

ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ФЕДИШИН ОРЕСТ СТЕПАНОВИЧ

УДК 543.422.3:542.61:547.556.33: 546.302

ДИСЕРТАЦІЯ

**ПОХІДНІ 1-(5-БЕНЗИЛТІАЗОЛ-2-ІЛ)АЗОНАФТАЛЕН-2-ОЛУ ТА ДЕЯКІ
АЗОЛІДНИ В СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОМУ ТА
ПОЛЯРОГРАФІЧНОМУ АНАЛІЗІ**

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

_____ Федішин О.С.

Науковий керівник:
Тимошук Олександр Сергійович
кандидат хімічних наук, доцент

Львів – 2023

АНОТАЦІЯ

Федишин О.С. **Похідні 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та деякі азолідони в спектрофотометричному та полярографічному аналізі.** - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія. Львівський національний університет імені Івана. Франка, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2023.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню хіміко-аналітичних властивостей нових аналітичних реагентів, які є похідними 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу, а саме: 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-олу, 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу, 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу та деяких азолідонів: 4-(N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)гідразино]-бензойної кислоти, 5-[2-(4-гідроксифеніл)гідразиніліден]-4-імінотіазолідин-2-ону та їхній взаємодії з іонами металів, що стало підставою для розроблення нових аналітичних методик. Більшість методик було апробовано під час аналізу складних об'єктів.

У **вступі** обґрунтована актуальність теми, сформульована мета і задачі дослідження, зазначена наукова новизна та практична значимість отриманих результатів.

У **першому розділі** представлений огляд літератури, в якому детально описано використання тіазолілазо барвників в аналітичній хімії. Тіазолілазо барвники широко використовують в аналітичній хімії як індикатори та реагенти наприклад, для визначення іонів металів у різних зразках, включаючи воду, ґрунт, продукти харчування та біологічні зразки. Ці реагенти характеризуються здатністю утворювати стійкі інтенсивно забарвлені комплекси з різними іонами металів. Показано, що цей клас реагентів широко використовується не лише у спектрофотометрії, але і для твердофазної екстракції, рідинної хроматографії, у методах осадження та в електрохімічних методах аналізу. Значна кількість

публікацій за останні 10 років вказує, що цей клас реагентів є затребуваним досі. Показано, що реагенти цього класу широко використовують для визначення перехідних елементів, рідкісно-земельних металів та навіть проявляють антибактеріальні властивості за наявності іонів благородних металів. Проте, здається, ці реагенти ще мають великий потенціал для застосування в системах концентрування. Широкий спектр потенційних методів застосування для визначення як неорганічних, так і органічних речовин робить тіазолілазо барвники потужними реагентами для аналітичних вимірювань. Потенціал тіазолілазо барвників у дослідженнях видоутворення досі нехтується. Завдяки отриманим хорошим аналітичним характеристикам, таких як межа виявлення, молярний коефіцієнт світлопоглинання та точність запропонованих методик визначення із застосуванням тіазолілазо барвників, було продемонстровано, що ці сполуки є перспективними для аналізу мікроелементів. Подальші дослідження в цих областях можуть призвести до створення нових цікавих, вибіркової і чутливих аналітичних методик. Окрім того, показано, що азолідони, які входять до тіазолілазореагентів, знайшли широке застосування у галузі медицини та фармації. Зроблено висновок, що цілеспрямована модифікація представників цього класу реагентів може суттєво покращити вибірковість нових аналітичних методик.

У **другому розділі** описано виготовлення вихідних та робочих розчинів та головні характеристики обладнання, яке використовувалось в роботі, описано основні та проміжні етапи синтезу похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу: 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (NBnTAN), 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (MBnTAN), 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (MOBnTAN), 4-(N¹-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)гідразино]-бензойної кислоти (ІТУВА) та 5-[2-(4-гідроксифеніл)гідразиніліден]-4-імінотіазолідин-2-ону (HPIT). Структуру NBnTAN, MBnTAN та MOBnTAN підтверджено методами ¹H та ¹³C ЯМР, кореляційної спектроскопії (COSY), гетероядерного одинарного квантово-кореляційного експерименту (HSQC), гетероядерної

кореляції множинних зв'язків (HMBC) та ІЧ спектроскопії. Встановлено, що введення нітрозамісника суттєво впливає на розміщення протонів та атомів карбону у спектрах ЯМР, так як хімічний зсув на спектрах є більший порівняно з іншими похідними. Методом ^1H ЯМР підтверджено будову азолідонів: ІТУВА та НРІТ. Описано Основні формули, за якими здійснювалися розрахунки метрологічних розрахунків розроблених методик визначення. За допомогою комп'ютерного моделювання розраховано просторову будову молекули 3-нітропохідного та склад комплексної сполуки NBnTAN з іонами Pd(II) . Теоретично підтверджено експериментальні дослідження будови молекули методами ЯМР та ІЧ спектроскопії. Досліджено вплив нітрогрупи на електронну густину молекули у порівнянні з VnTAN . Визначено реакційні центри похідних VnTAN , які беруть участь у реакції комплексоутворення з іонами металів та просторову будову комплексної сполуки. За допомогою комп'ютерного моделювання пояснено вигляд спектру комплексної сполуки NBnTAN з іонами Pd(II) . Дослідження флуоресцентних властивостей похідних VnTAN показало, що останні мають слабе світіння за 310 нм та присутня інтенсивніша смуга за 350 нм, якщо збуджувати речовину за довжини хвилі 275 нм. Таке світіння характерне для 3-нітро та 4-метокси похідних. 4-метилпохідне має лише одну слабку смугу випромінювання за 350 нм при збудженні випромінюванням з $\lambda = 320$ нм. Спектри флуоресценції змінюються зі зміною кислотності середовища.

Третій розділ присвячений спектрофотометричним досліджуванням речовин та їхніх комплексних сполук з іонами перехідних та благородних металів. Розраховані ефективні значення молярних коефіцієнтів похідних VnTAN (NBnTAN , MBnTAN та MOVnTAN) та деяких азолідонів (ІТУВА, та НРІТ). Встановлено, що практично для всіх досліджуваних середовищ ефективний молярний коефіцієнт світлопоглинання для 3-нітропохідного VnTAN є меншим порівняно з MBnTAN та MOVnTAN . Встановлено, що природа замісника для похідних VnTAN практично не впливає на положення максимуму у спектрі світлопоглинання реагентів у етанольному та водно-

етанольному розчинах. Вперше досліджено, що ефективне значення молярного коефіцієнту реагента залежить від природи органічного розчинника та введеної групи, так, для 4-метил та 4-метокси похідних ефективне значення молярного коефіцієнта світлопоглинання становить $1,33 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$, а для 3-нітропохідного його значення становить $8,30 \times 10^3 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$. Розраховано умовні константи кислотності MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN ($pK_{a1} = 0; 0,37$ та $0,39$; $pK_{a2} = 8,8, 8,7$ та $8,7$ відповідно). Значення констант кислотності вказують на можливість утворення комплексних сполук у широкому діапазоні кислотності середовища. Спектрофотометричним методом підтверджена взаємодія азолідонів з іонами платинових металів, зокрема ІТУВА з іонами Pd(II) та НРІТ з іонами Ir(IV). Комплексна сполука в цих системах утворюється зі співвідношенням компонентів метал : азолідон = 1:1. Спектрофотометрично доведено утворення комплексних сполук похідних BnTAN з іонами Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II) та Pd(II). Значення максимуму світлопоглинання для комплексних сполук з 3-нітропохідним завжди зсунуте у бік коротших хвиль порівняно з комплексними сполуками з 4-метил та 4-метокси похідними. Дослідження впливу кислотності середовища показало, що комплексні сполуки MOBnTAN з іонами металів існують у вузькому діапазоні значень кислотності середовища порівняно з MBnTAN. Встановлено, що природа замісника не впливає на співвідношення компонентів у комплексній сполуці і для усіх випадків становить 1:2 (метал : реагент).

У **четвертому розділі** описано дослідження електрохімічних властивостей похідних BnTAN методом полярографії з лінійною розгорткою потенціалу. У процесі відновлення реагентів беруть участь іони гідрогену, а характер процесу відновлення – необоротний. Природа струму процесу відновлення – адсорбційна. Встановлено, що наявність іонів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II) та Cd(II) у розчинах похідних BnTAN призводить до зменшення піку реагента зі збільшенням концентрації іонів металу та/або спостерігається виникнення додаткового піку відновлення, катодно зсунутого відносно піку реагента. Це підтверджує комплексоутворення в досліджуваних системах. Одержані дані

полярографічних досліджень добре узгоджується із спектрофотометричними даними, зокрема стосовно оптимальних умов комплексоутворення, та підтверджують співвідношення компонентів у комплексних сполуках.

П'ятий розділ присвячений опису розроблених спектрофотометричних, екстракційно-фотометричних та полярографічних методик визначення паладію, іридію, купруму, кобальту, феруму, кадмію та цинку з використанням похідних 1,3-тіазолу. Загалом, на основі взаємодії MBnTAN, MOBnTAN, NBnTAN, HPIT та ITYBA з іонами металів було розроблено 15 методик визначення останніх та проведено апробацію на різноманітних складних об'єктах (стандартних сплавах, каталізаторі, резисторі, інтерметалідах, вітаміні B12).

Ключові слова: спектрофотометрія, полярографія, 1,3-тіазоли, азолідони, комплексні сполуки, DFT розрахунки, азобарвники, екстракція, сплави, комплекс з металами, рідинна мікроекстракція, важкі метали, аналітична хімія, ІЧ спектри; люмінесценція.

SUMMARY

Fedyshyn O.S. **Derivatives of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol and some azolidones in spectrophotometric and polarographic analysis.** - Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the field 10 - Natural Sciences, specialty 102 - Chemistry. Ivan Franko National University of Lviv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2023.

The dissertation is devoted to the study of the chemical-analytical properties of new analytical reagents: 1-[(5-(3-nitrobenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol, 1-[(5-(4-methylbenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol, 1-[(5-(4-methoxybenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol 4-(N'-(4-imino-2-oxo-

thiazolidin-5-ylidene)hydrazino]-benzoic acid, 5-[2-(4-hydroxyphenyl)hydraziny-lidene]-4-iminothiazolidin-2-one and their interaction with metal ions, followed by the development of new analytical methods and testing on real complex objects.

The introduction substantiates the relevance of the topic, formulates the goal and task of the research, indicates the scientific novelty and practical significance of the obtained results.

The first section provides a review of the literature in which the use of thiazolyl azo dyes in analytical chemistry is described in detail. Thiazolylase dyes are widely used in analytical chemistry as indicators and reagents, for example, for the determination of metal ions in various samples, including water, soil, food, and biological samples. These reagents are characterized by the ability to form stable, intensely colored complexes with various metal ions. It is shown that these reagents are widely used not only in spectrophotometry, but also for liquid chromatography, solid-phase extraction, in electrochemical methods and in precipitation methods. A number of publications indicate that these reagents are still in demand. It has been shown that reagents of this class are widely used for the determination of transition elements, rare earth metals and even exhibit antibacterial properties in the presence of noble metal ions. However, it seems that these reagents still have great potential for application in concentration systems. The wide range of potential applications for the determination of both inorganic and organic substances makes thiazolylase dyes powerful reagents for analytical measurements. The potential of thiazolylase dyes in speciation studies is still neglected. Due to the obtained good analytical characteristics, such as detection limit, molar absorption coefficient and accuracy of the proposed methods of determination using thiazolylase dyes, it was demonstrated that these compounds are promising for the analysis of trace elements. Further research in these areas may lead to new interesting, selective and sensitive analytical techniques. In addition, it is shown that azolidones, which are part of thiazolyl azoreagents, have found wide application in the field of medicine and pharmacy. It was concluded that targeted modification of representatives of these reagents can significantly improve the selectivity of new analytical methods.

The second section describes the main and intermediate stages of the synthesis of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol derivatives: 1-[(5-(3-nitrobenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol (NBnTAN), 1-[(5-(4-methylbenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol (MBnTAN) and 1-[(5-(4-Methoxybenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol (MOBnTAN). The structure of NBnTAN, MBnTAN, and MOBnTAN was confirmed by ^1H and ^{13}C NMR, correlation spectroscopy (COSY), heteronuclear single quantum correlation (HSQC), heteronuclear multiple bond correlation (HMBC), and IR spectroscopy. It was established that the introduction of a nitro substituent significantly affects the placement of protons and carbon atoms in the NMR spectra, as the chemical shift in the spectra is greater compared to other derivatives. The structure of azolidones: ITYBA and HPIT was confirmed by the ^1H NMR method. The main formulas used to calculate the metrological calculations of the developed methods of determination are described. With the help of computer modeling, the spatial structure of the 3-nitro derivative molecule and the composition of the complex compound NBnTAN with Pd(II) ions were calculated. Experimental studies of the structure of the molecule using the methods of NMR and IR spectroscopy have been theoretically confirmed. The influence of the nitro group on the electron density of the molecule in contrast to BnTAN was investigated. The reaction centers of BnTAN derivatives, which participate in the reaction of complex formation with metal ions, and the spatial structure of the complex compound were determined. The appearance of the spectrum of the complex compound NBnTAN with Pd(II) ions was explained with the help of computer simulation. A study of the fluorescent properties of BnTAN derivatives showed that the latter have a weak glow at 310 nm and a more intense band at 350 nm is present when the substance is excited at a wavelength of 275 nm. This glow is characteristic of 3-nitro and 4-methoxy derivatives. The 4-methyl derivative has only one weak emission band at 350 nm when excited by radiation with $\lambda = 320$ nm. Fluorescence spectra change with changes in the acidity of the medium.

The third section is devoted to spectrophotometry of the studied substances and their complex compounds with metal ions. The effective values of molar ratios of BnTAN derivatives (NBnTAN, MBnTAN and MOBnTAN) and some azolidones (ITYBA and HPIT) were calculated. It was established that for almost all studied media, the effective molar light absorption coefficient for the 3-nitro derivative BnTAN is lower compared to MBnTAN and MOBnTAN. It was established that the nature of the substituent for BnTAN derivatives practically does not affect the position of the maximum in the light absorption spectrum of reagents in ethanol and water-ethanol solutions. For the first time, it was investigated that the effective value of the molar coefficient of the reagent significantly depends on the amount of solvent and the introduced group, for example, for 4-methyl and 4-methoxy derivatives, the effective value of the molar coefficient of light absorption is $1.33 \times 10^4 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$, and for the 3-nitro derivative, its value is $8.30 \times 10^3 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$. Conditional acidity constants of MBnTAN, MOBnTAN and NBnTAN ($\text{pK}_{a1} = 0; 0.37$ and 0.39 ; $\text{pK}_{a2} = 8.8, 8.7,$ and $8.7,$ respectively) The values of the acidity constants indicate the possibility of formation of complex compounds in a wide range of medium acidity The spectrophotometric method confirmed the interaction of azolidones with platinum metal ions, in particular ITYBA with Pd(II) ions and HPIT with Ir(IV) ions. A complex compound in these systems is formed at a ratio of metal: azolidone = 1:1 components. The formation of complex compounds of BnTAN derivatives with Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II) and Pd(II) ions was proven spectrophotometrically. The maximum absorption value for complex compounds with 3-nitro derivatives is always shifted towards shorter wavelengths compared to complex compounds with 4-methyl and 4-methoxy derivatives. It was established that when 4-methyl- and 4-methoxy derivatives interact with Co(II) ions, the difference between the absorption maxima of complex compounds is 30 nm, and when these reagents interact with Cd(II) ions, the difference is 55 nm. nm (water-ethanol medium). The study of the influence of the acidity of the environment showed that complex compounds of MOBnTAN with metal ions exist in a narrower range of values of the acidity of the environment compared to MBnTAN. It was

established that the nature of the substituent does not affect the ratio of components in the complex compound and in all cases it is 1:2 (metal: reactant).

The fourth section describes the study of the electrochemical properties of BnTAN derivatives by the method of voltammetry with a linear sweep of the potential at r.u.e. Hydrogen ions participate in the process of reduction of reagents, and the nature of the process of reduction is irreversible. The character of the current of the reduction process at the mercury electrode is adsorptive. It was established that the presence of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), and Cd(II) ions in solutions of BnTAN derivatives leads to a decrease in the peak of the reagent with an increase in the concentration of metal ions and/ or by the appearance of an additional reduction peak, cathodically shifted relative to the reactant peak. This confirms complex formation in the studied systems. The obtained data of voltammetric studies are in good agreement with the data of spectrophotometry, in particular with regard to the optimal conditions of complex formation and confirm the ratio of components in complex compounds.

The fifth section is devoted to the description of the developed spectrophotometric, extraction-photometric and polarographic methods for the determination of palladium, iridium, copper, cobalt, ferrum, cadmium and zinc using 1,3-thiazole derivatives. In total, based on the interaction of MBnTAN, MOBnTAN, NBnTAN, HPIT and ITYBA with metal ions, 13 methods for determining the latter on various complex objects (standard alloys, catalysts, resistors, intermetallics, vitamin B12) have been developed and tested.

Key words: spectrophotometry, polarography, 1,3-thiazoles, azolidones, complex compounds, DFT calculations, azo dyes, extraction, alloys, complex with metals, liquid microextraction, heavy metals, analytical chemistry, IR spectra; luminescence.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Tymoshuk O.S., **Fedyshyn O.S.**, Oleksiv L.V., Rydchuk P.V., Patsai I.O. A new method of control over the content of palladium in intermetallic alloys. *Materials Science*. 2019. Vol. 55. No. 3. P. 455-459. (Scopus, Q3)
<https://doi.org/10.1007/s11003-019-00325-9>
2. Tymoshuk O., Oleksiv L., **Fedyshyn O.**, Rydchuk P., Matiychuk V., Chaban, T. A New Reagent for Spectrophotometric Determination of Ir (IV): 5-[2-(4-Hydroxyphenyl) hydrazineylidene]-4-iminothiazolidin-2-one (HPIT). *Acta Chimica Slovenica*. 2020. Vol. 67. No. 3. P. 970-976. (Scopus, Q3)
<http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2020.6046>
3. Tymoshuk O.S., **Fedyshyn O.S.**, Oleksiv L.V., Rydchuk P.V., Matiychuk V.S. Spectrophotometric determination of palladium (II) Ions using a new reagent: 4-(N'-(4-imino-2-oxo-thiazolidine-5-ylidene)-hydrazino)-benzoic acid (p-ITYBA). *Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 2020, Article ID 8141853. (Scopus, Q2)
<https://doi.org/10.1155/2020/8141853>
4. Tymoshuk S.V., **Fedyshyn O.S.**, Kobryn L.O., Patsay I.O., Oleksiv L.V., Tymoshuk O.S. Voltammetric determination of vitamin B12 using some azo dyes. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. Vol. 29. No. 2. 179-191. (Scopus, Q4). <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.207847>
5. **Fedyshyn O.**, Bazel' Y., Fizer M., Sidey V., Imrich J., Vilкова M., Barabash O., Ostapiuk Y., Tymoshuk, O. Spectroscopic and computational study of a new thiazolylazonaphthol dye 1-[(5-(3-nitrobenzyl)-1, 3-thiazol-2-yl) diazenyl] naphthalen-2-ol. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 304. 112713. (Scopus, Q1) <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112713>
6. Bazel' Y., Sidey V., Fizer M., **Fedyshyn O.**, Vojtekova V., Reiffová K., Tymoshuk O. Palladium determination with a new dye PNBTAN: Structural,

UV-VIS, and DFT study. *Journal of Molecular Structure*. 2021. Vol. 1246, P. 131150.

(Scopus, Q2) <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131150>

7. **Федишин О.**, Ридчук П., Пацай І., Тимошук О. Спектрофотометричне визначення іонів кадмію (II) з новим тiazолілазо реагентом. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2022. Вип. 63. Ч. 1. С. 207-216. <https://doi.org/10.30970/vch.6301.207>
8. **Федишин О.**, Олексів Л., Тимошук С., Тимошук О. Вольтамперометричне визначення Ni(II) з використанням 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл] нафтален-2-олу. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*, Vol. 1. No. 63. P. 170-180. <https://doi.org/10.30970/vch.6301.170>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Федішин О, Тупис А., Тимошук О. Екстракційно-фотометричне та екстракційно-вольтамперометричне дослідження взаємодії Pd(II) з 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олом. XVI наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017» - ЛНУ імені Івана Франка. Львів 28-31 травня 2017. С. У42.
2. Федішин О., Тимошук О. Вольтамперометрія 3-нітро-1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу Синтез і аналіз біологічно активних речовин і лікарських субстанцій: тези доповідей Всеукр. наук.-практ. конф. з міжнар. участю, присвяченої 80-річчю з дня народження доктора фармацевтичних наук, професора О.М. Гайдукевича (12-13 квітня 2018 р.). – Х.: НФаУ, 2018. – С. 219.
3. Федішин О., Тимошук О. Полярнографічне та спектрофотометричне визначення 4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4Н-піразол-4-іліден)-гідразино]-бензенсульфонату натрію. Всеукр. наук. конф. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (16 травня 2018 року). Матеріали конф. – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2018. – С. 54-55.

4. Федішин О., Тимошук О. Спектрофотометричне дослідження взаємодії 3-нітро-1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу з іонами Cu(II) Всеукр. наук. конф. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (16 травня 2018 року). Матеріали конф. – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2018. – С. 25.
5. Fedyshyn O., Tymoshuk O., Bazel Y. Organic Solvent's Influence on Adsorption Spectra of Complex Compound Pd(II) with 3-Nitro-(1(5-Benthiltiazol-2-il)Azo-Naphtalen-2-ol. New trends in chemistry, Faculty of Science of P.J. Šafárik University in Košice. November 9, 2018, p. 20.
6. Fedyshyn O., Tymoshuk O., Bazel Y. A simple non-extractive method for the spectrophotometric sequential injection determination of copper(II) with novel thiazolylazo dyes New trends in chemistry, Faculty of Science of P.J. Šafárik University in Košice. November 8, 2019, p. 25.
7. Федішин О., Тимошук О., Базель Я. Вивчення аналітичних властивостей 1-[5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл]азонафтален-2-олу. Аналітична хімія - методи та інструменти – Ужгородський національний університет. Ужгород, 15-17 травня 2019. С. 19.
8. Федішин О., Тимошук О., Базель Я. Дослідження хіміко-аналітичних властивостей похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу. Зб. наук. праць : XVIII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2021” (31 травня – 2 червня 2021).- Львів 2021. – С. У 11.
9. Гавронська М.О., Уколова М.В., Білогубка В.М., Кулинич А.І., Федішин О.С. 1-[5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл]азонафтален]-2-ол – новий фотометричний реагент для визначення Pd(II). Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2021): зб. тез доп. IV Міжнар. (XIV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених (23–25 березня 2021 р.). – м. Вінниця / Донецький національний університет імені Василя Стуса. – С. 12.

10. Федішин О., Тимошук О., Базель Я. Люмінесцентні властивості похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та їхніх комплексів з перехідними металами. Зб. тез доп. XXII міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Сучасні проблеми хімії» (19-21 травня 2021).- Київ 2021. – С. 17.

Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. Патент України на корисну модель № 142649. МПК G01N 21/17 (2006) G01N 21/25 (2006) G01N 21/27 (2006) G01N 21/35 (2006) G01J 3/00 (2006) G01J 3/28 (2006) G01J 3/42 (2006) G01J 3/46 (2006). Спосіб екстракційно-фотометричного визначення іонів паладію(II) / О.С. Федішин, О.С. Тимошук, П.В. Ридчук – № u201910676 – заявл. 28.10.2019; опубл. 25.06.2020, Бюл. № 12. Заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	20
ВСТУП	23
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	29
1.1 Загальна характеристика тіазолілазобарвників	31
1.2 Застосування тіазолілазобарвників у методах аналітичної хімії	32
1.2.1 Застосування тіазолілазобарвників у методах спектрофотометрії	32
1.2.2 Застосування тіазолілазобарвників у методах твердофазної екстракції	35
1.2.3 Застосування тіазолілазобарвників у методах рідинної хроматографії	37
1.2.4 Застосування тіазолілазобарвників у методах рідинної екстракції	38
1.2.5 Застосування тіазолілазобарвників у методах міцелярної екстракції	39
1.2.6 Застосування тіазолілазобарвників у методах твердофазної спектрометрії	40
1.2.7 Застосування тіазолілазобарвників в реакціях осадження	41
1.2.8 Застосування тіазолілазобарвників у електрохімічних методах	41
1.2.9 Інші методи застосування тіазолілазобарвників	42
1.3 Загальна характеристика азолідонів	43
1.4 Хімічні, фізико-хімічні та медичні властивості азолідонів.	44
1.4.1 Взаємодія азодідонів з іонами металів	44
1.4.2 Спектрофотометрія азолідонів	45
1.4.3 Застосування азолідонів в медицині та інші застосування	46
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	48

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	50
РОЗДІЛ 2 ОБЛАДНАННЯ, СИНТЕЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ТА ПРИГОТУВАННЯ РЕАГЕНТІВ	74
2.1 Приготування розчинів реагентів	75
2.1.1 Пробопідготовка реальних об'єктів для аналізу	77
2.2 Обладнання	79
2.3 Методи розрахунку констант кислотності, молярного коефіцієнта та ступеня вилучення похідних $VnTAN$	80
2.4 Синтез та підтвердження структури реагентів	84
2.4.1 Синтез похідних 1-[5-бензил-(1,3-тіазол-2-іл)азо]нафтален- 2-олу	84
2.4.2 Синтез азолідонів	89
2.4.3 Дослідження структури похідних 1-(5-бензил-1,3-тіазол-2- іл)азонафтален-2-олу методами ЯМР	91
2.4.4 ІЧ-спектральна характеристика похідних 1-(5-бензил-1,3- тіазол-2-іл)азонафтален-2-олу	100
2.5 Дослідження флуоресценції похідних $VnTAN$	102
2.6 Загальні обчислення теорії функціонала густини структури $NBnTAN$	109
2.7 Теоретичні розрахунки в ІЧ –спектрах $NBnTAN$	112
2.8 Теоретичні розрахунки в ЯМР -спектроскопії $NBnTAN$	114
2.9 Порівняння електронної структури $NBnTAN$ та $VnTAN$	117
2.10 Теоретичні дослідження реакційної здатності $NBnTAN$	120
2.11 Моделювання геометрії комплексної сполуки $Pd-NBnTAN$	123
2.12 Моделювання спектрофотометричної поведінки комплексної сполуки $Pd-NBnTAN$	127
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	131
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	132
РОЗДІЛ 3 СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПОХІДНИХ $VnTAN$,	

ДЕЯКИХ АЗОЛІДОНІВ ТА ЇХНІХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК З МЕТАЛАМИ	147
3.1 Спектрофотометрія похідних VnTAN та деяких азолідонів	148
3.1.1 Молекулярні спектри поглинання етанольних та водно-етанольних розчинів похідних VnTAN	148
3.1.2 Спектрофотометричне дослідження деяких азолідонів	152
3.2 Визначення констант кислотності похідних VnTAN	157
3.3 Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних VnTAN та деяких азолідонів з іонами металів	160
3.3.1 Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних VnTAN з іонами Fe(II)	166
3.3.2 Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних VnTAN з іонами Co(II)	171
3.3.3. Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних VnTAN з іонами Ni(II)	176
3.3.4 Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних VnTAN з іонами Cu(II)	181
3.3.5 Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних VnTAN з іонами Zn(II)	185
3.3.6 Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних VnTAN з іонами Pd(II)	190
3.3.7 Спектрофотометричне дослідження взаємодії ІТУВА з іонами Pd(II)	194
3.3.8 Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних VnTAN з іонами Cd(II)	197
3.3.9 Спектрофотометричне дослідження взаємодії НРІТ з іонами Ir(IV)	202
3.4 Спектрофотометричне дослідження похідних VnTAN та їхніх комплексних сполук в середовищі органічних	

розчинників.	204
3.4.1 Спектрофотометричне дослідження похідних VnTAN в середовищі органічних розчинників	204
3.4.2 Спектрофотометричне дослідження толуенових розчинів MBnTAN	206
3.4.2.1 Екстракційно-фотометричне дослідження взаємодії іонів Co(II) з MBnTAN	207
3.4.2.2 Екстракційно-фотометричне дослідження взаємодії іонів Cu(II) з MBnTAN	209
3.4.2.3 Екстракційно-фотометричне дослідження взаємодії іонів Cd(II) з MBnTAN	211
3.5 Мікроекстракційне дослідження взаємодії похідних VnTAN з іонами Cu(II) та Pd(II)	213
3.5.1 Мікроекстракційне дослідження взаємодії іонів Cu(II) з MBnTAN	215
3.5.2 Мікроекстракційне дослідження взаємодії іонів Pd(II) з NBnTAN	218
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	225
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	226
РОЗДІЛ 4 ПОЛЯРОГРАФІЯ ПОХІДНИХ VnTAN ТА ЇХНІХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК З МЕТАЛАМИ	233
4.1 Полярографія NBnTAN та MOBnTAN у водно-спиртових розчинах	234
4.2 Полярографічне дослідження взаємодії NBnTAN з іонами Co (II).	240
4.3 Полярографічне дослідження взаємодії похідних VnTAN з іонами Ni (II)	243
4.4 Полярографічне дослідження взаємодії MOBnTAN з іонами Cu(II).	246

4.5.	Полярографічне дослідження взаємодії MOVnTAN з іонами Zn(II) , Fe(II) та Cd(II)	248
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	250
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	251
	РОЗДІЛ 5 МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИК ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ТА ЇХ АПРОБАЦІЯ НА РЕАЛЬНИХ ОБ'ЄКТАХ.	254
5.1	Селективність розроблених методик визначення іонів металів з похідними VnTAN та деяких азолідонів	257
5.2	Методики визначення іонів металів з похідними VnTAN та деяких азолідонів	261
5.3	Хіміко-аналітичні характеристики розроблених методик	268
5.4	Апробація розроблених методик	273
5.5	Перспективи та особливості практичного використання одержаних результатів.	282
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5	284
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	285
	ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	292
	ДОДАТКИ	295

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ВЕРХ	Високоєфективна рідинна хроматографія
ДМСО	Диметилсульфоксид
ІЧ	Інфрачервона спектроскопія
МЕ	Міцелярна екстракція
МЕСП	Молекулярний електростатичний потенціал
МНЧ	Магнітні наночастинки
НКВ	Нековалентні взаємодії
ПАР	Поверхнево-активні речовини
ППУ	Пінополіуретан
р.к.е.	Ртутний крапельний електрод
РПД	Рентгенівська порошкова дифракція
ТФГ	Теорія функціонала густини
ТФЕ	Твердофазна екстракція
ТФС	Твердофазна спектрометрія
УБС	Універсальна буферна суміш
УФ	Спектрофотометрія в ультрафіолетовій ділянці
ФЛЕ	Функція локалізації електронів
ЯМР	Спектроскопія ядерного магнітного резонансу
δ	Хімічний зсув, мч
ϵ	Ефективне значення молярного коефіцієнту світлопоглинання, $\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$
λ	Довжина хвилі, нм
μ	Іонна сила розчину
ω	Масова частка речовини, %
A	Оптична густина розчину

BnTAN	1-(5-бензил-1,3-тіазол-2-іл)азонафтален-2-ол
C	Молярна концентрація, моль/л
C_n	Межа визначення, моль/л
C_{min}	Межа виявлення, моль/л
COSY	Кореляційна спектроскопія
D	Розмірність дипольного моменту виражена в дебаях
E	Потенціал відновлення, В
GLAO	функція одноелектронної системи, яка була збурена зовнішнім магнітним полем
HMBC	Гетероядерна кореляція множинних зв'язків
HPIT	5-[2-(4-гідроксифеніл)гідразиніліден]-4-імінотіазолідин-2-он
HSQC	Гетероядерний одинарний квантово-кореляційний експеримент
I	Сила струму, А
l	Товщина поглинаючого шару, см
ITYBA	4-(N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)гідразино]-бензойна кислота
MBnTAN	1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-ол
MOBnTAN	1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-ол
n	Кількість повторень експерименту
NBnTAN	1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-ол
P	Надійна ймовірність
pH	Показник кислотності середовища
pK _a	Від'ємний логарифм значення константи кислотності

R	Коефіцієнт кореляції
R _w	Ступінь вилучення, %
RDG	Рівномірний розподіл електронів
TAC	2-(2-тіазолілазо)- <i>p</i> -крезол
TAN	1-(2-тіазолілазо)-2-нафтол
TAR	4-(2-тіазолілазо)-резорцин
S ²	Дисперсія результатів
V	Швидкість розгортки потенціалу, В/с

ВСТУП

Актуальність теми. Спектрофотометричні та полярографічні методи є одними із найбільш поширених методів фізико-хімічного аналізу, які використовують у промислових та дослідницьких лабораторіях. Спектрофотометричні методи дозволяють безпосередньо відстежувати хімічні перетворення в часі, що вигідно вирізняє їх серед фізичних та фізико-хімічних методів, які є більш чутливими, проте також і дороговартісними. Полярографія дає змогу вивчення окисно-відновних перетворень реагентів та їхніх комплексних сполук.

Пошук нових органічних реагентів із заданими аналітичними властивостями залишається одним із актуальних напрямків аналітичної хімії. Тіазолілазо барвники є важливим класом органічних реагентів-комплексоутворювачів. Комплексні сполуки барвників цього класу з іонами металів характеризуються високою стійкістю, проте тіазолілазо барвники взаємодіють з дуже великою кількістю іонів металів, тобто не виявляють високої вибірковості. Тому аналіз складних об'єктів часто є трудомістким, оскільки супроводжується складною пробопідготовкою. Ймовірно такі властивості реагентів пов'язані з тим, що, як правило, всі атоми більшості азобарвників в просторі розташовані в одній площині, а взаємодія з іонами металів супроводжується утворенням міцних октаедричних або тетраедричних структур. З метою підвищення селективності визначення цікавим та актуальним завданням є дослідження тіазолілазо барвників, для яких частина замісників розташовується під просторовим кутом до площини тіазолу, що досягається цілеспрямованим органічним синтезом. Це, очевидно, може призвести до зменшення стійкості комплексних сполук з визначуваним іоном, але, водночас, може забезпечити вищу вибірковість унаслідок створення стеричних перешкод для процесу комплексоутворення з іонами супутніх елементів.

З огляду на екологічну ситуацію важливою є розробка мікроекстракційних методик визначення, що дасть змогу зменшити використання токсичних розчинників та буде відповідати нормам «зеленої хімії».

Отже, перспективним є розроблення нових методик визначення іонів металів з новими похідними тiazолілазо барвниками та азолідонами. Тiazолілазо барвники легко піддаються модифікації, їхній синтез є дешевий. Водночас ці реагенти є перспективними протипухлинними реагентами, які зараз активно вивчаються..

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

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науково-тематичними планами і державними бюджетними темами “Закарпатські цеоліти в аналітичній хімії розсіяних елементів, бактерицидних, проти пухлинних засобів та інших біологічно активних речовин” (номер державної реєстрації 0116U001541), “Синтез та дослідження біологічної активності, хіміко-аналітичних властивостей похідних 1,3-тіазолу та 4-азолідону з використанням авторського обладнання” (номер державної реєстрації 0116U001541), “Нові композиції метал-клиноптилоліт для потреб аналітичної хімії, біології та охорони здоров'я” (номер державної реєстрації 0122U001599), “Функціонально-орієнтований дизайн нових азолів – біологічно активних речовин та аналітичних реагентів” (номер державної реєстрації 0122U001615).

Частина досліджень проводилась згідно із науковими програмами Вишеградського фонду в університеті Павла Йозефа Шафарика у Кошицях, Словаччина (01.09.2018–30.06.2019 р.р., № 51810283; 01.09.2019–30.06.2020 р.р., №51910482).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягає в дослідженні нових похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та деяких азолідонів, їхніх фізико-хімічних властивостей, процесів комплексоутворення з іонами металів,

та розробленні простих і вибіркових спектрофотометричних та полярографічних методик визначення металів у реальних об'єктах.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити такі задачі:

- підтвердити структуру реагентів методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії;
- дослідити фізико-хімічні властивості реагентів методами спектрофотометрії, полярографії, флуориметрії;
- встановити оптимальні умови утворення забарвлених сполук MBnTAN, MOBnTAN, NBnTAN, ІТУВА, НРІТ з іонами металів;
- підтвердити взаємодію полярографічним методом;
- вивчити вплив супутніх іонів на процес взаємодії іонів металів з досліджуваними реагентами;
- розробити спектрофотометричні, екстракційно-фотометричні та полярографічні методики визначення іонів металів на основі їхньої взаємодії з MBnTAN, MOBnTAN, NBnTAN, ІТУВА, НРІТ;
- на модельних розчинах перевірити правильність розроблених методик; апробувати розроблені методики на реальних складних об'єктах.

Об'єкт дослідження – 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-ол, 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-ол, 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-ол, 4-(N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)гідразино)-бензойна кислота, 5-[2-(4-гідроксифеніл)гідразиніліден]-4-імінотіазолідин-2-он.

Предмет дослідження – взаємодія іонів металів з 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олом, 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олом, 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олом, 4-(N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)гідразино)-бензойною кислотою, 5-[2-(4-гідроксифеніл)гідразиніліден]-4-імінотіазолідин-2-оном.

Методи дослідження – ЯМР-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, флуориметрія, спектрофотометрія в ультрафіолетовій та видимій областях спектру, мікроекстракція, полярографія.

Наукова новизна одержаних результатів. Досліджено структуру та властивості нових похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтаден-2-олу методами ЯМР ^1H та ^{13}C , кореляційної спектроскопії (COSY), гетероядерного одинарного квантово-кореляційного експерименту (HSQC), гетероядерної кореляції множинних зв'язків (HMBC) та ІЧ-спектроскопії. Для похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтаден-2-олу вперше отримано 3D-спектри флуоресценції та розраховано константи кислотності.

Вперше знайдені спектрофотометричні характеристики нових реагентів в водних та неводних (органічні розчинники) середовищах: NBnTAN ($\overline{\varepsilon}_\lambda = (0,74-1,25) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); MBnTAN ($\overline{\varepsilon}_\lambda = (1,1-1,5) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); MOBnTAN ($\overline{\varepsilon}_\lambda = (1,2-1,5) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); ІТУВА ($\overline{\varepsilon}_\lambda = (1,6-2,4) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) та НРІТ ($\overline{\varepsilon}_\lambda = (1,2-2,0) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Розраховано умовні константи кислотності MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN ($pK_{a1} = 0; 0,37$ та $0,39; pK_{a2} = 8,8, 8,7$ та $8,7$ відповідно). Спектрофотометричним та полярографічним методами встановлено утворення нових продуктів взаємодії реагентів з іонами Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Ir(IV) та Pd(II). ІТУВА з іонами Pd(II) та НРІТ з іонами Ir(IV) утворюють комплексні сполуки зі співвідношенням компонентів 1:1, а MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN з іонами Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Pd(II) зі співвідношенням компонентів 2:1. Для досліджених систем встановлені оптимальні умови взаємодії та розраховані ефективні значення молярних коефіцієнтів відповідних комплексних сполук. Новизна та оригінальність проведених досліджень захищена патентом України на корисну модель “Спосіб екстракційно-фотометричного визначення іонів паладію(II)” та публікаціями у журналах, які входять до наукометричної бази Scopus.

Практичне значення одержаних результатів. На основі експериментальних досліджень розроблено 15 аналітичних (2 полярографічні, 4 спектрофотометричні, 9 екстракційно-фотометричних) методик визначення іонів металів з використанням MBnTAN, MOBnTAN, NBnTAN, ІТУВА та НРІТ. Дві екстракційно-фотометричні методики (для визначення Pd(II) та

Cu(II)) розроблено у варіанті мікроекстракційного визначення, що не потребує використання значних кількостей органічних розчинників і відповідає принципам “зеленої хімії”. Розроблені методики успішно апробовано при аналізі складних реальних об’єктів (стандартні сплави, каталізатор, резистор, інтерметаліди, вітамін B12).

Результати дослідження впливу введеного замісника на хіміко-аналітичні властивості реагенту було використано у навчальному процесі при викладанні дисципліни “Органічні реагенти в аналізі”. Розроблену екстракційно-фотометричну методику визначення іонів Pd(II) за утворенням комплексної сполуки з 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олом уведено в лабораторний практикум курсу «Пробопідготовка в хімічному аналізі» для студентів 1 року навчання підготовки магістрів на кафедрі аналітичної хімії, хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка. В лабораторний практикум курсу «Оптичні методи аналізу» для студентів 4 року навчання на кафедрі аналітичної хімії, хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка впроваджено лабораторну роботу з екстракційно-фотометричного визначення іонів Cu(II) за утворенням комплексної сполуки з 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олом.

Особистий внесок здобувача. У дисертаційному дослідженні Федішин О. С. провів аналіз та систематизацію літературних даних за тематикою роботи. Постановка мети і завдань дослідження, а також аналіз, узагальнення отриманих результатів проведені спільно з науковим керівником к.х.н., доц. О.С. Тимошуком. Синтез тіазолілазо барвників здійснювався у співпраці з к.х.н., доц Ю.В. Остап’юком та д.х.н., професором В.С. Матійчуком, а синтез азолідонів здійснювався у співпраці з к.фарм.н., доц Т.І. Чабаном. Розшифрування ЯМР спектрів проведено спільно з док. філософ. наук в галузі хімії доц. Я. Імріхом (університет Павла Йозефа Шафарика у Кошицях, Словаччина). Зйомка, розшифрування ІЧ спектрів та перевірка флуоресцентних властивостей досліджуваних реагентів здійснювалися безпосередньо

здобувачем. Дослідження азолідонів здійснювалося спільно з к.х.н. Л.В. Олексів. Спектрофотометричне та полярографічне дослідження комплексних сполук досліджуваних реагентів з іонами металів проводилося спільно з к.х.н., доц. П.В. Ридчуком. Полярографічні дослідження виконано на обладнанні, розробленому MTechLab (науковий керівник к.х.н., доц. І.О. Пацай). Розробку мікроекстракційних методик здійснено спільно з д.х.н., професором Я.Р. Базелем. Теоретичні розрахунки та комп'ютерне моделювання здійснено у співпраці з к.х.н., доц. кафедри органічної хімії М. Фізером та к.х.н. В. Сідеєм з Ужгородського національного університету. Написання та підготовка статей та тез доповідей здійснювалася здобувачем.

Апробація результатів дисертації. Основні матеріали дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на наступних конференціях: Наукові конференції «Львівські хімічні читання» (Львів, 2017, 2021), Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю, присвяченій 80-річчю з дня народження доктора фармацевтичних наук, професора О.М. Гайдукевича (Харків, 2018), Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2018), *New trends in chemistry* (Kosice, 2018, 2019), Аналітична хімія - методи та інструменти (Ужгород, 2019), Хімічні проблеми сьогодення (Вінниця, 2021), Сучасні проблеми хімії (Київ, 2021).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 8 статей у фахових періодичних наукових виданнях, зокрема 6 у виданнях, які індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science та 10 тез доповідей на конференціях, отримано 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку цитованої літератури, що нараховує 300 джерел, містить 107 рисунків, 7 схем, 58 таблиць та 5 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 180 сторінок машинописного тексту.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Азосполуки представляють найбільшу і найважливішу групу синтетичних барвників. Ці речовини мають структуру $Ar - N=N - Ar'$, де Ar та Ar' позначають будь-які ароматичні групи. Група, яка містить зв'язок ($-N=N-$), називається азогрупою і є хромофором, який надає колір цим сполукам. Для утворення азогрупи можна використовувати багато комбінацій $ArNH_2$ та $Ar'NH_2$ (або $Ar'OH$). Ці різні комбінації породжують різноманітні кольори, такі як жовтий, оранжевий, червоний, коричневий та синій. Виробництво азобарвника включає обробку ароматичного аміну нітритною кислотою, в результаті чого діазо-іон стає проміжним продуктом. Цей процес відомий як діазотування. Серед цих барвників особливої уваги заслуговують тіазолілазо реагенти [1].

Похідні 2-амінотіазолу, так звані тіазолілазо барвники, є важливим класом органічних реагентів-комплексоутворювачів. Основні застосування тіазолілазо барвників в хімічному аналізі включають спектрофотометрію, твердофазну екстракцію, рідинну хроматографію, електрохімію, та рідинну екстракцію. Застосування тіазолілазо барвників у спектрофотометрії базується на отриманні кольорових сполук внаслідок їхньої взаємодії з багатьма металами, особливо деякими перехідними [2]. Зазвичай утворюються стабільні хелати. Тіазолілазо барвники використовуються в методах розділення, оскільки ці реагенти та їх комплекси з іонами металів мають досить обмежену розчинність у воді, але набагато більшу розчинність в органічних розчинниках. Обмежену розчинність у воді можна подолати, додавши органічні розчинники, які змішуються з водою (етанол, ацетон та ін.) або поверхнево-активні речовини. Однак низька розчинність цих сполук може стати перевагою при застосуванні методів розділення та концентрування, оскільки ці реагенти можуть бути іммобілізовані за допомогою фізичної сорбції на відповідному носії [3] або комплекси з цими реагентами можна осаджувати у водних середовищах.

Тіазолові азосполуки привернули велику увагу, оскільки вони є чутливими хромогенними реагентами на додаток до активних комплексоутворювачів і використовувалися як реагенти для спектрофотометричного та екстракційно-фотометричного визначення багатьох іонів металів. Деякі з них також виявилися особливо корисними як індикатори в комплексонометричному титруванні через низьку стабільність комплексів метал-індикатор.

Багато тіазолілазобарвників та їх металокомплекси мають досить обмежену розчинність у водному розчині. Їхня набагато більша розчинність у деяких органічних розчинниках використовується в процедурах екстракції. Зазвичай для екстракції використовують хлороформ [4], ізобутанол [5], чотирьохлористий вуглець [6], дихлорметан [7], та інші розчинники [8,9]

Найпоширенішим застосуванням тіазолілазобарвників як індикаторів є пряме титрування розчином ЕДТА, при цьому метал витісняється з його комплексу із барвником в кінцевій точці титрування. Синій, зелений або фіолетовий колір розчину комплексу змінюється на забарвлення вільного ліганду (червоний або оранжевий) [10]. Швидкість зміни кольору індикатора біля точки еквівалентності визначається швидкістю реакції заміщення між комплексом метал-індикатор і титрантом; за кімнатної температури ця реакція часто відбувається повільно, але її швидкість можна збільшити, нагріваючи розчин до 100°C [11]. Утворення міцних комплексних сполук тіазолілазо барвників з металами з твердофазною екстракцією дозволило отримати потужні сорбенти, що, в свою чергу, дозволило розвинути універсальні системи попереднього концентрування токсичних елементів [12]. Сполуки тіазолілазо барвників також використовуються у дериватизації та пробопідготовці перед введенням в колонку для визначення методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) [13]. Ця комбінація є вдалою, оскільки деякі з цих реагентів дуже чутливі, тоді як ВЕРХ володіє високою селективністю. Метод характеризується одночасним визначенням деяких іонів металів.

1.1 Загальна характеристика тiazолілазобарвників

Тiazолілазобарвники – це органічні сполуки, що одержують діазотуванням 2-амінотіазолу та його похідних з подальшим сполученням з фенольними або іншими ароматичними речовинами. Діазотування відбувається легко в сильноокислих розчинах за низьких температур (0–5°C), через високу реакційну здатність проміжного діазотату. Серед цих сполук найширше застосовують реагенти 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтол (TAN), 2-(2-тіазолілазо)-*p*-крезол (TAC) та 4-(2-тіазолілазо)-резорцин (TAR) (рис. 1.1) [14–16].

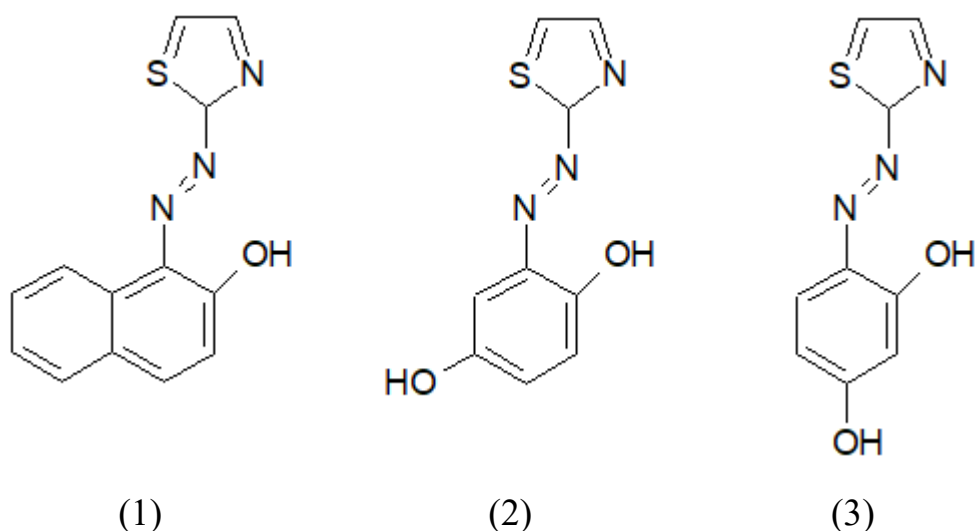


Рисунок 1.1. Графічні формули (1)– TAN, (2)–TAC, (3)– TAR

Залежно від кислотності середовища, тiazолілазо реагенти існують в розчині у певних формах [17]. Наприклад, кислі розчини TAN містять протоновані іоні форми H_2R^+ . У слабоокислих, нейтральних або слаболужних розчинах TAN існує як нейтральна молекула HR , розчинна в органічних розчинниках. У лужних розчинах TAN існує як аніон R^- . На рисунку 1.2 показано схематичне зображення рівноваги між цими формами. Більшість із цих форм лише частково розчиняються або нерозчинні у воді. Проте їх розчинність в органічних розчинниках, таких як хлороформ, етанол, диметилформамід та ацетон дуже велика.

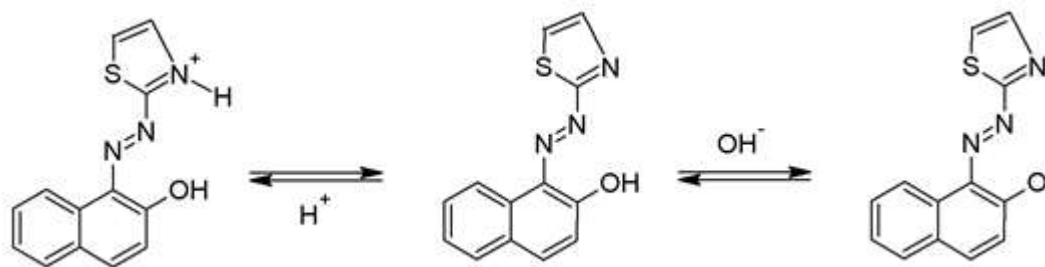


Рисунок 1.2. Схема рівноваги між протонованою, молекулярною та аніонною формами TAN

На спектрах світлопоглинання у тіазолілазо барвників спостерігається батохромний зсув, який зумовлений протонуванням та іонізацією, відповідно до кислотно-лужної рівноваги. Наприклад, у кислих розчинах 2-[2'-(5-метилтіазоліл)азо]-5-диметиламінобензойна кислота (5-MeTAMB) має жовте забарвлення у нейтральних розчинах та фіолетовий колір у основних розчинах [17]. Константу кислотності для деяких із цих сполук можна знайти в літературі [18]. У кількох авторів вивчено вплив таких факторів як: внутрішньомолекулярне зв'язування (димеризація) та уведення різних груп до фенольних і тіазольних кілець [19]. Основна дія тіазолілазо барвників як ліганду полягає у їхніх комплексуючих властивостях, що використовуються в аналітичних методах.

1.2 Застосування реагентів у аналітичній хімії

1.2.1 Застосування тіазолілазобарвників у методах спектрофотометрії

Тіазолілазо барвники привернули велику увагу, враховуючи, що вони є чутливими хромогенними реагентами для спектрофотометричних та екстракційно-фотометричних визначень багатьох іонів металів. Для утворення комплексних сполук, як ліганд, найчастіше використовуються TAR та TAN. Описано спектрофотометричний метод для визначення уранілу в геологічних зразках на основі селективної реакції UO_2^{2+} з TAC [20]. Синтезовано та ретельно вивчені чотири нові тіазолілазо хромогенні реагенти, 4-(2-

бензотіазолілазо)-2-аміно-3-гідроксипіридин, та його похідні 4-(4-метил-2-бензотіазолілазо), 4-(6-бromo-2-бензотіазолілазо), 4-(6-хлоро-2-бензотіазолілазо) та їх хромогенні реакції з нікелем, купрумом, цинком, кадмієм та кобальтом [21]. Ці реакції використовувались для визначення цинку та купруму у промислових стоках. ТАС використовували як маскуючий агент для відокремлення купруму та нікелю при визначенні бісмуту [22]. Синтезовано та досліджено новий реагент 2-[2'-(5-нітротіазоліл)азо]-4-метил-5-нітрофенол та його комплексні сполуки з такими іонами: Mn(II), Fe(III), Cu(II) та Pb(II) [23]. Ще один реагент 2-[2'-(5-бромотіазоліл)азо]-5-диметиламіно-бензойна кислота був синтезований, також було досліджено його аналітичні властивості та властивості комплексу з іонами Cd(II) крім того було проведено перевірку біологічної (протигрибкової) активності даної сполуки [24].

2-[2'-(5-Метилтіазоліл)азо]-4-етоксифенол використано для синтезу комплексних сполук, які проявляють антибактеріальні властивості. В літературі описано, що комплексні сполуки 2-[2'-(5-Метилтіазоліл)азо]-4-етоксифенолу з іонами Cu(II), Ag(I) та Au(III) володіють сильними інгібуючими властивостями стосовно бактерій класу *Aspergillus Niger* та *Penicillium*. Показано що комплексна сполука цього реагенту з іонами Ag(I) також проявляє сильні інгібуючі властивості на бактерії класу *Escherichia coli*, сам реагент та інші комплексні сполуки проявляють помітно меншу дію до цих бактерій [25]. Окрім біологічної активності цей реагент можна використовувати і для спектрофотометричного визначення цих іонів. Модифікувавши цей реагент можна одержати кращі результати відносно антибактеріальних властивостей. Так, 2-[2'-(5-метилтіазоліл)азо]-4,6-диметилфенол та його комплексні сполуки з іонами Co(III), Cu(II) та Au(III) виявляють сильні антибактеріальні властивості не тільки до бактерій класу *Aspergillus Niger* та *Penicillium*, як і попередній реагент, але й і до *Streptococcus*. Спектрофотометричні властивості 2-[2'-(5-метилтіазоліл)азо]-4,6-диметил-фенолу та його комплексних сполук також дають можливість прямого визначення останніх [26].

Комплексні сполуки на основі аргентуму доволі часто проявляють протипухлинні властивості. В літературі описано синтез комплексних сполук на основі Ag(I) та двох ізомерів 2-(2'-тіазолілазо)-5-аміноанізолу та 4-(2'-тіазолілазо)-3-аміноанізолу, які показали задовільні результати щодо протипухлинної активності [27].

2-[5-(5-Метилтіазоліл)азо]-8-гідроксигеніол утворює комплексні сполуки з іонами Hg(II), Cd(II) та Zn(II) [28].

TAR було використано для спектрофотометричного визначення Cr(III) [29]. TAN використовували як хелатний реагент для фотометричного визначення Th(IV) [30]. Нове похідне триазину, бензотіазолілдіазо-аміноазобензен, був отриманий для спектрофотометричного визначення нікелю в алюмінієвому сплаві [31] та поверхнево-активних речовин (ПАР) у промислових стічних водах [32]. Реагент 2-(2-тіазолілазо)-5-диметиламінобензойну кислоту застосовували для непрямого спектрофотометричного визначення нуклеїнової кислоти. 2-(2-тіазолілазо)-5-диметиламінобензойна кислота швидко утворює комплекс з іонами паладію(II) за кімнатної температури [33]. Цей реагент також використовували в методі, який був розроблений для одночасного визначення слідових кількостей паладію та нікелю методом спектрофотометрії [34]. Суміш паладію та платини визначали за допомогою диференціальної спектрофотометрії базуючись на утворенні комплексних сполук з 3-(2-тіазолілазо)-2,6-діамінопіридином [35]. Скандій та цинк визначали за утвореними комплексними сполуками з TAN методом спектрофотометрії другого порядку [36]. 3-(2-тіазолілазо)-2,6-діамінопіридин був використаний для визначення Au(III) [36]. ТАС за наявності N-цетил-N,N,N-триметиламонію броміду та тритону X-100 використовували для визначення урану в шахтному дренажі води [37]. Цей тіазолілазо-барвник також використовували для спектрофотометричного визначення плумбуму в природній воді [38]. Загалом, комплексні сполуки тіазолілазобарвників з іонами металів є стійкими, але не виявляють високої вибіркової. Це спричиняє утруднення безпосереднього, без складної попередньої пробопідготовки,

аналізу реальних об'єктів у зв'язку з низькою селективністю спектрофотометричних методик. Автором [39] зроблено припущення, що це пов'язано з тим, що атоми в індивідуальній структурі азобарвника в просторі розташовані в одній площині, а міцні октаедричні та тетраедричні структури утворюються при взаємодії з дуже великим числом іонів металів.

Спектрофотометричні характеристики деяких комплексних сполук тіазолілазо реагентів з іонами металів наведені в додатку А.

1.2.2 Застосування тіазолілазобарвників у методах твердофазної екстракції

Тверді матеріали широко використовують як сорбенти для підвищення вибіркової та чутливості аналітичних методів. Метод твердофазної екстракції (ТФЕ) базується на розподілі між рідиною (матриця зразка) і твердою речовиною (сорбент). ТФЕ передбачає просочування (або просто контакт) зразка через твердий сорбент. Аналіти концентруються на сорбенті під час цієї стадії. Згодом, сорбований аналіт вимивають за допомогою відповідного розчинника. Іншими перевагами використання твердофазної екстракції є невелика кількість відходів, ширший діапазон визначення концентрацій, ніж у рідинній екстракції, завдяки великому вибору твердих сорбентів і легкому відновленню твердої фази [41-46]. Сорбенти, які використовують в передконцентраційній системі, є потенційними збирачами аналітів та можуть бути модифікованими за допомогою комплексоутворювальних реагентів.

Смолу XAD-2 просочували 2-(2-тіазолілазо)-5-диметиламінофенолом для визначення кадмію у зразках морської води та в потоці [47].

Chromosorb 106-TAR використовували для попереднього концентрування для визначення купруму, нікелю, плюмбуму та цинку за сумісної наявності у зразках води [48]. Була розроблена аналітична методика визначення слідів кобальту в сольових матрицях за допомогою колонки, що містить смолу амберліту XAD-2, просочену ТАС [49].

Кількісне вилучення урану з геологічних матеріалів було досягнуто за допомогою TAR-XVI, хелатуючої смоли XAD-16, що містить функціональну групу TAR [50]. Концентрування та розділення слідових кількостей кобальту та нікелю проводили на амберлітовій колонці амберліт XAD-16, просоченій 5-метил-4-(2-тіазолілазо)резорцином [51].

Тіазолілазо реагенти також можуть бути безпосередньо додані до зразка для хелатування мікроелементів, при цьому хелати надалі утримуються на відповідному сорбенті. Визначення нікелю в річковій воді, каві та зразках сигарет проводили за методикою, яка ґрунтувалась на утворенні хелатів нікелю з ТАС та вилученні хелатів із колонки [52].

Відомі також методики визначення плюмбуму в об'єктах доквілля та кобальту у воді за допомогою ТАМ та ТАС, які були іммобілізовані на пінополіуретані [53].

Визначення кадмію [54] здійснювали в декількох матрицях проводили для концентрування із застосуванням ППУ заповненою 2-(6'-метил-2'-бензотіазолілазо)хромотроповою кислотою.

Велика увага приділяється іммобілізації органічних функціональних груп на кремній діоксиді. У сорбент вводили TAN для попереднього концентрування Fe(III), Zn(II), Ni (II) та визначення методом твердофазної спектрофотометрії. 2,2-*bis*-[3-(2-тіазолілазо)-4-гідроксифенілпропан], іммобілізований на гранулах кремнезему, був використаний для селективного спектрофотометричного визначення паладію за допомогою проточної системи [55-57].

В літературних джерелах було показано, що введення магнітних наночастинок (МНЧ) в систему, на стадії екстракції, забезпечує значне збільшення ступеня вилучення кадмію у вигляді його комплексу з TAR [58, 59]. Тіазолілазо барвники закріплювали на наночастинах завдяки атомам сульфуру з тіазолільного циклу [60]. Вміст кадмію у морській воді, промислових зливах та сечі перевіряли за допомогою TAR, який закріплювали на Fe₃O₄ та наночастинок золота [58]. Розроблені методики визначення плюмбуму та кадмію з TAR, який закріплений на Fe₃O₄ [61]. Та сама система була

використана для визначення вмісту плюмбуму у морепродуктах [62]. TAN імобілізований на Fe_3O_4 був використаний для контролю вмісту купруму у воді на їжі [63].

В літературі наведені методики визначення кадмію, купруму та плюмбуму з TAR імобілізованим на активованому вугіллі [64]. Цією ж методикою визначали нікель у рисі, та деяких різновидах сочевиці [65].

Основні системи та носії наведені в додатку А.

1.2.3 Застосування тіазолілазобарвників у методах рідинної хроматографії

Два азобарвники, TAR та 5-метил-4-(2-тіазолілазо)резорцин (5-MTAR), використовували для визначення іонів $Co(II)$ у мінеральній та стічній воді методом високоефективної рідинної хроматографії [66-68]. Поведінку утримання TAR та трьох інших тіазолілазо похідних, 4-(2-тіазолілазо)-орцинол, TAC та TAN, вивчали для їхнього використання у обернено-фазовій рідинній хроматографії [69]. Відомо про розділення $Pt(II)$, $Ir(IV)$, $Ru(III)$, $Rh(III)$ та $Os(IV)$ методом ВЕРХ із використанням 2-(2-тіазолілазо)-5-діетиламінофенолу як реагенту для дериватизації перед колонкою. Досліджено вплив модифікаторів рухомої фази на утримання цього реагенту та його хелатів з $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Pd(II)$, $Rh(III)$ та $Ru(IV)$ [70]. 2-(2-тіазолілазо)-5-діетиламінофенол також застосовували у визначення $V(V)$, $Nb(V)$ та $Ta(V)$ у зразках мінералів та синтетичних речовин за допомогою ВЕРХ [71]. 2-(6-метил-2-бензотіазолілазо)-5-діетиламінофенол також використовували як реагент, при розділенні та визначенні $Ru(III)$, $Rh(III)$, $Os(IV)$, $Ir(IV)$, $Pt(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ та $Cu(II)$ [72]. Визначення металів у зразках стандартних сплавів проводили з 2-(2-бензотіазолілазо)-5-(3-сульфопропіл)амінофенолом за допомогою ВЕРХ [73]. Досліджено умови хроматографічного розділення хелатів $Co(II)$, $Ni(II)$ та $Fe(III)$ з 2-(2-тіазолілазо)-5-диметиламінофенолом [74]. Азореагент, 2-(6-метил-2-бензотіазолілазо)-5-диетиламінофенол, був введений як реагент при визначенні

платинових металів та деяких перехідних металів методом ВЕРХ [75]. TAR часто використовують як хелатуючий реагент у ВЕРХ для V(V) [76].

1.2.4 Застосування тіазолілазобарвників у методах рідинної екстракції

Одним з найпоширеніших способів пробопідготовки для кількісного визначення є рідинна екстракція. Вона може бути використана, наприклад, для підвищення селективності шляхом ізоляції аналіту від матриці або для посилення селективності шляхом концентрування аналіту з великого об'єму зразка [77]. Рідинна екстракція є корисним методом для концентрування або розділення металів. Зазвичай одна фаза є водною, а інша – гідрофобним органічним розчинником. Багато фотометричних методик з використанням тіазолілазо барвників ґрунтуються на рідинній екстракції, оскільки комплексні сполуки з іонами металів мають велику розчинність у певних органічних розчинниках, а розчинність у водному середовищі обмежена. TAN було використано для визначення вмісту нікелю, кобальту та купруму у морепродуктах. Утворені комплексні сполуки з водної фази екстрагували у додеканол та ундеканол [78]. Також цей реагент було використано для аналізу питної води на вміст купруму. Як розчинник використовувалися декан та додеканол [79]. Цей же реагент застосовували для визначення мангану [80]. 6-(1,3-тіазолілазо)-2-нітрофенол було використано для визначення нікелю у воді та тютюні [81]. Вміст кобальту у вітаміні B12 перевірявся за допомогою TAC [82]. Цей же реагент було використано для визначення кадмію в кукурудзяному борошні, квасолі, капусті та мінеральній воді. TAR та 5-метил-4-(2-тіазолілазо)резорцин використовували для аналізу волосся, тютюну, гашишу та води на вміст купруму [83]. Ga(III) визначали за допомогою TAR [84] та за допомогою 6-гексил-4-(2-тіазолілазо)-резорцину [85]. TAR використовували для комплексоутворення Pb(II) та Cd(II). Методику було успішно застосовано для вилучення та визначення Pb та Cd у зразках овочів [86]. TAR було використано для визначення Pb [87], U(VI) [88] та V(V) [89]. 5-метил-4-(2-

тіазолілазо)резорцин застосовувався для визначення кобальту [90], Ni(II) та V(IV, V) [91]. 5-метил-4-(2-тіазолілазо)резорцин використовували для моніторингу купруму у макаронах, опійному маці, чебреці, хлібі, водопровідній та озерній воді [92]. ТАС застосовували як комплексоутворюючий агент для визначення Кобальту в зеленому банановому борошні та баклажанах методом рідинної мікроекстракції [93].

1.2.5 Застосування тіазолілазобарвників у методах міцелярної екстракції

Triton X-114 використовували як ПАР для екстракції нікелю та кобальту після утворення комплексу з TAN методом міцелярного екстрагування. Метод застосовували для визначення кобальту та нікелю у зразках води [94]. Mn (VII) визначали у зразках їжі за реакцією з 4-(5'-бром-2'-тіазолілазо)орцинолом та Triton X-114 [95]. Така ж комбінація Triton X-114 та TAN була використана для визначення купруму [96], плюмбуму [97], нікелю та цинку [98] у зразках води. Cr(III) вилучали у присутності TAR та Triton X-114, визначення проводили у зразках води [99]. Цю ж систему було використано для визначення гідраргіруму у воді [100].

Triton X-100 було використано для визначення ванадію за допомогою TAR у відпрацьованих каталізаторах та харчових добавках [101]. Також цю поверхнево-активну речовину було використано для визначення нікелю з TAN [102].

ТАС у поєднанні з аскорбіновою кислотою та Triton X-100 дав можливість визначити ванадій у вині, чаї та помідорах [103].

1.2.6 Застосування тіазолілазобарвників у методах твердофазної спектрометрії

В літературі описаний принцип простих вимірювань в протічній кюветі за допомогою твердофазної спектрофотометрії (ТФС) [104, 105].

Синтезовано молекулярно-імпрентований полімер з використанням азотіоефірної коронки, що містить субодиницю TAR, як ліганд для розпізнавання іонів Hg^{2+} [106, 107].

Створено новий кольорометричний та флуоресцентний хемосенсор ThiCS на основі тіазолілазо реагенту для виявлення аргініну [108].

У ще одній роботі були запропоновані хемосенсори на основі TAC та змішаних лігандів (1,10-фенантролін та 2,2'-дипіридиламін) для спільного виявлення Co^{2+} [109]. Крім того, запропонований метод був застосований при визначенні Co^{2+} у реальних зразках води.

Новий хемосенсор на основі гібриду тіазолілазо-хіназолінону був розроблений та синтезований для чутливого виявлення F^- та S^{2-} неозброєним оком [110].

Молекулярно-імпринтований полімер одержаний із використанням комплексів $\text{Hg}(\text{II})$ з TAN в якості стандартів, застосовували для селективної сорбції та вилучення $\text{Hg}(\text{II})$ з мінеральних, морських, поверхневих вод та вина [111].

Була розроблена проста та універсальна стратегія приготування целюлозно-барвникової композитної плівки як кольорометричного датчика для виявлення іонів важких металів. Як приклад був використаний TAN. Отримані плівки стали ефективним кольорометричним датчиком для визначення Zn^{2+} і Cu^{2+} [112].

Створено новий іонний датчик на основі квантової точки CdTe , покритої 1-(2-тіазолілазо) -2-нафтолом для виявлення $\text{Cu}(\text{I})$ [113].

Розроблено новий сенсор на основі TAR для спектрофотометричного виявлення та визначення Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , V^{4+} , Ni^{2+} , CO_3^{2-} , Th^{4+} [114].

1.2.7 Застосування тiazолілазобарвників в реакціях осадження

Реакції осадження часто використовують для пробопідготовки досліджуваного об'єкта. Коли випадання осаду неможливе через низьку концентрацію аналітів у розчині, альтернативою є співосадження [115-120].

Тiazолілазо реагент, який найчастіше використовують в системах осадження, є 2-[2-(5-бромтiazолілазо)]-5-діетиламінофенол. Цей реагент використовували як осаджувач у системах подачі потоку з вузловим реактором для визначення цинку [121] та скандію [122] у річковій воді, ванадію у мінеральній воді [160] та кадмію у вині [123] та меді [124].

Онлайн методика попереднього концентрування для визначення кадмію у зразках питної води базувалась на взаємодії іонів кадмію(II) з комплексоутворюючим реагентом ТАС в вузловому реакторі [125, 126].

Для аналізу зразків навколишнього середовища на вміст іонів аурому(III), паладію(II) та плюмбуму(II) використано методику багатоелементного збагачення за рахунок співосадження на поверхні осаду комплексної сполуки 5-метил-4-(2-тiazолілазо)резорцину з іонами Ni(II) [127]. Розроблено методику визначення кадмію з попереднім його співосадженням у вигляді Cd(II)-ТАН. Метод був успішно застосований для концентрації та визначення кадмію у зразках харчових продуктів [128].

1.2.8 Застосування тiazолілазобарвників у електрохімічних методах

Тiazолілазо-реагенти також використовуються в електроаналітичних методах. Визначення феруму(II) проводили за допомогою чутливого вольтамперометричного методу із використанням комплексоутворювача ТАС [129]. Метод застосовувався для визначення феруму в прибережній морській воді. Так само визначали молібден на основі його взаємодії з 2-(2-бензотiazолілазо)-*p*-крезолом [130].

6-(2-тіазолілазо)-2-меркаптохіназолін-4-он, 6-(4-феніл-2-тіазолілазо)-2-меркаптохіназолін-4-он, 6-(2-тіазолілазо)-2-меркапто-3-(*m*-толіл)-хіназолін-4-он, 6-(4-феніл-2-тіазолілазо)-2-меркапто-3-(*m*-толіл)-хіназолін-4-он та їх комплекси з Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) було досліджено методами вольтамперометрії [131].

Було синтезовано ряд похідних тіазолілазо барвників: 3-(2-((1,2-диметил-1Н-індол-3-іл)діазеніл)тіазол-4-іл)-2Н-хромен-2-он, 3-(2-((1-метил-2-феніл-1Н-індол-3-іл)діазеніл)тіазол-4-іл)-2Н-хромен-2-он, 3-(2-((2-феніл-1Н-індол-3-іл)діазеніл)тіазол-4-іл)-2Н-хромен-2-он, 3-(2-((4-(діетиламіно)-феніл)діазеніл)тіазол-4-іл)-2Н-хромен-2-он, 3-(2-((4-(феніламіно)феніл)діазеніл)тіазол-4-іл)-2Н-хромен-2-он, 6-аміно-1,3-диметил-5-((4-(2-оксо-2Н-хромен-3-іл)тіазол-2-іл)діазеніл)піримідин-2,4-(1Н,3Н)-діон. Перевірку електрохімічної поведінки похідних було здійснено у ДМСО на скловуглецевому електроді [132].

Досліджували як ацетати марганцю(II), кобальту(II) та нікелю(II) реагують з TAR, утворюючи комплекси. Електрохімічну поведінку ліганду та його комплексів вивчали за допомогою циклічної вольтамперометрії [133].

1.2.9 Інші методи застосування тіазолілазобарвників

Було синтезовано деякі нові похідні біс-тіазолілазо для створення антимікробних барвників та їх застосування на поліефірних тканинах. Підготовлені барвники наносили на поліефірні тканини після дослідження оптимальних умов стійкості кольору. Ці барвники за оптимальних умов виявили хорошу кольоростійкість та суттєву антибактеріальну ефективність щодо бактерій для фарбованих тканин [134].

4-(4'-феніл-2'-тіазолілазо)нітробензол, 4-(4'-феніл-2'-тіазолілазо)анізол та їх комплексні сполуки з цинком проявляють люмінесцентні властивості [135].

Новий органічний реагент 2-[2-(5-нітротіазоліл)азо]-6,4-диметоксибензойна кислота був синтезований та перевірений на антиоксидантні властивості та бактеріальну стійкість. Перевірка антиоксидантних властивостей

показала посилену ефективність реагенту проти бактерій кишкової палички. Дослідження показує, що 2-[2-(5-нітротіазоліл)азо]-6,4-диметокси-бензойна кислота однозначно є потенційним джерелом антиоксидантів і може допомогти полегшити опосередковані оксидативні стресові розлади [136].

Синтезовано новий реагент 2-[2-(4,5-диметилтіазоліл)азо]-4,6-диметилфенол та виявлено антибактеріальну та протигрибкову активність тіазолілазо барвника, та його комплексних сполук з іонами металів, щодо бактерій кишкової палички, стрептокока та *Penicillium* [137].

Розроблено зонд для моніторингу вмісту купруму в річковій воді [138, 139]. Недавнє дослідження повідомило, що TAN діє як інгібітор (так званий ERGi-USU), інгібуючи ріст ракових клітин. Ця сполука має потенціал для подальшого розвитку терапії раку простати [140].

1.3. Загальна характеристика азолідонів

Азолідони (тіазолідинони) є похідними тіазолідину, які належать до важливої групи гетероциклічних сполук. Тіазолідинони з карбонільною групою в положенні 2, 4 або 5 (рис 1.3) були предметом інтенсивних досліджень [141-143]. У літературі з'явилися численні повідомлення, які висвітлюють їх методики синтезу, хімію та використання [144-148]. Тіазолідинони також відомі як чудо-ядро, оскільки вони утворюють різні похідні з різними типами біологічної активності.

Карбонільна група похідних тіазолідину погано піддається модифікуванню, в той час як біля атомів карбону та нітрогену можна прищепити додаткові групи для одержання похідних.

3-незаміщені тіазолідин-4-они зазвичай є твердими речовинами, часто плавляться з розкладанням, але приєднання алкільної групи до азоту знижує температуру плавлення. Тіазолідин-4-они, які не містять арильних або вищих алкільних замісників, трохи розчинні у воді [149].

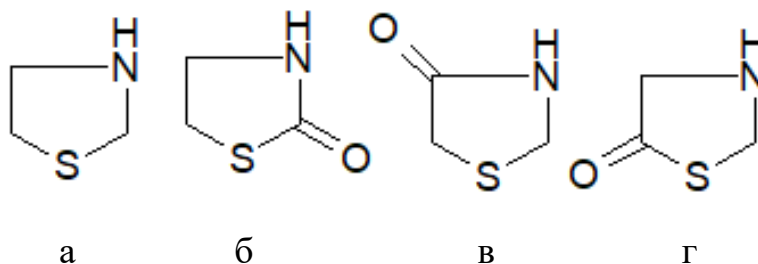


Рисунок 1.3. Структурні формули тiazолідину (а), тiazолідин-2-ону (б), тiazолідин-4-ону (в), тiazолідин-5-ону (г)

1.4. Хімічні, фізико-хімічні та медичні властивості азолідонів

1.4.1. Взаємодія азолідонів з іонами металів

Через високу реакційну здатність, азолідони вступають у реакцію комплексоутворення з великою кількістю металів. Залежно від замісників у ядрі координація ліганду з металами може відбуватися як по сульфуру, нітрогену так і по карбонільній групі [150].

Досліджено координаційні комплекси роданіну (2-тіоно-4-тіазолідинону) та його 3-заміщених похідних як ліганду з купрум(І), аргентум(І), аурум(І), паладієм(ІІ) і платиною(ІІ). На основі спектрального аналізу, інфрачервоного та ядерного магнітного резонансу вважається, що координація в цих комплексах відбувається через тіокарбонільну групу ліганду [151,152].

Іони ауруму(І) утворюють комплекс складу 1:1 з 2-тіоно-5,5-диметил-4тіазолідиноном. Координація в комплексі здійснюється атомами нітрогену, оксигену та сульфуру [153].

Кілька комплексів тiazолідин-2-ону з галогенідами цинку(ІІ), кадмію(ІІ) і гідраргіруму(ІІ) були отримані та охарактеризовані за допомогою вимірювань ІЧ-спектральних даних, де було встановлено, що склад комплексів становить 1:1. Встановлено що у випадках з іонами цинку кадмію координація відбувається по атомах азоту, тоді як у комплексах гідраргіруму координація явно відбувається через атом сульфуру [154].

Депротоновані 2-іміно-4-тіазолідинонові комплекси купруму(I), аргентуму(I), ауруму(I), цинку(II), кадмію(II) і гідраргіруму(I) [154] були отримані та охарактеризовані їх елементним та інфрачервоним випромінюванням. Інфрачервоні спектри виявили депротонування циклічного NH і його зв'язування з металами. Атом сульфуру 2-іміно-4-тіазолідинону також координується з металом.

Досліджено комплекси 5(-4-похідних фенілдіазо)-3-феніл-2-тіоксо-4-тіазолідинону з рутенієм(III) [155]. Результати показали, що і N, і O координуються з іоном металу, створюючи октаедричну геометрію навколо Ru(III).

Тіазолідинони можна використовувати для видалення іонів важких металів із водних розчинів шляхом утворення їх металокомплексів. Досліджено конкурентне виділення іонів Zn(II) та Cd(II) із розбавлених водних розчинів методом іонної флоатації з використанням похідних 4-тіазолідинону та аніонної поверхнево-активної речовини додецилбензолсульфонату натрію [156].

Комплекси азобарвників тіазолідинонів привернули увагу біонеорганічних хіміків, оскільки ряд цих комплексів виявляє біологічну активність [157, 158]. Досліджено азокомплекс 5-(2,3-диметил-1-фенілпіразол-5-он азо)-2-тіоксо-4-тіазолідинону (13), і встановлено, що стабільність хелатів зростає в порядку $\text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$ [159]

4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4Н-піразол-4-іліден)-гідразино]-бензенсульфонат натрію, 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он та 4-[N'(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)-гідразино]-бензен-сульфо кислота перевіряли на взаємодію з іонами металів платинової групи. Виявлено взаємодію реагентів з іонами Pt(IV), Pd(II), Ru(IV), Ir(IV) та Rh(III) [160]

1.4.2. Спектрофотометрія азолідонів.

На ультрафіолетових спектрах поглинання 2-імінотіазолідин-4-онів і 2-аміно-тіазолін-4-онів у водному розчині спостерігаються смуга поглинання з

максимуми поглинання за 220 і 245 нм відповідно. 2-аміно-тіазолін-4-он з максимумом за 245 нм у сильному кислому середовищі демонстрував гіпсохромний зсув максимуму до 220 нм, який знову спостерігався за 245 нм, коли розчин нейтралізували [161].

Азолідони потенційно здатні до аміно-іміно таутомерії. Результати досліджень показали, що обидві таутомерні форми присутні у водному розчині. Подібним чином у кислому середовищі 2-алкіламіносполуки перегруповуються в 3-алкіл-2-імінопохідні, тоді як у лужних умовах реакція є зворотною. У водному розчині ці сполуки існують у аміноформі [162].

1.4.3. Застосування азолідонів в медицині та інші застосування.

Тіазолідинове ядро виконує важливу функцію в медичній хімії та служить для прототипів розробки різноманітних терапевтичних агентів. Таким чином, конденсовані гетероциклічні системи отримані з азолідонів, привернули значну увагу та мотивували дослідження, спрямовані на розробку нових біологічно активних речовин.

Протисудомну активність кількох азолідонів вивчали проти нападів, спричинених пентилентетразолом. Було виявлено, що більшість сполук виявляють захист від нападів, спричинених пентилентетразолом, і ступінь захисту досягає 80%. Однак не можна спостерігати певного зв'язку між структурою та дією щодо протисудомної активності тіазолідинонів [163].

2-[(дихлорфеніл)іміно]-4-тіазолідиноні і 2-(арилгідразино)-4-тіазолідинон та їхні відповідні похідні 5-арилідину були протестовані проти *Staphylococcus aureus*. Виявлено, що антибактеріальна активність 5-арилідинових похідних обох 2-[(дихлорфеніл)іміно]/2-(арилгідразино)-4-тіазолідинонів більша, ніж у вихідної сполуки [164]

Кілька Z-(ариліміно)-3-(2-піримідил)-4-тіазолідинонів та 2-(ариліміно)-3-(3-(N-морфоліно)пропіл)-4-тіазолідинонів було оцінено на їх здатність збільшувати інтервал сну у мишей. Було виявлено, що всі тіазолідинони

збільшують час сну. Збільшення тривалості сну коливалося від 10 хв у контрольній групі без лікування до 98 хв у мишей, які попередньо отримували заміщені тiazолідинони [165].

Досліджували низку похідних 4-оксотiazолідинілацтової кислоти щодо їх активності проти простого герпесу, щоб з'ясувати зв'язок між їх протівірусною активністю та хімічною структурою. Було виявлено, що замісники, присутні в позиціях 2 і 3 4-оксо-5,4-tiazолідинілацтової кислоти, відіграють важливу роль під час інгібування розмноження вірусу. Серед 12 досліджених сполук 3-толіл-2-(метілфенілхіразоно)-6,5-tiazолідинілацтова кислота виявилася найбільш активною проти розмноження вірусів. Кілька 2-[ціано(алкоксикарбоніл)-метиленел-4-tiazолідинонів були протестовані та використані як вірусостатичні агенти у фармацевтичних препаратах [166].

Було виявлено, що кілька заміщених похідних роданіну пригнічують проростання та ранній ріст бур'янів, не завдаючи шкоди рослинам рису. Використання 5-(2-~хлорбензиліден)роданіну в кількості 1000 г/10 акрів повністю пригнічувало ріст трави та широколистя. бур'янів. Деякі 3-арилроданіни були корисними як гербіциди за результатами тесту сегментів листя ячменю [167].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Тіазолілазобарвники широко використовують у багатьох аналітичних методах. Це перспективні реагенти для визначення мікроелементів. Простота модифікації сорбентів тіазолілазо реагентами робить їх привабливими для використання в системах, що включають твердофазну екстракцію. Ця комбінація дозволила розробити сучасні методики визначення металів, які зазвичай проводять методами спектрофотометрії, полуменевої атомно-абсорбційної спектроскопії, індуктивно-зв'язаної плазми та електрохімічними методами аналізу. Низька розчинність тіазолілазо реагентів та їхніх комплексів з іонами металів у воді дозволила розробити методи, що передбачають випадання осаду для визначення металів, тому ці реагенти використовують в системах міцелярної екстракції.

Комплексні сполуки тіазолілазобарвників з іонами металів характеризуються високою стійкістю, але взаємодіють з дуже великою кількістю іонів металів, тобто не виявляють високої вибірковості. Тому аналіз складних об'єктів часто є трудомістким, оскільки супроводжується складною пробопідготовкою. Ймовірно такі властивості реагентів пов'язані з тим, що, як правило, всі атоми азобарвника в просторі розташовані в одній площині, а взаємодія з іонами металів супроводжується утворенням міцних октаедричних або тетраедричних структур. З метою підвищення селективності визначення цікаво було б дослідити тіазолілазобарвники, для яких частина замісників розташовувалася б під просторовим кутом до площини тіазолу, чого можна досягнути цілеспрямованим органічним синтезом. Це, очевидно, може призвести до зменшення стійкості комплексних сполук з визначуваним іоном, але й може забезпечити вищу вибірковість за рахунок створення стеричних перешкод для процесу комплексоутворення з іонами супутніх елементів. Ще один спосіб покращення вибірковості є використання в аналізі реагентів, які містять різні функціональні групи і, відповідно, одночасно належать до декількох класів органічних сполук. Зокрема цікавими реагентами є сполуки, які одночасно є азобарвниками, похідними 1,3-тіазолів та азолідонами.

Реакції комплексоутворення похідних 1,3-тіазолу з іонами металів реалізуються переважно у двох варіантах спектрофотометричного аналізу залежно від розчинності комплексів: у водних, водно-спиртових розчинах та в органічних розчинниках. Перевагою класичного спектрофотометричного аналізу водних та водно-спиртових розчинів комплексних сполук є експресність, простота та доступність. Екстракційно-фотометричному методу притаманна більша чутливість і значно вища селективність, яка досягається як умовами хімічної взаємодії так і умовами екстракції. Однак, недоліками останньому методу є відносна токсичність органічних реагентів і потреба у значних кількостях органічних розчинників. Тому, на нашу думку, перспективним є використання методу мікроекстракції, що усуває більшість недоліків екстракційно-фотометричного аналізу за рахунок використання малих кількостей органічних реагентів та відповідає вимогам «зеленої хімії».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 Venugopal N., Krishnamurthy G., Bhojya Naik, H. S., Manohara J. D. DNA binding, molecular docking and antimicrobial evaluation of novel azo dye ligand and their metal complexes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020. Vol. 30. No 7. P. 2608-2625.
<https://doi.org/10.1007/s10904-019-01394-8>
- 2 AL-Adilee K. J., Abass A. K., Taher A. M.. Synthesis of some transition metal complexes with new heterocyclic thiazolyl azo dye and their uses as sensitizers in photo reactions. *Journal of Molecular Structure*. 2016. Vol. 1108. P. 378-397.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.038>
- 3 Kabeer M., Hakami, Y., Asif M., Alrefaei T., Sajid, M. Modern solutions in magnetic analytical extractions of metals: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020. Vol. 130. P. 115987.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115987>
- 4 Hristov D. G., Milcheva N. P., Gavazov K. B. Extraction-chromogenic systems for vanadium(V) based on azo dyes and xylometazoline hydrochloride. *Acta Chimica Slovenica*. 2019. Vol. 66. No. 4. P. 987-994.
<http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2019.5244>
- 5 Toncheva G. K., Milcheva N. P., & Gavazov K. B. Liquid-Liquid Extraction-Chromogenic System for Vanadium(V) Based on 4-(2-thiazolylazo)orcinol (TAO) and Aliquat 336. *Acta Chimica Slovenica*. 2018. Vol. 65. No. 4. P. 847-852. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2018.4491>
- 6 Kandhro G. A., Soylak M., Kazi T. G., Yilmaz E. Enrichment of copper as 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol complex by the combination of dispersive liquid-liquid microextraction/flame atomic absorption spectrometry. *Journal of AOAC International*. 2014. Vol. 97. No. 1. P. 205-210.
<https://doi.org/10.5740/jaoacint.12-114>
- 7 Moradi, R. Liquid liquid extraction and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt by PAR with orthogonal signal correction-

- partial least squares. *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*. 2014. Vol. 2. No. 12. P. 60-66.
- 8 Barfi B., Rajabi M., Asghari A. A simple organic solvent-free liquid-liquid microextraction method for the determination of potentially toxic metals as 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol complex from food and biological samples. *Biological trace element research*. 2016. Vol. 170. No. 2. P. 496-507. <https://doi.org/10.1007/s12011-015-0489-y>
- 9 Dospatliev L. Liquid-Liquid Extraction and Spectrophotometric Characterization of Some New Ion-Associated Complexes of Co(II) with Int: Application of the Developed Method for Analysis of Soil Cobalt Content. *Химия. Природните науки в образованието*. 2017. Vol. 26. 3. P. 377-390.
- 10 Nagae T., Aikawa S., Inoue K., Fukushima Y. Colorimetric detection of histidine in aqueous solution by Ni²⁺ complex of a thiazolylazo dye based on indicator displacement mechanism. *Tetrahedron Letters*. 2018. Vol. 59. No. 45. P. 3988-3993. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.09.052>
- 11 Stefanova-Bahchevanska T., Ahmedov R. S., Zaruba S., Andruch V., Gavazov, K. B., Delchev V. B., Dospatliev L. K. A cloud-point extraction-chromogenic system for copper (II) based on 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol. *Bulg. Chem. Commun.* 2018. Vol. 50. P. 38-43.
- 12 Dahi M. A., Jarad A. J. Synthesis, characterization and biological evaluation of thiazolyl azo ligand complexes with some metal ions. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. Vol. 1664, No. 1. p. 012090. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1664/1/012090>
- 13 Phiromphu N., Chainok K., Songsasen A., Duangthongyou T. Crystal structure of 3-methoxy-4-[2-(thiazol-2-yl) diazen-1-yl] aniline monohydrate. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 2019. Vol. 75. No 3. P. 354-357. <https://doi.org/10.1107/S205698901900207X>
- 14 Karmakar A., Singh B. Charge-transfer complex of 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol with aromatic nitro compounds: Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 2017. Vol. 247. P. 425-433.

