачем виступає катіон Cu^{2+} , а похідні ДОХ вступають у реакцію у формі відповідної ангідрооснови.

Показано, що введення фенільних замісників у положення 2 та 4 бензопірилієвого циклу реагентів при переході від ДМДОХ до ДФДОХ призводить до підвищення оптимального рН взаємодії, збільшення молярного коефіцієнта світлопоглинання та контрастності реакцій, а також призводить до утворення більш міцних комплексів: $\lg\beta$ складає 9,0; 9,4 та 10,1 для комплексів з ДМДОХ, МФДОХ та ДФДОХ відповідно.

На прикладі комплексу Купруму(II) з МФДОХ показано можливість та оптимізовані умови екстракційного вилучення. Показано, що найбільш повно комплекс екстрагується ізоаміловим спиртом, а рівновага екстракції встановлюється протягом 45-60 с, а розраховані коефіцієнт розподілу (D) і ступінь екстракційного вилучення (R) відповідно складають 61 і 92%. Загалом найбільш інтенсивно забарвленими є комплекси Купруму (II) з МФДОХ та ДФДОХ, а відповідні нові аналітичні форми на їх основі представляються ефективними для розробки комбінованих спектроскопічних методик визначення слідових кількостей Cu(II).

Четвертий розділ. Оптимізовано умови екстракційного вилучення комплексу Купруму(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію складу 1:2, що утворюється в розчині при рН 4,5. Показано, що найкращим екстрагентом є ізоаміловий спирт, а екстракційна рівновага досягається протягом 1 хвилини при співвідношенні органічної і водної фаз 1:5. Розроблено екстракційно-спектрофотометричну методику визначення Cu(II) в інтервалі 0,02-0,96 мкг/мл з використанням хлориду 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію, яка характеризується високою чутливістю (LOD = 0,007 мкг/мл) і відносною простотою та була апробована при аналізі вод різних категорій.

Оптимізовано умови дисперсійної рідинної напівмікроекстракції для попереднього концентрування Cu(II) з використанням хлориду 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію: рН 5, максимум смуги поглинання 570 нм та змішаний екстрагент, що містить 1 мл хлороформу та 1 мл метанолу. В оптимальних умовах калібрувальний графік лінійним у діапазоні концентрації Cu(II) 4,32–65 мкг/л, а межа виявлення становить 1,29 мкг/л. Методику було апробовано при аналізі зразків гірських порід та водопровідної води.

Запропоновано нові ініціатори міцелярної екстракції за кімнатної температури. Показано, що натрієві (амонійні) солі ароматичних карбонових кислот (бензойної, о-, м- та п-толуїлових кислот) спричиняють спонтанне утворення міцелярної фази Тритону X-100, яка придатна для цілей аналітичного концентрування. Пропонований спосіб міцелярно-екстракційного концентрування Купруму(II) у вигляді комплексів з хлоридами (перхлоратами) 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію використано для подальшого спектрофотометричного детектування Купруму(II), а розроблені методики було апробовано при аналізі зразків води.

У п'ятому розділі вперше показано принципову можливість поєднання хімічно-ініційованої міцелярної екстракції з полумневою та електротермічною атомно-абсорбційною спектроскопією. Показано, що нові аналітичні форми на

основі комплексів Купруму(II) з похідними хлориду (перхлорату) 6,7-дигідроксибензопірилію є зручними для розробки на їх основі комбінованих атомно-абсорбційних методик визначення мікрокількостей Купруму(II) після їх міцелярно-екстракційного концентрування за кімнатної температури.

Вивчено і оптимізовано умови міцелярно-екстракційного концентрування Cu(II) у вигляді комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію в хімічно-індуковану міцелярну фазу неіоногенного ПАР Тритону X-100. Градувальний графік для атомно-абсорбційного визначення Cu(II) з полумневою атомізацією лінійний в інтервалі концентрацій 5,0-213 мкг/л, а межі виявлення і визначення відповідно складають 1,5 і 5,0 мкг/л. Розроблену методику апробовано при аналізі природних і питних вод, а відносне стандартне відхилення не перевищує 4%.

