

На правах рукописи

Манылова Ксения Олеговна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
2-СУЛЬФОНИЛАМИНО-3-ЗАМЕЩЕННЫХ ТИОФЕНОВ  
С ИОНАМИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена в лаборатории органических комплексообразующих реагентов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
**Чеканова Лариса Геннадьевна**

Официальные оппоненты: **Первова Инна Геннадьевна**,  
доктор химических наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Уральский государственный  
лесотехнический университет» (г.  
Екатеринбург), заведующий кафедрой  
физико-химической технологии защиты  
биосферы

**Петрова Юлия Сергеевна**,  
кандидат химических наук,  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина», ведущий инженер  
кафедры аналитической химии и химии  
окружающей среды

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет»

Защита состоится 27 сентября 2017 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, Екатеринбург, ул. Ленина, 51, комн. 248 (зал заседаний диссертационного совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=270150>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук,  
доцент



Неудачина Л.К.

## **Актуальность и степень разработанности темы исследования**

Развитие процессов концентрирования и разделения металлов (экстракция, ионная флотация, сорбция) в значительной степени связано с разработкой новых, эффективных реагентов. Среди известных реагентов для этих процессов особое место занимают хелатообразующие органические соединения, координирующие металл через гетероатомы. С этой точки зрения заслуживают внимание производные тиофена.

В ряде публикаций описаны примеры получения и свойства комплексных соединений 2-амино-3-замещенных тиофенов, отличающихся простой структурой и несложным, хорошо изученным способом получения. Являясь полидентатными лигандами, они представляют интерес как реагенты для концентрирования ионов металлов, однако данный класс соединений ранее не рассматривался с этой точки зрения.

В представленной работе в качестве объекта исследования выбраны 2-сульфониламино-3-замещенные тиофены, содержащие электронодонорные атомы, обеспечивающие образование внутримолекулярных соединений с ионами металлов, а также сульфонильную группу, придающую поверхностно-активные свойства лигандам. Вместе с тем, возможно целенаправленное модифицирование химической структуры соединений путем варьирования природы функциональной группы в 3-ем положении, заместителей при сульфонильной группе и в 4 и 5 положении тиофенового кольца. Совокупность этих факторов позволяет получить разнообразные по свойствам реагенты и расширить область их практического применения.

В основе практического использования реагентов лежит понимание процессов их взаимодействия с ионами металлов в растворах. В связи с этим изучение физико-химических свойств и комплексообразования с ионами цветных металлов в рядах 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов представляет научный и практический интерес. Полученные зависимости «состав – свойство» дадут возможность прогнозировать экстракционную и флотационную способность новых соединений этих рядов, а также выбрать наиболее эффективные реагенты с оптимальными свойствами.

Работа является обобщением результатов исследований, выполненных автором в лаборатории органических комплексообразующих реагентов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук по теме «Исследование равновесий в процессах концентрирования и разделения ионов металлов и минералов с органическими лигандами» (№ гос. регистрации 01201351975) в 2013 – 2016 гг., гранта РФФИ № 14-03-00606-а.

## **Цели и задачи работы**

**Целью работы** является установление взаимосвязи строения 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов и их физико-химических, комплексообразующих свойств по отношению к ионам цветных металлов.

Для достижения данной цели решались следующие задачи:

1. Изучение зависимости физико-химических свойств 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов (СТГ) от их строения:
  - от природы функциональной группы в 3-ем положении тиофенового кольца (3-замещенные 2-(арил-, метил)сульфониламино-4,5,6,7- тетрагидробензо[b] тиофены (СТГ-I));
  - от заместителей при сульфонильной группе (этил 2-(арил-, метил)сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилаты (СТГ-II));
  - от заместителей в 4 и 5 положении тиофенового кольца (этил 2-тозиламино-4-(арил-, алкил)-5-(арил-, алкил)-тиофен-3-карбоксилаты (СТГ-III)).
2. Исследование закономерностей, связывающих строение и комплексообразующие свойства в рядах 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов с ионами Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) и Cd(II) в аммиачных растворах. Изучение свойств комплексных соединений.
3. Изучение экстракционных равновесий 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов с ионами цветных металлов в аммиачных растворах.
4. Исследование закономерностей флотационного извлечения цветных металлов с лигандами.
5. На основании полученных зависимостей «состав – свойство» выявление в рядах исследованных соединений оптимальных реагентов для процессов концентрирования (ионной флотации, экстракции) цветных металлов.

#### **Научная новизна:**

- Установлена зависимость физико-химических свойств (растворимость, протолитические равновесия, устойчивость к гидролизу) 16 соединений – 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов (5 из которых получены впервые) от их строения. Определены константы кислотной диссоциации реагентов. Установлена корреляционная зависимость кислотных свойств для соединений ряда СТГ-II от значений  $\sigma$ -констант Гаммета. Для соединений ряда СТГ-III определена линейная зависимость между экспериментально найденными значениями констант ионизации реагентов и рассчитанными значениями их липофильности. На основании данных  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, квантово-химических расчетов и исследования свойств модельных соединений сделаны выводы о направлении ионизации в ряду СТГ-I.
- Исследованы процессы комплексообразования СТГ с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) в аммиачных растворах. Установлены составы комплексов, предложены их графические формулы. Рассчитаны значения ПР осадков комплексов и констант равновесия реакций комплексообразования. Показана зависимость значений ПР комплексов цветных металлов ряда СТГ-II от значений  $\sigma$ -констант Гаммета.
- Исследованы закономерности экстракционного и флотационного извлечения Cu(II), Ni(II), Co(II) и Zn(II) из аммиачных растворов реагентами

ряда **СТГ-II**. Определен состав экстрагируемых комплексов и сублатов. Предложен механизм и рассчитаны константы экстракции.

• На основании полученных зависимостей «состав – свойство» установлены наиболее перспективные для процессов концентрирования цветных металлов реагенты.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Представленная работа расширяет теоретические представления о химии тиофенов, дополняя их научными знаниями о сульфонильных производных 2-амино-3-замещенных тиофенов (синтез, строение, свойства, возможности практического применения).

Установленные зависимости строения лигандов и их физико-химических, комплексообразующих свойств по отношению к ионам металлов, а также поведения в процессах экстракции и ионной флотации, дают возможность целенаправленного синтеза реагентов с оптимальными свойствами для концентрирования цветных металлов (II).

Установлена принципиальная возможность применения сульфонильных производных аминотиофенов (ряд **СТГ-II**) в качестве флотационных собирателей ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II). С применением исследуемых реагентов степень извлечения металлов флотацией при их содержании 4–8 мг/л достигает  $\geq 99\%$ . Остаточные концентрации Cu(II), Co(II), Zn(II) соответствуют нормам ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

### **Методология и методы исследования**

Для исследования физико-химических, комплексообразующих и экстракционных свойств 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов были использованы физико-химические методы анализа: потенциометрия, кондуктометрия, рефрактометрия, термогравиметрия, атомно-абсорбционная, ИК-, УФ- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный и элементный анализ, тонкослойная хроматография. Флотационные свойства реагентов изучали на лабораторной установке для ионной флотации.

### **Положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Результаты изучения физико-химических свойств (растворимость, протолитические равновесия, устойчивость к гидролизу) 16 соединений – 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов, определяющие возможность их применения в процессах концентрирования цветных металлов.
2. Закономерности взаимодействия цветных металлов с исследуемыми реагентами в аммиачных растворах.
3. Закономерности экстракции ионов цветных металлов из аммиачных растворов реагентами ряда этил 2-(арил-, метил)сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатов (ряд **СТГ-II**).
4. Результаты флотационного извлечения ионов цветных металлов из аммиачных растворов реагентами ряда **СТГ-II**.

5. Обоснование выбора наиболее перспективных реагентов для процессов концентрирования цветных металлов.

### **Степень достоверности и апробация материалов диссертационной работы**

Достоверность результатов и обоснованность выводов обеспечены применением современных физико-химических методов исследования, использованием стандартных методик и статистической обработкой данных.