- <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.124>
- 15 Liu H. B., Zhao H. Y., Wang, J. A simulated colorimetric INHIBIT logic gate based on 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol. *Spectroscopy Letters*. 2016. Vol. 49. No. 8. P. 558-562. <https://doi.org/10.1080/00387010.2016.1221834>
 - 16 Karmakar A., Bandyopadhyay P., Banerjee S., Mandal N. C., Singh B. Synthesis, spectroscopic, theoretical and antimicrobial studies on molecular charge-transfer complex of 4-(2-thiazolylazo) resorcinol (TAR) with 3, 5-dinitrosalicylic acid, picric acid, and chloranilic acid. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 299. P. 112217. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112217>
 - 17 Shakya, S., Khan, I. M. Charge transfer complexes: Emerging and promising colorimetric real-time chemosensors for hazardous materials. *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Vol. 403. P. 123537. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123537>
 - 18 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>
 - 19 Gouda, A. A., Al Ghannam, S. M. Impregnated multiwalled carbon nanotubes as efficient sorbent for the solid phase extraction of trace amounts of heavy metal ions in food and water samples. *Food Chemistry*. 2016. Vol 202. P. 409-416. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.006>
 - 20 Kuliev K. A., Zalov A. Z., Verdezade N. A., & Suleymanova G. S. Study of Uranium (VI) Complexation with Dithiolphenols and Hydrophobic Amines. *Journal of Inorganic Chemistry*. 2019. Vol. 64. No. 12. P. 1522-1531. <https://doi.org/10.1134/S0036023619120076>
 - 21 Shanthalakshmi K., Belagali S. L. Synthesis and spectrophotometric studies of some benzothiazolylazo dyes–determination of copper, zinc, cadmium, cobalt and nickel. *IN MEMORIAM*. 2009. P. 379.
 - 22 Jia Y., Mou Q., Yu Y., Shi Z., Huang Y., Ni S., Gao, Y. Reduction of interferences using Fe-containing metal–organic frameworks for matrix

- separation and enhanced photochemical vapor generation of trace bismuth. *Analytical chemistry*. 2019. Vol. 91. No. 8. P. 5217-5224.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b05893>
- 23 Al-Khateeb Z. T., Karam F. F., Al-Adilee K. Synthesis and characterization of some metals complexes with new heterocyclic azo dye ligand 2-[2-(5-Nitro thiazolyl) azo]-4-methyl-5-nitro phenol and their biological activities. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1294. No. 5. P. 052043
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1294/5/052043>
- 24 Jaber S. A., Kyhoiesh H. A., Jawad S. H. Synthesis, characterization and biological activity studies of cadmium (II) complex derived from azo ligand 2-[2-(5-bromoThiazolyl)azo]-5-dimethylaminobenzoic acid. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 1818, No. 1, P. 012013.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1818/1/012013>
- 25 Al-adilee K. J., Hessoon H. M. Synthesis, Spectral properties and anticancer studies of novel hetrocyclic azo dye ligand derived from 2-Amino-5-methyl thiazole with some transition metal complexes. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1234. No. 1. p. 012094.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1234/1/012094>
- 26 Al-Adilee K., Kyhoiesh, H. A. Preparation and identification of some metal complexes with new heterocyclic azo dye ligand 2-[2-(1-Hydroxy-4-Chloro phenyl)azo]-imidazole and their spectral and thermal studies. *Journal of Molecular Structure*. 2017. Vol. 1137. P. 160-178.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.01.054>
- 27 Shamsi T., Amoozadeh A., Sajjadi S. M., Tabrizian E. Novel type of SO₃H-functionalized nano-titanium dioxide as a highly efficient and recyclable heterogeneous nanocatalyst for the synthesis of tetrahydrobenzo [b] pyrans. *Applied Organometallic Chemistry*. 2017. Vol. 31. No 7. P. e3636.
<https://doi.org/10.1002/aoc.3636>

- 28 Ali A. H., Al-Adely K. J., Kadam Z. M. Preparation and characterization of a novel ligand (5-MeTAQ) with some metal complexes of Cd (II), Zn (II), Hg (II). *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1294, No. 5, p. 052039.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1294/5/052039>
- 29 Hashem H. F., Arif I. E., Hussein A. F. Spectrophotometric determination of Chromium (III) with (Chromazurol S). *Research Journal of Pharmacy and Technology*. 2019. Vol. 12 No. 10. P. 4607-4612.
- 30 Hamed M. M., Aglan R. F. Simple and sensitive method for the determination of trace amounts of thorium using a benzoquinone derivative. *Nuclear Science and Techniques*. 2019. Vol. 30 No. 5. P. 1-10.
<https://doi.org/10.1007/s41365-019-0606-2>
- 31 Fakhari A. R., Khorrami A. R., Naeimi H. Synthesis and analytical application of a novel tetradentate N₂O₂ Schiff base as a chromogenic reagent for determination of nickel in some natural food samples. *Talanta*. 2005. Vol. 66 No. 4. P. 813-817.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.12.043>
- 32 Li S., Zhao S. Spectrophotometric determination of cationic surfactants with benzothiazolyldiazoaminoazobenzene. *Analytica chimica acta*. 2004. Vol. 501. No. 1. P. 99-102. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.09.014>
- 33 Hao Y. M., Shen H. X. Simple and sensitive determination of nucleic acids using palladium (II) complex with 2-(2-thiazolylazo)-5-dimethylaminobenzoic acid. *Analytica chimica acta*, 2000. Vol. 422. No. 2. P. 159-166.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01063-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01063-1)
- 34 Karpińska 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>
- 35 Shahat A., Hassan H. M., El-Shahat M. F., El Shahawy O., Awual M. R. Visual nickel (II) ions treatment in petroleum samples using a mesoporous composite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 334. P. 957-967.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.105>

- 36 Piyasaengthong A., Boonyalai N., Suramitr S., Songsasen A. Synthesis, characterization, and pepsin inhibition study of Au (III)–3-(2'-thiazolylazo)-2, 6-diaminopyridine complex. *Inorganic Chemistry Communications*. 2015. Vol. 59. P. 88-90. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.06.025>
- 37 Santos J. S., Teixeira L. S., Dos Santos W. N., Lemos V. A., Godoy J. M., Ferreira S. L. Uranium determination using atomic spectrometric techniques: an overview. *Analytica chimica acta*. 2010. Vol. 674. No. 2, P. 143-156. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.06.010>
- 38 Saavedra R., Soto C., Gómez R., & Muñoz A. Determination of lead (II) by thermal lens spectroscopy (TLS) using 2-(2'-thiazolylazo)-p-cresol (TAC) as chromophore reagent. *Microchemical Journal*. 2013. Vol. 110. P. 308-313. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.04.019>
- 39 Тупис А.М. Спектрофотометрія сполук 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу з іонами перехідних металів та застосування їх в аналізі: дис. канд. хім. наук: 02.00.02 – аналітична хімія. Львів. 2017. 228 с.
- 40 Hu B., He M., Chen B. Nanometer-sized materials for solid-phase extraction of trace elements. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2015. Vol. 407 No.10. P. 2685-2710. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-8429-9>
- 41 Chatterjee A., Abraham J. Desorption of heavy metals from metal loaded sorbents and e-wastes: A review. *Biotechnology letters*. 2019. Vol. 41. No. 3. P. 319-333. <https://doi.org/10.1007/s10529-019-02650-0>
- 42 Manousi N., Giannakoudakis D. A., Rosenberg E., Zachariadis G. A. Extraction of metal ions with metal–organic frameworks. *Molecules*. 2019. Vol. 24. No. 24. P. 4605. <https://doi.org/10.3390/molecules24244605>
- 43 Santos L. B., Barreto J. A., dos Santos de Assis R., de Souza C. T., Ferreira, S. L. C., Novaes C. G., Lemos V. A. Solid-phase extraction and detection by digital image directly in the sorbent: Determination of nickel in environmental samples. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2020. Vol. 231. No. 9. P. 1-9. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04838-x>

- 44 Bevanda A. M., Talić S., & Ivanković A. Flow Injection Analysis Toward Green Analytical Chemistry. *Green Analytical Chemistry*. 2019. P. 299-323.
https://doi.org/10.1007/978-981-13-9105-7_10
- 45 Vardali S. C., Manousi N., Barczak M., & Giannakoudakis D. A. Novel approaches utilizing metal-organic framework composites for the extraction of organic compounds and metal traces from fish and seafood. *Molecules*. 2020. Vol. 25. No. 3. P. 513. <https://doi.org/10.3390/molecules25030513>
- 46 Brown L., Earle M. J., Gílea M. A., Plechkova N. V., Seddon K. R. Ionic liquid–liquid chromatography: a new general purpose separation methodology. *Ionic Liquids II*. 2018. Vol 2018. P. 85-125.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-89794-3_4
- 47 Kasa N. A., Zaman B. T., Bakırdere S. Ultra-trace cadmium determination in eucalyptus and rosemary tea samples using a novel method: deep eutectic solvent based magnetic nanofluid liquid phase microextraction-slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2020. Vol. 35. No. 11. P. 2565-2572.
<https://doi.org/10.1039/D0JA00276C>
- 48 Didukh-Shadrina S. L., Losev V. N., Samoilo A., Trofimchuk A. K., Nesterenko P. N. Determination of metals in natural waters by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy after preconcentration on silica sequentially coated with layers of polyhexamethylene guanidinium and sulphonated nitrosonaphthols. *International journal of analytical chemistry*. 2019.
<https://doi.org/10.1155/2019/1467631>
- 49 Kumar M., Rathore D. P. S. Amberlite XAD-2 functionalized with phenolic ligands as metal ion extrants: A review. *Exploration and Research for Atomic Minerals*. 2013. Vol. 23. P. 217-225.
- 50 Rao T. P., Metilda P., Gladis J. M. Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination—an overview. *Talanta*. 2006. Vol. 68. No. 4. P. 1047-1064. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.07.021>

- 51 Shirkhanloo H., Karamzadeh Z., Rakhtshah J., Kazemi N. M. A novel biostructure sorbent based on CysSB/MetSB@ MWCNTs for separation of nickel and cobalt in biological samples by ultrasound assisted-dispersive ionic liquid-suspension solid phase micro extraction. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2019. Vol. 172. P. 285-294. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2019.05.003>
- 52 Santos L. B., Barreto J. A., dos Santos de Assis R., de Souza C. T., Ferreira S. L. C., Novaes C. G., & Lemos V. A. Solid-phase extraction and detection by digital image directly in the sorbent: Determination of nickel in environmental samples. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2020. Vol. 231. No. 9. P. 1-9. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04838-x>
- 53 Sant'Ana O. D., Jesuino L. S., Cassella R. J., Carvalho M. S., Santelli R. E. Determination of lead by electrothermal atomic absorption spectrometry employing a novel sampling strategy of polyurethane foam impregnated with thiazolylazo-p-cresol (TAC). *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2004. Vol. 15. P. 96-102. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532004000100015>
- 54 Sohrabi M. R., Matbouie Z., Asgharinezhad A. A., Dehghani A. Solid phase extraction of Cd (II) and Pb (II) using a magnetic metal-organic framework, and their determination by FAAS. *Microchimica Acta*. 2013. Vol. 180. No. 7. P. 589-597. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-0952-4>
- 55 Safdarian M., Hashemi P., Adeli M. One-step synthesis of agarose coated magnetic nanoparticles and their application in the solid phase extraction of Pd (II) using a new magnetic field agitation device. *Analytica Chimica Acta*, 2013. Vol. 774. P. 44-50. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.03.006>
- 56 Ayati A., Ranjbari S., Tanhaei B., Sillanpää, M. Ionic liquid-modified composites for the adsorptive removal of emerging water contaminants: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 275. P. 71-83. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.016>

- 57 Gama M. R., Melchert W. R., Paixao T. R., Rocha, F. R. An overview of the Brazilian contributions to Green Analytical Chemistry. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 2019. 91.
<https://doi.org/10.1590/0001-3765201920180294>
- 58 Khan W. A., Arain M. B., Soylak M. Nanomaterials-based solid phase extraction and solid phase microextraction for heavy metals food toxicity. *Food and Chemical Toxicology*. 2020. Vol. 145. P. 111704.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111704>
- 59 Pletnev I. V., Smirnova S. V., Shvedene N. V. New directions in using ionic liquids in analytical chemistry. 1: Liquid–liquid extraction. *Journal of Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 74. No. 7. P. 625-658.
<https://doi.org/10.1134/S1061934819070062>
- 60 Yekrangi M., Benvidi A., Jahanbani S., Dehghan Tezerjani M. Comparison of some magnetic nanoparticles based on iron oxide for separation and determination of cadmium metal ion by atomic spectrometry in seawater, wastewater and urine samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2021. Vol. 101. No. 8. P. 1035-1050.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1675651>
- 61 Huang L., Huang W., Shen R., Shuai Q. Chitosan/thiol functionalized metal–organic framework composite for the simultaneous determination of lead and cadmium ions in food samples. *Food chemistry*. 2020. Vol. 330. P. 127212.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127212>
- 62 Mehrani Z., Karimpour Z., Ebrahimzadeh H. Using PVA/CA/Au NPs electrospun nanofibers as a green nanosorbent to preconcentrate and determine Pb²⁺ and Cu²⁺ in rice samples, water sources and cosmetics. *New Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 44. No. 35. P. 15000-15009.
<https://doi.org/10.1039/D0NJ03352A>
- 63 Öztürk Er E., Dalgıç Bozyiğit G., Büyükpınar Ç., Bakırdere S. Magnetic nanoparticles based solid phase extraction methods for the determination of

- trace elements. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 2022. Vol. 52. No. 2. P. 231-249. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1797465>
- 64 AlMasoud N., Habila M. A., Alothman Z. A., Alomar T. S., Alraqibah N., Sheikh M., Soylak M. Nano-clay as a solid phase microextractor of copper, cadmium and lead for ultra-trace quantification by ICP-MS. *Analytical Methods*. 2020. Vol. 12. No. 41. P. 4949-4955. <https://doi.org/10.1039/D0AY01343A>
- 65 Barreto T. R., Gorla F. A., Ferreira M. D. P., Duarte P. H. A., Ribeiro E. S., Afonso J. C., Tarley C. R. T. Synthesis and Characterization of a Silica/Tungsten (VI) Oxide and Its Performance for the On-Line Solid-Phase Extraction (SPE) of Nickel Ions from Aqueous Media with Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). *Analytical Letters*. 2020. Vol. 54. No. 7. P. 1096-1111. <https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1793997>
- 66 Ding G., Li D., Qin J., Zhu J., Wang B., Geng Q., Cao Y. Development and validation of a high-performance liquid chromatography method for determination of ractopamine residue in pork samples by solid phase extraction and pre-column derivatization. *Meat science*. 2015. Vol. 106. P. 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2015.03.016>
- 67 Buyukuslu H., Akdogan M., Yildirim G., Parlak C. Ab initio Hartree-Fock and density functional theory study on characterization of 3-(5-methylthiazol-2-ylidiazanyl)-2-phenyl-1H-indole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2010. Vol. 75. No. 4. P. 1362-1369. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.01.003>
- 68 Hol A., Divrikli U., Elci L. Determination of cobalt, nickel and iron at trace level in natural water samples by in-column chelation-reversed phase high-performance liquid chromatography. *Environmental monitoring and assessment*, 2012. Vol. 184. No. 6. P. 3469-3479. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2201-9>
- 69 Amran M. B., Panggabean A. S., Sulaeman A., Rusnadi M. Preparation of a chelating resin and its application as a preconcentration system for determination of cadmium in river water by flow injection analysis. 2011.

- 70 Lemos V. A., Santos E. S., Santos M. S., Yamaki R. T. Thiazolylazo dyes and their application in analytical methods. *Microchimica Acta*, 2007. Vol. 158. No. 3. P. 189-204. <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0704-9>
- 71 Owens, G. Trends in speciation analysis of vanadium in environmental samples and biological fluids—a review. *Analytica Chimica Acta*. 2008. Vol. 607. No. 1. P. 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.11.013>
- 72 Lemos V. A., Santos M. S., David G. T., Maciel M. V., de Almeida Bezerra M. Development of a cloud-point extraction method for copper and nickel determination in food samples. *Journal of hazardous materials*. 2008. Vol. 159. No. 2-3. P. 245-251. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.011>
- 73 Giokas D. L., Paleologos E. K., Tzouwara-Karayanni S. M., Karayannis M. I. Single-sample cloud point determination of iron, cobalt and nickel by flow injection analysis flame atomic absorption spectrometry—application to real samples and certified reference materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2001. Vol. 16. No. 5. P. 521-526. <https://doi.org/10.1039/B010055M>
- 74 Paleologos E. K., Giokas D. L., Karayannis, M. I. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2005. Vol. 24. No. 5. P. 426-436. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.01.013>
- 75 Shepherd R. E. Chromatographic and related electrophoretic methods in the separation of transition metal complexes or their ligands. *Coordination chemistry reviews*. 2003. Vol. 247. No. 1-2. P. 159-196. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00125-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00125-5)
- 76 Zhang C., Liu J., Yao B., Zhang L. Determination of vanadium (V) based on its ternary complex with 2-(8-quinolylazo)-4, 5-diphenylimidazole and hydrogen peroxide by high performance liquid chromatography. *International Symposium on Water Resource and Environmental Protection*. 2011. Vol. 3, P. 1803-1806. <https://doi.org/10.1109/ISWREP.2011.5893600>

- 77 Silvestre C. I., Santos J. L., Lima J. L., Zagatto E. A. Liquid–liquid extraction in flow analysis: a critical review. *Analytica chimica acta*. 2009. Vol. 652. No.1-2. P. 54-65. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.05.042>
- 78 Dias F. D. S., de SR Neto S. C., Pires L. D. N., Lemos V. A. Emulsification solidified floating organic drop microextraction assisted by ultrasound for the determination of nickel, cobalt and copper in oyster and fish samples. *Analytical Methods*. 2020. Vol. 12. No. 6. P. 865-871. <https://doi.org/10.1039/C9AY02453K>
- 79 Neri T. S., Rocha D. P., Munoz R. A., Coelho N. M., Batista A. D. Highly sensitive procedure for determination of Cu (II) by GF AAS using single-drop microextraction. *Microchemical Journal*. 2019. Vol. 147. P. 894-898. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.014>
- 80 Ramezani M., Ghalenoei M. Determination of Trace Amount of Manganese in Water Samples by Micro-funnel Magnetic Stirring-assisted Liquid Phase Microextraction Technique. *Journal of Chemical Health Risks*. 2020. Vol. 3, P. 1803-1806. <https://doi.org/10.22034/JCHR.2020.578302.0>
- 81 Abo Taleb E. S., Antonious M., El Sheikh R., Youssef A. O., Gouda A. An Eco-Friendly Ultrasound-Assisted Emulsification Dispersive Liquid–Liquid Microextraction of Nickel in Environmental Samples Coupled with Spectrophotometry. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2021. Vol. 64. No. 4. P. 1877-1888.
- 82 Lemos V. A., Junior I. V. S., Santos L. B., Barreto J. A., Ferreira S. L. C. A new simple and fast method for determination of cobalt in vitamin B12 and water samples using dispersive liquid-liquid microextraction and digital image analysis. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2020. Vol. 231. No. 7. P. 1-8. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04680-1>
- 83 Patriarca M., Barlow N., Cross A., Hill S., Robson A., Taylor A., Tyson J. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages. *Journal of Analytical Atomic*

- Spectrometry*. 2021. Vol. 36. No. 3. P. 452-511.
<https://doi.org/10.1039/D1JA90007B>
- 84 Racheva P. V., Hristov D. G., Gavazov K. B. Extraction-Chromogenic Systems for Gallium (III) Based on Azo Dyes and Xylometazoline Hydrochloride. *Journal of General Chemistry*. 2020. Vol. 90. No. 7. P. 1351-1356.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220070245>
- 85 Racheva P. V., Milcheva N. P., Saravanska A. D., Gavazov K. B. Extraction of Gallium (III) with a New Azo Dye in The Presence or Absence of Xylometazoline Hydrochloride. *Croatica Chemica Acta*. 2020. Vol. 93. No. 3. P. 1-8.
- 86 Altunay N., Elik A., Bingöl D. Simple and green heat-induced deep eutectic solvent microextraction for determination of lead and cadmium in vegetable samples by flame atomic absorption spectrometry: a multivariate study. *Biological Trace Element Research*. 2020. Vol. 198. No. 1. P. 324-331.
<https://doi.org/10.1007/s12011-020-02064-4>
- 87 Farajzadeh M. A., Mohebbi A., Pazhohan A., Nemati M., Mogaddam M. R. A. Air-assisted liquid-liquid microextraction; principles and applications with analytical instruments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020. Vol. 122. P. 115734. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115734>
- 88 Willberger C. Study of Complexation and Redox Reactions Using Capillary Electrophoresis Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (CE-ICP-MS). *Diss. Dissertation, Mainz, Johannes Gutenberg-Universität*. 2019.
- 89 Amin A. S., Saber A. L., Mohammed, T. Y. Study on solid phase extraction and spectrophotometric determination of vanadium with 2, 3-dichloro-6-(2, 7-dihydroxy-1-naphthylazo) quinoxaline. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009. Vol. 73. No. 1. P. 195-200.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.02.010>
- 90 Hristov D. G., Racheva P. V., Toncheva G. K., Gavazov K. B. Extraction-Chromogenic System for Cobalt Based on 5-Methyl-4-(2-thiazolylazo)

- Resorcinol and Benzalkonium Chloride. *Acta Chimica Slovenica*. 2021. Vol. 68. No. 1. P. 37-43. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2020.6035>
- 91 Toncheva G. K., Hristov D. G., Milcheva N. P., Gavazov, K. B. Extraction-Chromogenic System for Nickel(II) Based on 5-methyl-4-(2-thiazolylazo) resorcinol and Aliquat 336. *Acta Chimica Slovenica*. 2020. Vol. 67. No. 1. P. 151-158. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2019.5299>
- 92 Ozkantara N., Soylakb M., Tuzena M. Determination of copper using supramolecular solvent-based microextraction for food, spices, and water samples prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry. *Atomic spectroscopy*. 2019. Vol. 40. No. 1. P. 17-23.
- 93 Barreto J. A., de Assis R. D. S., Santos L. B., Cassella R. J., Lemos V. A. Pressure variation in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction associated with digital image colorimetry: Determination of cobalt in food samples. *Microchemical Journal*. 2020. Vol. 157. P. 105064. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105064>
- 94 Racheva R., Rahlf A. F., Wenzel D., Müller C., Kerner M., Luinstra G. A., Smirnova I. Aqueous food-grade and cosmetic-grade surfactant systems for the continuous countercurrent cloud point extraction. *Separation and Purification Technology*. 2018. Vol. 202. P. 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.040>
- 95 Azooz E. A., Moslim J. R., Jawad S. K. Cloud point extraction methodology for separation, extraction and preconcentration of Mn (VII) coupled with spectroscopy for determination in different samples. *Biochemical and Cellular Archives*. 2020. Vol. 20 No. 1. P. 2641-2648.
- 96 Azooz E. A., Moslim J. R., Hameed S. M., Jawad S. K., Al-Mulla E. A. J. Aspirin in Food Samples for Separation and Micro Determination of Copper (II) Using Cloud Point Extraction/Solvation Method. *Nano Biomed. Eng.* 2021. Vol. 13. No. 1. P. 62-71.
- 97 H. Kamel A., E. Amr A. E. G., A. Al-Omar M., A. Elsayed E. Pre-concentration based on cloud point extraction for ultra-trace monitoring of lead (II) using

- flame atomic absorption spectrometry. *Applied sciences*. 2019. Vol. 9. No. 22. P. 4752. <https://doi.org/10.3390/app9224752>
- 98 Sefrou Z., Belkhouche N. E. Cloud point extraction of La (III) by C13E10 non-ionic surfactant: Statistical refinement of experimental optimization by L9 Taguchi's design. *Chemical Engineering Research and Design*. 2020. Vol. 153. P. 819-828. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.027>
- 99 Mortada, W. I. Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review. *Microchemical Journal*. 2020. Vol. 157. P. 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
- 100 Gouda A. A., Elsheikh R., Hassan W., Ibrahim S. H., Youssef A. Preconcentration and spectrophotometric determination of mercury in water, food and hair samples through ionic-liquid induced micelle-mediated extraction. *Bulletin of Faculty of Science, Zagazig University*, 2020. P. 12-22.
- 101 Genç F., Milcheva N. P., Hristov D. G., Gavazov K. B. A simple cloud point extraction-spectrophotometric method for total vanadium determination using 4-(2-thiazolylazo) resorcinol and H₂O₂. *Chemical Papers*. 2020. Vol. 74. No. 6. P. 1891-1901. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-01038-8>
- 102 Benabdallah N., Hadj Youcef M., Reffas H., Bendraoua A. Evaluation and optimization of mixed-micelle mediated cloud point extraction of nickel (II) from concentrated chloride medium with Triton X-114-amphiphilic Schiff bases. *Separation Science and Technology*. 2021. Vol. 56. No. 14. P. 2407-2425. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1826524>
- 103 Hagarová I. Cloud Point Extraction Used for Separation and Preconcentration of Trace Elements in Food Samples: A Review of Recent Applications. *Journal of Food Engineering and Technology*. 2021. Vol. 10. No. 1. P. 1-8. <https://doi.org/10.32732/jfet.2021.10.1.1>
- 104 Teixeira L. S., Rocha F. R. A green analytical procedure for sensitive and selective determination of iron in water samples by flow-injection solid-phase spectrophotometry. *Talanta*. 2007. Vol. 71. No. 4. P. 1507-1511. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.07.025>

- 105 Singhal R.K., Basu H., Pimple M.V., Manisha V., Basan M.K.T., Reddy A.V.R. Spectroscopic determination of U(VI) species sorbed by the Chlorella (*Chlorella pyrenoidosa*) fresh water algae. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. 2013. Vol. 298. No. 1. P. 587-592.
<https://doi.org/10.1007/s10967-013-2455-5>
- 106 Sanchez-Pedreno C., Garcia M. S., Ortuño J. A., Albero M. I., Expósito R. Kinetic methods for the determination of cadmium (II) based on a flow-through bulk optode. *Talanta*. 2002. Vol. 56. No. 3. P. 481-489.
[https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00571-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00571-9)
- 107 Wang J., Liang R., Qin W. Molecularly imprinted polymer-based potentiometric sensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020. Vol. 130. P. 115980.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115980>
- 108 Mohammadi A., Khoshsoroor S., & Khalili B. Rapid, sensitive and selective detection of arginine using a simple azo-based colorimetric and fluorescent chemosensor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2019. Vol. 384. P. 112035. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112035>
- 109 Wang J., Liang J., Liu X., Xiao H., Lan B., Liu H. B. Mixed organic ligand-based colorimetric and ratiometric chemosensors for Co^{2+} : structure–activity relationships. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2019. Vol. 411. No. 12. P. 2663-2674. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01707-3>
- 110 Zabihi F. S., Mohammadi A. Synthesis and application of a new chemosensor based on the thiazolylazo-quinazolinone hybrid for detection of F^- and S^{2-} in aqueous solutions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020. Vol. 238. P. 118439.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118439>
- 111 Zambrzycka-Szelewa E., Leśniewska B., Godlewska-Żyłkiewicz B. Preparation and application of ion-imprinted polymer sorbents in separation process of trace metals. *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 86, P. 261-293.
<https://doi.org/10.1016/bs.coac.2019.05.008>

- 112 Zhang M., Zhang L., Tian H., Lu, A. Universal preparation of cellulose-based colorimetric sensor for heavy metal ion detection. *Carbohydrate polymers*. 2020. Vol. 236. P. 116037. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116037>
- 113 Seyidova A., Wang M. S. Z. Aptamer Functionalized Gold Nanoparticles for the Detection of Heavy Metal Ions. 2019.
- 114 Wu X., Huang Q., Mao Y., Wang X., Wang Y., Hu Q., Wang X. Sensors for determination of uranium: a review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 118. P. 89-111. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.026>
- 115 Lemos V. A., Teixeira L. S. G., Bezerra M. D. A., Costa A. C. S., Castro J. T., Cardoso L. A. M., Santos L. N. New materials for solid-phase extraction of trace elements. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2008. Vol. 43. No. 4. P. 303-334. <https://doi.org/10.1080/05704920802031341>
- 116 de Godoi Pereira M., Arruda M. A. Z. Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. *Microchimica Acta*. 2003. Vol. 141. No. 3. P. 115-131. <https://doi.org/10.1007/s00604-002-0941-5>
- 117 Lewis A. E. Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 104. No. 2. P. 222-234. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.06.010>
- 118 Souza A. S., dos Santos W. N., Ferreira S. L. Application of Box–Behnken design in the optimisation of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005. Vol. 60. No. 5. P. 737-742. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.02.007>
- 119 Fang Z., Xu S., Dong L., Li W. Determination of cadmium in biological materials by flame atomic absorption spectrometry with flow-injection on-line sorption preconcentration. *Talanta*. 1994. Vol. 41. No. 12. P. 2165-2172. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(94\)00204-5](https://doi.org/10.1016/0039-9140(94)00204-5)
- 120 Wuilloud R. G., Salonia J. A., Olsina R. A., Martinez L. D. Determination of vanadium (V) in drinking water by flow injection and pre-concentration in a knotted reactor by inductively coupled plasma optical emission spectrometry

- with ultrasonic nebulization. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2000. Vol. 55. No. 6. P. 671-680.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00215-9](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00215-9)
- 121 Salonia J. A., Wuilloud R. G., Gasquez J. A., Olsina R. A., Martinez L. D. On-line complexation of zinc with 5-Br-PADAP and preconcentration using a knotted reactor for inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination in river water samples. *Fresenius' journal of analytical chemistry*. 2000. Vol. 367. No. 7. P. 653-657. <https://doi.org/10.1007/s002160000428>
- 122 Cerutti S., Salonia J. A., Gasquez J. A., Olsina R. A., Martinez L. D. Determination of scandium in river water by ICP-OES with flow-injection on-line preconcentration using knotted reactor and ultrasonic nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2003. Vol. 18. No. 10. P. 1198-1201.
<https://doi.org/10.1039/B305871A>
- 123 Lara R., Wuilloud R., Salonia J., Olsina R., Martinez L. Determination of low cadmium concentrations in wine by on-line preconcentration in a knotted reactor coupled to an inductively coupled plasma optical emission spectrometer with ultrasonic nebulization. *Fresenius' journal of analytical chemistry*. 2001. Vol. 371. No. 7. P. 989-993. <https://doi.org/10.1007/s00216-001-1096-7>
- 124 Orsi, R. F., Wuilloud, R. G., Wuilloud, J. C. D., Olsina, R. A., & Martinez, L. D. On-line preconcentration and determination of cadmium in honey using knotted reactor coupled to flow injection-flame atomic absorption spectrometry. *Journal of AOAC International*. 2002. Vol. 85. No. 6. P. 1410-1414.
<https://doi.org/10.1093/jaoac/85.6.1410>
- 125 Souza A. S., dos Santos W. N., Ferreira S. L. Application of Box–Behnken design in the optimisation of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005. Vol. 60. No. 5. P. 737-742. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.02.007>
- 126 Cerutti S., Ferreira S. L. C., Gasquez J. A., Olsina R. A., Martinez L. D. Optimization of the preconcentration system of cadmium with 1-(2-

- thiazolylazo)-p-cresol using a knotted reactor and flame atomic absorption spectrometric detection. *Journal of hazardous materials*. 2004. Vol. 112. No.3. P. 279-283. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.017>
- 127 Soylak M., Tuzen M. Coprecipitation of gold (III), palladium (II) and lead (II) for their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 152. No. 2. P. 656-661. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.027>
- 128 ALothman Z. A., Habila M. A., Alfadul S. M., Yilmaz E., Soylak M. A green, novel and simple microprecipitation technique for separation and preconcentration of cadmium with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol in food samples and determination by microsampling flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Methods*. 2016. Vol. 8. No. 17. P. 3545-3549. <https://doi.org/10.1039/C5AY03323C>
- 129 Han H., Pan D., Pan F., Hu X., Zhu R. A functional micro-needle sensor for voltammetric determination of iron in coastal waters. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021. Vol. 327. P. 128883. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128883>
- 130 Ferreira S. L., dos Santos W. N., Lemos V. A. On-line preconcentration system for nickel determination in food samples by flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2001. Vol. 445. No. 2. P. 145-151. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01262-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01262-4)
- 131 Chavan S. S., Sawant V. A. Synthesis, structural characterization, thermal and electrochemical studies of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes containing thiazolylazo ligands. *Journal of Molecular Structure*. 2010. Vol. 965. No. 1-3. P. 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.11.010>
- 132 Özkütük M., Ipek E., Aydiner B., Mamaş S., Seferoğlu Z. Synthesis, spectroscopic, thermal and electrochemical studies on thiazolyl azo based disperse dyes bearing coumarin. *Journal of Molecular Structure*. 2016. Vol. 1108. P. 521-532. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.12.032>
- 133 Karipcin F., Dede B., Percin-Ozkorucuklu S., Kabalcilar E. Mn(II), Co(II) and Ni(II) complexes of 4-(2-thiazolylazo) resorcinol: Syntheses, characterization,

- catalase-like activity, thermal and electrochemical behaviour. *Dyes and Pigments*. 2010. Vol. 84. No. 1. P. 14-18. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.06.010>
- 134 Cerutti S., Ferreira S. L. C., Gasquez J. A., Olsina R. A., Martinez L. D. Optimization of the preconcentration system of cadmium with 1-(2-thiazolylazo)-p-cresol using a knotted reactor and flame atomic absorption spectrometric detection. *Journal of hazardous materials*. 2004. Vol. 112. No. 3. P. 279-283. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.017>
- 135 Kim J. E., Lee J. Y. Synthesis and electro-optic properties of novel Y-type polyimide containing nitrothiazolylazodioxypheyl group. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2019. Vol. 688. No.1. P. 60-67. <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1651069>
- 136 Abdallah Abomelha, H. M. Synthesis of new thiazole dyes for the creation of antibacterial polyester fabrics. *Textile Research Journal*. 2020. Vol. 90. No. 11-12. P. 1396-1403. <https://doi.org/10.1177/004051751989160>
- 137 Yamgar B. Zn (II) Complexes Of Thiazolylazo Dye: Synthesis, Spectral Characterization And Luminescence Properties. *Aayushi International Interdisciplinary Research Journal*. 2019. Vol. 6. No. 2. P. 144-146/
- 138 AL-Adilee K. J., Al-Hayder L. S. J., Essa S. M. Synthesis Novel Organig Reagent of 2-[2-(5-Nitrothiazolyl)azo]-4,6-dimethoxybenzoic acid (NTADMBA) and Applied it as antioxidants. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. Vol. 1664, No. 1, P. 012083. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1664/1/012083>
- 139 Kuswandi B., Nitti F., Almeida M. I. G. S., Kolev S. D. Water monitoring using polymer inclusion membranes: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2020. Vol. 18. No. 1. P. 129-150. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00930-9>
- 140 Kuchekar S. R., Bhumkar S. D., Aher H. R., Han S. H. Separation of Platinum (IV) from Pharmaceuticals using P-Methylphenyl Thiourea by Solvent Extraction: Separation from Palladium(II), Nickel(II). *Analytical Chemistry Letters*. 2019. Vol. 9. No. 6. P. 775-788.

- <https://doi.org/10.1080/22297928.2020.1712236>
- 141 Tripathi A. C., Gupta S. J., Fatima G. N., Sonar P. K., Verma A., Saraf, S. K. 4-Thiazolidinones: the advances continue.... *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2014. Vol. 72. P. 52-77.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.11.017>
- 142 Chadha N., Bahia M. S., Kaur M., Silakari O. Thiazolidine-2, 4-dione derivatives: programmed chemical weapons for key protein targets of various pathological conditions. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2015. Vol. 23. No. 13. P. 2953-2974. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.03.071>
- 143 Jain A. K., Vaidya A., Ravichandran V., Kashaw S. K., Agrawal R. K. Recent developments and biological activities of thiazolidinone derivatives: A review. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2012. Vol. 20. No. 11. P. 3378-3395.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2012.03.069>
- 144 Desai N. C., Rajpara K. M., Joshi V. V. Microwave induced synthesis of fluorobenzamides containing thiazole and thiazolidine as promising antimicrobial analogs. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2013. Vol. 145. P. 102-111. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2012.10.012>
- 145 Abdellatif K. R., Abdelgawad M. A., Elshemy H. A., Alsayed S. S. Design, synthesis and biological screening of new 4-thiazolidinone derivatives with promising COX-2 selectivity, anti-inflammatory activity and gastric safety profile. *Bioorganic chemistry*. 2016. Vol. 64. P. 1-12.
<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2015.11.001>
- 146 Pan B., Huang R., Zheng L., Chen C., Han S., Qu D., Wei P. Thiazolidione derivatives as novel antibiofilm agents: Design, synthesis, biological evaluation, and structure–activity relationships. *European journal of medicinal chemistry*. 2011. Vol. 46. No. 3. P. 819-824. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.12.014>
- 147 Pan B., Huang R. Z., Han S. Q., Qu D., Zhu M. L., Wei P., Ying H. J. Design, synthesis, and antibiofilm activity of 2-arylimino-3-aryl-thiazolidine-4-ones. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2010. Vol. 20. No. 8. P. 2461-2464.
<https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2010.03.013>

- 148 Manjal S. K., Kaur R., Bhatia R., Kumar K., Singh V., Shankar R., Rawal R. K. Synthetic and medicinal perspective of thiazolidinones: A review. *Bioorganic Chemistry*. 2017. Vol. 75. P. 406-423.
<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2017.10.014>
- 149 Ponnuchamy S., Sumesh R. V., Kumar R. R. Regioselective synthesis of novel dispiro oxindole–pyrrolizine–thiazolidine-2, 4-dione hybrids. *Tetrahedron letters*. 2015. Vol. 56. No. 29. P. 4374-4376.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.05.090>
- 150 Honesty N. R., Kardaş G., Gewirth A. A. Investigating Rhodanine film formation on roughened Cu surfaces with electrochemical impedance spectroscopy and surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. *Corrosion Science*. 2014. Vol. 83. P. 59-66. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.01.038>
- 151 Baryshnikov G. V., Minaev B. F., Minaeva V. A. Quantum-chemical study of structure and spectral properties of triphenylamine-rhodanine dye 2-(5-(4-(diphenylamine) benzylidene)-4-oxo-2-thioxothiazolidine-3-yl) acetic acid. *Optics and Spectroscopy*. 2011. Vol. 110. No. 2. P. 216-223.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X11020020>
- 152 Ajala S. A., Tella A. C., Adeoye I. O., Olabemiwo O. M., Abiola B. E., Akintelu S. A. Green and environmental friendly synthesis of copper (II) and nickel (II) complexes of rhodanine and its antibacterial effectiveness. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 2022. Vol. 5. P. 100318.
<https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100318>
- 153 Siew E., Klinger G., Sundheim, B. R. The structure of gold (4-oxo-2-thione-5, 5 dimethylthiazolidine). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1976. Vol. 38. No. 1. P. 7-11. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(76\)80039-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)80039-5)
- 154 Abdullah B. H. Synthesis, characterization and biological activity of complexes of N-phenyl-N'-(2-pyrimidyl) thiourea with Pd (II), Pt (II), Ni (II), Co (II), Cu (II), Mn (II), Cd (II) and Zn (II). *Asian Journal of Chemistry*. 2007. Vol. 19. No. 5. P. 3903.

- 155 El-Sonbati A. Z., Diab M. A., El-Bindary A. A., Eldesoky A. M., Morgan S. M. Correlation between ionic radii of metals and thermal decomposition of supramolecular structure of azodye complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. Vol. 135. P. 774-791.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.055>
- 156 Nirwan S., Chahal V., Kakkar R. Thiazolidinones: Synthesis, reactivity, and their biological applications. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2019. Vol. 56. No. 4. P. 1239-1253. <https://doi.org/10.1002/jhet.3514>
- 157 Diab M. A., El-Bindary A. A., El-Sonbati A. Z., Salem O. L. Supramolecular structure and substituents effect on the spectral studies of oxovanadium (IV) azodyes complexes. *Journal of Molecular Structure*. 2012. Vol. 1018. P. 176-184. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.03.019>
- 158 El-Sonbati A. Z., Diab M. A., Belal A. A. M., Morgan S. M. Supramolecular structure and spectral studies on mixed-ligand complexes derived from β -diketone with azodye rhodanine derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy*. 2012. Vol. 99. P. 353-360.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.059>
- 159 El-Bindary A. A., El-Sonbati A. Z., Diab M. A., Morgan S. M. Geometrical structure, potentiometric and thermodynamic studies of rhodanine azodye and its metal complexes. *Journal of Molecular Liquids*. 2015. Vol. 201. P. 36-42.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.11.022>
- 160 Олексів Л.В. Нові азолідонові похідні в новій молекулярній спектоскопії: дис. канд. хім. наук: 02.00.02 – аналітична хімія. Львів. 2015. 209 с.
- 161 Abhinit M., Ghodke M., Pratima N. A. Exploring potential of 4-thiazolidinone: a brief review. *Int J Pharm Pharm Sci*. 2009. Vol. 1. No. 1. P. 47-64.
- 162 Madhu C., Panguluri N. R., Narendra N., Panduranga V., Sureshbabu V. V. One-pot synthesis of orthogonally protected dipeptide selenazoles employing $N\alpha$ -amino selenocarboxamides and α -bromomethyl ketones. *Tetrahedron Letters*. 2014. Vol. 55. No. 50. P. 6831-6835.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.10.085>

- 163 Farghaly T. A., Abdallah M. A., Khedr M. A., Mahmoud H. K. Synthesis, antimicrobial activity and molecular docking study of thiazole derivatives. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2017. Vol. 54. No. 4. P. 2417-2425. <https://doi.org/10.1002/jhet.2838>
- 164 Ahmed S., Zayed M. F., El-Messery S. M., Al-Agamy M. H., Abdel-Rahman H. M. Design, synthesis, antimicrobial evaluation and molecular modeling study of 1, 2, 4-triazole-based 4-thiazolidinones. *Molecules*. 2016. Vol. 21. No. 5. P 568. <https://doi.org/10.3390/molecules21050568>
- 165 Pal G., Paul S., Das A. R. A facile and efficient synthesis of functionalized 4-oxo-2-(phenylimino) thiazolidin-5-ylideneacetate derivatives via a CuFe₂O₄ magnetic nanoparticles catalyzed regioselective pathway. *New Journal of Chemistry*. 2014. Vol. 38. No. 7. P. 2787-2791.
- 166 Rajput A. P., Kankhare A. R. Synthesis, Characterization and Microbial screening of dioxolane and thiazolidinones derivatives of 2, 5-dichloro-3, 4-diformyl (N-substituted phenyl) pyrroles *Der Pharma Chemica*. 2016, Vol. 8. No. 13. P. 1-8
- 167 Berestetskiy A., Hu Q. The chemical ecology approach to reveal fungal metabolites for arthropod pest management. *Microorganisms*. 2021. Vol. 9. No. 7. P. 1379. <https://doi.org/10.3390/microorganisms9071379>

РОЗДІЛ 2

ОБЛАДНАННЯ, СИНТЕЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ТА ПРИГОТУВАННЯ РЕАГЕНТІВ

Похідні 2-амінотіазолу охоплюють широкий спектр біологічної активності [1], а також використовуються в різних галузях техніки [2]. Одним із найбільш підходящих методів синтезу 2-амінотіазолу є взаємодія α -галогенкарбонільних сполук з тіоамідами та тіосечовиною [3]. Цим методом отримано 5-заміщені 2-амінотіазоли з використанням α -галоальдегідів. Розробка препаративного методу синтезу 3-арил-2-хлорпропаналу дозволила легко отримувати 2-аміно-5-(R-бензил)тіазоли [4].

1-(5-Бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-ол (BnTAN) добре зарекомендував себе як реагент в аналітичній хімії перехідних металів. Опубліковано ряд праць, які описують взаємодію BnTAN з іонами перехідних металів [5-14]. З огляду на це у співпраці з к.х.н., доц Ю.В. Остап'юком, доцентом кафедри органічної хімії ЛНУ Івана Франка, було синтезовано низку похідних BnTAN з метою покращення хіміко-аналітичних властивостей реагента.

BnTAN утворює більшість комплексних сполук у нейтральному та лужному середовищах, лише з іонами паладію(II) реакція відбувається у сильнокислому середовищі при нагріванні. Введення групи, яка впливала б на кислотні властивості реагента могла б покращити реакційну здатність нового похідного в кислому середовищі. Таким чином було синтезовано 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (NBnTAN), який має проявляти вищу реакційну здатність у кислому середовищі, на відміну від BnTAN.

Ще одним недоліком BnTAN є відносно невисока селективність по відношенню до перехідних металів. Введення гідрофобної групи в структуру призведе до гіршої розчинності проте може підвищити селективність до деяких іонів перехідних металів. З цих міркувань був синтезований 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (MBnTAN).

Ще одним способом підвищити селективність реагенту є введення додаткових груп, які можуть створювати стеричні перешкоди, та зменшувати б інтервал кислотності середовища, в якому може існувати комплексна сполука реагенту з металом. Введення такої групи не буде впливати на розчинність реагенту, але дасть змогу визначати іони металів у вузькому діапазоні кислотності середовища. З цією метою синтезували 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-ол (MOBnTAN).

На відміну від тіазолілазореагентів, азолідони взаємодіють виключно з металами платинової групи. Раніше у співпраці з к.фарм.н., доц Т.І. Чабаном, доцентом кафедри загальної, біонеорганічної, фізколоїдної хімії Львівського медичного національного університету імені Данила Галицького було синтезовано та досліджено ряд азолідонів [15-25]. Азолідони також належать до 1,3-тіазолів, і дослідження хіміко-аналітичних властивостей цих реагентів є перспективним в хімії платинових металів. Таким чином було досліджено 4-(N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)гідрaziно]-бензойної кислоти (ІТУВА) та 5-[2-(4-гідроксифеніл)гідразиніліден]-4-імінотіазолідин-2-ону (НРІТ).

2.1. Приготування розчинів реагентів

Вихідні розчини 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафталін-2-олу (NBnTAN) $C = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафталін-2-олу (MNBnTAN) $C = 7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л та 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафталін-2-олу (MOBnTAN) $C = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували шляхом розчинення реагенту в етанолі (96%). Робочі розчини реагенту готували шляхом розведення вихідного розчину в етанолі.

Вихідні розчини 5-[2-(4-гідроксифеніл)гідразиніліден]-4-імінотіазолідин-2-ону (НРІТ) та 4-(N'-(4-іміно-2-оксотіазолідин-5-іліден)гідрaziно]-бензойної кислоти (ІТУВА) $C = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували шляхом розчинення точної маси попередньо очищеного реагенту в диметилсульфоксиді. Робочі розчини

реагенту готували шляхом розведення вихідного розчину в диметилсульфоксиді (ДМСО).

Вихідний розчин MOBnTAN $C = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л готували шляхом розчинення очищеного реагенту в чистому толуені. Робочі розчини реагенту готували шляхом розведення вихідного розчину в толуені.

Стандартні вихідні розчини паладію(II) ($C = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готували наступним чином: точну наважку PdCl_2 (Merck, Дармштадт, Німеччина) розчиняли у 3,0 мл конц. HCl (CentralChem, Словаччина) і розбавляли до 100 мл у мірній колбі водою.

Приготували вихідний розчин іридій(IV) хлориду шляхом плавлення точної маси чистого іридію (99,99%) з окисною сумішшю $\text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$ (1:3, об./об.), та BaO_2 при 950 К протягом 45–60 хв. Потім плав розчиняли в 3,0 М хлоридній кислоті. Існування форми Ir(IV) ($[\text{IrCl}_6]^{2-}$) в отриманому розчині було підтверджено порівнянням його спектрів поглинання з відомими даними. Отриманий розчин Ir(IV) додатково стандартизували йодометричним титруванням, через можливі втрати при спіканні. Стандартні розчини Ir(IV) готували шляхом розведення аліквоти вихідного розчину Ir(IV) у 1,0 моль/л HCl (CentralChem, Словаччина).

Вихідний розчин Cd(II) ($C = 0.10$ моль/л) був приготований з його солі – $\text{Cd(NO}_3)_2$ (кваліфікація "ч.д.а." «Сфера Сім», Україна) розчиненням у дистильованій воді з невеликою кількістю нітратної кислоти, для уникнення гідролізу.

Вихідний розчин Fe(II) ($C = 0.10$ моль/л) був приготований з його солі – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кваліфікація "ч.д.а." «Сфера Сім», Україна) та розчинений дистильованою водою з додаванням невеликої кількості сульфатної кислоти, для уникнення гідролізу. Встановлення концентрації здійснювалося за допомогою перманганатометричного титрування.

Вихідні розчини іонів Ni(II) , Co(II) , Zn(II) та Cu(II) ($C = 0,010$ моль/л) готували розчиненням точної наважки чистого металу (99,999%) у хлоридній або нітратній кислоті. Робочі розчини Ni(II) , Co(II) , Zn(II) та Cu(II) готували

розведенням аліквоти вихідного розчину у дистильованій воді та забезпечували кисле середовище у цих розчинах за допомогою HCl.

Органічні розчинники, які використовувалися для екстракції реагентів, були кваліфікації "х.ч." та "ч.д.а." «Sigma-Aldrich» (США), «Chempur» (Польща), «CertiPUR» (Німеччина) та «Scintran» (Великобританія). Вони також використовувались як розчини порівняння.

2.1.1. Пробопідготовка реальних об'єктів для аналізу

Фармацевтичний препарат, що містить близько 250 мкг вітаміну В12 ("Дарниця", Україна), поміщають у порцеляновий тигель. Зразок озолують на полум'ї пальника, потім у муфельній печі при 500 °С протягом 30–40 хв. Після озолення залишок розчиняють в 1-2 мл конц. HNO₃ і випарюють насухо на киплячій водяній бані. До отриманого залишку додають 5 мл суміші конц. HCl і HNO₃ (3:1) і нагрівають до повного розчинення. Потім додають 5 мл розчину HCl (2,5 моль/л), охолоджують до кімнатної температури та переносять в мірну колбу на 25,0 мл.

Наважку алюмінієвого сплаву (А1891) поміщають у термостійку хімічну склянку і додають 2,0 мл розчину натрій гідроксиду з концентрацією 10,0 М. Після закінчення реакції взаємодії одержаний розчин переносять на піщану баню та нагрівають до повного розчинення сплаву. Одержаний розчин охолоджують та розводять дистильованою водою до 20-25 мл. Для розчинення осаду до розчину додають по краплях 20 мл суміші концентрованих HNO₃ та HCl (1:3). Силікати, які випадають при цьому відфільтровують та промивають (4 рази по 5,0 мл) розчином HNO₃ (1:1). Одержаний фільтрат кількісно переносять у хімічну склянку та випаровують на піщаній бані. До одержаних вологих солей додають 20 мл розчину HCl (1:4) та переносять у мірну колбу місткістю 50,0 мл, розчин доводять до позначки по нижньому меніску дистильованою водою. Елементний склад сплаву представлений в таблиці 2.1.

Точні наважки алюмінієвих сплавів (А1894 та А1895) поміщають у термостійкі хімічні стакани та розчиняли як описано для сплаву А1891.

Точну масу зразка каталізатора розчиняють в суміші концентрованих HNO_3 і HCl (1:3) нагріванням на піщаній бані впродовж 1 год з подальшим декантуванням. Іони Pd(II) переводять в хлоридну форму випарюванням отриманого розчину до вологих солей і додаванням 10,0 мл концентрованої HCl до виділення оксидів нітрогену. Після цього отриманий розчин кількісно переносять у мірну колбу на 50,0 мл і доводять до позначки дистильованою водою. Робочий розчин готують шляхом розведення вихідного розчину. Відповідні аліквоти цього розчину використовують для визначення паладію відповідно до рекомендованої процедури.

Таблиця 2.1.

Склад сплаву АК15МН (А189)

Індекс	Масова частка елементів, у відсотках											
	CO	Si	Cu	Ni	Fe	Mg	Mn	Sb	Zn	Pb	P	Sn
1891	12,81	2,71	0,58	1,65	0,31	0,36	0,03	0,08	0,13	0,01	0,01	решта
1894	15,30	1,09	1,38	0,80	1,00	0,01	0,08	0,17	0,03	0,01	0,02	решта
1895	16,10	0,87	1,58	0,61	1,55	0,07	0,14	0,28	0,22	0,01	0,03	решта

Зразок резистора переносять в склянку і розчиняють в 20 мл суміші концентрованих HNO_3 і HCl (1:3) шляхом нагрівання на піщаній бані (~ 1 год) з подальшим декантуванням. Після цього розчин випарюють у вологі солі та додають 10 мл концентрованої HCl до тих пір, поки оксиди нітрогену не були вилучені. Отриманий розчин кількісно переносять в мірну колбу на 50,0 мл і доводять до позначки дистильованою водою. Робочий розчин готують шляхом розведення вихідного розчину.

Сплави ($\text{Gd}_2\text{Ir}_3\text{Al}_9$, $\text{Tb}_2\text{Ir}_3\text{Al}_9$) були синтезовані дуговим плавленням чистих металів (чистота $\text{Gd} \geq 99,86\%$, $\text{Tb} \geq 99,83\%$, $\text{Ir} \geq 99,9\%$, $\text{Al} \geq 99,998\%$) в

атмосфері аргону та нагрітих до 873 К, витриманих при цій температурі впродовж 720 год і потім охолоджених до кімнатної температури.

Розчини зразків сплавів готували розчиненням 0,05-0,1 г проби в 10-20 мл суміші HCl і HNO₃ (10:1, об./об.) і нагріванням впродовж ~ 2 год. Після нагрівання чорний залишок було відфільтровано а фільтрат перенесено у мірну колбу на 200,0 мл. Залишок спікали із сумішшю NaNO₃ та NaOH (1:3) при 950 К (60 хв). Розплав розчиняли в 3,0 моль/л HCl. Отриманий розчин кількісно переносили до попереднього фільтрату і до позначки долили дистильовану воду. 0,4-1,5 мл аліквоти сплавів були взяті для визначення Ir(IV) за допомогою НРІТ.

2.2. Обладнання

Вимірювання світлопоглинання у видимій та УФ ділянці спектру проводили на комп'ютеризованому спектрофотометрі WPA Lightwave II UV/VIS (Biochrom, Англія) у кварцових кюветах розміром 1,0 см в діапазоні довжин хвиль 350–900 нм з роздільною здатністю 1 нм.

Для визначення протолітичних констант використовували спектрофотометр Specord® S 600 з оптичним зондом (661 000 Hellma Analytics, Німеччина) в діапазоні довжин хвиль 400–900 нм з роздільною здатністю 0,5 нм.

Спектрофотометричні вимірювання спектрів поглинання для азолідонів виконували на спектрофотометрі S108UV марки ULAB (Україна) у кварцових і скляних кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см в діапазоні довжин хвиль 300–600 нм з роздільною здатністю 1 нм.

ІЧ-спектри були отримані за допомогою спектрометра FT-IR моделі Nicolet 6700 від Thermo SCIENTIFIC в режимі ATR.

Спектри ЯМР азолідонів вимірювали на спектрометрі ЯМР Bruker Avance 400 МГц (при 400 МГц для ¹H ЯМР). У випадку похідних ВпТАН спектри ЯМР вимірювали на спектрометрі Varian VNMRS 600 МГц (Пало-Альто, США) при

599,861 МГц (¹H) і 150,835 МГц (¹³C) при кімнатній температурі. ¹H і ¹³C 1D ЯМР і 2D ЯМР методи (gCOSY, gHSQCAD, gHMBCAD) були використані для визначення хімічних зсувів.

Дослідження флуоресценції реагентів здійснювалися на спектрофлуорофотометрі Shimadzu RF-6000, з програмним забезпеченням LabSolutions RF у кварцових з товщиною поглинаючого шару 1 см в діапазоні довжин хвиль 200–600 нм з роздільною здатністю 1 нм

Вольтамперометричні вимірювання проводили на цифровому приладі MTech OVA-410, оснащеному персональним комп'ютером і терморегульованою триелектродною коміркою об'ємом 30 мл. Як індикаторний електрод, електрод порівняння та допоміжний використовували відповідно краплинний ртутний електрод, насичений каломелевий електрод та платиновий дротяний електрод. Параметри для сканування потенціалу були наступними: форма сигналу напруги – трикутна; швидкість сканування від 0,1 до 1,0 В/с; діапазон потенціалів встановлювався від 0,0 до -2,0 В. Характеристики капіляра в розчині хлориду натрію 0,16 моль/л без напруги поляризації були такими: $m = 0,71$ мг/с, $t = 7,8$ с. Розчинений кисень видаляли продуванням очищеним аргоном протягом 10 хв.

Контроль кислотності проводили рН-метром рН-150М з комбінованим скляним електродом.

2.3. Методи розрахунку констант кислотності, молярного коефіцієнта та ступеня вилучення похідних ВпГАН

У роботі визначалися константи кислотності похідних 1-(5-бензил-1,3-тіазол-2-іл)азонафтален-2-олу спектрофотометричним методом (розділ 3.2). Розрахунок констант здійснювався за формулами [26]:

$$K_{a1} = [H^+] \frac{A_x - A_{H_2L^+}}{A_{HL} - A_x} \quad (2.1) \quad K_{a2} = [H^+] \frac{A_x - A_{HL}}{A_{L^-} - A_x} \quad (2.2),$$

де $[H^+]$ – рівноважна концентрація іонів H^+ , моль $л^{-1}$; A_x – оптична густина розчину при даному рН; $A_{H_2L^+}$, A_{HL} , A_{L^-} – оптичні густини розчинів, у яких існувала форма реагенту.

Для оцінки чутливості розроблених методик розраховано межу виявлення C_{min} – мінімальна концентрація визначуваної речовини, яку можна виявити із певною достовірністю, і межу визначення C_n – мінімальна концентрація визначуваної речовини, яку можна кількісно визначити із певною достовірністю. Значення C_{min} та C_n розраховували за наступними формулами:

$$C_{min} = \frac{3S_0}{b} \quad (2.3)$$

$$C_n = kC_{min} \quad (2.4)$$

де S_0 – стандартне відхилення при вимірюванні сигналу холостої проби, b – тангенс кута нахилу калібрувального графіка, $k=3$ [26].

Під час перевірки розроблених аналітичних методик при аналізі модельних розчинів або в реальних об'єктах стандартне відхилення (S) і відносне стандартне відхилення (S_r) розраховували за формулами:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2}{n-1}} \quad (2.5)$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \quad (2.6)$$

де Δx_i – різниця між знайденим вмістом в експерименті x_i та середнім арифметичним значенням вмісту у вибірці \bar{x} , n – кількість паралельних експериментів.

Для дослідження спектральних характеристик реагенту в середовищі різних органічних розчинників відбирали аліквотну частину спиртового розчину реагенту об'ємом 0,2 мл, та додавали 5,0 мл органічного розчинника.

Розчин перемішували, одержували відповідні спектри поглинання та встановлювали головні спектральні характеристики реагентів.

Ефективне значення молярного коефіцієнта досліджуваних реагентів у середовищі різних органічних розчинників розраховували усередненням результатів трьох паралельних pomірів.

Ступінь вилучення (R_w) комплексних сполук розраховували усередненням трьох паралельних значень одержаних відношенням оптичної густини водної фази до екстракції та після екстракції.

Пакет ORCA 4.2.1 [27] був використаний для обчислень, пов'язаних з функцією PBE0 [28] у поєднанні з технікою прискорення RIJCOSX [29]. Усі розрахунки, що досліджують функцією PBE [30], були проведені за допомогою PRIRODA 19 [31]. Програма Multiwfn [32] була використана для аналізу густини електронів та для генерування молекулярного електростатичного потенціалу (МЕСП), функції локалізації електронів (ФЛЕ) та функцій Fukui ізосурфасів. Візуалізація була проведена пакетами програм VMD [33] та UCSF Chimera [34]. Усі базові набори, за винятком серії Laikov, були завантажені з бази даних Exchange [35]. Ефекти розчинника були враховані за допомогою неявної моделі Solvation CPCM [36].

Структура молекули NBnTAN була змодельована на основі попередніх досліджень рентгенівською порошковою дифракцією (РПД) [5] та теорії функціонала густини (ТФГ) [6] для молекули BnTAN. Оптимізація геометрії DFT та розрахунки гессанів проводили на рівні теорії PBE/6-311G (d,p) [30, 37-38], оскільки було показано, що цей метод може дуже точно описати подібну систему [6] та інші барвники [39, 40]. Усі знайдені структури можна охарактеризувати як справжні локальні мінімуми, оскільки не було виявлено уявних частот. Загальну енергію обчислювали на рівні M06-2x/6-311+G (2d,p) [41], оскільки, як відомо, цей функціонал перевершує термодімію та нековалентні взаємодії (НКВ) [42]. Внутрішньомолекулярні НКВ та відповідні критичні точки зв'язку аналізували за допомогою густини електронів, обчислених методом PBE0/6-31 ++ G (d,p) [28]. Хімічний зсув ЯМР та NICS (0)

індекси ароматичності [43] розраховували за допомогою функції одноелектронної системи, яка була збурена зовнішнім магнітним полем (GIAO) [44] на трьох різних рівнях теорії PBE/Λ2 [45] у газовій фазі, B3LYP/6-31G(d,p) [46] та PBE0/6-31G (d,p) з використанням розчинника CPCМ (DMSO) [36]. Вибір функціонального PBE було передбачено попередніми успішними працями в обчисленні спектрів ЯМР за допомогою цього методу [47-49]. Було показано, що хороша кореляція між розмірними зсувами ЯМР може бути досягнута за допомогою комбінації відносно невеликої 6-31G(d,p), встановленої з гібридними функціоналами, такими як B3LYP [50]. У роботі Teale та ін. [51], PBE0 було показано більш точним, ніж популярний функціональний B3LYP. Розгляд ефектів розчинника в розрахунках ЯМР часто призводить до кращої кореляції експериментальних та теоретичних зсувів [52, 53]. Дипольні моменти, зовнішні молекулярні орбіталі, аналіз популяції Гіршфельда [54], ADCH [55] та CM5 [56] чисті атомні заряди були обчислені на рівні PBE0/6-31++G(d,p), тоді як для обчислення Mulliken [57], Löwdin [58] та NPA [59] часткові заряди що не відповідають базі 6-31G(d,p), через їх відому непослідовність з дифузними функціями [60]. Вибір схеми розподілу Hirshfeld був продиктований його адекватним представленням розподілу густини електронів, тоді як ADCH та CM5 - це розширення аналізу популяції Hirshfeld, які правильно відтворюють молекулярні дипольні моменти. З іншого боку, як відомо, популярні Mulliken та Löwdin є корисними для прогнозування деяких фізико-хімічних властивостей, як -от коефіцієнта розподілу [61]. Всі часткові заряди ТФГ були обчислені за допомогою PBE0, оскільки було показано, що цей функціонал може цілком правильно передбачити дипольні моменти [62] та густину електронів [63]. Враховуючи популярність напівемпіричних квантових моделей [64-67], що пояснюється їх високою обчислювальною швидкістю та низькими вимогами обладнання, вивчались чисті заряди Mulliken та Coulson [68], розраховані напівемпіричні рівні на PM7 [69] та RM1 [70, 71] в газовій фазі та на COSMO [72] у водному розчині.

Дипольні моменти, зовнішні орбіталі, часткові заряди Hirshfeld, Mulliken та Löwdin, а також густина електронів для інших типів аналізу були обчислені з пакетом ORCA 4.1 [27]. Критичні точки AIM, градієнт густини [73] оцінка НКВ, та часткові заряди ADCH були обчислені за допомогою програми MultiWFN 3.6 [32]. Заряди CM5 обчислювали за допомогою коду CM5charges [74, 75]. Весь розрахунок, пов'язаний з напівемпіричними квантовими методами, проводили за допомогою програми MOPAC2016 [76]. Усі маніпуляції з геометричними параметрами були проведені за допомогою програмного забезпечення Avogadro [77]. Програма GABEDIT була використана для аналізу вхідних файлів та аналізу вихідних файлів [78]. Візуалізація та відображення фігур проводилися за допомогою програм VMD [33] та JMOLE [79]. Роздільна здатність ідентичності [80] та ланцюжки сфери [29] методи прискорення були використані для вдосконалення обчислень ТФГ.

2.4. Синтез та підтвердження структури реагентів

2.4.1. Синтез похідних 1-[5-бензил-(1,3-тіазол-2-іл)азо]нафтален-2-олу

Синтез 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу

Синтез NBnTAN відбувався згідно схем 2.1 та 2.2. Вихідною речовиною у цьому синтезі був 3-нітрофенілдіазонію хлорид, який взаємодіяв з акролеїном в присутності $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та ацетону, таким чином було одержано 3-(3-нітрофеніл)-2-хлорпропаналь, який піддавали взаємодії з тиосечовиною та одержували 2-аміно-5-(3-нітробензил)тіазол. Проводили реакцію діазотування та додавали нафтален-2-ол [81].

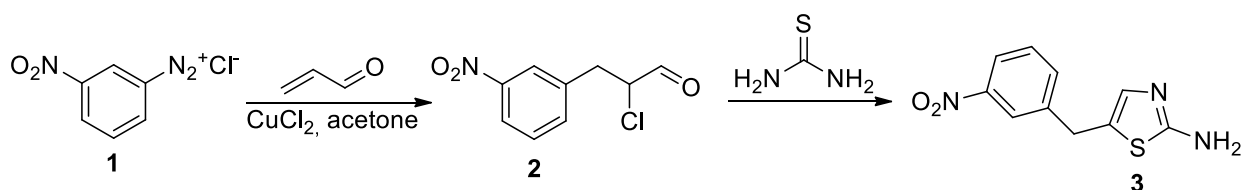


Схема 2.1. Схема синтезу 3-(3-нітрофеніл)-2-хлорпропаналю (2) і 2-аміно-5-(3-нітробензил)тіазолу (3)

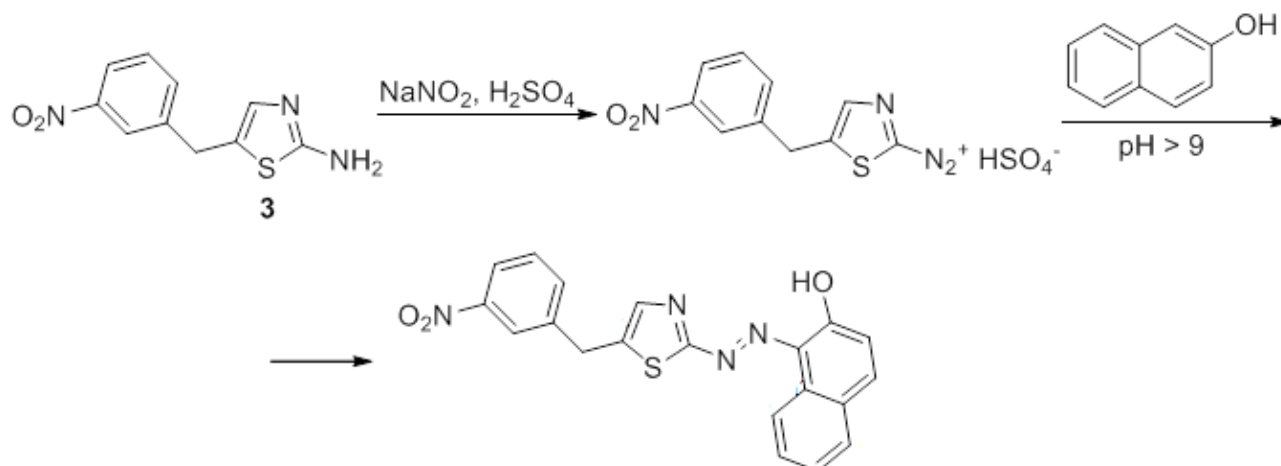


Схема 2.2. Синтетичний шлях до 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу

Синтез 3-(3-нітрофеніл)-2-хлорпропаналь (C₉H₈ClNO₃) Вихід 15,830 г, 49%, жовта в'язка олія, кип. 89–92°C / 1 атм.

У тригорлу колбу, оснащену мішалкою, крапельною лійкою та газовідвідною трубкою (прикріпленою до лічильника бульбашок), завантажили 0,2 моль (13,5 мл) акролеїну, 10 г CuCl₂·2H₂O та 50 мл ацетону. Додавали краплями за інтенсивного перемішування холодний водний розчин 3-нітрофенілдіазонію хлориду (приготований діазотуванням 27,6 г (0,2 моль) 3-нітроаніліну). Температуру підтримували в межах 0–5 °С. Коли реакція була завершена, органічний шар відокремлювали, а водний шар екстрагували хлороформом. Екстракт об'єднували з органічною фазою, сушили над MgSO₄, випарювали і залишок переганяли при зниженому тиску [81].

Синтез 2-аміно-5-(3-нітробензил)тіазол

Суміш 8,36 г (0,11 моль) тіосечовини та 21,36 г (0,1 моль) 3-(3-нітрофеніл)-2-хлорпропаналью в 20 мл етанолу нагрівали 2 год зі зворотним холодильником. Суміш охолоджували, розбавляли 500 мл води і підлужнювали, додаючи водний розчин аміаку (20%). Осад відфільтровували і перекристалізували з толуену [89].

Синтез 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафталін-2-ол

2-Аміно-5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол (2,35 г, 10 ммоль) розчиняли в концентрованій H_2SO_4 (6 мл) при $-5\text{ }^\circ\text{C}$. Розчин розбавляли 3 мл води. Суспензію нагрівали до $80\text{ }^\circ\text{C}$, утворювався прозорий розчин. Суміш охолоджували до $-15\text{ }^\circ\text{C}$ і порціями додавали кристалічний натрій нітрит (1,73 г, 25 ммоль), температуру підтримували нижче $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Через 10 хв смолистий осад відфільтровували і прозорий розчин повільно додавали за інтенсивного перемішування до суміші нафтален-2-олу (1,44 г, 10 ммоль), NaOH (0,4 г, 10 ммоль), Na_2CO_3 (20 г) і 50 мл води. Температуру підтримували нижче $5\text{ }^\circ\text{C}$. Після додавання солі діазонію суміш перемішували 2 год за кімнатної температури та розбавляли водою (200 мл). Осад відфільтровували і перекристалізували з суміші етанол-диметилформаїд (2:1) [81].

Теоретичний вміст елементів у NBnTAN ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$): C, 61,53%; H, 3,61%; N, 14,35%; S, 8,21%.

Результати елементного аналізу: C, 69,26%; H, 4,27%; N, 11,81%; S, 9,52%.

Результати ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 14,37$ (с, 1H, OH), 8,51 (д, 1H, C9), 8,25 (с, 1H, C16), 8,13 (д, 1H, C18), 7,99 (д, 1H, C3), 7,83 (д, 1H, C20), 7,80 (д, 1H, C6) 7,75 (с, 1H, C12), 7,67 (т, 1H, C19), 7,60 (т, 1H, C8), 7,45 (т, 1H, C7), 7,02 (д, 1H, C4), 4,41 (с, 2H, C14) мч.

Результати ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 147,96, 141,93, 140,88, 138,17, 137,12, 135,46, 130,25, 129,52, 128,99, 127,50, 126,07, 125,94, 123,15, 121,82, 121,4, 118,57, 32,04$ мч [81].

Синтез 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу та 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу

Синтез MBnTAN та MOBnTAN відбувався згідно схем 2.3 та 2.4. Вихідною речовиною у цьому синтезі був 4-метилфенілдіазоній хлорид для MBnTAN та 4-метоксифенілдіазоній хлорид для MOBnTAN. Відмінність речовин полягає лише в групі, яка є розміщеною у 4 положенні кільця (замісник R у схемах 3 та 4). 4-метилфенілдіазоній хлорид та 4-метоксифенілдіазоній

хлорид взаємодіяли з акролеїном в присутності $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та ацетону, таким чином було одержано 3-(4-метилфеніл)-2-хлорпропаналь та 3-(4-метоксифеніл)-2-хлорпропаналь. Ці речовини піддавали взаємодії з тіосечовиною та одержували 2-аміно-5-(4-метилбензил)тіазол та 2-аміно-5-(4-метоксибензил)тіазол. Проводили реакцію діазотування цих сполук та додавали нафтален-2-ол.

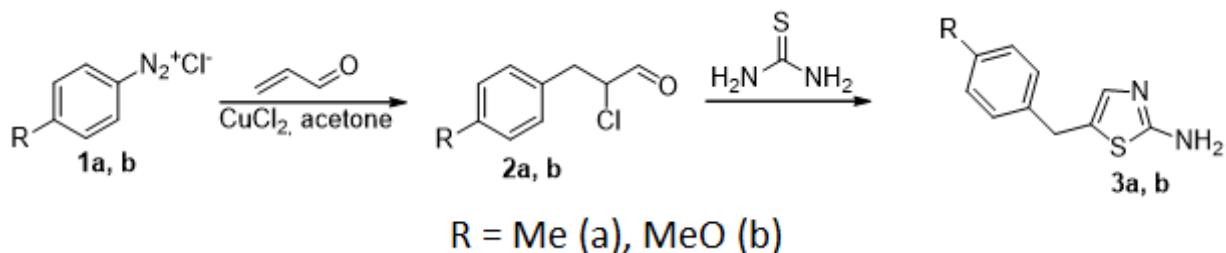


Схема 2.3. Схема синтезу 3-(4-метилфеніл)-2-хлорпропаналю (2а), 3-(4-метоксифеніл)-2-хлорпропаналю (2b), 2-Аміно-5-(4-метилбензил)тіазолу (3а) і 2-Аміно-5-(4-метоксибензил)тіазолу (3b)

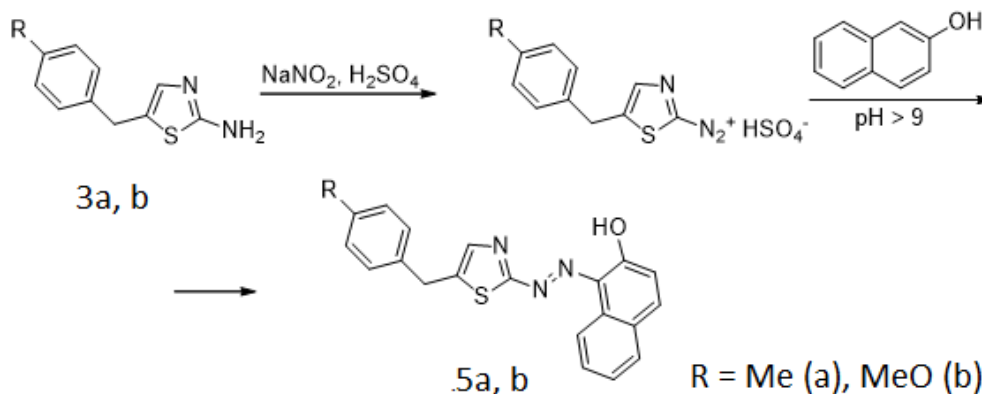


Схема 2.4 Синтетичний шлях до 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (5а) та 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (5b)

Синтез 3-(4-метилфеніл)-2-хлорпропаналь ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}$) Вихід 16,870 г, 46%, жовта в'язка олія, кип. $79\text{-}82^\circ\text{C}$ / 1 атм. *Синтез 3-(4-метоксифеніл)-2-хлорпропаналь* ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$) Вихід 15,502 г, 39%, жовта в'язка олія, кип. $93\text{-}95^\circ\text{C}$ / 1 атм.

У тригорлу колбу, яку оснащено мішалкою, крапельною лійкою та газовідвідною трубкою (прикріпленою до лічильника бульбашок), було

поміщено 0,2 моль (13,5 мл) акролеїну, 10 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 8,06 г (0,2 моль) MgO та 50 мл ацетону. Було додано, краплями за інтенсивного перемішування, холодний водний розчин 4-*R*-фенілдіазоній хлориду (приготований діазотуванням 0,2 моль відповідного аніліну). Температуру підтримували в межах 0-5 °С. Коли реакція була завершена, органічний шар було відокремлено, а водний шар було екстраговано дихлорметаном. Екстракт об'єднували з органічною фазою та осушували над MgSO_4 , випарювали і залишок переганяли за зниженого тиску. Для перегонки продуктів необхідний високий вакуум, оскільки перегрівання продукту може призвести до омилення та зниження виходу [82].

*Загальна процедура одержання 2-аміно-5-(4-*R*-бензил)тіазолів*

Суміш 4,19 г (55 ммоль) тіосечовини та 50 ммоль відповідного 3-(4-*R*-феніл)-2-хлорпропаналу в 7 мл етанолу нагрівали впродовж 2 год зі зворотним холодильником. Суміш охолоджували, додавали 200 мл води, декантували від смоли та омилювали додаванням водного розчину аміаку (20%). Осад відфільтрували та перекристалізували з CCl_4 [83, 84].

*Загальна процедура одержання 1-[(5-(4-*R*-бензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафталін-2-олів*

2-Аміно-5-(4-*R*-бензил)-1,3-тіазол (10 ммоль) розчиняли у концентрованій H_2SO_4 (3 мл) при -5 °С. В одержаний розчин було додано 3 мл води. Суміш охолоджували до -20 °С і порціями додавали кристалічний натрій нітрит (1,73 г, 25 ммоль), температуру підтримували нижче -15 °С. Через 5 хв смолистий осад відфільтровували і прозорий розчин однією порцією додавали за інтенсивного перемішуванні до суміші нафтален-2-олу (1,44 г, 10 ммоль), NaOH (0,4 г, 10 ммоль), Na_2CO_3 (20 г), 30 мл води і 30 г колотого льоду. Температуру підтримували нижче 5 °С. Суміш перемішували 3 год за кімнатної температури і розбавляли водою (200 мл). Осад відфільтровувався і перекристалізували з етанолу.

Теоретичний вміст елементів у MBnTAN ($C_{21}H_{17}N_3OS$): C 70,17%, H 4,77%, N 11,69%.

Результати елементного аналізу: C, 69,95%, H 4,69%, N 11,57%.

Результати 1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ = 14,27 (с, 1H, OH), 8,45 (д, 1H, C9), 8,08 (д, 1H, C3), 7,87 (д, 1H, C6), 7,78 (с, 1H, C12), 7,65 (т, 1H, C8), 7,50 (т, 1H, C7), 7,24 (д, 2H, C20, C16), 7,17 (д, 2H, C17, C19), 7,12 (д, 1H, C4), 4,19 (с, 2H, C14), 2,28 (с, 3H, C21) мч.

Результати ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO- d_6): δ = 161, 140,51, 139,67, 138,58, 136,52, 135,84, 129,35, 129,29, 128,93, 125,95, 125,88, 121,25, 32,46, 20,65 мч.

Теоретичний вміст елементів у MOBnTAN ($C_{21}H_{17}N_3O_2S$): C 67,18%, H 4,56%, N 11,19%.

Результати елементного аналізу: C, 67,05%, H 4,48%, N 11,22%.

Результати 1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ = 14,30 (с, 1H, OH), 8,45 (д, 1H, C9), 8,02 (д, 1H, C3), 7,82 (д, 1H, C6), 7,74 (с, 1H, C12), 7,60 (т, 1H, C8), 7,51 (д, 2H, C20, C16) 7,46 (т, 1H, C7), 7,30 (д, 2H, C17, C19), 7,04 (д, 1H, C4), 4,23 (с, 2H, C14), 4,19 (с, 3H, C21) мч.

Результати ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO- d_6): δ = 171,45, 160,65, 140,91, 139,97, 139,58, 139,28, 133,82, 133,32, 131,54, 131,52, 129,71, 129,45, 129,00, 128,73, 128,29, 127,32, 126,12, 121,24, 121,21, 31,83 мч.

2.4.2. Синтез азолідонів

У роботі для аналітичних досліджень було використано реагент з класу азотіазолідонів: 4-(N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)гідразино]-бензойна кислота (ІТУВА).

Методика синтезу ІТУВА: 0,01 моль 4-амінобензойної кислоти розчиняють у 3 мл концентрованої сульфатної кислоти, додають 5 мл води та діазотують 0,72 г натрію нітриту розчиненого в 3 мл води при охолодженні. В розчин солі діазонію впродовж 30 хв добавляють розчин приготовлений з розчину 0,01 моль 4-імінотіазолд-2-ону у 70 мл льодяної ацетатної кислоти та 4

г безводного ацетату натрію при постійному помішуванні і охолодженні. Суміш залишають на 13-17 годин, після чого додають 200-300 мл води. Осад відфільтровують, промивають водою, і сушать при 65°C [85, 86]. Синтез ІТУВА на схемі 2.5.

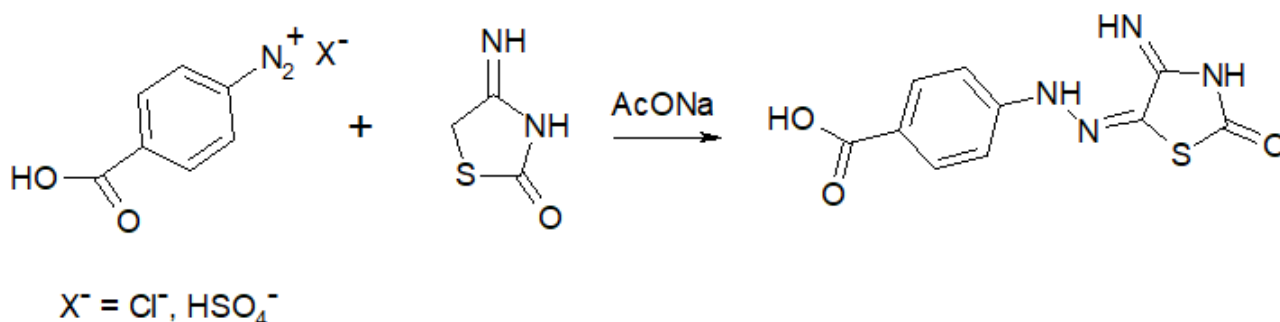


Схема 2.5. Синтетичний шлях до 4-(N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)гідразино]-бензойної кислоти

Теоретичний вміст елементів у ІТУВА (C₁₀H₈N₄O₃S): С, 50.85%; Н, 3.39%; N, 11.86%; S, 13.56%.

Результати елементного аналізу: С, 49.83%; Н, 3.46%; N, 11.65%; S, 13.71%.

Результати ЯМР 1Н (400 МГц, ДМСО-d₆; δ, м.д.): 7,99 (д, 2Н, С₆Н₄), 8,12 (д 2Н, С₆Н₄), 9,21 (с, 1Н, NH), 9,39 (с, 1Н, NH), 11,15 (с, 1Н, NH), 13,61 (с, 1Н, COOH) [87].

Ще одним реагентом, який був використаний для дослідження у цій роботі є: 5-[2-(4-гідроксифеніл)гідразиніліден]-4-імінотіазолідин-2-он (НРІТ). Синтез реагенту відбувався аналогічно до ІТУВА. Відмінність полягає в тому, що замість 4-амінобензойної кислоти було взято 4-амінофенол. Синтез НРІТ на схемі 2.6.

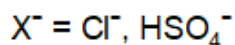
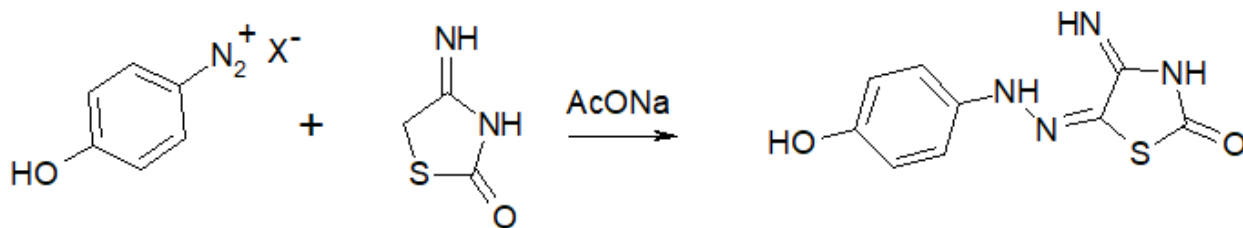


Схема 2.6. Синтетичний шлях до 5-[2-(4-гідроксифеніл)гідразиніліден]-4-імінотіазолідин-2-ону

Теоретичний вміст елементів у НРІТ ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$): С, 52.17%; Н, 3.38%; N, 13.53%; S, 15.46%.

Результати елементного аналізу: С, 52.53%; Н, 3.29%; N, 13.65%; S, 15.31%.

Результати ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6 ; δ , ppm): 6,70 (д, 2Н, C_6H_4), 7,28 (д, 2Н, C_6H_4), 8,71 (с, 1Н, NH), 8,97 (с, 1Н, NH), 10,17 (с, 1Н, NH) [88].

2.4.3. Дослідження структури похідних

1-(5-бензил-1,3-тіазол-2-іл)азонафтаден-2-олу методами ЯМР

Для підтвердження структури одержаних тіазолілазо реагентів були використані методи ядерного-магнітного резонансу (ЯМР). За допомогою спектрів ^1H та ^{13}C було одержано інформацію про наявність відповідних протонів та атомів карбону. За допомогою 2D кореляційної спектроскопії ЯМР (COSY) та гетероядерного одинарного квантово-кореляційного експерименту (HSQC) було встановлено положення відповідних функціональних груп у молекулі реагентів. Результати експерименту узгоджуються з літературними даними [89]

Встановлення структури похідних 1-(5-бензил-1,3-тіазол-2-іл)азонафтален-2-олу

Спектри ^1H МВнТАН одержували у дейтерованому ДМСО (рис 2.1.) На спектрі зображено ряд синглетів в діапазоні 2,28 – 4,19 мч. З літературних джерел відомо, що сигнали в цій ділянці відповідають протонам метильної групи, метиленової групи, протонам ДМСО та води. Велике скупчення сигналів в діапазоні 7,11 – 8,46 мч, відповідає протонам бензильного, нафталенового та тіазольного кілець, синглет при 14,27 мч відповідає протону гідроксильної групи.

Для ідентифікації кожного сигналу на спектрі ЯМР було розширено рис 2.1 і окремо виділено ділянки зі скупченням сигналів (рис. 2.2) На рисунку 2.2 чіткіше виділені сигнали від протонів та їх інтенсивності, що можуть вказувати на кількість протонів, які створюють даний сингал. Синглет за 2,28 мч з інтенсивністю 3,69 може відповідати метильній групі (С-21) реагента. Сигнал за 2,50 мч, відповідає ДМСО, протони води, які містяться у розчиннику створюють інтенсивний синглет за 3,32 мч., синглет який спостерігається за 4,19 мч може відповідати метиленовій групі (С-14) на схемі 2.7, яка зв'язує бензойне та тіазольне кільця.

