

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

Чеканова Лариса Геннадьевна

Пермь – 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ</b> .....	4
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1. 2-АМИНО-3-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТИОФЕНЫ: СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ, ПРИМЕНЕНИЕ (Обзор литературы)</b> .....	11
1.1. Физико-химические свойства и некоторые реакции с участием 2-амино-3-замещенных тиофенов.....	11
1.2. Способы получения.....	15
1.3. Комплексообразование с металлами.....	18
1.4. Применение.....	21
1.5. Сульфонильные производные 2-аминотиофенов.....	24
1.6. Выводы к главе 1. Обоснование направления исследований.....	26
<b>ГЛАВА 2. ПРИБОРЫ, РЕАКТИВЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	27
2.1. Приборы и реактивы.....	27
2.2. Объекты исследования.....	28
2.3. Методики исследования.....	35
<b>ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-СУЛЬФОНИЛАМИНО-3-ЗАМЕЩЕННЫХ ТИОФЕНОВ</b> .....	47
3.1. Растворимость.....	47
3.2. Кислотно-основные свойства и устойчивость к гидролизу.....	49
3.3. Выводы к главе 3 .....	63
<b>ГЛАВА 4. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНАМИ Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ</b> .....	64
4.1. Комплексообразование этил 2-(арил-, метил)сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатов (СТГ-II) и этил 2-тозиламино-4-(арил-, алкил)-5-(арил-, алкил)-тиофен-3-карбоксилатов (СТГ-III).....	64
4.2. Комплексообразование 3-замещенных 2-(арил-, метил)сульфониламино-	79

4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофенов (СТГ-I).....	
4.3. Влияние солей аммония на комплексообразование.....	95
4.4. Выводы к главе 4.....	95
<b>ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕАГЕНТОВ.....</b>	<b>97</b>
5.1. Экстракция Cu(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) из модельных растворов.....	97
5.2. Ионная флотация Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) из модельных растворов.....	105
5.3. Выводы к главе 5.....	109
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>111</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>113</b>

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СТГ	2-сульфониламино-3-замещенные тиофены
ЦМ	цветные металлы
М	металл
R	радикал (заместитель) в органическом соединении
$pK_a$	отрицательный десятичный логарифм константы кислотной диссоциации реагента
$pK_{a_1}$	отрицательный десятичный логарифм константы кислотной диссоциации реагента по первой ступени
$pK_{a_2}$	отрицательный десятичный логарифм константы кислотной диссоциации реагента по второй ступени
$\sigma_{\text{пара}}$	константа Гаммета
М.м.	молекулярная масса, у. е.
t	температура, °С
Rf	подвижность
C	концентрация раствора, моль/л (ммоль/л, мг/л, %)
m	масса вещества, г
V	объем раствора, мл
$\rho$	плотность, г/мл
P	растворимость, г/л (моль/л)
A	оптическая плотность
l	толщина поглощающего слоя, см
$\lambda$	длина волны, нм
I	ионная сила, моль/л
$\tau$	время, минута (час)
$H_2L$	нейтральная двухосновная молекула реагента
HL	нейтральная молекула реагента
$HL^-$	ионизированная по первой ступени молекула реагента
$L^{2-}$	ионизированная по двум ступеням молекула реагента
S	степень осаждения иона металла, %
E	степень извлечения иона металла, %
W	электропроводность, мкСм/см
$E_{\text{полн.}}$	полные энергии соединений, а.е.э. (кДж/моль)
ИФ	ионная флотация
ПР	произведение растворимости
ПДК	предельно-допустимая концентрация вещества в воздухе или водоеме, мг/л
$K_{\text{ex}}$	константа экстракции

## ВВЕДЕНИЕ

### 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 внутрикомплексных 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  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  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  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$  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 (RCST-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.

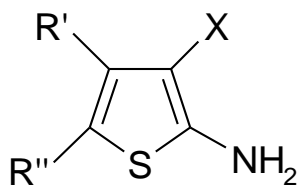
### **Благодарность**

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю к. х. н., Чекановой Л. Г. за постановку задач и постоянное внимание к работе, к. х. н. Павлову П. Т. за получение объектов исследования, Борисовой И. А., Майоровой О. А., Тиуоновой Т. Г., Шурову С. Н. и коллективу лаборатории органических комплексообразующих реагентов ИТХ УрО РАН за поддержку и помощь при проведении экспериментов и написании диссертации.