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на международных и российских конференциях, школах и семинарах: Международные IV и V конференции «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2014 и 2016); XXIII и XXIV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2013 и 2014); Всероссийская конференция с международным участием молодых учёных по химии «Менделеев-2014. Биоорганическая и медицинская химия. металлоорганическая и координационная химия. Современный химический катализ и моделирование химических процессов» (Санкт-Петербург, 2014); XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-15) (Нижний Новгород, 2015); XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (Иваново, 2015); X Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2015); I Всероссийская молодёжная школа-конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Всероссийская юбилейная конференция (с международным участием) «Современные достижения химических наук», посвященная 100-летию Пермского государственного университета (Пермь, 2016).

### **Публикации**

Материалы диссертационной работы представлены в 19 публикациях, в том числе в 6 статьях, из них 5 – в изданиях из списка ВАК, и 13 тезисах докладов, материалах Всероссийских и Международных конференций.

**Личный вклад автора** состоит в поиске и анализе научной литературы по тематике диссертационной работы, планировании и проведении экспериментов, научно-теоретическом обосновании, анализе и обобщении полученных результатов и написании научных публикаций.

### **Структура и объем диссертации**

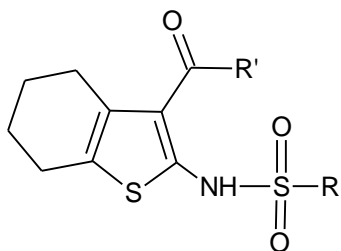
Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы. Материалы диссертации изложены на 125 страницах машинописного текста, включают 55 рисунков, 22 таблицы. Список литературы содержит 105 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** раскрыта актуальность работы, определены цели и задачи, представлена научная новизна и практическая значимость, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** систематизированы литературные данные по основным способам получения, физико-химическим свойствам различных производных 2-амино-3-замещенных тиофенов. Показано, что все работы по комплексообразованию реагентов в основном сводятся к выделению комплексных соединений, установлению их структуры и биологической активности. Данные о физико-химических и комплексообразующих свойствах сульфонильных производных 2-аминотиофенов малочисленны. Приведены сведения об их применении в качестве биологически активных соединений, красителей, фрагментов в гетероциклических системах.

**Во второй главе** перечислены приборы и реактивы, описаны методики исследования, используемые в работе, приведены основные характеристики (данные ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии) объектов исследования – 2-сульфонамино-3-замещенных тиофенов трех рядов:



### СТГ-I (1-5)

(3-замещенные 2-(арил-, метил)сульфонамино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофены)

где  $R = n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ,

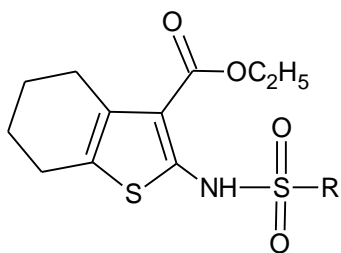
$R' = \text{OC}_2\text{H}_5$  (1);

$\text{OH}$  (2);

$\text{NH}_2$  (3);

$\text{NHC}_6\text{H}_5$  (4);

$R = \text{CH}_3$ ,  $R' = \text{OH}$  (5)



### СТГ-II (6-10)

(этил 2-(арил-, метил)сульфонамино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилаты)

где  $R = \text{CH}_3$  (6);

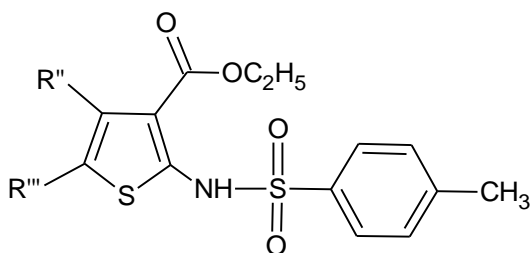
$\text{C}_6\text{H}_5$  (7);

$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (1);

$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  (8);

$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  (9);

$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$  (10)



### СТГ-III (11-16)

(этил 2-тозиламино-4-(арил-, алкил)-5-(арил-, алкил)-тиофен-3-карбоксилаты)

где  $R'' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R''' = \text{C}_6\text{H}_5$  (11);

$R'' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R''' = \text{C}_6\text{H}_5$  (12);

$R'' = \text{CH}_3$ ,  $R''' = \text{C}_6\text{H}_5$  (13);

$R'' = \text{CH}_3$ ,  $R''' = \text{CH}_3$  (14);

$R'' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R''' = \text{CH}_3$  (15);

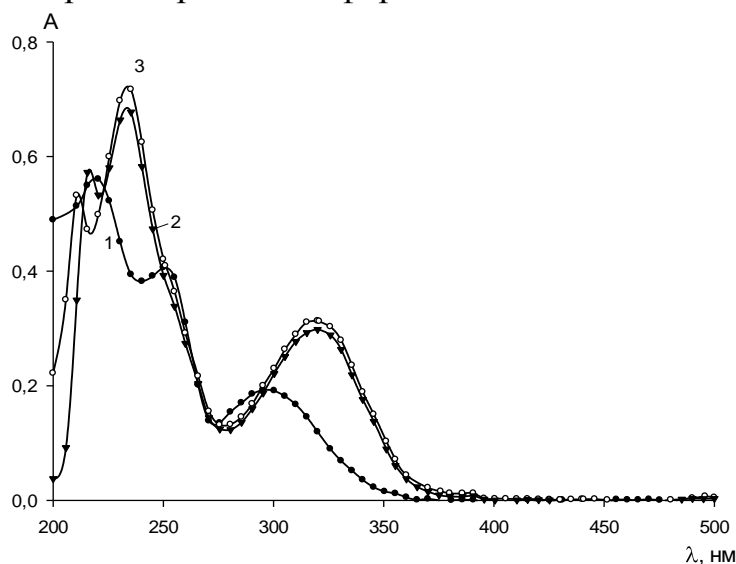
$R'' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R''' = \text{C}_2\text{H}_5$  (16)

Соединения (4), (11), (12), (13) и (16) были получены впервые.

**Третья глава** диссертации содержит результаты исследования физико-химических свойств реагентов, необходимых для оценки возможности применения их в процессах концентрирования цветных металлов (растворимость, кислотно-основные свойства, гидролитическая устойчивость).

Установлено, что соединения (1, 6–16) со сложноэфирной группой в 3-ем положении тиофенового кольца, вследствие хорошей растворимости в *n*-ксилоле и хлороформе, пригодны для процессов жидкостной экстракции; некоторые из них (6–8, 14), так же, как и соединения (2–5), содержащие в 3-ем положении гидрофильные группы, благодаря умеренной растворимости в растворах щелочей и спирте, – для ионной флотации.

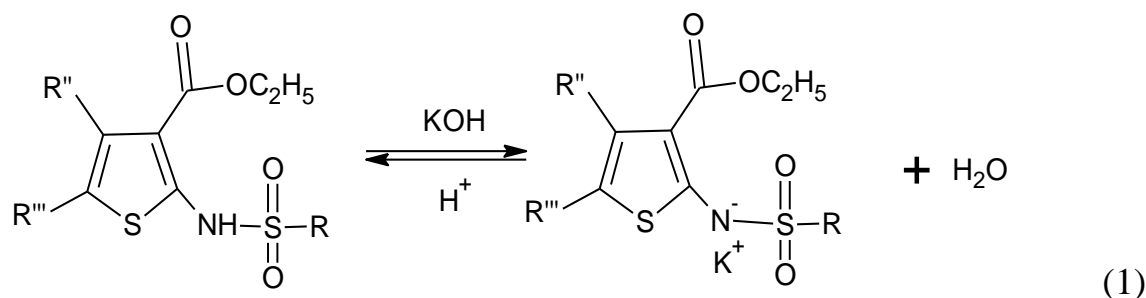
Исходя из строения, следует ожидать, что реагенты обладают кислотными свойствами. Электронные спектры поглощения водно-этанольных растворов реагентов (рисунок 1, пример для соединения (6)) подтверждают наличие различных форм соединений в зависимости от рН среды. В нейтральных растворах наблюдаются полосы поглощения в области 208–210 нм, обусловленные присутствием сложноэфирной группы; 250 нм, отвечающие  $p-\pi^*$  сопряжению тиофенового кольца и 300 нм, обусловленные передачей электронной плотности от донора к акцептору (рисунок 1, кривая 1). В щелочных растворах (рисунок 1, кривые 2, 3) происходит батохромное смещение максимума светопоглощения полосы 300 нм на 25–30 нм и увеличение ее интенсивности, что свидетельствует об образовании депротонированной формы соединения.