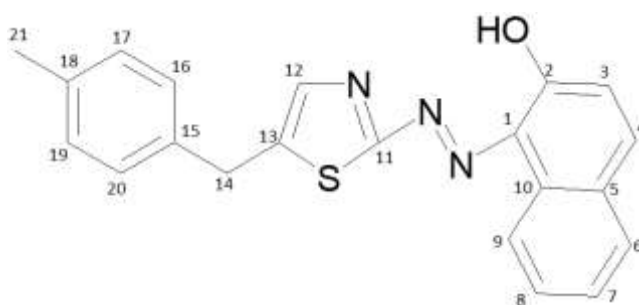


Схема 2.7. Нумерація атомів карбону та гідрогену при розшифруванні ЯМР спектрів

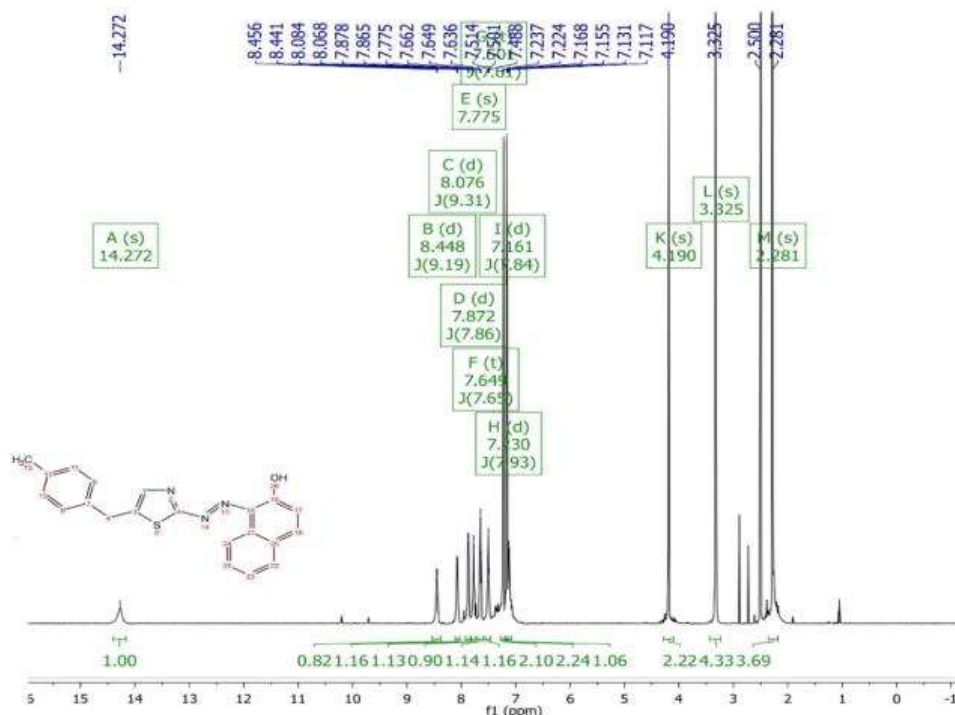


Рисунок. 2.1. ^1H ЯМР спектр MBnTAN у дейтерованому ДМСО

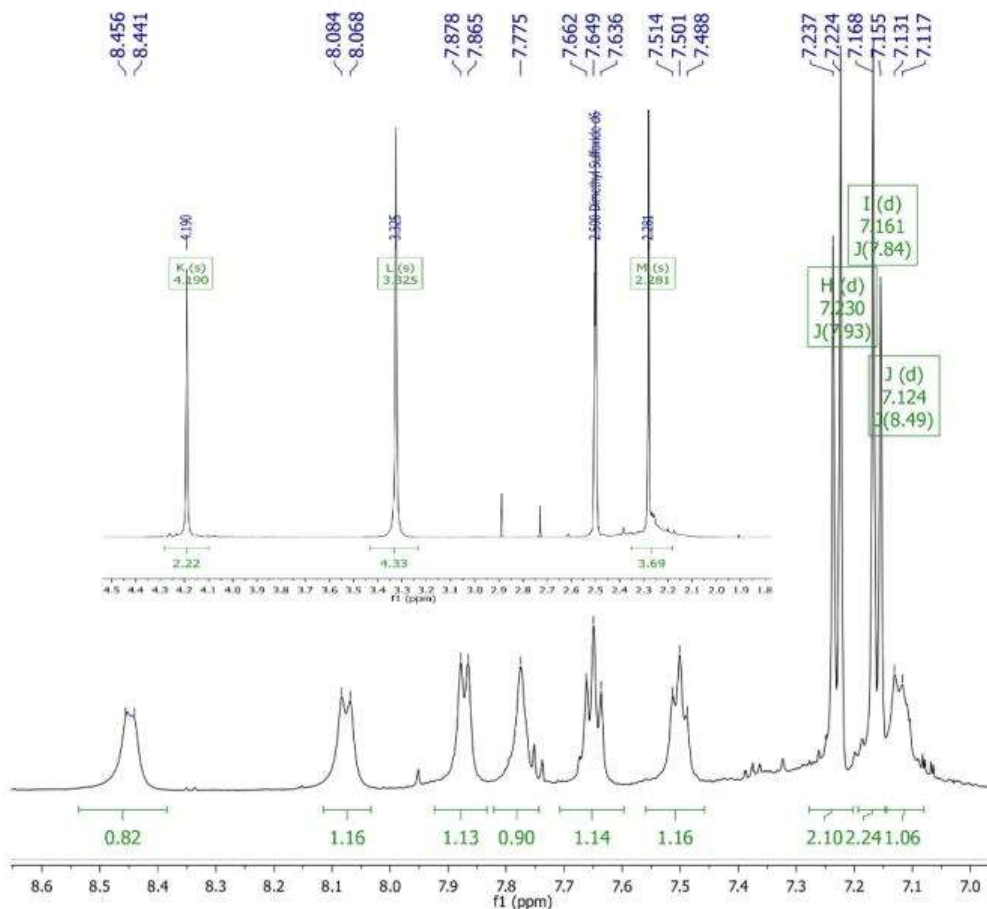


Рисунок. 2.2. ^1H ЯМР спектр MBnTAN у дейтерованому ДМСО (зближення ароматичної ділянки)

Два дублети при 7,16 та 7,23 мч з інтенсивністю сигналу 2,24 та 2,10 відповідно відповідають протонам бензойного кільця (C16, C17, C19, C20) так, як протони є хімічно еквівалентними. Дублети та триплети, які спостерігаються в діапазоні 7,12 – 8,46 мч, відповідають протонам нафталенового кільця. Синглет, який спостерігається за 7,78 мч, відповідає протону з тiazолільного кільця (C12) [90, 91].

Спектр COSY (рис. 2.3) дозволяє встановити протони за їх спин-спіною взаємодією. Як видно зі спектру, інтенсивні сигнали протонів за 7,16 та 7,23 мч не перекриваються з сигналами інших протонів, це підтверджує що ці протони відповідають бензойному кільцю. Дублет за 8,45 мч має вплив на триплет при 7,65 мч. Дублет за 8,08 мч екранується дублетом за 7,12 мч. Так як у нафталеновому кільці лише C3 та C4 можуть утворювати дублети та екранувати один одного, то можна припустити, що ці сигнали відповідають даним атомам. C3, який також є поряд з гідроксильною групою, буде зазнавати більшого хімічного зсуву, тому C3 дає сигнал за 8,08 мч, а C4 за 7,12 мч. Дублет за 7,87 мч дає сигнал на перетині з триплетом за 7,50 мч, що є тотожне до описаного вище. Триплет можуть утворювати C7 та C8. C9 знаходиться біля нітрогену з азо групи тому він має більший хімічний зсув на спектрі. Дублет за 8,45 відповідає C9. Виходячи з рисунку 2.3 триплет за 7,65 відповідає C8. За тим самим принципом встановлено, що триплет за 7,50 мч відповідає C7, а дублет при 7,87 мч – C6.

Протонний спектр ЯМР не може дати повноцінної інформації про будову молекули, бо тiazолілазо реагент містить також четвертинні атоми карбону, які не мають зв'язку між атомами карбону та гідрогену. Такими атомами є: C1, C2, C5, C10, C11, C13, C15 та C18. Для ідентифікації цих атомів карбону було знято спектр ЯМР ^{13}C (рис. 2.4). Інтенсивна смуга за 20,65 мч відповідає метильній групі C21, метиленова група дає сингал за 32,46 мч. Інтенсивний сигнал за 39,52 мч відповідає розчиннику. Решта сингалів розмішена в доволі вузькій ділянці.

Для ідентифікації сигналів з ароматичних кілець ділянку спектру ^{13}C від 100 до 145 мч було розширено (рис. 2.5). Це дало можливість суттєво покращити якість спектру та ідентифікувати сигнали з невисокою інтенсивністю.

ЯМР спектр типу HSQC (рис.2.6) використовується для ідентифікації зв'язку С – Н. За допомогою такого спектру були ідентифіковані сигнали атомів карбону які зв'язані з атомами гідрогену та четвертинні атоми карбону.

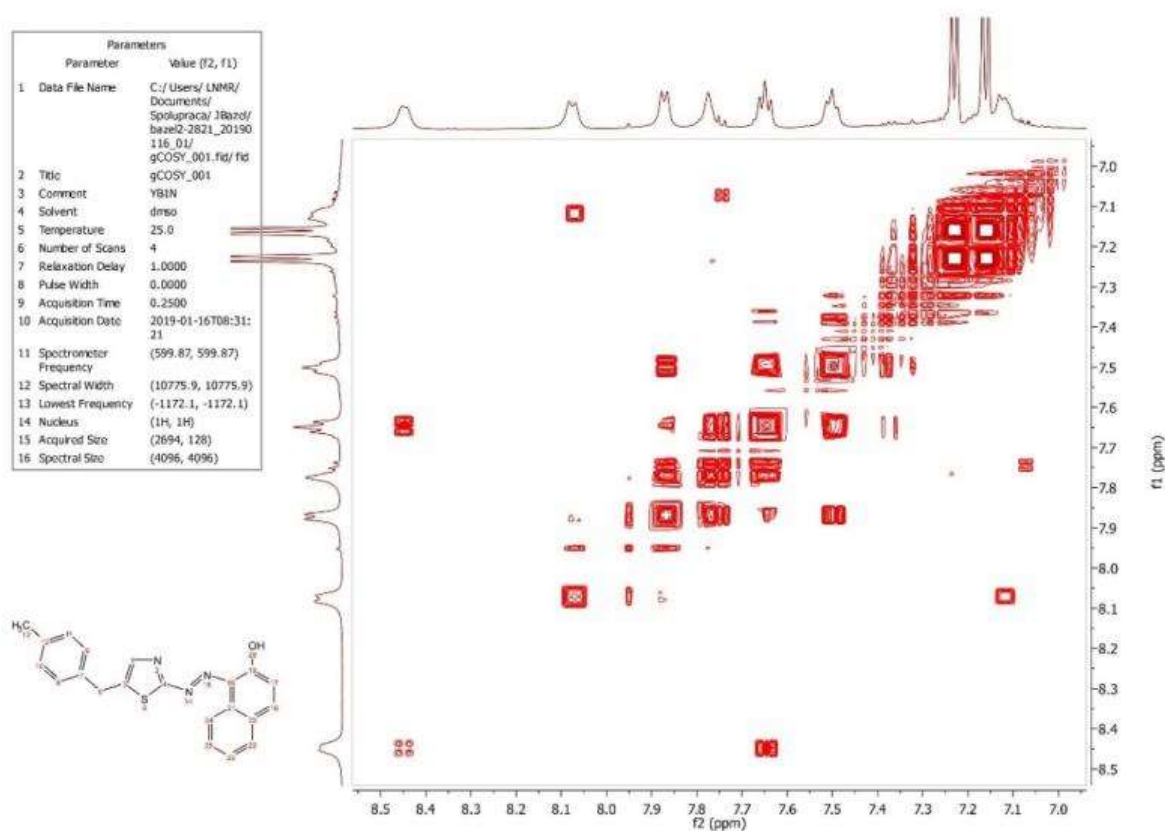


Рисунок 2.3. COSY спектр MBnTAN у дейтерованому ДМСО (зближення ароматичної ділянки)

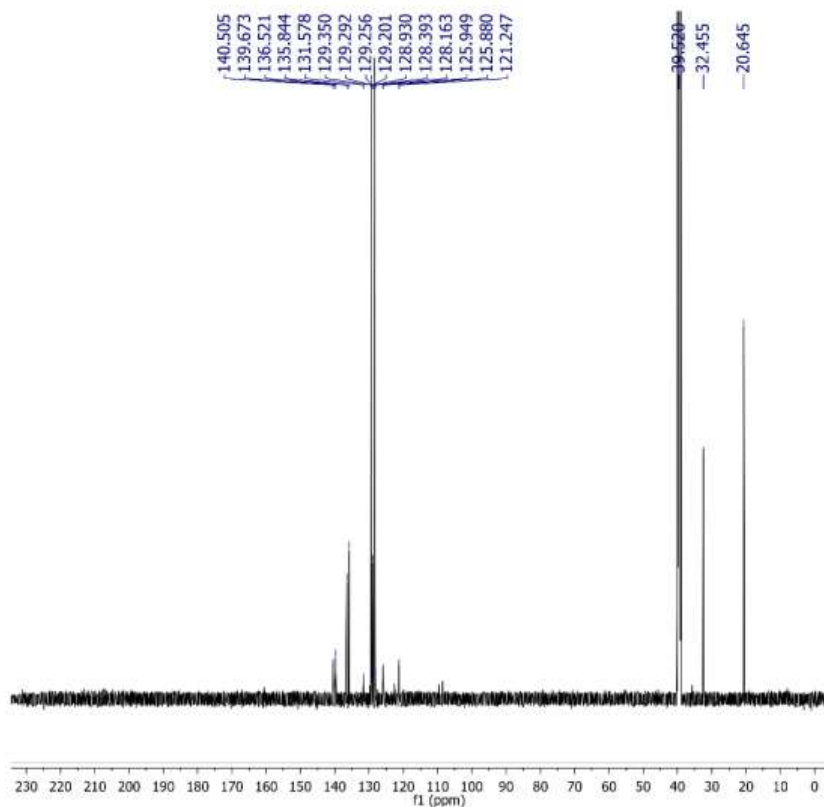


Рисунок 2.4. ^{13}C ЯМР спектр МВнТАН у дейтерованому ДМСО

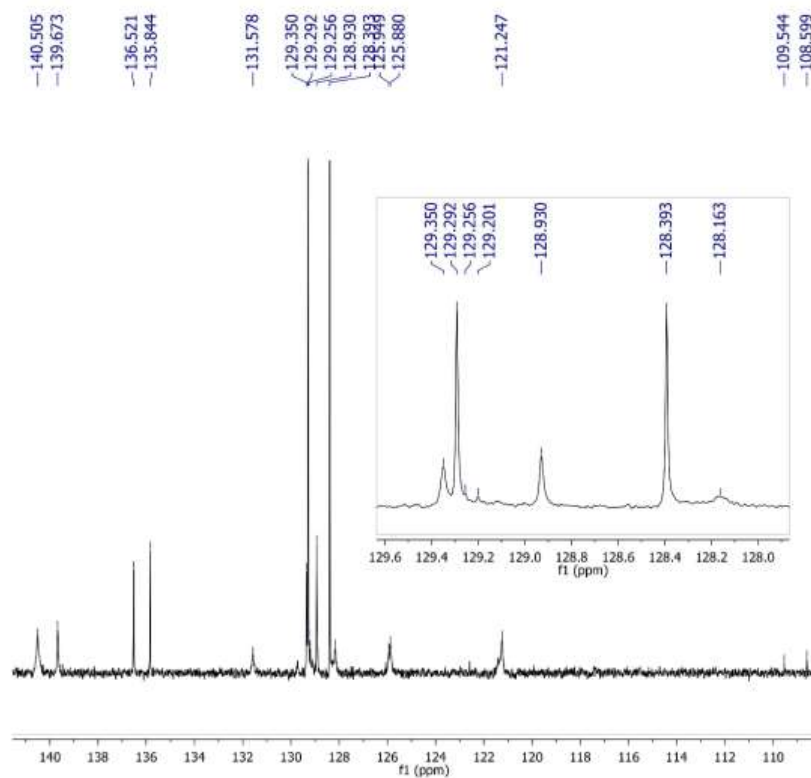


Рисунок 2.5. ^{13}C ЯМР спектр МВнТАН у дейтерованому ДМСО (зближення ароматичної ділянки)

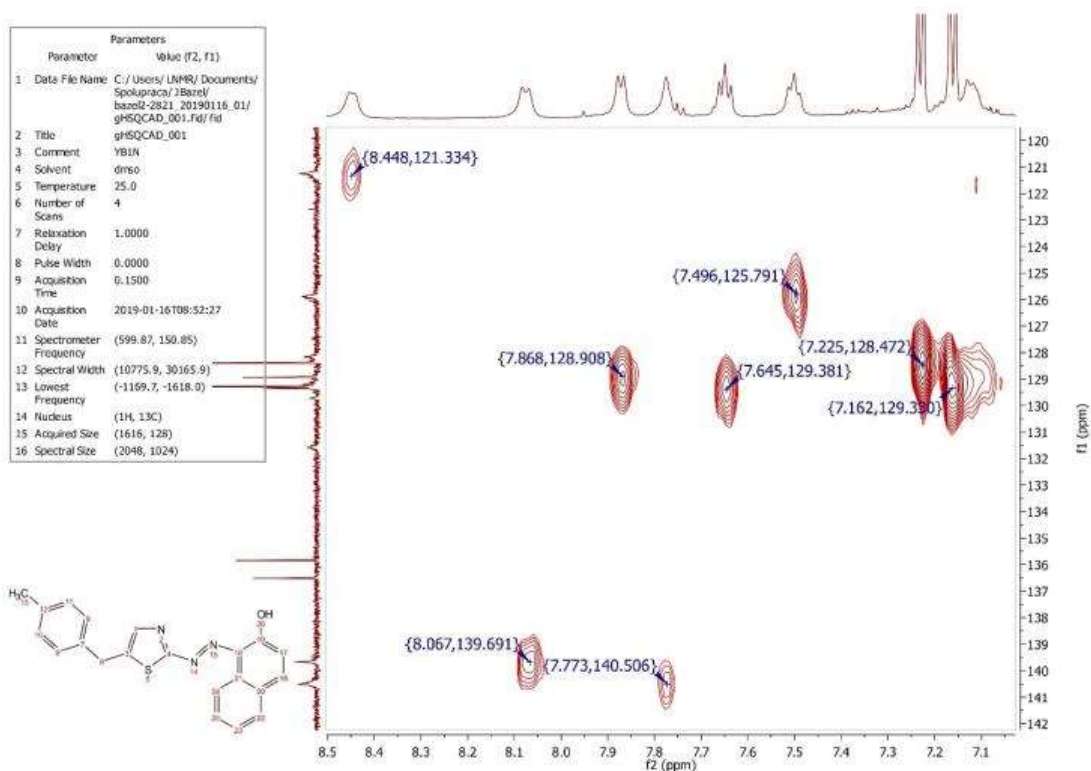


Рисунок 2.6. 2-D HSQC ЯМР спектр MBnTAN у дейтерованому ДМСО (зближення ароматичної ділянки)

За допомогою гетероядерної кореляції множинних зв'язків (НМВС) (рис. 2.7) було встановлено спіно-спінову взаємодію між атомами гідрогену та карбону. Це дало можливість побачити, які групи атомів екрануються та мають вплив на інші групи, що показало чи коректно були інтерпретовані сигнали протонів та карбонів у попередніх спектрах ЯМР.

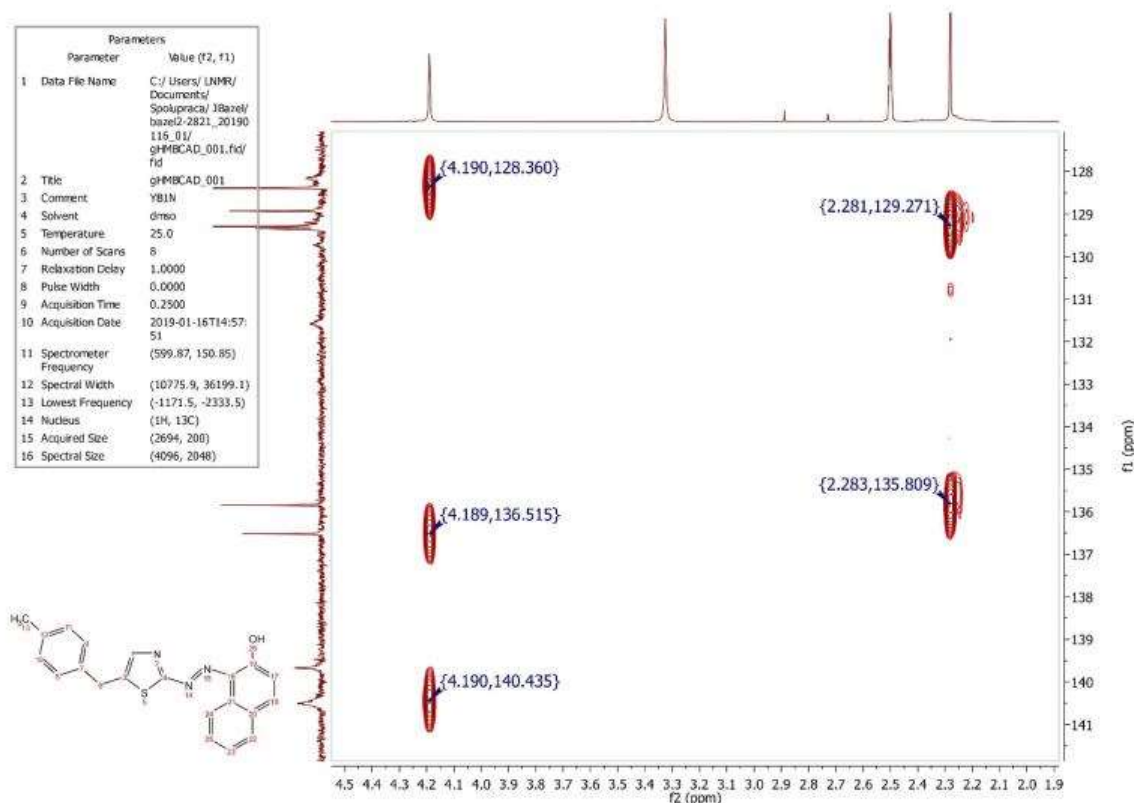
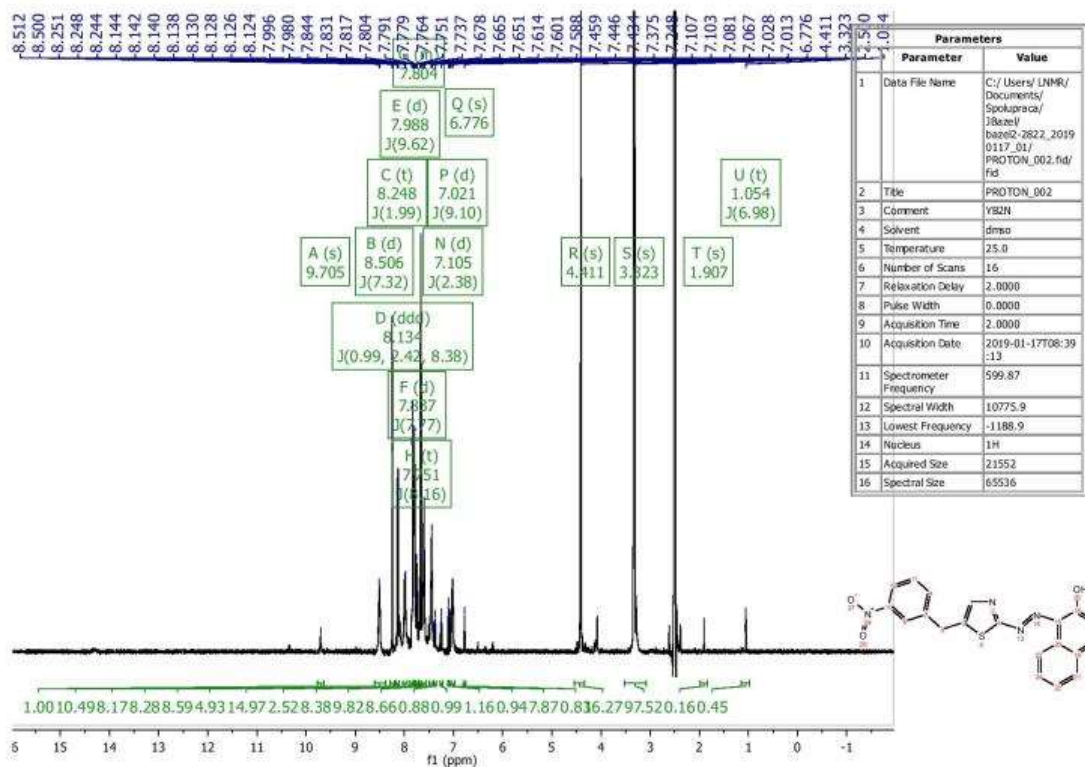
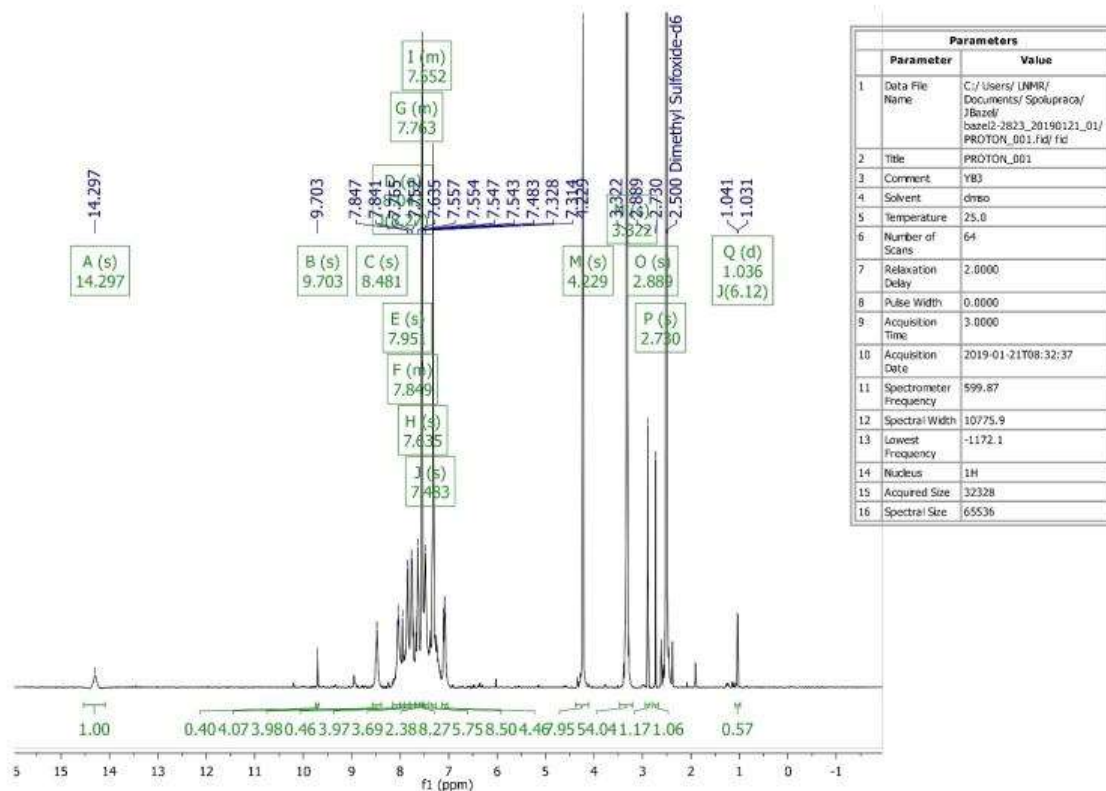


Рисунок 2.7. 2-D НМВС ЯМР спектр МВnТАН у дейтерованому ДМСО (зближення аліфатичної ділянки)

ЯМР NBnTAN показують, що нітрогрупа впливає лише на розміщення сигналів бензойного кільця, інші протони практично збігаються зі спектрами MBnTAN. Найбільший вплив нітрогрупа проявляє на протони зв'язані з C16 та C18, які створюють сигнали за 8,25 та 8,13 мч відповідно. Триплет, який утворює H19, спостерігається за 7,67 мч., дублет H20 – за 7,83 мч. Положення нітрогрупи відповідає заявленій формулі реагенту. Рисунок 2.8 зображує ¹H ЯМР спектр NBnTAN у дейтерованому ДМСО. Спектри ЯМР для 3-нітропохідного наведені в додатку Б.

Спектри ЯМР для MOBnTAN є практично ідентичними до спектрів одержаних для MBnTAN (рис.2.9). Головною відмінністю цих двох похідних є введена група у бензойне кільце, одержані спектри показують, що вплив кисню з метоксигрупи не є дуже значний, так як сигнали для протонів та карбонів як для MBnTAN так і для MOBnTAN практично збігаються. Спектри ЯМР для 4-метоксипохідного наведені в додатку Б.

Рисунок 2.8. ^1H ЯМР спектр NBnTAN у дейтерованому ДМСОРисунок 2.9. ^1H ЯМР спектр MOBnTAN у дейтерованому ДМСО

2.4.4. ІЧ-спектральна характеристика похідних 1-(5-бензил-1,3-тіазол-2-іл)азонафтаден-2-олу

Спектри похідних 1-(5-бензил-1,3-тіазол-2-іл)азонафтаден-2-олу (BnTAN) в інфрачервоній ділянці (ІЧ) одержували з порошкоподібного реагенту на діаманті. Усі ІЧ спектри характеризуються невеликою кількістю максимумів у ділянці $4\ 000 - 1\ 500\ \text{см}^{-1}$. Немає чітко виражених максимумів у ділянці $3\ 500 - 3\ 200\ \text{см}^{-1}$, які мали б відповідати за гідроксильну групу.

На ІЧ спектрі MBnTAN (рис. 2.10) спостерігається смуга за $3\ 075$ та $3\ 036\ \text{см}^{-1}$ що відповідають зв'язку C–H у бензойному та нафтаденовому кільцях. Смуга за $2\ 916\ \text{см}^{-1}$ відповідає зв'язку C–H у метиловій та метиленовій групах. Смуга за $1\ 615\ \text{см}^{-1}$ може відповідати зв'язку C=N у тіазольному кільці [92]. Смуга за $1\ 593\ \text{см}^{-1}$ може бути характерним для зв'язку C–C у нафтаденовому та бензойному кільцях. Смуга за $1\ 509\ \text{см}^{-1}$ вказує на зв'язок азо групи N=N [93]. Зв'язку C=N відповідає смузі за $1\ 454\ \text{см}^{-1}$. Смуга за $1\ 344\ \text{см}^{-1}$ може відповідати sp^3 гібридизованому C–H або зв'язку C–O, який також може знаходитися в цій області. Гідроксильна група O–H створює смугу за $1\ 301\ \text{см}^{-1}$. Смуга за $1\ 242\ \text{см}^{-1}$ відповідає зв'язку C–S у тіазольному кільці [94]. Доволі інтенсивні смуги за 805 та $744\ \text{см}^{-1}$ відповідають sp^2 гібридизованому C–H з ароматичних кілець.

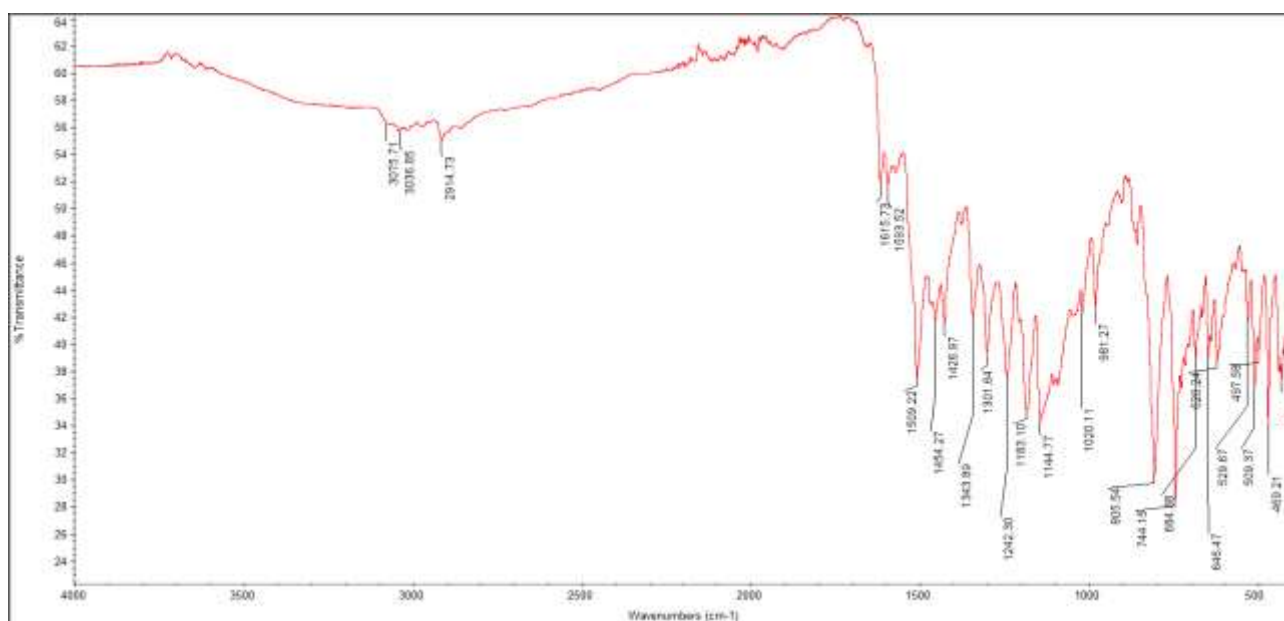


Рисунок. 2.10. ІЧ-спектр MBnTAN на діаманті

ІЧ спектр для МОВнТАН (рис.2.11) практично не відрізняється від спектру 4-метилпохідного. На спектрі відображаються смуги при частотах близьких до попереднього спектру. Єдиною значною відмінністю між двома спектрами є те, що на спектрі МОВнТАН є інтенсивніша смуга за $1\ 033\ \text{см}^{-1}$, що відповідає зв'язку С–О у метоксигрупі.

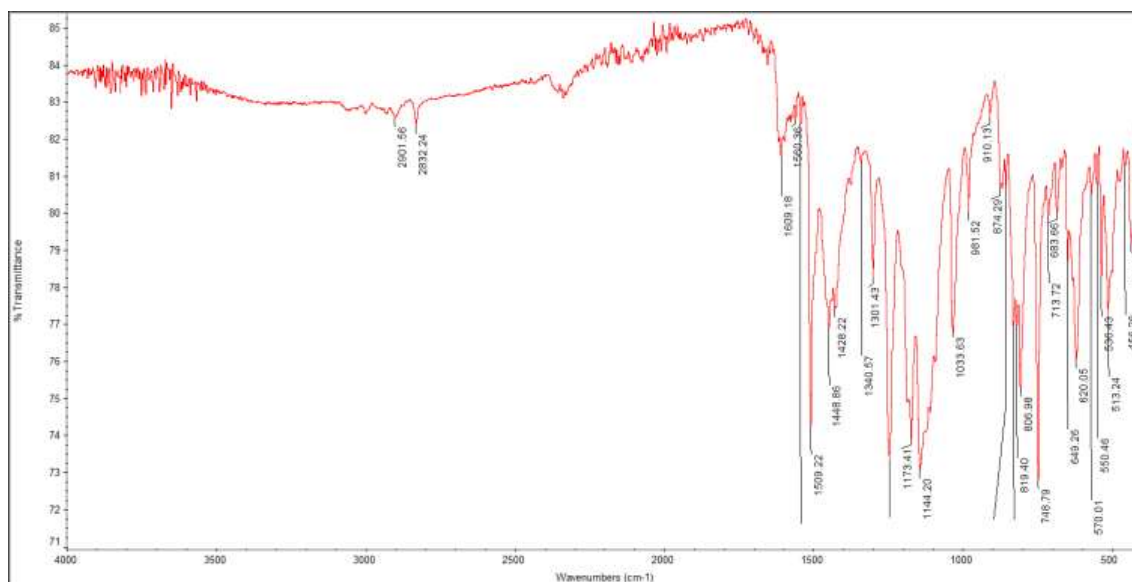


Рис. 2.11. ІЧ-спектр МОВнТАН на діаманті

Введення NO_2 -групи доволі сильно вплинуло на ІЧ спектр (рис. 2.12). Спостерігається смуга за $3\ 066\ \text{см}^{-1}$, що відповідає зв'язку С–Н у бензойному та нафталеновому кільцях. Одна з найінтенсивніших смуг за $1\ 523\ \text{см}^{-1}$ відповідає зв'язку N–O у нітрогрупі, також цій групі відповідає коливання за $1\ 344\ \text{см}^{-1}$.

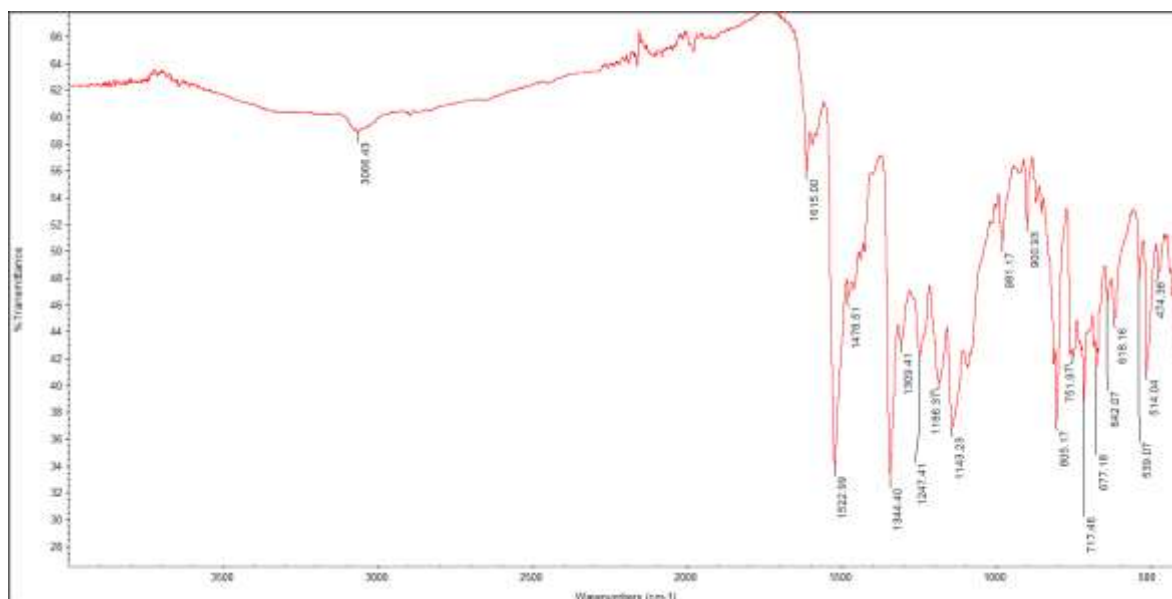


Рис. 2.12. ІЧ-спектр NBvTAN на діаманті

У таблиці 2.2 наведено частоти смуг на ІЧ спектрах для усіх досліджених похідних ВnTAN.

Таблиця 2.2

Вибрані експериментальні ІЧ -коливання похідних ВnTAN

Хвильове число (МВnTAN), см ⁻¹	Хвильове число (МОВnTAN), см ⁻¹	Хвильове число (NBnTAN), см ⁻¹	Тип зв'язку	Функціональна група
3075		3066	C – H	бензильна
3036				
2916	2901 2832		C – H	метильна
1615	1609	1615	C = N	1,3-тіазол
1593	1560		C = C	нафтален-2-ол бензен
1509	1509		N=N	азо
		1523	N – O	нітро
1454	1448	1478	C = N	1,3-тіазол
		1344	N – O	нітро
	1033		C – O	метокси
805	806	805		нафтален-2-ол
744	748	751	C – H	бензен

2.5. Дослідження флуоресценції похідних ВnTAN

Відомо, що люмінесцентні барвники, які поглинають і випромінюють світло, мають надзвичайно жорстку і протяжну π -систему [95, 96]. Флуоресцентні барвники по різному застосовують, наприклад, для маркування біомолекул, для твердотільних лазерних систем на барвнику, оптичних

волокон, полімерної обробки. Природа замісника може впливати на флуоресценцію [97, 98]. Присутність бром, хлору, нітро та/або азогрупи може пригнічувати флуоресцентні властивості молекули [97]. Азобензени, як правило, можна класифікувати як нефлуоресцентні. Однак деякі похідні, такі як 2-борилазобензени, є флуоресцентними [99, 100]. Хоча флуоресцентні азобарвники зустрічаються рідко, є повідомлення про флуоресценцію деяких барвників з азогрупою в молекулі [99-103].

Флуоресценція азореагентів в основному визначається ароматичними компонентами молекул барвника. Як і хромофори, на ці флуорофори впливають інші групи в молекулах барвника. Різні фактори, які вважаються важливими для флуоресценції інших класів барвників, такі як замикання кільця, компланарність хромофорів, накопичення кільцевих систем і низька концентрація барвника, негативно впливають на флуоресценцію азобарвників [104].

Спектри флуоресценції реагентів отримували у етанольному та водно-етанольних (50% об. та 20 %об.) розчинах. Спектри одержували в діапазоні довжин хвиль емісії від 300 до 700 нм, інтервал збудженого випромінювання становив 250–550 нм. На 3D спектрах флуорисценції усіх досліджених похідних видно зони випромінювання при збудженні реагентів світлом з довжиною хвилі 350 нм(рис. 2.13 б, в та г). Наявність зон випромінювання світла вказує на те, що за даних умов виявлено два центри флуоресценції для NBnTAN та MOBnTAN, та лише одного центру для MBnTAN. На рисунку 2.13 по осі абсцис відкладено довжина хвиль, за яких спостерігається флуоресценція, по осі ординат відкладена довжина хвилі збудження, також наведена шкала інтенсивності сигналу.

У ході експерименту із дослідження флуоресцентних властивостей похідних VnTAN (рис. 2.14) було виявлено, що інтенсивність випромінювання зменшується зі зменшенням вмісту етанолу у розчині. Зважаючи на це, подальші дослідження здійснювалися в чистому етанолі.

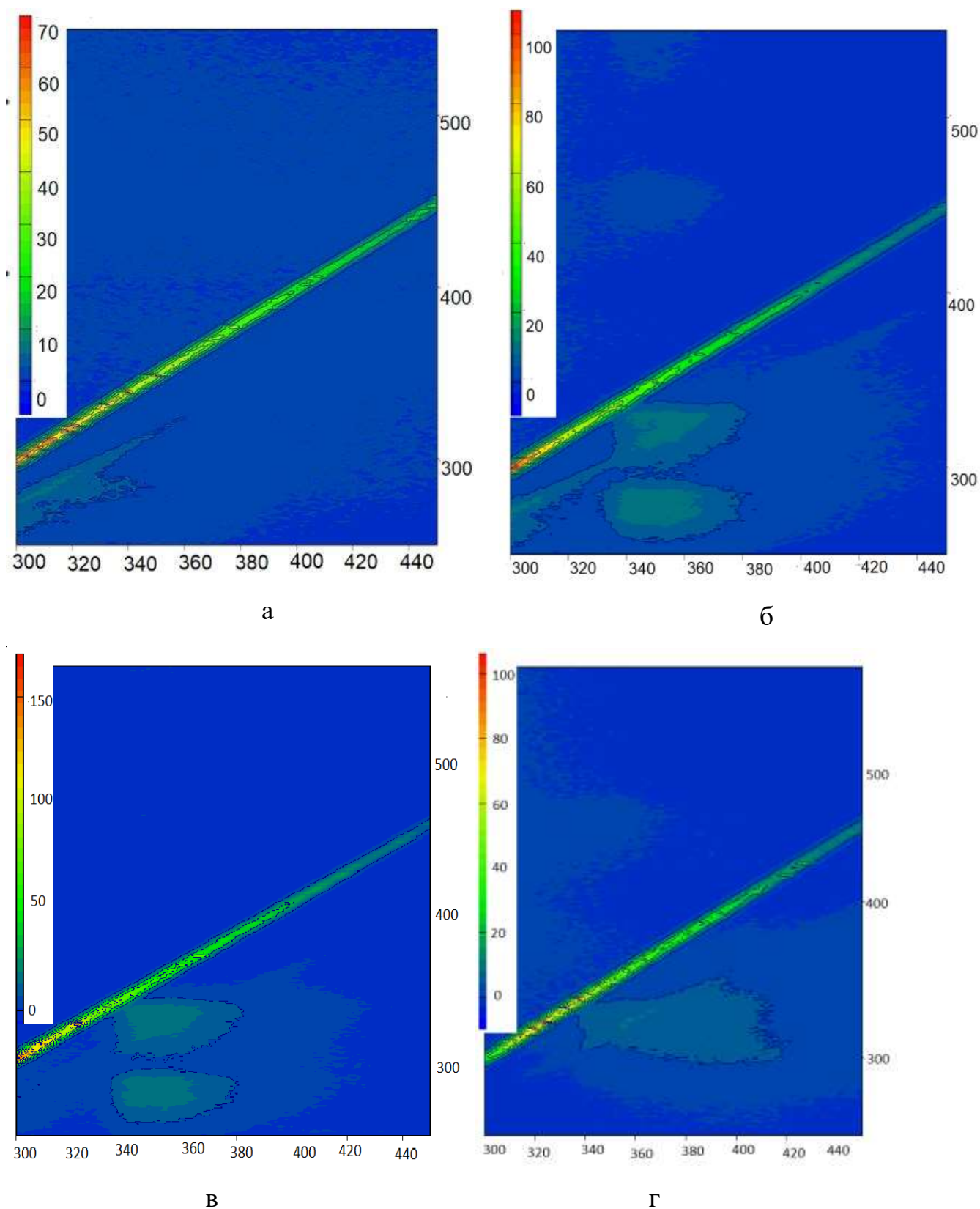


Рисунок. 2.13 3D спектр флуоресценції етанолу (а) та етанольних розчинів NBnTAN (б), MOBnTAN (в) та MBnTAN (г). $C(\text{NBnTAN}) = C(\text{MOBnTAN}) = C(\text{MBnTAN}) = 1,0 \times 10^{-4}$ моль/л.

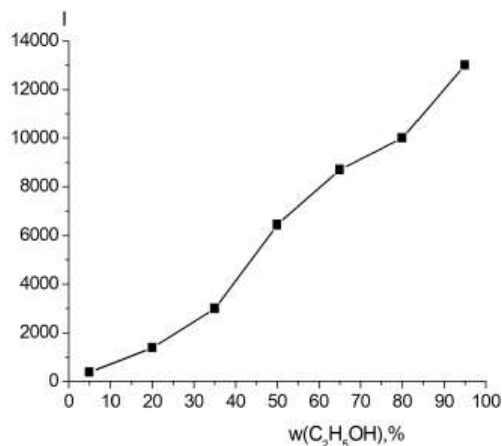


Рисунок 2.14. Залежність інтенсивності флуоресценції водно-етанольних розчинів NBnTAN за $\lambda_{\text{ем}} = 350$ нм від вмісту етанолу в розчині. $C(\text{NBnTAN}) = 1,0 \times 10^{-4}$ моль/л $\lambda_{\text{збудж}} = 275$ нм, $l = 1,0$ см.

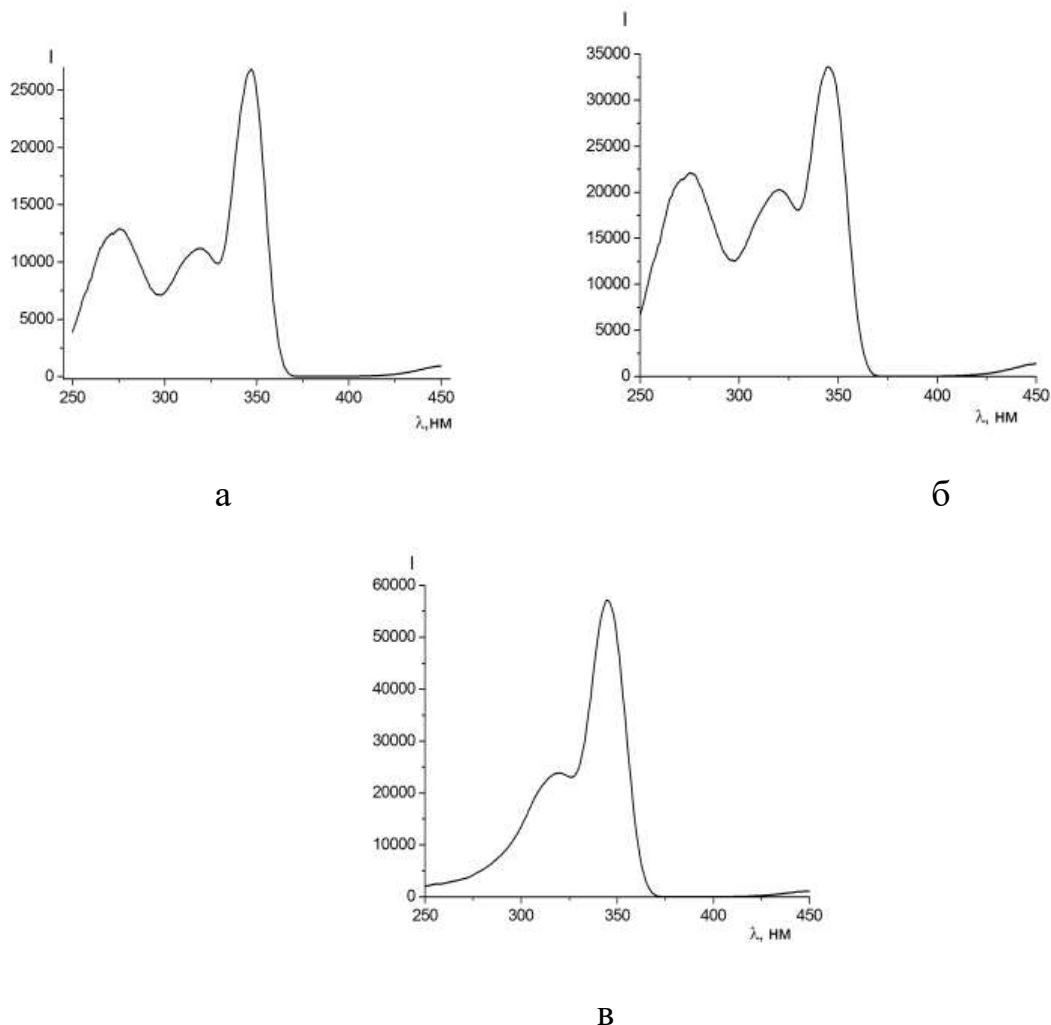


Рисунок 2.15 Залежність флуоресценції $1,0 \times 10^{-4}$ моль/л етанольних розчинів NBnTAN (а), MOBnTAN (б) та MBnTAN (в) від довжини хвилі збудження; $\lambda_{\text{фл}} = 350$ нм, $l = 1,0$ см.

На спектрах видно два максимуми випромінювання в діапазоні довжин хвиль 340–360 нм для NBnTAN та MOBnTAN та один максимум для MBnTAN. Найвище значення інтенсивності усіх максимумів досягалося за 350 нм. Для встановлення довжини хвилі збудження було знято спектри емісії похідних VnTAN за довжини хвилі збудження 350 нм (рис. 2.15). Спектр показав максимуми випромінювання за довжинами хвиль 275 та 320 нм для NBnTAN та MOBnTAN та максимуми за 320 нм для MBnTAN. Результати дослідження представлені в таблиці 2.3

Таблиця 2.3

Значення інтенсивності випромінювання етанольних розчинів похідних VnTAN при довжині хвилі збудження 350 нм

$\lambda_{зб}$, нм	Інтенсивність випромінювання		
	NBnTAN	MOBnTAN	MBnTAN
275	13 000	22 000	
320	11 100	20 000	24 000

Спектри флуоресценції NBnTAN та MOBnTAN за довжини хвилі збудження 275 нм (рис 2.16 а та б) характеризуються несиметричним максимумом випромінювання при 350 нм, та незначним плечем при 305 нм, яке виникає в результаті випромінювання етанолу у цій ділянці спектру (рис. 2.13 а). Випромінювання етанолу та реагенту ніяк не перекриваються за даної довжини хвилі збудження (рис. 2.13 б, в та г). Спектр флуоресценція для MBnTAN за довжини хвилі збудження 320 нм характеризується однією широкою смугою випромінювання з низькою інтенсивністю з максимумом при 400 нм (рис 2.16 в). Значення інтенсивності флуоресценції у максимумі для усіх похідних наведені в таблиці 2.4

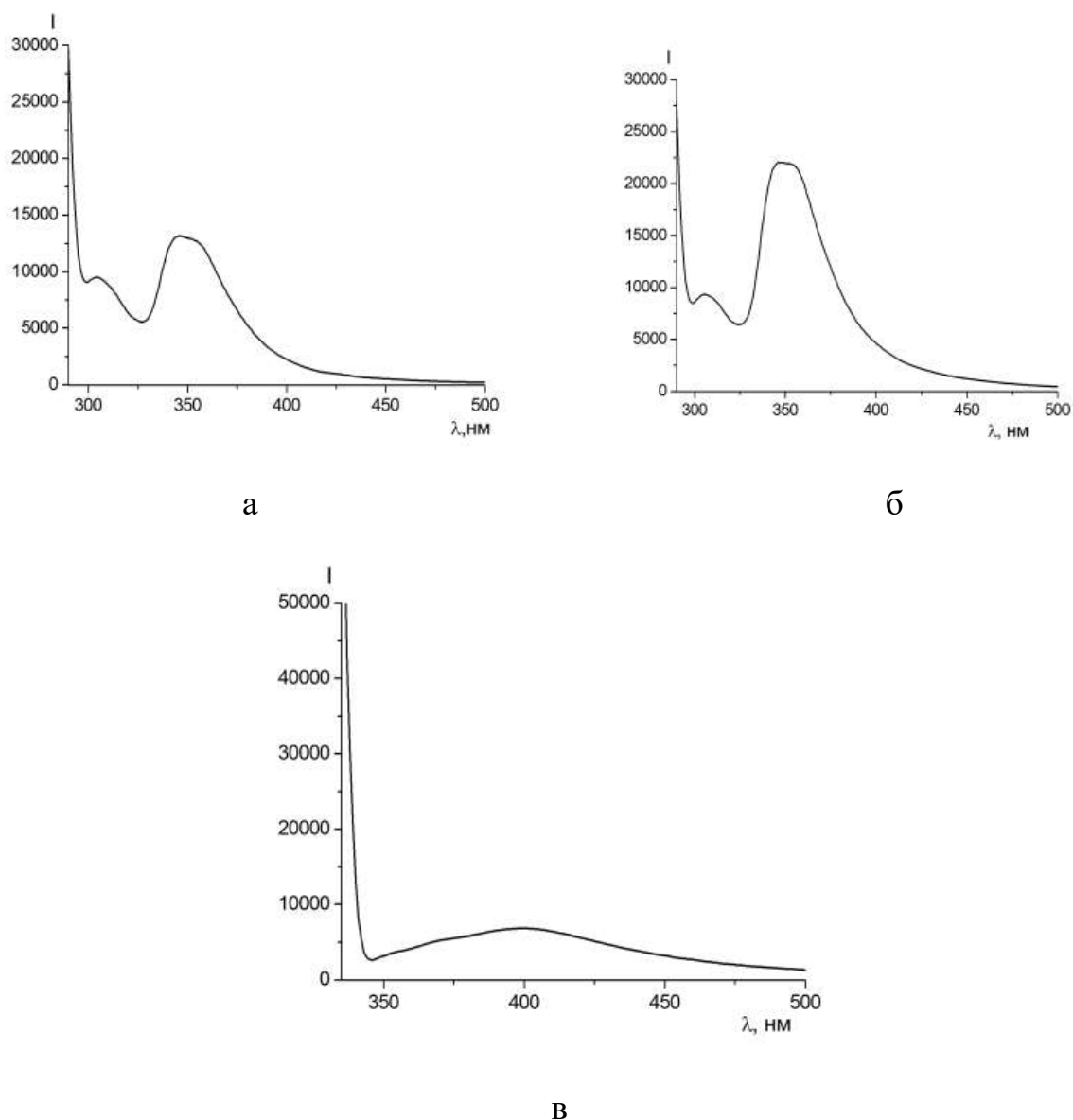


Рисунок 2.16. Спектри флуоресценції $1,0 \times 10^{-4}$ моль/л етанольних розчинів NBnTAN (а), MOBnTAN (б) $\lambda_{36} = 275$ нм та MBnTAN (в); $\lambda_{36} = 320$ нм $l = 1,0$ см.

Залежно від кислотності середовища, тiazолілазо реагенти можуть змінювати форму існування. У сильно кислому середовищі відбувається протонування тiazолільного кільця зі зміною спектра випромінювання. У сильно лужному середовищі відбувається депротонування гідроксильної групи нафтален-2-олу, зі зміною спектра випромінювання [105].

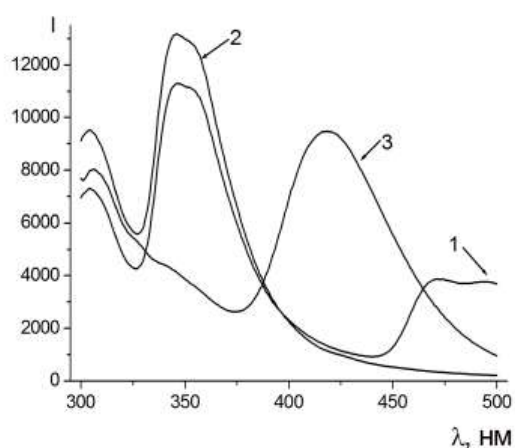
Таблиця 2.4

Значення інтенсивності випромінювання етанольних розчинів похідних VnTAN при довжині хвилі збудження 275 та 320 нм

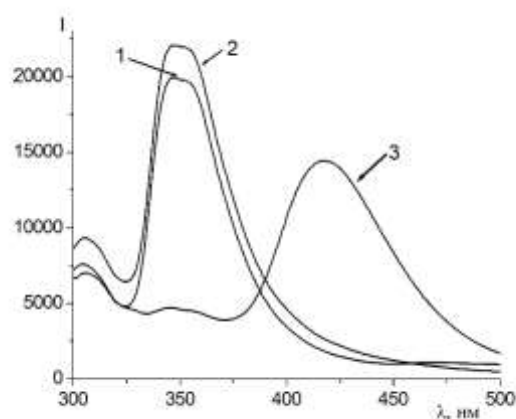
$\lambda_{\text{фл.нм}}$	Інтенсивність флуоресценції		
	NBnTAN	MOBnTAN	MBnTAN
305	9 500	9 300	
350	13 000	22 000	
400			6 800

Для встановлення впливу кислотності середовища на спектр флуоресценції до 10,0 мл етанольних розчинів похідних VnTAN було додано 0,5 мл HCl (2 моль/л) для переведення реагентів у протоновану форму, 0,5 мл NaCl (2 моль/л), для забезпечення однакового значення іонної сили розчину в усіх формах існування реагентів та 0,5 мл NaOH (2 моль/л) для переведення реагентів в аніонну форму існування.

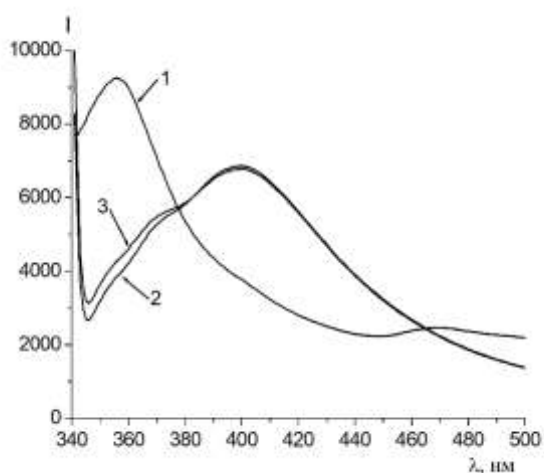
Спектри флуоресценції різних форм існування похідних VnTAN (рис. 2.17) показали, що в дослідженій ділянці спектру для молекулярної форми реагенту спостерігається максимум за 350 нм для NBnTAN та MOBnTAN а для MBnTAN максимум спостерігається за 400 нм. Протонована форма (H-форма) має максимум випромінювання за 350 нм для NBnTAN та MOBnTAN а для MBnTAN максимум спостерігається за 355 нм, проте у випадку NBnTAN спостерігається ще один максимум за 460 нм, який можна спостерігати і у спектрі MBnTAN зі значно нижчою інтенсивністю флуоресценції, на спектрах MOBnTAN другий максимум не спостерігається. Аніонна форма (O-форми) має максимум за 420 нм у випадку NBnTAN та MOBnTAN а для MBnTAN максимум спостерігається за 400 нм.



а



б



в

Рисунок 2.17 Спектри флуоресценції етанольних розчинів NBnTAN (а), MOBnTAN (б) за $\lambda_{\text{збудж}} = 275$ нм та MBnTAN (в) за $\lambda_{\text{збудж}} = 320$ нм за різної кислотності середовища (1–рН = -0,7; 2– рН = 4,0; 3– рН = 13,3); $C(\text{Reag}) = 1,0 \times 10^{-4}$ моль/л; $C(\text{HCl}) = 0,18$ моль/л, $C(\text{NaOH}) = 0,18$ моль/л, $\mu = 0,18$, $l = 1,0$ см.

2.6. Загальні обчислення теорії функціонала густини структури NBnTAN

Враховуючи високу схожість NBnTAN з описаним раніше тіазолілазо - барвником [5], моделювання починали з геометрії NBnTAN на основі BnTAN.

Чотири конформації, пов'язані з фрагментом нітробензилу, перевіряли на рівні теорії M06-2X/6-311+G(2d,p)//PBE/6-311G(d,p) (рисунок 2.18). Відносні вільні енергії Гіббса, обчислені для чотирьох структур A, B, C і D, становлять 0,0, 0,3, 0,8 та 0,7 ккал/моль відповідно. Різниця значень відносної вільної енергії Гіббса свідчить про наявність усіх запропонованих структур одночасно; Однак для збереження обчислювальних ресурсів потрібно було вибрати одну структуру. Конформація A використовувалася як основна структура в наших подальших дослідженнях.

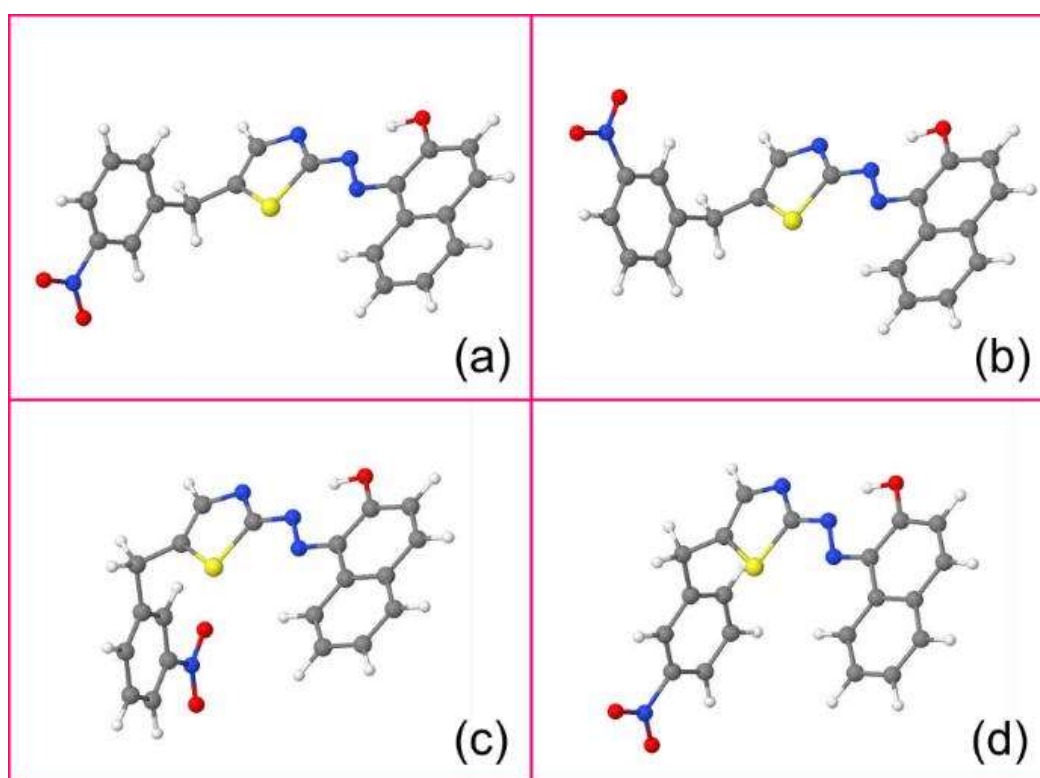


Рисунок 2.18. Чотири можливі конформації NBnTAN з різним положенням фрагменту нітробензилу.

У роботах, пов'язаних з молекулою BnTAN [6], було досліджено чотири можливі таутомерні форми, спричинені можливим різним розташуванням атома водню. Таку ж картину можна спостерігати у випадку молекули NBnTAN (рис. 2.19). Нековалентні взаємодії вивчали за допомогою функції електронної густини та її градієнта для опису відхилення від рівномірного розподілу електронів (RDG) та критичних точок зв'язку. Сині ділянки RDG IsoSurface на

малюнках 2.19А та В вказують на наявність водневих зв'язків $\text{OH}\cdots\text{N}$ та $\text{O}\cdots\text{HN}$ відповідно.

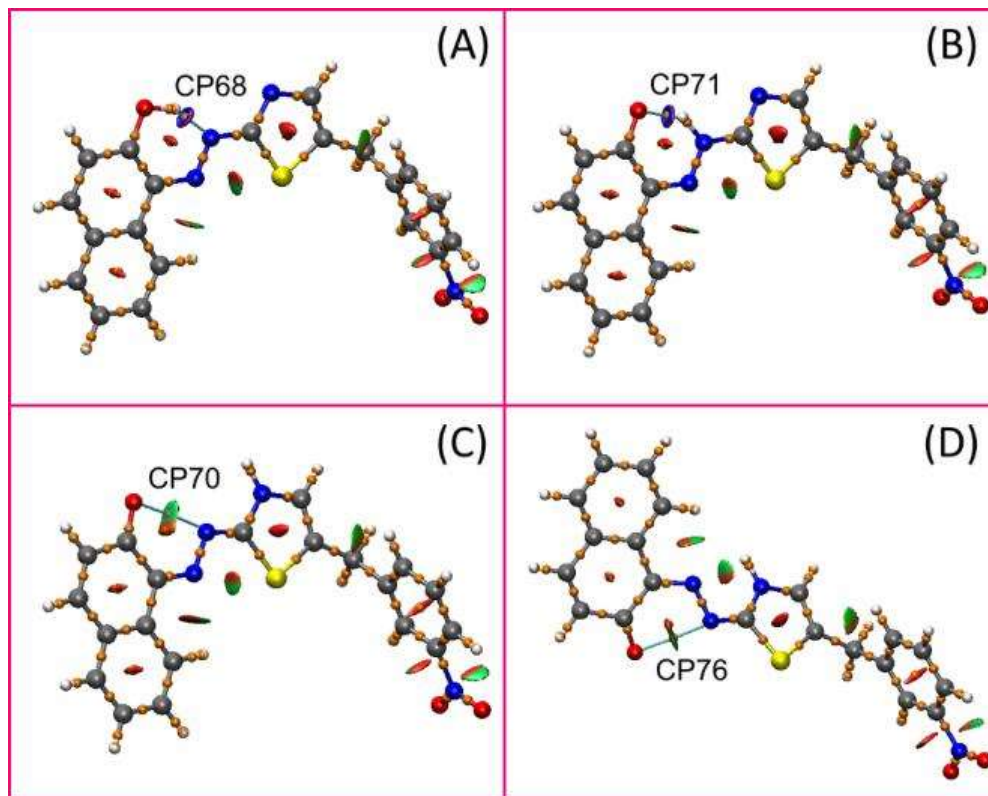


Рисунок 2.19. Критичні точки зв'язку (помаранчеві крапки) та функція RDG чотирьох таутомерних форм NBnTAN. Сині ділянки RDG IsoSurface відповідають сильній взаємодії, зеленим ділянкам відповідає слабка взаємодія та червоним ділянкам відповідає сильне відштовхування.

Крім того, критичні точки CP68 та CP71 також показують наявність сильного електростатичного притягування. Критичні точки CP70 та CP76 на малюнках 2.19 С та D пов'язані зі слабкою взаємодією дисперсії (Зелена область RDG); Однак сусідні червоні ділянки вказують на сильне відштовхування між розглянутими фрагментами. Отже, варто очікувати, що С і D таутомери будуть менш стабільними.

Для того, щоб знайти більш точні дані про стабільність таутомерів, здійснено обчислення термодинамічних властивостей на рівні теорії M06-2X/6-311+G(2d,p)//PBE/6-311G(d,p) (табл. 2.5). Як видно, зі збільшенням полярності

розчинників (діелектрична константа) кількість форм В, С і D також збільшується, але структура А є найбільш стійкою у всіх модельованих носіях. Тож усі подальші розрахунки в цій роботі базувалися на цій формі.

Таблиця 2.5.

Відносні вільні енергії Гіббса таутомерних форм NBnTAN у різних носіях та розподіл Больцмана кожного таутомера.

	Таутомер	Газова фаза	хлороформ	етанол	ДМСО	вода
Відносні вільні енергії Гіббса, kcal/mol	A	15,3	3,4	0,5	0,2	0,0
	B	17,2	4,6	1,6	1,2	1,0
	C	30,8	12,3	7,5	6,8	6,6
	D	34,9	16,8	12,0	11,4	11,1
розподіл Больцмана, %	A	95,99	88,53	85,49	85,05	84,86
	B	4,01	11,47	14,51	14,95	15,14
	C	$4,2 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,00070	0,0011	0,0013
	D	$4,3 \cdot 10^{-13}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$

2.7. Теоретичні розрахунки в ІЧ –спектрах NBnTAN

Експериментальний та теоретично обчислений (на рівні PBE/6-311(d,p)) ІЧ-спектри NBnTAN представлені на рисунку 2.20. Повний перелік обчислених коливань у молекулі NBnTAN представлений у розділі 2.4.4 таблиця 2.2.

Оскільки ІЧ-спектр NBnTAN є перевантажений багатьма смугами, його проаналізували шляхом порівняння з ІЧ-спектрами модельних сполук, 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-ол та 1-(2-тіазолилазо)-2-нафтол. Наявність окремих смуг в ІЧ-спектрі NBnTAN було підтверджено за допомогою теоретичних розрахунків та відповідних типів коливань, перелічених у таблиці 2.6. Варто зауважити, що ІЧ - спектр NBnTAN дуже схожий на спектри інших тіазоліазонафтол -барвників (наприклад, TAN) [106].

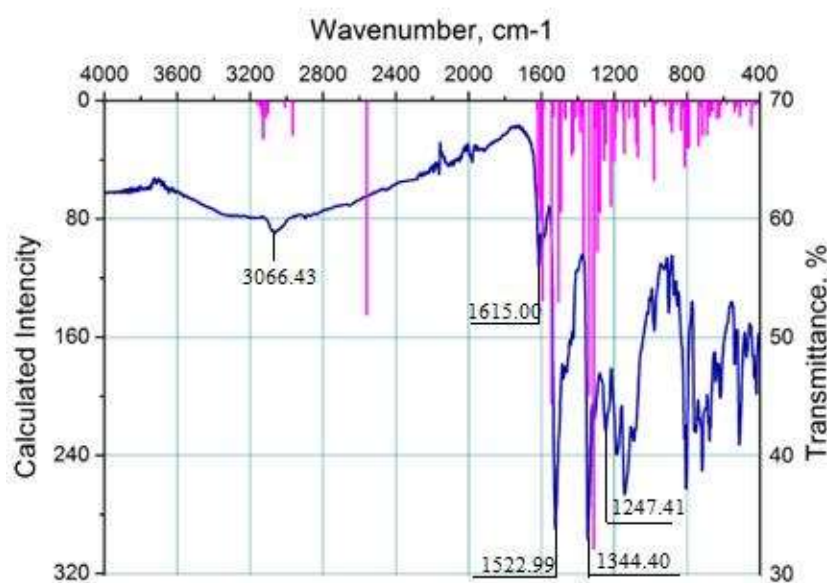


Рисунок 2.20. Експериментальний (синя крива) та теоретично обчислений (фіолетові лінії) ІЧ -спектри NBnTAN.

Таблиця 2.6.

Вибрані експериментальні та теоретичні ІЧ -коливання NBnTAN.

експериментальні ІЧ- коливання, cm^{-1}	Тип коливання та зв'язок	Функціональна група	теоретичні ІЧ - коливання, cm^{-1}
2500-3500w	$\nu(\text{O-H})$	нафтален-2-ол	2966-3158 (C-H)
3066m	$\nu(\text{C-H})$	бензил	2967, 3009 (CH_2) 2560 (OH)
1596-1615m	$\nu(\text{C-C})$	нафтален бензил	1588-1623
1523s	$\nu_{\text{as}}(\text{N-O})$	нітро	1544
1433-1478m	$\nu(\text{C=N})$ $\nu(\text{C=C})$ $\delta(\text{C-O-H})$	1,3-тіазол нафтален-2-ол	1492-1506
1344s	$\nu_{\text{s}}(\text{N-O})$	нітро	1314
1247m	$\nu(\text{C-O})$	нафтален-2-ол	1294

Як видно, існує хороша кореляція між експериментальними та теоретично обрахованими смугами на ІЧ-спектрі, які додатково свідчать про правильність вибраного обчислювального методу. Відсутність деяких коливань, наприклад інтенсивна смуга О-Н за 3500 см^{-1} , що спостерігається для досліджуваної системи, може бути пояснена можливим співіснуванням кількох таутомерних форм NBnTAN, про які було обговорено раніше для VnTAN [6].

2.8. Теоретичні розрахунки в ЯМР -спектроскопії NBnTAN

Порівняння експериментальних та теоретично обчислених хімічних зсувів було проведено методом PBE/Λ2 без моделі розчинника, B3LYP/6-31G(d,p) та PBE0/6-31G(d,p) у поєднанні з моделлю CPCM для врахування ефектів DMSO та наведені в таблиці 2.7. Нумерація атомів відповідає схемі 2.7

Слід зазначити, що присутність розчинників значно впливає на точність прогнозованих змін на спектрах ЯМР. Таким чином, дисперсія результатів (S^2) у випадку моделі PBE/Λ2 становить лише 0,9803, тоді як при використанні підходу CPCM з B3LYP/6-31G(d,p) та PBE0/6-31G(d,p) значення S^2 становить 0,9906 та 0,9922 відповідно (табл. 2.7). Для методу CPCM-PBE0/6-31G(d,p), який найкраще описав систему, рівняння прямої, яке описує кореляцію між експериментальними та теоретично обчисленими хімічними зсувами, можна записати як $\delta(\text{експ.}) = 0.7707 \times \delta(\text{теор.}) + 1.4650$.

При теоретичних обчислених хімічних зсувів на спектрах ^{13}C ЯМР було виявлено, що вплив розчинника є менш помітним (табл. 2.8). Таким чином, найкраща дисперсія ($S^2 = 0,9853$) була знову отримана для методу CPCM-PBE0/6-31G(d,p). PBE/Λ2 перевершує B3LYP/6-31G(d,p) у кожному розглянутому параметрі.

Таблиця 2.7.

Порівняння експериментальних та теоретично обчислених хімічних зсувів на спектрі ^1H ЯМР для розчину NBnTAN (в м.ч.).

Атом гідрогену	Експериментальний зсув, м.ч.	СРСМ-В3LYP/6-31G(d,p), м.ч.	СРСМ-РВЕ0/6-31G(d,p), м.ч.	РВЕ/ Λ 2, м.ч.
H-14	4,41	4,41	4,41	4,41
H-3	7,02	7,31	7,43	7,35
H-7	7,44	7,75	7,86	7,66
H-8	7,59	7,87	7,98	7,72
H-17	7,66	7,79	7,88	7,70
H-12	7,79	8,03	8,11	8,00
H-6	7,80	7,98	8,11	7,83
H-16	7,83	7,94	8,02	7,72
H-4	7,98	8,19	8,33	7,95
H-18	8,12	8,43	8,50	8,59
H-20	8,24	8,53	8,62	8,69
H-9	8,45	8,78	8,86	8,88
ОН	14,25	16,87	16,89	17,78
<i>Нахил (коефіцієнт b)</i>		0,7675	0,7707	0,6996
<i>Перетин (коефіцієнт a)</i>		1,5570	1,4650	2,1098
S^2		0,9906	0,9922	0,9803

Таблиця 2.8.

Порівняння експериментальних та теоретично обчислених хімічних зсувів на спектрах ^{13}C ЯМР для розчину NBnTAN (в м.ч.).

Атом карбону	Експериментальний зсув, м.ч.	СРСМ-В3LYP/6-31G(d,p), м.ч.	СРСМ-РВЕ0/6-31G(d,p), м.ч.	РВЕ/Λ2, м.ч.
C-14	32,04	32,04	32,04	32,04
C-9	121,35	112,35	113,83	108,85
C-18	121,79	113,92	115,77	116,60
C-3	122,58	110,59	112,35	114,37
C-20	123,11	115,17	116,93	117,45
C-7	125,53	116,55	118,42	118,66
C-5	127,89	119,05	119,67	126,18
C-6	128,82	121,59	123,31	120,92
C-8	129,13	121,05	123,11	121,84
C-1	130,02	124,76	125,54	128,82
C-17	130,22	120,91	122,76	123,94
C-10	131,84	123,82	124,70	127,42
C-16	135,37	128,00	130,00	129,42
C-13	137,37	140,54	140,00	140,74
C-4	139,54	133,67	135,92	133,43
C-12	140,91	132,33	134,09	135,30
C-15	141,95	135,13	135,90	140,47
C-19	147,94	141,58	142,51	146,35
C-2	162,69	149,57	150,81	153,86
C-11	173,18	171,43	171,73	170,62
<i>Нахил (коефіцієнт b)</i>		1,0179	1,0185	1,0010
<i>Перетин (коефіцієнт a)</i>		4,7601	3,3917	4,6795
S^2		0,9804	0,9853	0,9814

2.9. Порівняння електронної структури NBnTAN та VnTAN

Враховуючи структурну схожість молекул NBnTAN та VnTAN порівняно їхні електронні структури. Геометрія VnTAN була оптимізована на рівні теорії PBE/6-311G(d,p) [6]. Дипольні моменти, вектори та зовнішні молекулярні орбіталі, обчислені для вищезазначених молекул на рівні PBE0/6-31++G(d,p) у газовій фазі, представлені на рисунку 2.21. Незважаючи на різні векторні напрямки, абсолютні значення дипольного моменту - 2,72 D і 2,93 D для NBnTAN та VnTAN відповідно. Однак різниця більш очевидна для водних розчинів CPCМ, з 3,05 D для NBnTAN і 4,16 D для VnTAN.

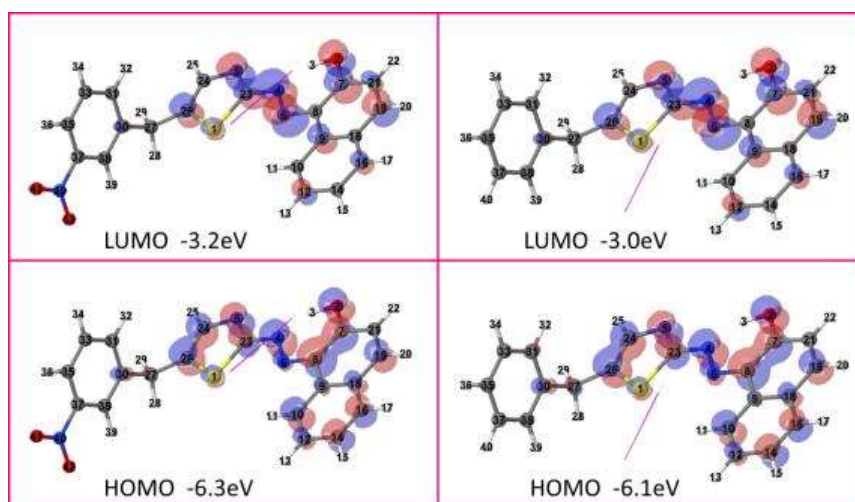


Рисунок 2.21. Зовнішні молекулярні орбіталі та дипольні моменти (фіолетові вектори) NBnTAN (ліворуч) та VnTAN (праворуч).

Зовнішні молекулярні орбіталі двох вищезгаданих барвників досить подібні. Енергія НОМО обчислена для газової фази становить $-6,3$ eV та $-6,1$ eV для NBnTAN та VnTAN відповідно, тоді як відповідні енергії LUMO - $-3,2$ eV та $-3,0$ eV. У свою чергу, у водному розчині різниця між енергіями НОМО та LUMO обох барвників стає незначною в межах похибки округлення: в обох випадках $E_{НОМО} = -6,2$ eV та $E_{LUMO} = -3,2$ eV.

Варто зауважити, що порівняння електронних структур вищезазначених барвників за допомогою прямої віднімання електронної густини неможливе через різницю в їх геометрії. Таким чином було використано різні схеми

аналізу, щоб висвітлити відмінності в густині електронів. Часткові заряди CM5, Hirshfeld та ADCH обчислені методом PBE0/6-31++G(d,p) для газової фази та водних розчинів NBnTAN та BnTAN (табл. 2.9). У всіх випадках різниці між відповідними частковими зарядами атомів NBnTAN та BnTAN менше 0,005 Е, за винятком фрагментів нітробензилу та бензилу, де різниця в значеннях часткових зарядів атомів становлять приблизно 0,01-0,02 Е. Це можна пояснити відносно локалізованим впливом нітро групи на бензойне кільце, та відсутністю впливу на тiazолільне або нафталенове кільця через відсутність кон'югації між фрагментами бензилу та тiazолу. Стабільне невелике зниження часткового заряду атома N5 у молекулі NBnTAN у порівнянні з BnTAN свідчить про пониження нуклеофільності атома N5 у 3-нітропохідному. Отже, можна очікувати, що кислотні властивості NBnTAN будуть сильніші, ніж у BnTAN, як і було доведено експериментально.

Окрім того, були проведені розрахунки часткових зарядів атомів за допомогою аналізу Mulliken та Löwdin на рівні PBE0/6-31G(d,p) та схемах розподілу Mulliken та Coulson за допомогою напівемпіричних методів PM7 та RM1. Вибір цих напівемпіричних методів пов'язаний з їхньою хорошою ефективністю при прогнозуванні реактивності гетероциклів [107]. У всіх цих випадках спостерігався однаковий вплив нітро групи і дуже схожі часткові заряди у фрагментах тiazолілазо-2-нафтолах обох реагентів.

Враховуючи, що NBnTAN та BnTAN містять кілька ароматичних фрагментів (бензил, тiazоліл та нафтален), ароматичність є важливою властивістю цих двох реагентів. Для кількісного аналізу та порівняння ароматичності вищезгаданих частин NBnTAN та BnTAN обчислено індекси NICS(0) на трьох рівнях теорії: CPRM-PBE0/6-31G(d,p), CPRM-B3LYP/6-31G(d,p) та PBE/Λ2 (табл. 2.10). З результатів наведених в таблиці можна побачити що для бензилу (C30-C31-C33-C35-C37-C38), тiazолу (S1-C23-N5-C24-C26) та, не заміщеного нафталенового кільця (C9-C12-C14- C16-C18) спостерігаються більш негативні значення NICS(0), що, в свою чергу, означає більш очевидну ароматичність порівняно з кільцем нафталену-2-олу (C7-C8-C9-C18-C19-C21). За всіх перевірених обчислювальних методах ароматичність бензильного кільця в NBnTAN вища, ніж у BnTAN.

Таблиця 2.9.

PBE0/6-31++G(d,p) Hirshfeld, ADCH, часткові заряди CM5 BnTAN (BnT) та NBnTAN (NBn) у газовій фазі та у воді. Нумерація атомів узгоджується з рисунком 2.21.

Атом	Газова фаза						вода					
	Hirshfeld		ADCH		CM5		Hirshfeld		ADCH		CM5	
	Bn	NBn	Bn	NBn	Bn	NBn	Bn	NBn	Bn	NBn	Bn	NBn
S1	0,048	0,047	0,060	0,059	0,031	0,030	0,048	0,050	0,063	0,065	0,030	0,033
O2	-0,189	-0,186	-0,268	-0,264	-0,359	-0,357	-0,208	-0,207	-0,302	-0,300	-0,379	-0,377
H3	0,113	0,114	0,175	0,176	0,317	0,318	0,111	0,112	0,176	0,176	0,315	0,315
N4	-0,058	-0,060	0,021	0,019	-0,191	-0,193	-0,065	-0,066	0,016	0,014	-0,198	-0,199
N5	-0,199	-0,198	-0,298	-0,296	-0,374	-0,373	-0,235	-0,234	-0,367	-0,365	-0,410	-0,409
N6	-0,074	-0,072	-0,142	-0,139	-0,179	-0,178	-0,077	-0,076	-0,145	-0,143	-0,182	-0,182
C7	0,112	0,114	0,122	0,123	0,136	0,138	0,109	0,110	0,124	0,125	0,133	0,134
C8	0,013	0,014	0,053	0,054	0,089	0,090	0,012	0,012	0,054	0,054	0,087	0,088
C9	0,003	0,003	-0,018	-0,018	0,005	0,005	-0,005	-0,004	-0,030	-0,030	-0,003	-0,003
C10	-0,039	-0,038	-0,120	-0,120	-0,088	-0,088	-0,048	-0,048	-0,133	-0,132	-0,098	-0,097
H11	0,040	0,040	0,114	0,114	0,101	0,101	0,041	0,041	0,117	0,118	0,102	0,102
C12	-0,032	-0,030	-0,111	-0,109	-0,087	-0,085	-0,034	-0,034	-0,117	-0,116	-0,089	-0,088
H13	0,045	0,047	0,136	0,138	0,100	0,101	0,055	0,056	0,153	0,153	0,110	0,110
C14	-0,044	-0,042	-0,133	-0,132	-0,099	-0,097	-0,046	-0,046	-0,141	-0,141	-0,100	-0,100
H15	0,044	0,045	0,134	0,136	0,098	0,100	0,054	0,055	0,152	0,152	0,109	0,109
C16	-0,036	-0,034	-0,121	-0,120	-0,088	-0,086	-0,035	-0,035	-0,126	-0,126	-0,087	-0,087
H17	0,043	0,044	0,131	0,132	0,099	0,099	0,056	0,057	0,152	0,152	0,112	0,112
C18	-0,011	-0,010	-0,022	-0,023	-0,018	-0,017	-0,015	-0,015	-0,031	-0,031	-0,022	-0,022
C19	-0,012	-0,009	-0,094	-0,091	-0,063	-0,060	-0,004	-0,003	-0,088	-0,087	-0,055	-0,054
H20	0,051	0,053	0,142	0,144	0,107	0,108	0,067	0,068	0,168	0,168	0,123	0,123
C21	-0,051	-0,050	-0,149	-0,148	-0,100	-0,099	-0,052	-0,052	-0,155	-0,155	-0,101	-0,101
H22	0,054	0,055	0,144	0,146	0,112	0,113	0,062	0,062	0,157	0,158	0,120	0,120
C23	0,089	0,092	0,107	0,110	0,257	0,260	0,082	0,084	0,107	0,108	0,250	0,252
C24	-0,007	-0,005	-0,053	-0,053	0,017	0,018	-0,009	-0,006	-0,050	-0,048	0,015	0,018
H25	0,053	0,054	0,145	0,147	0,116	0,117	0,065	0,067	0,165	0,167	0,129	0,130
C26	-0,009	-0,013	-0,026	-0,034	0,000	-0,004	-0,001	-0,003	-0,011	-0,017	0,008	0,006
C27	-0,036	-0,034	-0,133	-0,125	-0,130	-0,128	-0,033	-0,029	-0,091	-0,081	-0,127	-0,123
H28	0,041	0,046	0,106	0,115	0,097	0,101	0,053	0,058	0,125	0,132	0,108	0,113
H29	0,046	0,049	0,122	0,128	0,101	0,105	0,057	0,063	0,141	0,151	0,113	0,118
C30	-0,001	0,009	-0,049	-0,048	-0,015	-0,004	-0,005	0,012	-0,186	-0,148	-0,018	-0,001
C31	-0,043	-0,023	-0,038	0,060	-0,095	-0,075	-0,051	-0,017	0,449	0,492	-0,103	-0,069
H32	0,039	0,048	0,073	0,032	0,095	0,104	0,045	0,058	-0,203	-0,214	0,101	0,115
C33	-0,037	-0,025	-0,132	-0,113	-0,092	-0,079	-0,046	-0,023	-0,194	-0,138	-0,101	-0,077
H34	0,044	0,053	0,135	0,151	0,098	0,108	0,050	0,066	0,155	0,177	0,105	0,120
C35	-0,041	-0,024	-0,139	-0,131	-0,096	-0,070	-0,050	-0,024	-0,198	-0,177	-0,104	-0,070
H36	0,043	0,055	0,133	0,141	0,097	0,118	0,050	0,060	0,145	0,147	0,104	0,122
C37	-0,040	0,034	-0,128	0,019	-0,094	0,083	-0,047	0,031	-0,144	0,022	-0,101	0,080
C38	-0,046	-0,031	-0,139	-0,134	-0,098	-0,075	-0,050	-0,028	-0,191	-0,180	-0,102	-0,072
H39	0,039	0,050	0,124	0,130	0,094	0,114	0,049	0,057	0,142	0,140	0,104	0,120
H40/N40	0,043	0,231	0,133	0,373	0,098	0,071	0,051	0,235	0,147	0,392	0,105	0,076
O41		-0,204		-0,273		-0,166		-0,232		-0,317		-0,194
O42		-0,205		-0,275		-0,168		-0,232		-0,317		-0,195

Таблиця 2.10.