# ГЛАВА 1. 2-АМИНО-3-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТИОФЕНЫ: СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ, ПРИМЕНЕНИЕ (Обзор литературы)

## 1.1. Физико-химические свойства и некоторые реакции с участием 2-амино-3-замещенных тиофенов

Интерес к химии производных 2-амино-3-замещенных тиофенов (1.1) связан как с их биологической активностью, так и с получением различных полифункциональных гетероциклических соединений на их основе.



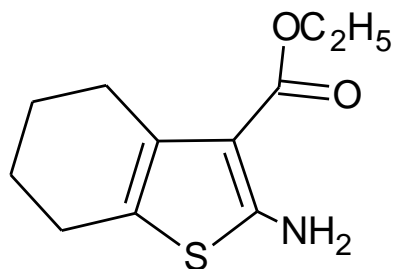
(1.1)

В обзоре литературы [1, 2] показано, что незамещенные аминотиофены, как правило, не используются из-за их нестабильности. Различные производные аминотиофенов стабилизируют в 3-ем положении тиофенового кольца электроноакцепторной группой (например, X= CN, COOCH<sub>3</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, SOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CONH<sub>2</sub>, СО-гетарил), в 4 и 5 положения – алкил, арил или гетарил группами.

Опубликовано достаточно много обзоров и статей (особенно в последнее десятилетие), посвященных разнообразным производным 2-амино-3-замещенных тиофенов [3–7]. В них в основном приводятся данные по синтезу и применению реагентов. Физико-химические свойства соединений представлены лишь данными о температурах плавления и растворимости, спектральными характеристиками.

Так, авторы [8] исследовали этил-2-амино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоновую кислоту (1.2), которую синтезировали методом Гевальда. Монокристаллы выращивали из раствора спирт/этилацетат при 15 °С и характеризовали ИК- и <sup>1</sup>Н ЯМР-спектрами. В ИК-спектрах обнаружены следующие полосы поглощения (KBr, см<sup>-1</sup>): 1648 – ν(C = O), 3406–3299 – ν(NH<sub>2</sub>), 2985–2938 – ν(CH)<sub>кольцо</sub>, 2840 – ν(CH)<sub>алиф</sub>, 781 – ν(CS) и 639 – ν(CSC). <sup>1</sup>Н ЯМР – спектры для соединения были записаны в CDCl<sub>3</sub>. Два мультиплета при 2,60 (м, 4H) и 1,75 (м, 4H) м.д. соотнесены протонам кольца, синглет при 6,00 м.д. –

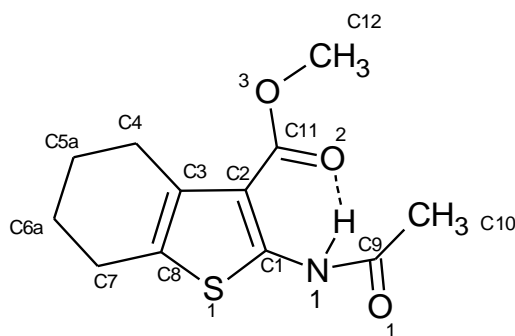
протонам амина, протоны  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  группы  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  на 4,34 (д, 2H) и 1,35 (т, 3H) м.д. соответственно.



(1.2)

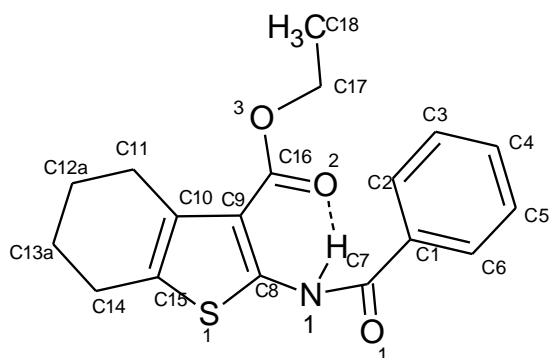
В ряде работ описаны рентгеноструктурные данные производных этиловых и метиловых эфиров тиофен-3-карбоновой кислоты: 2-(3-фенилтиоуреидо)-5,6-дигидро-4H-циклопента- [9], 2-ацетиламино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензо- [10], 2-(2-гидроксипенцилиденамино)-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензо- [11], 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро- [8], а также (2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-ил)(фенил, хлорфенил)метанонов [12].