**Рисунок 1.** Электронные спектры поглощения водно-спиртовых (9:1) растворов соединения (6) в зависимости от рН раствора:  
*pH*: 1 – 6,6; 2 – 9,0; 3 – 10,7;  
 $C_{(6)} = 10^{-5}$  моль/л;  $l=1$  см.

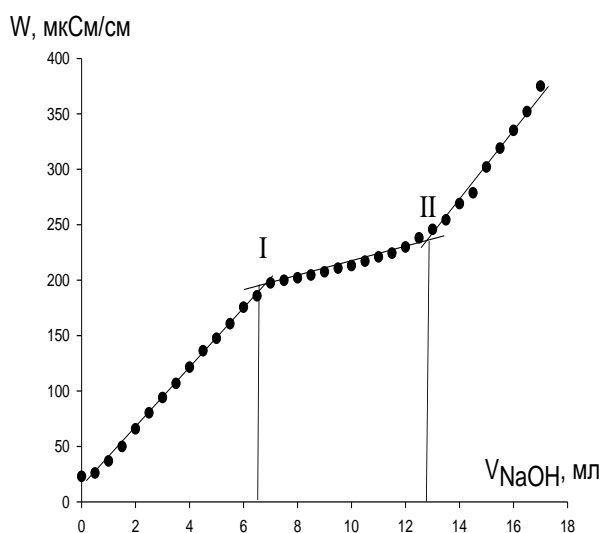
Для соединений рядов СТГ-II и СТГ-III, а также соединения (3) ряда СТГ-I процесс ионизации в щелочных растворах сопровождается отщеплением протона от сульфониламидной группы. Протолитическое равновесие в общем виде может быть представлено схемой 1:



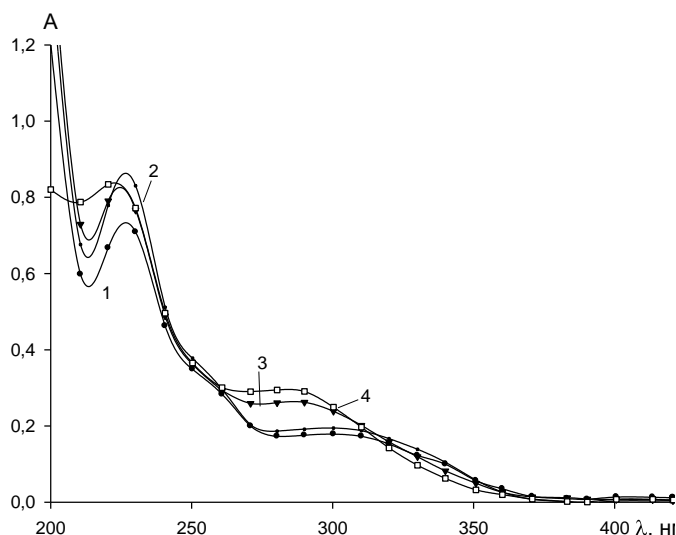


Для соединений (2), (4), (5) (СТГ-I) возможно как протолитическое равновесие, показанное схемой 1, так и связанное с функциональной группой в 3-ем положении тиофенового кольца, то есть данные реагенты могут быть двухосновными кислотами.

При кондуктометрическом титровании растворов соединений (2) и (5) раствором NaOH наблюдается два перегиба на кривой титрования, соответствующие первой (I) и второй (II) ступеням диссоциации (рисунок 2, пример для соединения (5)); наличие двух изобестических точек в УФ-спектрах (рисунок 3, пример для соединения (2)) подтверждает равновесие в растворе трех форм реагента:  $\text{H}_2\text{L}$ ,  $\text{HL}^-$  и  $\text{L}^{2-}$ .

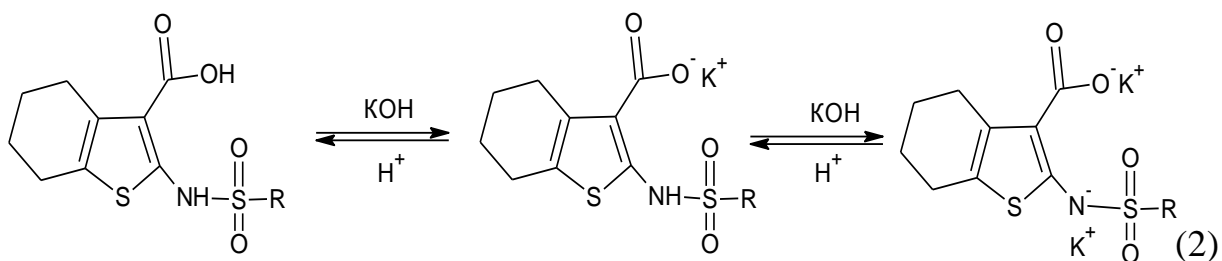


**Рисунок 2.** Кривая кондуктометрического титрования соединения (5) по первой (I) и по второй (II) ступеням раствором NaOH:  
 $m_{(5)} = 0,2573 \text{ г}$ ;  $C_{\text{NaOH}} = 0,094 \text{ моль/л}$ ;  
 $V_o = 80 \text{ мл}$  ( $\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} = 1:2$ ).

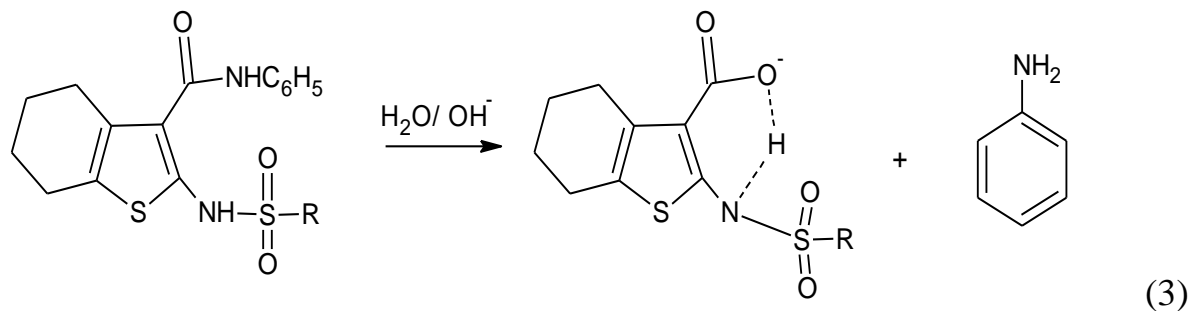


**Рисунок 3.** Электронные спектры поглощения водно-спиртовых (9:1) растворов соединения (2) в зависимости от pH раствора:  
pH: 1 – 5,1; 2 – 6,7; 3 – 9,2; 4 – 11,7;  
 $C_{(2)} = 10^{-5} \text{ моль/л}$ ;  $l = 1 \text{ см}$ .

На основании данных  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, квантово-химических расчетов и исследования свойств модельных соединений установлено, что ионизация соединений (2) и (5) происходит сначала по карбоксильной, а затем по сульфонамидной группе (схема 2):



Анализ  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров растворов реагента (**4**) в ДМСО- $d_6$  показал, что в сравнении с нейтральным, в щелочном растворе остается сигнал протона сульфоиламидной группы с химическим сдвигом 10,27 м.д. и исчезает сигнал анилидного протона в области 9,70 м.д. Появляются сигналы с химическим сдвигом 11,53 и 4,4 м.д., интенсивность которых возрастает с увеличением концентрации NaOH. Можно предположить, что в щелочной среде происходит гидролиз соединения (**4**) (схема 3). Появление сигналов 11,53 м.д. и 4,4 м.д. можно отнести соответственно к сигналам протонов карбоксильной группы и анилина. Гидролиз соединения (**4**) ( $R_f = 0,50$ , подвижная фаза бензол : эфир = 5:1) был подтвержден методом ТСХ в макромасштабе со свидетелями 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоновая кислота ( $R_f = 0,35$ ) и анилин ( $R_f = 0,42$ ).



Устойчивость реагентов к щелочному гидролизу определяли спектрофотометрическим методом при 20 и 60 °С. Установлено, что спектры поглощения для всех соединений, кроме соединения (**4**), не менялись в 0,1 моль/л растворе KOH на протяжении всего времени исследования: при 60 °С в течение 4 часов, а при 20 °С – в течение суток, что подтверждает их химическую устойчивость.