Значення індексів ароматичності NICS(0) (в м.ч.) NBnTAN (NBn) та VnTAN (Vn). Нумерація атомів узгоджується з рисунком 2.21.

Кільце	CPCM-B3LYP/6-31G(d,p)		CPCM-PBE0/6-31G(d,p)		PBE/Λ2	
	NBn	Vn	NBn	Vn	NBn	Vn
C30-C31-C33-C35-C37-C38	-9,97	-9,41	-10,06	-9,40	-8,76	-8,06
S1-C23-N5-C24-C26	-8,75	-8,71	-9,06	-9,02	-8,39	-8,36
C7-C8-C9-C18-C19-C21	-5,99	-6,13	-6,03	-6,17	-4,89	-4,97
C9-C10-C12-C14-C16-C18	-9,08	-9,09	-9,12	-9,13	-7,45	-7,49

2.10. Теоретичні дослідження реакційної здатності NBnTAN

Для молекули NBnTAN провели дослідження утворення комплексної сполуки з Pd²⁺ та дескриптори реакційної здатності молекули. Так, як утворення комплексних сполук з іонами металів призводить до депротонації тіазолілазобарвників також була вивчена аніонна форма NBnTAN. Початкові теоретичні розрахунки геометрії молекули NBnTAN (PBE/6-311G(d,p) [38]) були взяті з попереднього дослідження (розділ 2.6.), в той час як геометрія аніонної форми NBnTAN була оптимізована на рівні теорії PBE/6-311+G(d,p). Густина електронів для аналізу реакційної здатності була обчислена на рівні PBE0/6-31++G(d,p). Вибір функціонального PBE0 для вищезазначених цілей був запропонований недавнім дослідженням, яке показало, що цей метод перевершує багато інших популярних функціоналів [63]. Більше того, загалом хороші показники гібридних функціоналів було продемонстровано в розрахунках електростатичного потенціалу [108]. Оскільки процеси утворення комплексної сполуки NBnTAN з іонами Pd²⁺ відбуваються здебільшого у водних розчинах, модель водного розчину CPCM була включена у всі проведені обчислення.

Аналіз ФЛЕ для нейтральних та аніонних форм представлений на рисунку 2.22 а та рисунку 2.22 d відповідно. Треба зауважити, що зображення ФЛЕ як

для молекулярної, так і для аніонної форм майже однакові. Домени однієї пари представлені синім кольором, водневі та зв'язкові домени показані відповідно зеленим та жовтим кольором, а основні домени зображені як невеликі фіолетові ділянки. Враховуючи, що одинокі пари нітрогрупи та тіазолільної сірки мають низьку реакційну здатність у взаємодії донор-акцептор, фенольний кисень, два нітрогени азогрупи та нітроген тіазолу можуть розглядатися як основні центри реактивності в комплексній реакції.

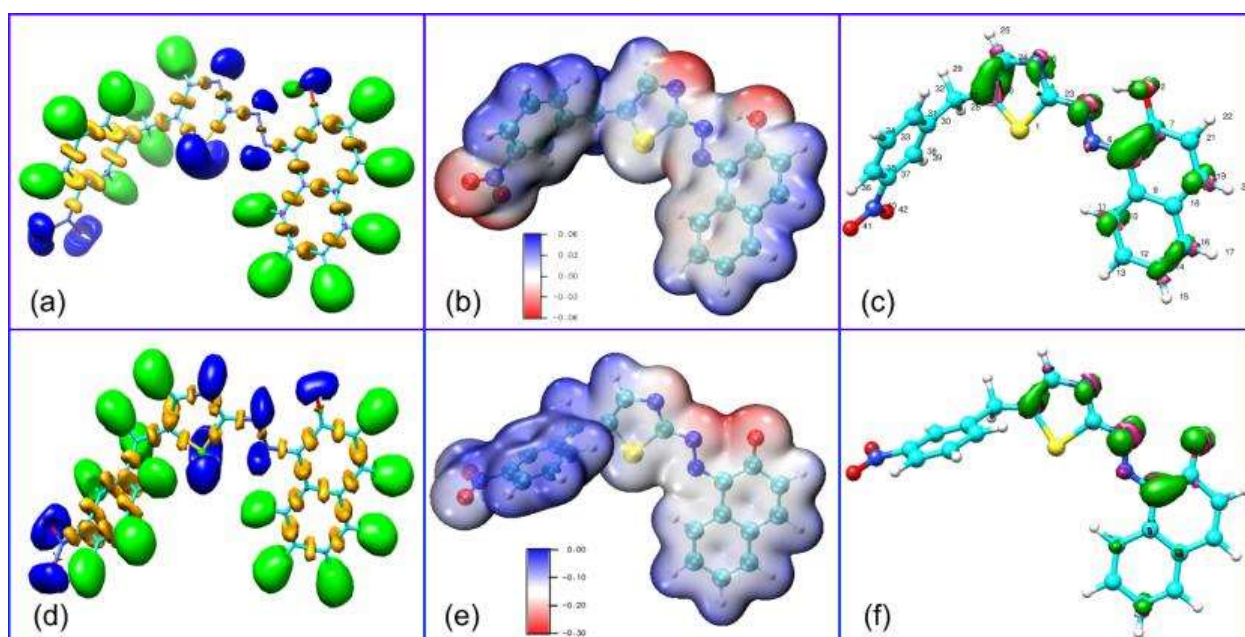


Рисунок 2.22. Дескриптори реакційної здатності NBnTAN: ФЛЕ молекулярної (a) та аніонної (d) форм; МЕСП молекулярної (b) та аніонної (e) форм; Електрофільна функція Фукуї молекулярної (c) та аніонної (f) форми.

МЕСП молекулярної та аніонної форм NBnTAN відображаються над відповідними ізосурферами електронної густини, представленими на рисунках 2.22 b та 2.22 e відповідно. Зрозуміло, що найбільш негативні області (червоний колір) розташовані поблизу фенольного кисену, азогрупи та тіазольного нітрогену. У випадку з молекулярною формою значення МЕСП поблизу нітрогрупи також є досить низькими, для аніонної форми це не спостерігається. Часткові атомні заряди CHELPG були обчислені для кількісної оцінки кольорового MESP [109]. У молекулярній формі часткові заряди фенольного

кисню (O2), нітрогенів азо -груп (N4, N6) та нітрогену тіазолу (N5) дорівнюють $-0,56$, $-0,20$, $-0,11$ та $-0,62$ відповідно. Оксигени нітро групи мають часткові заряди $-0,48$. Дещо інший перерозподіл МЕСП спостерігається для аніонної форми NBnTAN: фенольний оксиген характеризується частковим зарядом $-0,78$, нітрогени азо -групи не є настільки негативними, з відповідними частковими зарядами $-0,49$ та $-0,08$, тоді як нітроген тіазолілу має частковий заряд $-0,49$. У випадку молекулярної форми NBnTAN очікується, що нітроген тіазолілу та фенольний оксиген є найбільш реактивними місцями, у випадку аніонної форми реагента основним реактивним центром явно є фенольний оксиген.

Обчислені функції Fukui для електрофільної атаки представлені на рисунках 2.22 с та 2.22 f. Зелена ізо -поверхня представляє позитивні значення функції, тоді як рожеві області відповідають негативним значенням. Більш високі значення (більша область ізо -поверхні) функції Fukui вказують на найбільш реакційноздатні місця в молекулі. Зрозуміло, що кон'югована гетеатомічна система, з фенольного оксигену, через два карбони нафталенового кільця та нітрогени азогрупи, до нітрогену тіазолу, є найбільш чутливою частиною молекули.

Аналіз зарядів ADCH та CM5, обчислених для молекули NBnTAN у попередньому розділі, прогнозує найвищу реактивність для нітрогену тіазолу (N5) з частковими зарядами $-0,365$ (ADCH) та $-0,409$ (CM5), а також для фенольного оксигену (O2) з частковими зарядами $-0,300$ (ADCH) та $-0,377$ (CM5). Подібні результати були отримані і для зарядів ADCH та CM5 аніонної форми NBnTAN, які були обчислені за допомогою програмного забезпечення Multiwfn. Найбільш реактивними центрами аніонної форми NBnTAN є атом нітрогену тіазолу (N4) з частковими зарядами $-0,91$ (ADCH) та $-0,42$ (CM5) та фенольним оксигеном (O2) з частковими зарядами $-0,53$ (ADCH) і $-0,45$ (CM5).

2.11. Моделювання геометрії комплексної сполуки Pd-NBnTAN

Хлор-1-(2-тиазолілазо)-2-нафтолатопалладію(II) [110], що являє собою комплексну сполуку паладію(II) з TAN використовувались як еталонна структура. Цей вибір базується на подібності молекулярних структур NBnTAN та TAN. У таблиці 2.11 представлені узагальнені результати різних методів ТФГ, а отримані параметри довжини зв'язку порівнювались з літературними даними. Послідовність нумерації гетероатомів у таблиці 2.11 відповідає нумерації на рисунку 2.22с. PBE/ λ 2 був використаний для обчислених довжин зв'язку Pd-O2, Pd-N5, Pd-N6. Збіжність одержаних результатів з експериментальними значеннями було досягнуто за допомогою методу PBE/ λ 2 з чотирикомпонентним скалярним релятивістським гамільтоном. Обраний теоретичний рівень дає значний приріст часу при порівнянні необхідних обчислювальних ресурсів (табл. 2.11).

Незважаючи на те, що в дослідженні повідомлялося про комплекс складу 1:1 [110], тут буде розглянуто комплекси 1:2 Pd(II):NBnTAN, оскільки це співвідношення було визначено експериментально за допомогою методу зсуву рівноваги та методу ізомолярних серій. Різні умови одержання комплексної сполуки можуть пояснити різницю у одержаних співвідношеннях метал-ліганд. Монокристал комплексної сполуки складом 1: 1 вирощували шляхом повільної дифузії водного PdCl₂ у діоксан, тоді як комплекс NBnTAN-Pd складом 2: 1 утворюється в водно-етанольних розчинах в надлишку NBnTAN.

Таблиця 2.11.

Моделювання системи NBnTAN-Pd-Cl на рівнях теорії: PBE/6311G(d,p)-TZVP, PBE/ λ 2 з двокомпонентним гамільтонієм та PBE/ λ 2 з кінцевою моделлю ядра та скалярно-релятивістськими чотирикомпонентними розрахунками. Порівняння обчислювальних ресурсів (часу), необхідних для обраних методів.

	PBE/6- 311G(d,p)- TZVP	PBE/ λ 2 двокомпо- нентна	PBE/ λ 2 чотирикомпо- нентна	Ехр.
<i>d</i> (Pd-Cl)	2,311	2,287	2,288	2,31
<i>d</i> (Pd-O2)	2,079	2,052	2,052	2,05
<i>d</i> (Pd-N6)	1,967	1,957	1,956	1,93
<i>d</i> (Pd-N5)	2,026	2,014	2,012	2,00
RMSD	0,0627	0,0648	0,0649	
Базисні функції	674	1153	1153	
Відносний час для одного циклу оптимізації	1,00	2,74	3,25	
Відносний час для оптимізації	44,00	106,88	130,00	
Відносний час для Hessian	7,90	35,71	86,55	

Враховуючи вищезазначені дескриптори реакційної здатності та встановлене молярне співвідношення в системі NBnTAN -Pd, було розглянуто кілька можливих геометрії комплексної сполуки NBnTAN -Pd. Щоб зберегти обчислювальні ресурси, на цьому етапі, у комплексній сполуці, молекула NBnTAN була замінена на молекулу TAN. Це зменшення структури ліганду є повністю дійсним, оскільки усунутий нітробензил-замісник не є у сполучений з реакційним центром O2-N6-N4-N5 для індукції будь-яких електронних ефектів, і це відносно далеко, щоб викликати будь-яку стеричну перешкоду. З метою

підтвердження однакового перерозподілу електронів у молекулах NBnTAN та TAN, застосовано схему популяції Гіршфельда [54] для обох молекул. Для узгодженості сума часткових зарядів нітробензильної групи NBnTAN прирівняно з відповідним протоном у молекулі TAN (рис. 2.23). Майже ідеальна відповідність між частковими значеннями заряду підтверджує електронну ідентичність цих двох реагентів.

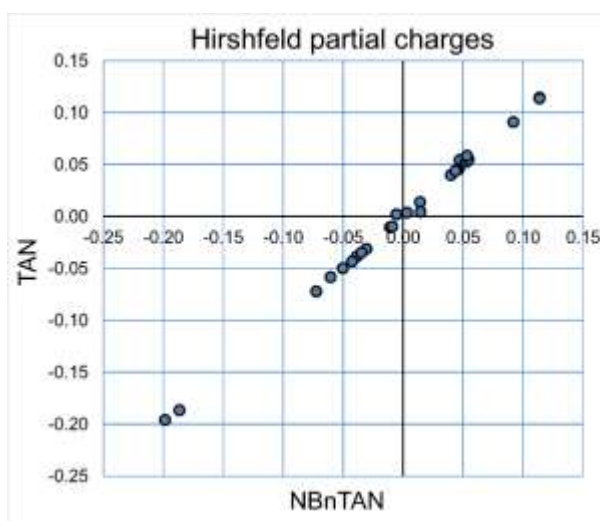


Рисунок 2.23. Кореляція часткових зарядів Гіршфельда NBnTAN та TAN.

Одинадцять комплексів TAN -Pd (2:1) були оптимізовані на рівні PBE/6-311G(d,p)-TZVP, а загальні енергії у водному розчині CPCM були обчислені на рівні M06-2X/6-311G(d,p)-TZVP [54] (табл. 2.12). Функціонал M06-2X був обраний через його відому точність при обчисленні термодинамічних параметрів [111, 112]. Були розглянуті комплекси з різним координуванням атома Pd: цис-/транс-координація TAN через нітроген тіазолу та N6 азо групи (структури 1 і 2 на рис. 2.24); цис-/транс-координація за допомогою фенольного кисню та N6 азо групи (структури 3 та 4 на рис. 2.24); одна молекула ліганду координується як ONN -тридентатний ліганд, а другий - через N5 нітроген тіазолу, або N6 нітроген азо групи, або O2 кисень нафтолу, (структури 5, 6 та 7 відповідно на рис. 2.24); чотири цис-/транс-координація за допомогою кисню нафтолу та

N4 нітрогену азо групи з утворенням шестичленних циклів, які містять Pd (структури 8-11 рис. 2.24).

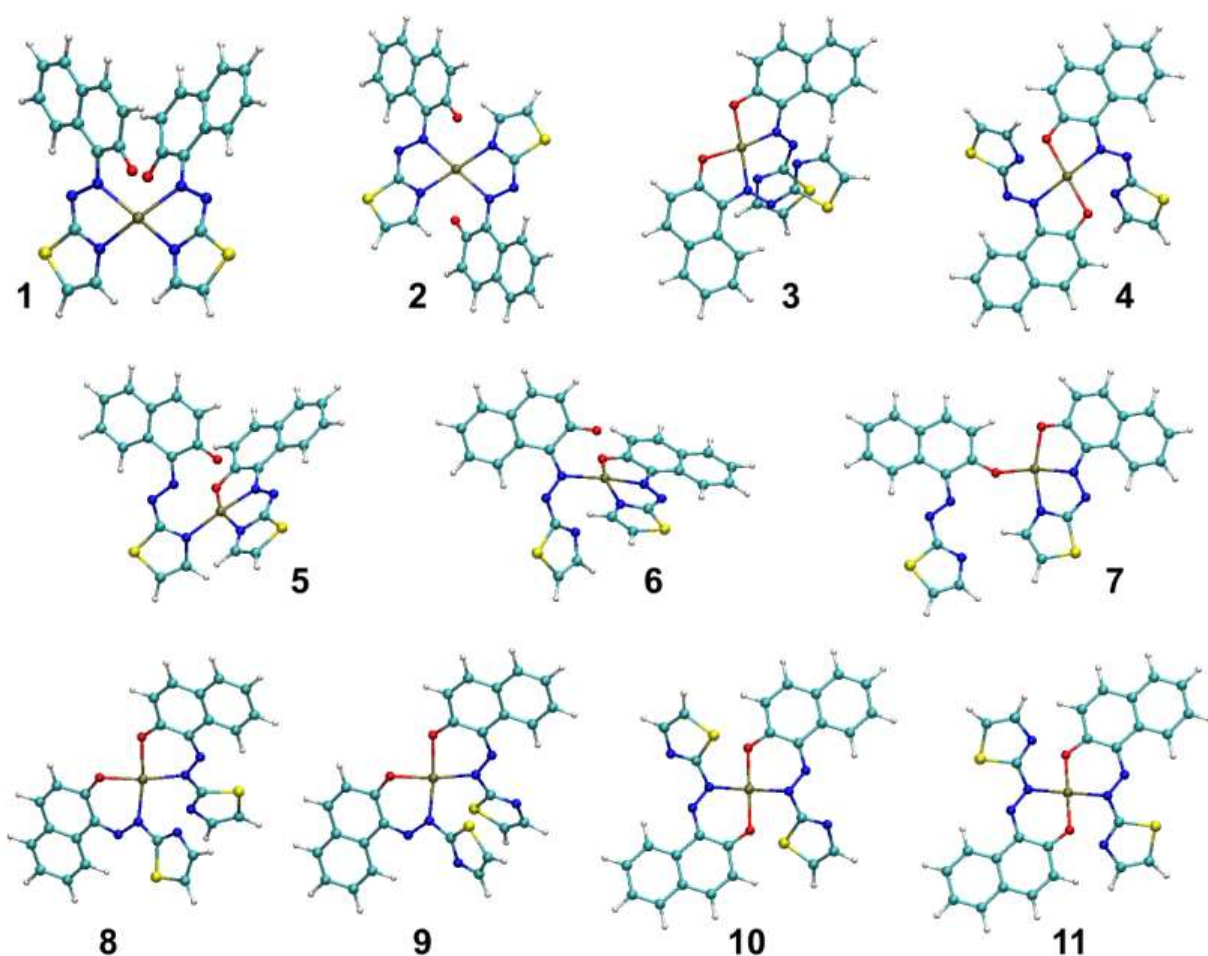


Рисунок 2.24. Розглянуті структури для комплексу TAN- Pd (склад 2: 1).

З обчислених термодімічних параметрів зрозуміло, що утворення п'ятичленних циклів, що містять Pd, є менш стабільним. З одержаних результатів випливає, що кращою моделлю комплексування зв'язування іона Pd(II) двома молекулами TAR, з утворенням шестичленного циклу. Ці результати добре узгоджуються з обчисленою електрофільною функцією Fukui IsoSurface, де атом N5 є найбільш негативно зарядженим і, таким чином, найбільш реакційноздатним.

Таблиця 2.12.

Термохімічні параметри геометрії комплексів TAN -Pd, обчислені методом CPSCM-M06-2X, використовуючи комбінований набір бази 6-311G(d,p)-TZVP.

Структура	Загальна енергія, На	Відносна ентальпія, ккал/моль	Відносна вільна енергія Гіббса, ккал/моль	Розподіл Больцмана на основі вільної енергії, %
1	-2403,3112	15,65	15,77	$2,73 \times 10^{-10}$
2	-2403,3018	21,68	21,92	$8,57 \times 10^{-15}$
3	-2403,3098	16,57	16,78	$5,04 \times 10^{-11}$
4	-2403,3045	19,94	19,83	$2,91 \times 10^{-13}$
5	-2403,3148	13,53	13,29	$1,81 \times 10^{-8}$
6	-2403,3034	20,48	19,87	$2,71 \times 10^{-13}$
7	-2403,2984	23,58	21,88	$9,22 \times 10^{-15}$
8	-2403,3365	0,00	0,00	99,88
9	-2403,3249	7,19	7,16	$5,68 \times 10^{-4}$
10	-2403,3231	8,44	7,45	$3,46 \times 10^{-4}$
11	-2403,3289	4,68	4,00	0,12

2.12. Моделювання спектрофотометричної поведінки комплексної сполуки Pd-NBnTAN

Для найбільш енергетично стабільних структур (8 і 11) повні аналоги NBnTAN були перевірені на спектрофотометричні властивості. Оптимізація геометрії проводили методом PBE/6-311G(d,p)-TZVP. Для дослідження впливу розчинника на спектри поглинання модель CPSCM була використана для

моделювання впливу хлороформу та води. Розраховані перші п'ять збуджених станів були узагальнені в таблиці 2.13.

Незважаючи на величезну різницю в полярності обраних розчинників, спостерігаються досить тонкі відмінності між відповідними енергіями збуджених станів. Враховуючи цей факт, сольватохромними ефектами можна сміливо нехтувати. Це підтверджує попередні дослідження щодо молекули NBnTAN.

Експериментально одержані дані показують, що утворюється смуга поглинання за 1,660 eV (747 нм), це відповідає першому обчисленому збудженому стану 8 (2.010 eV) та 11 (2.010 eV). Для обох структур 8 та 11 це збудження, пов'язане з електронними переходами HOMO→LUMO (78%) та HOMO-1→LUMO+1 (16%). Експериментальний максимум поглинання поблизу 1,823 eV (680 нм) пов'язаний з другим збудженим станом з обчисленою енергією поглинання 2,087 eV для структури 8 та 2.088 eV для структури 11. Візуалізація молекулярних орбіталей, пов'язаних із вищезазначеними переходами, представленими на рисунку 2.25. Третій та четвертий збуджений стан не є інтенсивними, тоді як п'ятий збуджений стан з енергією 2,916 eV (425 нм) для обох структур 8 і 11 відповідає експериментально спостережуваній смузі при 440-460 нм. Спостережувані відхилення є прийнятними, і отримані теоретичні дані корелюють, принаймні якісно, з експериментально дослідженими максимумами поглинання, які з'являються на спектрах комплексної сполуки NBnTAN з Pd(II).

Візуалізація M06-2X/6-31+G(d,p)-TZVP розрахованих зовнішніх молекулярних орбіталей представлена на рис. 2.25. Аналіз HOMO-1 (-7,09 eV), HOMO (-6,88 eV), LUMO (-2.43 eV) та LUMO +1 (-2.40 eV) молекулярних орбіталей структур 8 і 11 чітко вказують на значний внесок атома Pd у ці орбіталі.

Таблиця 2.13.

Обчислення збуджених станів структур 8, 11 та NBnTAN. H і L замінюють НОМО та LUMO відповідно.

Вода		Хлороформ	
Збуджений стан в еВ (нм), сила коливань	Перехід (збудження), %	Збуджений стан в еВ (нм), сила коливань	Перехід (збудження), %
8			
2,010 (617), 0,159	H→L, 78	2,013 (616), 0,155	H→L, 79
	H-1→L+1, 16		H-1→L+1, 16
2,087 (594), 0,352	H→L+1, 79	2,089 (594), 0,344	H→L+1, 79
	H-1→L, 15		H-1→L, 15
2,503 (495), 0,077	H-1→L, 81	2,519 (492), 0,081	H-1→L, 82
	H→L+1, 16		H→L+1, 15
2,545 (487), 0,051	H-1→L+1, 81	2,560 (484), 0,051	H-1→L+1, 81
	H→L, 15		H→L, 15
2,916 (425), 0,156	H-2→L+1, 40	2,925 (424), 0,148	H-2→L+1, 39
	H-3→L, 34		H-3→L, 33
	H-8→L, 12		H-8→L, 12
11			
2,010 (617), 0,159	H→L, 78	2,013 (616), 0,155	H→L, 79
	H-1→L+1, 16		H-1→L+1, 16
2,088 (594), 0,352	H→L+1, 79	2,089 (594), 0,344	H→L+1, 79
	H-1→L, 15		H-1→L, 15
2,503 (495), 0,077	H-1→L, 81	2,519 (492), 0,081	H-1→L, 82
	H→L+1, 16		H→L+1, 15
2,546 (487), 0,051	H-1→L+1, 81	2,560 (484), 0,051	H-1→L+1, 81
	H→L, 15		H→L, 15
2,916 (425), 0,156	H-2→L+1, 40	2,925 (424), 0,148	H-2→L+1, 39
	H-3→L, 34		H-3→L, 33
	H-8→L, 12		H-8→L, 12
NBnTAN			
2,215 (560), 0,522	H→L, 98	2,226 (557), 0,519	H→L, 98
2,396 (518), 0,000	H-4→L, 91	2,388 (519), 0,000	H-4→L, 91
3,033 (409), 0,070	H-1→L, 95	3,046 (407), 0,073	H-1→L, 95
3,376 (367), 0,050	H-2→L, 93	3,397 (365), 0,049	H-2→L, 93
3,540 (350), 0,004	H→L+1, 91	3,573 (347), 0,003	H→L+1, 91

Слід підкреслити, що частини ізосурфаків НОМО–1, НОМО, LUMO та LUMO+1 комплексної сполуки з іонами Pd(II) сильно співвідносяться з відповідним НОМО та LUMO самого NBnTAN. Отже, справедливо зробити висновок, що зміни енергій діапазону ультрафіолетової та видимої ділянок спектру пояснюються впливом атома Pd(II) на кон'юговану систему фенольного оксигену, двох нітрогенів азогрупи та нітрогену тіазолілу NBnTAN

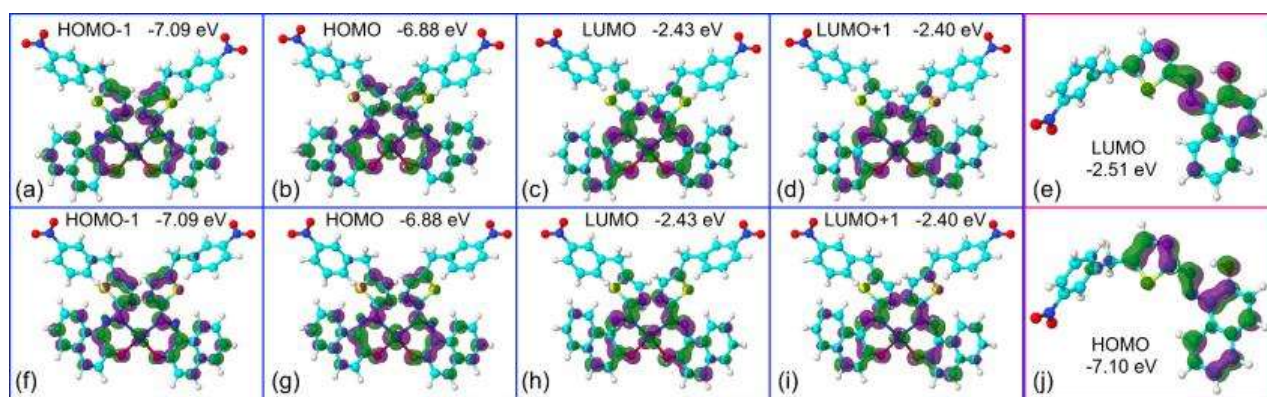


Рисунок 2.25. Зовнішні молекулярні орбіталі, які мають найважливішу роль у перших двох збуджених станах комплексної сполуки 8 [НОМО–1 (a), НОМО (b), LUMO (c), LUMO+1 (d)], комплексної сполуки 11 [НОМО–1 (f), НОМО (g), LUMO (h), LUMO+1 (i)] та NBnTAN [НОМО (e), LUMO (j)].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

Описано основні та проміжні етапи синтезу похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу: 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (NBnTAN), 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (MBnTAN) та 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (MOBnTAN).

Структуру NBnTAN, MBnTAN та MOBnTAN підтверджено методами ^1H та ^{13}C ЯМР та ІЧ спектроскопією. Встановлено, що введення нітро замісника суттєво впливає на розміщення протонів та атомів карбону у спектрах ЯМР, так як хімічний зсув на спектрах є більший порівняно з іншими похідними. Методами комп'ютерного моделювання та на підставі експериментальних та теоретичних даних ІЧ та ЯМР спектроскопії визначено форму існування 3-нітропохідного та його комплексної сполуки з іонами Pd(II) у водно-спиртових розчинах, показано, що введення нітрогрупи мало впливає на електронну густину основних центрів комплексоутворення реагенту. Методом ^1H ЯМР підтверджено будову азолідонів: 4-(N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)гідразино]-бензойної кислоти (ІГУВА) та 5-[2-(4-гідроксифеніл)гідразиніліден]-4-імінотіазолідин-2-ону (НРІТ).

Дослідження флуоресцентних властивостей похідних VnTAN показало, що останні проявляють слабе світіння за 310 нм та наявна інтенсивніша смуга за 350 нм, якщо збуджувати речовину за довжини хвилі 275 нм. Таке світіння характерне для 3-нітро та 4-метокси похідних. 4-метилпохідне має лише одну слабку смугу випромінювання за 350 нм при збудженні випромінюванням з $\lambda = 320$ нм. Спектри флуоресценції змінюються зі зміною кислотності середовища.

Описано виготовлення вихідних та робочих розчинів та основні характеристики обладнання, яке використовувалось в роботі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 Mishra C. B., Kumari S., Tiwari M. Thiazole: A promising heterocycle for the development of potent CNS active agents. *European journal of medicinal chemistry*. 2015. Vol. 92. P. 1-34.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.12.031>
- 2 Matiychuk V. S., D Obushak N., Pidlypnyi N. I., Ostapiuk Y. V., Voloshchuk R. M. Synthesis of heterocycles on the basis of products of arylation of unsaturated compounds 22.* 3-Aryl-2-chloropropanal in the synthesis of N-Aryl-5-(R-benzyl)-1,3-thiazole-2-amines. *Chemistry of heterocyclic compounds*. 2010. Vol. 46. No. 4. P. 495-499.
<https://doi.org/10.1007/s10593-010-0537-7>
- 3 Turytsya V. V., Ostapiuk Y. V., Matiychuk V. V., Obushak M. D. Synthesis of 3-Aryl/methoxycarbonyl-3, 4-dihydroisocoumarin-6-carboxylic Acid Derivatives. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2014. Vol. 51. No. 6. P. 1898-1901. <https://doi.org/10.1002/jhet.1975>
- 4 Batsyts S., Shehedyn M., Goreshnik E. A., Obushak M. D., Schmidt A., Ostapiuk Y. V. 2-Bromo-2-chloro-3-arylpropanenitriles as C-3 Synthons for the Synthesis of Functionalized 3-Aminothiophenes. *European Journal of Organic Chemistry*. 2019. Vol. 48. P. 7842-7856.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201901512>
5. Tupys A., Kalembkiewicz J., Ostapiuk Y., Matiichuk V., Tymoshuk O., Woźnicka E., Byczyński Ł. Synthesis, structural characterization and thermal studies of a novel reagent 1-[(5-benzyl-1, 3-thiazol-2-yl) diazenyl] naphthalene-2-ol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. Vol. 127. No. 3. P. 2233-2242. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5784-0>
6. Fizer M., Sidey V., Tupys A., Ostapiuk Y., Tymoshuk O., Bazel Y. On the structure of transition metals complexes with the new tridentate dye of thiazole series: Theoretical and experimental studies. *Journal of Molecular Structure*. 2017. Vol. 1149. P. 669-682. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.037>
7. Tupys A., Tymoshuk O. 1-(5-Benzylthiazol-2-yl) azonaphthalen-2-ol—a new

- reagent for the determination of Pd (II). *Acta Chimica Slovaca*. 2015. Vol. 8. No. 1. P. 59-64. <https://doi.org/10.1515/acs-2015-0011>
8. Tupys A., Tymoshuk O., Rydchuk P. Spectrophotometric investigation of Cu (II) ions interaction with 1-(5-benzylthiazol-2-yl) azonaphthalen-2-ol. *Chemistry & chemical technology*. 2016. Vol. 10. No. 1. P. 19-26.
 9. Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y., Tymoshuk O., Imrich J., Šandrejová J. A simple non-extractive green method for the spectrophotometric sequential injection determination of copper (II) with novel thiazolylazo dyes. *RSC advances*. 2018. Vol. 8. No. 29. P. 15940-15950. <https://doi.org/10.1039/C8RA02039F>
 10. Тупис А., Тимошук О., Підлипний Н., Матійчук В. Екстракційно-фотометричне дослідження взаємодії Zn (II) з використанням 1-(5-бензил-2-тіазоліл)-азо-2-нафтолу. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2011. Вип. 52. С. 197-202.
 11. Tupys A.M., Tymoshuk O.S. Екстракційно-фотометричне визначення кадмію (II) за допомогою 1-(5-бензилтіазол-2-іл) азнафтален-2-олу. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2015. Vol. 23. No. 1. P. 50-58. <https://doi.org/10.15421/081507>
 12. Tupys A., Tymoshuk O. Extraction-Photometric Determination Of Cobalt Using 1-(5-benzyl-2-thiazolyl)-azo-2-naphthol. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Vol. 54. P. 193-199.
 13. Tupys A., Kalemekiewicz J., Bazel Y., Zapala L., Dranka M., Ostapiuk Y., Woźnicka E. 1-[(5-Benzyl-1, 3-thiazol-2-yl) diazenyl] naphthalene-2-ol: X-ray structure, spectroscopic characterization, dissociation studies and application in mercury (II) detection. *Journal of Molecular Structure*. 2017. Vol. 1127. P. 722-733. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.119>
 14. Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y., Tymoshuk O., Matiychuk V. A green cloud-point microextraction method for spectrophotometric determination of Ni (II) ions with 1-[(5-benzyl-1, 3-thiazol-2-yl) diazenyl] naphthalene-2-ol. *Journal of Molecular Liquids*, 2017. Vol. 242. P. 471-477.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.047>

15. Lozynska L., Tymoshuk O., Chaban T. Spectrophotometric studies of 4-[n'-(4-imino-2-oxo-thiazolidin-5-ylidene)-hydrazino]-benzenesulfonic acid as a reagent for the determination of Palladium. *Acta Chimica Slovenica*. 2015. Vol. 62. No. 1. P. 159-167. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2014.866>
16. Lozynska L., Tymoshuk O. Spectrophotometric investigation of palladium (II) ions interaction with 5-Hydroxyimino-4-imino-1, 3-thiazolidin-2-one. *Chemistry & chemical technology*. 2013. Vol. 7. No. 4. P. 391-396.
17. Лозинська Л. В., Тимошук О. С., Чабан Т. І. 5-гідроксиіміно-4-іміно-1, 3-тіазолідін-2-он як новий аналітичний реагент для спектрофотометричного визначення Pd (II). *Методи та об'єкти хімічного аналізу*. 2014. Вип. 9. № 1. С. 50-54.
18. Lozynska L., Tymoshuk O., Rydchuk P. Spectrophotometric method for palladium determination using 5-hydroxyimino-4-imino-1, 3-thiazolidin-2-one and application to the analysis of intermetallides. *Chemistry of metals and alloys*. 2014. Vol. 7. No. 1-2. P. 119-122.
19. Ридчук П., Лабик О., Олексів Л., Тимошук О. Вольтамперометричне визначення Pd (II) за зниженням катодного піка 5-гідроксиіміно-4-іміно-1, 3-тіазолідін-2-ону. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2020. Вип.61. Ч. 1. С. 165-177. <https://doi.org/10.30970/vch.6101.165>
20. Лозинська Л. В., Тимошук О. С., Врублевська Т. Я. Аналіз багатокомпонентних систем на вміст іридію та паладію. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2014. Вип. 50. № 6. С. 89–94.
21. Lozynska L., Tymoshuk O. Спектрофотометричне дослідження взаємодії 4-іміно-1,3-тіазолідін-2,5-діон-5-оксиму з іонами іридію(IV). *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2014.. Вип. 55. Ч. 1. С. 275–282.
22. Лозинська Л. В., Тимошук, О. С. 5-гідроксиіміно-4-іміно-1, 3-тіазолідін-2-он – новий реагент для спектрофотометричного визначення іонів родію (III). *Вопросы химии и химической технологии*. 2014. №1. С. 80–85.

- 23 Rydchuk P., Tymoshuk O., Oleksiv L., Chaban T., Matiychuk V. Voltammetric Determination of Pt (IV) using 5-Hydroxyimino-4-imino-1, 3-thiazolidine-2-one. *Methods Objects Chem. Anal.* 2019. Vol. 14. No. 3. p. 130-139. <https://doi.org/10.17721/moca.2019.130-139>
- 24 Tymoshuk O., Oleksiv L., Rydchuk P., Chaban T., Tymoshuk S., Matiychuk V. Spectrophotometric study of the interaction of platinum (IV) with new derivatives of azolidones. *Chemistry and Chemical Technology.* 2020. Vol. 14. No. 2. P. 139-145. <https://doi.org/10.23939/chcht14.02.139>
- 25 Tymoshuk O., Oleksiv L., Khvalbota L., Chaban T., Patsay I. Spectrophotometric determination of Ru (IV) using 5-hydroxyimino-4-imino-1, 3-thiazolidin-2-one as a novel analytical reagent. *Acta Chimica Slovenica.* 2019. Vol. 66. No. 1. P. 62-69. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2018.4448>
- 26 Тупис А.М. Спектрофотометрія сполук 1-(5-бензилтіазол-2-іл) азофтален-2-олу з іонами перехідних металів та застосування їх в аналізі: дис. канд. хім. наук: 02.00.02 – аналітична хімія. Львів. 2017. 228 с.
- 27 Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.* 2018. Vol. 8. No. 1. e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
- 28 Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics.* 1999. Vol. 110. No. 13. P. 6158-6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>
- 29 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. *Chemical Physics.* 2009. Vol. 356. No. 1-3. P. 98-109. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.10.036>
- 30 Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters.* 1996. Vol. 77. No. 18. 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

- 31 Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russian chemical bulletin*. 2005. Vol. 54. P. 820-826.
<https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
- 32 Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry*. 2012. Vol. 33. No. 5. P. 580-592.
<https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
- 33 Humphrey W., Dalke A., Schulten, K. VMD: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*. 1996. Vol. 14. No. 1. P. 33-38.
[https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
- 34 Pettersen E.F., Goddard T.D., Huang C.C., Couch G.S., Greenblatt D.M., Meng, E.C., Ferrin, T.E. UCSF Chimera—a visualization system for exploratory research and analysis. *Journal of computational chemistry*. 2004. Vol. 25. No. 13. P. 1605-1612. <https://doi.org/10.1002/jcc.20084>
- 35 Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., Gibson T.D., Windus T.L. New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community. *Journal of chemical information and modeling*. 2019. Vol. 59. No. 11. P. 4814-4820. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725>
- 36 Barone V., Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *The Journal of Physical Chemistry A*. 1998. Vol. 102. No. 11. P. 1995-2001.
<https://doi.org/10.1021/jp9716997>
- 37 Ernzerhof M., Scuseria G.E. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. *The Journal of chemical physics*. 1999. Vol. 110. No. 11. P. 5029-5036. DOI: [10.1063/1.478401](https://doi.org/10.1063/1.478401)
- 38 Krishnan R.B.J.S., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of chemical physics*. 1980. Vol. 72. No. 1. P. 650-654. DOI: [10.1063/1.438955](https://doi.org/10.1063/1.438955)
- 39 Bazel Y., Lešková M., Rečlo M., Šandrejová J., Simon A., Fizer M., Sidey V. Structural and spectrophotometric characterization of 2-[4-(dimethylamino)

- styryl]-1-ethylquinolinium iodide as a reagent for sequential injection determination of tungsten. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. Vol. 196, P. 398-405.
DOI: 10.1016/j.saa.2018.02.049
- 40 Bevziuk K., Chebotarev A., Snigur D., Bazel Y., Fizer M., Sidey V. Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R. *Journal of Molecular Structure*. 2017. Vol. 1144. P. 216-224.
DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.05.001
- 41 Frisch M. J., Pople J. A., Binkley J. S. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *The Journal of chemical physics*. 1984. Vol. 80. No. 7. P. 3265-3269. DOI: 10.1063/1.447079
- 42 Zhao Y., Truhlar D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical chemistry accounts*. 2008. Vol. 120. P. 215-241. DOI: 10.1007/s00214-007-0310-x
- 43 Chen Z., Wannere C.S., Corminboeuf C., Puchta R., Schleyer P.V.R. Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion. *Chemical reviews*. 2005. Vol. 105. No. 10. P. 3842-3888. DOI: 10.1021/cr030088+
- 44 Wolinski K., Hinton J.F., Pulay P. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. *Journal of the American Chemical Society*. 1990. Vol. 112. No. 23. P. 8251-8260. DOI: 10.1021/ja00179a005
- 45 Laikov D. N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chemical Physics Letters*. 2005. Vol. 416. No. 1-3. P. 116-120. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.09.046
- 46 Becke A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*. 1993. Vol. 98. No. 2. P. 1372-1377.
DOI: 10.1063/1.464304

- 47 Fizer M., Slivka M., Mariychuk R., Baumer V., Lendel V. 3-Methylthio-4-phenyl-5-phenylamino-1, 2, 4-triazole hexabromotellurate: X-ray and computational study. *Journal of Molecular Structure*. 2018. Vol. 1161. P. 226-236. DOI: [10.1016/j.molstruc.2018.02.054](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.02.054)
- 48 Belaykov P. A., Ananikov V. P. Modeling of NMR spectra and signal assignment using real-time DFT/GIAO calculations. *Russian Chemical Bulletin*. 2011. Vol. 60. P. 783-789. DOI: [10.1007/s11172-011-0405-3](https://doi.org/10.1007/s11172-011-0405-3)
- 49 Khalilov L.M., Tulyabaev A.R., Yanybin V.M., Tuktarov A.R. ¹H and ¹³C NMR chemical shift assignments of spiro-cycloalkylidenehomo- and methanofullerenes by the DFT–GIAO method. *Magnetic Resonance in Chemistry*. 2011. Vol. 49. No. 6. P. 378-384. DOI: [10.1002/mrc.2756](https://doi.org/10.1002/mrc.2756)
- 50 Jain R., Bally T., Rablen P. R. Calculating accurate proton chemical shifts of organic molecules with density functional methods and modest basis sets. *The Journal of organic chemistry*. 2009. Vol. 74. No. 11. P. 4017-4023. DOI: [10.1021/jo900482q](https://doi.org/10.1021/jo900482q)
- 51 Teale A.M., Lutnæs O.B., Helgaker T., Tozer D.J., Gauss, J. Benchmarking density-functional theory calculations of NMR shielding constants and spin-rotation constants using accurate coupled-cluster calculations. *The Journal of Chemical Physics*. 2013. Vol. 138. No. 2. 024111. DOI: [10.1063/1.4773016](https://doi.org/10.1063/1.4773016)
- 52 Iron M. A. Evaluation of the Factors Impacting the Accuracy of ¹³C NMR Chemical Shift Predictions using Density Functional Theory – The Advantage of Long-Range Corrected Functionals. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2017. Vol. 13. No. 11. P. 5798-5819. DOI: [10.1021/acs.jctc.7b00772](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00772)
- 53 Fizer M., Fizer O., Sidey V., Mariychuk R., Studenyak Y. Experimental and theoretical study on cetylpyridinium dipicrylamide—a promising ion-exchanger for cetylpyridinium selective electrodes. *Journal of Molecular Structure*. 2019. Vol. 1187. P. 77-85. DOI: [10.1016/j.molstruc.2019.03.067](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.03.067)

- 54 Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica chimica acta*. 1977. Vol. 44. P. 129-138. DOI: [10.1007/BF00549096](https://doi.org/10.1007/BF00549096)
- 55 Lu T., Chen F. Atomic dipole moment corrected Hirshfeld population method. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*. 2012. Vol. 11. No. 1. P. 163-183. DOI: [10.1142/S0219633612500113](https://doi.org/10.1142/S0219633612500113)
- 56 Marenich A.V., Jerome S.V., Cramer C.J., Truhlar, D.G. Charge model 5: An extension of Hirshfeld population analysis for the accurate description of molecular interactions in gaseous and condensed phases. *Journal of chemical theory and computation*. 2012. Vol. 8. No. 2. P. 527-541. DOI: [10.1021/ct200866d](https://doi.org/10.1021/ct200866d)
- 57 Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*. 1955. Vol. 23. No. 10. P. 1833-1840. DOI: [10.1063/1.1740588](https://doi.org/10.1063/1.1740588)
- 58 Löwdin P.O. On the nonorthogonality problem. *Advances in quantum chemistry*. 1970. Vol. 5. P. 185-199. DOI: [10.1016/S0065-3276\(08\)60339-1](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60339-1)
- 59 Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F. Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*. 1985. Vol. 83. No. 2. P. 735-746. DOI: [10.1063/1.449486](https://doi.org/10.1063/1.449486)
- 60 Cao J., Ren Q., Chen F., Lu T. Comparative study on the methods for predicting the reactive site of nucleophilic reaction. *Science China Chemistry*. 2015. Vol. 58. P. 1845-1852. DOI: [10.1007/s11426-015-5494-7](https://doi.org/10.1007/s11426-015-5494-7)
- 61 Fizer O., Fizer M., Sidey V., Studenyak Y., Mariychuk R. Benchmark of different charges for prediction of the partitioning coefficient through the hydrophilic/lipophilic index. *Journal of molecular modeling*. 2018. Vol. 24, P. 1-12. DOI: [10.1007/s00894-018-3692-x](https://doi.org/10.1007/s00894-018-3692-x)
- 62 Hait D., Head-Gordon M. How accurate is density functional theory at predicting dipole moments? An assessment using a new database of 200 benchmark values. *Journal of chemical theory and computation*. 2018. Vol. 14. No. 4. P. 1969-1981. DOI: [10.1021/acs.jctc.7b01252](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b01252)

- 63 Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J., Perdew J.P., Lyssenko, K.A. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional. *Science*. 2017. Vol. 355. No. 6320. P. 49-52. DOI: [10.1126/science.aah5975](https://doi.org/10.1126/science.aah5975)
- 64 Yilmazer N.D., Korth M. Enhanced semiempirical QM methods for biomolecular interactions. *Computational and structural biotechnology journal*. 2015. Vol. 13. P. 169-175. DOI: [10.1016/j.csbj.2015.02.004](https://doi.org/10.1016/j.csbj.2015.02.004)
- 65 Fizer O., Fizer M., Studenyak Y. Photostability of plasticized polyvinyl chloride membranes: A theoretical study. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*. 2017. Vol. 21. No. 6. P. 1257-1265. DOI: [10.17576/mjas-2017-2106-07](https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2106-07)
- 66 Bevziuk K., Chebotarev A., Fizer M., Klochkova A., Pliuta K., Snigur D. Protonation of Patented Blue V in aqueous solutions: theoretical and experimental studies. *Journal of Chemical Sciences*. 2018. Vol. 130. P. 1-10. DOI: [10.1007/s12039-017-1411-2](https://doi.org/10.1007/s12039-017-1411-2)
- 67 Margraf J.T., Dral P.O. What is semiempirical molecular orbital theory approximating?. *Journal of Molecular Modeling*. 2019. Vol. 25. No. 5. P. 119. DOI: [10.1007/s00894-019-4005-8](https://doi.org/10.1007/s00894-019-4005-8)
- 68 Coulson C.A., Longuet-Higgins H.C. The electronic structure of conjugated systems II. Unsaturated hydrocarbons and their hetero-derivatives. Proceedings of the Royal Society of London. *Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 1947. Vol. 192. No. 1028. P. 16-32. DOI: [10.1098/rspa.1947.0136](https://doi.org/10.1098/rspa.1947.0136)
- 69 Stewart J.J. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *Journal of molecular modeling*. 2013. Vol. 19. P. 1-32. DOI: [10.1007/s00894-012-1667-x](https://doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x)
- 70 Rocha, G. B., Freire, R. O., Simas, A. M., & Stewart, J. J. Rm1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. *Journal of computational chemistry*. 2006. Vol. 27. No. 10. P. 1101-1111. DOI: [10.1002/jcc.20425](https://doi.org/10.1002/jcc.20425)

- 71 Lima N.B., Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M. RM1 semiempirical model: chemistry, pharmaceutical research, molecular biology and materials science. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2019. Vol. 30. P. 683-716.
DOI: 10.21577/0103-5053.20180239
- 72 Klamt A., Schüürmann G.J.G.J. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society*. 1993. Vol. 5. P. 799-805.
DOI: 10.1039/P29930000799
- 73 Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A.J., Yang W. Revealing noncovalent interactions. *Journal of the American Chemical Society*. 2010. Vol. 132. No. 18. P. 6498-6506. DOI: 10.1021/ja100936w
- 74 Nikolaienko T.Y., Bulavin L.A., Hovorun D.M. JANPA: An open source cross-platform implementation of the Natural Population Analysis on the Java platform. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2014. Vol. 1050. P. 15-22.
DOI: 10.1016/j.comptc.2014.10.002
- 75 CM5charges, version 1.0, H. Kruse. DOI: 10.5281/zenodo.1193754.
- 76 MOPAC2016, version 18.184W, J.J.P. Stewart, Stewart computational chemistry. <http://OpenMOPAC.net>.
- 77 Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison, G.R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*. 2012. Vol. 4. No. 1. P. 1-17. DOI: 10.1186/1758-2946-4-17
- 78 Allouche A.R. Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares. *Journal of computational chemistry*. 2011. Vol. 32. No. 1. P. 174-182. DOI: 10.1002/jcc.21600
- 79 Jmol: An Open-Source Java Viewer for Chemical Structures in 3D. <http://www.jmol.org/>.

- 80 Neese F. An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the Coulomb matrix. *Journal of computational chemistry*. 2003. Vol. 24. No. 14. P. 1740-1747. DOI: [10.1002/jcc.10318](https://doi.org/10.1002/jcc.10318)
- 81 Fedyshyn O., Bazel' Y., Fizer M., Sidey V., Imrich J., Vilkova M., Barabash O., Ostapiuk Y., Tymoshuk, O. Spectroscopic and computational study of a new thiazolylazonaphthol dye 1-[(5-(3-nitrobenzyl)-1, 3-thiazol-2-yl) diazenyl] naphthalen-2-ol. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 304. 112713. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112713>
- 82 Pokhodylo N., Shyyka O., & Matiychuk V. Synthesis and anticancer activity evaluation of new 1, 2, 3-triazole-4-carboxamide derivatives. *Medicinal Chemistry Research*. 2014. Vol. 23. No. 5. P. 2426-2438. <https://doi.org/10.1007/s00044-013-0841-8>
- 83 Bonin H., Sauthier M., Felpin, F. X. Transition Metal-Mediated Direct C-H Arylation of Heteroarenes Involving Aryl Radicals. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2014. Vol. 356. No. 4. P. 645-671. <https://doi.org/10.1002/adsc.201300865>
- 84 Obushak N. D., Matiichuk V. S., Vasylyshin R. Y., Ostapyuk Y. V. Heterocyclic syntheses on the basis of arylation products of unsaturated compounds: X. 3-Aryl-2-chloropropanals as reagents for the synthesis of 2-amino-1, 3-thiazole derivatives. *Journal of organic chemistry*. 2004. Vol. 40. No. 3. P. 383-389. <https://doi.org/10.1023/B:RUJO.0000034976.75646.85>
- 85 Комарица И.Д. Исследование азолидонов и их производных. I. Получение и свойства 4-иминотиазолидона-2. / И.Д. Комарица // Хим. Гетероцикл. Соедин. – 1968. – № 3. – С. 436-437.
- 86 Chaban T.I. Reaction of 4-iminothiazolidin-2-one with acetylacetone / T.I. Chaban, B.S. Zimenovskii, I.D. Komaritsa, I.G. Chaban // Russ. J. Org. Chem. – 2012. – Vol. 48, No. 2. – P. 268–270.
- 87 Tymoshuk O.S., Fedyshyn O.S., Oleksiv L.V., Rydchuk P.V., Matiychuk V.S., Spectrophotometric determination of palladium (II) Ions using a new reagent:

- 4-(N'-(4-imino-2-oxo-thiazolidine-5-ylidene)-hydrazino)-benzoic acid (p-ITYBA). *Journal of Chemistry*. 2020. P. 1-8.
<https://doi.org/10.1155/2020/8141853>
- 88 Tymoshuk O., Oleksiv L., Fedyshyn O., Rydchuk P., Matiychuk V., Chaban, T. A New Reagent for Spectrophotometric Determination of Ir (IV): 5-[2-(4-Hydroxyphenyl) hydrazineylidene]-4-iminothiazolidin-2-one (HPIT). *Acta Chimica Slovenica*. 2020. Vol. 67. No. 3. P. 970-976.
<http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2020.6046>
- 89 Yamaji T. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS / T. Yamaji, T. Saito, K. Hayamizu et al. – Japan: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2012.
http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng.
- 90 Erol F. Synthesis, Characterization, Absorption and Fastness Properties of Novel Monoazo Dyes Derived from 1-Phenyl-3-amino-4-(2-thiazolilazo) pyrazol-5-one. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2020. Vol. 31. P. 1815-1824. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200068>
- 91 Erdogdu Y., Başköse Ü. C., Sağlam S. Conformational, structural, electronic, and vibrational investigations on 5-methyl-4-(2-thiazolylazo) resorcinol by FT-IR, FT-Raman, NMR, and DFT. *Chemical Papers*. 2019. Vol. 73. No. 8. P. 1879-1891. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00739-4>
- 92 Metwally M. A., Abdel-Latif E., Amer F. A., Kaupp G. Synthesis of new 5-thiazolyl azo-disperse dyes for dyeing polyester fabrics. *Dyes and Pigments*. 2004. Vol. 60. No. 3. P. 249-264.
[https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00153-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00153-0)
- 93 AL-Adilee K.J., Abass A.K., Taher A.M. Synthesis of some transition metal complexes with new heterocyclic thiazolyl azo dye and their uses as sensitizers in photo reactions. *Journal of Molecular Structure*. 2016. Vol. 1108. P. 378-397. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.038>
- 94 Jaber S.A., Kyhoiesh H.A., Jawad S.H. Synthesis, characterization and biological activity studies of cadmium (II) complex derived from azo ligand 2-

- [2-(5-bromo Thiazolyl) azo]-5-dimethyl amino benzoic acid. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 1818, No. 1, P. 012013.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1818/1/012013>
- 95 Hunger K. Industrial dyes: chemistry, properties, applications. *John Wiley & Sons*. 2007.
- 96 Tang S., Zhao C., Chen G., Sun G. A study on computerized selection of fluorescent dyes for environmentally friendly textile applications. *Dyes and Pigments*. 2019. Vol. 165. P. 256-263.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.02.021>
- 97 Kasture P.P., Sonawane Y.A., Rajule R.N., Shankarling G.S. Synthesis and characterisation of benzothiazole-based solid-state fluorescent azo dyes. *Coloration Technology*. 2010. Vol. 126. No. 6. P. 348-352.
<https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2010.00268.x>
- 98 Abou-Hatab S., Spata V.A., Matsika S. Substituent effects on the absorption and fluorescence properties of anthracene. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2017. Vol. 121. No. 6. P. 1213-1222.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b12031>
- 99 Yoshino J., Furuta A., Kambe T., Itoi H., Kano N., Kawashima T., Asashima M. Intensely fluorescent azobenzenes: synthesis, crystal structures, effects of substituents, and application to fluorescent vital stain. *Chemistry—A European Journal*. 2010. Vol. 16. No. 17. P. 5026-5035.
<https://doi.org/10.1002/chem.201000258>
- 100 Yoshino J., Kano N., Kawashima T. Fluorescent azobenzenes and aromatic aldimines featuring an N–B interaction. *Dalton Transactions*. 2013. Vol. 42. No. 45. P. 15826-15834. <https://doi.org/10.1039/C3DT51689J>
- 101 Satam M.A., Raut R.K., Sekar N. Fluorescent azo disperse dyes from 3-(1, 3-benzothiazol-2-yl) naphthalen-2-ol and comparison with 2-naphthol analogs. *Dyes and Pigments*. 2013. Vol. 96. No. 1. P. 92-103.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.07.019>

- 103 Aysha T., El-Sedik M., Abd El Megied S., Ibrahim H., Youssef Y., Hrdina R. Synthesis, spectral study and application of solid state fluorescent reactive disperse dyes and their antibacterial activity. *Arabian journal of chemistry*. 2019. Vol. 12. No. 2. P. 225-235. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.002>
- 103 Shinde S., Sekar N. Synthesis, spectroscopic characteristics, dyeing performance and TD-DFT study of quinolone based red emitting acid azo dyes. *Dyes and Pigments*, 2019. Vol. 168. P. 12-27. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.04.028>
- 104 El-Nahass M.N., Bakr E.A., El-Gamil M.M., Ibrahim, S.A. Synthesis, characterization, and multifunctional applications of novel metal complexes based on thiazolylazo dye. *Applied Organometallic Chemistry*. 2022. Vol. 36. No. 5. e6652. <https://doi.org/10.1002/aoc.6652>
- 105 Momeni-Isfahani T., & Niazi A. Spectrophotometric determination of acidity constants of 2-(2-Thiazolylazo)-Cresol in various water–organic solvent media mixtures using chemometrics methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014. Vol. 120. P. 630-635. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.11.009>
- 106 Yamaji T., Saito T., Hayamizu K., Yanagisawa M., Yamamoto O., Wasada N., Someno K., Kinugasa S., Tanabe K., Tamura T., Tanabe K., Hiraishi J., Spectral Database for Organic Compounds, SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan. 2012. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng.
- 107 Fizer M., Slivka M., Baumer V., Slivka M., Fizer O. Alkylation of 2-oxo (thioxo)-thieno [2, 3-d] pyrimidine-4-ones: Experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Structure*. 2019. Vol. 1198, 126858. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.07.105
- 108 Riley K.E., Tran K.A., Lane P., Murray J.S., Politzer P. Comparative analysis of electrostatic potential maxima and minima on molecular surfaces, as determined by three methods and a variety of basis sets. *Journal of Computational Science*. 2016. Vol. 17. P. 273-284. <https://doi.org/10.1016/j.jocs.2016.03.010>

- 109 Breneman C.M., Wiberg K.B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *Journal of Computational Chemistry*. 1990. Vol. 11. No. 3. P. 361-373. <https://doi.org/10.1002/jcc.540110311>
- 110 Kurahashi M. The molecular structures of palladium(II), copper(II) and nickel(II) chelate of 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol. *Chemistry Letters*. 1974. Vol. 3. No. 1. P. 63-66. <https://doi.org/10.1246/cl.1974.63>
- 111 Mirosław B., Babyuk D., Łapczuk-Krygier A., Kaćka-Zych A., Demchuk O. M., Jasiński R. Regiospecific formation of the nitromethyl-substituted 3-phenyl-4, 5-dihydroisoxazole via [3+ 2] cycloaddition. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 2018. Vol. 149. P. 1877-1884. <https://doi.org/10.1007/s00706-018-2227-6>
- 112 Pietrusiewicz K.M., Szwaczko K., Mirosław B., Dybała I., Jasiński R., Demchuk O.M. New rigid polycyclic bis (phosphane) for asymmetric catalysis. *Molecules*. 2019. Vol. 24. No. 3.P. 571. <https://doi.org/10.3390/molecules24030571>

РОЗДІЛ 3

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПОХІДНИХ VnTAN, ДЕЯКИХ АЗОЛІДОНІВ ТА ЇХНІХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК З МЕТАЛАМИ

Незначна селективність взаємодії азобарвників з іонами металів суттєво обмежує практичне використання аналітичних методик при аналізі складних об'єктів. Такі властивості азобарвників не в останню чергу пов'язані з їхньою плоскою просторовою будовою. Тупис А.М. запропонував використовувати як новий аналітичний реагент – VnTAN [1]. Цей реагент було одержано цілеспрямованим синтезом, а кут між площинами тіазолу та фенілу склав 57° , що було доведено рентгеноструктурним аналізом [1-3]. Стеричні перешкоди для процесів комплексоутворення за рахунок наявності бензильної групи призводять до зменшення стійкості утворених комплексних сполук, однак VnTAN взаємодіє зі значно меншою кількістю іонів металів. Таким чином підвищується вибірковість нових аналітичних методик, а незначне зниження стійкості комплексів мало впливає на метрологічні характеристики визначення низки іонів металів [1, 3]. З використанням VnTAN були розроблені спектрофотометричні та екстракційно-фотометричні методики визначення Pd(II) [4, 5], Cu(II) [6-9, 15], Zn(II) [8, 10], Cd(II) [8, 11, 12], Co(II) [13], Hg(II) [1, 14], Ni(II) [15].

Деякі похідні 1,3-тіазолу також належать до класу азолідонів (полікристалічні органічні сполуки, які характеризуються NH...X (X = N, O, S) міжмолекулярним водневим зв'язком). Попередні дослідження аналітичної хімії азолідонів показали, що вони можуть виявляти високу вибірковість стосовно іонів благородних металів серед іонів решти металів [16]. Зокрема встановлено, що 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он взаємодіє з іонами платинових металів (Pt(IV), Pd(II), Ru(IV), Ir(IV) та Rh(III)), а з іонами неблагородних металів у водному середовищі взаємодія відсутня. Такий азолідон як 4-[N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)-гідра-зино]-бензенсульфо кислота вибірково взаємодіє із іонами Pd(II) навіть відносно вищезазначених платинових іонів

[17]. Існування відповідних комплексних сполук було підтверджено вольтамперометричним методом [16]. На підставі проведених спектрофотометричних досліджень були розроблені та апробовані на складних об'єктах методики визначення Pd(II) [18-21], Ir(IV) [20, 22, 23], Rh(III) [20, 24] Pt(IV) [20, 25-27] та Ru(IV) [20, 28].

В дисертаційній роботі було проведено спектрофотометричні дослідження деяких азолідонів, похідних 1,3 тiazолу, які є аналогами 4-[N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)-гідра-зино]-бензенсульфокислоти, а саме ІТУВА [29] та НРІТ [30]. Різниця полягає в тому, що в четвертому положенні бензойного кільця сульфогрупа заміщена на карбоксильну групу у випадку ІТУВА, а у випадку НРІТ сульфогрупа заміщена на гідроксильну групу. Ці азолідони вперше були синтезовані у м. Львові (на кафедрі загальної, біонеорганічної, фізколоїдної хімії Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького). Передбачалось, що вони можуть виявити вибірккову взаємодію з іонами платинових металів.

3.1. Спектрофотометрія похідних VnTAN та деяких азолідонів

3.1.1. Молекулярні спектри поглинання етанольних та водно-етанольних розчинів похідних VnTAN

У цьому розділі описується можливість використання в спектрофотометричному аналізі трьох похідних VnTAN: 3-нітропохідне (NBnTAN), 4-метилпохідне (MBnTAN) та 4-метоксипохідне (MOBnTAN). Реагенти досить добре розчиняються у чистому етанолі. Спиртові розчини реагентів можна змішувати з водою, що дозволяє працювати з цими реагентами у водно-етанольних розчинах без використання шкідливих органічних розчинників. У етанолі розчинність 3-нітропохідного становить 82 мг/100 мл етанолу, розчинність 4-метоксипохідного становить 75 мг/100 мл етанолу, а розчинність 4-метилпохідного становить 58 мг/100 мл етанолу.

При додаванні різної кількості води до етанольних розчинів реагентів, було помічено, що інтенсивність забарвлення розчинів зменшується. Тому було досліджено вплив кількості води на спектральні характеристики водно-спиртових розчинів похідних VnTAN. Для цього було приготовлено розчини похідних у етанолі, 50% та у 10% водно-спиртовому розчині (табл. 3.1, 3.2 та 3.3). Результати дослідження показали, що у разі збільшення частки води у водно-спиртовому розчині MOVnTAN зміщення максимуму поглинання реагенту неспостерігається, проте зменшується значення молярного коефіцієнта (табл. 3.1).

Спектрофотометричні характеристики MOVnTAN було досліджено в ультрафіолетовій (УФ) та видимій ділянках спектру. Спектри поглинання реагенту характеризуються максимумом поглинання за 492 нм у етанольному та водно-етанольному розчині (рис. 3.1, табл. 3.1)

Таблиця 3.1

Спектральні характеристики етанольних та водно-етанольних розчинів MOVnTAN

Вміст етанолу	96%	50%	10%
Максимум спектра, нм	492	492	491
Молярний коефіцієнт, $\varepsilon \times 10^{-4}$ л/(моль·см)	1,32	1,19	1,10
Межі лінійної залежності, моль/л	(1,0 – 10,0)· 10^{-5}	(1,0– 10,0)· 10^{-5}	(0,7– 10,0)· 10^{-5}
Рівняння калібрувального графіка	$A = 0,019 +$ $+0,132 \cdot 10^5 \cdot C$	$A = 0,037 +$ $+0,119 \cdot 10^5 \cdot C$	$A = 0,053 +$ $+0,109 \cdot 10^5 \cdot C$
Коефіцієнт кореляції, R	0,9997	0,9998	0,9996

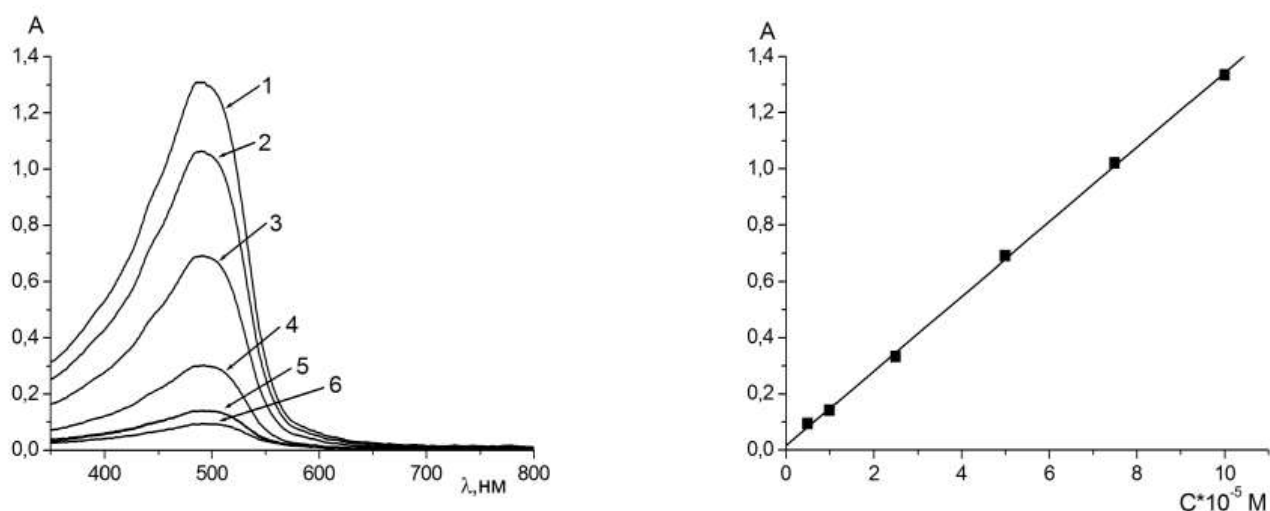


Рисунок. 3.1. Спектри світлопоглинання етанольних розчинів MOBnTAN різної концентрації; $C(\text{MOBnTAN}) = 100$ (1), 75 (2), 50 (3), 25 (4), 7,5 (5), 5 (6), мкмоль/л; розчин порівняння – етанол; $l = 1,0$ см.

Спектри поглинання 3-нітро похідного також характеризуються одним максимумом поглинання за 492 нм. Спектри водно-етанольних розчинів цього реагента показують, що вміст води доволі сильно впливає на значення молярного коефіцієнта та меж лінійності (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Спектральні характеристики етанольних та водно-етанольних розчинів NBnTAN

Вміст етанолу	96%	50%	10%
Максимум спектра, нм	491	492	492
Молярний коефіцієнт, $\epsilon \times 10^{-3}$ л/ (моль·см)	8,30	6,50	4,58
Межі лінійної залежності, моль/л	$(2,1 - 8,6) \cdot 10^{-5}$	$(3,2 - 8,6) \cdot 10^{-5}$	$(0,8 - 4,4) \cdot 10^{-5}$
Рівняння калібрувального графіка	$A = 0,004 +$ $+0,831 \cdot 10^4 \cdot C$	$A = 0,002 +$ $+0,649 \cdot 10^4 \cdot C$	$A = 0,003 +$ $+0,458 \cdot 10^4 \cdot C$
Коефіцієнт кореляції, R	0,9997	0,9998	0,9996

Перевірка спектральних характеристик 4-метилпохідного показала, що максимум світлопоглинання залежно від вмісту води в розчині дещо зміщується, так, наприклад, для етанольного розчину максимум світлопоглинання спостерігається за 495 нм, для 50% та 10% водно-спиртовому розчині максимум світлопоглинання спостерігається за 492 нм. Кількість води у розчинах MBnTAN доволі значно впливає на значення молярного коефіцієнта світлопоглинання реагента (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Спектральні характеристики етанольних та водно-етанольних розчинів MBnTAN

	96%	50%	10%
Максимум спектра, нм	495	492	491
Молярний коефіцієнт, $\epsilon \times 10^{-4}$ л/ (моль·см)	1,33	1,04	0,88
Межі лінійної залежності, моль/л	(1,0 – 10,0) $\cdot 10^{-5}$	(1,0– 10,0) $\cdot 10^{-5}$	(4,0– 8,0) $\cdot 10^{-5}$
Рівняння калібрувального графіка	$A = -0,043 +$ $+0,1332 \cdot 10^5 \cdot C$	$A = - 0,162 +$ $+0,1042 \cdot 10^5 \cdot C$	$A = -0,132 +$ $+0,879 \cdot 10^4 \cdot C$
Коефіцієнт кореляції , R	0,9999	0,9996	0,9991

Якщо проаналізувати таблиці 3.1 – 3.3 то можна побачити що введені групи не значно впливають на розміщення максимуму поглинання похідних VnTAN. Максимум поглинання для усіх досліджених похідних спостерігається за 492 ± 2 нм, єдиним винятком є етанольний розчин MBnTAN. Якщо говорити про значення ефективного молярного коефіцієнту то тут вплив прищеплених груп є суттєвіший, так, наприклад, значення ефективних молярних коефіцієнтів для MBnTAN та MOBnTAN у етанольному розчині є співмірними, а для NBnTAN це значення є значно нижче. Якщо говорити про водно-етанольні розчини похідних, то варто зауважити, що значення ефективного молярного коефіцієнту для MOBnTAN знижується плавно в той час як для MBnTAN

різкіше, цей же ефект спостерігається і для NBnTAN. Залежність оптичної густини від концентрації реагентів показала, що для етанольного та 50% водно-етанольного розчинів MBnTAN та MOBnTAN ця залежність є однаковою і той час, як для NBnTAN дана залежність є вужчою.

При перевірці впливу кислотності середовища було виявлено, що реагенти змінюють форми існування. Кожна форма існування характеризується спектром поглинання зі смугою поглинання з максимумами за різних довжин хвиль. Це дає можливість визначити константи кислотності даних реагентів спектрофотометричним методом.

3.1.2. Спектрофотометричне дослідження деяких азолідонів

4-(4-Іміно-2-оксо-тіазолідин-5-улазо)-бензойна кислота (ІТУВА) являє собою кристалічний порошок пісочно-жовто кольору. Температура плавлення 543 К. Погано розчиняється у воді та етанолі, але добре розчиняється в диметилформаміді та диметилсульфоксиді, 19 мг/л та 22 мг/л відповідно.

Спектр поглинання ІТУВА характеризується однією смугою з максимумом за 390 нм. Закон Бера для цього реагента виконується в концентраційному інтервалі $1 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5}$ М, також видно, що даний реагент не полімеризується за таких концентрацій (рис. 3.2).

Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення ІТУВА за власним поглинанням наведено в таблиці 3.4.

При дослідженні впливу кислотності середовища було виявлено, що максимум поглинання ІТУВА не зміщується і залишається за 390 нм (рис. 3.3), проте ефективне значення молярного коефіцієнту світлопоглинання суттєво залежить від кислотності середовища. В процесі дослідження було виявлено, що у в сильно лужному середовищі ($\text{pH} > 11,0$) спостерігається різке зниження оптичної густини розчину, це можна пояснити гідролізом іміногрупи. Можлива схема гідролізу зображена на рисунку 3.4 [29].

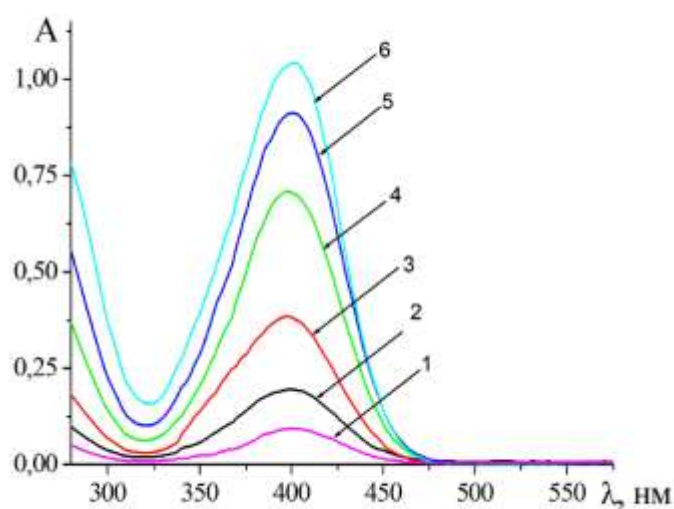


Рисунок 3.2. Спектри світлопоглинання розчинів ІТУВА різної концентрації; $C(\text{ІТУВА}) = 3,0 \cdot (1); 8,0 \cdot (2); 20 \cdot (3); 30 \cdot (4); 50 \cdot (5); 60 \cdot (6)$ мкмоль/л; $\text{pH} = 7,0$; $C(\text{NaCl}) = 0,1$ моль/л; $C(\text{УБС}) = 0,02$ моль/л; $l = 1,0$ см.

Таблиця 3.4

Метрологічні характеристики визначення ІТУВА ($n = 5$; $P = 0,95$; $\text{pH} = 7,0$; $C(\text{NaCl}) = 0,10$ моль/л)

λ , нм	390
Межі лінійності, моль/л	$1,2 \cdot 10^{-6} - 4,0 \cdot 10^{-5}$
Рівняння калібрувального графіка, C , моль/л	$A = 0,01 + 0,18 \cdot 10^5 \cdot C$
C_n , моль/л	$5,00 \cdot 10^{-7}$
C_{min} , моль/л	$1,20 \cdot 10^{-6}$
R	0,9988

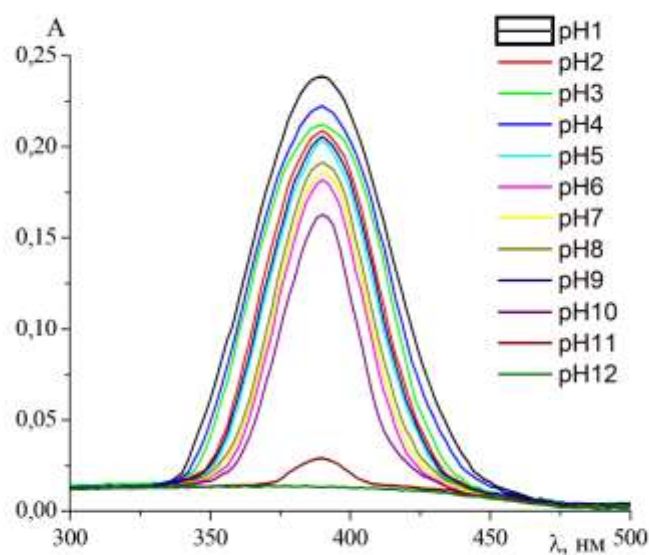


Рисунок 3.3 Вплив кислотності середовища на світлопоглинання розчинів ІТУВА. $C(\text{ІТУВА}) = 10$ мкмоль/л; $C(\text{NaCl}) = 0,1$ моль/л; $C(\text{УБС}) = 0,02$ моль/л; $\text{pH} = 1 - 12$; $l = 1$ см.

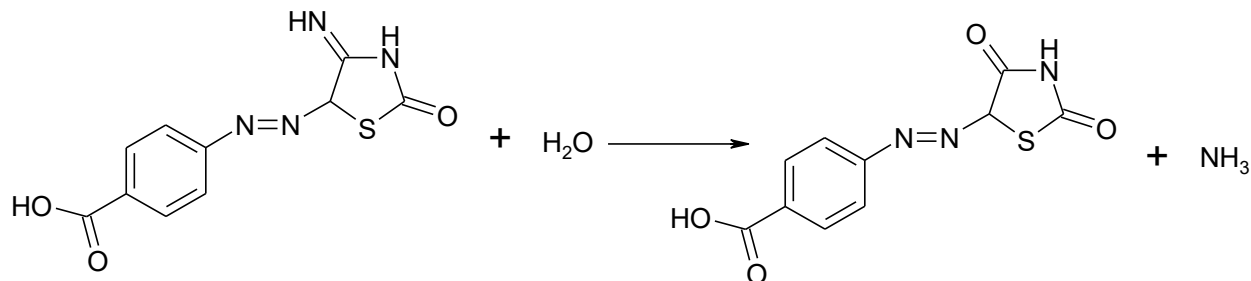


Рисунок 3.4 Схема гідролізу ІТУВА

Середні ефективні значення молярного коефіцієнта поглинання за $\lambda = 390$ нм для ІТУВА за різної кислотності середовища наведені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5.

Значення середніх ефективних молярних коефіцієнтів світлопоглинання ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) залежно від кислотності середовища за 390 нм

pH	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
$\epsilon \cdot 10^{-3}$	24,1	21,2	21,1	22,0	20,9	19,0	19,54	19,6	21,1	16,4	3,0

НРІТ (5-(4-Гідрокси-фенілазо)-4-іміно-тіазолідин-2-он) – це кристалічний жовтий порошок, який характеризується незначною розчинністю у водному та водно-етанольному середовищі, але добре розчинний у диметилформаміді та диметилсульфоксиді 19 мг/л та 23 мг/л відповідно. Температура плавлення 515 К.

НРІТ досліджувався спектрофотометрично, та було виявлено, що спектр поглинання НРІТ характеризується однією смугою поглинання з максимумом за 400 нм(рис.3.5)..

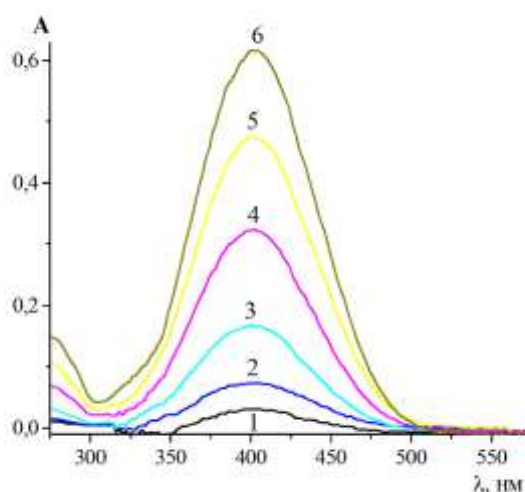


Рисунок 3.5. – Спектри світлопоглинання розчинів НРІТ різної концентрації; $C(\text{НРІТ}) = 1,0 \cdot (1); 4,0 \cdot (2); 8,0 \cdot (3); 20,0 \cdot (4); 40 \cdot (5); 80 \cdot (6)$ мкмоль/л; $\text{pH} = 1,0$; $C(\text{NaCl}) = 0,10$ моль/л; $l = 1,0$ см.

З рисунку 3.5 видно, що реагент не полімеризується та не утворює таутомерних форм в концентраційному діапазоні $1,0 \cdot 10^{-6}$ - $8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Для НРІТ розроблено методику визначення за власним світлопоглинанням, метрологічні характеристики якої наведені в таблиці 3.6.

При дослідженні впливу кислотності середовища на форму спектрів НРІТ було виявлено, що, як і у випадку з ІТУВА, максимум поглинання не змінює свого положення і залишається за 400 нм. У лужному середовищі спостерігається зниження оптичної густини розчину (рис. 3.6). Так, з рисунку

видно, що за рН = 9 спостерігається зниження значення ефективного молярного коефіцієнту світлопоглинання, а вже за рН = 10 відбувається різке зниження, що, як і у випадку ІТУВА, пояснюється гідролізом іміногрупи (рис. 3.7) [30].

Таблиця 3.6

Метрологічні характеристики визначення НРІТ ($n = 5$; $P = 0,95$; рН = 1,0; $C_{\text{NaCl}} = 0,10$ моль/л.

λ , нм	400
Межі лінійності, моль/л	$1,00 \cdot 10^{-6} - 8,00 \cdot 10^{-5}$
Рівняння калібрувального графіка, $C_{\text{НРІТ}}$, моль/л	$A = 0,006 + 7,92 \cdot 10^3 \cdot C$
C_n , моль/л	$5,00 \cdot 10^{-7}$
C_{min} , моль/л	$1,00 \cdot 10^{-6}$
R	0,9982

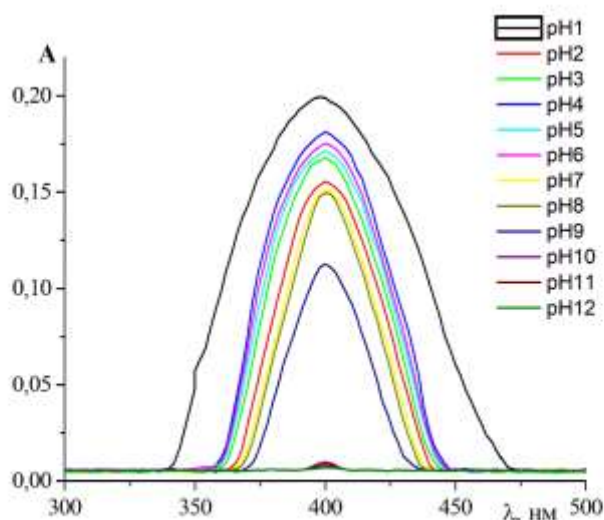


Рисунок 3.6. Вплив кислотності середовища на світлопоглинання розчинів НРІТ $C(\text{НРІТ}) = 9,8 \cdot \text{мкмоль/л}$; рН = 1 – 12; $l = 1$ см; $C(\text{NaCl}) = 0,10$ моль/л; $C(\text{УБС}) = 0,020$ моль/л.

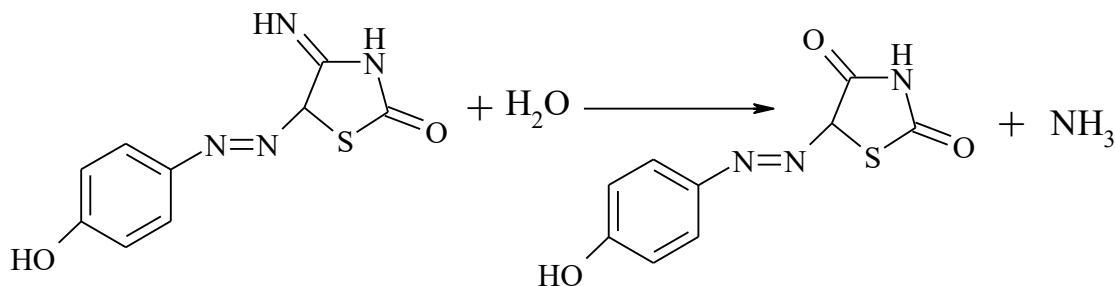


Рисунок 3.7. Схема гідролізу НРІТ

Зважаючи на те, що кислотність середовища сильно впливає на значення ефективного молярного коефіцієнту, було розраховано ефективне значення молярного коефіцієнта для кожного значення рН (таблиця 3.7)

Таблиця 3.7

Значення середніх ефективних молярних коефіцієнтів світлопоглинання ($\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$) залежно від кислотності середовища за 400 нм.

рН	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
$\epsilon \cdot 10^{-4}$	2,0	1,6	1,8	1,9	1,8	1,9	1,5	1,5	1,2	0,16

Так, як зміна кислотності середовища в межах досліджуваних рН не змінює положення максимуму на спектрах світлопоглинання ІТУВА та НРІТ, немає можливості розрахувати константу кислотності спектрофотометричним методом.

3.2. Визначення констант кислотності похідних ВпТАН

Вивчення кислотно-основних рівноваг є важливою частиною дослідження фізико-хімічних властивостей органічних речовин, які часто є поліфункціональними сполуками і встановлення їхніх форм існування під час зв'язування іонів металів, встановленні механізмів реакції, оптимізації умов для аналітичного визначення та плануванні експериментів, що включають використання екстракції та іонного обміну [31]. Кількісною характеристикою кислотно-основних властивостей сполуки є константа кислотності K_a [32], яка є

однією з фізико-хімічних властивостей, що визначають основні параметри молекул.

Від'ємний логарифм константи кислотності (pK_a) забезпечує основу для розуміння хімічних реакцій між реагентом та речовиною з подальшим утворенням комплексних сполук [33, 34]. Крім того, вони відіграють важливу роль у кислотно-основному титруванні, комплексоутворенні та різноманітних аналітичних процедурах. Від значення pK_a сполуки залежить її реакційна здатність, спектральні властивості (колір) і визначення центрів активності ферментів у біохімії [35]. Отже, експериментальному та теоретичному визначенню pK_a присвячена низка публікацій [36-39].

Як показали дослідження впливу кислотності середовища похідні VnTAN можуть існувати у різних формах(рис. 3.8). Нітро група проявляє сильні кислотні властивості і може досить суттєво впливати на значення констант кислотності реагенту.

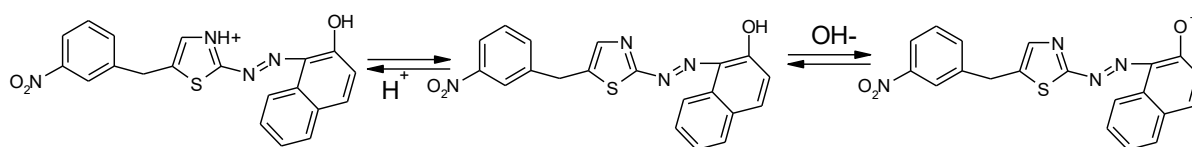


Рисунок 3.8. Схема рівноваги між протонованою, молекулярною та аніонною формами NBnTAN

Спектри поглинання 3-нітро похідного за різної кислотності середовища (рис. 3.9) показують що максимум поглинання для протонованої форми спостерігається за 448 нм, а для аніонної форми за 542 нм. Це ж саме спостерігається і на спектрах 4-метил- та 4-метоксипохідних, смуги на спектрах мають максимуми за тих же довжин хвиль. Зважаючи на те, що кожна форма існування має своє забарвлення: протонована форма – жовта, молекулярна форма – оранжево-червона, а аніонна форма – фіолетова, ці реагенти можна використовувати як індикатор в кислотно-основних реакціях. Для цього варто встановити значення констант кислотності реагентів. Формули, за якими були

розраховані значення констант кислотності наведені в розділі 2. Розраховані значення pK_a наведені в таблиці 3.8

Таблиця 3.8

Розраховані значення pK_{a1} та pK_{a2} похідних ВnTAN у водно-етанольних розчинах [40].

Реагент	pK_{a1}	pK_{a2}
MBnTAN	$0,00 \pm 0,02$	$8,82 \pm 0,05$
MOBnTAN	$0,37 \pm 0,05$	$8,68 \pm 0,08$
NBnTAN	$0,39 \pm 0,05$	$8,74 \pm 0,08$

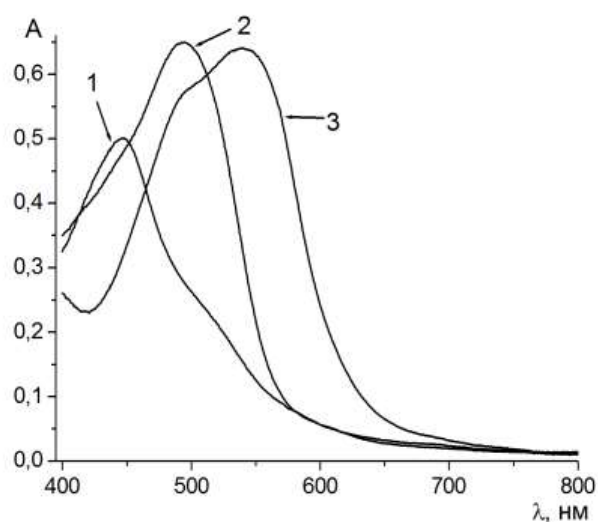


Рисунок 3.9. Спектри поглинання NBnTAN у суміші етанол - вода (1:9 об./об.) за різної кислотності середовища: $pH = 0,20$ (1), $4,00$ (2), $12,60$ (3); $C(NBnTAN) = 5,17 \times 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см; розчин порівняння: $C_2H_5OH-H_2O$ (1:9 об./об.)