Досліджено і оптимізовано умови атомно-абсорбційного з електротермічною атомізацією визначення слідових кількостей Купруму(II) після його хімічно-ініційованого міцелярно-екстракційного вилучення у формі комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію. Градувальний графік прямолінійний в інтервалі концентрацій 0,3-110 мкг/л, а межі виявлення і визначення відповідно рівні 0,1 і 0,3 мкг/л. Розроблену методику апробовано при аналізі бутильованих мінеральних вод, а відносне стандартне відхилення не перевищує 5%.

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

Ключові слова: спектрофотометрія, Купрум(II), атомно-абсорбційна спектрофотометрія, міцелярна екстракція, рідинна екстракція, комплексоутворення, поверхнево-активні речовини, аналіз води.

Список публікацій здобувача

- праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. А.Н. Чеботарёв, В.П. Дубовый, А.В. Демчук, А.А. Клочкова, Д.В. Снигур.
Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида

- (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах. Укр. хим. журн. 2018. Т. 84(8). С.104-109
2. A.N. Chebotarev, **V.P. Dubovyi**, A.V. Demchuk, D.A. Barbalat, D.V. Snigur *Extraction-spectrophotometric determination of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride in waters of various categories*. J. Water Chem. Technol. 2019. V. 41. P. 170–174. <http://dx.doi.org/10.3103/S1063455X19030068> (**Web of Science, Q4**)
 3. A. Chebotarev, A. Klochkova, V. Dubovyi, D. Snigur *Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination*. Acta Chimica Slovenica. 2020 V. 67(4). P. 1118-1123. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2020.5939> (**Scopus, Q3**)
 4. D. Snigur, A. Chebotarev, V. Dubovyi, D. Barbalat, A. Klochkova *Room temperature cloud point extraction: an application to preconcentration and spectrophotometric determination of Copper(II)*. J. Serb. Chem. Soc. 2020. V. 85(1). P. 89-96. <http://dx.doi.org/10.2298/JSC190212087S> (**Scopus, Q3**)
- **праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**
5. **В.П. Дубовий**, А.В. Демчук, А.А. Клочкова, Д.В. Снігур *Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах*. XX Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». Одеса. 2018. С.72.
 6. **V. Dubovyi**, A. Chebotarev, A. Demchuk, A. Klochkova, D. Snigur *Extraction-spectrophotometric determination of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride in waters*. Eastwest Chemistry Conference. 2018. Lviv. 2018. P-055.
 7. **В. Дубовий**, О. Чеботарьов, А. Клочкова, Д. Снігур *Мицелярно-екстракційне концентрування та спектрофотометричне визначення купруму(II)*. Тези допов. Всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю. “Аналітична хімія - методи та інструменти” Ужгород. 2019. С. 44.

8. **В.П. Дубовий**, А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снігур *Новые аналитические формы для спектрофотометрического определения меди(II) на основе ее комплексов с производными дигидроксibenзопирилия*. Тези доповідей Київської Конференції з аналітичної хімії Сучасні Тенденції. Київ, 2020. С.62
9. **В.П. Дубовий**, А.О. Макарська, Д.В. Снігур, О.М. Чеботарьов *Атомно-абсорбційне визначення купруму(II) після його міцелярно-екстракційного концентрування*. XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». Київ. 2020. С. 13.
10. **В.П. Дубовий**, Д.В. Снігур, О.М. Чеботарьов *Спектрофотометричне визначення купруму (II) після його міцелярно-екстракційного концентрування*. XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». Київ. 2021. С. 14.

SUMMARY

Dubovy V.P. New analytical forms based on Cu(II) complexes with some derivatives of 6,7-dihydroxybenzopyrylium and their application in the analysis - Qualification 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.

The dissertation is devoted to the study of the conditions of the interaction of Cu(II) with some derivatives of 6,7-dihydroxybenzopyrylium and their extraction for the development of extraction-photometric, in particular microextraction and micellar-extraction methods for the determination of Cu(II) in objects of different nature.

In the **introduction** the relevance of the topic is substantiated, the goal and objectives of the research are formulated, the scientific novelty and practical significance of the obtained results are noted.

The **first section** presents a literature review in which the forms of existence of copper ions in aqueous solutions, their reactivity and features of interaction with inorganic and organic ligands are considered. It is noted that despite the numerous ligands capable of interacting with Copper(I, II) ions and the analytical forms presented on their basis, the search for new, more efficient organic reagents with improved chemical-analytical characteristics remains one of the directions that continues to develop.