Для соединения (**3**) можно предположить способность присоединения протона за счет свободной электронной пары азота группы  $-\text{NH}_2$ . Однако методами спектрофотометрии и потенциометрического титрования не было подтверждено наличие протонированной формы соединения.

Константы кислотной диссоциации определяли методом потенциометрии. Так как исследуемые реагенты малорастворимы в воде, протолитические равновесия изучали в водно-этанольных смесях при различных соотношениях EtOH :  $\text{H}_2\text{O}$ , экстраполируя затем полученные значения константы ионизации  $p_s K_a$  на нулевое содержание EtOH, таким образом, получали значение  $pK_a$  для водного раствора (таблица 1).

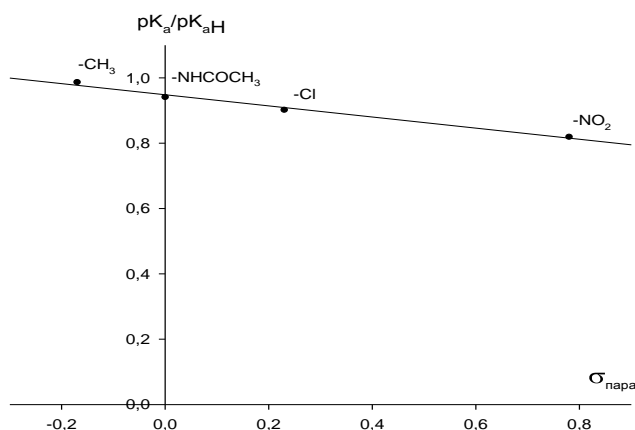
Таблица 1 – Значения  $pK_a$  соединений 2-сульфоамино-3-замещенных тиофенов ( $P = 0,95; n = 3-4$ )

| Соединение                     | R   | R'                              | R''   | R'''                          | $pK_a$     |            |
|--------------------------------|---|---------------------------------|---|-------------------------------|------------|------------|
|                                |   |                                 |   |                               | $pK_{a1}$  | $pK_{a2}$  |
| <b>Соединения ряда СТГ-I</b>   |   |                                 |   |                               |            |            |
| <b>1</b>                       | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>     | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -            |                               | 7,54±0,05  |            |
| <b>2</b>                       | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>     | OH                              |   |                               | 4,63±0,07  | –          |
| <b>3</b>                       | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>     | NH <sub>2</sub>                 |   |                               | 6,06*±0,05 |            |
| <b>4</b>                       | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>     | NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |   |                               | 4,19±0,08  | –          |
| <b>5</b>                       | CH <sub>3</sub>   | OH                              |   |                               | 4,12±0,06  | 8,18*±0,07 |
| <b>Соединения ряда СТГ-II</b>  |   |                                 |   |                               |            |            |
| <b>6</b>                       | CH <sub>3</sub>   | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -            |                               | 7,13±0,08  | 7,69*±0,03 |
| <b>7</b>                       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                               |                                 |   |                               | 7,65±0,04  |            |
| <b>8</b>                       | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl                  |                                 |   |                               | 6,94±0,04  |            |
| <b>9</b>                       | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>     |                                 |   |                               | 7,08±0,06  |            |
| <b>10</b>                      | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHCOCH <sub>3</sub> |                                 |   |                               | 7,21±0,04  |            |
| <b>Соединения ряда СТГ-III</b> |   |                                 |   |                               |            |            |
| <b>11</b>                      | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>     | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 5,84±0,07  |            |
| <b>12</b>                      |   |                                 | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 6,84±0,05  |            |
| <b>13</b>                      |   |                                 | CH <sub>3</sub>                               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 7,59±0,05  |            |
| <b>14</b>                      |   |                                 | CH <sub>3</sub>                               | CH <sub>3</sub>               | 7,98±0,08  |            |
| <b>15</b>                      |   |                                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | CH <sub>3</sub>               | 7,47±0,06  |            |
| <b>16</b>                      |   |                                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 7,24±0,05  |            |

Примечание \* найдено спектрофотометрическим методом

Наблюдается линейная зависимость значений  $pK_a/pK_{aH}$  для соединений ряда СТГ-II от значений  $\sigma$ -констант Гаммета, характеризующих индукционное влияние заместителей, связанных с бензольным кольцом (рисунок 4):

$$pK_a/pK_{aH} = -0,170\sigma_{\text{пара}} + 0,948 \quad R^2 = 0,986 \quad (4)$$

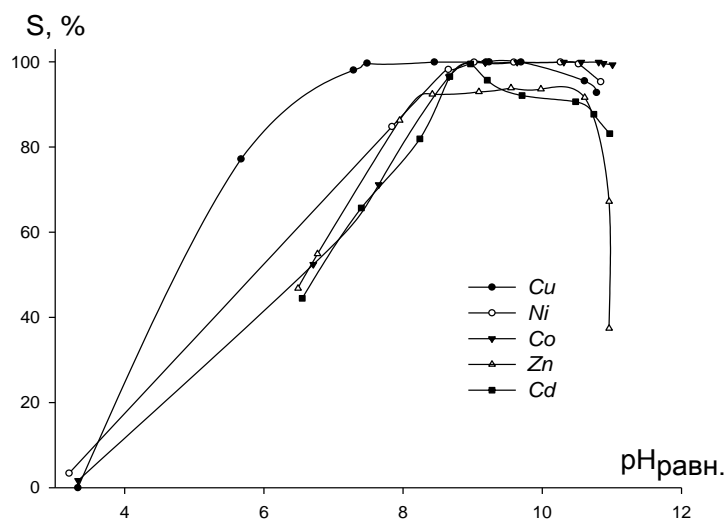


**Рисунок 4.** Зависимость  $pK_a/pK_{aH}$  для соединений ряда СТГ-II от значений  $\sigma_{\text{пара}}$ -констант Гаммета.

**Четвертая глава** посвящена изучению комплексообразования реагентов с ионами цветных металлов в аммиачных растворах.

Области значений рН образования комплексов в рядах **СТГ-II** и **СТГ-III** изучали методом осаждения, поскольку образующиеся комплексные соединения малорастворимы в воде.

На рисунке 5 приведены кривые осаждения цветных металлов соединением (7), максимальная степень осаждения  $\geq 98\%$  достигается при значениях рН раствора, близких к значениям  $pK_a$  реагентов и выше: Cu(II) – 7,0–10,7, Co(II) – 8,6–11,0, Ni(II) – 8,0–10,8, Zn(II) – 8,2–10,5, Cd(II) – 8,5–10,5.

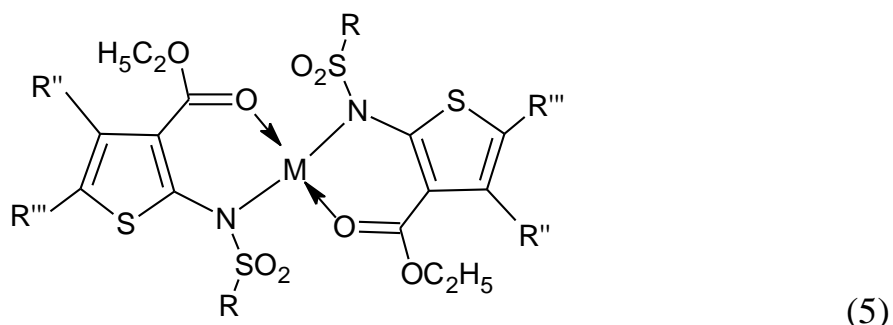


**Рисунок 5.** Зависимость степени осаждения ионов металлов (S,%) с соединением (7) от рН<sub>равн.</sub> раствора:

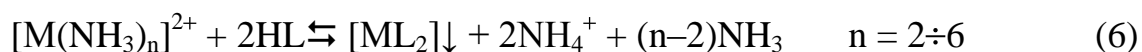
*C<sub>исх.</sub>, мг/л: Cu(II)–56,9; Ni(II)–47,7; Co(II)–53,3; Zn(II)–53,9; Cd(II)–89,6; [M]:[HL] = 1:2; рН регулировали введением раствора NH<sub>4</sub>OH.*

Соотношение компонентов в комплексах определяли методами насыщения и изомолярных серий. Для всех исследуемых ионов М(II) с реагентами **СТГ-II** и **СТГ-III** найдено соотношение  $[M]:[HL] = 1:2$ .