3.3. Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних VnTAN та деяких азолідонів з іонами металів

Похідні 1,3-тіалозу зазвичай застосовують як комплексометричні агенти, через їх здатність утворювати комплексні сполуки з великою кількістю іонів металів.

Усі досліджувані реагенти: NBnTAN, MBnTAN, MOBnTAN, ІТУВА та НРІТ були перевірені на здатність утворювати комплексні сполуки з іонами металів.

За результатами дослідження, було виявлено, що усі досліджувані реагенти не взаємодіють з лужними та лужноземельними металами та іоном алюмінію. Такий висновок було зроблено на основі електронних спектрів поглинання досліджуваних реагентів за відсутності та за наявності іонів металів цих груп. До 50% водно-етанольних розчинів похідних VnTAN та 10% водно-диметилсульфоксидних розчинів ІТУВА та НРІТ додавали розчини іонів металів за різної кислотності середовища, та одержували електронні спектри поглинання цих розчинів. За наявності іонів лужних, лужно-земельних металів та іонів алюмінію спектри поглинання досліджуваних реагентів ніяк не змінювалися, що може свідчити про відсутність взаємодії. Спектри NBnTAN за відсутності та за наявності лужних, лужно-земельних металів та іонів алюмінію представлені на рис. 3.10.

Досліджено поведінку усіх реагентів у присутності іонів Cr(III), Mn(II), Pb(II) та Fe(III). В усіх досліджуваних реагентів з цими іонами відсутня взаємодія. За наявності іонів Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) та Cd(II) на спектрах поглинання похідних VnTAN спостерігається поява нових смуг поглинання, що свідчить про взаємодію, дослідження цієї взаємодії буде описане у наступних розділах. За наявності перерахованих вище іонів металів на електронних спектрах поглинання ІТУВА та НРІТ не спостерігається жодної зміни, що вказує на відсутність взаємодії.

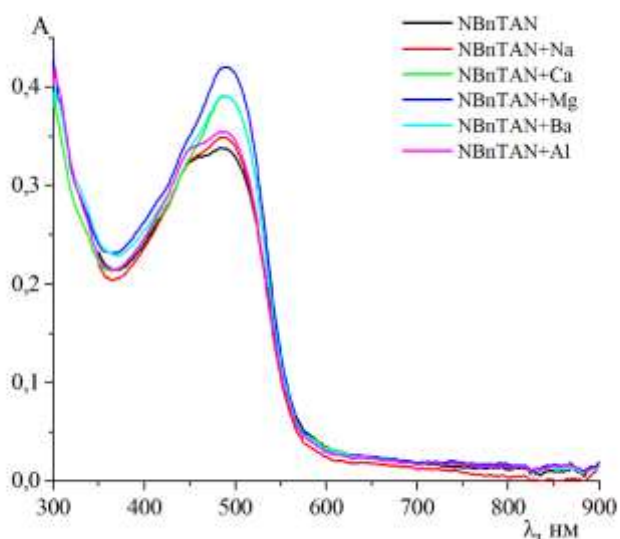


Рисунок 3.10. Спектри світлопоглинання водно-етанольних розчинів NBnTAN за відсутності та за наявності іонів лужних, лужно-земельних металів та іонів алюмінію; $C(\text{NBnTAN}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Me}^{n+}) = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 5$, $l = 1,0$ см, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об. %.

За наявності іонів металів платинової групи на спектрах світлопоглинання досліджуваних реагентів спостерігається поява нових смуг поглинання з максимумами. Найбільш реакційноздатний метал платинової групи – паладій утворює комплексні сполуки з похідними VnTAN. На спектрі ІТУВА за наявності іонів Pd(II) спостерігається адитивний ефект, який залежить від концентрації металу. Такий же ефект спостерігається при взаємодії іонів іридію (IV) з НРІТ. Усі системи є досліджені та описані нижче. Інші представники платинових металів не взаємодіють з досліджуваними реагентами. На рисунку 3.11 представлені спектри поглинання NBnTAN за відсутності та за наявності іонів платинової групи. Дослідження взаємодії проводилося в інтервали $\text{pH} = 1,0 \div 12,0$.

Досліджувалася поведінка реагентів за наявності іонів Ag(I). На спектрах світлопоглинання ІТУВА та НРІТ не спостерігається жодних змін за наявності іонів Ag(I). На спектрах похідних VnTAN спостерігається зростання оптичної густини основного максимуму реагента. Найбільший приріст спостерігається

для 3-нітропохідного (рис. 3.12). Приріст оптичної густини спостерігається в діапазоні $\text{pH} = 1 \div 5$. Подальше збільшення pH призводить до утворення аргентум гідроксиду та підвищення мутності розчину що, в свою чергу, унеможливило аналіз методом прямої спектрофотометрії.

За наявності іонів Hg(II) на спектрі NBnTAN спостерігається поява плеча за 585 нм (рис. 3.13). При перевірці інших похідних не було виявлено ніяких змін спектрів, що говорить про відсутність взаємодії NBnTAN та MOBnTAN з іонами Hg(II) . ІТУВА та HPIT також не взаємодіють з іонами Hg(II) .

При перевірці впливу кислотності середовища на комплексну сполуку NBnTAN-Hg було виявлено, що комплексна сполука існує за $\text{pH} = 5 \div 8$ (рис. 3.14). Складнощі роботи з цим комплексом полягає в його нестабільності так, як сполука не стійка у водно-етанольному розчині. При спробах екстрагувати цю комплексну сполуку в органічний розчинник, було виявлено, що екстрагується лише реагент.

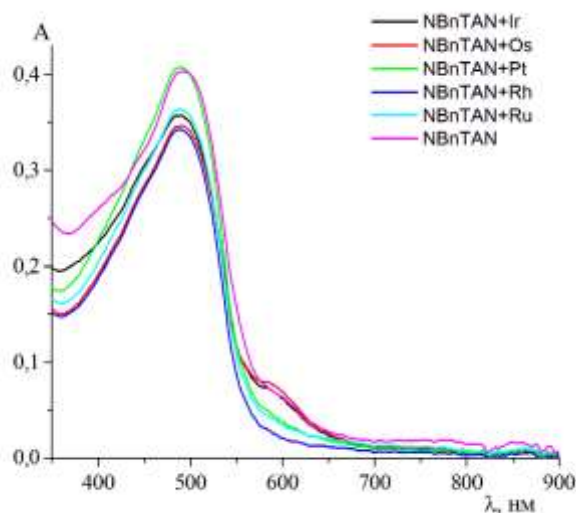


Рисунок 3.11. Спектри світлопоглинання водно-етанольних розчинів NBnTAN за відсутності та за наявності іонів платинової групи; $C(\text{NBnTAN}) = 3,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Me}^{n+}) = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 5$, $l = 1,0$ см, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

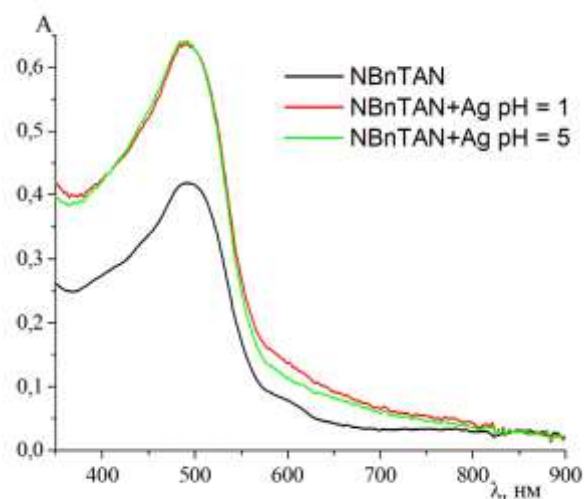


Рисунок 3.12. Спектри світлопоглинання водно-етанольних розчинів NBnTAN за відсутності та за наявності іонів Ag(I) за різної кислотності середовища; $C(\text{NBnTAN}) = 3,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Ag}^+) = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $l = 1,0$ см, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%

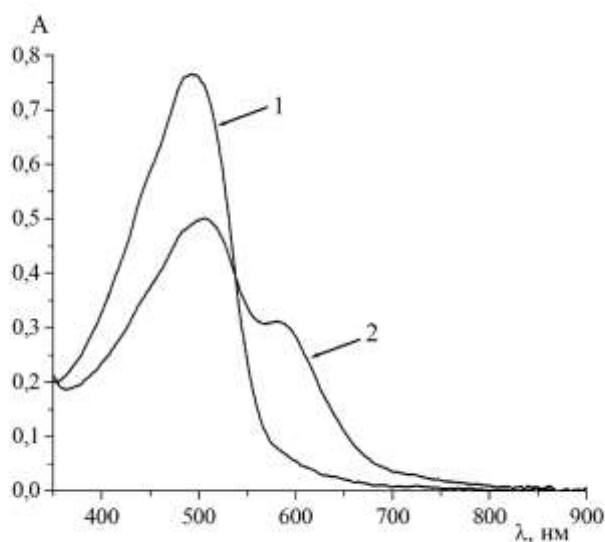


Рисунок 3.13. Спектри світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN за відсутності (1) та за наявності (2) іонів Hg^{2+} ; $C(\text{Hg}^{2+}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{MBnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, , $\text{pH} = 8$, $l = 1,0$ см, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

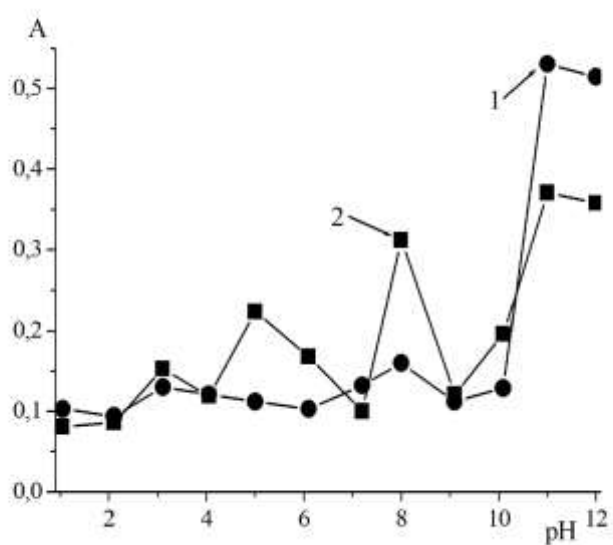


Рисунок 3.14. Графіки залежності оптичної густини у максимумі світлопоглинання водно-етанольних розчинів МВнТАН (1) за наявності іонів Hg²⁺ (2) за $\lambda = 585$ нм від кислотності середовища $C(\text{МВнТАН}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $C(\text{Hg}^{2+}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

Період	Г Р У П И Е Л Е М Е Н Т І В																	
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VA	VIIA	VIIIA
1	1 H 1,00794±7																(H)	2 He 4,002602±2
2	3 Li 6,941±2	4 Be 9,01218±1											5 B 10,811±5	6 C 12,011±1	7 N 14,0067±1	8 O 15,9994±3	9 F 18,998403±1	10 Ne 20,179±1
3	11 Na 22,98977±1	12 Mg 24,305±1											13 Al 26,98154±1	14 Si 28,0855±3	15 P 30,97376±1	16 S 32,066±6	17 Cl 35,453±1	18 Ar 39,948±1
4	19 K 39,0983±1	20 Ca 40,078±4	21 Sc 44,95591±1	22 Ti 47,88±3	23 V 50,9415±1	24 Cr 51,9961±6	25 Mn 54,9380±1	26 Fe 55,847±3	27 Co 58,9332±1	28 Ni 58,69±1	29 Cu 63,546±3	30 Zn 65,39±2	31 Ga 69,723±4	32 Ge 72,59±3	33 As 74,9216±1	34 Se 78,96±3	35 Br 79,904±1	36 Kr 83,80±1
5	37 Rb 85,4678±3	38 Sr 87,62±1	39 Y 88,9058±1	40 Zr 91,224±2	41 Nb 92,9064±1	42 Mo 95,94±1	43 Tc 97,9072	44 Ru 101,07±2	45 Rh 102,9055±1	46 Pd 106,42±1	47 Ag 107,8682±3	48 Cd 112,41±1	49 In 114,82±1	50 Sn 118,710±7	51 Sb 121,75±3	52 Te 127,60±3	53 I 126,9045±1	54 Xe 131,29±3
6	55 Cs 132,9054±1	56 Ba 137,33±1	57-71 La-Lu	72 Hf 178,49±3	73 Ta 180,9479±1	74 W 183,85±3	75 Re 186,207±1	76 Os 190,2±1	77 Ir 192,22±3	78 Pt 195,08±3	79 Au 196,9665±1	80 Hg 200,59±3	81 Tl 204,383±1	82 Pb 207,2±1	83 Bi 208,9804±1	84 Po 208,9824	85 At 209,9871	86 Rn 222,0176
7	87 Fr 223,0197	88 Ra 226,0254	89-103 Ac-Lr	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [263]	107 Bh [262]	108 Hs [265]	109 Mt [266]	110 Ds [269]	111 Rg [272]	112 Cn [285]	113 Uut [284]	114 Uuq [289]	115 Uup [288]	116 Uuh [292]	117 Uus [295]	118 Uuo [294]

Символ елемента — **H** — Порядковий номер
1,00794±7 — Атомна маса

* Лантаноїди

57 La 138,905±3	58 Ce 140,12±1	59 Pr 140,9077±1	60 Nd 144,24±3	61 Pm 144,9128	62 Sm 150,36±3	63 Eu 151,96±1	64 Gd 157,25±3	65 Tb 158,9254±1	66 Dy 162,50±3	67 Ho 164,9304±1	68 Er 167,26±3	69 Tm 168,9342±1	70 Yb 173,04±3	71 Lu 174,967±1
------------------------------	-----------------------------	-------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-------------------------------	-----------------------------	-------------------------------	-----------------------------	-------------------------------	-----------------------------	------------------------------

** Актиноїди

89 Ac 227,0278	90 Th 232,04±1	91 Pa 231,0359	92 U 238,08±1	93 Np 237,0482	94 Pu 244,0642	95 Am 243,0614	96 Cm 247,0703	97 Bk 247,0708	98 Cf 251,0796	99 Es 252,0828	100 Fm 257,0951	101 Md 258,0986	102 No 259,1009	103 Lr 260,1054
-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------

Немає взаємодії;

 методика не розроблена;

 розроблена методика визначення;

 не перевірялися

3.3.1. Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних VnTAN з іонами Fe(II)

При додаванні етанольного розчину MBnTAN до розчину, який містить іони Fe(II) на спектрі реагенту спостерігається зникнення максимуму за довжини хвилі 490 нм та поява нового максимуму за 800 нм (рис. 3.15а), максимум поглинання комплексної сполуки 4-метоксипохідного з іонами Fe(II) спостерігається за 780 нм (рис. 3.15б), у випадку 3-нітропохідного максимум поглинання комплексної сполуки за 800 нм (рис. 3.15в). Також спостерігається широкий максимум за 545 нм з плечем за 620 нм (рис. 3.15а, б та в). В процесі взаємодії змінюється забарвлення розчину з червоного на світло-зелене, що вказує на утворення комплексної сполуки.

Подальші дослідження показали, що сполука існує у слабкокислому та слаболужному середовищах. Перевірка впливу кислотності середовища показала, що сполука починає утворюватися за рН 3 у випадку MBnTAN. Рисунок 3.16а показує, що комплексна сполука стабільна у діапазоні кислотності середовища від 4 до 8. Після підвищення значення рН оптична густина різко зменшується, а за рН 11 та вище комплексна сполука не утворюється. Це можна пояснити тим, що за такого середовища відбувається гідроліз металу і продукти гідролізу не утворюють комплексних сполук. З рисунку 3.16б видно, що комплексна сполука MOBnTAN-Fe починає утворюватися за рН 4, максимальне значення оптичної густини спостерігається за рН 5 з подальшим зменшенням оптичної густини при зростанні рН розчину. За рН 10 комплексна сполука не зафіксована. Комплексна сполука NBnTAN-Fe за рН 4 (рис. 3.16в). Максимальне значення оптичної густини комплексної сполуки спостерігається за рН 6-7. За подальшого збільшення рН оптична густина розчину починає зменшуватися, різке зниження оптичної густини спостерігається за рН 9 та вище.

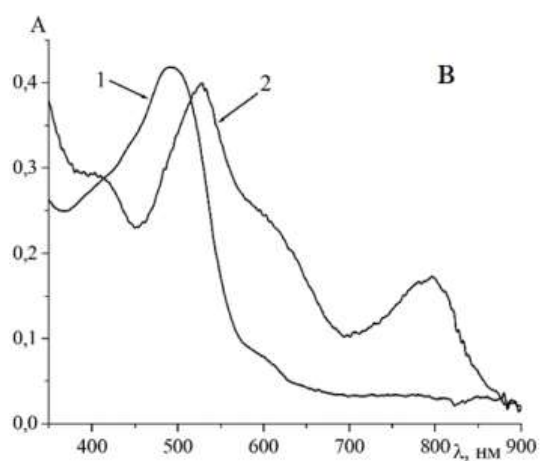
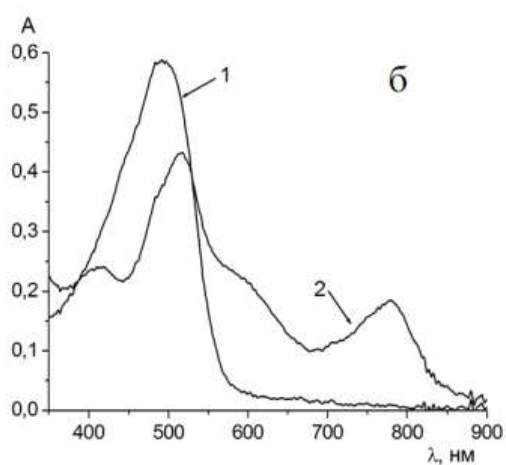
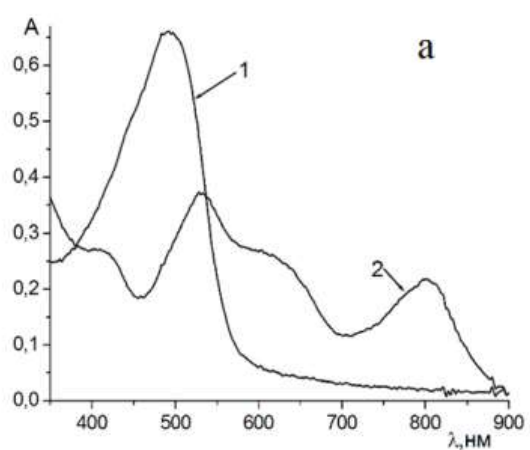


Рисунок 3.15. Спектри світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN (а), MOBnTAN (б) та NBnTAN (в) за відсутності (1) та за наявності (2) іонів Fe^{2+} ; $C(\text{Reag}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 5-6$, $l = 1,0$ см. $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

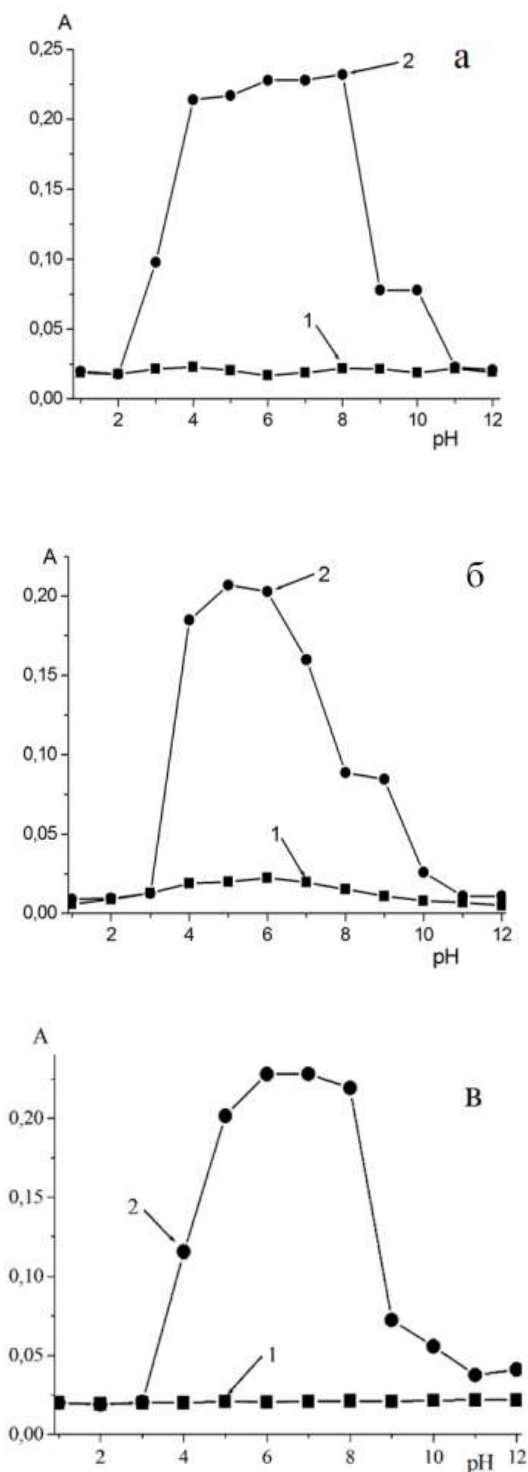


Рисунок 3.16. Графіки залежності оптичної густини у максимумі світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN (а), MOBnTAN (б) та NBnTAN (в) за відсутності (1) та за наявності іонів Fe²⁺ (2) за $\lambda = 780$ та 800 нм від кислотності середовища $C(\text{Reag}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $C(\text{Fe}^{2+}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

Перевірка складу комплексних сполук здійснювалася за допомогою методу зсуву рівноваги та ізомолярних серій. Перевірка показала, що на один іон металу припадає дві молекули реагенту (рис. 3.17).

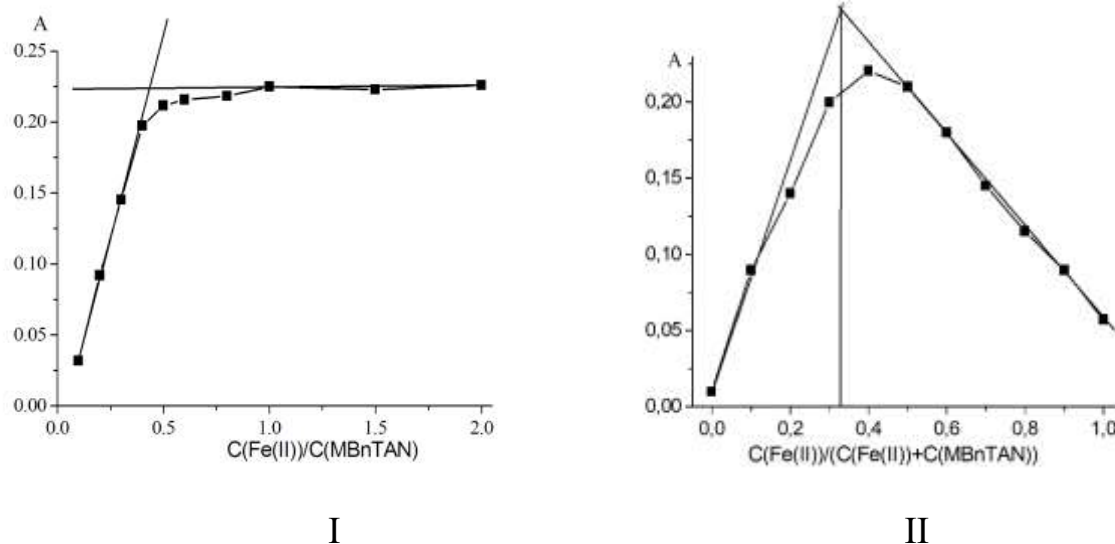


Рисунок 3.17. Залежність оптичної густини у максимумі поглинання комплексу Fe^{2+} з MBnTAN від співвідношення компонентів: I – метод зсуву рівноваги, $C(Fe^{2+}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л; II – метод ізомолярних серій, $C(заг.) = 3,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 800$ нм, pH = 5, $l = 1,0$ см

У таблицю 3.9 зведено основні спектрофотометричні характеристики комплексних сполук похідних VnTAN з іонами $Fe(II)$ такі як: діапазон pH, в якому спостерігається поява комплексної сполуки; pH за якого спостерігається максимальне значення оптичної густини комплексної сполуки; довжина хвилі максимуму поглинання комплексної сполуки, ефективне значення молярного коефіцієнту комплексної сполуки та склад комплексної сполуки.

З таблиці видно, що найвище ефективне значення молярного коефіцієнту спостерігається для 4-метилпохідного, також для цього похідного встановлено, що комплексна сполука існує у ширшому діапазоні кислотності середовища у порівнянні з іншими досліджуваними реагентами.

Таблиця 3.9.

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук похідних VnTAN з Fe^{2+}

Реагент	Діапазон рН	pH_{max}	λ_{max} , нм	$\epsilon \times 10^{-3}$ л/ (моль·см)	Склад комплексу Reag : Fe^{2+}
NBnTAN	4-9	6	800	8,33	
MOBnTAN	4-9	5	780	8,20	2:1
MBnTAN	3-10	6	800	11,40	

При дослідженні складу комплексу було виявлено що водно-спиртовий розчин комплексної сполуки не стійкий в часі. Так комплексна сполука руйнується вже після 2 годин після приготування (рис. 3.18).

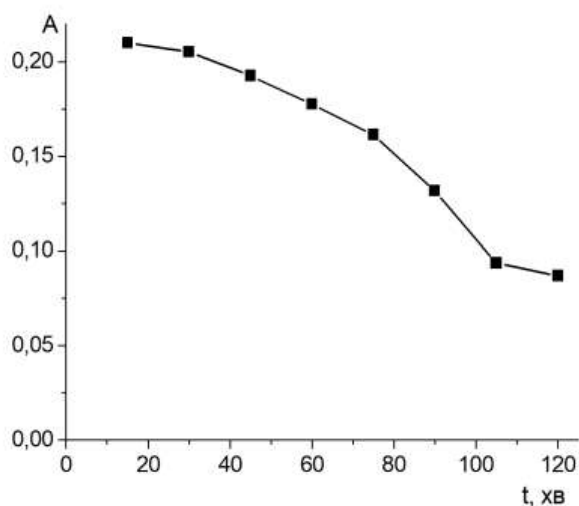


Рисунок 3.18. Залежність оптичної густини MBnTAN у присутності іонів Fe^{2+} від часу стояння. $C(MBnTAN) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $C(Fe^{2+}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $pH = 5$, $\lambda = 800$ нм $l = 1,0$ см

Згідно одержаним результатами співвідношення компонентів у комплексній сполуці становить $Fe(II) : MBnTAN = 1 : 2$. З розділу 2 зрозуміло,

що основними центрами комплексоутворення є кисень нафталену, нітрогени азогрупи та нітроген тіазолілу. Виходячи з теоретичних обрахунків для комплексних сполук похідних з іонами металів та з одержаних експериментальних результатів було запропоновано гіпотетичний комплекс Fe(II):MBnTAN (рис.3.19), яка залишається актуальною і для 4-метокси- і для 3-нітро-похідних.

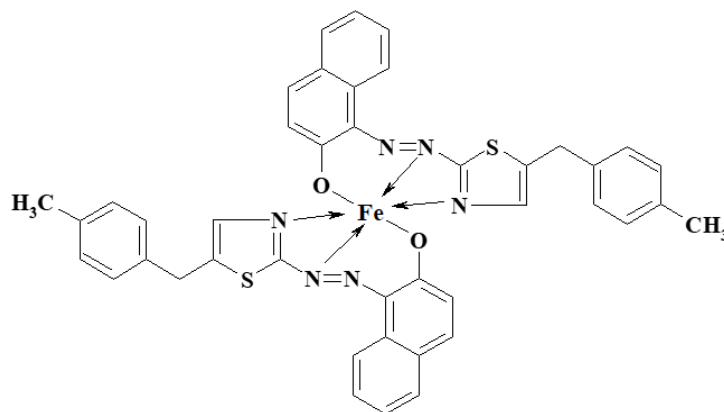


Рисунок 3.19 – Гіпотетичний комплекс Fe(II) з MBnTAN

В ході дослідження комплексної сполуки було виявлено, що зменшення частки спирту в розчині призводить до випадання комплексної сполуки в осад.

3.3.2. Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних BnTAN з іонами Co(II)

Було перевірено взаємодію іонів Co^{2+} з етанольними розчинами MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN. Виявлено, що за наявності іонів Co^{2+} на спектрі поглинання MBnTAN максимум поглинання за 492 нм зменшується та появляється нова смуга поглинання з максимумом за 600 нм (рис 3.20а), на спектрі поглинання 4-метоксипохідного спостерігається поява нової смуги поглинання з максимумом поглинання за 605 нм (рис 3.20б), у випадку NBnTAN максимум поглинання комплексної сполуки спостерігається за 600 нм (рис 3.20в). При цьому забарвлення реагента змінюється з червоного на фіолетове.

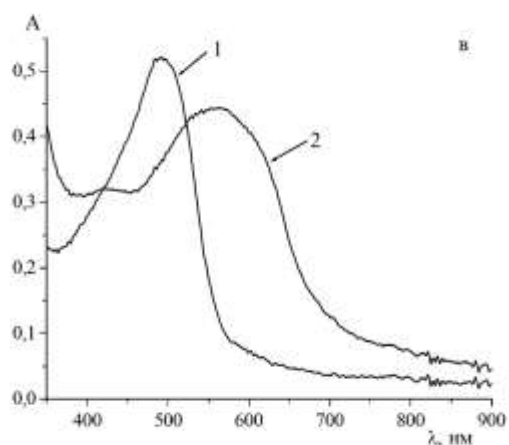
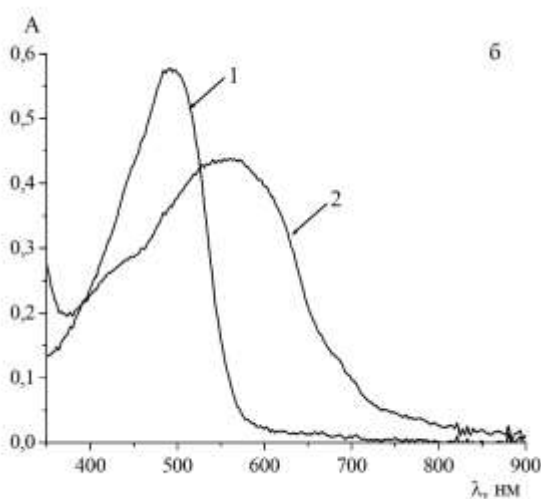
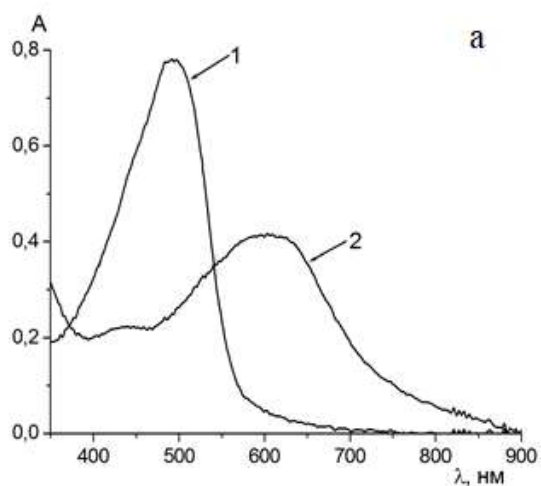


Рисунок 3.20. Спектри світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN (а), MOBnTAN (б) та NBnTAN (в) за відсутності (1) та за наявності (2) іонів Co^{2+} ; , $C(\text{Co}^{2+}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Reag}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л $\text{pH} = 7$, $l = 1,0$ см, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

Комплексна сполука усіх похідних VnTAN з іонами Co^{2+} починає утворюватися у 50% водно-етанольних розчинах за рН 4,0 (рис. 3.21). Максимальне значення оптичної густини комплексної сполуки 4-метилпохідного спостерігається за рН 7-8. Подальше зростання рН розчину призводить до незначної зміни оптичної густини комплексу. Варто зауважити, що у водно-етанольному розчині спостерігається зміна форми існування реагенту за рН 11. Максимальне значення оптичної густини комплексної сполуки 4-метоксипохідного спостерігається за рН 6, зміна форми існування для цього реагенту спостерігається за рН 10. У випадку 3-нітропохідного максимальне значення оптичної густини комплексної сполуки спостерігається за рН 7-8. Зміна форми існування зафіксована за рН 9-10. У випадку NBnTAN спектри комплексної сполуки та аніонної форми реагенту перекриваються тож важко зробити висновок про існування комплексної сполуки за даних умов.

Стехіометричне співвідношення компонентів комплексної сполуки визначалося методом зсуву рівноваги та ізомолярних серій (рис. 3.22). У методі ізомолярних серій було приготовлено серію водно-етанольних розчинів, у яких змінювалося співвідношення Co(II) та MBnTAN, проте загальна концентрація залишалася сталою ($2,4 \times 10^{-5}$ моль/л).

Основні спектрофотометричні характеристики комплексних сполук похідних VnTAN з іонами Co^{2+} наведені в таблиці 3.10.

З таблиці 3.10 можна побачити що усі комплексні сполуки характеризуються подібним ефективним значенням молярного коефіцієнту світлопоглинання, проте у випадку 4-метилпохідного це значення є дещо нижче у порівнянні з іншими похідними.

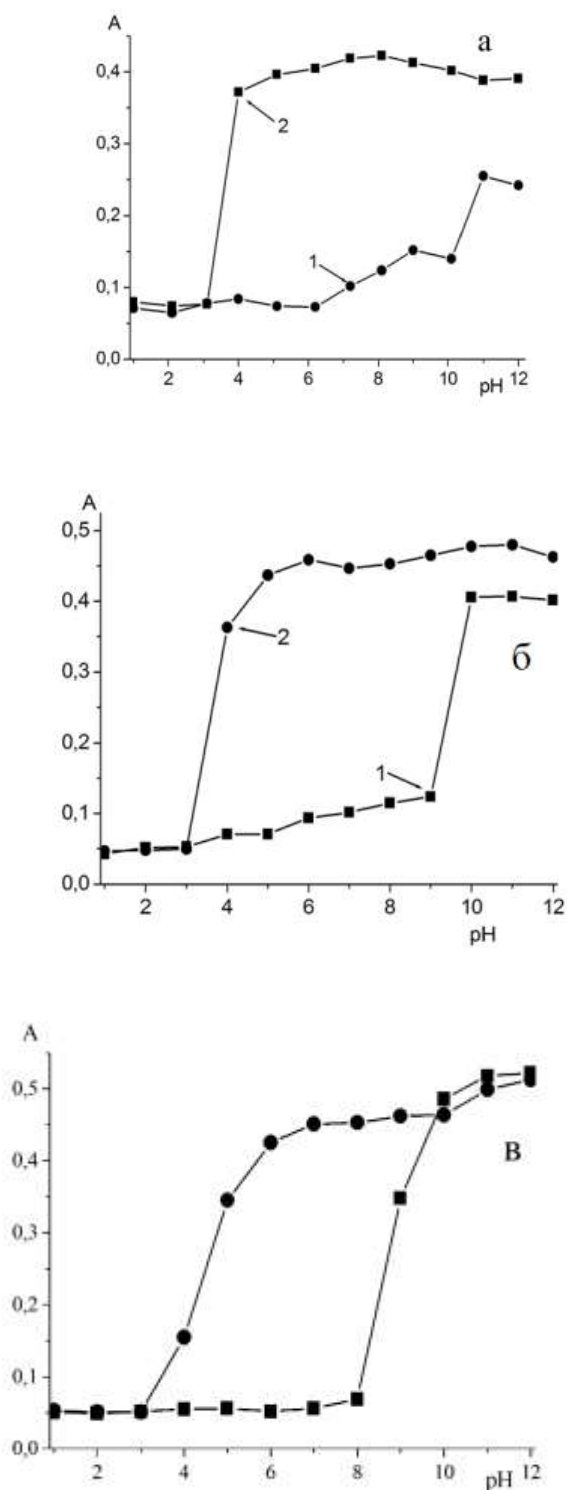


Рисунок 3.21. Графіки залежності оптичної густини у максимумі світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN (а), MOBnTAN (б) та NBnTAN (в) за відсутності (1) та за наявності іонів Co^{2+} (2) за $\lambda = 600$ та 605 нм від кислотності середовища $C(\text{Reag}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $C(\text{Co}^{2+}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

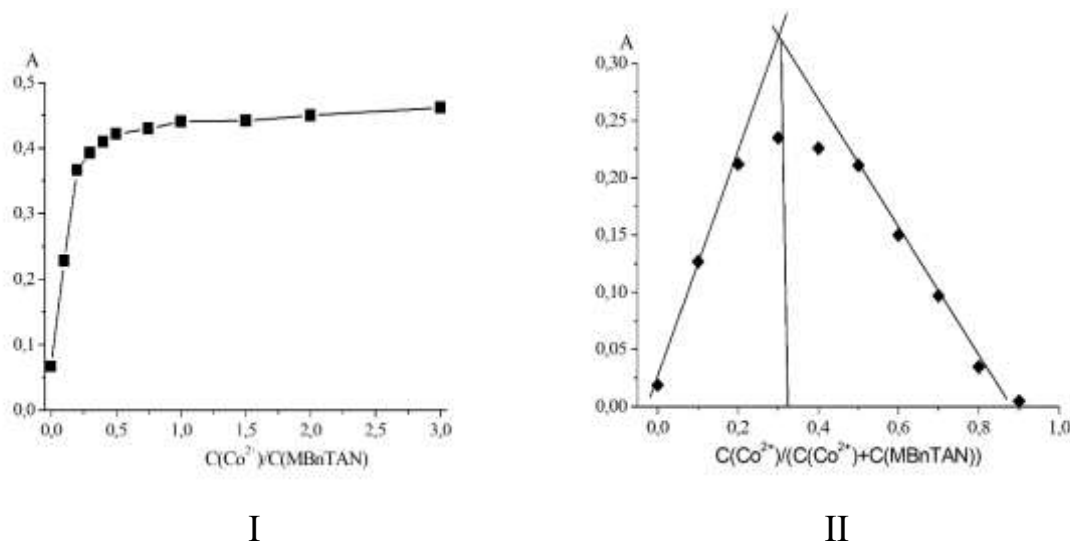


Рисунок 3.22. Залежність оптичної густини у максимумі поглинання комплексу $\text{Co}(\text{II})$ з MBnTAN від співвідношення компонентів: I – метод зсуву рівноваги, $C(\text{Co}^{2+}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л; II – метод ізомолярних серій, $C(\text{заг.}) = 2,4 \times 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 600$ нм, $\text{pH} = 7$, $l = 1,0$ см

Таблиця 3.10.

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук похідних BnTAN з Co^{2+}

	Діапазон pH	pH_{max}	λ_{max} , нм	$\epsilon \times 10^{-3}$ л/ (моль · см)	Склад комплексу Rea : Co^{2+}
NBnTAN	4-9	7-8	600	10,30	
MOBnTAN	4-12	6	605	10,40	2:1
MBnTAN	4-12	7-8	600	10,00	

Згідно одержаних даних про склад комплексних сполук та опираючись на квантово-механічні розрахунки форми існування комплексної сполуки NBnTAN-Pd, зроблено висновок що комплексна сполука існує у такому ж вигляді, як і у випадку з іонами $\text{Fe}(\text{II})$.

В ході дослідження комплексної сполуки було виявлено, що зменшення частки спирту в розчині призводить до випадання комплексної сполуки в осад.

3.3.3. Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних ВnTAN з іонами Ni(II)

За наявності іонів Ni(II) на електронному спектрі світлопоглинання MBnTAN спостерігається зменшення смуги поглинання реагента за 492 нм та поява нової смуги поглинання з двома максимумами за 560 нм та 600 нм (рис. 3.23а) з одночасною зміною забарвлення з червоного на фіолетове, що може вказувати на утворення комплексної сполуки. При додаванні до розчину 4-метоксипохідного іонів Ni(II) на спектрі реагента спостерігається поява нової смуги поглинання з максимумом за 575 нм та максимумом за 600 нм (рис. 3.23б). У випадку 3-нітропохідного комплексна сполука спостерігається за 575 нм та плечем за 620 нм (рис. 3.23в). Максимум поглинання за 600 нм є перспективнішим з точки зору розроблення спектрофотометричної методики, так як за довжини хвилі 600 нм не спостерігається перекривання спектрів комплексної сполуки та реагента таким чином нівелюється вплив надлишку реагента на значення оптичної густини комплексної сполуки.

На утворення комплексної сполуки суттєво впливає кислотність середовища. Комплексна сполука MBnTAN-Ni(II) існує в широкому діапазоні рН (рис. 3.24а). З рисунку видно, що комплексна сполука починає утворюватися за рН 3 та вище. Максимальне значення оптичної густини комплексу спостерігається за рН 6. Зі зростанням рН розчину оптична густина починає зменшуватися, за рН 11 та вище утворення комплексної сполуки не спостерігається, це можна пояснити тим, що в даних умовах реагент переходить в аніонну форму, яка не утворює комплексної сполуки за цих умов.

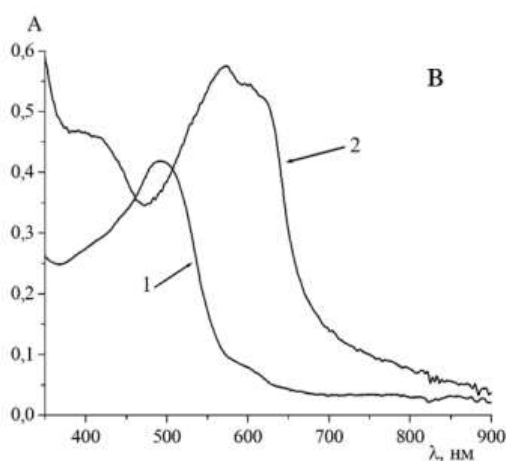
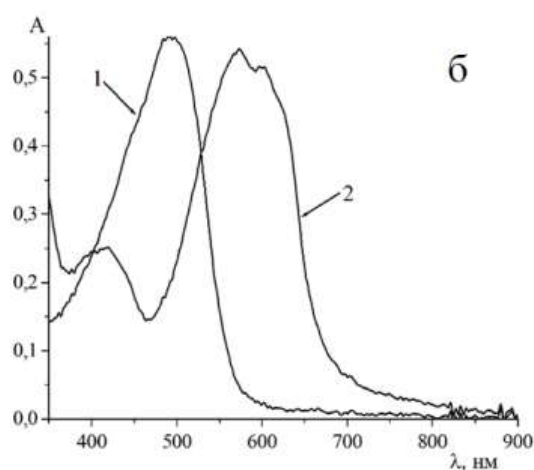
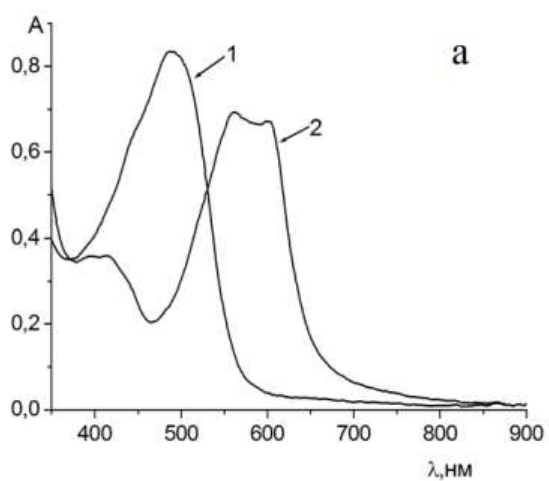


Рисунок 3.23. Спектри світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN (а), MOBnTAN (б) та NBnTAN (в) за відсутності (1) та за наявності (2) іонів Ni^{2+} ; $C(\text{Reag}) = 5,5 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Ni}^{2+}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 5,1$, $l = 1,0$ см, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

Дослідження впливу кислотності середовища на оптичну густину комплексної сполуки показало, що сполука MOBnTAN-Ni(II) існує у вузькому діапазоні кислотності середовища ніж MBnTAN-Ni(II) . Сполука починає утворюватися за рН 4 та є стійкою до рН 9 (рис. 3.24б). Найвище значення оптичної густини комплексної сполуки спостерігається за рН 4. За вищих значеннях рН значення оптичної густини комплексної сполуки починає зменшуватися а згодом перекривається зі спектром аніонної форми реагенту.

При перевірці впливу кислотності середовища на електронні спектри поглинання комплексної сполуки NBnTAN-Ni(II) було виявлено, що комплексна сполука починає утворюватися за рН 4 (рис. 3.24в). Найвище значення оптичної густини комплексної сполуки спостерігається за рН 6. Зі зростанням рН оптична густина розчину починає зменшуватися, за рН 10 спектри комплексної сполуки та аніонної форми реагента перекриваються, що, в свою чергу, ускладнює аналіз.

Стехіометричне співвідношення компонентів дає важливу інформацію про комплексну сполуку та дозволяє уникнути помилок при розробці методики визначення металу. Було проведено дослідження складу комплексної сполуки MBnTAN-Ni(II) методами ізомолярних серій розчинів та насичення (рис 3.25). Результати методу насичення показали що склад комплексу MBnTAN-Ni(II) є 2:1, що підтверджується методом ізомолярних серій.

Основні спектрофотометричні характеристики комплексних сполук похідних BnTAN з іонами Ni^{2+} наведені в таблиці 3.11

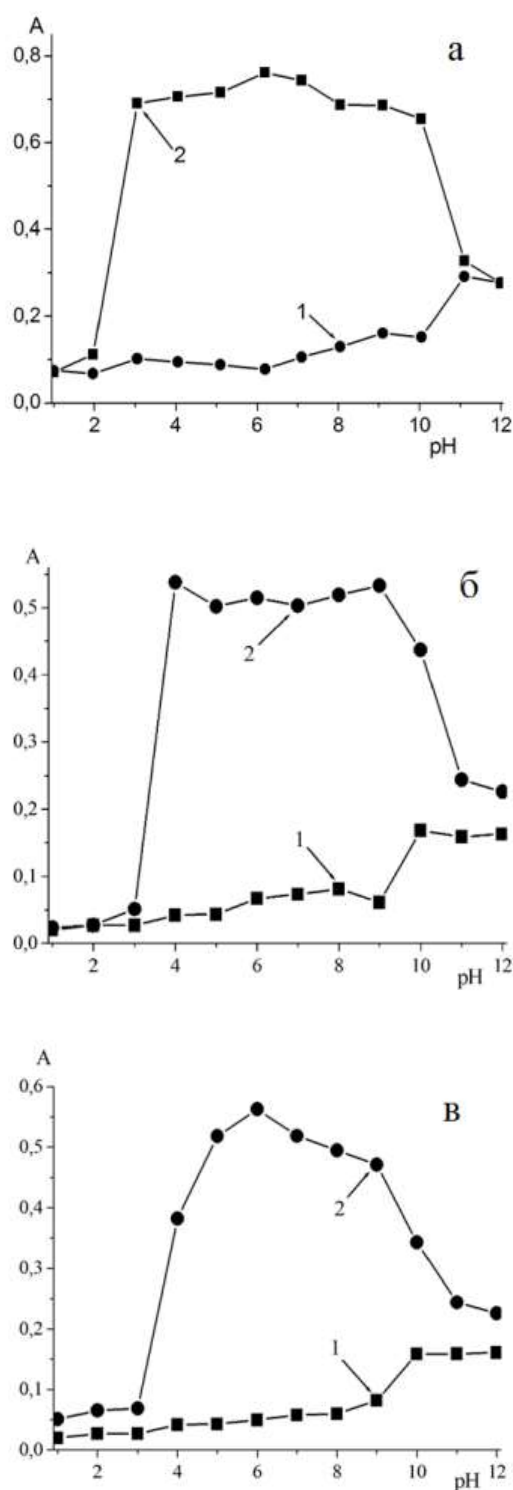


Рисунок 3.24. Графіки залежності оптичної густини у максимумі світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN (а), MOBnTAN (б) та NBnTAN (в) за відсутності (1) та за наявності іонів Ni^{2+} (2) за $\lambda = 600$ та 620 нм від кислотності середовища $C(\text{Reag}) = 5,5 \times 10^{-5}$ моль/л; $C(\text{Ni}^{2+}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

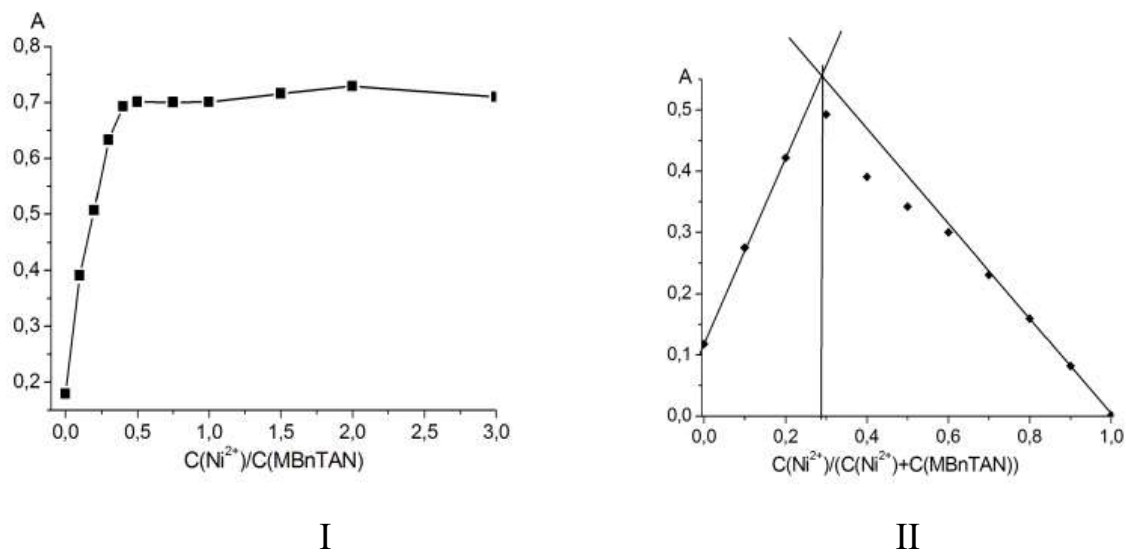


Рисунок 3.25. Залежність оптичної густини у максимумі світлопоглинання комплексу Ni^{2+} з MBnTAN від співвідношення компонентів: I – метод зсуву рівноваги, $C(Ni^{2+}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л; II – метод ізомолярних серій, $C(\text{заг.}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 600$ нм, рН = 6,1, $l = 1,0$ см

Таблиця 3.11.

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук похідних BnTAN з Ni^{2+}

	Діапазон рН	рН _{max}	λ_{max} , нм	$\epsilon \times 10^{-4}$ л/(моль·см)	Склад комплексу Rea : Ni^{2+}
NBnTAN	4-10	6	620	2,10	
MOBnTAN	4-10	4	600	2,16	2:1
MBnTAN	3-10	6	600	3,02	

З таблиці 3.11 можна побачити що комплексна сполука 4-метилпохідного з іонами $Ni(II)$ характеризується найвищим ефективним значенням молярного коефіцієнту світлопоглинання, серед усіх досліджених похідних.

Скрутура комплексних сполук похідних BnTAN з іонами $Ni(II)$ є подібною до структур з іонами феруму(II) та кобальту(II).

3.3.4 Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних VnTAN з іонами Cu(II)

За наявності іонів Cu(II) на електронному спектрі світлопоглинання MBnTAN та MOBnTAN зменшується максимум за 492 нм та появляється новий максимум за 590 нм (рис 3.26а, б відповідно). Максимум поглинання комплексної сполуки 3-нітропохідного з іонами Cu(II) спостерігається за 585 нм (рис 3.26в). Забарвлення розчинів похідних VnTAN змінюється з червоного на синє, що може свідчити про утворення комплексної сполуки.

Детальне вивчення впливу кислотності середовища показало, що комплексна сполука MBnTAN-Cu існує у широкому діапазоні рН. Так, комплексна сполука починає утворюватися вже за рН 1. Зі збільшенням рН зростає оптична густина розчину до рН 3. В подальшому оптична густина починає дещо зменшуватися, за рН 11 та вище комплексна сполука не фіксується так, як за таких умов реагент переходить в аніонну форму існування і спектри реагенту та комплексної сполуки перекриваються (рис. 3.27а).

Вивчення впливу кислотності середовища на значення оптичної густини комплексної сполуки MOBnTAN-Cu показало, що комплексна сполука існує у широкому діапазоні рН. Так комплексна сполука починає існувати вже за рН = 1 і зі збільшенням рН зростає оптична густина, максимальне значення оптичної густини комплексної сполуки зафіксовано за рН 5. В подальшому оптична густина починає дещо зменшуватися, за рН = 10 та вище комплексна сполука не фіксується так (рис. 3.27б).

Як і у випадку 4-метил- та 4-метоксипохідних комплексна сполука 3-нітропохідного з іонами Cu²⁺ починає утворюватися вже за рН = 1, найвище значення оптичної густини спостерігається за рН = 5. При подальшому зростанні рН оптична густина комплексної сполуки зменшується. За рН = 9 та вище утворення комплексної сполуки не спостерігається (рис 3.27в).

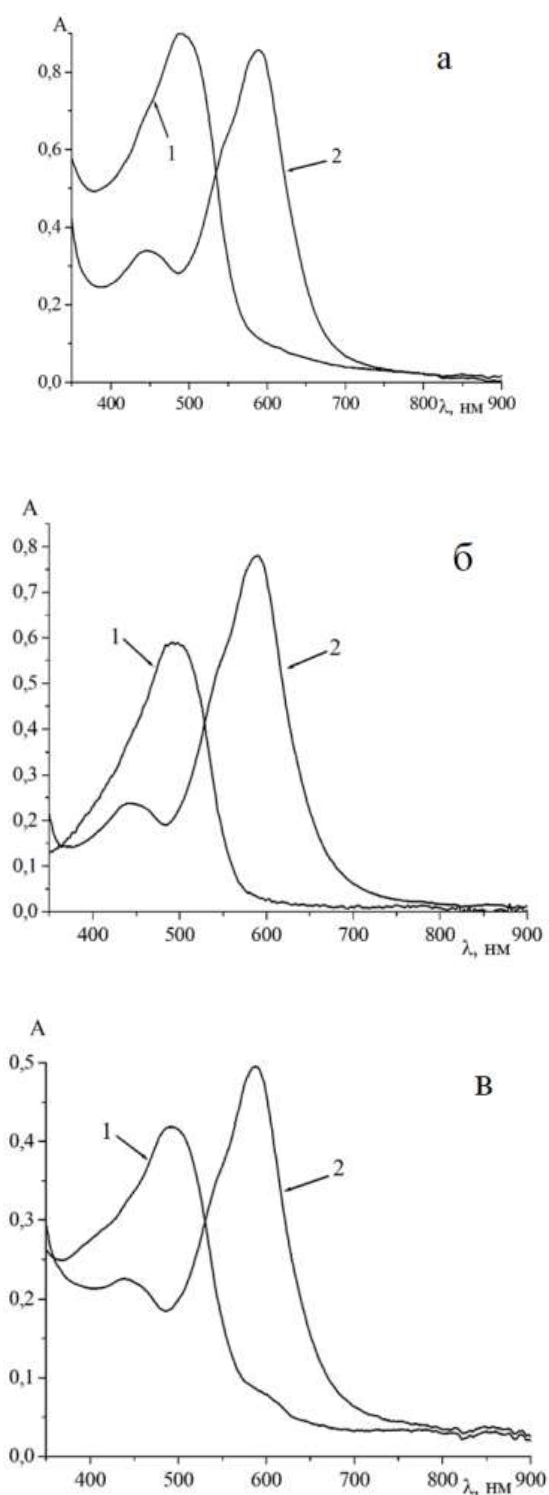


Рисунок 3.26. Спектри світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN (а), MOBnTAN (б) та NBnTAN (в) за відсутності (1) та за наявності (2) іонів Cu^{2+} . $C(\text{Reag}) = 4 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Cu}^{2+}) = 2 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 5$, $l = 1,0$ см. $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

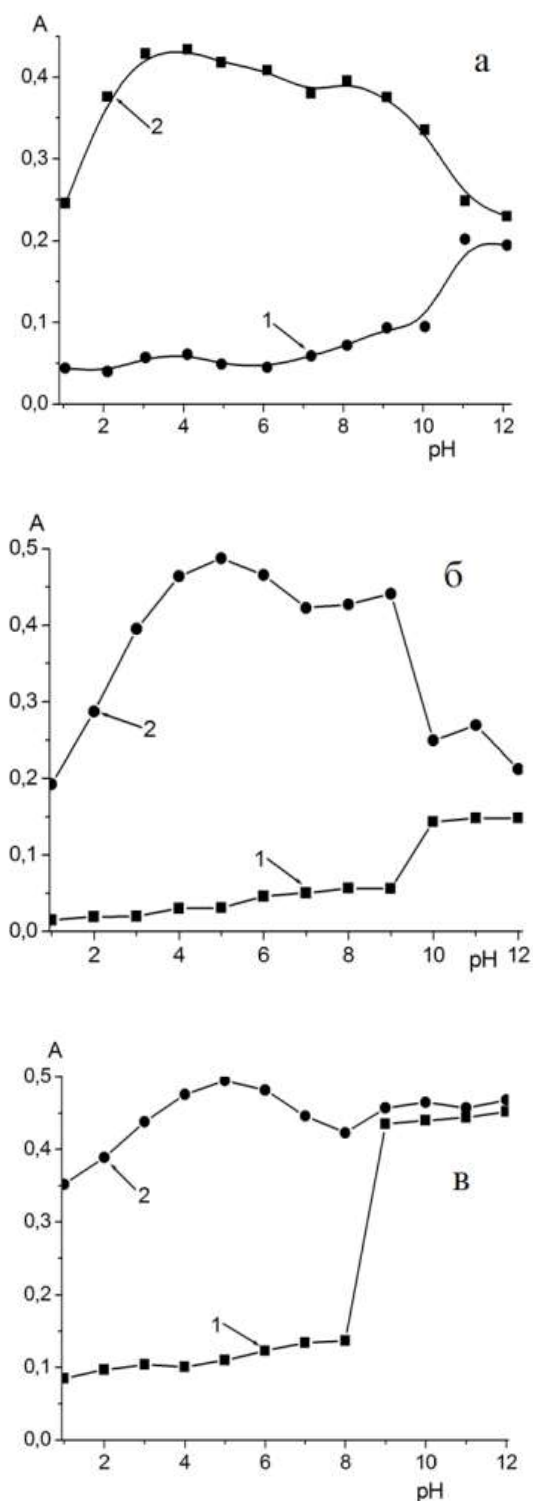


Рисунок 3.27. Графіки залежності оптичної густини у максимумі світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN (а), MOBnTAN (б) та NBnTAN (в) за відсутності (1) та за наявності іонів Cu^{2+} (2) за $\lambda = 590$ нм від кислотності середовища $C(\text{Reag}) = 4 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Cu}^{2+}) = 2 \times 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

Для з'ясування стехіометричного співвідношення метал: реагент було приготовлено ізомолярні серії розчинів та також було використано метод насичення. Для методу насичення було приготовано серію розчинів з фіксованою концентрацією реагенту $5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, а концентрація купруму змінювалася від $1,0 \times 10^{-5}$ моль/л до $1,5 \times 10^{-4}$ моль/л (рис.3.28).

Обидва методи показують що співвідношення між компонентами наступне: 1 іон металу до 2 молекул реагенту

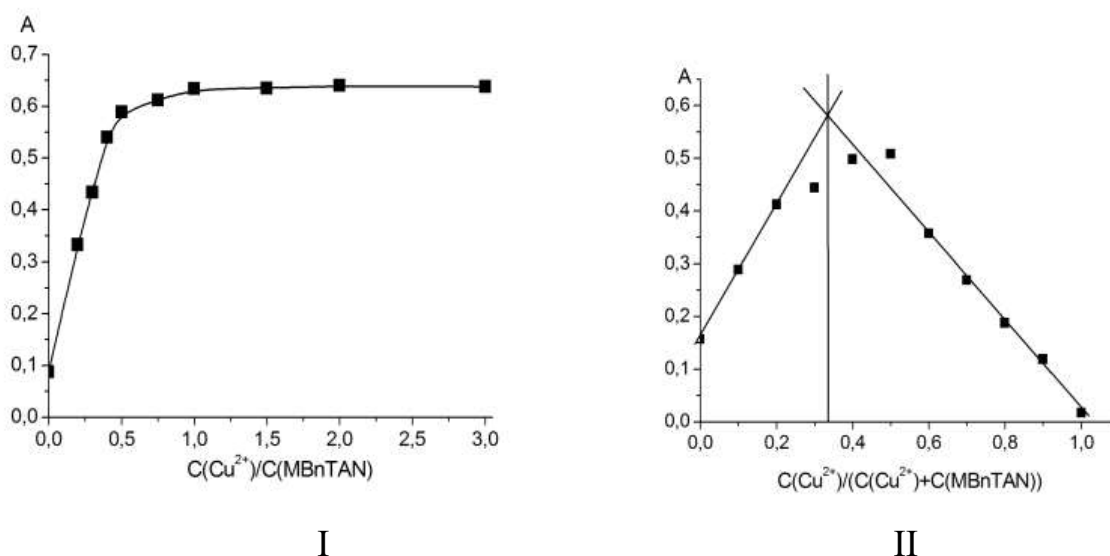


Рисунок 3.28. Залежність оптичної густини у максимумі поглинання комплексу Cu^{2+} з MBnTAN від співвідношення компонентів: I – метод зсуву рівноваги, $C(\text{MBnTAN}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л; II – метод ізомолярних серій, $C(\text{заг.}) = 6,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 590$ нм, рН = 3,1, $l = 1,0$ см

Основні спектрофотометричні характеристики комплексних сполук похідних BnTAN з іонами Cu^{2+} наведені в таблиці 3.12.

З таблиці 3.12 можна побачити що комплексна сполука 3-нітропохідного з іонами $\text{Cu}(\text{II})$ характеризуються найнижчим ефективним значенням молярного коефіцієнту світлопоглинання у порівнянні з іншими дослідженими похідними.

Таблиця 3.12.

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук похідних ВnTAN з Cu^{2+}

Реагент	Діапазон рН	pH_{max}	λ_{max} , нм	$\epsilon \times 10^{-4}$ л/ (моль·см)	Склад комплексу Rea : Cu^{2+}
NBnTAN	1-8	5	585	1,97	
MOBnTAN	1-9	5	590	3,10	2:1
MBnTAN	1-10	3	590	3,43	

З одержаних результатів про склад комплексної сполуки можна зробити висновок, що структура комплексних сполук похідних ВnTAN з іонами $\text{Cu}(\text{II})$ є подібною до структури комплексних сполук з іонами феруму(II).

В ході дослідження комплексної сполуки було виявлено, що зменшення частки спирту в розчині призводить до випадання комплексної сполуки в осад.

3.3.5. Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних ВnTAN з іонами $\text{Zn}(\text{II})$

На електронному спектрі світлопоглинання MBnTAN за наявності іонів Zn^{2+} спостерігається зменшення смуги поглинання реагенту з максимумом поглинання за 492 нм, зміна забарвлення розчину з червоного на фіолетовий та поява нової смуги поглинання з максимумом поглинання за 570-620 нм (рис. 3.29а), на спектрі світлопоглинання MOBnTAN спостерігається максимум поглинання за 545 нм. (рис. 3.29б), у випадку 3-нітропохідного максимум спостерігається за 530 нм (рис. 3.29в).

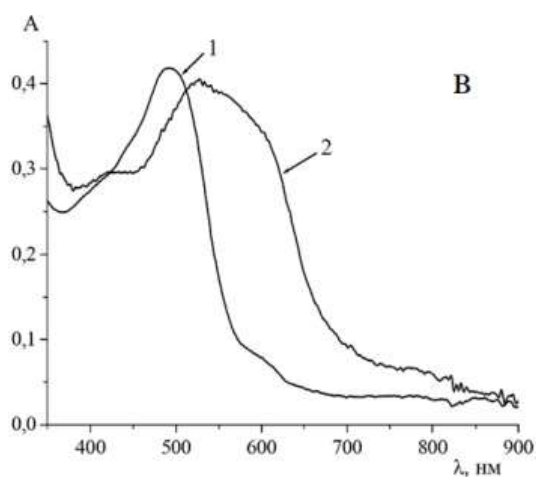
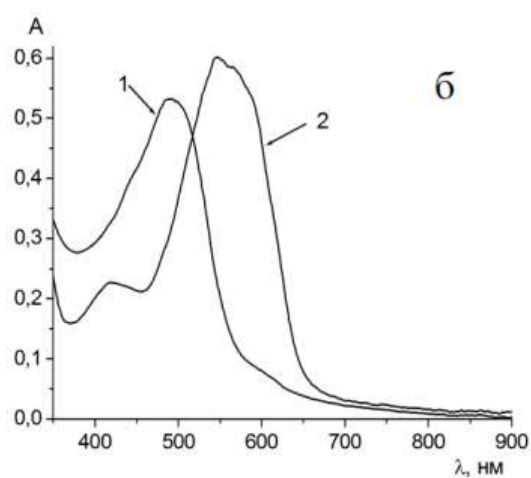
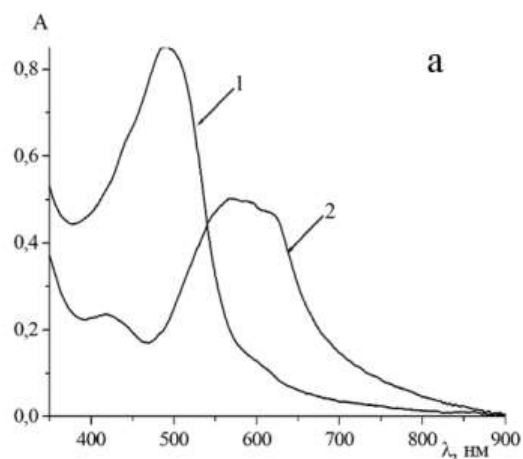


Рисунок 3.29. Спектри світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN (а), MOBnTAN (б) та NBnTAN (в) за відсутності (1) та за наявності (2) іонів Zn^{2+} (2). $C(\text{Reag}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(Zn^{2+}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, $pH = 8,1$, $l = 1,0$ см. $\omega(C_2H_5OH) = 48$ об.%.

Перевірка впливу кислотності середовища показала, що комплексна сполука MBnTAN- Zn починає утворюватися за рН 6. Максимальне значення оптичної густини комплексної сполуки спостерігається за рН 9 (рис 3.30а). Подальше підвищення рН призводить до зміни форми існування реагенту. Електронні спектри поглинання аніонної форми реагенту та комплексної сполуки перекриваються, що ускладнює ідентифікацію комплексної сполуки.

За рН 4 на спектрі MOBnTAN за наявності іонів Zn^{2+} спостерігається утворення плеча. Значний приріст оптичної густини спостерігається за рН 6. Новий максимум спостерігається за рН 8 і за такого значення рН зафіксовано максимальне значення оптичної густини комплексної сполуки. За рН 10 та вище реагент переходить у аніонну форму (рис 3.30б).

У випадку 3-нітропохідного комплексна сполука починає утворюватися за рН 5. Подальше підвищення рН зводить до зростання оптичної густини комплексної сполуки. Максимальне значення оптичної густини спостерігається за рН 8 (рис 3.30в). Подальше підвищення рН розчину призводить до зміни форми існування реагенту.

Основні спектрофотометричні характеристики комплексних сполук похідних BnTAN з іонами Zn^{2+} наведені в таблиці 3.13.

Таблиця 3.13.

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук похідних BnTAN з Zn^{2+}

	Діапазон рН	pH_{max}	λ_{max} , нм	$\epsilon \times 10^{-4}$ л/ (моль·см)	Склад комплексу Rea : Zn^{2+}
NBnTAN	5-9	8	530	0,92	
MOBnTAN	6-10	8	545	1,48	2:1
MBnTAN	6-11	9	570-620	1,40	

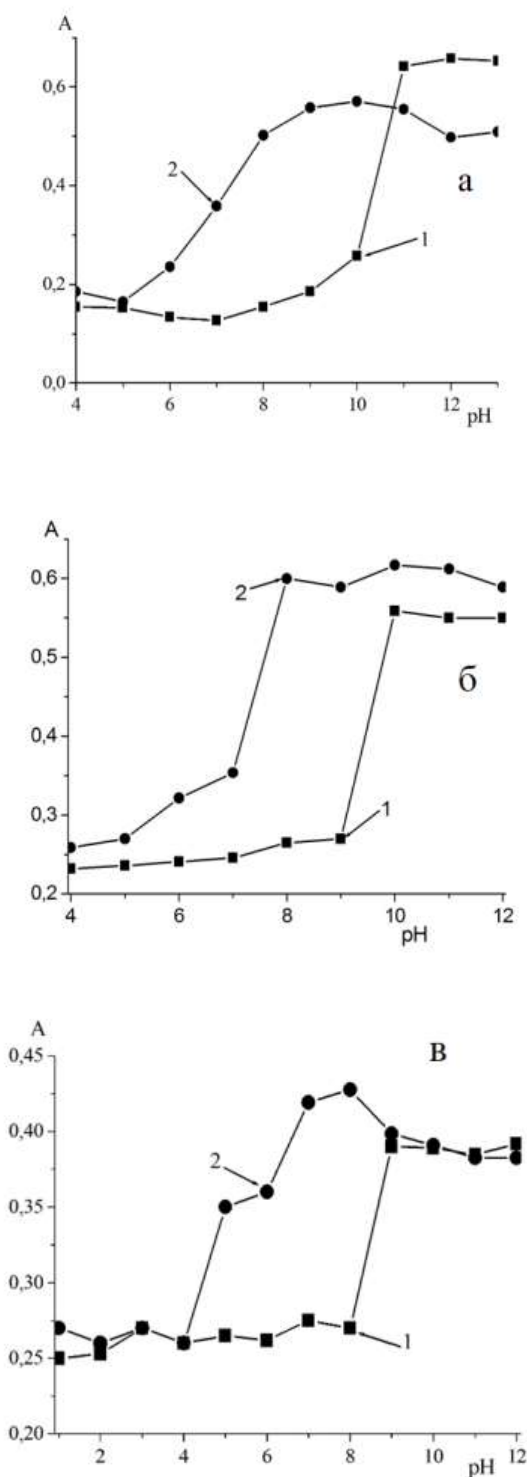


Рисунок 3.30. Графіки залежності оптичної густини у максимумі світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN (а), MOBnTAN (б) та NBnTAN (в) за відсутності (1) та за наявності іонів Zn²⁺ (2) за $\lambda = 530, 545$ та 620 нм від кислотності середовища $C(\text{Reag}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Zn}^{2+}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об. %.

З таблиці 3.13 можна побачити що комплексні сполуки 4-метил- та 4 метоксипохідного характеризуються подібним ефективним значенням молярного коефіцієнту світлопоглинання, проте у випадку 3-нітропохідного це значення є дещо нижче у порівнянні з іншими похідними.

Склад комплексної сполуки було перевірено методом насичення та ізомолярних серій розчинів (рис 3.31). Склад комплексу становить 1 іон металу : 2 молекули реагента.

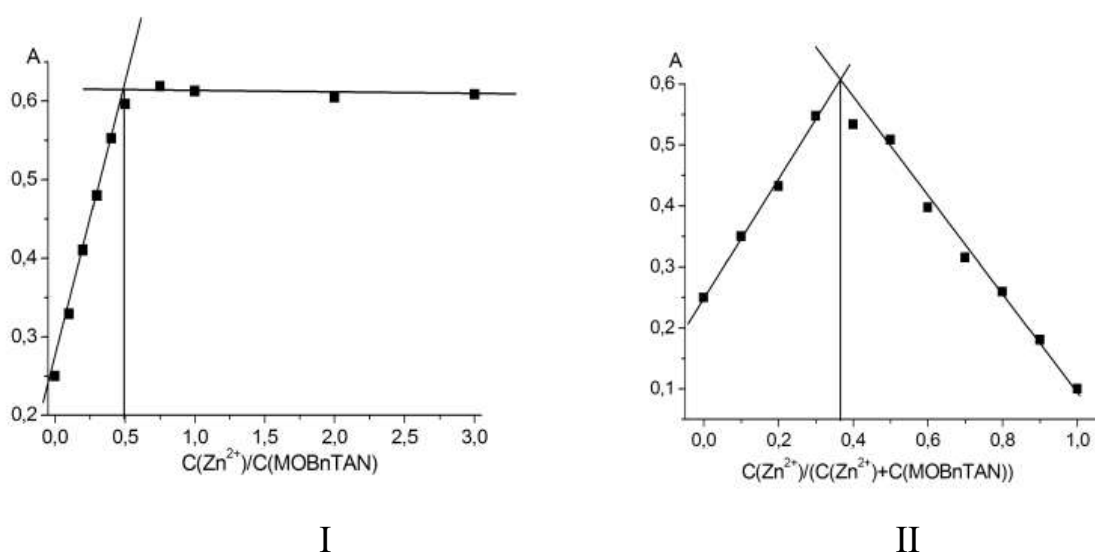


Рисунок 3.31. Залежність оптичної густини у максимумі світлопоглинання комплексу Zn^{2+} з MOBnTAN від співвідношення компонентів: I – метод зсуву рівноваги, $C(MOBnTAN) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л; II – метод ізомолярних серій, $C(заг.) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 545$ нм, pH = 8,1, $l = 1,0$ см

Структура комплексних сполук похідних VnTAN з іонами Zn(II) є такою ж як і у випадку з іонами феруму(II).

В ході дослідження комплексної сполуки було виявлено, що зменшення частки спирту в розчині призводить до випадання комплексної сполуки в осад.

3.3.6. Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних VnTAN з іонами Pd(II)

За наявності іонів Pd(II) на електронному спектрі поглинання MBnTAN спостерігається зменшення смуги поглинання реагенту з максимумом поглинання за 492 нм, та поява нової смуги поглинання з максимумом поглинання за 680 нм з плечем за 740 нм, (рис. 3.32а). При додаванні до розчину MOBnTAN розчин, який містить іони Pd(II) поява нової смуги поглинання з максимумом поглинання за 680 нм з плечем за 740 нм, (рис. 3.32б). На спектрі поглинання 3-нітропохідного нові максимуми за довжин хвиль 680 та 740 нм (рис 3.32в). Спостерігається зміна забарвлення розчину з червоного на зелене з чого можна зробити висновок про утворення комплексної сполуки

Для подальших досліджень було обрано 740 нм так, як за такої довжини хвилі оптична густина реагенту є невелика в тим самим адитивний вклад реагента у значення оптичної густини комплексної сполуки є незначне.

Дослідження впливу кислотності середовища на утворення комплексної сполуки MBnTAN-Pd(II) показало, що сполука утворюється за рН 1,0. За подальшого збільшення концентрації іонів гідрогену спостерігається перехід реагенту в протоновану форму, а комплексна сполука за таких умов не спостерігається (рис. 3.33а). При зростанні рН середовища спостерігається незначне зменшення значення оптичної густини. За рН > 6,0 значення оптичної густини комплексної сполуки починає різко зменшуватися, що може вказувати на те, що проходить реакція гідролізу металу. У лужному середовищі комплексної сполуки не виявлено.

Така ж ситуація характерна і для 3-нітро та 4-метоксипохідних. Комплексна сполука існує в діапазоні рН = 1÷6. При переході у нейтральне середовище спостерігається зменшення значення оптичної густини, при переході у лужну ділянку комплексна сполука не спостерігається (рис. 3.33б та 3.33в).

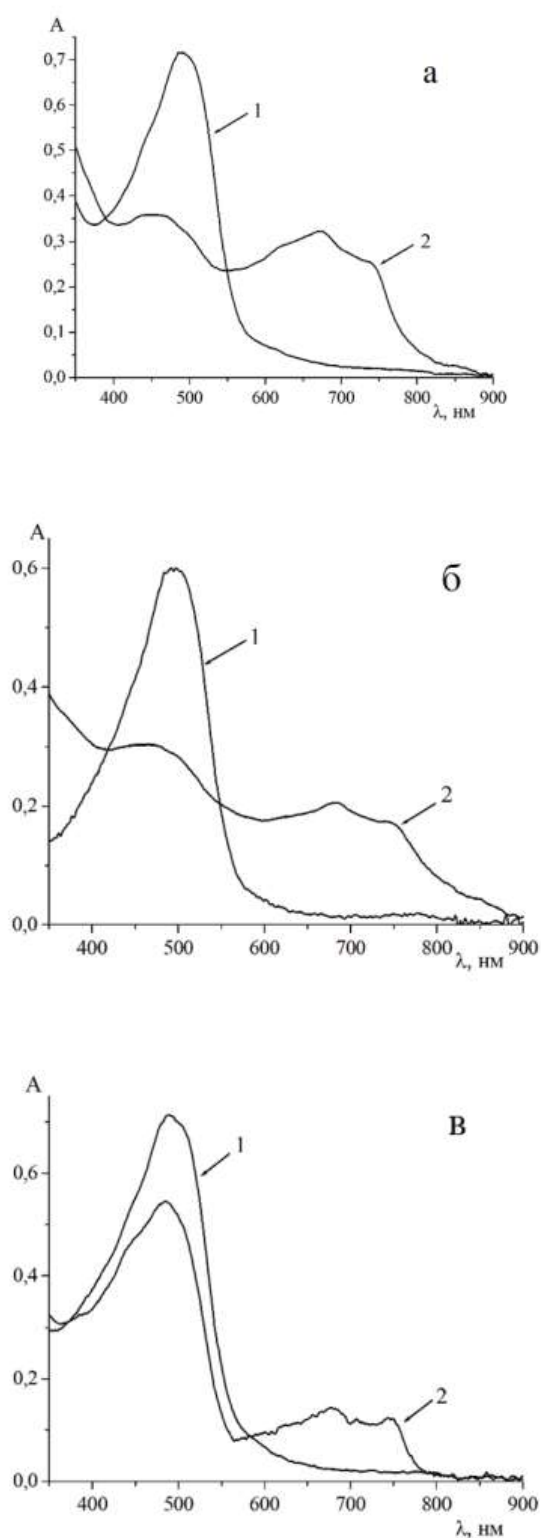


Рисунок 3.32. Спектри світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN (а), MOBnTAN (б) та NBnTAN (в) за відсутності (1) та за наявності (2) іонів Pd(II) (2). $C(\text{Reag}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Pd(II)}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 1,1$, $l = 1,0$ см. $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

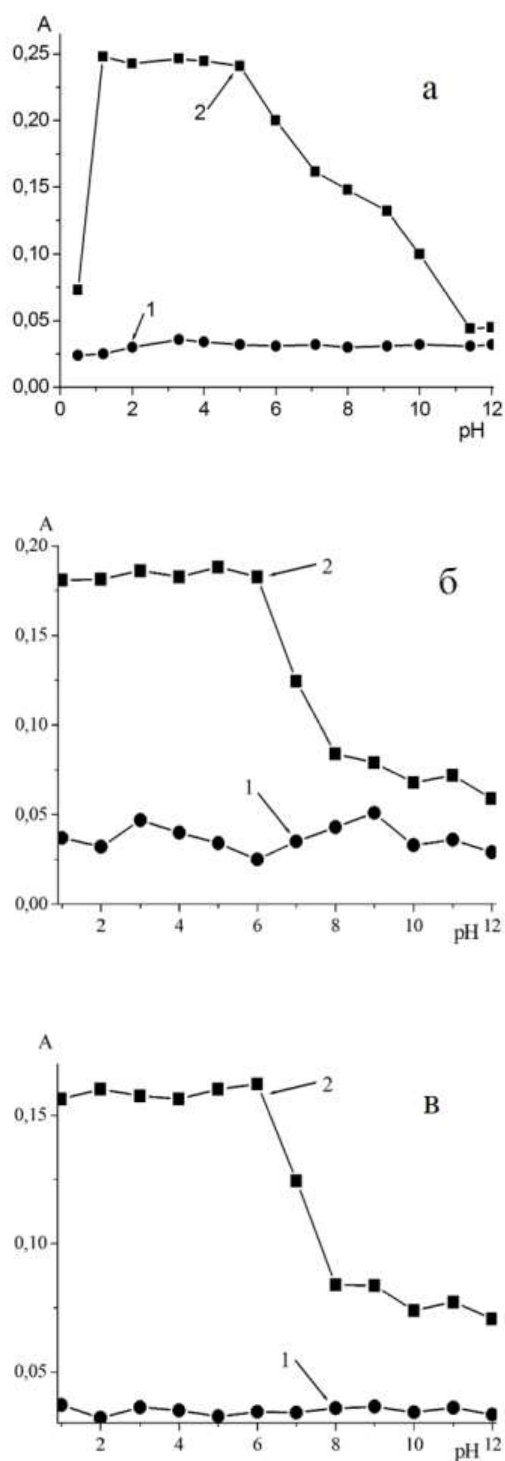


Рисунок 3.33. Графіки залежності оптичної густини у максимумі світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN (а), MOBnTAN (б) та NBnTAN (в) за відсутності (1) та за наявності іонів Pd(II) (2) за $\lambda = 740$ нм від кислотності середовища $C(\text{Reag}) = 1,0 \times 10^{-4}$ моль/л, $C(\text{Pd(II)}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $l = 1,0$ см, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

Знаходження складу комплексу було проведено двома методами: методом ізомолярних серій та методом насичення (рис 3.34). Обидва ці методи показали, що відношення NBnTAN: Pd(II) = 2:1.

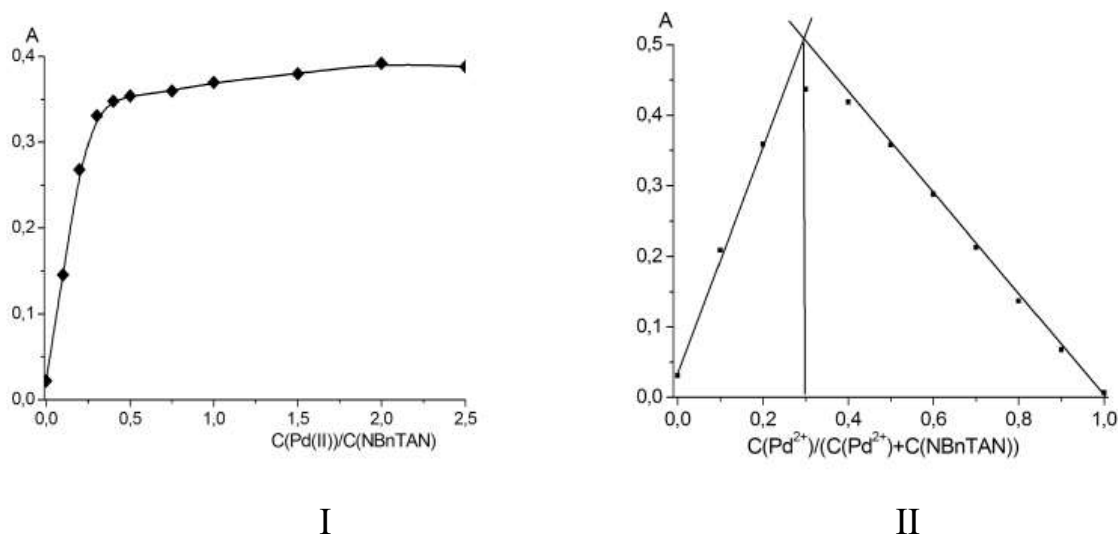


Рисунок 3.34. Залежність оптичної густини у максимумі поглинання комплексу NBnTAN-Pd(II) від співвідношення компонентів: I – метод зсуву рівноваги, $C(\text{NBnTAN}) = 1,0 \times 10^{-4}$ моль/л; II – метод ізомолярних серій, $C(\text{заг.}) = 7,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 740$ нм, pH = 1,1, $l = 1,0$ см, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

Основні спектрофотометричні характеристики комплексних сполук похідних VnTAN з іонами Pd(II) наведені в таблиці 3.14.

Детальне теоретичне вивчення складу комплексної сполуки та її структури представлено в розділі 2

В ході дослідження комплексної сполуки було виявлено, що зменшення частки спирту в розчині призводить до випадання комплексної сполуки в осад.

Таблиця 3.14.

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук похідних BnTAN з Pd(II)

	Діапазон рН	pH _{max}	λ_{max} , нм	$\epsilon \times 10^{-4}$ л/ (моль·см)	Склад комплексу Rea : Pd(II)
NBnTAN	1-8	1	740	0,60	
MOBnTAN	1-9	1	740	0,68	2:1
MBnTAN	1-10	1	740	1,00	

3.3.7. Спектрофотометричне дослідження взаємодії ІТУВА з іонами Pd(II)

Встановлено, додавання до розчинів ІТУВА іонів Pd(II) призводить до утворення комплексної сполуки, про що свідчить зміна забарвлення з жовтого на помаранчевий. Спектри світлопоглинання розчинів ІТУВА за відсутності та за наявності іонів Pd(II) наведено на рис. 3.35. На утворення комплексної сполуки вказує не лише виникнення плеча при 430–480 нм, але й зменшення оптичної густини за 390 нм в широких межах кислотності середовища (рН 1,0–10,0). Максимальна різниця оптичних густин для розчинів ІТУВА за відсутності та за наявності іонів Pd(II) спостерігалась при 450 нм.

Результати досліджень впливу кислотності середовища на максимальний вихід забарвленої комплексної сполуки Pd(II)–ІТУВА на фоні натрій хлориду наведено на рис. 3.36. Утворення комплексу Pd(II) з ІТУВА спостерігається в широкому діапазоні рН. Максимальне поглинання сполуки Pd(II)–ІТУВА спостерігався за рН=7.

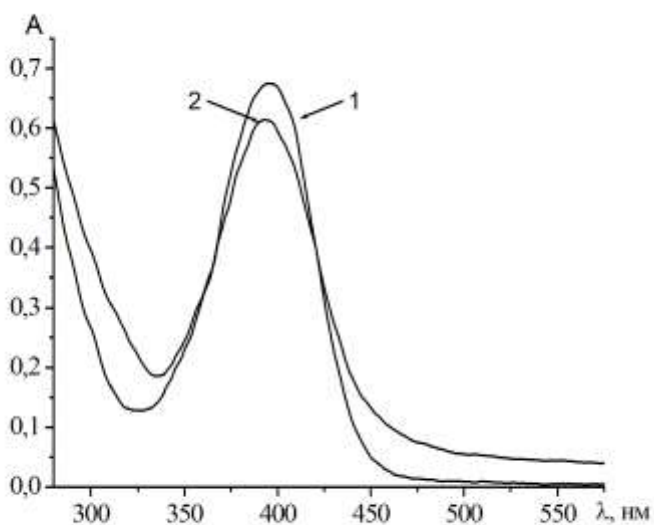


Рисунок 3.35. Спектри світлопоглинання розчинів ІТУВА за відсутності (1) та за наявності іонів Pd(II) (2). ($C(\text{ІТУВА})=50$ мкмоль/л; $C(\text{Pd(II)})=25$ мкмоль/л; $C(\text{NaCl})=0,1$ моль/л; $C(\text{УБС})=0,02$ моль/л; $\text{pH}=7,0$; $l=1,0$ см).