It is noted that currently spectrophotometry and atomic absorption spectroscopy remain one of the most accessible and simple methods of the determination of trace quantities of Copper(II), and the sensitivity of the determination can be significantly increased by pre-concentration. Moreover, it is rational to consider micellar extraction as a method for efficient concentration of trace amounts of copper(II).

The information about the possibilities of micellar extraction concentration by phases based on non-ionic surfactants is summarized briefly. It is shown that ultrasonic and microwave irradiation have been proposed to intensify micellar extraction of microcomponents, but insufficient attention has been paid to the possibilities of

chemical initiation of micellar phase formation.

The **second section** describes the conditions and the main stages of the experimental studies, describes the equipment and apparatus used in the work, gives the initial materials and methods for preparing of their solutions.

The **third section** investigates the complexation in the systems "Copper (II) - DOC" and it was found that the interaction of components is accompanied by the bathochromic shift of the light absorption band $\lambda = 480$ nm, $\lambda = 540$ nm and $\lambda = 560$ nm for DMDOC, MPhDOC and DPhDOC, respectively. The chemical-analytical characteristics of the interaction products in solutions: Cu(II):DMDOC = 1:2, (pH_{opt} 4.1; $\epsilon_{480} = 0.5 \cdot 10^4$); Cu(II):MPhDOC = 1:2, (pH_{opt} 4.5; $\epsilon_{540} = 3.0 \cdot 10^4$); Cu(II):DPhDOC = 1:2, (pH_{opt} 5.0; $\epsilon_{560} = 3.5 \cdot 10^4$). The probable chemistry of the interaction has been proposed according to which Cu^{2+} cation acts as a the complexing agent, and DOC derivatives react in the form of the corresponding anhydrobase.

It was shown that the introduction of phenyl substituents at positions 2 and 4 of the benzopyrylium cycle of reagents in the transition from DMDOC to DPhDOC leads to an increase in the optimal pH of the interaction, an increase of molar absorption coefficient and reactions contrast, and also leads to the formation of stronger complexes: $\lg\beta$ are 9.0; 9.4 and 10.1 for complexes with DMDOC, MPhDOC and DPhDOC respectively.

The possibility and optimized conditions of extraction are shown by the example of the Copper(II) complex with MPhDOC. It is shown that the complex is most fully extracted with isoamyl alcohol, and the extraction equilibrium is established within 45-60 s, and the calculated distribution coefficient (D) and the degree of extraction (R) are 61 and 92% respectively. In general, Copper(II) complexes with MPhDOC and DPhDOC are the most intensely colored, and the corresponding new analytical forms on their basis seem to be effective for the development of combined spectroscopic methods for determination of trace amounts of Cu(II).

The **fourth section**. The conditions of extraction of the Copper(II) complex with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride of 1:2 composition formed in solution at pH 4.5 are optimized. It is shown that the best extractant is isoamyl

alcohol, and the extraction equilibrium is reached within 1 minute at a ratio of organic and aqueous phases 1:5. The extraction-spectrophotometric method for the determination of Cu(II) in the range of 0.02-0.96 $\mu\text{g/mL}$ using 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride, which is characterized by high sensitivity (LOD = 0.007 $\mu\text{g/mL}$) and relative simplicity and has been tested in the analysis of waters of various categories.

The conditions of dispersion liquid semi-microextraction for pre-concentration of Cu(II) using 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride were optimized: pH 5, maximum absorption band 570 nm and mixed extractant containing 1 ml of chloroform and 1 ml of methanol. Under optimal conditions, the calibration graph is linear in the range of Cu(II) concentrations of 4.32–65 $\mu\text{g/L}$, and the detection limit is 1.29 $\mu\text{g/L}$. The technique was tested in the analysis of rock samples and tap water.

New initiators of micellar extraction at room temperature are proposed. It is shown that sodium (ammonium) salts of aromatic carboxylic acids (benzoic, o-, m- and p-toluic acids) cause the spontaneous formation of the micellar phase of Triton X-100, which is suitable for analytical concentration. The proposed method of micellar extraction concentration of Copper(II) as complexes with chlorides (perchlorates) of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium and 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium was used for further spectrophotometric detection of Copper(II), and the developed techniques were tested in the analysis of water samples.