Препаративно были выделены комплексы при найденном соотношении. На основании данных ИК-спектроскопии, элементного и термического анализов, можно предположить следующую графическую формулу выделенных комплексов  $[ML_2]$  (5):



Равновесие комплексообразования М(II) с **СТГ-II** и **СТГ-III** в аммиачных растворах можно описать уравнением:



Для оценки полноты осаждения комплексов **СТГ-II** и **СТГ-III** с

цветными металлами были рассчитаны значения их произведений растворимости (ПР) (7):

$$\text{ПР} = \frac{K_{1,2,3,4} \cdot K^* \cdot [M^{2+}]_{\text{равн.}}^{\text{ос.}}}{K^* [\text{NH}_3]^4 + K^* K_4 [\text{NH}_3]^3 + K^* K_{3,4} [\text{NH}_3]^2 + K^* K_{2,3,4} [\text{NH}_3] + K^* K_{1,2,3,4} + K_{1,2,3,4} [\text{OH}^-]} \times \left( \frac{K(C_{\text{HL}} - 2C_M \frac{S_i}{100})}{[H^+]} \right)^2 \quad (7)$$

где  $K$  – константа кислотной диссоциации реагента HL;

$C_M$  – исходная концентрация иона металла, моль/л;

$C_{\text{HL}}$  – исходная концентрация реагента, моль/л;

$S_i$  – степень осаждения иона металла в  $i$ -ой точке на кривой осаждения, %;

$[M^{2+}]_{\text{равн.}}^{\text{ос.}}$  – равновесная концентрация ионов  $M(\text{II})$ , найденная из экспериментальных данных (представлена формами  $M(\text{II})$ , входящими в состав аммиачных комплексов и всеми формами, образующими возможные гидроксокомплексы);

$K_1, K_2, K_3, K_4$  – значения констант ступенчатой диссоциации аммиачных комплексов  $M(\text{II})$ ;

$K^*$  – значение константы диссоциации гидроксокомплекса  $[(\text{MOH})^+]$ ;

$[\text{NH}_3]$  – равновесная концентрация аммиака, равная концентрации  $C_{\text{NH}_4\text{OH}}$ .

Коэффициенты активности ионов принимали равными единице, так как содержание электролитов в растворе представляет малую величину.

Результаты расчетов ПР комплексов с цветных металлов на примере соединения (1) представлены в таблице 2, по данным которой видно, что наименее растворимыми являются комплексные соединения  $\text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{Zn}(\text{II})$ . Значения  $-\lg \text{ПР}$  для реагентов рядов СТГ-II и СТГ-III на примере ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  приведены в таблице 3.

Таблица 2 – Значения  $-\lg \text{ПР}$  комплексов и константы равновесия реакции комплексообразования цветных металлов с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилатом (1) в аммиачных растворах ( $pH \sim 9$ ) ( $P = 0,95; n = 3-4$ )

| $M(\text{II})$     | Cu               | Co               | Ni               | Zn               | Cd               |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $-\lg \text{ПР}$   | $16,5 \pm 0,1$   | $12,6 \pm 0,4$   | $14,1 \pm 0,3$   | $15,8 \pm 0,2$   | $14,1 \pm 0,5$   |
| $K_{\text{равн.}}$ | $2,9 \cdot 10^4$ | $3,4 \cdot 10^7$ | $4,3 \cdot 10^6$ | $1,3 \cdot 10^7$ | $3,5 \cdot 10^7$ |

Известно, что константа равновесия реакции комплексообразования, в которой комплексное соединение переходит в осадок, равна отношению значения  $K_{\text{нест.}}$  комплексного иона к ПР образующегося осадка:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{K_{\text{нест[M(NH}_3)_4]^{2+}}}{\text{ПР}_{\text{ML}_2}} \quad (8)$$

Константы равновесия, рассчитанные по формуле 8, служат мерой полноты прохождения процесса (таблица 2, 3).

Таблица 3 – Значения  $-\lg$  ПР комплексов и константы равновесия реакции комплексообразования ионов  $\text{Cu(II)}$  с СТГ-II и СТГ-III в аммиачных растворах ( $pH \sim 9$ ) ( $P = 0,95$ ;  $n = 3-4$ )

| Соединение                     | R                                       | R''                               | R'''                   | $-\lg \text{ПР}$ | $K_{\text{равн.}}$   |
|--------------------------------|---|-----------------------------------|------------------------|------------------|----------------------|
| <b>Соединения ряда СТГ-II</b>  |   |                                   |                        |                  |                      |
| <b>1</b>                       | $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$     | $-(\text{CH}_2)_4-$               |                        | $16,5 \pm 0,1$   | $2,95 \cdot 10^4$    |
| <b>6</b>                       | $\text{CH}_3$                           |                                   |                        | $15,0 \pm 0,1$   | $9,33 \cdot 10^2$    |
| <b>7</b>                       | $\text{C}_6\text{H}_5$                  |                                   |                        | $18,5 \pm 0,2$   | $2,95 \cdot 10^6$    |
| <b>8</b>                       | $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$       |                                   |                        | $16,2 \pm 0,1$   | $1,48 \cdot 10^4$    |
| <b>9</b>                       | $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$     |                                   |                        | $9,8 \pm 0,1$    | $5,89 \cdot 10^{-3}$ |
| <b>10</b>                      | $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$ |                                   |                        | $16,5 \pm 0,3$   | $2,95 \cdot 10^4$    |
| <b>Соединения ряда СТГ-III</b> |   |                                   |                        |                  |                      |
| <b>11</b>                      | $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$     | $\text{C}_6\text{H}_5$            | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $12,6 \pm 0,4$   | $3,72 \cdot 10$      |
| <b>12</b>                      |   | $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $14,5 \pm 0,1$   | $2,95 \cdot 10^2$    |
| <b>13</b>                      |   | $\text{CH}_3$                     | $\text{C}_6\text{H}_5$ | $16,1 \pm 0,2$   | $1,17 \cdot 10^4$    |
| <b>14</b>                      |   | $\text{CH}_3$                     | $\text{CH}_3$          | $17,5 \pm 0,2$   | $2,95 \cdot 10^5$    |
| <b>15</b>                      |   | $\text{C}_6\text{H}_5$            | $\text{CH}_3$          | $17,9 \pm 0,3$   | $7,41 \cdot 10^5$    |
| <b>16</b>                      |   | $\text{C}_6\text{H}_5$            | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $13,6 \pm 0,4$   | $3,72 \cdot 10$      |

Примечание – При расчете  $K_{\text{равн.}}$  использовали  $K_{\text{нест}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,1 \cdot 10^{-13}$

Для соединений ряда СТГ-II наблюдается зависимость значений  $-\lg$  (ПР/ПР<sub>H</sub>) от значений  $\sigma$ -констант Гаммета. Данные корреляции выражаются уравнениями:

$$\text{CuL}_2 \quad -\lg(\text{ПР}/\text{ПР}_H) = -0,402 \sigma_{\text{пара}} + 0,882 \quad R^2 = 0,870 \quad (9)$$

$$\text{NiL}_2 \quad -\lg(\text{ПР}/\text{ПР}_H) = -0,113 \sigma_{\text{пара}} + 0,907 \quad R^2 = 0,912 \quad (10)$$

$$\text{CoL}_2 \quad -\lg(\text{ПР}/\text{ПР}_H) = -0,376 \sigma_{\text{пара}} + 0,915 \quad R^2 = 0,857 \quad (11)$$