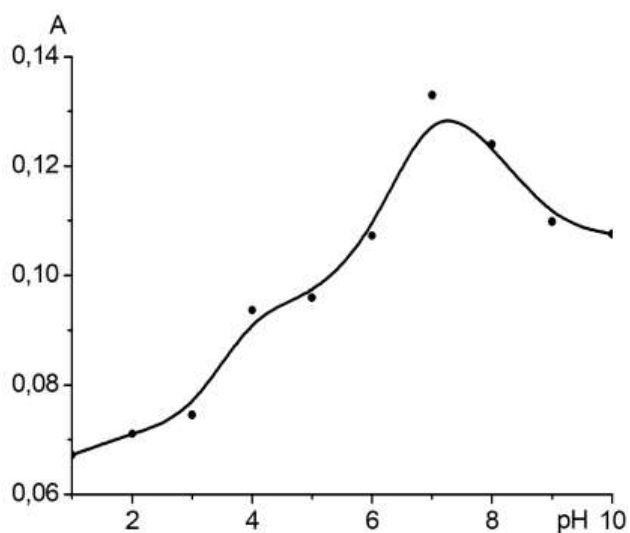


Рисунок 3.36. Залежність оптичної густини комплексу Pd(II)-ІТУВА від кислотності середовища при довжині хвилі 450 нм ($C(\text{ІТУВА})=50$ мкмоль/л; $C(\text{Pd(II)})=25$ мкмоль/л; $C(\text{NaCl})=0,1$ моль/л; $C(\text{УБС})=0,02$ моль/л; $l=1,0$ см.).

Результати досліджень впливу температури на комплексоутворення показали, що комплексоутворення іонів паладію(II) з ІТУВА відбувається за кімнатної температури ($\sim 291\text{--}296\text{ K}$) одразу після встановлення кислотності середовища. Нагрівання розчинів на киплячій водянній бані ($\sim 371\text{ K}$) викликає зниження поглинання розчинів, але комплексна сполука Pd(II)–ІТУВА не руйнується повністю навіть за нагрівання впродовж 60 хв (рис. 3.37). Значення оптичної густини отриманого продукту залишається постійним впродовж 48 годин.

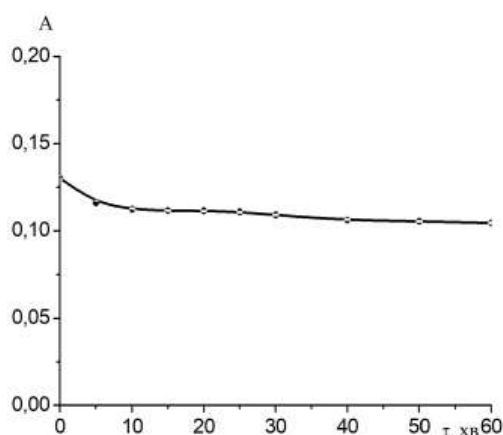


Рисунок 3.37. Вплив часу нагрівання на світлопоглинання комплексу Pd(II)–ІТУВА при довжині хвилі 450 нм ($C(\text{ІТУВА}) = 50\text{ мкмоль/л}$; $C(\text{Pd(II)}) = 25\text{ мкмоль/л}$; $C(\text{NaCl}) = 0,1\text{ моль/л}$; $C(\text{УБС}) = 0,02\text{ моль/л}$; $l = 1,0\text{ см}$ $t \sim 98^\circ\text{C}$).

Співвідношення компонентів у комплексній сполуці Pd(II)–ІТУВА визначали двома методами: ізомолярних серій та зсуву рівноваги. Ці методи підтверджують утворення комплексу із співвідношенням компонентів Pd(II): ІТУВА=1:1 (рис. 3.38). 3-кратний надлишок реагенту є оптимальним для максимального виходу комплексної сполуки Pd(II) з ІТУВА.

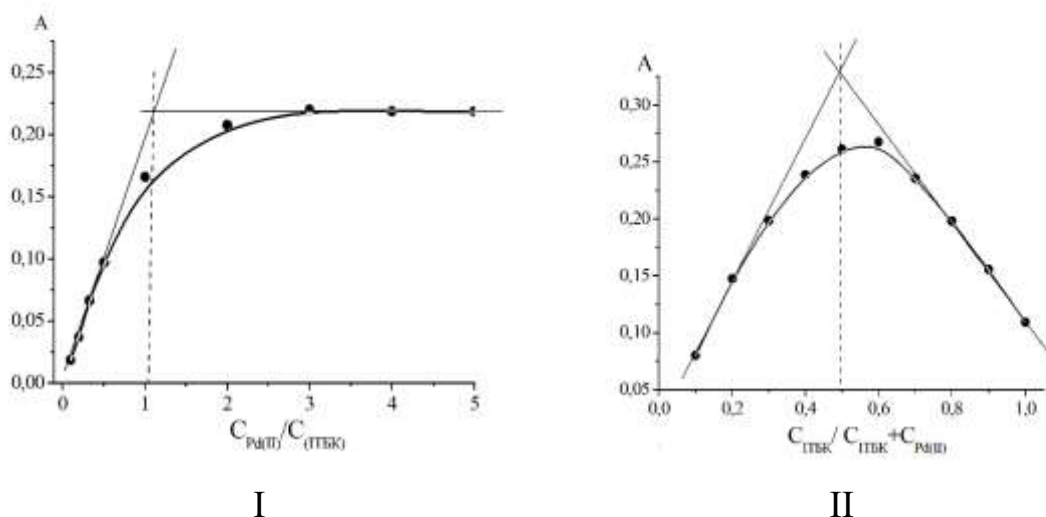


Рисунок 3.38. Залежність оптичної густини у максимумі поглинання комплексу Pd(II) з ITyBA від співвідношення компонентів: I – метод зсуву рівноваги, $C(Pd(II)) = 5,0 \times 10^{-6}$ моль/л; II – метод ізомолярних серій, $C(\text{заг.}) = 2,0 \times 10^{-4}$ моль/л; $\lambda = 450$ нм, pH = 7, $l = 1,0$ см

3.3.8. Спектрофотометричне дослідження взаємодії похідних VnTAN з іонами Cd(II)

На спектрі світлопоглинання MBnTAN спостерігається зменшення смуги поглинання реагенту з максимумом поглинання за 492 нм, та поява нової смуги поглинання з максимумом поглинання за 560 нм з плечем за 604 нм (рис. 3.39а). При додаванні до розчину MOBnTAN розчин, який містить іони Cd(II) на спектрі поглинання реагенту спостерігається поява нової смуги поглинання з максимумом поглинання за 540 нм (рис. 3.39б). На електронному спектрі поглинання NBnTAN за наявності іонів Cd(II) з'являється новий максимум за 620 та плече за 650 нм (рис. 3.39в). Зміна забарвлення розчину з червоного на фіолетове що може свідчити про утворення комплексної сполуки

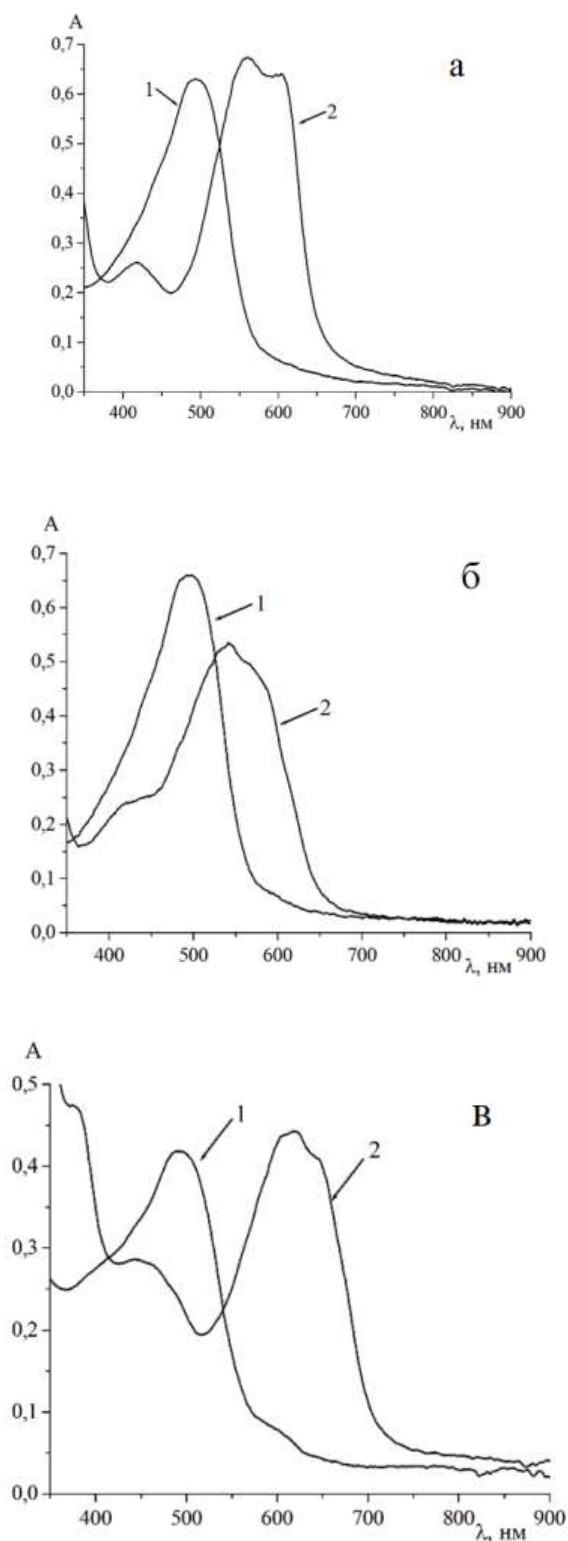


Рисунок 3.39. Спектри світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN (а), MOBnTAN (б) та NBnTAN (в) за відсутності (1) та за наявності (2) іонів Cd^{2+} (2). $C(\text{Reag}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Cd}^{2+}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 8-10$. $l = 1,0$ см. $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об. %.

При перевірці впливу кислотності середовища на значення оптичної густини комплексної сполуки MBnTAN-Cd було виявлено, що комплексна сполука утворюється за рН 6. З підвищенням рН розчину значення оптичної густини комплексної сполуки зростає. Максимальне значення оптичної густини спостерігається за рН 10,0 (рис 3.40а). при подальшому підвищенні рН реагент переходить в аніонну форму існування, що є причиною того, що спектри реагенту та комплексної сполуки перекриваються.

Було виявлено, що комплексна сполука MOBnTAN-Cd утворюється за рН 6. З підвищенням рН розчину значення оптичної густини комплексної сполуки зростає. Максимальне значення оптичної густини спостерігається в діапазоні рН 7-9 (рис 3.40б).

Комплексна сполука NBnTAN-Cd утворюється за рН 5. З підвищенням рН розчину значення оптичної густини комплексної сполуки зростає. Максимальне значення оптичної густини спостерігається за рН 8 (рис 3.40в).

Для з'ясування стехіометричного співвідношення метал:реагент було приготовлено ізомолярні серії розчинів та також було використано метод насичення. Для методу насичення було приготовано серію розчинів з фіксованою концентрацією реагенту $5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, а концентрація кадмію змінювалася від $1,0 \times 10^{-5}$ моль/л до $1,5 \times 10^{-4}$ моль/л (рис.3.41).

Обидва методи показують що співвідношення між компонентами наступне: 1 іон металу до 2 молекул реагенту

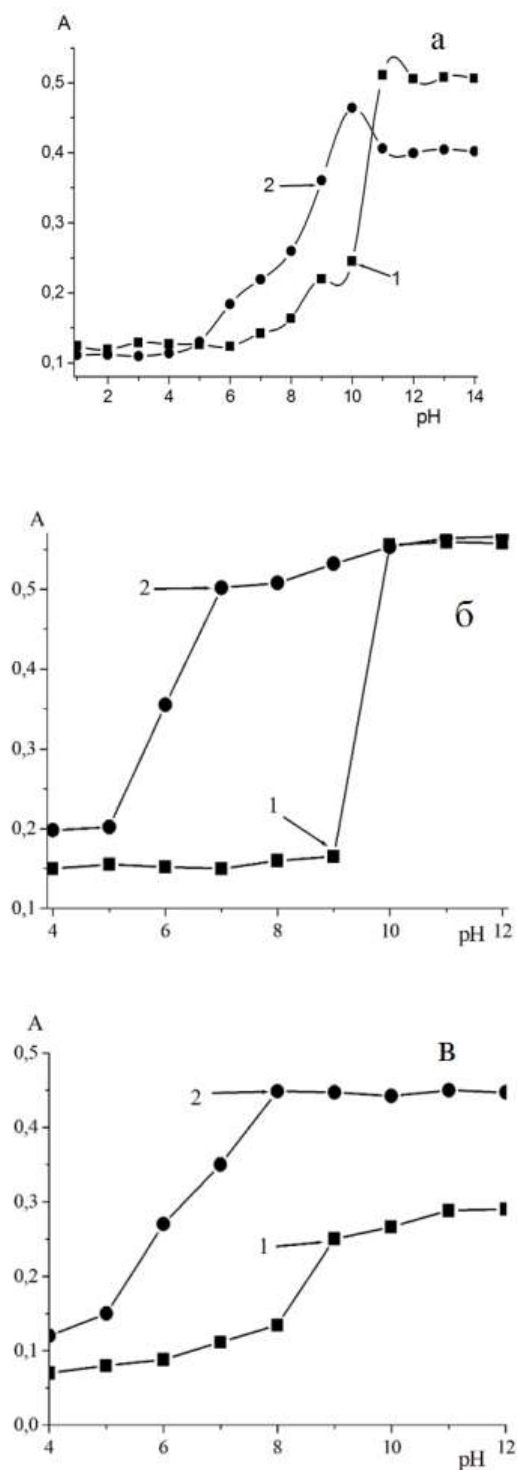


Рисунок 3.40 Графіки залежності оптичної густини у максимумі світлопоглинання водно-етанольних розчинів MBnTAN (а), MOBnTAN (б) та NBnTAN (в) за відсутності (1) та за наявності іонів Cd(II) (2) за $\lambda = 560, 540$ та 620 нм від кислотності середовища $C(\text{Reag}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Cd(II)}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $l = 1,0$ см, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

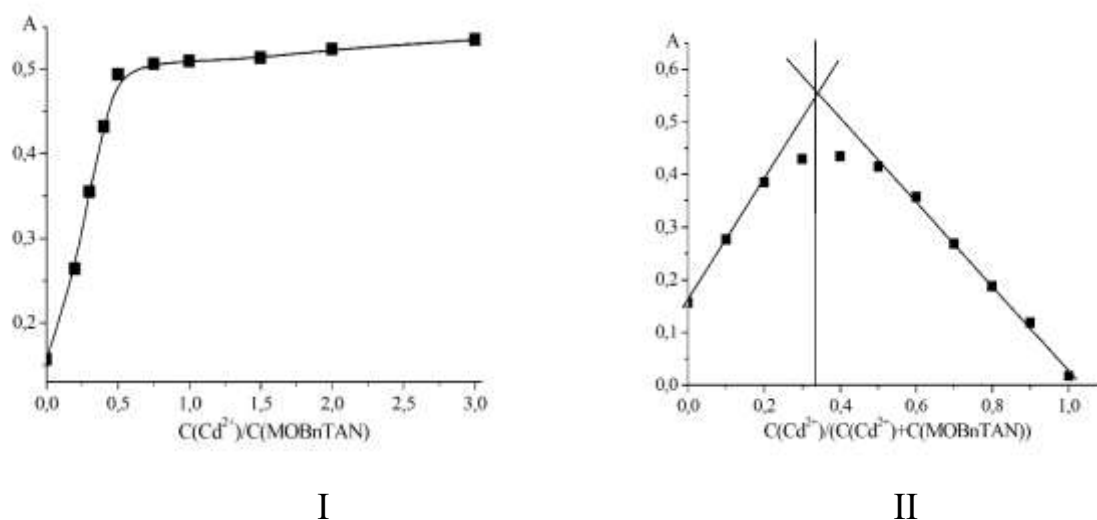


Рисунок 3.41. Залежність оптичної густини у максимумі поглинання комплексу Cd^{2+} з MBnTAN від співвідношення компонентів: I – метод зсуву рівноваги, $C(MBnTAN) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л; II – метод ізомолярних серій, $C(заг.) = 6,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 560$ нм, $pH = 10,1$, $l = 1,0$ см, $\omega(C_2H_5OH) = 48$ об.%.

Основні спектрофотометричні характеристики комплексних сполук похідних BnTAN з іонами Cd^{2+} наведені в таблиці 3.15.

Таблиця 3.15.

Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук похідних BnTAN з Cd^{2+}

Реагент	Діапазон pH	pH_{max}	λ_{max} , нм	$\epsilon \times 10^{-4}$ л/ (моль·см)	Склад комплексу Rea : Cd^{2+}
NBnTAN	5-12	8	620	1,56	
MOBnTAN	6-9	9	540	1,40	2:1
MBnTAN	6-10	10	560	2,24	

З таблиці 3.15 можна побачити що усі комплексні сполуки характеризуються подібним ефективним значенням молярного коефіцієнту

світлопоглинання, проте у випадку 4-метилпохідного це значення є дещо вище у порівнянні з іншими похідними.

В ході дослідження комплексної сполуки було виявлено, що зменшення частки спирту в розчині призводить до випадання комплексної сполуки в осад.

3.3.9. Спектрофотометричне дослідження взаємодії НРІТ з іонами Ir(IV)

Встановлено, що іони Ir(IV) утворюють комплексну сполуку із НРІТ (рис. 3.46). Спектри поглинання НРІТ, Ir(IV) та Ir(IV)-НРІТ вимірювали в діапазоні від 200 до 550 нм. Як показано на рис.3.42, максимум реагенту за 400 нм (рН 5,0) знижується за наявності іонів іридію(IV). Натомість спостерігається збільшення поглинання Ir(IV)-НРІТ в діапазоні довжин хвиль від 250 до 360 нм порівняно з поглинанням реагенту, що свідчить про взаємодію. Найбільша різниця оптичної густини розчинів НРІТ за відсутності та за наявності іонів Ir(IV) спостерігалась за $\lambda=328$ нм.

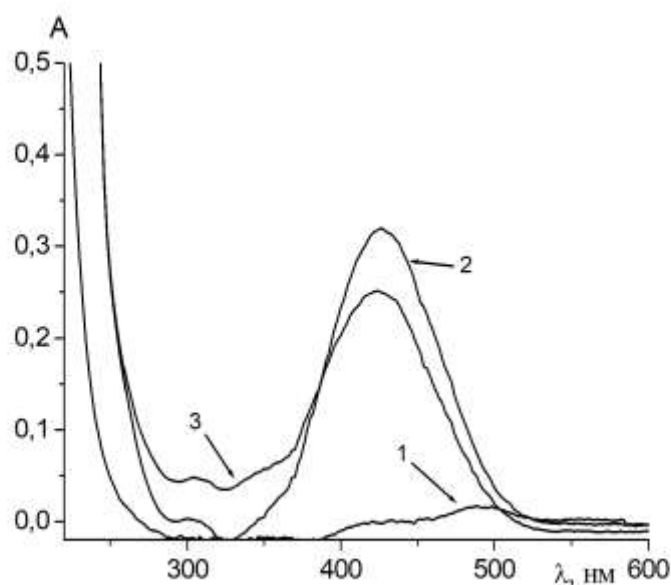


Рисунок 3.42. Спектри світлопоглинання розчинів Ir(IV) (1), НРІТ за відсутності (2) та за наявності іонів Ir(IV) (3), рН=1,0; l=1,0 см; C(Ir(IV)) = 10 мкмоль/л; C(НРІТ) = 20 мкмоль/л.

Кислотність середовища один з основних параметрів, які мають вплив на процес комплексоутворення. Комплексна сполука іонів Ir(IV) та НРІТ утворюється в діапазоні кислотності середовища $\text{pH} = 2,0 \div 10,0$ (рис 3.43). Найвище значення оптичної густини для комплексної сполуки спостерігається за $\text{pH} 5,0$. Це значення pH обране для подальших досліджень.

Процес комплексоутворення між Ir(IV) та НРІТ відбувається миттєво за кімнатної температури ($\sim 291\text{--}296\text{ K}$), після того, як відповідне значення кислотності середовища було встановлене. Досліджено вплив часу нагрівання на утворення комплексної сполуки. Розчини нагрівали на водяній бані ($\sim 371\text{ K}$) впродовж 60 хв і з'ясували, що в таких умовах комплексна сполука Ir(IV)–НРІТ не руйнується. Отже, було визначено, що дана система не потребує нагрівання та подальші дослідження комплексної сполуки здійснювалися за кімнатної температури. Досліджували стійкість комплексної сполуки в часі, так в процесі експерименту встановили, що впродовж 72 год комплексна сполука є стійкою.

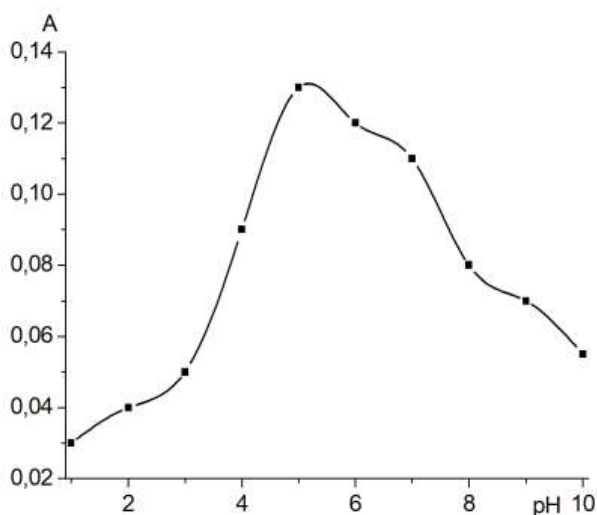


Рисунок 3.43. Залежність оптичної густини розчинів НРІТ за наявності іонів Ir(IV) від кислотності середовища при довжині хвилі 328 нм; $C(\text{Ir(IV)}) = 20$ мкмоль/л; $C(\text{НРІТ}) = 40$ мкмоль/л; $l = 1,0$ см).

Дослідження складу комплексу здійснювалося за допомогою методів зсуву рівноваги та ізомолярних серій (рис 3.44). Обидва методи підтвердили, що співвідношення компонентів у комплексній сполуці становить 1:1. Для повного зв'язування металу було обрано 1,5-кратний надлишок реагенту

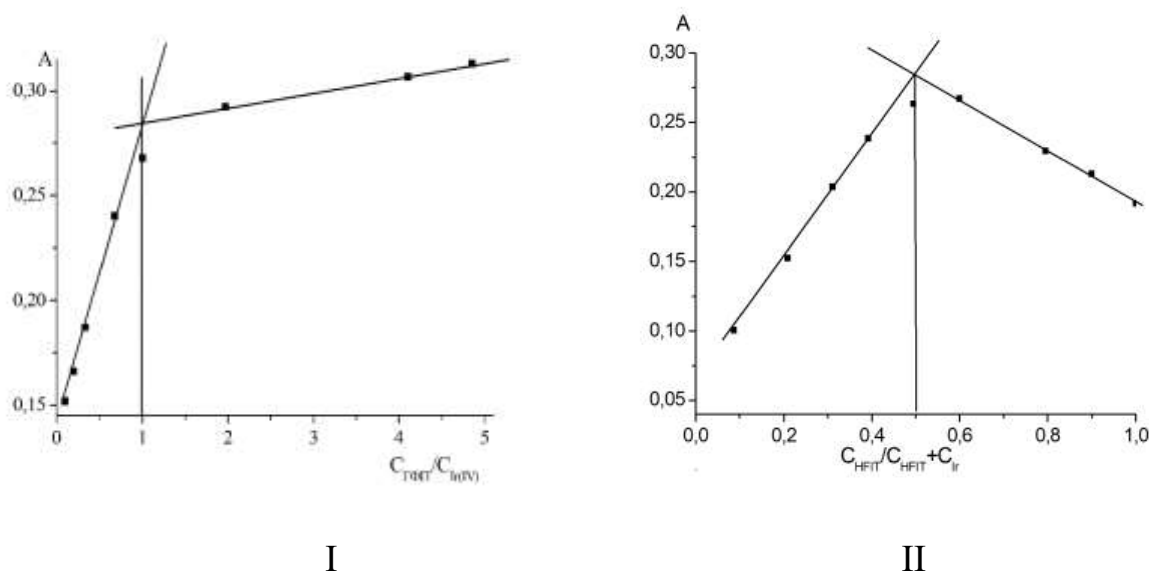


Рисунок 3.44 Залежність оптичної густини у максимумі поглинання комплексу Ir(IV) з НРІТ від співвідношення компонентів: I – метод зсуву рівноваги, $C(\text{Ir(IV)}) = 80 \cdot \text{мкмоль/л}$; II – метод ізомолярних серій, $C(\text{заг.}) = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$; $\text{pH}=5,0$; $l=1,0 \text{ см}$; $\lambda=328 \text{ нм}$

3.4. Спектрофотометричне дослідження поведінки ВпТАН та їхніх комплексних сполук в середовищі органічних розчинників

3.4.1. Спектрофотометричне дослідження похідних ВпТАН в середовищі органічних розчинників

Так як фізико-хімічні властивості розчинника (полярність, в'язкість, кислотно-основні характеристики) можуть впливати на фізико-хімічні показники реагента важливо дослідити цей вплив.

Поведінку реагентів було досліджено у низці органічних розчинників. Результати дослідження наведені в таблиці 3.16.

Таблиця 3.16.

Спектральні характеристики похідних BnTAN у середовищі різних органічних розчинників

Розчинник	MBnTAN		MOBnTAN		NBnTAN	
	λ	$\epsilon \times 10^{-4}$	λ	$\epsilon \times 10^{-4}$	λ	$\epsilon \times 10^{-4}$
метанол	492	1,20	491	1,17	492	0,81
етанол	491	1,32	491	1,32	492	0,83
1-пропанол	494	1,37	490	1,38	492	0,89
n-бутанол	494	1,27	490	1,31	493	0,88
1-октанол	494	1,20	490	1,21	492	0,88
1-деканол	492	1,32	492	1,32	492	0,89
n-гексан	490	1,36	485	1,20	486	0,74
хлороформ	490	1,39	490	1,46	492	0,91
тетрахлорметан	491	1,36	492	1,44	492	0,80
ацетон	490	1,50	490	1,50	488	0,92
n-бутилацетат	489	1,35	491	1,41	486	0,88
n-амілацетат	489	1,34	492	1,39	487	1,26
толуен	494	1,12	494	1,32	491	1,00
ацетонітрил	490	1,35	485	1,45	488	0,92

В таблиці 3.16 наведені значення довжини хвилі максимуму поглинання реагентів та ефективне значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання. Результати свідчать, що зміна довжини вуглецевого ланцюга у алифатичних спиртах хвилеподібно впливає на значення молярного коефіцієнта проте не впливає на положення максимуму поглинання реагентів. У випадку естерів збільшення вуглецевого ланцюга призводить до зростання молярного

коефіцієнту для 3-нітропохідного, а для інших реагентів спостерігається незначне зменшення значення молярного коефіцієнту.

3.4.2. Спектрофотометричне дослідження толуенових розчинів MBnTAN

Так, як 4-метилпохідне найгірше з усіх досліджених реагентів розчиняється в етанолі, а більшість комплексних сполук випадають в осад при зменшенні частки етанолу в розчині, було досліджено поведінку MBnTAN в толуені.

Електронний спектр поглинання MBnTAN характеризується смугою поглинання з максимумом за 494 нм та плечем за 535 нм (рис. 3.45).

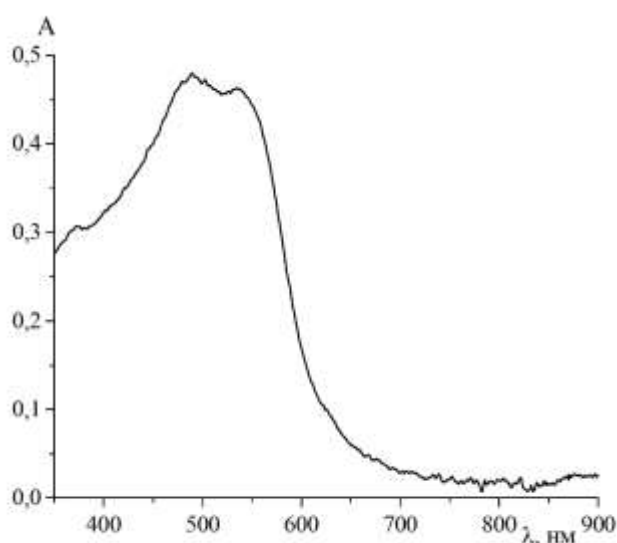


Рисунок 3.45. Електронний спектр світлопоглинання толуенового розчину MBnTAN. $C(\text{MBnTAN}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $l = 1,0$.

Незважаючи на те, що толуен є апротонним розчинником було перевірено вплив кислотності середовища на спектри толуенових розчинів MBnTAN. Для цього було приготовлено серію водних розчинів в діапазоні рН 1÷12, яке створювали за допомогою HCl та NaOH, та здійснена двократна екстракція цих розчинів в толуеновий розчин MBnTAN. Електронні спектри поглинання (рис.

3.46) показали, що кислотність середовища ніяким чином не впливає на форму спектра толуенових розчинів MBnTAN. Не було зафіксовано іншої форми існування реагенту.

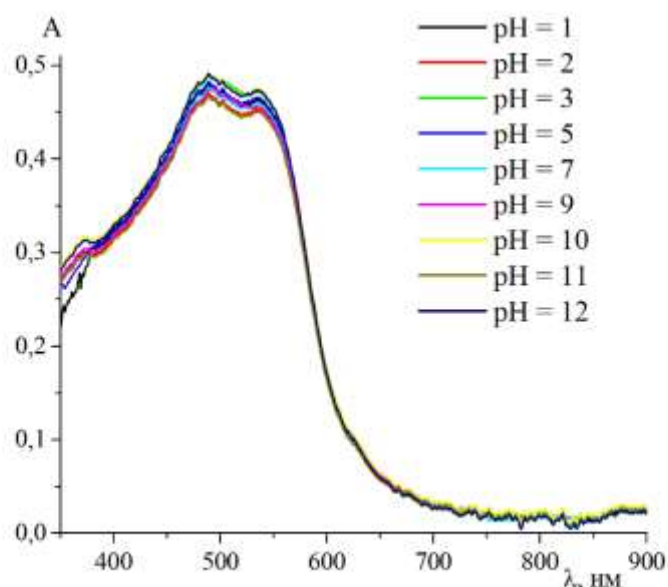


Рисунок 3.46. Спектри світлопоглинання толуенових розчинів MBnTAN за різної кислотності середовища. $C(\text{MBnTAN}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $l = 1,0$.

Зважаючи на те, що 4-метилпохідне в толуені не змінює форми існування, були перевірені комплексні сполуки деяких іонів металів з даним реагентом. Це дослідження дозволило підтвердити існування комплексних сполук у лужному середовищі.

3.4.2.1. Екстракційно-фотометричне дослідження взаємодії іонів Co(II) з MBnTAN

При екстрагуванні іонів Co(II) у толуеновий розчин MBnTAN на електронному спектрі поглинання реагенту спостерігається поява нового максимуму що підтверджує утворення комплексної сполуки. Максимум поглинання комплексної сполуки спостерігається за 590 нм (рис. 3.47).

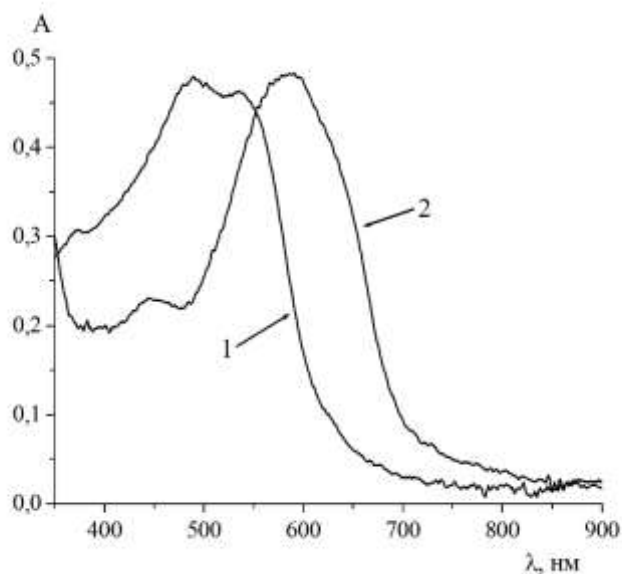


Рисунок 3.47. Спектри світлопоглинання толуенових розчинів MBnTAN за відсутності (1) та за наявності іонів Co^{2+} (2). $C(\text{MBnTAN}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Co}^{2+}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 10$, $l = 1,0$ см.

Дослідження впливу кислотності середовища на значення оптичної густини комплексної сполуки показало, що у даній системі комплексна сполука утворюється лише у лужному середовищі (рис. 3.48).

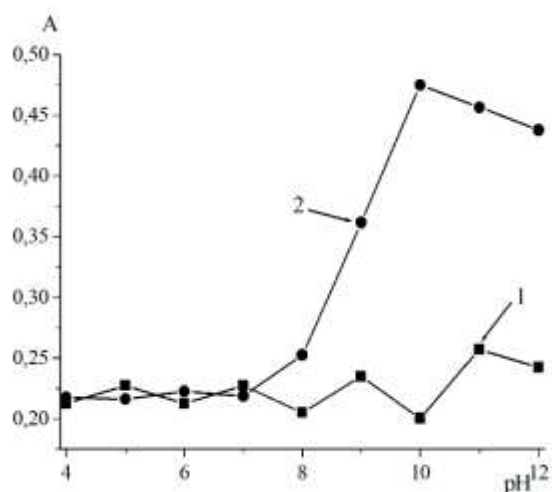


Рисунок 3.48. Залежність світлопоглинання толуенових розчинів MBnTAN за відсутності (1) та за наявності іонів Co^{2+} (2) за $\lambda = 590$ нм від кислотності середовища. $C(\text{MBnTAN}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Co}^{2+}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, $l = 1,0$ см

Максимальне значення оптичної густини спостерігається за рН 10. Таке значення рН середовища можна забезпечувати розчином аміаку або ж розчином натрій гідроксиду. Було помічено, що у випадку використання натрій гідроксиду для забезпечення рН середовища значення оптичної густини комплексної сполуки є вищою у порівнянні з використанням аміаку. Ймовірно через високу стійкість аміачних комплексів кобальту екстракція іонів кобальту проходить гірше, що призводить до нижчих значень оптичної густини.

Перевірка складу комплексної сполуки показала, що в толуені склад комплексу залишається таким самим як і у водно-етанольних розчинах. А саме: 1 іон металу до 2 молекул реагенту.

3.4.2.2. Екстракційно-фотометричне дослідження взаємодії іонів Cu(II) з MBnTAN

У толуеновий розчин MBnTAN екстрагували розчин іонів Cu^{2+} . Було виявлено, що на електронному спектрі поглинання утворюється нова смуга поглинання, що свідчить про утворення комплексної сполуки. Максимум поглинання комплексної сполуки спостерігався за $\lambda = 590$ нм (рис. 3.49).

Детальне дослідження впливу кислотності середовища показало, що комплексна сполука утворюється лише у лужному середовищі. Найвище значення оптичної густини спостерігається за рН 9. Подальше підвищення рН призводить до зниження значення оптичної густини комплексної сполуки (рис. 3.50).

Перевірка складу комплексної сполуки показала, що в толуені склад комплексу залишається таким самим як і у водно-етанольних розчинах. А саме: 1 іон металу до 2 молекул реагенту.

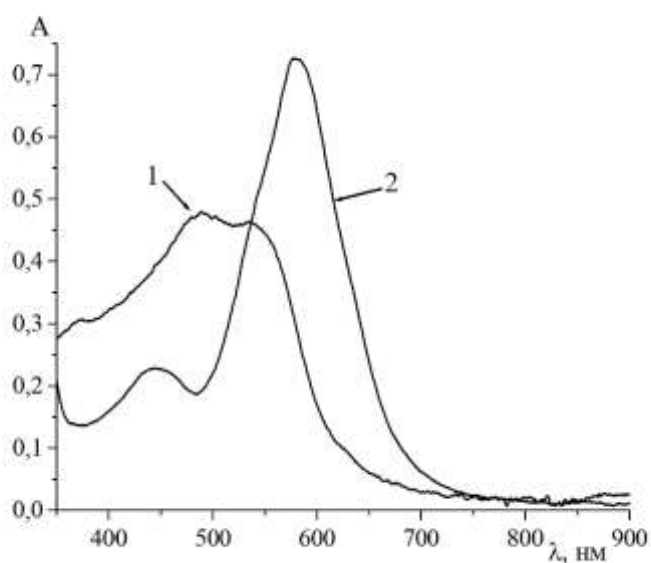


Рисунок 3.49. Спектри світлопоглинання толуенових розчинів MBnTAN за відсутності (1) та за наявності іонів Cu^{2+} (2). $C(\text{MBnTAN}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Cu}^{2+}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 9,1$

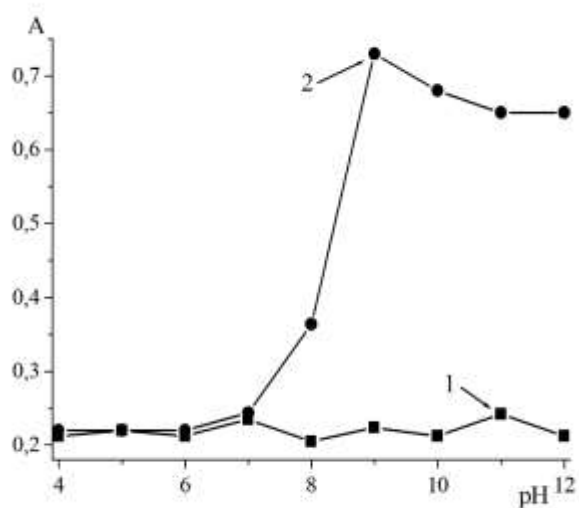


Рисунок 3.50. Графіки залежності оптичної густини у максимумі світлопоглинання толуенових розчинів MBnTAN за відсутності (1) та за наявності іонів Cu^{2+} (2) за $\lambda = 590$ нм від кислотності середовища. $C(\text{MBnTAN}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Cu}^{2+}) = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, $l = 1,0$ см.

3.4.2.3. Екстракційно-фотометричне дослідження взаємодії іонів Cd(II) з MBnTAN

Було помічено, що за наявності іонів Cd²⁺ розчин MBnTAN змінює своє забарвлення з червоно-оранжевого на фіолетове. Вимірювання спектру світлопоглинання цього розчину показало що за наявності іонів Cd²⁺ спостерігається утворення нового роздвоєного максимуму за 560 та 610 нм (рис 3.51) [41].

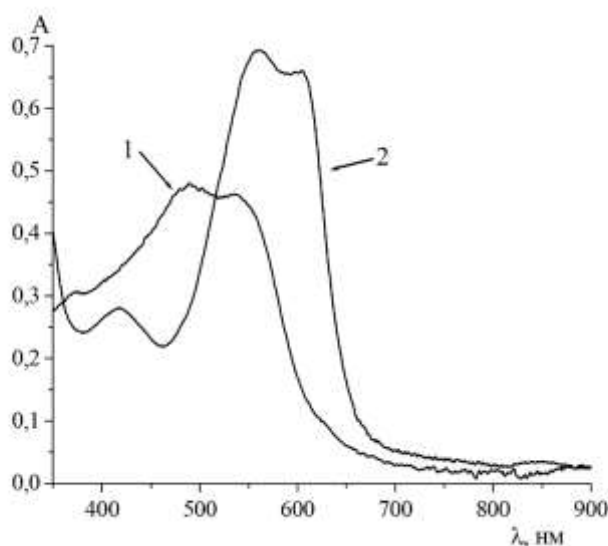


Рисунок 3.51. Спектри світлопоглинання толуенових розчинів MBnTAN за відсутності (1) та присутності за наявності (2) іонів Cd²⁺ C(MBnTAN)= 2,4·10⁻⁵ моль/л, C(Cd²⁺)=1,0·10⁻⁵ моль/л. рН=12,0, l=1,0 см.

Зважаючи на те, що MBnTAN не буде змінювати форми існування, було проведено перевірку впливу кислотності середовища на утворення комплексної сполуки. Дана перевірка показала що комплексна сполука існує в обмеженому діапазоні кислотності середовища. У кислому, нейтральному та слабо лужному середовищах рН = 1,0÷8,0 комплексна сполука не утворюється. При вищих значеннях а саме рН = 9 та вище оптична густина максимуму комплексної сполуки зростає. Найвище значення оптичної густини спостерігається при рН = 11,0. При подальшому підвищенні рН спостерігається незначний спад оптичної

густини максимуму поглинання комплексної сполуки. Вплив кислотності середовища на оптичну густину системи MBnTAN-Cd(II) наведений на рисунку 3.52.

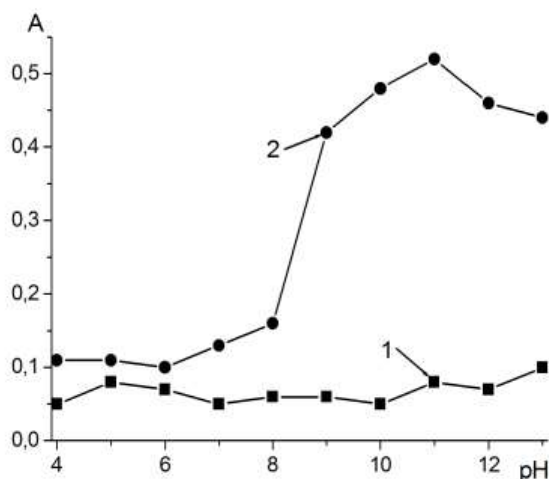


Рисунок 3.52. Графіки залежності оптичної густини у максимумі світлопоглинання толуенових екстрактів MBnTAN (1) та цих же екстрактів за наявності іонів Cd(II) (2) за $\lambda = 610$ нм від кислотності середовища $C(\text{MBnTAN}) = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Cd}^{2+}) = 8,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. $l = 1,0$ см.

Для забезпечення оптимального значення кислотності середовища було перевірено вплив різних основ на значення оптичної густини комплексної сполуки. Було виявлено, що додавання 1,0 моль/л розчину натрій гідроксиду забезпечує утворення комплексної сполуки MBnTAN-Cd(II), спектр поглинання комплексної сполуки характеризується чітким максимумом та високим значенням оптичної густини. Додавання насиченого розчину натрій тетраборату призводить до утворення невеликого плеча на спектрі поглинання реагенту, використання розчину аміаку для забезпечення лужного середовища показало нижчі значення оптичної густини у порівнянні з натрій гідроксидом, це може бути пов'язане з утворенням стійких аміачних комплексів кадмію, які погано переходять у толуеновий розчин MBnTAN.

Перевірка складу комплексної сполуки показала, що в толуені склад комплексу залишається таким самим як і у водно-етанольних розчинах. А саме: 1 іон металу до 2 молекул реагенту.

3.5. Мікроекстракційне дослідження взаємодії похідних VnTAN з іонами Cu(II) та Pd(II).

Головною відмінністю мікроекстракції від рідинної екстракції є об'єм органічної фази [42].

Найчастіше використовують 0,1 мл органічного розчинника. Звісно, в залежності від методу та необхідності, об'єм можна змінювати, проте, якщо кінцевий об'єм органічної фази буде перевищувати 1,0 мл то така екстракція не буде належати до мікроекстракції [43].

Найчастіше використовуються органічні розчинники, які є важчі за воду (хлороформ, чотирьохлористий вуглець і т.д.). Після проведення процедури екстракції органічна фаза опускається на дно, де збирається у вигляді краплі та відбирається для аналізу [44].

Ще однією відмінністю мікроекстракції від класичної екстракції є використання додаткового розчинника, так званого дисперсійного розчинника, який полегшує перехід аналіту з водної в органічну фазу [45].

Основні етапи мікроекстракції наведені на рисунку 3.53.

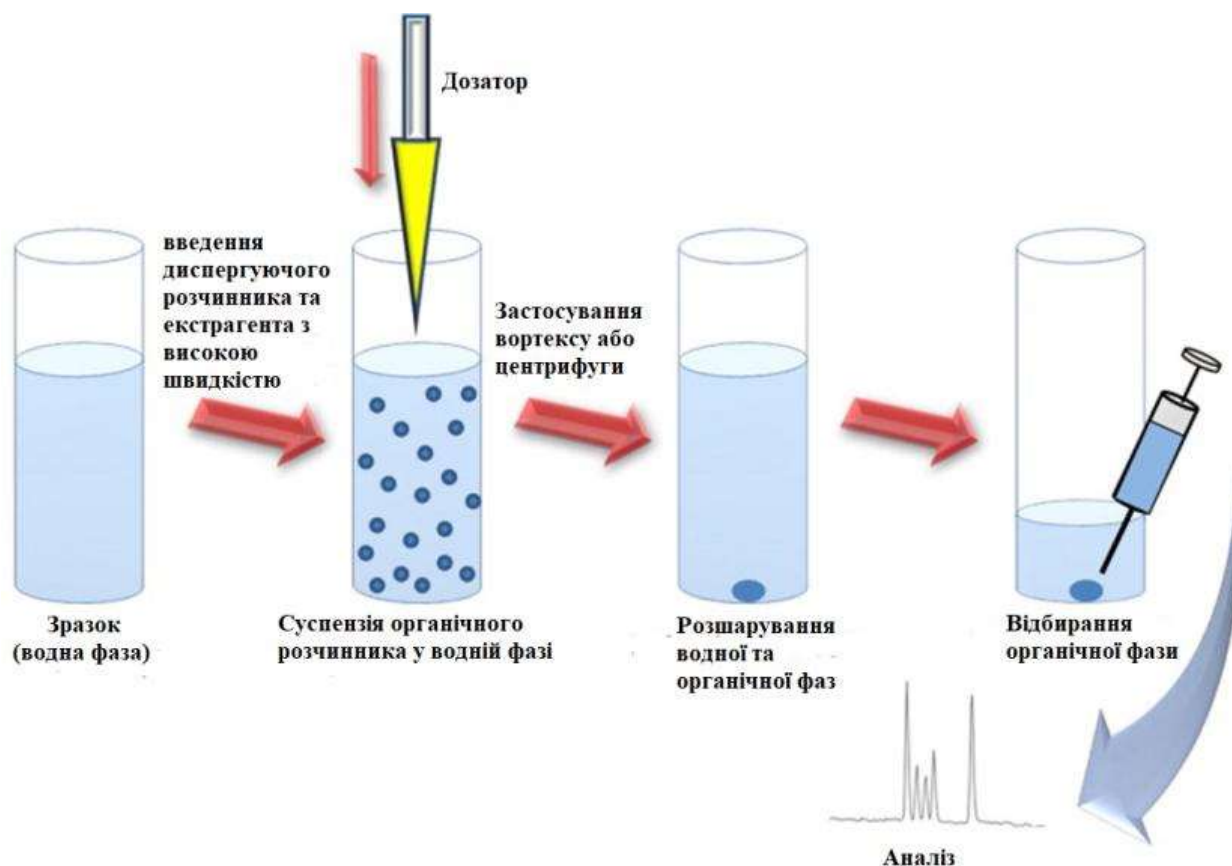


Рисунок 3.53. Схематичне зображення процесу мікроекстракції

У водну фазу, в якій міститься аналіт, за допомогою мікрошприца або дозатора на високій швидкості впорскують органічну фазу, яка містить органічний та дисперсійний розчинники. Дисперсійний розчинник підбирають таким чином, щоб він був розчинний як у водній так і в органічній фазах. Найчастіше дисперсійними розчинниками виступають етанол або ацетон [46].

Введення на високій швидкості органічної фази у водну призводить до того, що органічний розчинник розбивається на дрібні краплини тим самим утворюючи суспензію. Тисячі маленьких краплин органічного розчинника оточені диспергуючим розчинником мають велику площу поверхні, яка сприяє швидшому переходу аналіту з водної в органічну фазу.

За допомогою вортекса або центрифуги здійснюється розділення двох фаз. Так як органічний розчинник здебільшого підбирається таким чином, щоб він був важчий за воду, то у більшості випадків органічна фаза знаходиться на дні.

За допомогою мікрошприца відбирається органічна фаза та переноситься у мікрокювету з подальшим фотометруванням [47].

3.5.1. Мікроекстракційне дослідження взаємодії іонів Cu(II) з MBnTAN

Комплексна сполука Cu-MBnTAN добре екстрагується у органічні розчинники. З метою розроблення методики мікроекстракційного спектрофотометричного визначення купруму було обрано ряд розчинників, а саме: циклогексан, гексан, дихлорметан, хлороформ, чотирихлористий вуглець, 1,2-дихлоретан, тетрахлоретилен, толуен та метилізобутилкетон.

Для вибору екстрагента було виготовлено водно-етанольний розчин комплексної сполуки $2,0 \times 10^{-5}$ моль/л об'ємом 5 мл. Об'єм органічного розчинника становив 0,5 мл.

В таблиці 3.17 наведені ефективні значення молярних коефіцієнтів для екстрактів комплексної сполуки. З таблиці видно, що комплексні сполуки у гексані та циклогексані мають дещо нижче значення молярного коефіцієнту, також вилучення комплексної сполуки значно гірше порівняно з іншими розчинниками. Найоптимальнішими розчинниками виявилися хлороформ, чотирихлористий вуглець та толуен. При аналізі спектрів розчинів хлороформу було виявлено, що органічна фаза містить певну кількість води тож не є придатним для цієї методики (рис. 3.54). Толуен є легшим за воду, тож буде важко відбирати малі кількості для аналізу. Найоптимальнішим є чотирихлористий вуглець, який і був в подальшому використаний для екстракції.

Так як реагент приготовлений у етанолі, як диспергуючий розчинник було використано етанол. Було перевірено вплив кількості диспергуючого розчинника на екстракцію комплексної сполуки Cu-MBnTAN у чотирихлористий вуглець (рис. 3.55). Дослідження показало, що оптимальним об'ємом етанолу є 0,50 мл. Додавання меншої кількості етанолу призводить до неповної екстракції, а той же час додавання більшої кількості етанолу незначно впливає на значення оптичної густини.

Таблиця 3.17

Ефективні значення молярних коефіцієнтів комплексної сполуки Cu-MBnTAN екстрагованої в органічні розчинники та ступені вилучення, $\lambda = 590$ нм, рН = 3,0

Органічний розчинник	$\epsilon \times 10^{-4}, \text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$	$R_w, \%$
гексан	1,22	73
циклогексан	1,40	70
дихлорметан	1,82	86
хлороформ	1,95	91
чотирихлористий вуглець	1,89	93
1,2-дихлоретан	1,85	84
тетрахлоретилен	1,82	85
толуол	1,97	91
метилізобутилкетон	2,60	95

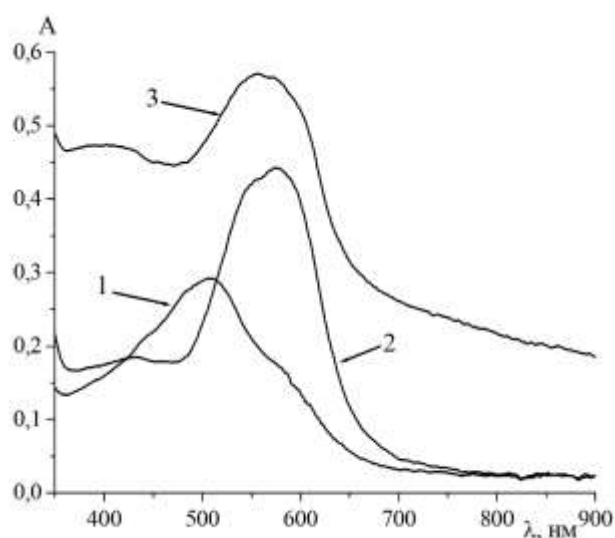


Рисунок 3.54. Спектри світлопоглинання Cu-MBnTAN екстрагованого у 1-гексан, 2 - чотирихлористий вуглець та 3 – хлороформ. $C(\text{Cu-MBnTAN}) = 2,0 \times 10^{-4}$ моль/л, рН = 3, $l = 1,0$

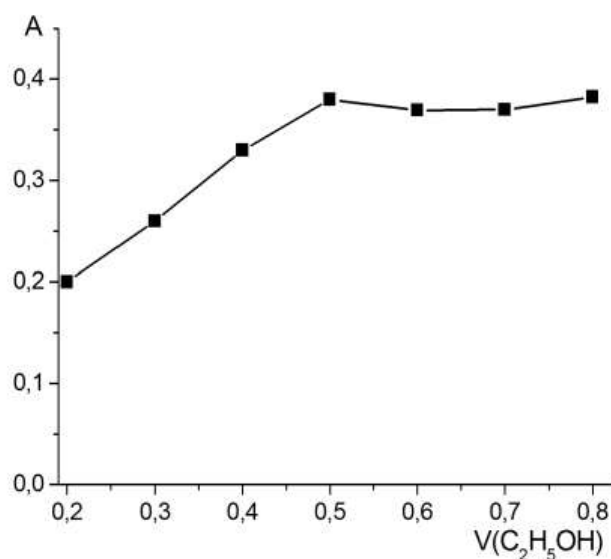


Рисунок 3.55. Залежність оптичної густини тетрахлорметанового екстракту комплексної сполуки від об'єму диспергуючого розчинника за 590 нм $C(MBnTAN) = 5,0 \times 10^{-6}$ моль/л, $C(Cu^{2+}) = 2,0 \times 10^{-6}$ моль/л, pH = 3, l = 1,0 см.

Досліджувався вплив об'єму екстрагенту (CCl_4) на ефективність вилучення комплексної сполуки з водної фази, яка містила 0,5 мл етанолу (таблиця 3.18). Об'єм водної фази становив 5,0 мл. Для цього досліджувалися такі об'єми розчинника: 50 мкл, 75 мкл, 100 мкл, 250 мкл та 500 мкл. 50 мкл виявилося не достатньо для ефективного вилучення комплексної сполуки та не достатньо для аналізу у мікрокуветі. В таблиці 3.18 наведені розраховані ступені одноразового вилучення комплексної сполуки за різної кількості екстрагенту. Як оптимальний об'єм CCl_4 було обрано 100 мкл.

Таблиця 3.18

Ступені вилучення Cu-MBnTAN в середовище CCl ₄	об'єм CCl ₄ , мкл			
	500	250	100	75
Ступінь вилучення	97	94	94	77
R _w , %	95	94	94	78
Середнє значення, %	96	94	93	78

Дослідження впливу часу екстрагування на ступінь вилучення показав, що найефективнішим є перемішування у вортексі впродовж 60 секунд. Застосування центрифуги є менш ефективне (рис. 3.56).

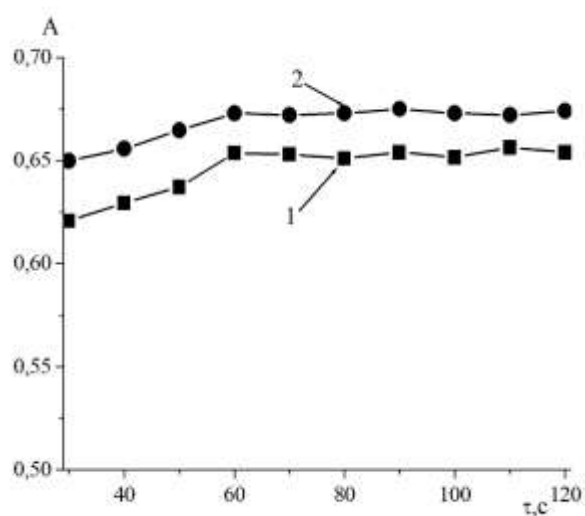


Рисунок 3.56. Залежність оптичної густини Cu-MBnTAN від часу перемішування у 1 – вортексі та 2 – центрифугі за 590 нм $C(\text{Cu-MBnTAN}) = 3,0 \times 10^{-4}$ моль/л, рН = 3, $l = 1,0$ см.

3.5.2. Мікроекстракційне дослідження взаємодії іонів Pd(II) з NBnTAN

Як показали попередні дослідження, зниження кількості етанолу у водно-етанольному розчині призводить до випадання комплексної сполуки в осад. З

цієї причини було здійснено пошук органічного розчинника, який можна було б використовувати як екстрагент. У таблиці 3.19 наведено максимальні довжини хвиль, а також значення молярних коефіцієнтів для реагенту та комплексної сполуки [48].

Дослідження проводилося наступним чином: водну фазу об'ємом 5,0 мл, яка містила 0,5 мл етанолу фотометрували та проводили екстракцію. Після відбирання органічної фази проводили повторне фотометрування водної фази. На підставі одержаних значень оптичних густин водної фази робився висновок про повноту екстракції, або про її відсутність.

З досліджених розчинників найвище значення молярного коефіцієнту для комплексної сполуки показали такі: ацетилацетон, метилізобутилкетон, трибутилфосфат. Для ацетилацетону екстракція NBnTAN проходить досить добре, що може негативно вплинути в подальшому для визначення іонів Pd(II) за наявності надлишку реагенту, так як краще екстрагуватиметься саме барвник а не комплексна сполука. Для трибутилфосфату розшарування водної та органічної фаз забирає досить багато часу, тому як екстрагент було вибрано метилізобутилкетон для якого спостерігається менше значення молярного коефіцієнту для NBnTAN, ніж для комплексної сполуки. Спектри поглинання 3-нітропохідного та комплексної сполуки з іонами Pd(II) представлені на рисунку 3.57 [48].

Умови утворення комплексної сполуки були такі ж, як і у випадку водно-етанольних розчинів, а саме: рН 1,1 забезпечували HCl та 2-кратний надлишок реагента 3 рисунку 3.57 легко бачити, що на відміну від водно-етанольних розчинів спектр комплексної сполуки характеризується смугою поглинання з двома максимумами за 680 та 747 нм. Як і у попередньому випадку максимум за 747 нм є перспективнішим для розроблення методики визначення.

Таблиця 3.19

Хіміко-аналітичні характеристики NBnTAN та його сполуки з іонами Pd(II)

Розчинник	реагент		сполука		Розчинник	реагент		сполука	
	λ	$\varepsilon \times 10^{-3}$	λ	$\varepsilon \times 10^{-3}$		λ	$\varepsilon \times 10^{-3}$	λ	$\varepsilon \times 10^{-3}$
Циклогексан	480	3,30*	-	-	Дихлорметан	481	6,95*	-	-
Ацетилацетон	482	10,71	680	11,23	Хлороформ	480	6,56*	-	-
1-деканол	485	7,36	680	4,12	n-бутилацетат	483	7,74	680	3,82
Ізобутил ацетат	482	7,43	679	5,76	Триетиламін	547	6,59	567	6,25
Чотирихлористий вуглець	481	6,91	-	-	n-амілацетат	483	7,81	680	6,47
Метилізобутил кетон	482	7,80	680	10,42	n-пропанол	480	10,45	679	7,83
1-октанол	484	7,74	680	5,69	Толуен	480	3,54	684	7,78
n-гептан	484	4,03*	-	-	n-бутанол	483	5,16	678	3,12*
Трибутил фосфат	483	5,83	679	11,71	n-пентанол	483	8,30	679	4,97
n-гексан	481	3,96*	-	-	Ксилен	482	8,35*	685	5,63

- екстракція не проходить

* екстракція не повна

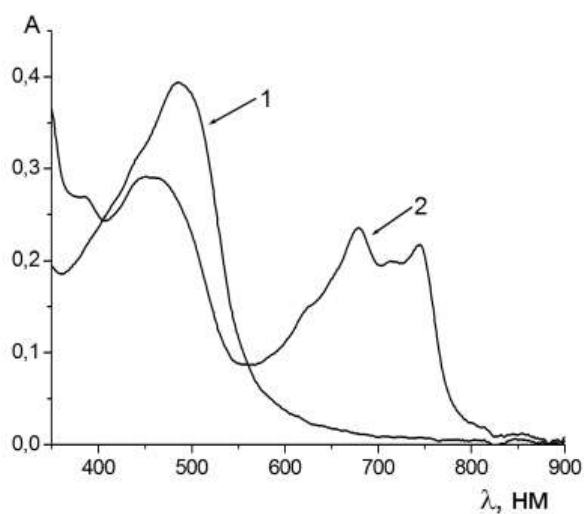


Рисунок 3.57. Спектри світлопоглинання метиліобутилкетонових розчинів NBnTAN за відсутності (1) та за наявності (2) іонів Pd^{2+} (2). $C(\text{Pd}^{2+}) = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{NBnTAN}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л, , $\text{pH} = 1,1$, $l = 1,0$ см.

Оптимальна кількість органічної фази для мікроекстракції є досить важливою, оскільки екстракція здійснюється мінімальним об'ємом органічної фази. Процес екстракції проводився з водною фазою об'ємом 10,0 мл. Мікроекстракцію проводили з об'ємами органічної фази: 1,00 мл, 0,75 мл, 0,50 мл та 0,25 мл. Встановлено, що ступінь вилучення комплексної сполуки залишається однаковим для 1,0-0,5 мл, тоді як менші кількості розчинника змішуються з водною фазою. Оптимальним об'ємом метиліобутилкетону обрано 0,50 мл (табл. 3.20) [48].

Таблиця 3.20

Ступені вилучення NBnTAN- Pd(II) в середовище метилізобутилкетону

	об'єм екстрагенту, мл			
	1,00	0,75	0,50	0,25
Ступінь вилучення R_w , %	96	95	93	78
	94	95	93	79
	95	94	90	80
Середнє значення, %	95	95	92	79

На рис. 3.58 наведено залежність поглинання комплексної сполуки від кількості диспергуючого розчинника. При додаванні 0,2-0,8 мл етанолу до водної фази під час екстракції спостерігається збільшення світлопоглинання системи, тому етанол є ефективним диспергуючим розчинником для цієї системи. В інтервалі від 0,8 до 1,0 мл етанолу спостерігалася незначна зміна поглинання, що може свідчити про оптимальні умови переходу комплексної сполуки з водної фази в органічну. Додавання більше 1,0 мл диспергуючого розчинника призводить до часткового змішування органічної та водної фаз, тому поглинання органічної фази різко зростає за рахунок зменшення об'єму органічної фази. Коли додається 1,8 мл або більше етанолу, органічна фаза змішується з водною фазою, і вимірювання оптичної густини стає неможливим. Встановлено, що для цієї системи оптимальним є додавання 1,0 мл етанолу [48].

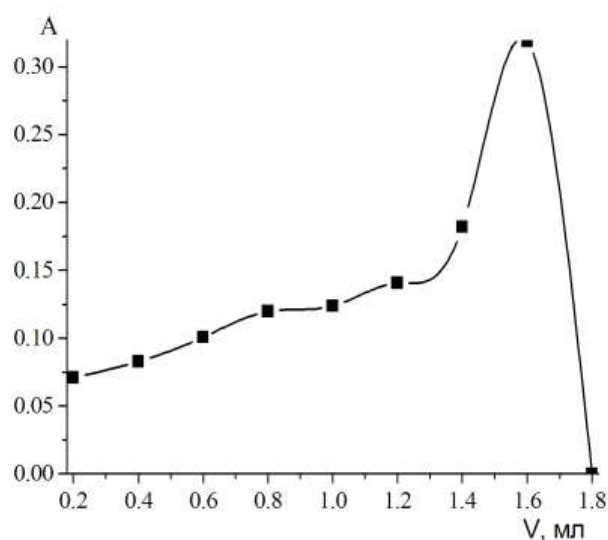


Рисунок 3.58. Вплив об'єму диспергуючого розчинника на вилучення NBnTAN-Pd. $C(\text{NBnTAN}) = 3,0 \times 10^{-6}$ моль/л, $C(\text{Pd(II)}) = 1,0 \times 10^{-6}$ моль/л, $\text{pH} = 1,0$, $\lambda = 747$ нм.

Вплив концентрації реагенту на мікроекстракційне визначення Pd(II) проводили в діапазоні концентрацій від $1,0 \times 10^{-6}$ до $5,0 \times 10^{-5}$ моль/л. Результати показали, що поглинання зростає зі збільшенням концентрації реагенту до $2,0 \times 10^{-5}$ моль/л, а потім залишається постійним (рис. 3.59). У цьому дослідженні в якості оптимальної концентрації було обрано $2,0 \times 10^{-5}$ моль/л реагенту [48].

Визначення часу екстракції для мікроекстракції є досить важливим, оскільки необхідно, щоб комплексна сполука була якомога повніше екстрагована в органічну фазу під час аналітичних процедур. У даній роботі досліджено вплив часу екстракції в інтервалі від 30 с до 5 хв (рис. 3.60). Встановлено, що після 1 хв екстрагування оптична густина практично не змінюється. Завдяки великій площі поверхні між водною та органічною фазами комплексна сполука досить швидко екстрагується в органічну фазу, і такий малий час екстракції дозволяє розробити швидку аналітичну методику для виявлення паладію, оскільки час екстракції є типовим лімітуючим етапом у методах мікроекстракції.

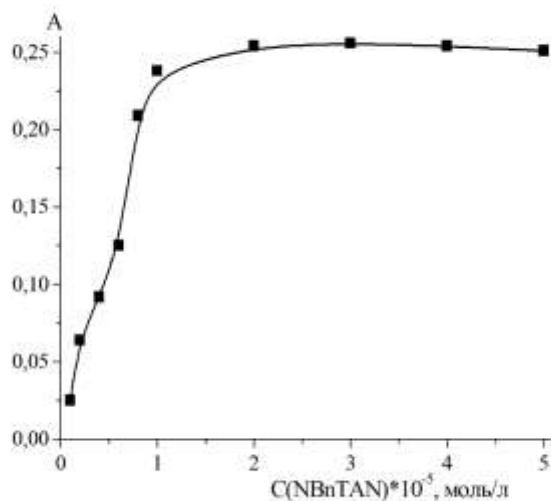


Рисунок 3.65. Вплив об'єму NBnTAN на утворення NBnTAN-Pd та вилучення сполуки з водної фази. $C(\text{NBnTAN}) = 2,0 \times 10^{-6}$ моль/л, $C(\text{Pd(II)}) = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 1,0$, $\lambda = 747$ нм, $l = 1,0$ см.

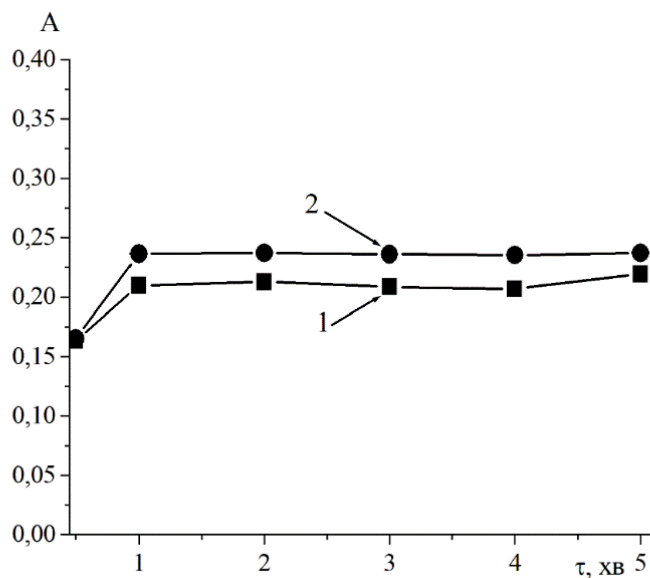


Рисунок 3.66. Залежність оптичної густини NBnTAN-Pd від часу перемішування у 1 – вортексі та 2 – центрифугі за 747 нм $\text{pH} = 1,0$, $l = 1,0$ см; $C(\text{NBnTAN}) = 2,0 \times 10^{-6}$ моль/л, $C(\text{Pd(II)}) = 1,0 \times 10^{-6}$ моль/л,.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Наведено спектрофотометричні характеристики досліджуваних реагентів. Розраховані ефективні значення молярних коефіцієнтів похідних VnTAN (NBnTAN, MBnTAN та MOBnTAN) та ІТУВА, та НРІТ. Встановлено, що практично для всіх досліджуваних середовищ ефективний молярний коефіцієнт світлопоглинання для 3-нітропохідного VnTAN є меншим, порівняно з MBnTAN та MOBnTAN. Наприклад для NBnTAN у середовищі етанолу він становить $0,83 \times 10^3 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$, а для MBnTAN та MOBnTAN у цих умовах – $1,3 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$. Встановлено, що природа замісника для похідних VnTAN практично не впливає на положення максимуму у спектрі світлопоглинання реагентів у етанольних, водно-етанольних розчинах та в середовищі органічних реагентів.

Розраховано умовні константи кислотності MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN ($pK_{a1} = 0; 0,37$ та $0,39; pK_{a2} = 8,8, 8,7$ та $8,7$ відповідно). Значення констант кислотності вказують на можливість утворення комплексних сполук у широкому діапазоні кислотності середовища.

Спектрофотометричним методом підтверджена взаємодія азолідонів з іонами платинових металів, зокрема ІТУВА з іонами Pd(II) та НРІТ з іонами Ir(IV). Комплексна сполука в цих системах утворюється зі співвідношенням компонентів метал : азолідон = 1:1.

Спектрофотометрично доведено утворення комплексних сполук похідних VnTAN з іонами Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II) та Pd(II). Значення максимуму поглинання для комплексних сполук з 3-нітропохідним завжди зсунуте у бік коротших хвиль порівняно з комплексними сполуками з 4-метил та 4-метокси похідними. Встановлено, що при взаємодії 4-метил та 4-метокси похідних з іонами Co(II) різниця між максимумами поглинання комплексних сполук становить 30 нм, а при взаємодії цих реагентів з іонами Cd(II) різниця становить 55 нм (водно-етанольне середовище). Дослідження впливу кислотності середовища показало, що комплексні сполуки MOBnTAN з іонами металів існують у вузькому діапазоні значень кислотності середовища порівняно з MBnTAN. Встановлено, що природа замісника не впливає на співвідношення компонентів у комплексній сполуці і для усіх випадків становить 1:2 (метал : реагент).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Тупис А.М. Спектрофотометрія сполук 1-(5-бензилтіазол-2-іл) азнафтален-2-олу з іонами перехідних металів та застосування їх в аналізі: дис. канд. хім. наук: 02.00.02 – аналітична хімія. Львів. 2017. 228 с.
2. Tupys A., Kalembkiewicz J., Ostapiuk Y., Matiichuk V., Tymoshuk O., Woźnicka E., Buczynski Ł. Synthesis, structural characterization and thermal studies of a novel reagent 1-[(5-benzyl-1, 3-thiazol-2-yl) diazenyl] naphthalene-2-ol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. Vol. 127. No. 3. P. 2233-2242. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5784-0>
3. Fizer M., Sidey V., Tupys A., Ostapiuk Y., Tymoshuk O., Bazel Y. On the structure of transition metals complexes with the new tridentate dye of thiazole series: Theoretical and experimental studies. *Journal of Molecular Structure*. 2017. Vol. 1149. P. 669-682. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.037>
4. Tupys A., Tymoshuk O. 1-(5-Benzylthiazol-2-yl) azonaphthalen-2-ol—a new reagent for the determination of Pd (II). *Acta Chimica Slovaca*. 2015. Vol. 8. No. 1. P. 59-64. <https://doi.org/10.1515/acs-2015-0011>
5. Пат. 101863 Україна, МПК G01J 1/48, G01N 21/29 Спосіб спектрофотометричного визначення паладію(II) / Тупис А.М., Тимошук О.С.; заявник і патентовласник Львівський національний університет ім. І. Франка. – № u201500685, заявл. 28.01.2015; опубл. 12.10.2015, Бюл. №19.
6. Tupys A., Tymoshuk O., Rydchuk P. Spectrophotometric investigation of Cu (II) ions interaction with 1-(5-benzylthiazol-2-yl) azonaphthalen-2-ol. *Chemistry & chemical technology*. 2016. Vol. 10. No. 1. P. 19-26.
7. Tupys A., Tymoshuk O., Tupys K., Kalembkiewicz J. Improving the determination of Cu (II) ions with 1-(5-benzylthiazol-2-yl) azonaphthalen-2-ol using micellar solutions of Triton X-100. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2016. Вип. 57. No. 1. С. 249-258.
8. Тупис А. М., Тимошук О. С., Ридчук П. В. Застосування 1-(5-бензилтіазол-2-іл) азнафтален-2-олу в екстракційно-фотометричному аналізі вмісту

- основних забруднювачів ґрунту (міді, цинку, кадмію і свинцю). *Методи та об'єкти хімічного аналізу*. 2015. Вип. 10. No. 2. С. 80-88.
9. Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y., Tymoshuk O., Imrich J., Šandrejová J. A simple non-extractive green method for the spectrophotometric sequential injection determination of copper (II) with novel thiazolylazo dyes. *RSC advances*. 2018. Vol. 8. No. 29. P. 15940-15950.
<https://doi.org/10.1039/C8RA02039F>
 10. Тупис А., Тимошук О., Підлипний Н., Матійчук В. Екстракційно-фотометричне дослідження взаємодії Zn (II) з використанням 1-(5-бензил-2-тіазоліл)-азо-2-нафтолу. *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2011. Вип. 52. С. 197-202.
 11. Tupys A.M., Tymoshuk O.S. Екстракційно-фотометричне визначення кадмію (II) за допомогою 1-(5-бензилтіазол-2-іл) азнафтален-2-олу. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2015. Vol. 23. No. 1. P. 50-58.
<https://doi.org/10.15421/081507>
 12. Пат. 90459 Україна, МПК G01J 1/48, G01J 3/12, G01N 1/28, G01N 21/00, G01N 21/29. Спосіб спектрофотометричного визначення кадмію(II) / Тупис А.М., Тимошук О.С.; заявник і патентовласник Львівський національний університет ім.І. Франка. – № u201400019, заявл. 08.01.2014; опубл. 26.05.2014, Бюл. №10.
 13. Tupys A., Tymoshuk O. Extraction-Photometric Determination Of Cobalt Using 1-(5-benzyl-2-thiazolyl)-azo-2-naphthol. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Vol. 54. P. 193-199.
 14. Tupys A., Kalemekiewicz J., Bazel Y., Zapala L., Dranka M., Ostapiuk Y., Woźnicka E. 1-[(5-Benzyl-1, 3-thiazol-2-yl) diazenyl] naphthalene-2-ol: X-ray structure, spectroscopic characterization, dissociation studies and application in mercury (II) detection. *Journal of Molecular Structure*. 2017. Vol. 1127. P. 722-733. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.119>
 15. Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y., Tymoshuk O., Matiychuk V. A green cloud-point microextraction method for spectrophotometric determination of Ni (II)

- ions with 1-[(5-benzyl-1, 3-thiazol-2-yl) diazenyl] naphthalene-2-ol. *Journal of Molecular Liquids*, 2017. Vol. 242. P. 471-477.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.047>
16. Олексів Л.В. Нові азолідонові похідні в новій молекулярній спектоскопії: дис. канд. хім. наук: 02.00.02 – аналітична хімія. Львів. 2015. 209 с.
 17. Lozynska L., Tymoshuk O., Chaban T. Spectrophotometric studies of 4-[n'-(4-imino-2-oxo-thiazolidin-5-ylidene)-hydrazino]-benzenesulfonic acid as a reagent for the determination of Palladium. *Acta Chimica Slovenica*. 2015. Vol. 62. No. 1. P. 159-167. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2014.866>
 18. Lozynska L., Tymoshuk O. Spectrophotometric investigation of palladium (II) ions interaction with 5-Hydroxyimino-4-imino-1, 3-thiazolidin-2-one. *Chemistry & chemical technology*. 2013. Vol. 7. No. 4. P. 391-396.
 19. Лозинська Л. В., Тимошук О. С., Чабан Т. І. 5-гідроксиіміно-4-іміно-1, 3-тіазолідін-2-он як новий аналітичний реагент для спектрофотометричного визначення Pd (II). *Методи та об'єкти хімічного аналізу*. 2014. Вип. 9. № 1. С. 50-54.
 20. Lozynska L., Tymoshuk O., Rydchuk P. Spectrophotometric method for palladium determination using 5-hydroxyimino-4-imino-1, 3-thiazolidin-2-one and application to the analysis of intermetallides. *Chemistry of metals and alloys*. 2014. Vol. 7. No. 1-2. P. 119-122.
 21. Ридчук П., Лабик О., Олексів Л., Тимошук О. Вольтамперометричне визначення Pd (II) за зниженням катодного піка 5-гідроксиіміно-4-іміно-1, 3-тіазолідін-2-ону. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2020. Вип.61. Ч. 1. С. 165-177. <https://doi.org/10.30970/vch.6101.165>
 22. Лозинська Л. В., Тимошук О. С., Врублевська Т. Я. Аналіз багатокомпонентних систем на вміст іридію та паладію. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2014. Вип. 50. № 6. С. 89–94.
 23. Lozynska L., Tymoshuk O. Спектрофотометричне дослідження взаємодії 4-іміно-1,3-тіазолідін-2,5-діон-5-оксиму з іонами іридію(IV). *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2014.. Вип. 55. Ч. 1. С. 275–282.

24. Лозинська Л. В., Тимошук, О. С. 5-гідроксиіміно-4-іміно-1, 3-тіазолідин-2-он-новий реагент для спектрофотометричного визначення іонів родію (III). *Вопросы химии и химической технологии*. 2014. №1. С. 80–85.
25. Пат. 91160 Україна, МПК51 G01J 1/48, G01J 3/00. Спосіб спектрофотометричного визначення платини (IV) / Лозинська Л.В., Тимошук О.С.; заявник і власник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № у 201400073; заявл. 08.01.2014; опубл. 25.06.2014, Бюл. № 12.
26. Rydchuk P., Tymoshuk O., Oleksiv L., Chaban T., Matiychuk V. Voltammetric Determination of Pt (IV) using 5-Hydroxyimino-4-imino-1, 3-thiazolidine-2-one. *Methods Objects Chem. Anal.* 2019. Vol. 14. No. 3. p. 130-139.
[DOI: 10.17721/moca.2019.130-139](https://doi.org/10.17721/moca.2019.130-139)
27. Tymoshuk O., Oleksiv L., Rydchuk P., Chaban T., Tymoshuk S., Matiychuk V. Spectrophotometric study of the interaction of platinum (IV) with new derivatives of azolidones. *Chemistry and Chemical Technology*. 2020. Vol. 14. No. 2. P. 139-145. <https://doi.org/10.23939/chcht14.02.139>
28. Tymoshuk O., Oleksiv L., Khvalbota L., Chaban T., Patsay I. Spectrophotometric determination of Ru (IV) using 5-hydroxyimino-4-imino-1, 3-thiazolidin-2-one as a novel analytical reagent. *Acta Chimica Slovenica*. 2019. Vol. 66. No. 1. P. 62-69.
<http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2018.4448>
29. Tymoshuk O. S., Fedyshyn O. S., Oleksiv L. V., Rydchuk P. V., Matiychuk V. S. Spectrophotometric determination of palladium (II) Ions using a new reagent: 4-(N'-(4-imino-2-oxo-thiazolidine-5-ylidene)-hydrazino)-benzoic acid (p-ITYBA). *Journal of Chemistry*. 2020.
<https://doi.org/10.1155/2020/8141853>
30. Tymoshuk O., Oleksiv L., Fedyshyn O., Rydchuk P., Matiychuk V., Chaban, T. A New Reagent for Spectrophotometric Determination of Ir (IV): 5-[2-(4-Hydroxyphenyl) hydrazineylidene]-4-iminothiazolidin-2-one (HPIT). *Acta Chimica Slovenica*. 2020. Vol. 67. No. 3. P. 970-976.
<http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2020.6046>

- 31 Snigur D. V., Chebotarev A. N., Bevziuk K. V. Acid–base properties of azo dyes in solution studied using spectrophotometry and colorimetry. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2018. Vol. 85. No. 1. P. 21-26.
<https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
- 32 Zevatskii, Y. E., Samoilov D. V., Mchedlov-Petrosyan N. O. Contemporary methods for the experimental determination of dissociation constants of organic acids in solutions. *Journal of General Chemistry*. 2009. Vol. 79. No. 9. P. 1859-1889. <https://doi.org/10.1134/S1070363209090138>
- 33 Zevatskii Y. E., Samoilov D. V. Modern methods for estimation of ionization constants of organic compounds in solution. *Journal of Organic Chemistry*. 2011. Vol. 47. No. 10. P. 1445-1467.
<https://doi.org/10.1134/S1070428011100010>
- 34 Schürmann G. Modelling pKa of carboxylic acids and chlorinated phenols. *Quantitative Structure-Activity Relationships*. 1996. Vol. 15. No. 2. P. 121-132. <https://doi.org/10.1002/qsar.19960150206>
- 35 Schürmann G., Cossi M., Barone V., Tomasi J. Prediction of the pKa of carboxylic acids using the ab initio continuum-solvation model PCM-UAHF. *The Journal of Physical Chemistry A*. 1998. Vol. 102. No. 33. P. 6706-6712.
<https://doi.org/10.1021/jp981922f>
- 36 Kokesh F. C., Westheimer F. H. Reporter group at the active site of acetoacetate decarboxylase. II. Ionization constant of the amino group. *Journal of the American Chemical Society*. 1971. Vol. 93. No. 26. P. 7270-7274.
<https://doi.org/10.1021/ja00755a025>
- 37 Namazian M., Kalantary-Fotooh F., Noorbala M. R., Searles D. J., Coote M. L. Møller–Plesset perturbation theory calculations of the pKa values for a range of carboxylic acids. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2006. Vol. 758. No. 2-3. P. 275-278. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2005.10.024>
- 38 Ebead Y. H., Salman H. M. A., Abdellah M. A. Experimental and theoretical investigations of spectral, tautomerism and acid-base properties of Schiff bases

- derived from some amino acids. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2010. Vol. 31. No. 4. P. 850-858. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.04.850>
- 39 Ebead Y. H. The role of the medium on the acid dissociation constants of some azo dyes in view of experimental and theoretical data. *Journal of Molecular Structure*. 2010. Vol. 982. No. 1-3. P. 100-106. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.08.013>
- 40 Yarlıgan S., Öğretir C., Kaynak B. E. R. R. İ. N., & Esenoğlu E. A study on acid–base properties and hydrogen bonding of some 2-substituted benzimidazoles in aqueous phase using semi-empirical methods. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2002. Vol. 586. No. 1-3. P. 9-16. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(02\)00029-5](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(02)00029-5)
- 41 Fedyshyn O., Rydchuk P., Patsay I., Tymoshuk O. Спектрофотометричне визначення іонів кадмію (II) з новим тiazолілазо реагентом. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2022. Вип. 63. Ч. 1. С. 207-216. <https://doi.org/10.30970/vch.6301.207>
- 42 Yamini Y., Rezazadeh M., Seidi, S. Liquid-phase microextraction–The different principles and configurations. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 112. P. 264-272. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.06.010>
- 43 Jalili V., Barkhordari A., Ghiasvand A. A comprehensive look at solid-phase microextraction technique: A review of reviews. *Microchemical Journal*. 2020. Vol. 152. 104319. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104319>
- 44 Rutkowska M., Płotka-Wasyłka J., Sajid M., Andruch, V. Liquid–phase microextraction: A review of reviews. *Microchemical Journal*. 2019. Vol. 149, 103989. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.103989>
- 45 Tang S., Qi T., Ansah P. D., Fouemina J. C. N., Shen W., Basheer C., Lee H. K. Single-drop microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 108. P. 306-313. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.09.016>
- 46 Hashemi B., Zohrabi P., Kim K. H., Shamsipur M., Deep A., Hong, J. Recent advances in liquid-phase microextraction techniques for the analysis of environmental pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2017. Vol. 97. P. 83-95. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.08.014>

- 47 Campillo N., Gavazov K., Viñas P., Hagarova I., Andruch V. Liquid-phase microextraction: update May 2016 to December 2018. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2020. Vol. 55. No. 4. P. 307-326.
<https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1604537>
- 48 Bazel' Y., Sidey V., Fizer M., Fedyshyn O., Vojtekova V., Reiffová K., Tymoshuk O. Palladium determination with a new dye PNBTAN: Structural, UV-VIS, and DFT study. *Journal of Molecular Structure*. 2021. Vol. 1246, P. 131150.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131150>

РОЗДІЛ 4

ПОЛЯРОГРАФІЯ ПОХІДНИХ NBTAN ТА ЇХНІХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК З МЕТАЛАМИ

Азобарвники становлять найбільшу групу синтетичних барвників. Це 70% від усіх органічних барвників, які виробляють у світі [1]. Усі вони містять азогрупу ($-\text{N}=\text{N}-$) у своїй молекулярній структурі, що робить їх придатними для катодного вольтамперометричного визначення. Більшість з них також містять електрохімічно окиснювану групу $-\text{OH}$ на ароматичному кільці, що робить можливим їх визначення за допомогою анодної вольтамперометрії.

Зараз найпоширенішими методами визначення азобарвників є спектрофотометрія [2-4], хроматографія [5-8] і капілярний електрофорез [9-11]. Проте електрохімічні методи виглядають досить перспективними завдяки високій чутливості, простоті, дешевизні, короткому часу аналізу та можливості визначення одночасно кількох компонентів [12,13].

Чутливість і надійність електрохімічних методів безпосередньо залежать від характеристик робочих електродів. Найбільш часто використовуються робочі електроди для визначення електрохімічно відновлюваних органічних сполук на основі ртуті, різних форм вуглецю, а останнім часом на основі бісмуту або стибію. Їхня хімічна та/або біологічна модифікація зазвичай призводить до покращення чутливості та вибірковості, але робить визначення більш складним, трудомістким і часто менш надійним. Тому практичні лабораторії зазвичай віддають перевагу простим немодифікованим електродам.

Основним недоліком визначення азобарвників в катодній області є необхідність видалення розчиненого кисню, що ускладнює і подовжує визначення.

4.1. Поляррографія NBnTAN та MOBnTAN у водно-спиртових розчинах

Наявність азо- та гідроксильної груп у молекулі NBnTAN робить можливим дослідження реагента на ртутному електроді вольтамперометрично. Для цього було приготовано серію водно-етанольних розчинів з різною концентрацією NBnTAN та отримано поляррограми цих розчинів в широкому інтервалі потенціалу (рис. 4.1).

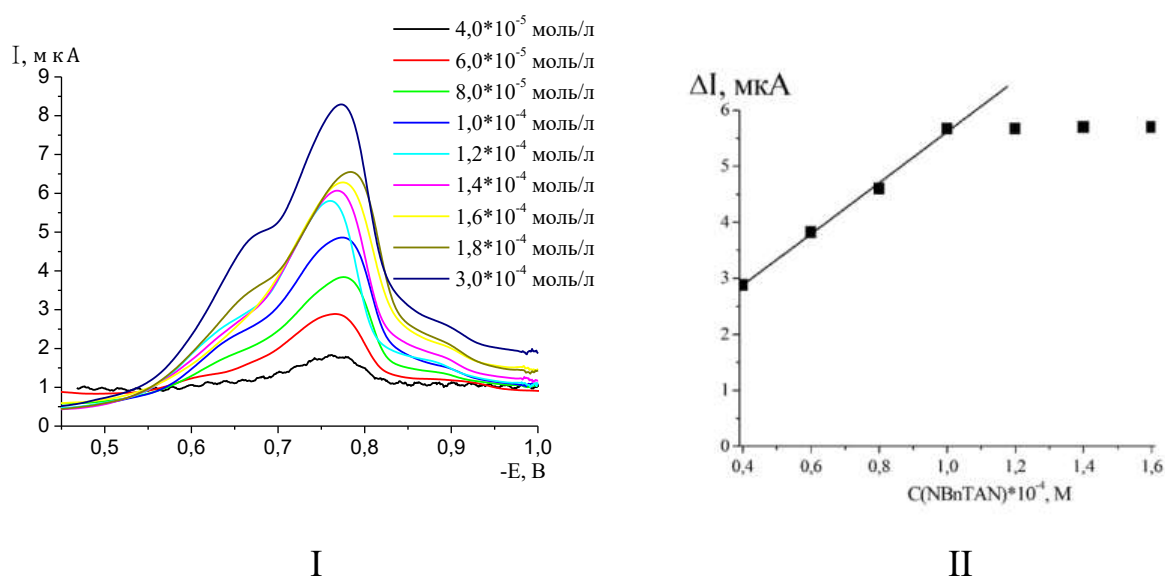


Рисунок 4.1 I - поляррограми водно-етанольних розчинів NBnTAN за різної концентрації реагенту та II - залежність поляррографічного струму від концентрації NBnTAN: $\text{pH} = 8$, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $V = 1,0\text{В/с}$, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 50\%$.

Дослідження поляррографічної поведінки реагенту показало, що NBnTAN відновлюється на ртутному електроді. Пік відновлення спостерігається за $E = -0,75$ В. Висота піку залежить прямо від концентрації реагенту, на рисунку 4.1 показана залежність значення поляррографічного струму від концентрації реагента.

Так, як реагент змінює форми існування залежно від кислотності середовища, було проведено перевірку впливу різної концентрації іонів гідрогену на поляррограми NBnTAN (рис. 4.2, 4.3). Для цього було обрано

фіксовану концентрацію NBnTAN ($C = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л) та змінювали значення рН за допомогою розчинів HCl та NaOH.