The **fifth section** shows the fundamental possibility of combining chemically-initiated micellar extraction with flame and electrothermal atomic absorption spectroscopy for the first time. It is shown that new analytical forms based on complexes of Copper(II) with derivatives of chloride (perchlorate) of 6,7-dihydroxybenzopyrylium are convenient for development on their basis of combined atomic absorption methods for the determination of microquantities of copper(II) after their micellar extraction concentration at the room temperature.

The conditions of micellar extraction concentration of Cu(II) as a complex with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride in the chemically induced micellar phase of nonionic surfactant Triton X-100 were studied and optimized. The

calibration graph is linear in the concentration range of 5.0-213 µg/L, and the limits of detection and determination are 1.5 and 5.0 µg/L, respectively. The developed technique was tested in the analysis of natural and drinking water, and the relative standard deviation does not exceed 4%.

The conditions of atomic absorption with electrothermal atomization of determination of trace amounts of Copper(II) after its chemically initiated micellar extraction in the form of complex with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride were investigated and optimized. The calibration graph is linear in the range of concentrations of 0.3-110 µg/L, and the limits of detection and determination are respectively 0.1 and 0.3 µg/L. The developed technique was tested in the analysis of bottled mineral water, and the relative standard deviation does not exceed 5%.

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

Key words: spectrophotometry, Copper (II), atomic absorption spectrophotometry, micellar extraction, liquid extraction, complexation, surfactants, water analysis.

List of publications

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

1. А.Н. Чеботарёв, **В.П. Дубовый**, А.В. Демчук, А.А. Клочкова, Д.В. Снигур. *Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах.* Укр. хим. журн. 2018. Т. 84(8). С.104-109
2. A.N. Chebotarev, **V.P. Dubovyi**, A.V. Demchuk, D.A. Barbalat, D.V. Snigur *Extraction-spectrophotometric determination of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride in waters of various categories.* J. Water Chem. Technol. 2019. V. 41. P. 170–174. <http://dx.doi.org/10.3103/S1063455X19030068> (**Web of Science, Q4**)

3. A. Chebotarev, A. Klochkova, V. Dubovyi, D. Snigur *Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination*. Acta Chimica Slovenica. 2020 V. 67(4). P. 1118-1123. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2020.5939> (**Scopus, Q3**)
4. D. Snigur, A. Chebotarev, V. Dubovyi, D. Barbalat, A. Klochkova *Room temperature cloud point extraction: an application to preconcentration and spectrophotometric determination of Copper(II)*. J. Serb. Chem. Soc. 2020. V. 85(1). P. 89-96. <http://dx.doi.org/10.2298/JSC190212087S> (**Scopus, Q3**)
- **Works that confirm the approbation of the thesis materials:**
5. **В.П. Дубовый**, А.В. Демчук, А.А. Клочкова, Д.В. Снигур *Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксibenзопирилия в растворах*. XX Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». Одеса. 2018. С.72.
6. **V. Dubovyi**, A. Chebotarev, A. Demchuk, A. Klochkova, D. Snigur *Extraction-spectrophotometric determination of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride in waters*. Eastwest Chemistry Conference. 2018. Lviv. 2018. P-055.
7. **В. Дубовий**, О. Чеботарьов, А. Клочкова, Д. Снігур *Мицелярно-екстракційне концентрування та спектрофотометричне визначення купруму(II)*. Тези допов. Всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю. “Аналітична хімія - методи та інструменти” Ужгород. 2019. С. 44.
8. **В.П. Дубовый**, А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур *Новые аналитические формы для спектрофотометрического определения меди(II) на основе ее комплексов с производными дигидроксibenзопирилия*. Тези доповідей Київської Конференції з аналітичної хімії Сучасні Тенденції. Київ, 2020. С.62

9. **В.П. Дубовий**, А.О. Макарська, Д.В. Снігур, О.М. Чеботарьов *Атомно-абсорбційне визначення купруму(II) після його міцелярно-екстракційного концентрування. XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». Київ. 2020. С. 13.*
10. **В.П. Дубовий**, Д.В. Снігур, О.М. Чеботарьов *Спектрофотометричне визначення купруму (II) після його міцелярно-екстракційного концентрування. XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». Київ. 2021. С. 14.*