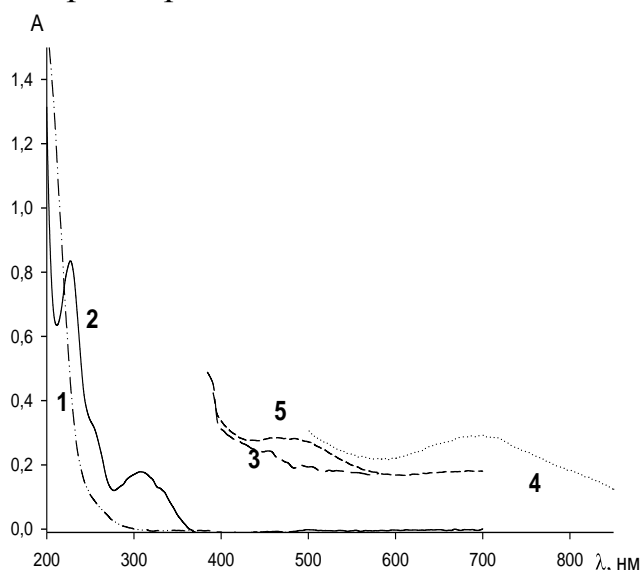
$$\text{ZnL}_2 \quad -\lg(\text{ПР}/\text{ПР}_H) = -0,786 \sigma_{\text{пара}} + 1,195 \quad R^2 = 0,789 \quad (12)$$

$$\text{CdL}_2 \quad -\lg(\text{ПР}/\text{ПР}_H) = -0,474 \sigma_{\text{пара}} + 1,110 \quad R^2 = 0,831 \quad (13)$$

Установлено, что степень осаждения цветных металлов из аммиачных растворов реагентами ряда СТГ-I (2–5), содержащими в 3-ем положении гидрофильные группы, не превышает 80–85 % вследствие бóльшей растворимости образующихся комплексов по сравнению с комплексами рядов СТГ-II и СТГ-III. Для исследования процессов комплексообразования в ряду СТГ-I применяли спектрофотометрический метод.

Для лигандов (2) и (5) установлено образование различных типов комплексов для ионов  $\text{Cu(II)}$  в зависимости от pH раствора (рисунок 6, пример

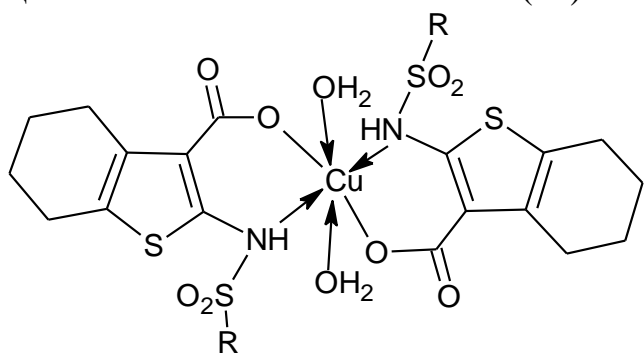
для соединения (2)): при pH ~ 4–5 зеленого, при pH ~ 8–10 – фиолетового цвета. Для соединений (3) и (4) выявлено существование только одного сине-фиолетового комплекса с Cu(II) ( $\lambda_{\max} = 500$  нм и 600 нм соответственно) в интервале pH ~ 8–10.



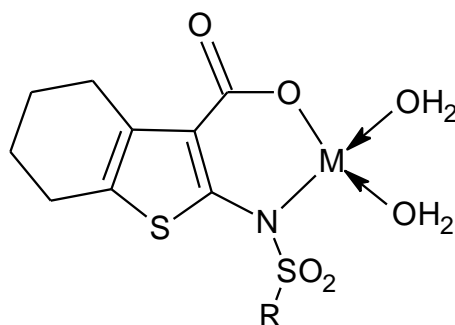
**Рисунок 6.** Электронные спектры поглощения водно-спиртовых (9:1) растворов  $\text{CuSO}_4$  (1, 3), соединения (2) (2) и смеси  $\text{CuSO}_4$  с (2) (4, 5):  
 $[M]:[H_2L] = 1:2$ ;  $l = 1$  см;  
 $C_{\text{CuSO}_4}$ , моль/л: 1, 4 –  $1 \cdot 10^{-4}$ , 3, 5 –  $4 \cdot 10^{-3}$ ;  
 pH: 1, 2, 4 ~ 5, 3, 5 ~ 9.

Для ионов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  с соединениями ряда **СТГ-I** установлено образование комплексов одного типа при pH ~ 9–10. Методами насыщения, изомолярных серий и кондуктометрического титрования установлены составы комплексов: при pH ~ 4–5 соотношение компонентов  $[\text{Cu(II)}]:[\text{H}_2\text{L}] = 1:2$ ; при pH ~ 8–10 для ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  – 1:1.

На основании результатов исследования протолитических равновесий, направления ионизации молекул лигандов (2) и (5), состава комплексов, а также данных ИК-спектроскопии, термического и элементного анализов предложена графическая формула для комплексов  $\text{Cu(II)}$  состава 1:2 (14), для комплексов цветных металлов – состава 1:1 (15).



(14)



(15)

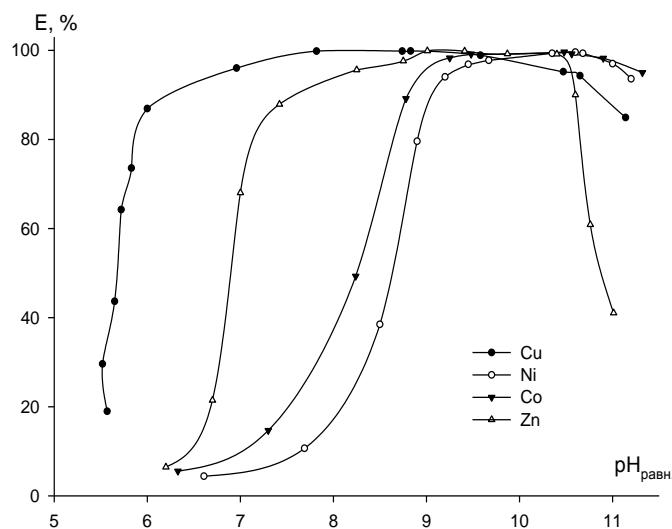
Расчеты ПР комплексов состава 1:2 произведены аналогично описанным на стр. 13. Полученные значения  $-\lg \text{ПР}$  для лигандов (2) и (5) с ионами  $\text{Cu(II)}$  составляют 7,06 и 6,79 соответственно, что подтверждает более высокую растворимость этих соединений по сравнению с реагентами рядов **СТГ-II** и **СТГ-III**.

Выделен и идентифицирован комплекс реагента (4) с Cu(II) при pH ~ 6–8 состава  $[\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ . При  $\text{pH} > 9$  методом насыщения и кондуктометрическим титрованием найдено соотношение компонентов для комплексов Cu(II), Ni(II) и Co(II), равное 1:1. Однако в твердом виде выделить комплексные соединения данного состава не удалось.

В пятой главе рассмотрены экстракционные равновесия и закономерности флотационного извлечения цветных металлов с реагентами ряда СТГ-II. Вследствие того, что соединения данного ряда образуют малорастворимые в воде, но хорошо растворимые в органических растворителях внутрикомплексные соединения с ионами цветных металлов, представляло интерес изучение их в процессах экстракции.

На рисунке 7 на примере соединения (1) в *n*-ксилоле показана зависимость степени экстракционного извлечения Cu(II), Ni(II), Co(II) и Zn(II) от  $\text{pH}_{\text{равн.}}$  раствора. Применение *n*-ксилола обусловлено практически мгновенным и отчетливым расслоением фаз после окончания перемешивания, чего не наблюдалось с изоамиловым спиртом и гексаном.

Максимальное извлечение  $\geq 99\%$  наблюдается: для Cu(II) в интервале значений  $\text{pH} \sim 7,0\text{--}10,5$ ; Zn(II) –  $\text{pH} \sim 8,0\text{--}10,5$ ; Ni(II) и Co(II) – в узких интервалах  $\text{pH} \sim 9,0\text{--}10,5$ . Широкая область значений pH извлечения меди позволяет выбрать условия для её селективной экстракции.



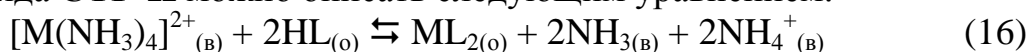
**Рисунок 7.** Зависимость степени экстракционного извлечения ионов металлов ( $E$ , %) с соединением (1) от значений  $\text{pH}_{\text{равн.}}$  раствора. Экстрагент –  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л (1) в *n*-ксилоле,  $C_{\text{M(II)}} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $V_{\text{O}}:V_{\text{B}}=1:2$ ,  $\tau=3$  мин.