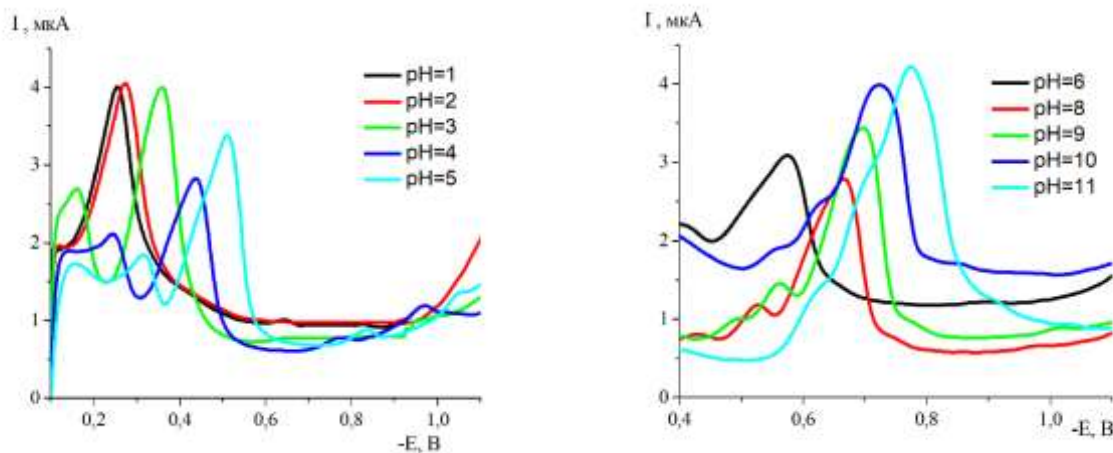


Рисунок 4.2. Полярограми водно-етанольних розчинів NBnTAN ($C(\text{NBnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л) за різної кислотності середовища; $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $V = 1,0$ В/с, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 50\%$.

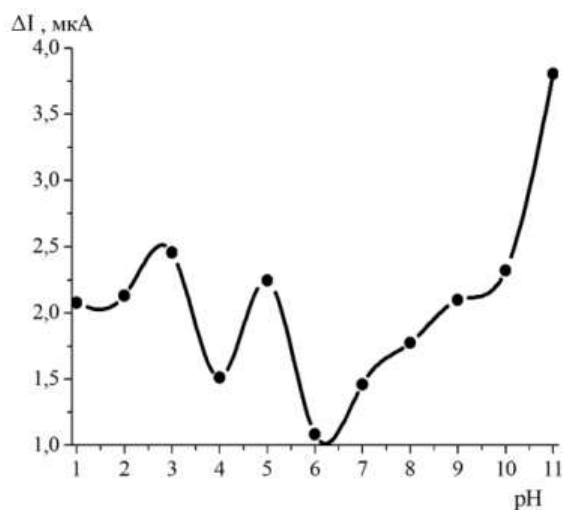


Рисунок 4.3. Залежність полярографічного струму водно-етанольних розчинів NBnTAN від рН середовища $C(\text{NBnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $V = 1,0$ В/с, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 50\%$.

Як і передбачалось, зі зменшенням кислотності середовища спостерігається зсув піка відновлення у більш від'ємні значення потенціалу.

Залежність потенціалу піку відновлення NBnTAN від кислотності середовища представлена на рис. 4.4.

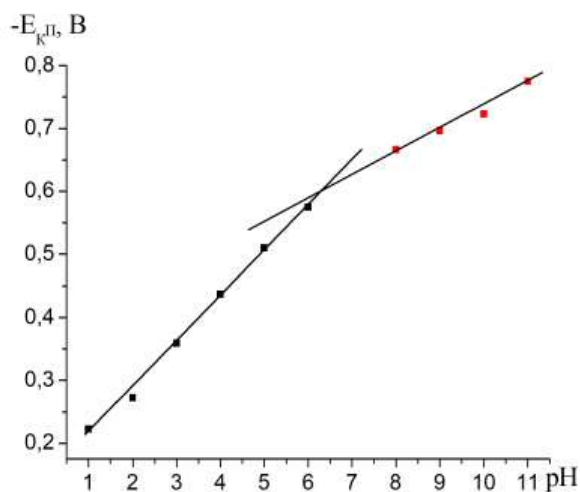
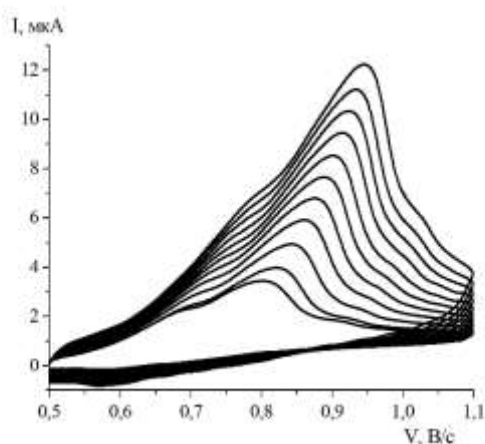


Рисунок 4.4. Залежність потенціалу відновлення від кислотності середовища $C(\text{NBnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $V = 1,0$ В/с, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48\%$.

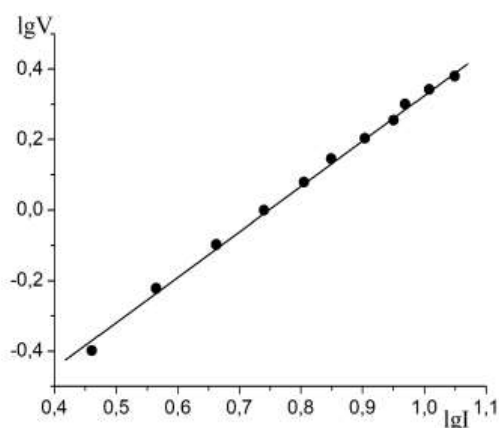
Така поведінка є характерною для тіазолілазобарвників, так як зі зміною кислотності середовища змінюється механізм відновлення азо-групи в складі реагента. Проаналізувавши літературні дані [14,15] встановлено, що в результаті першої стадії відновлення на ртутному електроді утворюється гідразо-похідне, яке при подальшому зростанні рН на другій стадії відновлення перетворюється на аміно-похідне. Варто зазначити, що не тільки положення піку відновлення та його висота носять інформативний характер, але й кут нахилу прямої у залежності потенціалу піку відновлення від кислотності середовища. Так, з рисунку 4.4 видно, що в процесі відновлення беруть участь іони гідрогену: в інтервалі рН = 1,0÷6,0 кут нахилу дорівнює 0,07 В/рН, а в інтервалі рН = 7,0÷11,0 кут нахилу дорівнює 0,03 В/рН. У кислому середовищі на перенесення одного електрона в процесі відновлення припадає приблизно один протон, а при рН більше 7 – на два електрони припадає приблизно один іон гідрогену.

З метою визначення природи струму відновлення реагенту було проведено дослідження впливу швидкості розгортки потенціалу на полярограму NBnTAN (рис. 4.5 I).

Залежність логарифма величини полярографічного струму NBnTAN від логарифма швидкості розгортки потенціалу носить прямолінійний характер з кутовим коефіцієнтом близьким до 1 (рис. 4.5 II). Це вказує на адсорбційну природу струму відновлення реагенту.



I



II

Рисунок 4.5. I– Залежність полярографічного струму NBnTAN від швидкості розгортки потенціалу $V = 0.4 \div 2.4$ В/с та II - залежність логарифма величини полярографічного струму NBnTAN від логарифма швидкості розгортки потенціалу. $C(\text{NBnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48\%$.

4-метоксипохідне також відновлюється на р.к.е. Пік відновлення спостерігається за $E = -0,6$ В (рис. 4.6). Висота піку залежить прямо від концентрації реагенту, на рисунку 4.6 показана залежність значення полярографічного струму від концентрації реагента.

Перевірка впливу кислотності середовища показала, що зафіксовано дві форми існування реагенту. У сильнокислому середовищі ($\text{pH} = 1,0 \div 3,0$) реагент відновлюється за $E = -1,1$ В та вище (рис. 4.7), а за $\text{pH} = 4,0$ та вище піки відновлення спостерігаються за $E = -0,2$ В (рис. 4.7). Дослідження процесу

відновлення показало, що відновлення проходить у дві стадії як і для 3-нітропохідного. Для МОВнТАН кількість протонів, які беруть участь у реакції відновлення є такою ж як і для NBнТАН.

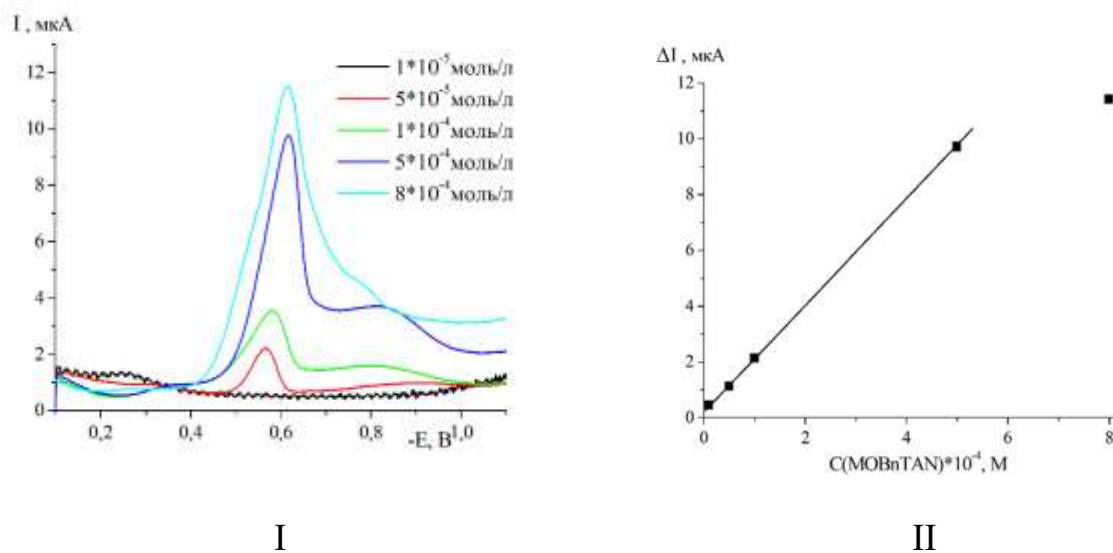


Рисунок 4.6 I - полярограми водно-етанольних розчинів МОВнТАН за різної концентрації реагенту та II - залежність полярографічного струму від концентрації МОВнТАН: $\text{pH} = 8$, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $V = 1,0$ В/с, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 50\%$.

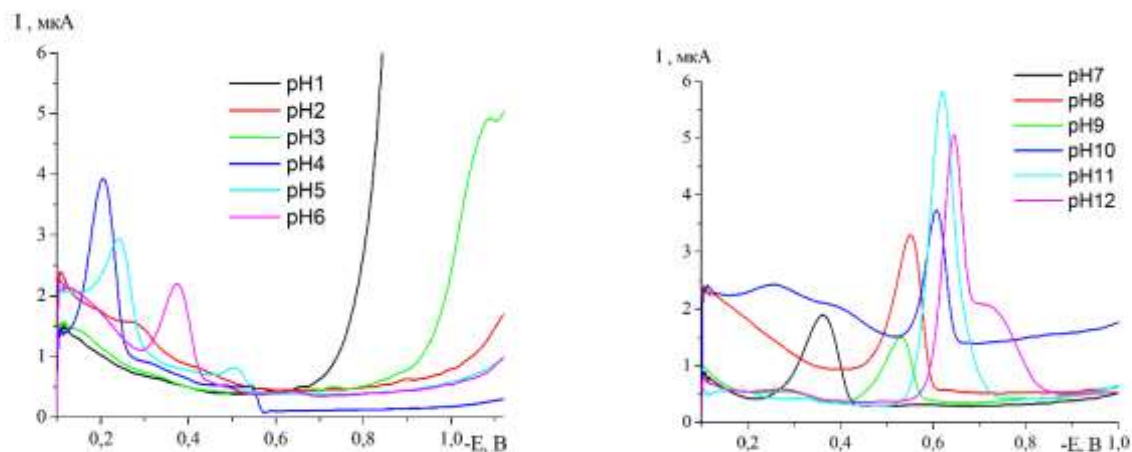


Рисунок 4.7. Полярограми водно-етанольних розчинів МОВнТАН ($C(\text{MOBnTAN}) = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) за різної кислотності середовища; $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $V = 1,0$ В/с, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 50\%$.

Як і передбачалось, зі зменшенням кислотності середовища спостерігається зсув піка відновлення у більш від'ємні значення потенціалу. Залежність полярографічного струму відновлення МОВnTAN від рН середовища представлена на рис. 4.8. Залежність потенціалу піку відновлення МОВnTAN від кислотності середовища представлена на рис. 4.9.

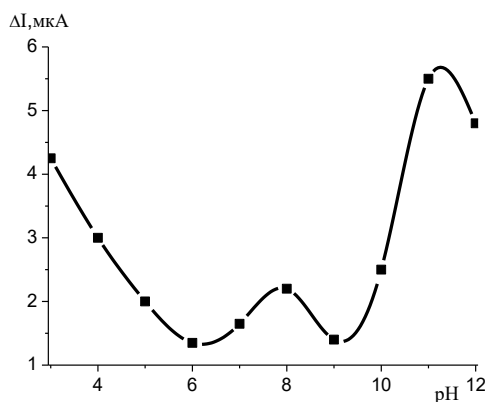


Рисунок 4.8. Залежність полярографічного струму водно-етанольних розчинів МОВnTAN від рН середовища $C(\text{МОВnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $V = 1,0$ В/с, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48\%$.

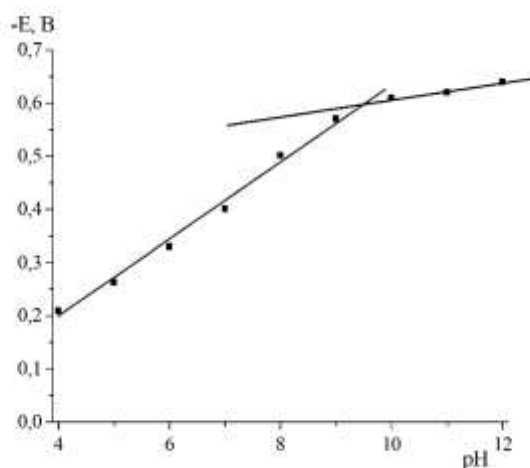
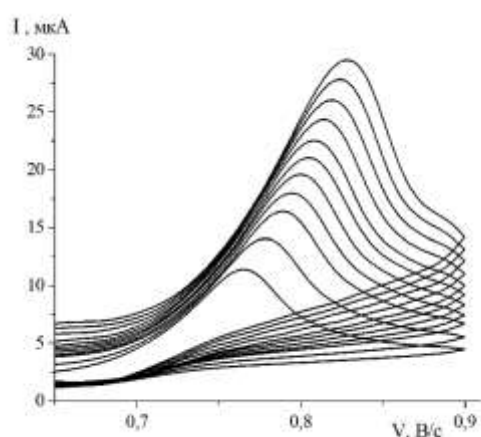


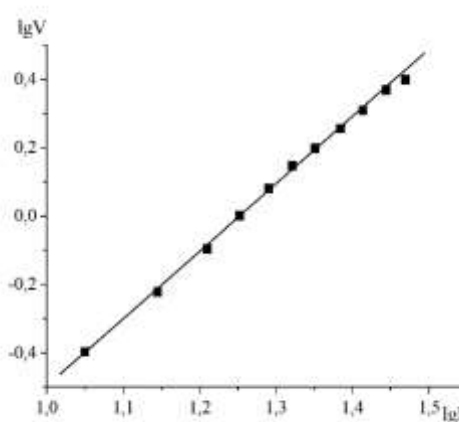
Рисунок 4.9. Залежність потенціалу відновлення від кислотності середовища $C(\text{МОВnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $V = 1,0$ В/с, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48\%$.

З метою визначення природи струму відновлення реагенту було проведено дослідження впливу швидкості розгортки потенціалу на полярограму МОВnTAN (рис. 4.10 I).

Залежність логарифма величини полярографічного струму МОВnTAN від логарифма швидкості розгортки потенціалу носить прямолінійний характер з кутовим коефіцієнтом близьким до 1 (рис. 4.10 II). Це вказує на адсорбційну природу струму відновлення реагенту.



I



II

Рисунок 4.10 I– Залежність полярографічного струму МОВnTAN від швидкості розгортки потенціалу $V = 0.4 \div 2.4$ В/с та II - залежність логарифма величини полярографічного струму МОВnTAN від логарифма швидкості розгортки потенціалу. $C(\text{МОВnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48\%$.

4.2 Полярографічне дослідження взаємодії NBnTAN з іонами Со(II).

Зважаючи на те, що NBnTAN утворює ряд комплексних сполук з перехідними металами, було проведено дослідження полярографічної активності комплексної сполуки NBnTAN із кобальтом (рис. 4.11) [16].

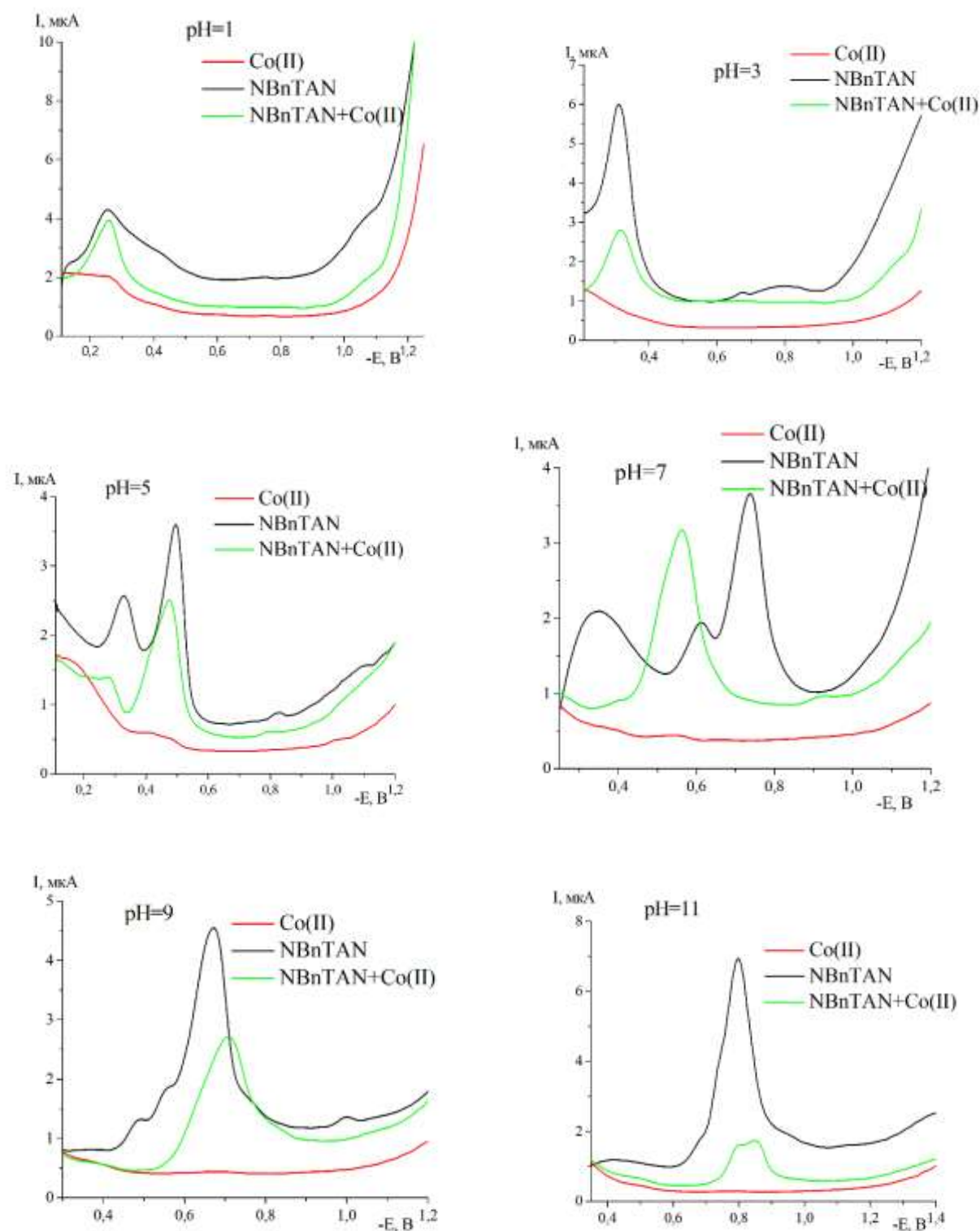


Рисунок 4.11 – Полярограми 48% етанольних розчинів Co(II), NBnTAN та NBnTAN+Co(II) за різних значень pH: $C(\text{NBnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Co(II)}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $V = 1,0$ В/с.

З одержаних полярограм видно, що комплексна сполука спостерігається у кислому та слабкокислому середовищі, як і у випадку спектрофотометричної детекції сигналу. Максимальна зміна струму є при рН 11,0, для піку відновлення реагенту за $E = -0,751$ В. Зважаючи на це, подальші дослідження проводилися при рН = 11,0.

Залежно від кислотності середовища як реагент так і Co(II) можуть змінювати форми існування, що в свою чергу суттєво впливає на комплексоутворення. Щоб зрозуміти, які форми існування Co(II) беруть участь у реакції була застосована програма Visual MINTEQ 3.1 [17], за допомогою якої були розраховані форми існування Co(II) у розчинах (Додаток В). З одержаних даних випливає, що Co^{2+} є домінуючою формою до рН = 8,0, зі зростанням рН форма існування змінюється на $\text{Co(OH)}_2(\text{aq})$, яка вступає в реакцію комплексоутворення. Дослідження впливу концентрації Co(II) на розподіл форм існування металу в розчині, показало, що форми існування не залежать від концентрації, оскільки за цих умов відсутнє утворення димерних форм.

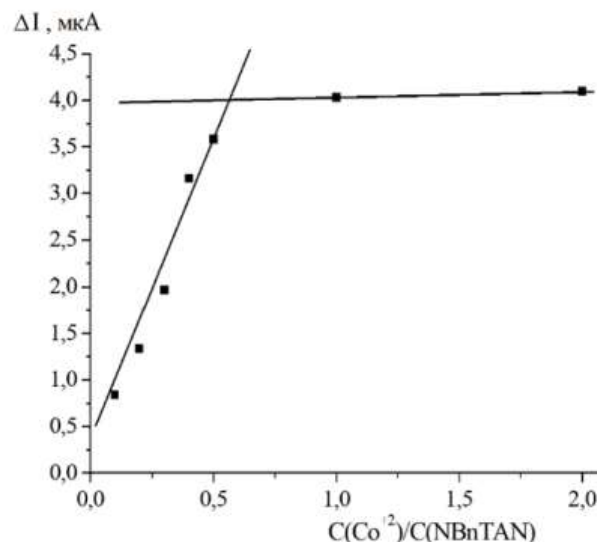


Рисунок 4.12 – Залежність зміни катодного струму для розчинів NBnTAN із сталою концентрацією за наявності іонів Co^{2+} . ($C(\text{NBnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, рН = 11,0, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $E = -0,751$ В, $V = 1,0$ В/с, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48\%$).

При дослідженні залежності катодного струму комплексу від концентрації металу в розчині підтверджено стехіометричне співвідношення

компонентів з лужного розчину іонів кобальту(II), яке відповідно до проведених досліджень становить $C(\text{Co}^{2+}) : C(\text{NBnTAN}) = 1:2$ (рис. 4.12).

4.3 Полярграфічне дослідження взаємодії похідних VnTAN з іонами Ni(II)

Також було перевірено електрохімічну поведінку NBnTAN присутності за наявності іонів Ni(II). Одержані вольтамперні криві за різної кислотності середовища представлені на рисунку 4.13.

З рисунку видно, що комплексна сполука існує у широкому діапазоні кислотності середовища (pH 5,0 - 11,0). Максимальна зміна висоти піку відновлення спостерігається за pH = 7,0. За цього значення pH пік відновлення реагенту за наявності іонів Ni(II) дещо зсунутий в катоднішу область відносно піку відновлення реагенту ($E = -0,640 \text{ V}$) [18].

Залежність потенціалу піку відновлення від кислотності середовища носить пряmolінійний характер (рис. 4.14). У водно-етанольних розчинах іони Ni(II) також можуть існувати у різних формах. Для того, щоб визначити домінуючу форму існування було застосовано програму Visual MINTEQ 3.1 (додаток В).

З одержаних даних випливає що за pH = 7,0 єдиною формою існування є Ni^{2+} . Дана форма є домінуючою до pH = 8,0, що вказує на те, що при пробопідготовці та доведення pH середовища системи незначні коливання кислотності середовища не будуть змінювати форми існування жодного з компонентів.

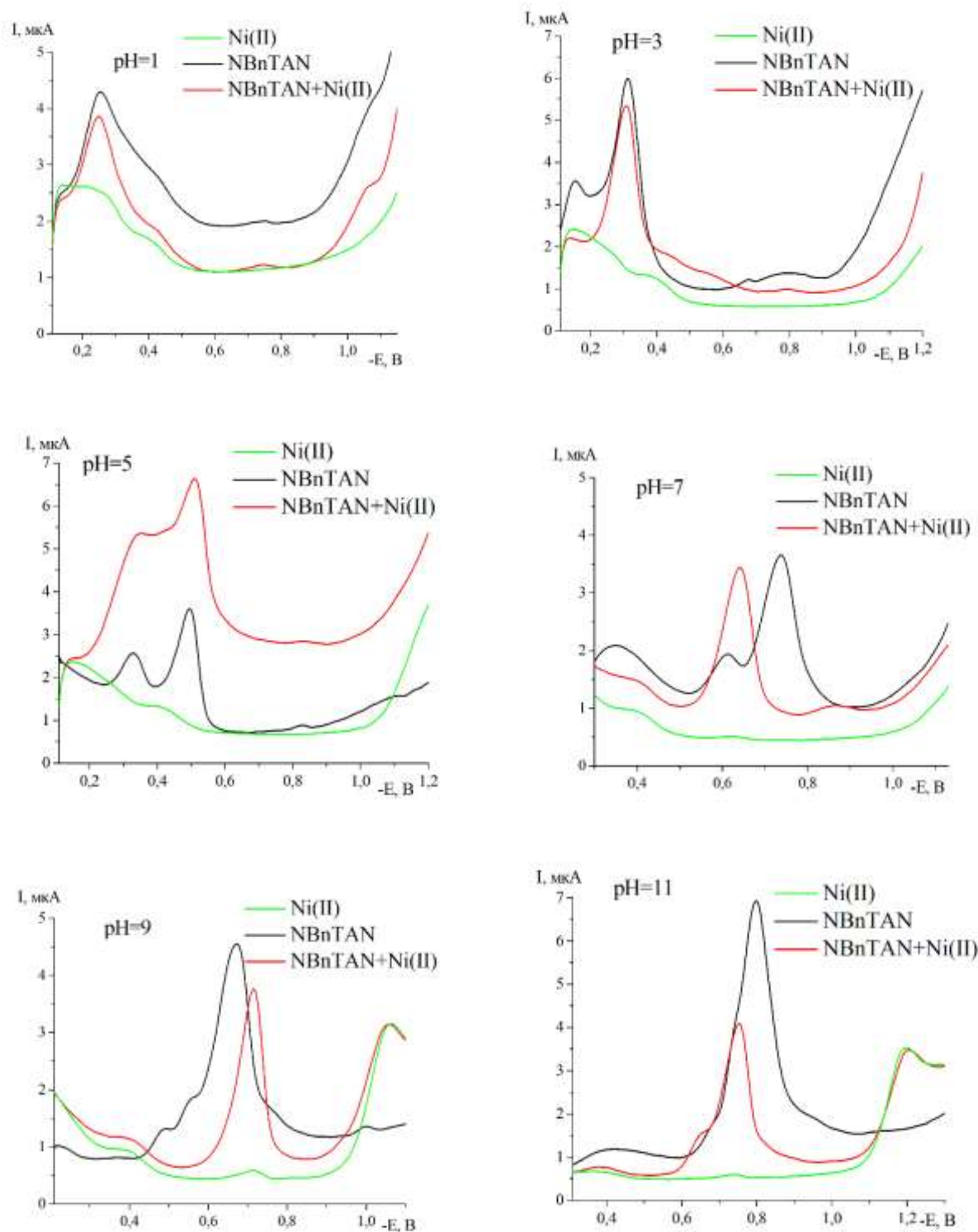


Рисунок 4.13 – Полярограми 48% етанольних розчинів Ni(II), NBnTAN та NBnTAN +Ni(II) за різних значення рН: $C(\text{NBnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Ni(II)}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $V = 1,0$ В/с.

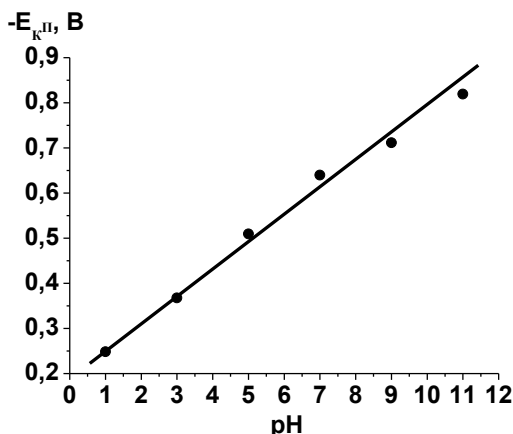


Рисунок 4.14 – Залежність потенціалу відновлення комплексу NBnTAN+Ni(II) від кислотності середовища. $C(\text{NBnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Ni(II)}) = 1,0 \times 10^{-4}$ моль/л, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $V = 1,0$ В/с, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48\%$.

Вольтамперометрично підперджено, що склад комплексної сполуки становить $C(\text{Ni}^{2+}) : C(\text{NBnTAN}) = 1:2$ (рис. 4.15).

При перевірці взаємодії іонів Ni(II) з NBnTAN на полярограмі розчину було помічено виникнення каталітичних струмів водню за потенціалу $\sim -1,050$ В за pH 3 (рис.4.16).

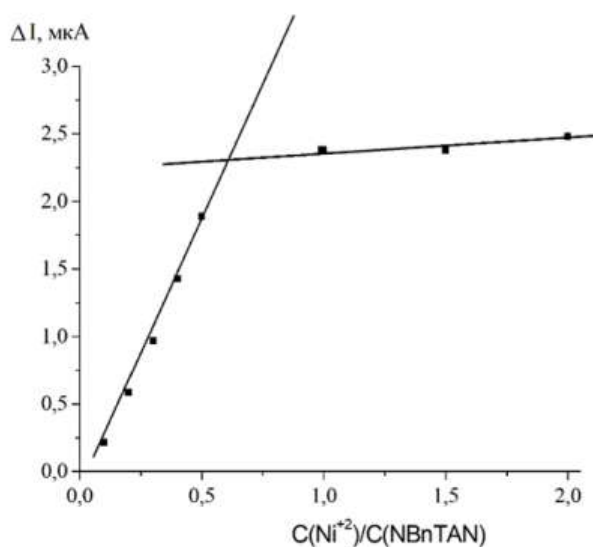


Рисунок 4.15 – Залежність катодного струму для розчинів NBnTAN постійної концентрації присутності за наявності іонів Ni^{2+} ($C(\text{NBnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, pH = 7,0, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $V = 1,0$ В/с, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48\%$).

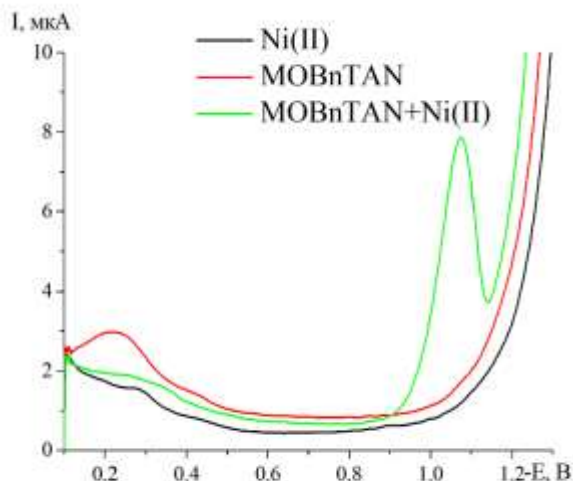


Рисунок 4.16. Полярोगрами 48% етанольних розчинів Ni(II), MOBnTAN та MOBnTAN+Ni(II). ($C(\text{Ni(II)}) = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{MOBnTAN}) = 6,5 \times 10^{-5}$ моль/л), при pH 1,0; $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л; $V = 1,0$ В/с.

4.4 Полярोगрафічне дослідження взаємодії MOBnTAN з іонами Cu(II).

Одержані полярोगрами MOBnTAN за наявності іонів Cu(II) показали що за pH 4,0 спостерігається поява нового додаткового піку за $E = -0,52$ В (рис. 4.17). При подальшому зростанні pH спостерігається зсув піку відновлення на полярोगрамi MOBnTAN за наявності іонів Cu(II) відносно полярोगрами самого реагента (рис. 4.17).

Варто зазначити, що у сильнолужному середовищі (pH = 11,0 та вище) полярोगрами значно відрізняються від попередніх, це можна пояснити зміною форми існування реагенту та іонів металу

Для того, щоб встановити яка форма існування іонів Cu(II) за конкретного pH є доміантною, була використана програма Visual MINTEQ 3.1. Так як комплексна сполука існує практично у всьому діапазоні кислотності середовища було показано, що в діапазоні pH = 1,0÷6,0 доміантною формою існування є Cu^{2+} , при подальшому зростанні pH починають утворюватися різноманітні гідроксо- та аквакомплекси Cu(II), при pH = 11,0 єдиною формою існування іонів Cu(II) є $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ (додаток В).

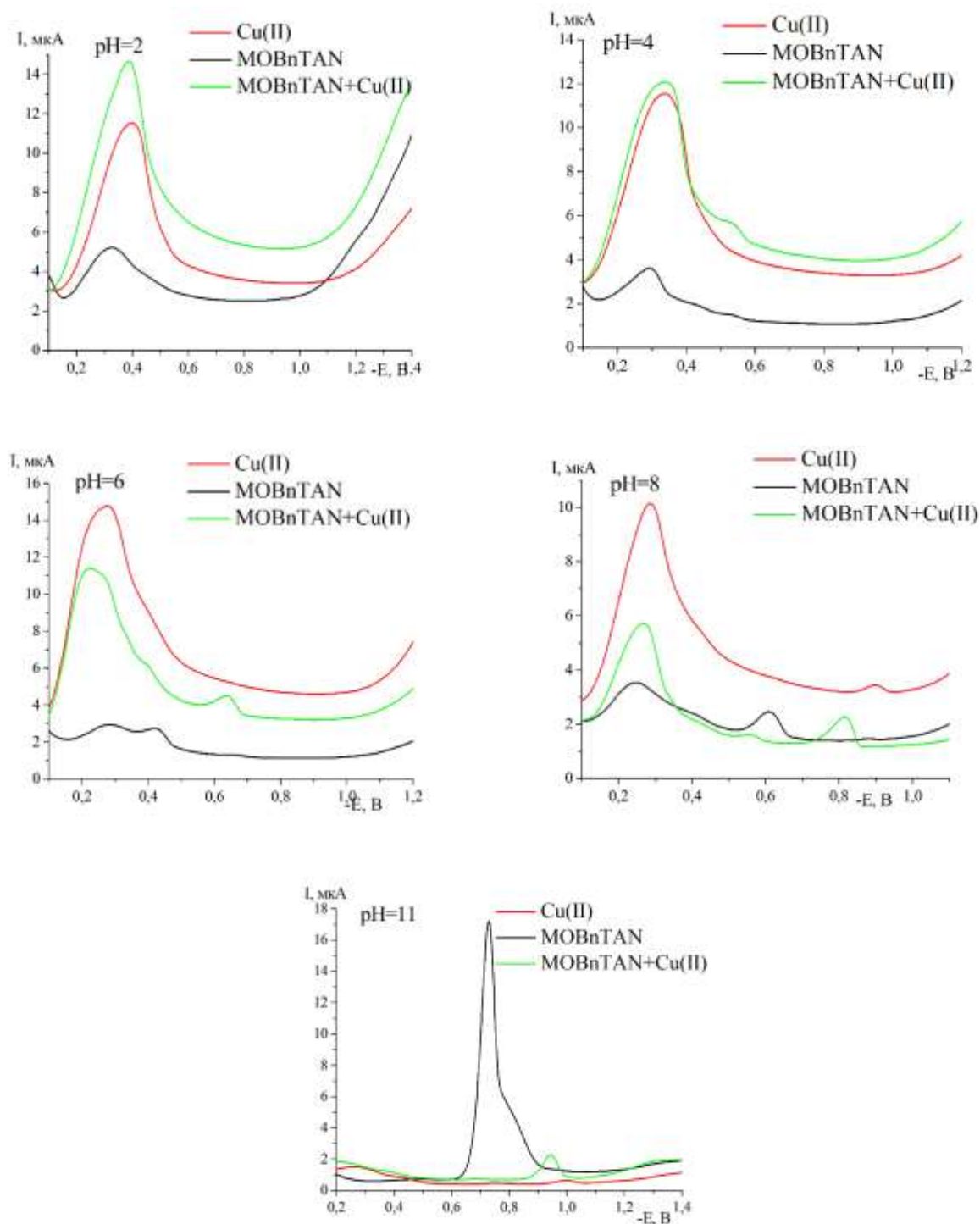


Рисунок 4.17. Полярограми 48% етанольних розчинів Cu(II), MOBnTAN та MOBnTAN+Cu(II). за різної кислотності середовища. $C(\text{Cu(II)}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{MOBnTAN}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л; $V = 1,0$ В/с.

Дослідження стехіометричного співвідношення компонентів комплексної сполуки проводилося за допомогою методу насичення. Одержані дані підтвердили спектрофотометричні та показали, що на один іон металу припадає два реагента (рис. 4.18).

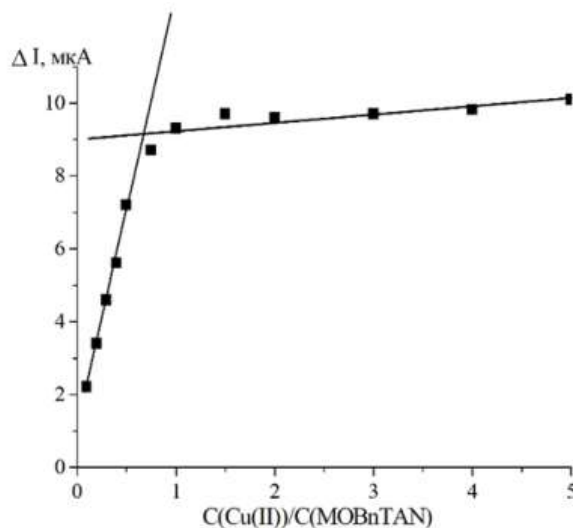


Рисунок 4.18. Залежність полярографічного струму відновлення розчинів MOBnTAN від концентрації іонів Cu(II) в розчині. $C(\text{MOBnTAN}) = 4 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л; $\text{pH} = 11,1$; $V = 1,0$ В/с.

4.5. Полярографічне дослідження взаємодії MOBnTAN з іонами Zn(II), Fe(II) та Cd(II)

Встановлено що у слабкокислому, нейтральному та лужному середовищі на полярограмах MOBnTAN за наявності іонів Zn(II), Fe(II) та Cd(II) спостерігається виникнення додаткового піку відновлення, катодного зсунутого відносно піку реагента, а пік реагента зменшується зі збільшенням концентрації іонів металу. Це підтверджує комплексоутворення в досліджуваних системах, як і у випадку з іонами Cu(II).

У кислому середовищі наявність іонів Fe(II) та Cd(II) (рис.4.19) у розчинах MOBnTAN практично не впливає на вольтамперні характеристики відновлення реагенту. Натомість у присутності іонів Zn(II) (рис.4.19) спостерігається

зменшення піку відновлення реагенту ($E = -0,25 - -0,35$ В) та каталітичний полярографічний ефект для другого піку відновлення барвника $E \sim -1,1$ В. Однак, близькість до потенціалу розряду фонового електроліту потребує більш ретельного вибору оптимальних умов для кількісного визначення іонів Zn(II).

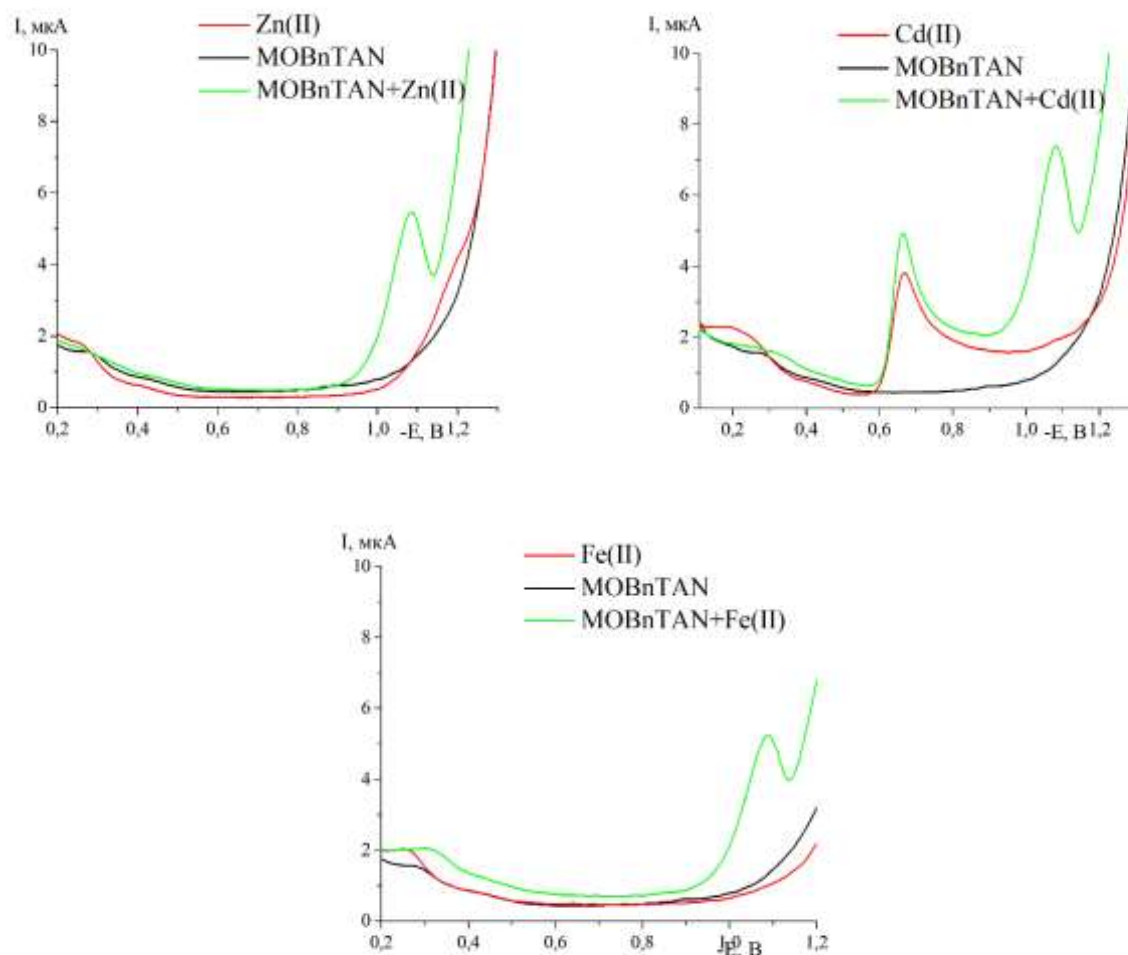


Рисунок 4.19. Полярограми 48% етанольних розчинів Zn(II), Cd(II), Fe(II), MOBnTAN та MOBnTAN+Zn(II), MOBnTAN+Cd(II), MOBnTAN+Fe(II) ($C(\text{Me(II)}) = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{MOBnTAN}) = 4 \times 10^{-5}$ моль/л); $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л; $\text{pH} = 1,0$; $V = 1,0$ В/с.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу досліджено електрохімічні властивості похідних ВnTAN. Встановлено, що ці похідні відновлюються на р.к.е. У процесі відновлення беруть участь іони гідрогену, а характер процесу відновлення – необоротний. Природа струму процесу відновлення на ртутному електроді – адсорбційна.

Встановлено, що наявність іонів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II) та Cd(II) у розчинах похідних ВnTAN призводить до зменшення піку реагента зі збільшенням концентрації іонів металу та/або спостерігається виникнення додаткового піку відновлення, катодно зсунутого відносно піку реагента. Це підтверджує комплексоутворення в досліджуваних системах. Одержані дані вольтамперометричних досліджень добре узгоджується із спектрофотометричними даними, зокрема стосовно оптимальних умов комплексоутворення, та підтверджують співвідношення компонентів у комплексних сполуках метал : реагент як 1:2.

У присутності іонів Ni(II) та Zn(II) спостерігається каталітичний полярографічний ефект для другого піку відновлення барвника при $E \sim -1,1$ В. Однак, близькість до потенціалу розряду фонового електроліту потребує більш ретельного вибору оптимальних умов для кількісного визначення цих іонів і може бути предметом окремого наукового дослідження.

Проведені дослідження дають змогу розробити полярографічні методики визначення металів з використанням 3-нітро, та 4-метокси похідних ВnTAN.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 Martins N., Roriz C. L., Morales P., Barros L., Ferreira I. C. Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agro-industries to ensure consumer expectations and regulatory practices. *Trends in food science & technology* 2016. Vol. 52. P. 1-15.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.03.009>.
- 2 Hashem E. Y., Saleh M. S., Al-Salahi N. O., Youssef A. K. Advanced spectrophotometric analysis of sunset yellow dye E110 in commercial food samples. *Food Analytical Methods*. 2017. Vol. 10. No. 4. P. 865-875.
<https://doi.org/10.4236/cc.2016.42005>.
- 3 Heidarizadi E., Tabaraki R. Simultaneous spectrophotometric determination of synthetic dyes in food samples after cloud point extraction using multiple response optimizations. *Talanta*. 2016. Vol. 148. P. 237-246.,
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.10.075>.
- 4 Rovina K., Siddiquee S., Shaarani S. M. Toxicology, extraction and analytical methods for determination of Amaranth in food and beverage products. *Trends in Food Science & Technology*. 2017. Vol. 65. P. 68-79.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.05.008>.
- 5 Rovina K., Siddiquee S., Shaarani S. M. Extraction, analytical and advanced methods for detection of allura red AC (E129) in food and beverages products. *Frontiers in microbiology*. 2016. Vol. 7, P. 798.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00798>.
- 6 Rovina K., Prabakaran P. P., Siddiquee S., Shaarani S. M. Methods for the analysis of Sunset Yellow FCF (E110) in food and beverage products-a review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2016. Vol. 85. P. 47-56.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.05.009>.
- 7 Tsai C. F., Kuo C. H., Shih D. Y. C. Determination of 20 synthetic dyes in chili powders and syrup-preserved fruits by liquid chromatography/tandem mass

- spectrometry. *Journal of food and drug analysis*. 2015. Vol. 23. No. 3. P. 453-462. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2014.09.003>.
- 8 Tang T. X., Xu X. J., Wang D. M., Zhao Z. M., Zhu L. P., Yang D. P. A rapid and green limit test method for five synthetic colorants in foods using polyamide thin-layer chromatography. *Food analytical methods*. 2015. Vol. 8. No. 2. P. 459-466. <https://doi.org/10.1007/s12161-014-9907-6>.
- 9 Liu F. J., Liu C. T., Li W., Tang A. N. Dispersive solid-phase microextraction and capillary electrophoresis separation of food colorants in beverages using diamino moiety functionalized silica nanoparticles as both extractant and pseudostationary phase. *Talanta*. 2015. Vol. 132. P. 366-372. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.09.014>.
- 10 Yamjala K., Nainar M. S., Ramiseti N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry—a review. *Food chemistry*. 2016. Vol. 192, P. 813-824. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.085>.
- 11 Rovina K., Siddiquee S., Shaarani S. M. A review of extraction and analytical methods for the determination of tartrazine (E 102) in foodstuffs. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2017. Vol. 47. No. 4. P. 309-324., <https://doi.org/10.1080/10408347.2017.1287558>.
- 12 Otles S. Handbook of Food Analysis Instruments. *CRC Press, Taylor and Francis group, New York*. 2016. P. 532. <https://doi.org/10.1201/9781420045673>
- 13 Hudari F. F., Brugnera M. F., Zanoni M. V. B. Advances and trends in voltammetric analysis of dyes. *Applications of the Voltammetry*. 2017. Vol. 75., <https://doi.org/10.5772/67945> (Chapter 4).
- 14 Özkütük M., Ipek E., Aydın B., Mamaş S., Seferoğlu Z. Synthesis, spectroscopic, thermal and electrochemical studies on thiazolyl azo based disperse dyes bearing coumarin. *Journal of Molecular Structure*. 2016. Vol. 1108. P. 521-532. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.12.032>
- 15 Hamza A., Bahaffi A.A., Al-Sibaai A.A., El-Shahawi M.S. Square-Wave Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Trace Palladium

- Using 4-(2-Thiazolylazo)-Resorcinol. *Journal of Analytical Chemistry*. 2021. Vol. 76. P. 355-364. <https://doi.org/10.1134/S1061934821030059>
- 16 Tymoshuk S. V., Fedyshyn O. S., Kobryn L. O., Patsay I. O., Oleksiv L. V., Tymoshuk O. S. Voltammetric determination of vitamin B12 using some azo dyes. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. Vol. 29. No. 2. 179-191. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.207847>
- 17 Visual MINTEQ 3.1 - <https://vminteq.lwr.kth.se>
- 18 Fedyshyn O., Oleksiv L., Tymoshuk S., Tymoshuk, O. Вольтамперометричне визначення Ni(II) з використанням 1-[(5-(3-нітробензил)-1, 3-тіазол-2-іл) діазеніл] нафтален-2-олу. Вісник Львівського університету. Серія хімічна, Vol. 1. No. 63. P. 170-180. <https://doi.org/10.30970/vch.6301.170>

РОЗДІЛ 5

МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИК ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ ТА ЇХ АПРОБАЦІЯ НА РЕАЛЬНИХ ОБ'ЄКТАХ

Спектрофотометричними та полярографічними методами встановлено, що похідні VnTAN утворюють комплексні сполуки з іонами Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II), Ir(IV) що стало основою для розроблення методик визначення. Варто зазначити, що Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) та Zn(II) є біологічно активними елементами, контроль яких у різних об'єктах є важливою аналітичною задачею. Іони Cd(II) належать до важких металів, моніторинг яких є важливим для навколишнього середовища та здоров'я людини.

Ферум є життєво-важливою складовою житті рослин, він міститься в океанічних водах в доволі низьких концентраціях (0,05–2 нмоль/л) [1], та у земній корі (5,6%) [2]. Цей елемент відіграє важливу роль у метаболізмі рослин, де він необхідний для фотосинтетичного та дихального транспорту електронів, відновлення нітратів, синтезу хлорофілу та детоксикації активних форм кисню [3].

Кобальт є важливим елементом для рослин, тварин і людського організму, він входить до складу вітаміну B12 і відіграє важливу роль у деяких біохімічних металоферментних реакціях. Наявність кобальту в їжі покращує синтез гемоглобіну; найважливішими його джерелами є нирки, печінка, а також зелені овочі, такі як капуста та шпинат. Бактерії, гриби та водорості можуть синтезувати вітамін B12, дріжджі, вищі рослини та тварини не можуть. Вітамін B12 є коферментом у багатьох біохімічних процесах; найважливішим є утворення еритроцитів [4].

Нікель є важливим компонентом деяких ферментів. Іншим відносно багатим джерелом Ni є чай, який містить близько 5-10 мг/кг сухого листя. Ni є дещо токсичним елементом порівняно з іншими металами. Відомо, що вдихання Ni та його сполук може призвести до серйозних проблем, у тому числі до раку дихальної системи [5, 6]. Крім того, Ni може спричинити

захворювання шкіри, відоме як нікелева екзема [7] та алергічну реакцію, а деякі сполуки Ni можуть бути канцерогенними [8]. Таким чином, визначення слідових рівнів Ni має велике значення.

Купрум, як третій за поширеністю у природі перехідний елемент, є необхідним для більшості організмів мікроелементом, який є важливим фактором для багатьох ферментів і відіграє життєво важливу роль у багатьох видах біологічних процесів [9–11]. Однак купрум також є дуже токсичним елементом для людини. Надмірна концентрація Cu^{2+} може порушити баланс клітинних процесів, що призводить до низки нейродегенеративних захворювань, таких як хвороба Альцгеймера, Вільсона, Паркінсона [12]. Крім того, купрум також широко використовується в промисловості та сільському господарстві, що вже призвело до серйозного забруднення системи водопостачання іонами купруму. Таким чином, точне виявлення Cu^{2+} , особливо в системі водопостачання, стає все більш актуальним.

Цинк є важливим мінералом для здоров'я людини. Він відносно поширений у природі, але в той же час, значна кількість даних свідчить про те, що дефіцит цинку, як мікроелемента, в живих організмах є однією із найпоширеніших проблем у всьому світі [13]. Цинк важливий для багатьох основних метаболічних процесів, а отже, необхідний для оптимального росту, імунної компетентності та навіть гостроти зору.

Надмірне використання металів, в тому числі і цинку в промисловості призводить до штучного підвищення вмісту цинку в навколишньому середовищі. Через притаманну токсичність іонів металів надмірні викиди серйозно забруднюють водні ресурси та впливають на здоров'я людини. Тому дуже доцільним є виявлення та суворий контроль концентрації іонів металів у реальному часі [14–16].

Паладій як метал має важливе застосування в електроприладах і хімічних каталізаторах [17]. Деякі сполуки паладію відомі як потенційно небезпечні сполуки для здоров'я людини, які викликають астму, алергію, кон'юнктивіт та інші серйозні проблеми зі здоров'ям [18]. Рівень викидів токсичних

газоподібних забруднюючих речовин у навколишнє середовище може зменшитися завдяки наявності дорогоцінних металів у конвертері. При розсіюванні в атмосфері вони можуть осідати на твердих зависах у повітрі, дорожньому пилю, у водному середовищі, ґрунтах і осадах [19]. У зв'язку з тим, що дрібнодисперсні частинки можуть спричинити деякі захворювання моніторинг Pd(II) у зразках навколишнього середовища та промисловості відіграє ключову роль з точки зору здоров'я людини та екологічних цілей [20].

Іони важких металів, які потрапляють у навколишнє середовище, наприклад, питну воду, ґрунт і повітря, викликають занепокоєння у всьому світі, оскільки вони не піддаються біологічному розкладанню і становлять велику загрозу для здоров'я населення [21]. Серед важких металів більше уваги приділяється кадмію через високу токсичність і його тривалий біологічний період напіврозпаду в організмі людини [22]. Іони Cd^{2+} легко всмоктуються і накопичуються в організмі людини, що створює потенційні ризики для здоров'я людини. Вживання харчових продуктів, забруднених кадмієм, може вплинути на функціонування нирок або легенів [23]. Високий рівень впливу кадмію також може спричинити інші серйозні функціональні порушення роботи організму [24]. На основі досліджень токсичності важкого металу Cd^{2+} Міжнародне агентство з дослідження раку визначило кадмій як канцероген [25]. Агентство з охорони навколишнього середовища встановлює максимальний рівень забруднення Cd^{2+} у питній воді на рівні 0,005 мг/л [26]. Тому моніторинг концентрації кадмію в пробах навколишнього середовища має велике значення.

Розроблено різноманітні усталені методи кількісного визначення металів; це мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою, атомно-абсорбційна спектрометрія, вольтамперометрія та іонна хроматографія [27-33]. Хоча всі ці методи є високочутливими, основними недоліками є необхідність використання дорогих і складних приладів. Спектрофотометрія ультрафіолетової та видимої ділянки є одним з найбільш ефективних і підходящих методів для рутинного аналізу, головним чином завдяки своїй простоті, низькій вартості приладів та надійності [34– 37].

Через недостатню чутливість інструментальних методик, визначення іонів металів у слідових кількостях є обмеженим [38]. Щоб усунути ці обмеження, розробляються нові різні типи методів попереднього концентрування для розділення та попереднього концентрування Pd (II) перед його виявленням, такі як твердофазна екстракція [39], рідинно-рідинна екстракція [40], потоково-інжекційна екстракція [41], екстракція точки помутніння [42] та рідина-рідина мікроекстракція [43]. Однією з найважливіших переваг методів мікроекстракції є використання зелених розчинників для зменшення відходів шляхом переробки, а також усунення токсичних розчинників за допомогою аналітичних процедур [44].

5.1. Селективність розроблених методик визначення іонів металів з похідними VnTAN та деяких азолідонів

Селективність розроблених методик досліджували у концентраційному діапазоні аналітів, який відповідав середині калібрувального графіка шляхом поступового збільшення/зменшення концентраційного надлишку іона супутнього металу до відхилення аналітичного сигналу у модельну розчині не більше 5%. Розроблені спектрофотометричні та полярографічні методики дають змогу проводити визначення аналітів за наявності співмірних (Cu(II), Ni(II)) та 10-200 –кратних надлишків іонів інших супутніх металів (табл. 5.1).

Перевагою екстракційно-фотометричних методик в порівнянні з спектрофотометричними (розділ 5.3) є не лише підвищення метрологічних характеристик, але й покращення селективності щодо переважної більшості іонів супутніх металів. Останнє зумовлене тим, що аналітична форма екстрагується а супутні метали залишаються у водній фазі (табл. 5.2).

Аналогічний ефект спостерігається і у випадку дослідження селективності методик визначення іонів металів платинової групи (табл. 5.3).

Таблиця 5.1.

Допустимі межі наявності сторонніх іонів для полярографічного визначення іонів Co(II) та Ni(II) з NBnTAN, спектрофотометричного визначення іонів Co(II) з MOBnTAN та Cu(II) з NBnTAN у 48% водно-етанольних розчинах.

	полярографічне		спектрофотометричне	
	Co(II)	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)
	NBnTAN	NBnTAN	MOBnTAN	NBnTAN
Na ⁺ , K ⁺	>200	>200	>200	>200
Mg(II)	>200	>200	>200	>200
Ca(II)	>200	>200	>200	>200
Ba(II)	>200	>200	>200	>200
Al(III)	>200	>200	>200	>200
Mn(II)	25	5	50	50
Fe(II)	20	30	50	50
Co(II)	-	5	-	1
Ni(II)	10	-	5	1
Cu(II)	1	1	1	-
Zn(II)	2	5	10	30
Cd(II)	50	25	25	1
Pb(II)	50	50	50	50

Таблиця 5.2

Допустимі межі наявності сторонніх іонів для екстракційно-фотометричного визначення іонів Fe(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) та Ni(II) з MBnTAN, іонів Zn(II) з MOBnTAN та мікроекстракційного визначення іонів Cu(II) з MBnTAN у середовищі деяких органічних розчинників.

	Екстракційно-фотометричне					мікроекстракція	
	Fe(II)	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Cd(II)	Zn(II)	Cu(II)
	MBnTAN					MOBnTAN	MBnTAN
	CHCl ₃		C ₆ H ₅ CH ₃			CHCl ₃	CCl ₄
Na ⁺ , K ⁺	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200
Mg(II)	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200
Ca(II)	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200
Ba(II)	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200
Al(III)	>200	>200	25	50	50	>200	>200
Mn(II)	25	5	5	10	25	50	50
Fe(III)	-	30	25	30	25	50	50
Co(II)	10	25	-	5	5	5	5
Ni(II)	1	-	0,25	1	1	1	1
Cu(II)	1	1	0,25	-	1	1	-
Zn(II)	10	5	1	1	1	-	50
Cd(II)	10	25	0,5	1	-	10	10
Pb(II)	50	50	>200	50	50	50	50

Таблиця 5.3.

Допустимі межі наявності сторонніх іонів для екстракційно-фотометричного визначення іонів Pd(II) з MOBnTAN, мікроекстракційне визначення іонів Pd(II) з NBnTAN, спектрофотометричного визначення іонів Pd(II) з ІТУВА та Ir(IV) з НРІТ

	екстракція	мікроекстракція	спектрофотометрія	
	Pd(II)	Pd(II)	Pd(II)	Ir(IV)
	MOBnTAN	NBnTAN	ІТУВА	НРІТ
Na ⁺ , K ⁺	>200	>200	>200	>200
Mg(II)	>200	>200	>200	>200
Ca(II)	>200	>200	>200	>200
Ba(II)	>200	>200	>200	75
Al(III)	>200	100	100	8
Ti(III)	100	100	25	100
Mn(II)	100	100	10	100
Fe(II)	100	100	100	15
Co(II)	100	100	100	30
Ni(II)	100	100	75	150
Cu(II)	100	100	100	50
Zn(II)	100	50	50	75
Cd(II)	100	50	25	75
Pb(II)	100	50	10	75
Ru(IV)	75	10	2	0,25
Rh(III)	5	2	1,25	0,1
Pd(II)	-	-	-	0,1
Ir(IV)	2	2	1	-
Pt(IV)	10	5	1	0,25
Ga(III)	50	100	10	25
Yb(III)	75	100	5	10
Sn(IV)	100	100	10	10

5.2. Методики визначення іонів металів з похідними ВпТАН та деяких азолідонів

Методика екстракційно-фотометричного визначення Fe(II) із застосуванням MBnTAN

У мірну колбу місткістю 25,0 мл вносять аліквоти розчину досліджуваного об'єкту, який містить 3,0-14,0 мкг Fe(II). Додають дистильовану воду до половини об'єму колби та додають 1,0 мл 1%-го розчину гідроксиламіну, для переведення Fe(III) в Fe(II), перемішують. За допомогою ацетатного буферного розчину підводять кислотність середовища в колбі до рН 5,0. Додають 2,0 мл етанольного розчину MBnTAN ($C(\text{MBnTAN}) = 2,50 \times 10^{-4}$ моль/л) та додають воду до позначки. Перемішують та кількісно переносять у ділильну лійку. За допомогою мірного циліндра у лійку вносять 10,0 мл хлороформу та екстрагують впродовж хвилини. Після екстракції дають фазам розшаруватися. Нижню фазу (фазу хлороформу) переносять у суху, чисту мірну колбу на 25,0 мл та до водної фази додають ще 10,0 мл хлороформу. Екстракцію повторюють. Шар хлороформу зливають у мірну колбу. До екстракту додають хлороформ до позначки та додають безводний натрій сульфат, для зв'язування залишків води. Хлороформовий розчин одержаної сполуки фотометрують за $\lambda = 800$ нм у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1,0 см. Вміст Fe(II) знаходять з калібрувального графіка. Як розчин порівняння використовують хлороформ.

Методика екстракційно-фотометричного визначення Co(II) із застосуванням MBnTAN

У колбу місткістю 25,0 мл вносять досліджуваний розчин, що містить іони Co^{2+} у межах 1,50 – 7,40 мкг, рН регулюють за допомогою розчинів NaOH та HCl на рН – метрі, зі скляним електродом, рН 10,0. Вносять 2,5 мл розчину MBnTAN ($C = 2,4 \times 10^{-4}$ моль/л) і дистильовану воду до позначки. Перемішують та

кількісно переносять у ділильну лійку. За допомогою мірного циліндра у лійку вносять 10,0 мл толуену та екстрагують впродовж хвилини. Після екстракції дають фазам розшаруватися. Верхню фазу (фазу толуену) переносять у суху чисту мірну колбу на 25,0 мл та до водної фази додають ще 10,0 мл толуену. Екстракцію повторюють. Шар толуену зливають у мірну колбу. До екстракту додають толуен до позначки та додають безводний натрій сульфат, для зв'язування залишків води. Фотометрування розчину проводять відносно толуену за $\lambda = 590$ нм у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1,0 см, як розчин порівняння було використано толуен. За допомогою способу калібрувального графіка проводять визначення вмісту Co^{2+} у зразку.

Методика полярографічного визначення Co(II) із застосуванням NBnTAN [45]

У колбу на 25,0 мл вносять досліджуваній розчин, що містить 0,5 мкг – 15,0 мкг Co(II) , додають 2,0 мл 2 моль/л розчину натрій хлориду, 2,5 мл $4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину NBnTAN , дистильовану воду та 12,5 мл етилового спирту. Встановлюють значення кислотності середовища 11,0 за допомогою розчинів NaOH та HCl на рН – метрі. Одержаний розчин переносять у полярографічну комірку та барботують очищеним аргонем впродовж 10 хв. Після цього одержують полярограму в діапазоні потенціалів $-0,20$ – $-1,40\text{В}$ та вимірюють висоту катодного піку. Визначення концентрації Co(II) проводять способом калібруйованого графіка.

Методика спектрофотометричного визначення Co(II) із застосуванням MOBnTAN

У колбу місткістю 25,0 мл додають аліквотні об'єми розчинів, які містять від 1,5 до 15,0 мкг Co(II) , додають дистильовану воду та за допомогою ацетатного буферного розчину встановлюють рН розчину 5,0 за рН-метром. Додають 2,0 мл $1,45 \cdot 10^{-3}$ моль/л MOBnTAN та 12,5 мл етанолу. До позначки доливають дистильованою водою. Розчин перемішують та чекають на утворення комплексної сполуки фіолетового кольору упродовж 5 хв.

Фотометрують розчин за $\lambda = 605$ нм, в кюветі з товщиною поглинаючого шару 1,0 см, розчин порівняння – 50% суміш етанолу та води. Вміст Co(II) знаходять з калібрувального графіка.

Методика полярографічного визначення Ni(II) із застосуванням NBnTAN [46]

У колбу місткістю 25,0 мл вносять аліквотну частину розчину, яка містить 0,6 – 17,0 мкг Ni(II), 2,0 мл 2,00 моль/л розчину NaCl, додають 2,5 мл $4,00 \cdot 10^{-4}$ М розчину NBnTAN, 3,0 мл 1,00 М універсальної буферної суміші, 12,5 мл C₂H₅OH та дистильовану воду. За допомогою рН – метра встановлюють значення кислотності середовища рівне 7,0, використовуючи розчини NaOH та HCl. Доливають дистильовану воду до позначки, та переносять у полярографічну комірку де барботують очищеним аргонном впродовж 10 хвилин. Розчин після барботування полярографують в діапазоні потенціалів - 0,20 – -1,40В та вимірюють висоту полярографічного піку за потенціалу $E = -0,751$ В. Концентрацію іонів Ni(II) проводять способом калібрувального графіка.

Методика екстракційно-фотометричного визначення Ni(II) із застосуванням MBnTAN

У мірну колбу місткістю 25,0 мл вносять аліквоту досліджуваного об'єкту, який містить 1,5-30 мкг Ni(II). Додають дистильовану воду до половини об'єму колби, перемішують. За допомогою універсальної буферної суміші підводять кислотність середовища в колбі до 6,0. Додають 4,0 мл етанольного розчину MBnTAN ($C(\text{MBnTAN}) = 2,50 \times 10^{-4}$ моль/л) та додають воду до позначки. Перемішують та кількісно переносять у ділильну лійку. За допомогою мірного циліндра у лійку вносять 10,0 мл хлороформу та екстрагують впродовж хвилини. Після екстракції дають фазам розшаруватися. Нижню фазу (фазу хлороформу) переносять у суху чисту мірну колбу на 25,0 мл та до водної фази додають ще 10,0 мл хлороформу. Екстракцію повторюють. Шар хлороформу зливають у мірну колбу. До екстракту додають хлороформ до

позначки та додають безводний натрій сульфат, для зв'язування залишків води. Хлороформовий розчин одержаної сполуки фотометрують за $\lambda = 600$ нм у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1,0 см, розчином порівняння слугує хлороформ. Вміст Ni(II) знаходять з калібрувального графіка.

Мікроекстракційна методика визначення Cu(II) із застосуванням MBnTAN

У колбу місткістю 10,0 мл відбирають аліквоту, яка містить 63,5 – 317,5 нг купруму, додають 0,5 мл етанолового розчину MBnTAN ($C(\text{MBnTAN}) = 1,0 \times 10^{-5}$ М), додають дистильовану воду до загального об'єму 5,0 мл та створюють рН 3,0 за допомогою універсальної буферної суміші за рН-метром. За допомогою мікрошприца вносять 100,0 мкл чотиріхлористого вуглецю. Перемішують на вортексі впродовж 60 секунд. За допомогою мікрошприца відбирають органічну фазу та переносять її у мікрокювету з товщиною поглинаючого шару 1,0 см. Фотометрують за довжини хвилі 590 нм, розчин порівняння CCl_4 .

Методика спектрофотометричного визначення Cu(II) із застосуванням NBnTAN

У мірну колбу місткістю 25,0 мл вносять аліквотну частину стандартного або досліджуваного розчину, який містить іони Cu(II) у межах 4,0 - 50 мкг. Кислотність середовища рН 5,0 встановлюють за рН-метром. До одержаного розчину додають 5,0 мл розчину NBnTAN ($2,50 \times 10^{-4}$ моль/л), 12,5 мл етанолу, перемішують та доводять до позначки дистильованою водою. Забарвлений розчин фотометрують у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1,0 см за $\lambda = 616$ нм, як розчин порівняння використовується 50% водно-етанольна суміш. Визначення вмісту іонів Cu(II) здійснюється способом калібрувального графіка.

Методика екстракційно-фотометричного визначення Cu(II) із застосуванням MBnTAN

У мірну колбу місткістю 25,0 мл вносять аліквоту стандартного або досліджуваного розчину, що містить іони купруму у межах 1,6 – 19,1 мкг, додають 3,0 мл розчину бури (1,0 моль/л). Значення рН 9,2 забезпечують за рН-

метром. Додають дистильовану воду до позначки. Водний розчин переносять у ділильну лійку. Екстрагують двома порціями по 10,0 мл толуенового розчину МВnTAN та доводять до позначки толуеном у колбі на 25,0 мл. Кінцева концентрація МВnTAN = $5,0 \times 10^{-5}$ моль/л. Додають безводний натрій сульфат для зв'язування залишків води та фотометрують у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1,0 см, за $\lambda = 590$ нм, відносно розчину толуену. Визначення іонів Cu(II) проводять способом калібрувального графіка.

Методика екстракційно-фотометричного визначення Zn(II) із застосуванням МОВnTAN

У мірну колбу місткість 25,0 мл вносять аліквоту досліджуваного об'єкту, який містить 8,1-81,2 мкг Zn(II). Додають дистильовану воду до половини об'єму колби та перемішують. За допомогою аміачного буферного розчину підводять кислотність середовища в колбі до рН 8,0 за показами рН метра. Додають 5,0 мл етанольного розчину МОВnTAN ($C(\text{МОВnTAN}) = 5,0 \times 10^{-4}$ моль/л) та додають воду до позначки. Перемішують та кількісно переносять у ділильну лійку. За допомогою мірного циліндра у лійку вносять 10,0 мл хлороформу та екстрагують впродовж хвилини. Після екстракції дають фазам розшаруватися. Нижню фазу (фазу хлороформу) переносять у суху чисту мірну колбу на 25,0 мл та до водної фази додають ще 10,0 мл хлороформу. Екстракцію повторюють. Шар хлороформу зливають у мірну колбу. До екстракту додають хлороформ до позначки та додають безводний натрій сульфат, для зв'язування залишків води. Хлороформовий розчин одержаної сполуки фотометрують за $\lambda = 545$ нм у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1,0 см, розчин порівняння – хлороформ. Вміст Zn(II) знаходять з калібрувального графіка.

Мікроекстракційна методика визначення Pd(II) із застосуванням NBnTAN
[47]

Аліквоту аналізованого розчину, який містить 0,24-1,44 мкг Pd(II) поміщають в мірну колбу місткістю 10,0 мл. Додають 1,0 мл HCl (1,0 моль/л) і 1,0 мл етанольного розчину NBnTAN ($5,0 \times 10^{-5}$ моль/л) та додають

дистильовану воду до позначки. У пробірку вносять 1,0 мл метилізобутилкетону. Пробірку центрифугують впродовж 2 хв. Шар метилізобутилкетону (верхній шар) фотометрують за $\lambda = 747$ нм в мікрокуветі з поглинаючим шаром 1,0 см. Як холостий розчин використовували етилізобутилкетон. Кількість Pd(II) розраховують з калібрувального графіку.

Методика екстракційно-фотометричного визначення Pd(II) із застосуванням МОВпТАН [48]

В мірну колбу місткістю 25,0 мл додають 5,0 мл $5,4 \times 10^{-4}$ моль/л розчину МОВпТАН аліквоту досліджуваного розчину Pd(II) яка містить $0,22 \div 19,42$ мкг, за допомогою HCl встановлюють кислотність середовища рН 1,0 за показами рН-метра та двічі екстрагують толуеном по 10,0 мл. Вимірюють оптичну густину за $\lambda = 672$ нм, $l = 1,0$ см. Як розчин порівняння використовують толуен. Концентрацію паладію (II) знаходять методом калібрувального графіка.

Методика спектрофотометричного визначення Pd(II) із застосуванням ІТУВА [49]

Аліквотну частину розчину, що містять 0,64–10,64 мкг/мл іонів Pd(II) вносять у мірну колбу місткістю 25,0 мл, додають 0,75 мл $2,5 \times 10^{-3}$ моль/л ІТУВА, 1,25 мл 2,0 моль/л NaCl, 1,0 мл 0,5 моль/л універсальної буферної суміші і дистильовану воду до кінцевого об'єму ~ 20 мл. Потім рН доводять за допомогою розчинів NaOH до рН=7,0 і додають дистильовану воду до повного об'єму. Поглинання комплексу Pd(II)–ІТУВА вимірюють за 450 нм, розчин порівняння ІТУВА за таких же умов.

Методика екстракційно-фотометричного визначення Cd(II) із застосуванням МВпТАН [50]

У колбу місткістю 25,0 мл вносять аліквотну частину досліджуваного розчину, який містить іони Cd(II) у межах 6,72 – 33,6 мкг. Кислотність середовища рН 11,0 забезпечують розчинами NaOH та HCl за допомогою рН –

метра. Розчин доливають дистильованою водою до позначки, та кількісно переносять у ділильну лійку. Водну фазу двічі екстрагують толуеновим розчином МВпГАН ($2,4 \times 10^{-4}$ моль/л) по 10,0 мл. Органічну фазу переносять у суху та чисту колбу місткістю 25,0 мл, та заповнюють толуеном. Додають безводний натрій сульфат для зв'язування залишків води та фотометрують. Як розчин порівняння використовується толуен, фотометрування розчину здійснюється за довжини хвилі $\lambda = 610$ нм у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1,0 см. Концентрацію іонів Cd(II) знаходять за допомогою способу калібрувального графіка.

Методика спектрофотометричного визначення Ir(IV) із застосуванням НРІТ [51]

Аліквотну частину розчину, який містить іони Ir(IV) в діапазоні 1,0-11,5 мкг/мл вносять у мірну колбу місткістю 25,0 мл, додають 2,5 мл ($1,0 \times 10^{-3}$ моль/л) НРІТ, 1,0 мл (0,5 моль/л) УБС і 1,25 мл (2,0 моль/л) NaCl, та додають дистильовану воду до кінцевого об'єму ~ 15 мл. рН 5,0 підводять за показами рН-метра і додають дистильовану воду до позначки. Оптичну густину вимірюють за 328 нм у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1,0 см, холостою пробою є розчин НРІТ за таких же умов.

5.3. Хіміко-аналітичні характеристики розроблених методик

Метрологічні характеристики розроблених методик описані в таблицях 5.4 – 5.8.

Краща розчинність MOBnTAN та NBnTAN , порівняно з MBnTAN , дала можливість розроблення спектрофотометричних методик визначення іонів Co(II) та Cu(II) (табл. 5.4) у водно-етанольних розчинах.

Таблиця 5.4.

Хіміко-аналітичні характеристики спектрофотометричного визначення іонів Co(II) та Cu(II) з похідними BnTAN , Pd(II) з ITYBA та Ir(IV) з HPIT

реагент	Co(II)	Cu(II)	Pd(II)	Ir(IV)
	MOBnTAN	NBnTAN	ITYBA	HPIT
pH	5,0	5,0	7,0	5,0
Максимум поглинання, нм	605	616	450	328
Ефективне значення молярного коефіцієнта, $\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$	$2,20 \cdot 10^4$	$6,37 \cdot 10^4$	$4,30 \cdot 10^3$	$5,57 \cdot 10^3$
Межі лінійної залежності, мкмоль/л	1,0 ÷ 10,0	2,0 ÷ 50,0	5,0 ÷ 100,4	3,2 ÷ 59,9
Рівняння калібрувального графіка	$0,01 + 0,22 \cdot C \cdot 10^5$	$0,07 + 0,64 \cdot C \cdot 10^5$	$0,01 + 0,04 \cdot C \cdot 10^5$	$0,01 + 0,06 \cdot C \cdot 10^5$
Коефіцієнт кореляції	0,9995	0,9975	0,9997	0,9996
Межа визначення, мкмоль/л	1,0	2,1	5,4	3,3
Межа виявлення, мкмоль/л	0,3	0,7	1,8	1,1

Хороша розчинність MBnTAN у толуені та його високі екстракційні властивості дали змогу розробити чутливі методи екстракційно-фотометричного визначення іонів Co(II), Cu(II) та Cd(II) (табл 5.5). Натомість взаємодія іонів Pd(II) з MOBnTAN відбувалася попередньо у водній фазі.

Таблиця 5.5.

Хіміко-аналітичні характеристики екстракційно-фотометричного визначення іонів Co(II), Cu(II) та Cd(II) з MBnTAN, та Pd(II) з MOBnTAN в толуені

реагент	Co(II) MBnTAN	Cu(II) MBnTAN	Cd(II) MBnTAN	Pd(II) MOBnTAN
pH	10,0	9,0	11,0	1,0
Максимум поглинання, нм	590	590	610	672
Ефективне значення молярного коефіцієнта, л×моль ⁻¹ ×см ⁻¹	2,34·10 ⁴	2,00·10 ⁴	1,55·10 ⁴	2,45·10 ⁴
Межі лінійної залежності, мкмоль/л	1,0 ÷ 10,0	1,0 ÷ 12,0	1,4 ÷ 12,0	2,1 ÷ 18,3
Рівняння калібрувального графіка	0,15 + 0,023·C·10 ⁵	0,09 + 0,20·C·10 ⁵	0,15 + 0,15·C·10 ⁵	0,03 + 0,25·C·10 ⁵
Коефіцієнт кореляції	0,9993	0,9991	0,9985	0,9983
Межа визначення, мкмоль/л	1,0	1,0	1,5	2,1
Межа виявлення, мкмоль/л	0,3	0,3	0,5	0,7

У випадку екстракції хлороформом екстракція аналітичних форм здійснювалася після комплексоутворення у водній фазі (табл. 5.6).

Таблиця 5.6.

Хіміко-аналітичні характеристики екстракційно-фотометричного визначення іонів Fe(II), Ni(II) з MBnTAN, та Zn(II) з MOBnTAN в хлороформі

реагент	Fe(II)	Ni(II)	Zn(II)
	MBnTAN	MBnTAN	MOBnTAN
pH	5,0	6,0	8,0
Максимум поглинання, нм	800	600	545
Ефективне значення молярного коефіцієнта, л×моль ⁻¹ ×см ⁻¹	1,20×10 ⁴	2,1×10 ⁴	2,00×10 ⁴
Межі лінійної залежності, мкмоль/л	1,0 ÷ 10,0	1,0 ÷ 20,0	4,0 ÷ 50,0
Рівняння калібрувального графіка	$A = 0,04 + 0,12 C \times 10^5$	$A = 0,07 + 0,21 \times C \times 10^5$	$A = 0,10 + 0,20 \times C \times 10^5$
Коефіцієнт кореляції	0,9979	0,9989	0,9983
Межа визначення, мкмоль/л	1,5	1,0	4,5
Межа виявлення, мкмоль/л	0,5	0,3	1,5

Перевагою мікроекстракційного визначення є концентрування в малий об'єм органічної фази, що додатково покращує метрологічні характеристики розроблених методик визначення іонів Cu(II) та Pd(II) (табл. 5.7).

Таблиця 5.7.

Хіміко-аналітичні характеристики мікроекстракційного визначення іонів Cu(II) з MBnTAN в чотирьоххлористому вуглеці, та Pd(II) з NBnTAN в метилізобутилкетоні

реагент	Cu(II)	Pd(II)
	MBnTAN	NBnTAN
pH	3,0	1,0
Максимум поглинання, нм	590	747
Ефективне значення молярного коефіцієнта, л×моль ⁻¹ ×см ⁻¹	1,89×10 ⁴	2,54×10 ⁴
Межі лінійної залежності, мкмоль/л	0,3 ÷ 1,0	2,0 ÷ 13,51
Рівняння калібрувального графіка	0,13 + 0,19 × C × 10 ⁵	0,02 + 0,25 × C × 10 ⁵
Коефіцієнт кореляції	0,9998	0,9993
Межа визначення, мкмоль/л	0,3	2.1
Межа виявлення, мкмоль/л	0,1	0,7

Розроблені полярографічні методики визначення іонів Co(II) та Ni(II) характеризуються вищою чутливістю у порівнянні з спектрофотометричними та екстракційно-фотометричними методиками (табл. 5.8)

Таблиця 5.8.

Хіміко-аналітичні характеристики полярографічного визначення іонів Co(II) та Ni(II) з NBnTAN у водно-етанольних розчинах. $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48$ об.%.

реагент	Co(II)	Ni(II)
	NBnTAN	NBnTAN
pH	11,0	7,0
Потенціал піку відновлення. E, В	-0,751	-0,640
Межі лінійної залежності, мкмоль/л	0,3 ÷ 10,0	0,5 ÷ 12,0
Рівняння калібрувального графіка	$0,89+0,29 \times C \times 10^6$	$0,16+0,19 \times C \times 10^6$
Коефіцієнт кореляції	0,9945	0,9982
Межа визначення, мкмоль/л	0,3	0,5
Межа виявлення, мкмоль/л	0,1	0,15

5.4 Апробація розроблених методик

Апробацію розроблених методик проводили на різноманітних складних об'єктах: модельних розчинах (табл. 5.9, 5.10, 5.12, 5.15, 5.17, 5.21, 5.23, 5.24) вітаміні В12 (табл. 5.11), стандартних сплавах (табл. 5.13, 5.14, 5.16, 5.18), каталізаторі (табл. 5.19, 5.22), резисторі (табл. 5.19), інтерметалідах (табл. 5.20, 5.25). Способи пробопідготовки реальних об'єктів описані у розділі 2.

Екстракційно-фотометричне визначення Fe(II) із застосуванням MBnTAN

Таблиця 5.9.

Спектрофотометричне визначення Fe(II) з MBnTAN в модельних розчинах (C(MBnTAN) = $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН=5,0, $\lambda = 800$ нм, n = 3; P = 0,95).

Модельний розчин	Введено Fe(II), мкг	Знайдено Fe(II) $\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, мкг	S_r , %
25 мкг Pb(II)			
100 мкг Ca(II)	10,0	10,1 ± 1,0	4,0
100 мкг Ba(II)			
25 мкг Al(III)			

Екстракційно-фотометричне визначення Co (II) із застосуванням MBnTAN

Таблиця 5.10

Методика екстракційно-фотометричного визначення Co(II) з MBnTAN на модельних розчинах ($C(\text{MBnTAN}) = 2,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH}=10,0$, $\lambda = 590$ нм, $n = 3$; $P = 0,95$).

Модельний розчин	Введено Co(II), мкг	Знайдено Co(II) $\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, мкг	S_r , %
25 мкг Pb(II)	5,0	4,9 ± 0,5	3,8
100 мкг Ca(II)			
100 мкг Ba(II)			
25 мкг Al(III)			

Полярграфічне визначення Co(II) із застосуванням NBnTAN

Таблиця 5.11

Результати вольтамперометричного визначення вмісту кобальту в ціанокобаламіні (вітамін B12) ($C(\text{NBnTAN}) = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $E_{\text{к}^{\text{II}}} = -0,751$ В, $\text{pH} = 11,0$, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $V = 1,0$ В/с; $n=3$, $P = 0,95$).

Методика	$\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, мкг/мл	S_r , %
NBnTAN	21,8 ± 2,2	4,0
Кальцес	22,3 ± 1,2	2,2
Еріохром чорний Т	21,3 ± 1,9	3,5
Еріохром червоний В	22,0 ± 1,1	2,0
Атомно-абсорбційний аналіз	22,2 ± 1,9	3,4
Задекларований вміст	21,8	

Спектрофотометричне визначення Co(II) із застосуванням MOBnTAN

Таблиця 5.12

Метод «введено/знайдено» для спектрофотометричного визначення Co(II) з MOBnTAN ($\lambda = 605$ нм; $\text{pH} = 5,0$, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 48\%$, $l = 1,0$ см, $\text{C}(\text{MOBnTAN}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $n = 3$, $P = 0,95$).

Введено	Знайдено $\bar{X} \pm \frac{St_\alpha}{\sqrt{n}}$	$S_r, \%$
7,50 мкг Co^{2+} , 40,0 мкг Ca^{2+} , 40,0 мкг Mn^{2+}	$7,50 \pm 0,26$	1,4
7,50 мкг Co^{2+} , 80,0 мкг Ba^{2+} , 80,0 мкг Al^{3+}	$7,53 \pm 0,30$	1,6
7,50 мкг Co^{2+} , 100,0 мкг Al^{3+} , 100,0 мкг Mn^{2+}	$7,40 \pm 0,37$	2,0

Полярографічне визначення Ni(II) із застосуванням NBnTAN

Таблиця 5.13.

Результати визначення вмісту Ni(II) в алюмінієвому сплаві А1891 ($\text{C}(\text{NBnTAN}) = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $E_{\text{к.п.}} = -0,751$ В, $\text{pH} = 7,0$, $\text{C}(\text{NaCl}) = 0,16$ моль/л, $V = 1,0$ В/с, $n = 3$, $P = 0,95$)

Методика	$\bar{X} \pm \frac{St_\alpha}{\sqrt{n}}, \%$	$S_r, \%$
Розроблена методика	$0,590 \pm 0,053$	3,6
Атомно-абсорбційний аналіз	$0,590 \pm 0,028$	1,9
Задекларований вміст	0,59	

Екстракційно-фотометричне визначення Ni(II) із застосуванням MBnTAN

Таблиця 5.14

Результати екстракційно-фотометричного визначення вмісту нікелю в стандартному зразку А1891 ($C(\text{MBnTAN}) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 600$, рН = 6,0, $n = 3$, $P = 0,95$)

Методика	$\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}, \%$	$S_r, \%$
Розроблена методика	0,590± 0,031	2,1
Атомно-абсорбційний аналіз	0,590± 0,028	1,9
Задекларований вміст	0,59	

Мікроекстракційне визначення Cu(II) із застосуванням MBnTAN

Таблиця 5.15

Результати мікроекстракційного визначення вмісту купруму в модельному розчині ($C(\text{MBnTAN}) = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $\lambda = 590$, рН = 3,0, $n = 3$, $P = 0,95$)

Модельний розчин	Введено Cu(II), мкг	Знайдено Cu(II) $\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}, \text{ мкг}$	$S_r, \%$
1,00 мкг Fe(III)			
1,00 мкг Ca(II)	0,200	0,197 ± 0,021	4,3
1,00 мкг Cd(II)			
2,00 мкг Na ⁺			

Спектрофотометричне визначення Cu(II) із застосуванням NBnTAN

Таблиця 5.16

Результати спектрофотометричного визначення іонів Cu(II) з використанням NBnTAN в алюмінієвих сплавах; $C(\text{NBnTAN}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 616$ нм, $\text{pH} = 3,0$, $l = 1,0$ см, $P = 0,95$, $n = 3$.