Анализ УФ-спектров показал, что положение максимумов светопоглощения и молярные коэффициенты поглощения экстрактов не меняются во всем диапазоне значений pH, что свидетельствует о постоянстве состава экстрагируемых комплексов. Методами насыщения и кондуктометрического титрования установлено, что экстрагируемые комплексы всех исследуемых металлов имеют состав  $[\text{M(II)}]:[\text{HL}] = 1:2$ . Анализ ИК-спектров органической фазы показал, что в области  $3000\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$  отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний связей N-H.



Экстрагируемые комплексы аналогичны комплексам, образующимся в процессе осаждения.

Процесс экстракции цветных металлов в аммиачных растворах соединениями ряда **СТГ-II** можно описать следующим уравнением:



Сдвиг  $pH_{равн.}$  водной фазы в более кислую область по сравнению с  $pH_{исх.}$  подтверждает уравнение (16).

Выражение для концентрационной константы экстракции имеет вид:

$$K_{ex} = \frac{[ML_2][NH_4^+]^2[NH_3]^2}{[M(NH_3)_4^{2+}][HL]^2} \quad (17)$$

Значения концентрационных констант экстракции приведены в таблице 4 (значения равновесных концентраций  $M(II)$  в водной и органической фазе брали из изотерм экстракции).

Таблица 4 – Значения  $lgK_{ex}$  комплексов цветных металлов с этил 2-(арил-, метил)сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатами (СТГ-II) из аммиачных растворов

$pH \sim 9-10$ ,  $C_{KCl} = 0,1$  моль/л; ( $P = 0,95$ ;  $n = 3-4$ )

| R \ M(II) | CH <sub>3</sub> (6) | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (7) | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (1) | <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl(8) |
|-----------|---------------------|-----------------------------------|---|---|
| Cu        | 1,0±0,1             | 2,4±0,4                           | 1,4±0,1   | 2,4±0,2                                       |
| Co        | 3,1±0,4             | 3,2±0,4                           | 2,9±0,5   | 3,3±0,4                                       |
| Ni        | 2,0±0,2             | 2,7±0,5                           | 1,9±0,2   | 2,5±0,3                                       |
| Zn        | –                   | 2,9±0,5                           | 1,7±0,2   | 2,7±0,4                                       |

Из данных таблицы следует, что соединения (7) и (8) имеют наиболее высокие значения  $lg K_{ex}$ . Реагент (6), содержащий метильный заместитель при сульфонильной группе, проявляет существенно меньшую экстракционную способность, что объясняется меньшей растворимостью его комплексов с цветными металлами (кроме  $Co(II)$ ) в *n*-ксилоле.

Определено, что присутствие солей аммония подавляет экстракцию металлов. Например,  $(NH_4)_2CO_3$  при концентрации 0,08 моль/л снижает степень извлечения  $Cu(II)$  до 20 %,  $Ni(II)$  – до 80 %.

Низкая растворимость металлокомплексов в воде позволяет рассматривать реагенты рядов **СТГ-II** и **СТГ-III** в качестве потенциальных собирателей для ионной флотации цветных металлов.

На примере ионов  $Cu(II)$  изучено влияние заместителя при сульфонильной группе в ряду **СТГ-II** на эффективность ионной флотации. Найдено, что минимальная остаточная концентрация ионов  $Cu(II)$  в ряду увеличивается в последовательности: *n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (1) ≤ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (7) < *n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (8). Существенное влияние на остаточные концентрации ионов  $M(II)$  в процессе

флотации оказывают размеры частиц сублата (соединения, в составе которого ионы цветных металлов извлекаются из раствора). В случае реагентов (1) и (7) сублаты хлопьевидные, хорошо флотируемые; соединения (8) – мелкодисперсные, что затрудняет их закрепление на поверхности воздушных пузырьков.

По совокупности свойств в качестве модельного реагента с оптимальными свойствами для ионной флотации был выбран этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилат (1).

При индивидуальной флотации с реагентом (1) ионов цветных металлов из растворов, содержащих низкие концентрации М (4–8 мг/л ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л)) при соотношении [М]:[HL] = 1:1, времени флотации 5 мин остаточная концентрация ионов металлов составила, мг/л: Cu(II) – 0,023, Co(II) – 0,05, Ni(II) – 0,05, Cd – 0,013 и Zn(II) – 0,01. При проведении коллективной флотации наблюдали так же полное извлечение суммы ионов металлов, как и при извлечении индивидуальных ионов (таблица 5).

Таблица 5 – Ионная флотация цветных металлов с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилатом (1) в аммиачных растворах (pH ~ 9)

$C_{исх}$  мг/л: Cu(II) – 4,85; Co(II) – 5,14; Ni(II) – 5,05; Zn(II) – 6,84; Cd(II) – 8,44

| [M(II)]:[HL]                             | E, % |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|------|
|  | Cu   | Co   | Ni   | Zn   | Cd   |
| <i>Коллективная флотация с реагентом</i> |      |      |      |      |      |
| 1:0,5                                    | 98,6 | 98,7 | 99,9 | 98,9 | 98,5 |
| 1:0,75                                   | 99,6 | 98,8 | 99,9 | 98,9 | 99,9 |
| 1:1                                      | 98,5 | 99,9 | 99,9 | 99,7 | 99,3 |
| 1:2                                      | 93,9 | 96,1 | 88,1 | 94,9 | 73,1 |

Из данных таблицы 5 следует, что количественное извлечение всех исследуемых металлов наблюдается уже при [M(II)]:[HL] = 1:0,5. Элементный анализ сублатов показал, что извлекаемые в пену продукты не являются индивидуальными веществами. В ИК– спектрах сублатов наблюдаются полосы поглощения, характерные для комплексов СТГ с цветными металлами: 1560–1690  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие С=О-связи сложноэфирной группы лиганда; 1145–1165 и 1316–1325  $\text{см}^{-1}$  – симметричные и асимметричные валентные колебания SO<sub>2</sub>-группы соответственно; а также широкий контур полосы в области 3430–3520  $\text{см}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям ОН групп. На основании данных ИК-спектроскопии можно предположить, что сублат представляет собой смесь гидроксокомплексов металлов и их комплексов с реагентом, которые образуются в растворах при указанных рН. Этим, возможно, объясняется высокая степень извлечения цветных металлов при нестехиометрических количествах реагента.

Флотируемые осадки легко разрушаются серной кислотой (0,5 моль/л) с образованием растворов сульфатов цветных металлов и выделением реагента.

## Итоги выполненного исследования

1. Исследованы физико-химические свойства 16 соединений рядов 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов (5 из которых получены впервые). Реагенты являются слабыми кислотами. Корреляционная зависимость кислотных свойств соединений ряда **СТГ-II** от значений  $\sigma$ -констант Гаммета выражается уравнением:  $pK_a/pK_{aH} = -0,170\sigma_{пара} + 0,948$  ( $R^2 = 0,986$ ). Для соединений ряда **СТГ-III** определена линейная зависимость между экспериментально найденными значениями констант ионизации реагентов и рассчитанными значениями их липофильности:  $pK_a = -0,340 \log P + 9,248$  ( $R^2 = 0,882$ ). Все реагенты (кроме соединения **(4)**) устойчивы к гидролизу в 0,1 моль/л КОН при 60 °С в течение 4 часов, а при 20 °С – в течение суток.
2. Соединения рядов **СТГ-II** и **СТГ-III** и **(3 и 4)** ряда **СТГ-I** образуют комплексы Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) в аммиачных растворах с соотношением  $[M(II)]:[HL] = 1:2$ . Для лигандов ряда **СТГ-I (2 и 5)** установлено образование различных типов комплексов: для ионов Cu(II) в области pH ~ 4–5 с соотношением компонентов  $[Cu(II)]:[H_2L] = 1:2$ ; в области pH ~ 8–10 – 1:1. Ионы Co(II) и Ni(II) образуют только комплексы 1:1 при pH ~ 9–10.
3. Выделены и идентифицированы комплексы цветных металлов с реагентами, рассчитаны их произведения растворимости. Для ряда **СТГ-II** установлены корреляционные зависимости  $-\lg(PP/PP_H)$  от значений  $\sigma$ -констант Гаммета. При введении гидрофильных групп в 3-е положение тиофенового кольца растворимость комплексов цветных металлов в воде повышается, в органических растворителях – снижается.
4. Сравнительный анализ трех рядов 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов показал, что по совокупности свойств перспективными для процессов концентрирования цветных металлов являются реагенты со сложноэфирной группой в 3-ем положении тиофенового кольца.
5. Из полученных закономерностей экстракции ионов Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) реагентами ряда **СТГ-II** следует, что реагенты из аммиачных растворов извлекают цветные металлы в виде внутрикомплексных соединений  $[ML_2]$ . Рассчитаны значения концентрационных констант экстракции. Показано, что экстрагенты не переносят аммиак с органической фазой, но присутствие солей аммония подавляет экстракцию цветных металлов.
6. Установлена принципиальная возможность применения 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов в качестве флотационных собирателей цветных металлов. Степень извлечения металлов при оптимальных условиях флотации: pH ~ 6–8 для Cu(II), ~ 7–9 для Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II); соотношении  $[M(II)]:[HL] = 1:0,75$ , времени флотации 5 мин, составляет более 99 %. Остаточные концентрации Cu(II), Co(II), Zn(II) соответствуют нормам ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