Маркування сплаву	Вміст Cu(II) %, згідно з паспортом	Знайдено Cu(II)	
		$\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, %	S_r , %
A1891	2,45	2,51±0,21	3,3
A1894	2,00	1,96±0,10	2,1
A1895	1,85	1,91±0,16	3,4

Екстракційно-фотометричне визначення Cu(II) із застосуванням MBnTAN

Таблиця 5.17

Результати спектрофотометричного визначення іонів Cu(II) з MBnTAN в модельних розчинах. $C(\text{MBnTAN}) = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 9,2$, $\lambda = 590$ нм, $n = 3$; $P = 0,95$

Модельний розчин	Введено Cu(II) , мкг	Знайдено Cu(II)	
		$\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, мкг	S_r , %
50,0 мкг Pb(II)	10,0	9,9 ± 0,81	3,3
200,0 мкг Ca(II)			
100,0 мкг Ba(II)			
25,0 мкг Al(III)			

*Екстракційно-фотометричне визначення Zn(II) із застосуванням
MOBnTAN*

Таблиця 5.18

Результати спектрофотометричного визначення іонів Zn^{2+} у сплавах;
 $C(MOBnTAN) = 1,0 \times 10^{-4}$ моль/л, $\lambda = 545$ нм, рН = 8,0, $l = 1,0$ см, $P = 0,95$, $n = 3$.

Маркування сплаву	Вміст Zn(II) %, згідно з паспортом	Знайдено Cu(II)	
		$\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, %	S_r , %
A1895	0,28	0,28±0,03	4,1

Мікроекстракційне визначення Pd(II) із застосуванням NBnTAN

Таблиця 5.19.

Визначення паладію в реальних об'єктах $C(NBnTAN) = 1,0 \times 10^{-4}$ моль/л, $\lambda = 747$
нм, рН = 1,0, $l = 1,0$ см, $P = 0,95$, $n = 3$

Зразок	Визначено методом мікроекстракції		Визначено методом атомної абсорбції	
	Знайдено	S_r , %	Знайдено	S_r , %
	$\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, %		$\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, %	
Каталізатор	2,13±0,12	2,3	2,09±0,15	2,9
Резистор СП5-35Б	1,20±0,08	2,7	1,16±0,07	2,4

Екстракційно-фотометричне визначення Pd(II) із застосуванням
MOBnTAN

Таблиця 5.20.

Результати визначення паладію в інтерметалідах; $n = 3$; $P = 0,95$

Інтерметалід	ω_{Pd}^{calc} , %	Вольтамперометрично		Спектрофотометрично	
		$\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, %	S_r , %	$\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, %	S_r , %
Yb ₄₀ Pd ₄₀ Ga ₂₀	33,9	34,3±1,4	1,7	34,3±2,2	2,6
Yb ₄₀ Pd ₃₈ Sn ₂₂	29,8	30,2±0,8	1,1	28,4±1,6	2,3

Спектрофотометричне визначення Pd(II) із застосуванням ІТУВА

Таблиця 5.21.

Визначення Pd(II) з ІТУВА в модельних розчинах ($C(ІТУВА) = 7,50 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C(NaCl) = 0,10$ моль/л; $C(УБС) = 0,020$ моль/л; $V=25,0$ мл; $pH=7,0$; $l=1,0$ см; $l=450$ нм; $n=3$, $P=0,95$).

Модельний розчин, мкг	Додано Pd(II), мкг	Знайдено Pd(II)	
		$\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, мкг	S_r , %
60,8 Ir(IV) + 32,2 Rh(III)		69,7±5,7	3,3
63,2 Ru(IV) + 61,0 Pt(IV)	66,5	69,2±5,0	2,9
32,2 Rh(III) + 63,2 Ru(IV)		65,6±4,6	2,8

Таблиця 5.22.

Результати спектрофотометричного визначення паладію(II) у каталізаторі з використанням ІТУВА ($C(\text{ІТУВА}) = 7,50 \times 10^{-5}$ моль/л; $C(\text{NaCl}) = 0,10$ моль/л; $C(\text{УБС}) = 0,02$ моль/л; $\text{pH} = 7,0$; $\lambda = 450$ нм; $l = 1,0$ см ; $n = 3$; $P = 0,95$).

Метод	$\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}, \%$	$S_r, \%$
Спектрофотометрично, комплекс з ІТУВА	2,18±0,08	1,4
Вольтамперометрично, комплекс з аміаком	2,06±0,09	1,8

Екстракційно-фотометричне визначення Cd(II) із застосуванням MBnTAN

Таблиця 5.23.

Спектрофотометричне визначення Cd(II) з MBnTAN в модельних розчинах ($C(\text{MBnTAN}) = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} = 11,0$, $\lambda = 610$ нм, $n = 3$; $P = 0,95$).

Модельний розчин	Введено Cd(II), мкг	Знайдено Cd(II)	
		$\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}, \text{ мкг}$	$S_r, \%$
50,0 мкг Pb(II)			
200,0 мкг Ca(II)	25,0	25,5 ± 2,3	3,7
150,0 мкг Ba(II)			
50,0 мкг Al(III)			

Спектрофотометричне визначення Ir(IV) із застосуванням НРІТ

Таблиця 5.24

Визначення Іридію(IV) в модельних розчинах, n = 3; P = 0,95

Склад модельних розчинів	Додано	$\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, мкг	S _r , %
	Ir(IV), мкг		
12,5 мкг Ru(IV), 0,6 мг Co(II)		98,0±4,9	2,0
3,3 мкг Pd(II), 2,9 мг Ni(II), 9,8 мг Pb(II)	96,0	91,3±6,6	2,9
24,5 мкг Pt(IV), 3,5 мг Mn(II)		94,7±7,8	3,3

Таблиця 5.25.

Результати визначення Ir(IV) у сплавах, n = 3, P = 0,95

Сплав	ω_{Ir}^{calc} , %	спектрофотометрично		вольтамперометрично	
		$\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, %	S _r , %	$\bar{X} \pm \frac{St_{\alpha}}{\sqrt{n}}$, %	S _r , %
Gd ₂ Ir ₃ Al ₉	50.9	51,4±1,7	1,3	51,1±1,5	1,2
Tb ₂ Ir ₃ Al ₉	50.7	51,1±1,8	1,5	50,7±1,7	1,2

5.5 Перспективи та особливості практичного використання одержаних результатів

Розроблені в роботі методики визначення низки іонів металів суттєво розширюють арсенал можливостей хіміка-аналітика при аналізі реальних об'єктів. Чим складніша матриця досліджуваного об'єкту, тим жорсткіші вимоги до вибіркості методики, і навпаки, якщо супутніх елементів мало, то методика повинна бути якомога простішою і експресною. З одержаних результатів можна виокремити наступні особливості та перспективи використання в аналітичній хімії нових досліджених органічних реагентів:

- Спектрофотометричні, екстракційно-фотометричні та полярографічні методики з використанням MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN є більш вибіркостями порівняно з методиками із використанням відомих та поширених тіазолілазо реагентів, особливо стосовно іонів Cr^{3+} , Mn^{2+} та Pb^{2+} . На нашу думку, це може бути пов'язано з тим, що зазначені іони існують у водних розчинах переважно у вигляді аквагідроксо або аквагідроксоаніонних (аквагідроксохлоридних, аквагідроксонітрозильних тощо) формах з відносно міцним зв'язком метал-оксиген та відносно великим розміром іона. Для класичних реагентів (TAN, TAR) притаманним є розташування всіх атомів в просторі в одній площині, а взаємодія з іонами металів супроводжується утворенням міцних октаедричних або тетраедричних структур. Досліджувані реагенти MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN, які було одержано цілеспрямованим органічним синтезом, характеризуються тим, що частина замісників розташовані під просторовим кутом до площини тіазолу. Тому унаслідок просторових перешкод взаємодія іонів Cr^{3+} , Mn^{2+} та Pb^{2+} з MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN в умовах визначення низки іонів металів (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+}) була або відсутня, або практично не спостерігалась.

- Розробленим екстракційно-фотометричним методикам з використанням MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN притаманні не лише хороші хіміко-метрологічні характеристики, але й можна передбачити можливість визначення декількох елементів в одному зразку та з однієї проби. Цього можна досягнути послідовною екстракцією за рахунок відмінності в умовах вилучення відповідних комплексних сполук. Наприклад з однієї проби послідовною екстракцією можна визначити Pd (рН 1), Cu (рН 5) та Cd (рН 11).
- На прикладі систем Cu(II) – MBnTAN та Pd(II) – NBnTAN показано, що розроблені екстракційно-фотометричні методики легко модифікуються в мікроекстракційні. Це дозволяє покращити не лише хіміко-аналітичні характеристики (вища чутливість, менший об'єм аліквоти аналіту), але й відповідає принципам «зеленої хімії» через зменшення витрат токсичних органічних розчинників.
- У випадку, якщо досліджуваний об'єкт не є надто складним – вимога високої вибіркової визначення є бажаною, а не обов'язковою. Розроблені полярографічні методики визначення Co^{2+} та Ni^{2+} з використанням NBnTAN поступаються за вибірковістю спектрофотометричним та екстракційно-фотометричним, однак є простішими у виконанні, не потребують використання токсичних розчинників та є більш експресними. Методику визначення кобальту апробовано при аналізі фармацевтичного препарату – вітаміну B12.
- Розроблені методики визначення Pd(II) та Ir(IV) з новими азолідонами (ІТУВА, НРІТ) є високоселективними стосовно усіх неплатинових металів, експресними та простими у виконанні. Для дослідження взаємодії нових азолідонів з іонами платинових металів було обрано Pd(II) та Ir(IV) як найбільш та найменш лабільні іони з усіх іонів платиноїдів.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

Розроблено прості та експресні спектрофотометричні методики визначення іонів Co(II) за взаємодією з MOBnTAN ($\lambda = 605$ нм, $\epsilon = 2,20 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 5,0), Cu(II) за взаємодією з NBnTAN ($\lambda = 616$ нм, $\epsilon = 6,37 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 5,0) у 50% водно-етанольних розчинах, іонів Pd(II) за взаємодією з ІТУВА ($\lambda = 450$ нм, $\epsilon = 4,30 \cdot 10^3$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 7,0) та Ir(IV) за взаємодією з НРІТ ($\lambda = 328$ нм, $\epsilon = 5,57 \cdot 10^3$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 5,0) у водних розчинах.

Розроблено експресні та чутливі екстракційно-фотометричні методики визначення іонів Co(II) ($\lambda = 590$ нм, $\epsilon = 2,34 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 10,0), Cu(II) ($\lambda = 590$ нм, $\epsilon = 2,00 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 9,0), Cd(II) ($\lambda = 610$ нм, $\epsilon = 1,55 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 11,0), Fe(II) ($\lambda = 800$ нм, $\epsilon = 1,20 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 5,0), та Ni(II) ($\lambda = 600$ нм, $\epsilon = 2,1 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 6,0) за їхньою взаємодією з MBnTAN. Нові екстракційно-фотометричні методики визначення іонів Pd(II) ($\lambda = 672$ нм, $\epsilon = 2,45 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 1,0) та Zn(II) ($\lambda = 545$ нм, $\epsilon = 2,00 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 8,0) за взаємодією з MOBnTAN характеризуються високою чутливістю.

Розроблено прості та чутливі методики мікроекстракційного визначення іонів Cu(II) за взаємодією з MBnTAN ($\lambda = 590$ нм, $\epsilon = 1,89 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 3,0) та Pd(II) за взаємодією з NBnTAN ($\lambda = 747$ нм, $\epsilon = 2,54 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 1,0), які відповідають положенням «зеленої хімії».

Розроблені прості та чутливі методики полярографічного визначення іонів Co(II) (рН = 11,0, E = -0,751 В) та Ni(II) (рН = 7,0, E = -0,640 В) за взаємодією з NBnTAN.

Апробацію розроблених методик визначення проведено на різноманітних складних об'єктах (стандартних сплавах, каталізаторі, резисторі, інтерметалідах, вітаміні В12).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Labatut M., Lacan F., Pradoux C., Chmeleff J., Radic A., Murray J. W., Thil, F. Iron sources and dissolved-particulate interactions in the seawater of the Western Equatorial Pacific, iron isotope perspectives. *Global Biogeochemical Cycles*. 2014. Vol. 28. No. 10. P. 1044-1065.
<https://doi.org/10.1002/2014GB004928>
2. Hartmann J., West A. J., Renforth P., Köhler P., De La Rocha C. L., Wolf-Gladrow D. A., Scheffran J. Enhanced chemical weathering as a geoengineering strategy to reduce atmospheric carbon dioxide, supply nutrients, and mitigate ocean acidification. *Reviews of Geophysics*. 2013. Vol. 51. No. 2. P. 113-149.
<https://doi.org/10.1002/rog.20004>
3. Sunda W. G., Huntsman S. A. Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton. *Marine chemistry*. 1995. Vol. 50. No. 1-4. P. 189-206.
4. King R. B.. Encyclopedia of inorganic chemistry. *New York: Wiley*. 2005. Vol. 10. P. 6696. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00035-P](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00035-P)
5. Templeton D. Biological monitoring of chemical exposure in the workplace. *World Health Organization*. 1990. P. 248-257.
6. Nielsen G. D., Søderberg U., Jørgensen P. J., Templeton D. M., Rasmussen S. N., Andersen K. E., Grandjean P. Absorption and retention of nickel from drinking water in relation to food intake and nickel sensitivity. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 1999. Vol. 154. No. 1. P. 67-75.
<https://doi.org/10.1006/taap.1998.8577>
7. Kristiansen J., Christensen J. M., Henriksen T., Nielsen N. H., Menné T. Determination of nickel in fingernails and forearm skin (stratum corneum). *Analytica chimica acta*. 2000. Vol. 403. No. 1-2. P. 265-272.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00568-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00568-1)
8. Rezaee M., Assadi Y., Hosseini M. R. M., Aghaee E., Ahmadi F., Berijani S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid

- microextraction. *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1116. No. 1-2. P. 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.007>
9. Zietz B. P., de Vergara J. D., Dunkelberg H. Copper concentrations in tap water and possible effects on infant's health—Results of a study in Lower Saxony, Germany. *Environmental Research*. 2003. Vol. 92. No. 2. P. 129-138. [https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(03\)00037-9](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(03)00037-9)
10. Hancock C. N., Stockwin L. H., Han B., Divelbiss R. D., Jun J. H., Malhotra S. V., Newton D. L. A copper chelate of thiosemicarbazone NSC 689534 induces oxidative/ER stress and inhibits tumor growth in vitro and in vivo. *Free Radical Biology and Medicine*. 2011. Vol. 50. No. 1. P. 110-121. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2010.10.696>
11. Desai V., Kaler S. G. Role of copper in human neurological disorders. *The American journal of clinical nutrition*. 2008. Vol. 88. No. 3. P. 855S-858S. <https://doi.org/10.1093/ajcn/88.3.855S>
12. Barnes N., Tsivkovskii R., Tsivkovskaia N., Lutsenko S. The copper-transporting ATPases, Menkes and Wilson disease proteins, have distinct roles in adult and developing cerebellum. *Journal of Biological Chemistry*. 2005. Vol. 280. No. 10. P. 9640-9645. <https://doi.org/10.1074/jbc.M413840200>
13. Hotz C., Brown K. H. Assessment of the risk of zinc deficiency in populations and options for its control. 2004.
14. Zahmatkesh M., Spanjers H., van Lier J. B. Fungal treatment of humic-rich industrial wastewater: application of white rot fungi in remediation of food-processing wastewater. *Environmental technology*. 2017. Vol. 38. No. 21. P. 2752-2762. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1276969>
15. Kočanová V., Cuhorka J., Dušek L., Mikulášek P. Application of nanofiltration for removal of zinc from industrial wastewater. *Desalin. Water Treat.* 2017. Vol. 75. P. 342-347.
16. Hayat K., Menhas S., Bundschuh J., Chaudhary H. J. Microbial biotechnology as an emerging industrial wastewater treatment process for arsenic mitigation:

- a critical review. *Journal of Cleaner Production*. 2017. Vol. 151. P. 427-438.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.084>
17. Mohamadi M., Mostafavi A. A novel solidified floating organic drop microextraction based on ultrasound-dispersion for separation and preconcentration of palladium in aqueous samples. *Talanta*. 2010. Vol. 81. No. 1-2. P. 309-313. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.12.004>
 18. Majidi B., Shemirani F. Solvent-based de-emulsification dispersive liquid-liquid microextraction of palladium in environmental samples and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2012. Vol. 93. P. 245-251. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.02.026>
 19. Yavuz E., Tokaloğlu Ş., Şahan H., Patat Ş. Nano sponge Mn_2O_3 as a new adsorbent for the preconcentration of Pd(II) and Rh(III) ions in sea water, wastewater, rock, street sediment and catalytic converter samples prior to FAAS determinations. *Talanta*. 2014. Vol. 128. P. 31-37.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.04.027>
 20. Hsu W. H., Jiang S. J., Sahayam A. C. Determination of Pd, Rh, Pt, Au in road dust by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling. *Analytica Chimica Acta*. 2013. Vol. 794. P. 15-19. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.08.001>
 21. Meranger J. C., Subramanian K. S., Chalifoux C. A national survey for cadmium, chromium, copper, lead, zinc, calcium, and magnesium in Canadian drinking water supplies. *Environmental Science & Technology*. 1979. Vol. 13. No. 6. P. 707-711. <https://doi.org/10.1021/es60154a009>
 22. Lopez Marzo A. M., Pons J., Blake D. A., Merkoçi A. All-integrated and highly sensitive paper based device with sample treatment platform for Cd^{2+} immunodetection in drinking/tap waters. *Analytical chemistry*. 2013. Vol. 85. No. 7. P. 3532-3538. <https://doi.org/10.1021/ac3034536>
 23. Hyder O., Chung M., Cosgrove D., Herman J. M., Li Z., Firoozmand A., Pawlik T. M. Cadmium exposure and liver disease among US adults. *Journal of Gastrointestinal Surgery*. 2013. Vol. 17. No. 7. P. 1265-1273.

- <https://doi.org/10.1007/s11605-013-2210-9>
24. Kong T., Hao X. Q., Li X. B., Liu G. W., Zhang Z. G., Yang Z. J., Sun J. Preparation of novel monoclonal antibodies against chelated cadmium ions. *Biological trace element research*. 2013. Vol. 152. No. 1. P. 117-124.
<https://doi.org/10.1007/s12011-013-9599-6>
25. Christen K., Renner R. How green is ethanol?| Pretreatment lowers desalination costs| News Briefs: Sick-stream diagnosisCadmium linked to cancer| OMB proposes to harmonize risk assessments. 2006.
26. Acrylamide O. C. National Primary Drinking Water Regulations. *Kidney*. 2009. Vol. 2. No. 4. P. 0-07.
27. Arain M. B., Yilmaz E., Soylak M. Deep eutectic solvent based ultrasonic assisted liquid phase microextraction for the FAAS determination of cobalt. *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol. 224. P. 538-543.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.005>
28. Kopilevich V. A., Maksin V. I., Surovtsev I. V., Galimova V. M., Panchuk T. K., Mank V. V. Inversion-chronopotentiometric determination of microquantities of nickel and cobalt in waters. *Journal of water chemistry and technology*. 2015. Vol. 37. No. 5. P. 248-252.
<https://doi.org/10.3103/S1063455X15050070>
29. Li J., Guo L., Zhao N., Yang X., Yi R., Li K., Lu Y. Determination of cobalt in low-alloy steels using laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced fluorescence. *Talanta*. 2016. Vol. 151. P. 234-238.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.01.023>
30. Beitollahi H., Mahmoudi Moghaddam H., Tajik S. Voltammetric determination of bisphenol A in water and juice using a lanthanum(III)-doped cobalt(II, III) nanocube modified carbon screen-printed electrode. *Analytical Letters*. 2019. Vol. 52. No. 9. P. 1432-1444.
<https://doi.org/10.1080/00032719.2018.1545132>
31. Carvalho R. N., Brito G. B., Korn M. G., Teixeira J. S., Dias F. D. S., Dantas A. F., Teixeira L. S. Multi-element determination of copper, iron, nickel,

- manganese, lead and zinc in environmental water samples by ICP OES after solid phase extraction with a C18 cartridge loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Analytical Methods*. 2015. Vol. 7. No. 20. P. 8714-8719.
<https://doi.org/10.1039/C5AY01929J>
32. Bobrowski A., Królicka A., Maczuga M., Zarębski J. A novel screen-printed electrode modified with lead film for adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. Vol. 191. P. 291-297. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.006>
33. Ferancová A., Hattuniemi M. K., Sesay A. M., Rätty J. P., Virtanen V. T. Rapid and direct electrochemical determination of Ni(II) in industrial discharge water. *Journal of hazardous materials*. 2016. Vol. 306. P. 50-57.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.057>
34. Yoda S., Takebayashi Y., Sue K., Furuya T., Otake K. Thermal decomposition of copper (II) acetylacetonate in supercritical carbon dioxide: in situ observation via UV-vis spectroscopy. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2017. Vol. 123. P. 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.12.017>
35. Sikder M., Lead J. R., Chandler G. T., Baalousha M. A rapid approach for measuring silver nanoparticle concentration and dissolution in seawater by UV-Vis. *Science of the total environment*. 2018. Vol 618. P. 597-607.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.055>
36. Xu H., Li H., He Z., Chen Z., Zheng M., & Zhao M. Theoretical analysis of optical properties and sensing in a dual-layer asymmetric metamaterial. *Optics Communications*. 2018. Vol.407. P. 250-254.
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2017.09.046>
37. Zheng M., Li H., Chen Z., Xu H., Zhao M., Xiong C. Transmission performance based on plasmonic waveguide coupled with sectorial-ring stub resonator. *IEEE Photonics Technology Letters*. 2018. Vol. 30. No. 5. P. 415-418.
<https://doi.org/10.1109/LPT.2018.2789586>
38. Pekiner O. Z., Tüzen M. Preconcentration and speciation of vanadium by three phases liquid-liquid microextraction prior to electrothermal atomic absorption

- spectrometry. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20. No. 4. P. 1825-1829. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.037>
39. Jalilian N., Ebrahimzadeh H., Asgharinezhad A. A., Molaei K. Extraction and determination of trace amounts of gold(III), palladium(II), platinum(II) and silver(I) with the aid of a magnetic nanosorbent made from Fe₃O₄-decorated and silica-coated graphene oxide modified with a polypyrrole-polythiophene copolymer. *Microchimica acta*. 2017. Vol. 184. No. 7. P. 2191-2200. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2170-y>
40. Rajiv Gandhi M., Yamada M., Haga K., Shibayama A. Synthesis of pincer-type extractants for selective extraction of palladium from PGMs: An improved liquid-liquid extraction approach to current refining processes. *Scientific reports*. 2017. Vol. 7. No. 1. P. 1-13. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09053-z>
41. Zhou S. Y., Song N., Liu S. X., Chen D. X., Jia Q., Yang Y. W. Separation and preconcentration of gold and palladium ions with a carboxylated pillar [5] arene derived sorbent prior to their determination by flow injection FAAS. *Microchimica Acta*. 2014. Vol. 181. No. 13. P. 1551-1556. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1229-2>
42. Mortada W. I. Recent developments and applications of cloud point extraction: A critical review. *Microchemical Journal*. 2020. Vol. 157. P. 105055. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055>
43. Pouyan M., Bagherian G., Goudarzi N. Determination of ultra-trace palladium (II) in water, soil, and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction-atomic absorption spectrometry using 2-mercaptobenzimidazole as a complexing agent. *Microchemical Journal*. 2016. Vol.127. P. 46-51. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.02.003>
44. Tuzen M., Pekiner O. Z. Ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometric for selenium speciation in foods and beverages. *Food chemistry*. 2015. Vol. 188. P. 619-624. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.055>

45. Tymoshuk S. V., Fedyshyn O. S., Kobryn L. O., Patsay I. O., Oleksiv L. V., Tymoshuk O. S. Voltammetric determination of vitamin b12 using some azo dyes. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. Vol. 29. No. 2. 179-191. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.207847>
46. Fedyshyn O., Oleksiv L., Tymoshuk S., Tymoshuk, O. Вольтамперометричне визначення Ni(II) з використанням 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл] нафтален-2-олу. Вісник Львівського університету. Серія хімічна, Vol. 1. No. 63. P. 170-180. <https://doi.org/10.30970/vch.6301.170>
47. Bazel' Y., Sidey V., Fizer M., Fedyshyn O., Vojtekova V., Reiffová K., Tymoshuk O. Palladium determination with a new dye PNBTAN: Structural, UV-VIS, and DFT study. *Journal of Molecular Structure*. 2021. Vol. 1246, P. 131150. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131150>
48. Tymoshuk O. S., Fedyshyn O. S., Oleksiv L. V., Rydchuk P. V., Patsai I. O. A new method of control over the content of palladium in intermetallic alloys. *Materials Science*. 2019. Vol. 55. No. 3. P. 455-459.. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00325-9>
49. Tymoshuk O. S., Fedyshyn O. S., Oleksiv L. V., Rydchuk P. V., Matiychuk V. S. Spectrophotometric determination of palladium (II) Ions using a new reagent: 4-(N'-(4-imino-2-oxo-thiazolidine-5-ylidene)-hydrazino)-benzoic acid (p-ІТУВА). *Journal of Chemistry*. 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/8141853>
50. Fedyshyn O., Rydchuk P., Patsay I., Tymoshuk O. Спектрофотометричне визначення іонів кадмію (II) з новим тіазолілазо реагентом. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2022. Вип. 63. Ч. 1. С. 207-216. <https://doi.org/10.30970/vch.6301.207>
51. Tymoshuk O., Oleksiv L., Fedyshyn O., Rydchuk P., Matiychuk V., Chaban, T. A New Reagent for Spectrophotometric Determination of Ir (IV): 5-[2-(4-Hydroxyphenyl) hydrazineylidene]-4-iminothiazolidin-2-one (HPIT). *Acta Chimica Slovenica*. 2020. Vol. 67. No. 3. P. 970-976. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2020.6046>

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі передбачена та експериментально доведена доцільність використання в аналітичній хімії нових реагентів: 4-(N'-(4-іміно-2-оксотіазолідин-5-іліден)гідразино)-бензойної кислоти, 5-[2-(4-гідроксифеніл)-гідразиніліден]-4-імінотіазолідин-2-ону, 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу, 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу та 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу.

1. Методами ^1H , ^{13}C ЯМР та ІЧ спектроскопії підтверджена будова та якісний склад NBnTAN, MBnTAN та MOBnTAN, які були одержані цілеспрямованим органічним синтезом як нові аналітичні реагенти. Методом ^1H ЯМР підтверджено будову азолідонів ІТУВА та НРІТ. Розраховано умовні константи кислотності MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN ($pK_{a1} = 0; 0,37$ та $0,39; pK_{a2} = 8,8, 8,7$ та $8,7$ відповідно). Досліджено флуоресцентні властивостей похідних BnTAN.

2. Вперше встановлені спектрофотометричні характеристики NBnTAN, MBnTAN, MOBnTAN, ІТУВА та НРІТ. Розраховані ефективні значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання NBnTAN, MBnTAN, MOBnTAN у середовищі 14 органічних розчинників та встановлено, що для всіх досліджуваних середовищ ефективний молярний коефіцієнт світлопоглинання для 3-нітропохідного BnTAN є меншим порівняно з MBnTAN та MOBnTAN. Максимальне значення $\varepsilon = 1,5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для MBnTAN та MOBnTAN в ацетоні, а мінімальне – $0,74 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для NBnTAN у гексані. За концентрацій менше 10^{-4} М у розчинах ІТУВА та НРІТ відсутня полімеризація та є можливість їхнього визначення за власним світлопоглинанням.

3. Спектрофотометричним методом підтверджена взаємодія азолідонів з іонами платинових металів, зокрема ІТУВА з іонами Pd(II) та НРІТ з іонами Ir(IV). Комплексна сполука в цих системах утворюється зі співвідношенням компонентів метал : азолідон = 1:1. Спектрофотометрично доведено утворення комплексних сполук похідних BnTAN з іонами Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II),

Zn(II), Ni(II) та Pd(II). Значення максимуму поглинання для комплексних сполук з 3-нітропохідним завжди зсунуте у бік коротших хвиль порівняно з комплексними сполуками з 4-метил та 4-метокси похідними. Комплексні сполуки МОВnTAN з іонами металів існують у вузькому діапазоні значень кислотності середовища порівняно з MBnTAN. Встановлено, що природа замісника не впливає на співвідношення компонентів у комплексній сполуці і для усіх випадків становить 1:2 (метал : реагент).

4. Методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу встановлено, що похідні VnTAN необоротно відновлюються на р.к.е., а лімітуючою стадією електрохімічного процесу є адсорбція барвника на поверхні електроду. Наявність іонів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II) та Cd(II) у розчинах похідних VnTAN призводить до зменшення піку реагента зі збільшенням концентрації іонів металу та/або спостерігається виникнення додаткового піку відновлення, катодного зсунутого відносно піку реагента, що підтверджує комплексоутворення в досліджуваних системах. Одержані дані вольтамперометричних досліджень добре узгоджується із спектрофотометричними даними, зокрема стосовно оптимальних умов комплексоутворення та підтверджують співвідношення компонентів у комплексних сполуках.

5. Розроблено прості та чутливі спектрофотометричні, екстракційно-фотометричні та полярографічні методики визначення паладію, іридію, купруму, кобальту, феруму, кадмію та цинку з використанням похідних 1,3-тіазолу. Загалом, на основі взаємодії MBnTAN, МОВnTAN, NVnTAN, НРІТ та ІТУВА з іонами металів було розроблено 15 методик визначення:

- спектрофотометричні у водно та водно-етанольних розчинах Co(II) реагент - МОВnTAN, $\lambda = 605$ нм, $\varepsilon = 2,20 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 5,0;
- Cu(II) реагент - NVnTAN, $\lambda = 616$ нм, $\varepsilon = 6,37 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 5,0;
- Pd(II) реагент - ІТУВА, $\lambda = 450$ нм, $\varepsilon = 4,30 \cdot 10^3$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 7,0;
- Ir(IV) реагент - НРІТ $\lambda = 328$ нм, $\varepsilon = 5,57 \cdot 10^3$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 5,0.

- Екстракційно-фотометричні: Co(II) реагент - MBnTAN, екстрагент – толуен, $\lambda = 590$ нм, $\varepsilon = 2,34 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 10,0; Cu(II) реагент - MBnTAN, екстрагент – толуен, $\lambda = 590$ нм, рН = 9,0, $\varepsilon = 2,00 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$; Cd(II) реагент - MBnTAN, екстрагент – толуен, $\lambda = 610$ нм, рН = 11,0, $\varepsilon = 1,55 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$; Fe(II) реагент - MBnTAN, екстрагент – хлороформ, $\lambda = 800$ нм, $\varepsilon = 1,20 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 5,0; Ni(II) реагент - MBnTAN, екстрагент – хлороформ, $\lambda = 600$ нм, $\varepsilon = 2,1 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 6,0; Pd(II) реагент - MOBnTAN, екстрагент – толуен, $\lambda = 672$ нм, $\varepsilon = 2,45 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 1,0; Zn(II) реагент - MOBnTAN, екстрагент – хлороформ, $\lambda = 545$ нм, $\varepsilon = 2,00 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 8,0.
- Мікроекстракційні: Cu(II) реагент - MBnTAN, екстрагент – тетрахлорметан, диспергуючий розчинник – етанол, $\lambda = 590$ нм, рН = 3,0, $\varepsilon = 1,89 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$; Pd(II) реагент - NBnTAN, екстрагент – метилізобутил кетон, диспергуючий розчинник – етанол, $\lambda = 747$ нм, $\varepsilon = 2,54 \cdot 10^4$ л \times моль $^{-1}$ \times см $^{-1}$, рН = 1,0.
- полярографічні у водно-етанольних розчинах: Co(II) реагент - NBnTAN рН = 11,0, E = -0,751 В; Ni(II) реагент - NBnTAN рН = 7,0, E = -0,640 В.

Спектрофотометричні, екстракційно-фотометричні та полярографічні методики з використанням MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN є більш вибірковими порівняно з відомими та поширеними тіазолілазо реагентами. Розробленим екстракційно-фотометричним методикам з використанням MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN притаманні не лише хороші хіміко-метрологічні характеристики, але й можна передбачити можливість визначення декількох елементів в одному зразку та з однієї проби. На прикладі систем Cu(II) – MBnTAN та Pd(II) – NBnTAN показано, що розроблені екстракційно-фотометричні методики легко модифікуються в мікроекстракційні, що відповідає принципам «зеленої хімії». Розроблені полярографічні методики визначення Co $^{2+}$ та Ni $^{2+}$ з використанням NBnTAN поступаються за вибірковістю спектрофотометричним та екстракційно-фотометричним, однак є простішими у виконанні, не потребують використання токсичних розчинників та є більш експресними. Перевірку правильності розроблених методик проведено на різноманітних складних об'єктах: стандартних сплавах (Ni(II), Cu(II), Zn(II)), каталізаторі (Pd(II)), резисторі (Pd(II)), інтерметалідах (Pd(II), Ir(IV)), вітаміні B12 (Co(II)).

ДОДАТКИ ДОДАТОК А

Визначення іонів металів із застосування тiazолілазо барвників у спектрофотометрії

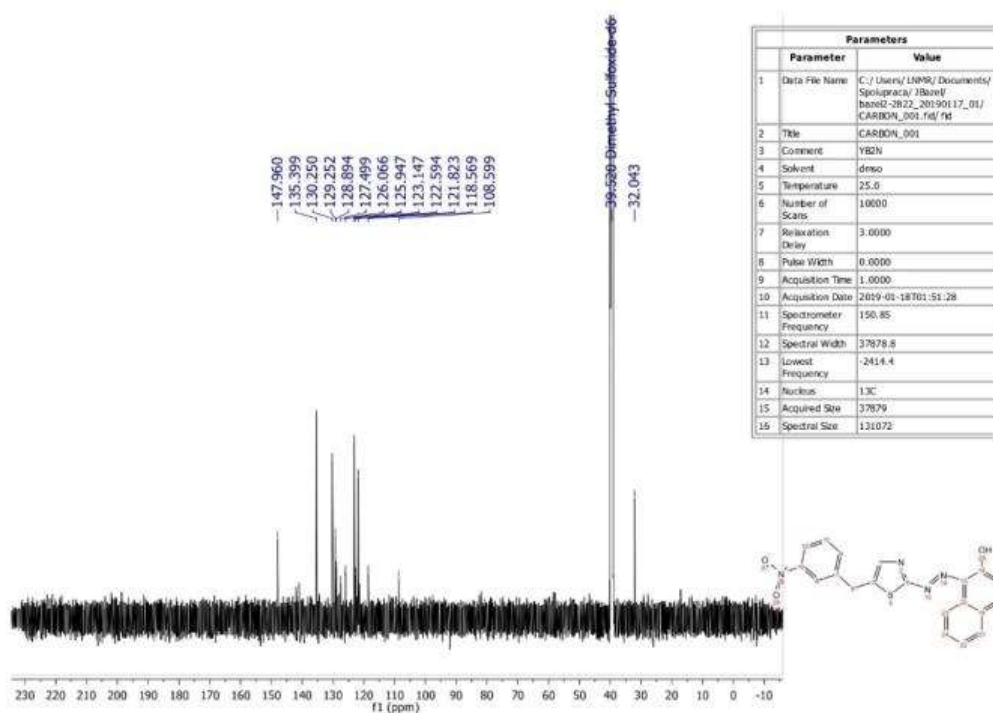
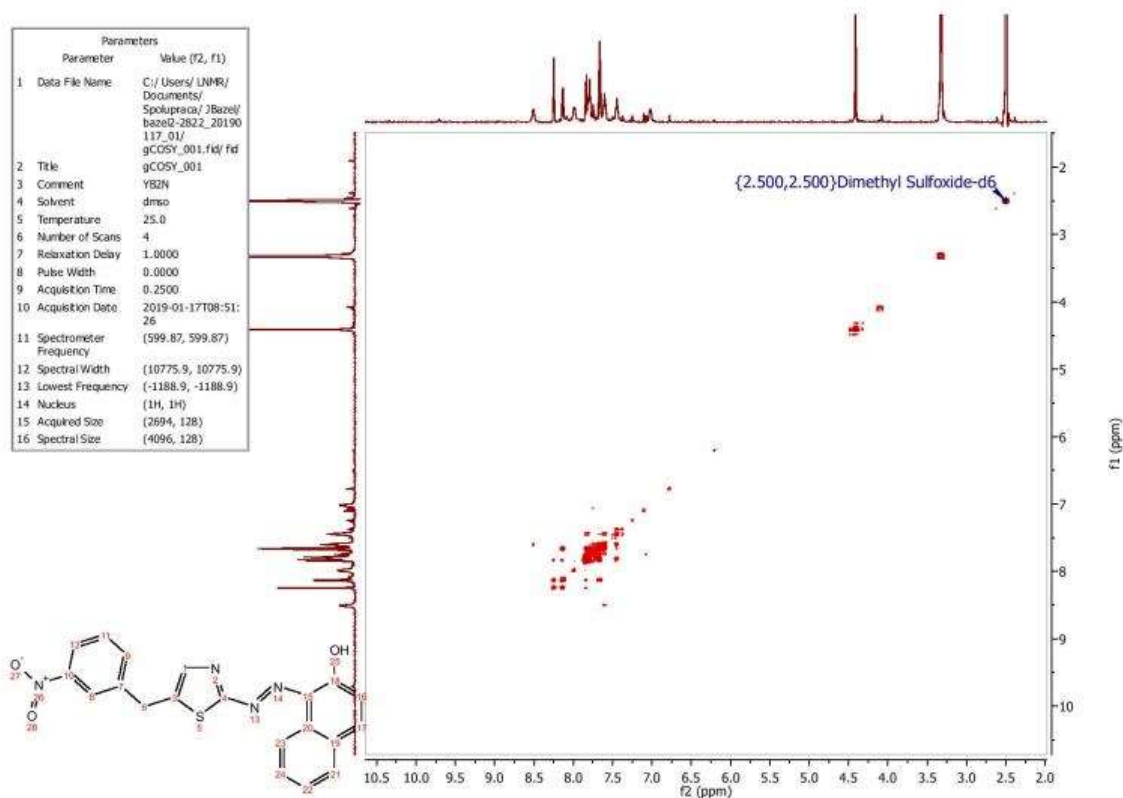
Реагент	Аналіт	λ_{max} , нм	Межа виявлення (мкг/л)	$\varepsilon \cdot 10^5$ $\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$
1-(2'-Бензотіазолілазо)-2-гідрокси-3-нафтоїна кислота	Pd(II)	677	-	0.73
1-(2-Бензотіазолілазо)2,3-нафталендіол	Nb(V)	649	15.0	0.34
	Ni(II)	635	1.0	4.05
2-(2-Бензотіазолілазо)-3-гідроксифенол	U(VI)	599	-	-
2-(2-Тіазолілазо)-5-диметиламінобензойна кислота	Pd(II)	680	36.1	0.65
	Ni(II)	610	20.9	0.87
	Rh(III)	680	-	-
2-[2-(6-Метилбензотіазоліл)азо]-5-(N-етил-Nсульфометил)амінобензойна кислота	Ni(II)	620	-	0.82
2-[2'-(6-Метилбензотіазоліл)азо]-5-(N-метил-N-сульфометил)амінобензойна кислота	Ni(II)	642		0.88
2-[2-(6-Метилбензотинзоліл)азо]-5-(N-етил-N-карбоксиметил)амінобензойна кислота	Ni(II)	625		1.03
4-(2-Бензотіазолілазо)-2,2-біфенілдіол	Nb(V)	612	15.0	0.28
4-(2-Бензотіазолілазо)-саліцилова кислота	Ni(II)	525	60.0	0.06
	Fe(III)	511	28.0	0.05
4-(2-Бензотіазо-лілазо)-3-гідрокси-2-нафтоїна кислота	Ni(II)	643		
5-(2-Бензотіазолілазо)-2,2-біфенілдіол	Ni(II)	604		
5-(2-Бензотіазолілазо)-8-гідроксхінолін	Ni(II)	635		
	Pd(II)	656		0.58
2-[2-(5-Метилтіазоліл)азо]-4-етоксифенол	Cu(II)	639		0,07
	Ag(I)	527		0,05
	Au(III)	512		0,11
2-[2-(5-метилтіазоліл)азо]-4,6-диметилфенол	Co(III)	683		0,02
	Cu(II)	625		0,05
	Au(III)	527		0,09

Визначення іонів металів із застосування тiazолілазо барвників у
твердофазній екстракції

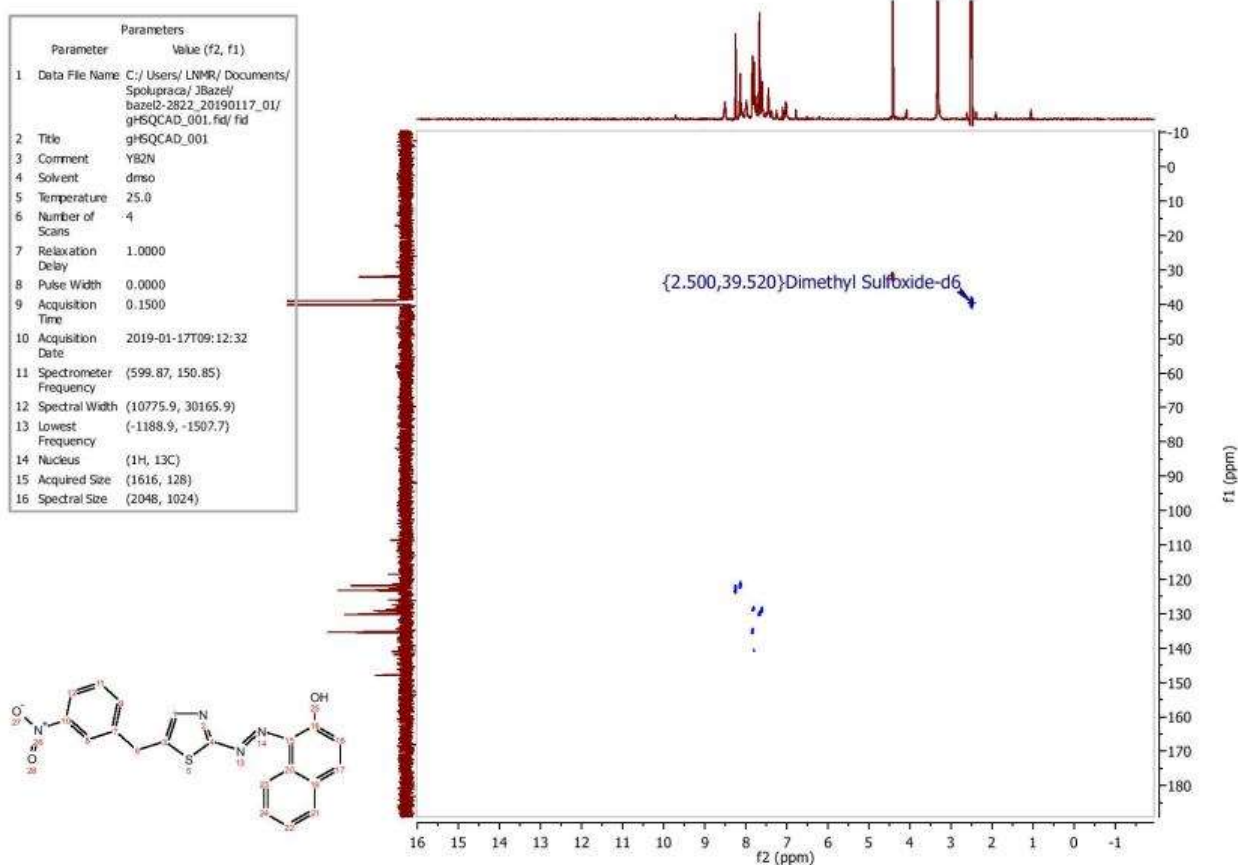
Реагент	Сорбент	Аналіт	Межа виявлення нг/ л	Фактор збагачення
1-(2-тіазолілазо)-2-нафтол	С-18	Zn(II)	0,15	120
	нафтаген	Zn(II)	9.5	100
2-(2-Бензотіазоліл Азо)- <i>n</i> -крезол	пінополі-уретан	Cd(II)	0.27	41
		Pb(II)	1.00	26
	амберліт ХАD-2	Ni(II)	1.10	30
		Pb(II)	3.7	27
2-(2-Тіазолілазо)- <i>n</i> -крезол	пінополі-уретан	Pb(II)	1.7	60
		Co(II)	3.20	37
		Co(II)	2.40	51
	амберліт ХАD-2	Pb(II)	0.25	16
2-(2-Тіазолілазо)-5-диметиламінофенол	амберліт ХАD-2	Co(II)	0.13	87
		Cd(II)	1.20	108
		Cd(II)	0.02	548
		Ni(II)	0.12	637
	пінополі-уретан	Cu(II)	0.23	62
2-(6-метил-2-бензотіазолілазо)-хромotropна кислота	пінополі-уретан	Pb(II)	2.20	45
		Cd(II)	0.80	37
		Pb(II)	3.75	37
2-[2-(6-Метилбензотіазолілазо)]-4-бромфенол	пінополі-уретан	Cu(II)	1.20	-
		Zn(II)	0.37	23
4-(2-Тіазолілазо)резорцин	амберліт ХАD-2	Cr(III)	0.02	50
		Cr(III), Cr(VI)	0.02	250
6-[2-(6-метилбензотіазолілазо)]-1,2-дигідрокси-3,5-бензолдісульфонова кислота	пінополі-уретан	Cu(II)	3.40	7
		Cu(II)	1.40	26

ДОДАТОК Б

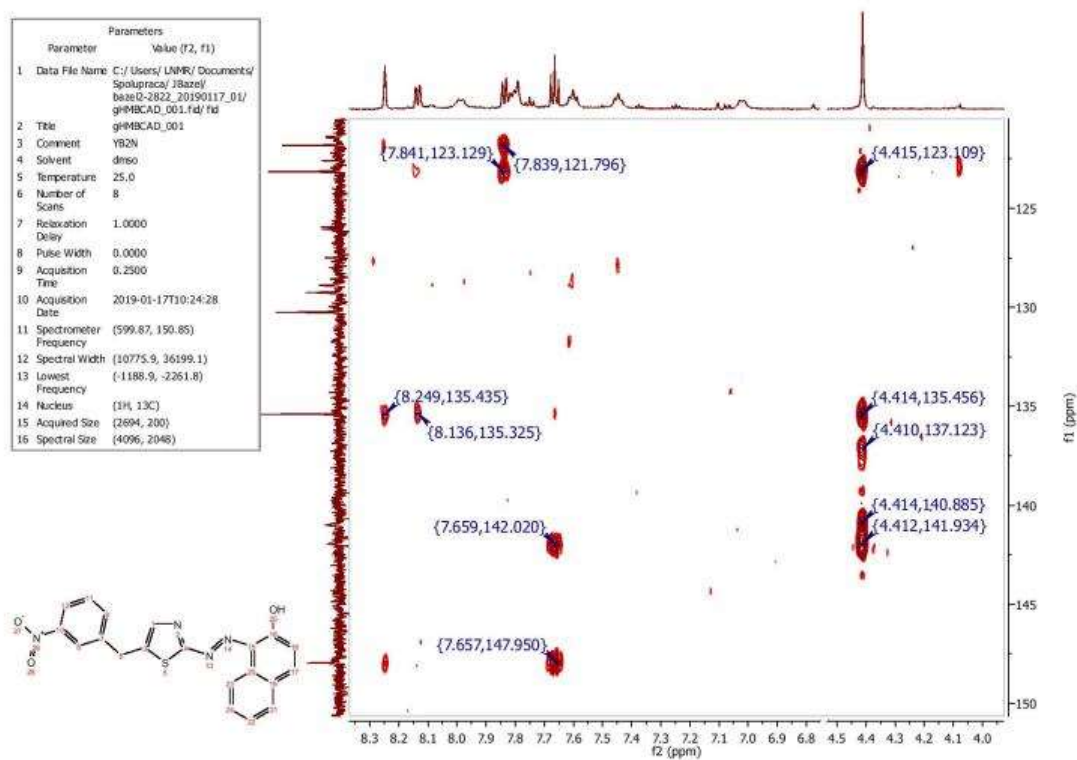
ЯМР спектри NBnTAN та MOBnTAN

¹³C ЯМР спектр NBnTAN у дейтерованому ДМСО

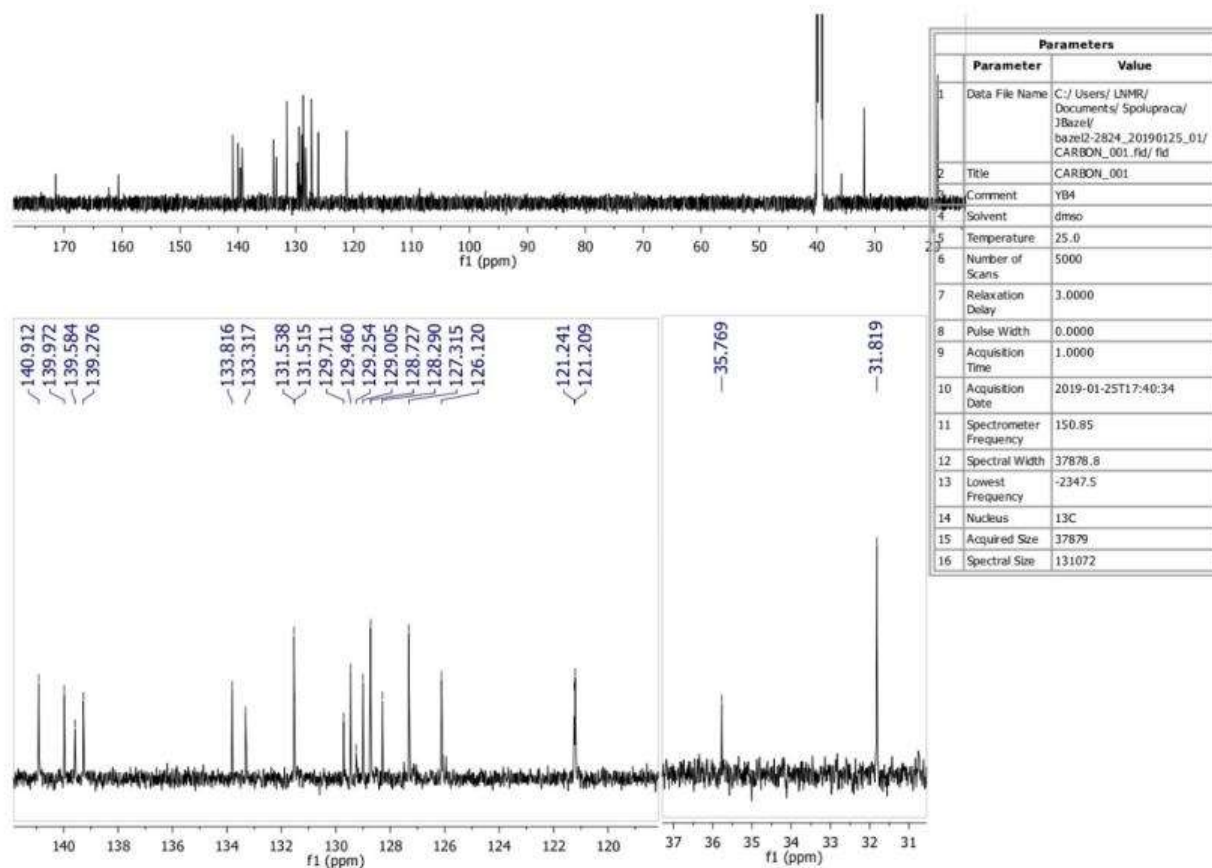
COSY ЯМР спектр NBnTAN у дейтерованому ДМСО



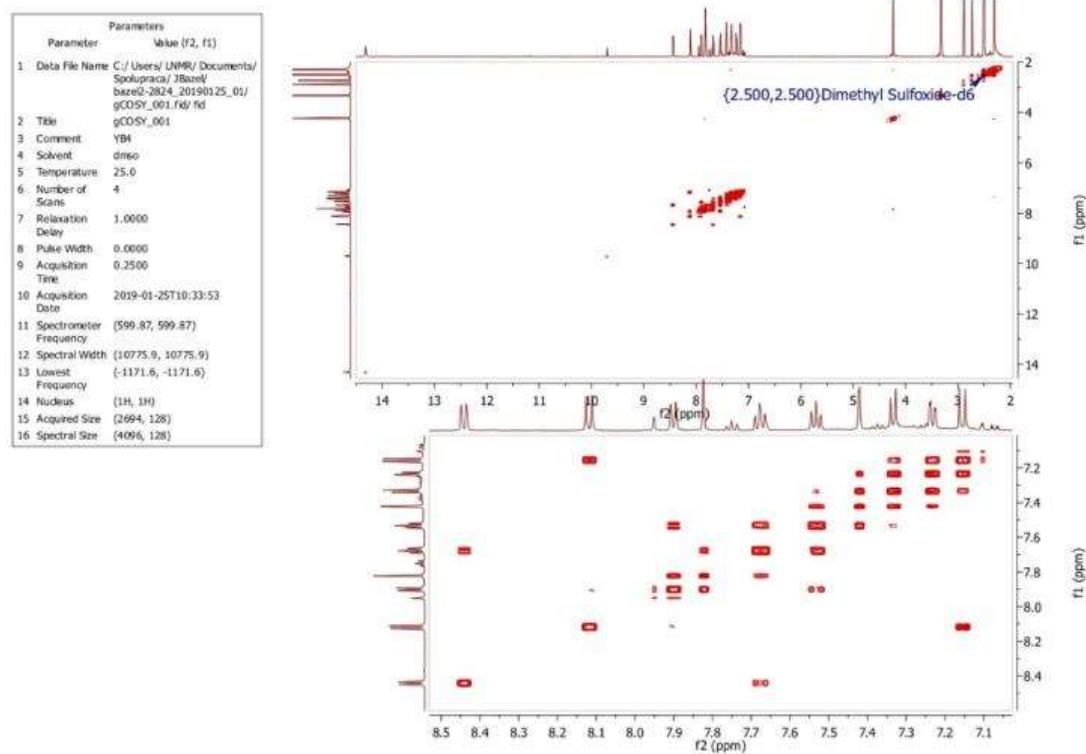
HSQC ЯМР спектр NBnTAN у дейтерованому ДМСО



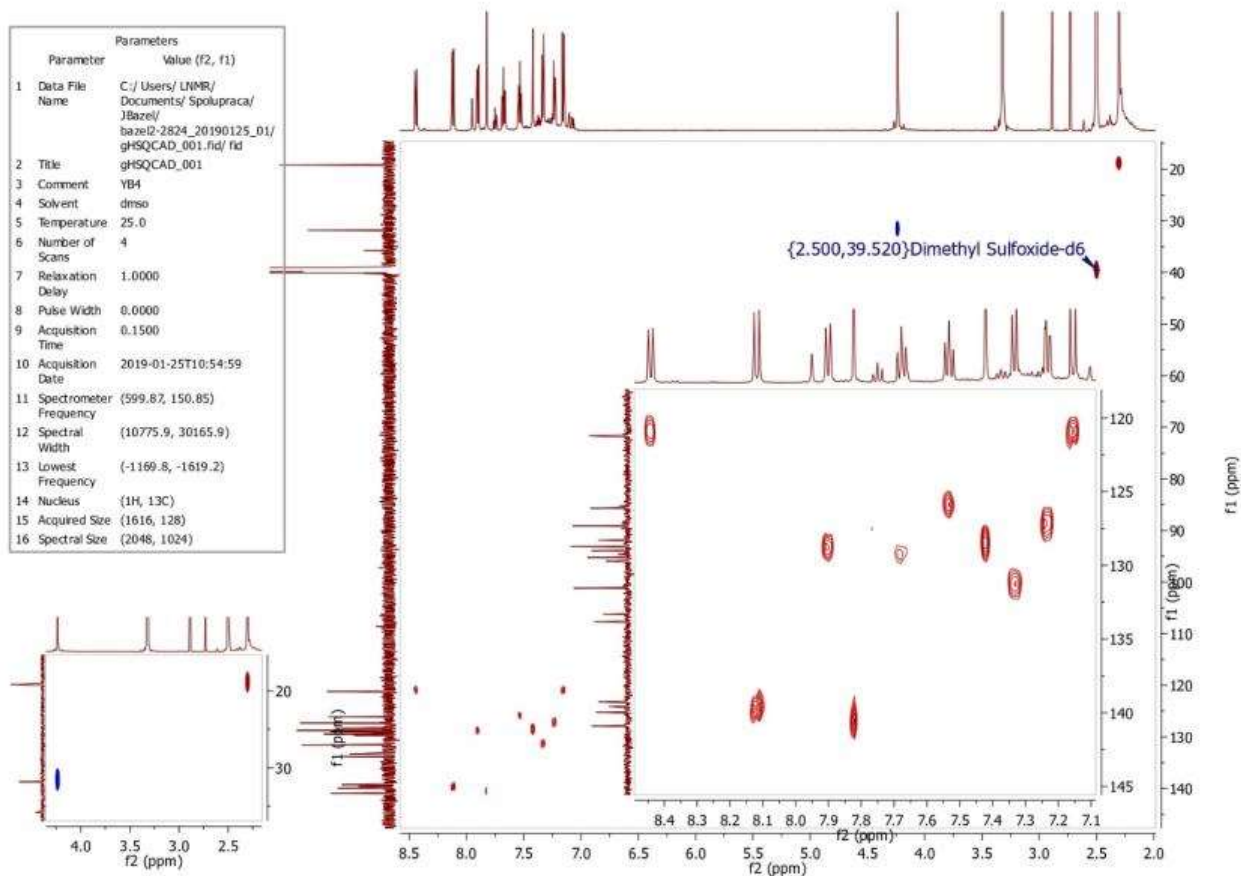
HMBC ЯМР спектр NBnTAN у дейтерованому ДМСО



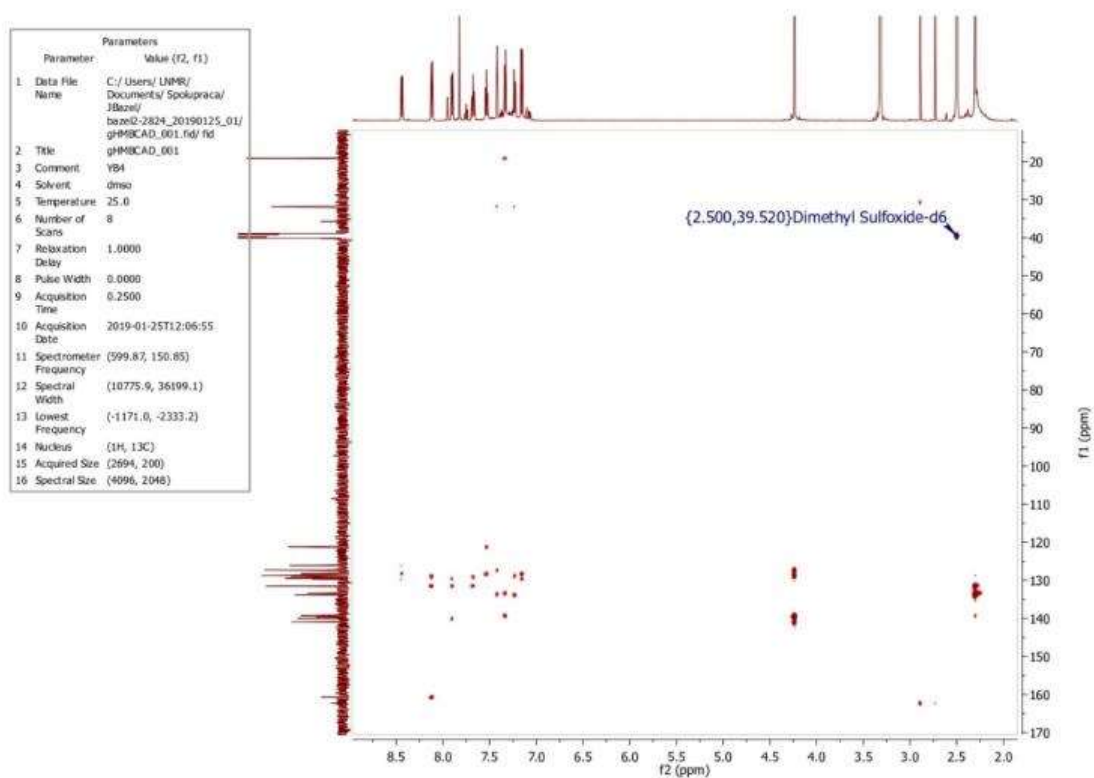
^{13}C ЯМР спектр NBnTAN у дейтерованому ДМСО



COSY ЯМР спектр MOBnTAN у дейтерованому ДМСО



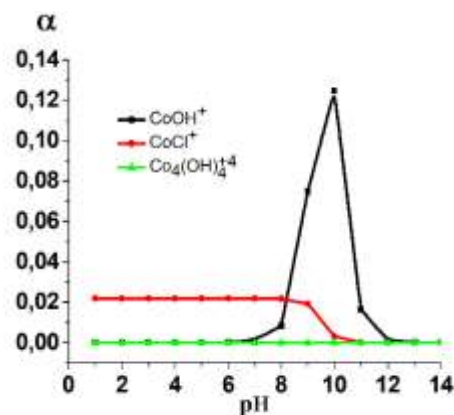
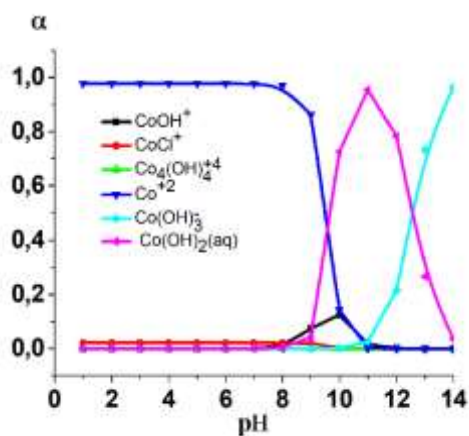
HSQC ЯМР спектр МОВnTAN у дейтерованому ДМСО



HMBC ЯМР спектр МОВnTAN у дейтерованому ДМСО

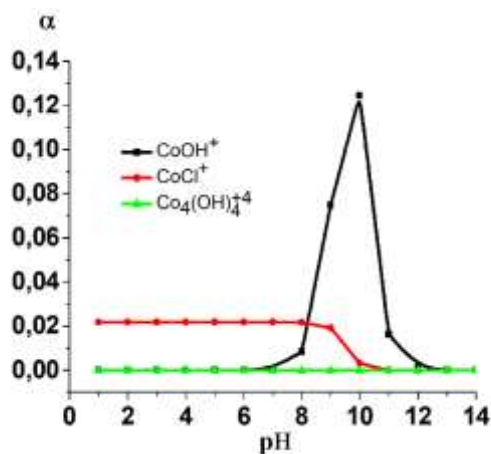
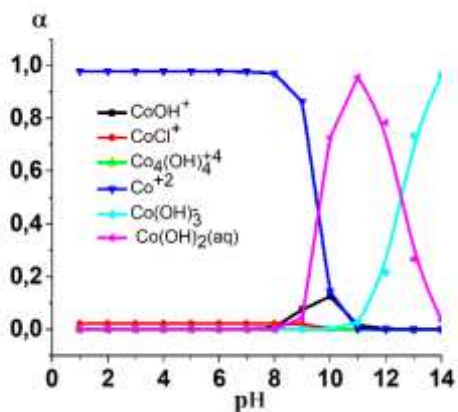
ДОДАТОК В

Форми існування іонів металів у водних розчинах за різного рН



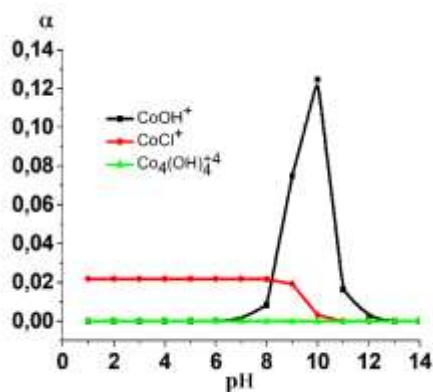
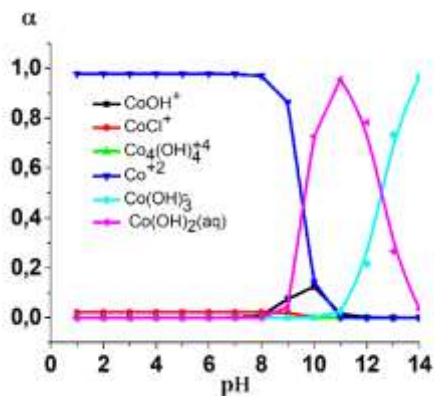
Форми існування іонів Co(II) у водних розчинах за різного рН.

$C(\text{Co(II)}) = 1,0 \times 10^{-4}$ M, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ M.



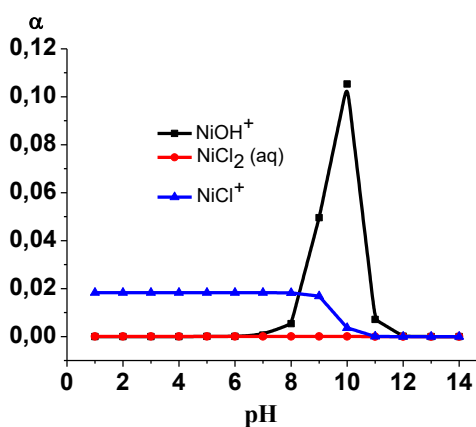
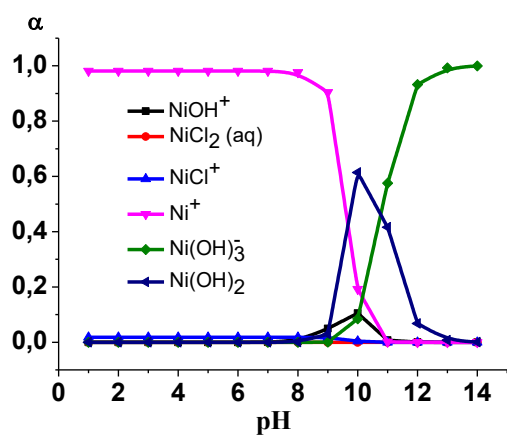
Форми існування іонів Co(II) у водних розчинах за різного рН.

$C(\text{Co(II)}) = 1,0 \times 10^{-5}$ M, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ M.



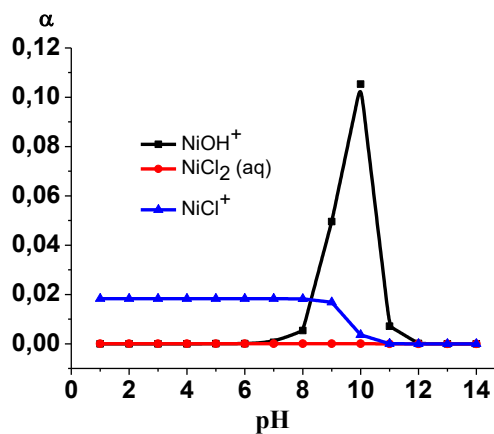
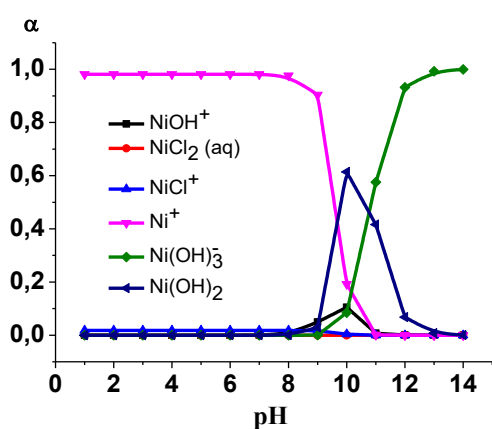
Форми існування іонів Co(II) у водних розчинах за різного рН

$C(\text{Co(II)}) = 1,0 \times 10^{-6}$ M, $C(\text{NaCl}) = 0,16$ M.



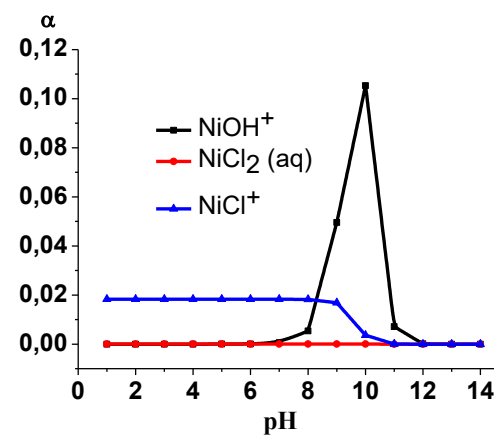
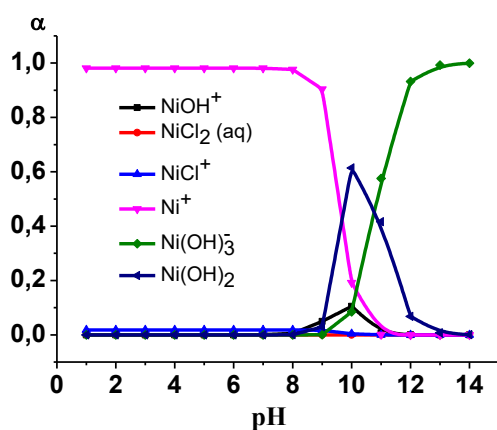
Форми існування іонів Ni(II) у водних розчинах за різного рН

$C(\text{Ni(II)}) = 1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $C(\text{NaCl}) = 0,16 \text{ M}$.



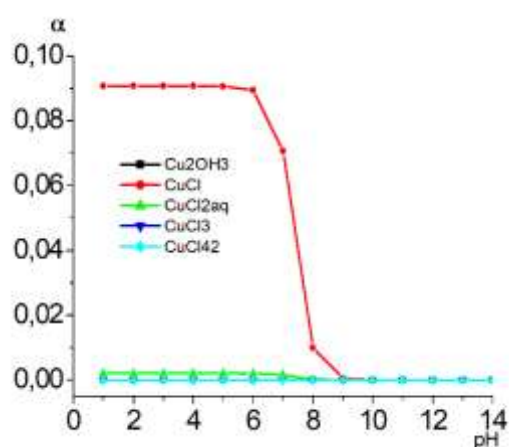
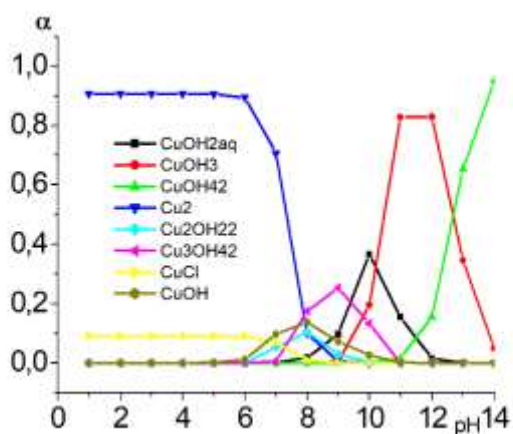
Форми існування іонів Ni(II) у водних розчинах за різного рН

$C(\text{Ni(II)}) = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{NaCl}) = 0,16 \text{ M}$.



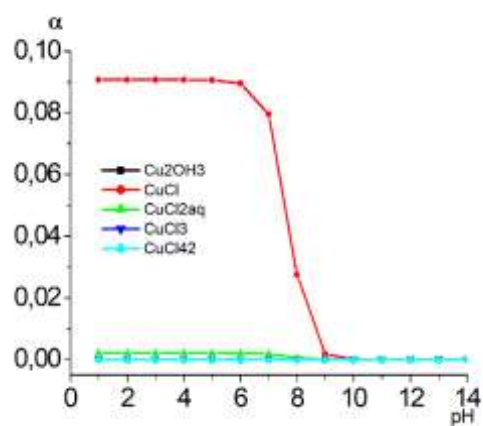
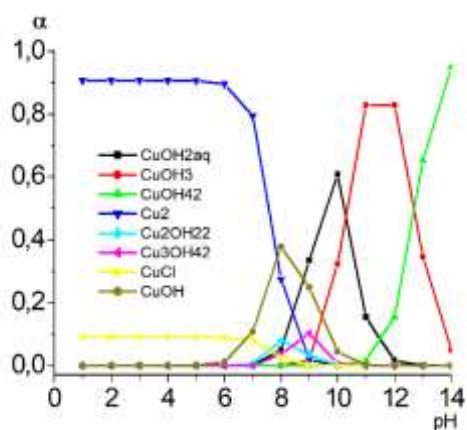
Форми існування іонів Ni(II) у водних розчинах за різного рН

$C(\text{Ni(II)}) = 1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $C(\text{NaCl}) = 0,16 \text{ M}$.



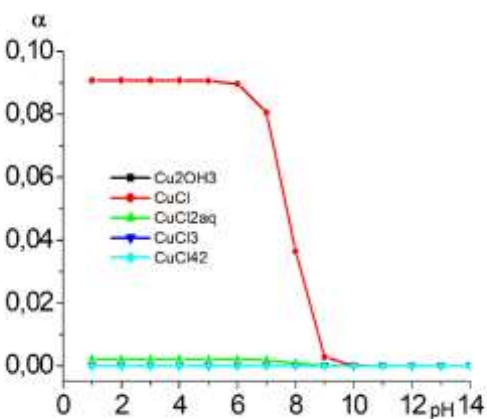
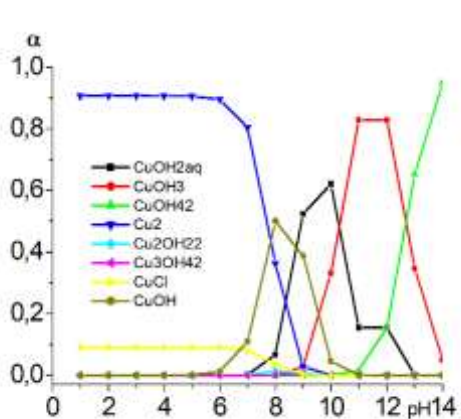
Форми існування іонів Cu(II) у водних розчинах за різного рН

$C(\text{Cu(II)}) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C(\text{NaCl}) = 0,16 \text{ M}$.



Форми існування іонів Cu(II) у водних розчинах за різного рН

$C(\text{Cu(II)}) = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{NaCl}) = 0,16 \text{ M}$.



Форми існування іонів Cu(II) у водних розчинах за різного рН

$C(\text{Cu(II)}) = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $C(\text{NaCl}) = 0,16 \text{ M}$.

ДОДАТОК Г

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, опубліковані у фахових виданнях, що індексуються у наукометричних базах Scopus та/або Web of Science Core Collection:

1. Tymoshuk O.S., **Fedyshyn O.S.**, Oleksiv L.V., Rydchuk P.V., Patsai I.O. A new method of control over the content of palladium in intermetallic alloys. *Materials Science*. 2019. Vol. 55. No. 3. P. 455-459. (Scopus, Q3). *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень (пошук оптимального екстрагента, одержання електронних спектрів поглинання досліджуваної системи, перевірка впливу кислотності середовища, дослідження складу комплексної сполуки, розрахунок метрологічних характеристик досліджуваної системи та апробація розробленої методики на реальному об'єкті), інтерпретації результатів досліджень, узяв участь у підготовці статті до друку).*
2. Tymoshuk O., Oleksiv L., **Fedyshyn O.**, Rydchuk P., Matiychuk V., Chaban, T. A New Reagent for Spectrophotometric Determination of Ir (IV): 5-[2-(4-Hydroxyphenyl) hydrazineylidene]-4-iminothiazolidin-2-one (HPIT). *Acta Chimica Slovenica*. 2020. Vol. 67. No. 3. P. 970-976. (Scopus, Q3). *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень (одержання електронних спектрів поглинання досліджуваної системи, перевірка впливу кислотності середовища, дослідження складу комплексної сполуки, розрахунок метрологічних характеристик досліджуваної системи та апробація розробленої методики на реальному об'єкті), узяв участь у інтерпретації результатів досліджень).*
3. Tymoshuk O.S., **Fedyshyn O.S.**, Oleksiv L.V., Rydchuk P.V., Matiychuk V.S. Spectrophotometric determination of palladium (II) Ions using a new reagent: 4-(N'-(4-imino-2-oxo-thiazolidine-5-ylidene)-hydrazino)-benzoic acid (p-ITYBA).

- Journal of Chemistry*. 2020. (Scopus, Q2). (Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень (одержання електронних спектрів поглинання досліджуваної системи, перевірка впливу кислотності середовища, дослідження складу комплексної сполуки, розрахунок метрологічних характеристик досліджуваної системи та апробація розробленої методики на реальному об'єкті), інтерпретації результатів досліджень).
4. Tymoshuk S.V., **Fedyshyn O.S.**, Kobryn L.O., Patsay I.O., Oleksiv L.V., Tymoshuk O.S. Voltammetric determination of vitamin B12 using some azo dyes. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. Vol. 29. No. 2. 179-191. (Scopus, Q4). (Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень (одержання полярограм досліджуваної системи, перевірка впливу кислотності середовища, розрахунок метрологічних характеристик досліджуваної), узяв участь у інтерпретації результатів досліджень).
 5. **Fedyshyn O.**, Bazel' Y., Fizer M., Sidey V., Imrich J., Vilkoва M., Barabash O., Ostapiuk Y., Tymoshuk, O. Spectroscopic and computational study of a new thiazolylazonaphthol dye 1-[(5-(3-nitrobenzyl)-1, 3-thiazol-2-yl) diazenyl] naphthalen-2-ol. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 304. 112713. (Scopus, Q1). (Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень (інтерпретація ІЧ спектрів, одержання електронних спектрів поглинання досліджуваної системи у різних розчинниках, перевірка впливу кислотності, перевірка поведінки реагенту за наявності іонів металів, розрахунок метрологічних характеристик досліджуваної системи), роботі з літературою, узяв участь у інтерпретації результатів досліджень та підготовці статті до друку).
 6. Bazel' Y., Sidey V., Fizer M., **Fedyshyn O.**, Vojtekova V., Reiffová K., Tymoshuk O. Palladium determination with a new dye PNB TAN: Structural, UV-VIS, and DFT study. *Journal of Molecular Structure*. 2021. Vol. 1246, P. 131150. (Scopus, Q2). (Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень (пошуку оптимального екстрагенту, одержання електронних

спектрів поглинання досліджуваної системи, перевірка впливу кислотності середовища, встановлення оптимальних умов екстрагування, дослідження складу комплексної сполуки, розрахунок метрологічних характеристик досліджуваної системи та апробація розробленої методики на реальному об'єкті), роботі з літературою, узяв участь у інтерпретації результатів досліджень та підготовці статті до друку).

Наукові праці, опубліковані у фахових виданнях України

1. **Федишин О.**, Ридчук П., Пацай І., Тимошук О. Спектрофотометричне визначення іонів кадмію (II) з новим тіазолілазо реагентом. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2022. Вип. 63. Ч. 1. С. 207-216. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень (одержання електронних спектрів поглинання досліджуваної системи, перевірка впливу кислотності середовища, дослідження складу комплексної сполуки, розрахунок метрологічних характеристик досліджуваної системи), роботі з літературою, участь у інтерпретації результатів досліджень, підготовці статті до друку).*
2. **Федишин О.**, Олексів Л., Тимошук С., Тимошук О. Вольтамперометричне визначення Ni(II) з використанням 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл] нафтален-2-олу. Вісник Львівського університету. Серія хімічна, Vol. 1. No. 63. P. 170-180. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень (одержання полярограм досліджуваної системи, перевірка впливу кислотності середовища, дослідження складу комплексної сполуки, розрахунок метрологічних характеристик досліджуваної системи), роботі з літературою, участь у інтерпретації результатів досліджень, підготовці статті до друку).*

Патент України на корисну модель:

1. Патент України на корисну модель № 142649. МПК G01N 21/17 (2006) G01N 21/25 (2006) G01N 21/27 (2006) G01N 21/35 (2006) G01J 3/00 (2006) G01J 3/28 (2006) G01J 3/42 (2006) G01J 3/46 (2006). Спосіб екстракційно-фотометричного визначення іонів паладію(II) / **О.С. Фецишин**, О.С. Тимошук, П.В. Ридчук – № u201910676 – заявл. 28.10.2019; опубл. 25.06.2020, Бюл. № 12. Заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка. *(Особистий внесок здобувача полягає у роботі з літературою, проведенні експериментальних досліджень з апробації методики на реальному об'єкті, інтерпретації результатів, підготовці патенту).*

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

1. **Фецишин О**, Спектрофотометрія похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу. Семінар кафедри аналітичної хімії хімічного факультету ЛНУ імені Івана Франка, 18 квітня 2017. *(Очна участь, усна доповідь).*
2. **Фецишин О**, Тупис А., Тимошук О. Екстракційно-фотометричне та екстракційно-вольтамперометричне дослідження взаємодії Pd(II) з 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олом. XVI наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017» - ЛНУ імені Івана Франка. Львів 28-31 травня 2017. С. У42. *(Очна участь, усна доповідь).*
3. **Фецишин О.**, Тимошук О. Вольтамперометрія 3-нітро-1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу Синтез і аналіз біологічно активних речовин і лікарських субстанцій: тези доповідей Всеукр. наук.-практ. конф. з міжнар. участю, присвяченої 80-річчю з дня народження доктора фармацевтичних

- наук, професора О.М. Гайдукевича (12-13 квітня 2018 р.). – Х.: НФаУ, 2018. – С. 219. *(заочна участь)*.
4. **Федишин О.**, Тимошук О. Полярографічне та спектрофотометричне визначення 4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4Н-піразол-4-іліден)-гідразино]-бензенсульфонату натрію. Всеукр. наук. конф. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (16 травня 2018 року). Матеріали конф. – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2018. – С. 54-55. *(заочна участь)*.
 5. **Федишин О.**, Тимошук О. Спектрофотометричне дослідження взаємодії 3-нітро-1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу з іонами Cu(II) Всеукр. наук. конф. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (16 травня 2018 року). Матеріали конф. – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2018. – С. 25. *(заочна участь)*.
 6. **Fedyshyn O.**, Tymoshuk O., Bazel Y. Organic Solvent's Influence on Adsorption Spectra of Complex Compound Pd(II) with 3-Nitro-(1(5-Benthiltiazol-2-il)Azo-Naphtalen-2-ol. New trends in chemistry, Faculty of Science of P.J. Šafárik University in Košice. November 9, 2018, p. 20. *(заочна участь)*.
 7. **Fedyshyn O.**, Tymoshuk O., Bazel Y. A simple non-extractive method for the spectrophotometric sequential injection determination of copper(II) with novel thiazolylazo dyes New trends in chemistry, Faculty of Science of P.J. Šafárik University in Košice. November 8, 2019, p. 25. *(заочна участь)*.
 8. **Федишин О.**, Тимошук О., Базель Я. Вивчення аналітичних властивостей 1-[5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл]азонафтален-2-олу. Аналітична хімія - методи та інструменти – Ужгородський національний університет. Ужгород 15-17 травня 2019. С. 19. *(Очна участь, усна доповідь)*.
 9. **Федишин О.**, Перевірка люмінесцентних властивостей похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу. Семінар кафедри аналітичної хімії хімічного факультету ЛНУ імені Івана Франка, 12 жовтня 2020. *(Очна участь, усна доповідь)*.
 10. **Федишин О.**, Тимошук О., Базель Я. Дослідження хіміко-аналітичних властивостей похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу. Зб. наук.

- праць : XVIII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2021” (31 травня – 2 червня 2021).- Львів 2021. – С. У 11. (*Очна участь, усна доповідь*).
11. Гавронська М.О., Уколова М.В., Білогубка В.М., Кулинич А.І., **Федишин О.С.** 1-[5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл]азонафтален]-2-ол – новий фотометричний реагент для визначення Pd(II). Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2021): зб. тез доп. IV Міжнар. (XIV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених (23–25 березня 2021 р.). – м. Вінниця / Донецький національний університет імені Василя Стуса. – С. 12. (*заочна участь*).
 12. **Федишин О.**, Тимошук О., Базель Я. Люмінесцентні властивості похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та їхніх комплексів з перехідними металами. Зб. тез доп. XXII міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Сучасні проблеми хімії» (19-21 травня 2021).- Київ 2021. – С. 17. (*Очна участь, усна доповідь*).
 13. **Федишин О.С.**, Тимошук О.С. ЯМР та ІЧ дослідження похідних 1-[(5-бензил)-1,3-тіазол-2-іл]азонафтален-2-олу. Семінар кафедри аналітичної хімії хімічного факультету ЛНУ імені Івана Франка, 8 жовтня 2021. (*Очна участь, усна доповідь*).
 14. **Федишин О.С.**, Тимошук О.С. Методики визначення купруму з новими тіазолілазо реагентами. Звітна наукова конференція Львівського національного Університету імені І. Франка за 2021 рік. Хімічний факультет ЛНУ 1-8 лютого 2022 року. (*Очна участь, усна доповідь*).
 15. **Федишин О.С.**, Тимошук О.С. Похідні 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та деякі азолідони в спектрофотометричному та полярографічному аналізі. Звітна наукова конференція Львівського національного Університету імені І. Франка за 2022 рік. Хімічний факультет ЛНУ 1-8 лютого 2023 року. (*Очна участь, усна доповідь*).

Додаток Д



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6
Тел. (032) 260-03-91, 239-45-10
e-mail: chemistry.faculty@lnu.edu.ua
chemdek@lnu.edu.ua

№ 2-114. 02. 2023 року

Акт впровадження

методики визначення іонів Cu(II) за утворенням комплексної сполуки з
1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олом.

Підтверджуємо, що методику визначення іонів Cu(II) за утворенням комплексної сполуки з 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олом впроваджено у лабораторний практикум дисципліни «Оптичні методи аналізу» для студентів 4 року навчання освітньої програми підготовки бакалаврів за спеціальністю 102 Хімія Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 10 засідання кафедри аналітичної хімії від 13. 02. 2023).

Методику розроблено аспірантом Федішином О.С. в межах дисертаційної роботи, виконаної на кафедрі аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка під керівництвом к.х.н., доц. Тимошука О.С. Методика відзначається високою чутливістю щодо іонів Cu(II) та експресністю виконання.

Завідувачка кафедри
аналітичної хімії, доц.

Лілія ДУБЕНСЬКА

Декан хімічного факультету, доц.



Григорій ДМИТРИВ



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6
 Тел. (032) 260-03-91, 239-45-10
 e-mail: chemistry.faculty@lnu.edu.ua
chemdek@lnu.edu.ua

№ 2-2

14.02. 2023 року

Акт впровадження

методик визначення іонів перехідних металів та платиноїдів з похідними 1-(5-бензил-1,3-тіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та деяких азолідонів

Підтверджуємо, що методики визначення іонів перехідних металів та платиноїдів з похідними 1-(5-бензил-1,3-тіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та деяких азолідонів на прикладі 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу, 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу, 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу, 4-(N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)гідразино)-бензойної кислоти та 5-[2-(4-гідроксифеніл)гідразиніліден]-4-імінотіазолідин-2-ону впроваджено як одне з питань для розгляду на практичних заняттях з дисципліни "Органічні реагенти в аналітичній хімії" для студентів освітніх програм підготовки магістрів за спеціальністю 102 Хімія Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 10 засідання кафедри аналітичної хімії від 13.02.2023)

Методики розроблено аспірантом Федішином О.С. в межах дисертаційної роботи, виконаної на кафедрі аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка під керівництвом к.х.н., доц. Тимошука О.С.

Завідувачка кафедри
аналітичної хімії, доц.

Лілія ДУБЕНСЬКА

Декан хімічного факультету, доц.



Григорій ДМИТРІВ



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6
Тел. (032) 260-03-91, 239-45-10
e-mail: chemistry.faculty@lnu.edu.ua
chemdek@lnu.edu.ua

№ 11

23. 05. 2023 року

Акт впровадження

методики визначення іонів Pd(II) за утворенням комплексної сполуки з 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олом

Підтверджуємо, що методику визначення іонів Pd(II) за утворенням комплексної сполуки з 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-олом впроваджено у лабораторний практикум дисципліни «Пробопідготовка в хімічному аналізі» для студентів 1 року навчання освітніх програм підготовки магістрів за спеціальністю 102 Хімія Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 15 засідання кафедри аналітичної хімії від 02. 05. 2023).

Методику розроблено аспірантом Федішином О. С. в межах дисертаційної роботи, виконаної на кафедрі аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка під керівництвом к.х.н., доц. Тимошука О.С. Методика відзначається селективністю визначення іонів Pd(II) щодо іонів інших металів платинової групи та перехідних металів, а також експресністю.

Завідувачка кафедри
аналітичної хімії, доц.

Лілія ДУБЕНСЬКА

Декан хімічного факультету, доц



Григорій ДМИТРІВ