**Основное содержание диссертационной работы опубликовано в следующих работах:**

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:**

1. Чеканова, Л. Г. Физико-химические и комплексообразующие свойства этил-2-арил(алкил)сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатов / Л. Г. Чеканова, К. О. Манылова, П. Т. Павлов, Ю. Б. Ельчищева, А. С. Кандакова // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 8. № 6. – С. 1025–1029. (0,42 п.л. / 0,08 п.л.)
2. Чеканова, Л. Г. Комплексообразование этил 2-арил(алкил)-сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатов с ионами цветных металлов / Л. Г. Чеканова, К. О. Манылова, П. Т. Павлов, Е. В. Байгачева, Т. Г. Тиунова // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 4. – С. 592–596. (0,33 п.л. / 0,07 п.л.)
3. Манылова, К. О. Экстракция и комплексообразование цветных металлов с 3-замещенными 2-сульфониламинотиофенами / К. О. Манылова, Л. Г. Чеканова, П. Т. Павлов, И. А. Борисова // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 3. – С. 412–415. (0,31 п.л. / 0,08 п.л.)
4. Манылова, К. О. Ионная флотация цветных металлов с сульфонильными производными аминотиофенов / К. О. Манылова, Л. Г. Чеканова, П. Т. Павлов, Е. В. Байгачева // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2016. – № 5. – С. 4–9. (0,47 п.л. / 0,12 п.л.)
5. Чеканова, Л. Г. Физико-химические свойства сульфонильных производных 4,5-(арил, алкил)-3-замещенных 2-аминотиофенов / Л. Г. Чеканова, К. О. Манылова, П. Т. Павлов, А. Н. Васянин, С. Н. Шуров, О. А. Майорова // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – № 3. – С. 405–410. (0,46 п.л. / 0,08 п.л.)

**Другие публикации:**

6. Манылова, К. О. Физико-химические и комплексообразующие свойства 2-(п-тозиламино)-4,5,6,7-тетрагидробензо-3-замещенных тиофенов. / К. О. Манылова, Л. Г. Чеканова, П. Т. Павлов, Е. В. Байгачева, Г. В. Чернова, А. В. Харитоновна // Вестник Пермского Университета. Серия «Химия». – 2015. – № 3 (19). – С. 94–104. (0,43 п.л. / 0,07 п.л.)
7. Манылова, К. О. Физико-химические и комплексообразующие свойства сульфонильных производных тиофенов Гевальда / К. О. Манылова, Л. Г. Чеканова, П. Т. Павлов // XXIII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – Тезисы докладов – Екатеринбург, 2013. – С. 206–207. (0,07 п.л. / 0,02 п.л.)
8. Кандакова, А. С. Физико-химические комплексообразующие свойства этил 2-тозил(мезил)амино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатов / А. С. Кандакова, Ю. Б. Ельчищева, П. Т. Павлов, Л. Г. Чеканова, К. О. Манылова // V региональная молодежная школа-конференция «Химический анализ и окружающая среда» – Материалы конференции – Пермь, 2013. – С. 51–56. (0,15 п.л. / 0,03 п.л.)

9. Манылова, К. О. Комплексообразующие свойства сульфонильных производных тиофенов Гевальда- органических N,O- содержащих лигандов / К. О. Манылова, Л. Г. Чеканова, П. Т. Павлов, Ю. Б. Ельчищева, А. С. Кандакова // Международная конференция «Комплексные соединения и аспекты их применения» – Тезисы докладов – Душанбе, 2013. – С. 81. (0,07 п.л. / 0,01 п.л.)
10. Манылова, К. О. 4,5-тетраметилен-2-(арил-, метил)сульфониламино-3-замещенные тиофены- реагенты для концентрирования цветных металлов / К. О. Манылова, Л. Г. Чеканова, П. Т. Павлов, М. А. Есипович // Менделеев-2014. Биоорганическая и медицинская химия. Металлоорганическая и координационная химия. Современный химический катализ и моделирование химических процессов. VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых учёных по химии – Тезисы докладов – Санкт-Петербург, 2014. – С. 191. (0,06 п.л. / 0,01 п.л.)
11. Манылова, К. О. Экстракция и комплексообразование цветных металлов с 3-замещенными 2-аминотиофенами / К. О. Манылова, Л. Г. Чеканова, П. Т. Павлов // XXIV Российская молодежная научная конференция, посвященной 170-летию открытия химического элемента рутений «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – Тезисы докладов – Екатеринбург, 2014.– С. 86. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)
12. Манылова, К. О. Сульфонильные производные тиофенов Гевальда- потенциальные реагенты для концентрирования цветных металлов / К. О. Манылова, Л. Г. Чеканова, П. Т. Павлов // IV международная конференция «Техническая химия. От теории к практике» – Тезисы докладов – Пермь, 2014. – С. 197. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)
13. Manylova, K. O. Sulfonyl derivatives of the Gewald-type thiophenes as potential collectors for ionic flotation of nonferrous metals / K. O. Manylova, L. G. Chekanova, P. T. Pavlov // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-15) – abstracts – Nizhni Novgorod, 2015. – P. 269. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)
14. Манылова, К. О. Комплексообразующие свойства сульфонильных производных тиофенов Гевальда / К. О. Манылова, Л. Г. Чеканова, П. Т. Павлов // XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» – Тезисы докладов – Иваново, 2015. – С. 154. (0,07 п.л. / 0,02 п.л.)
15. Манылова, К. О. 2-(п-тозиламино)-4,5,6,7- тетрагидробензо-3-замещенные тиофены- перспективные реагенты для концентрирования цветных металлов / К. О. Манылова, Л. Г. Чеканова, П. Т. Павлов // X Всероссийская школа - конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Тезисы докладов – Иваново, 2015. – С. 120-121. (0,07 п.л. / 0,02 п.л.)
16. Манылова, К. О. Физико-химические и комплексообразующие свойства сульфонильных производных 3-замещенных 2-аминотиофенов / К. О. Манылова, Л. Г. Чеканова, П. Т. Павлов // I Всероссийская молодёжная школа-

конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» – Тезисы докладов – Москва, 2016. – С. 229. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)

17. Манылова, К. О. Комплексообразующие свойства сульфонильных производных 3-замещенных-2-аминотиофенов – потенциальных собирателей для ионной флотации цветных металлов / К. О. Манылова, Л. Г. Чеканова, П. Т. Павлов // V международная конференция «Техническая химия. От теории к практике» – Тезисы докладов – Пермь, 2016. – С. 153. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)

18. Манылова, К. О. Сульфонильные производные 3-замещенных-2-аминотиофенов - новый класс собирателей для ионной флотации / К. О. Манылова, Л. Г. Чеканова, П. Т. Павлов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии в 5 томах (том 2а секция «Химия и технология материалов, включая наноматериалы») – Тезисы докладов – Екатеринбург, 2016. – С. 433. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)

19. Манылова, К. О. Кислотно-основные свойства сульфонильных производных 3-замещенных-2-аминотиофенов / К. О. Манылова, Л. Г. Чеканова, П. Т. Павлов // Всероссийская юбилейная конференция (с международным участием) «Современные достижения химических наук», посвященная 100-летию Пермского государственного университета – Тезисы докладов – Пермь, 2016. – С.141–143. (0,13 п.л. / 0,04 п.л.)