В статье [10] описана структура метилового эфира 2-ацетиламино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-карбоновой кислоты (1.3), обладающего антибактериальной и противогрибковой активностью. Кольцо циклогексана показывает неупорядоченность, указывающую на две возможных конформации в форме «полукресло». Отклонения атомов C5a и C6a, которые составляют часть циклогексанового кольца основного конформера, от плоскости C4/C3/C8/C7 являются 0,412 и -0,415 Å соответственно. Торсионные углы показывают, что молекула является приблизительно плоской. Внутримолекулярной N-H...O водородной связью образуется псевдощестьчленное кольцо, тем самым блокируя конформации молекулы и устраняя конформационную гибкость.



(1.3)

В статье [13] исследована структура этилового эфира 2-бензоиламино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-карбоновой кислоты (1.4).



(1.4)

Показано, что гетероциклическое кольцо А (S1/C8/C9/C10/C15) и фенильное кольцо В (C1–C6) являются плоскими. Двугранный угол между А/В составляет 8,13 Å. Группа атомов этилового эфира (O2/C16/O3/C17/C18) плоская с отклонением 0,0217 Å; наклонена под 1,25 Å и 8,61 Å к кольцам А и В соответственно. В результате внутримолекулярной водородной связи N–H…O образуется псевдошестичленное кольцо. Две метиленовые группы C12a и C13a циклогексанового кольца (C10/C11/C12a/C13a/C14/C15) в конформации «полукресло» разупорядочены по двум позициям с оккупационными факторами 0,641 и 0,359.

В обзоре [14] для серии производных N-(3-этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиен-2-ил)-2-арилгидразон-3-оксобутанамидов определены кислотные константы диссоциации и установлена их зависимость от констант Гаммета. Результаты расчетов  $pK_a$  для серии соединений (1.7), определенных потенциометрическим методом при 27 °С в смеси диоксан – вода (80:20 масс. %), приведены в таблице 1.1. Значения констант диссоциации в совокупности со спектральными данными показали, что исследуемые соединения (1.5, 1.6) существуют преимущественно в таутомерной форме гидразона (1.6).

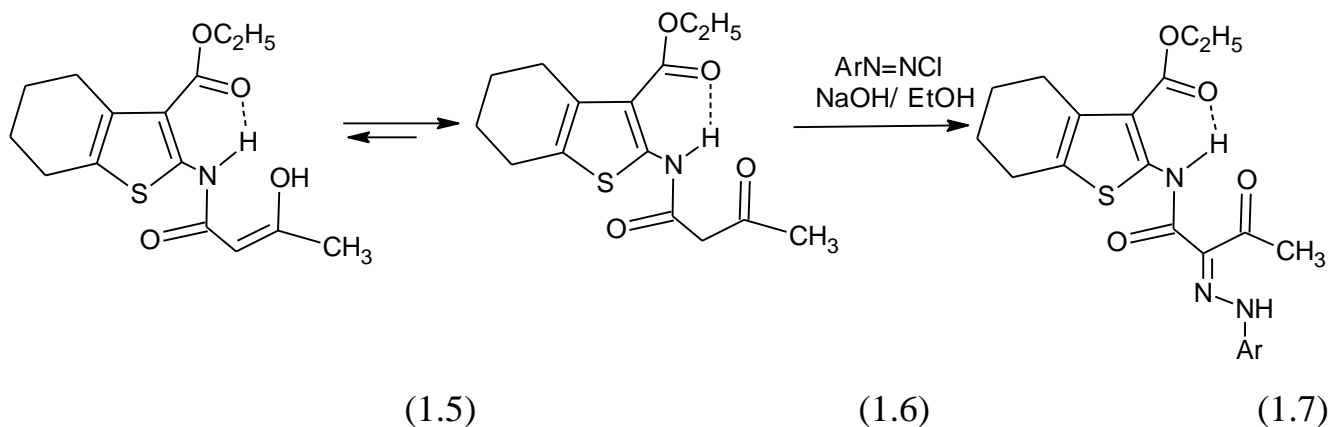
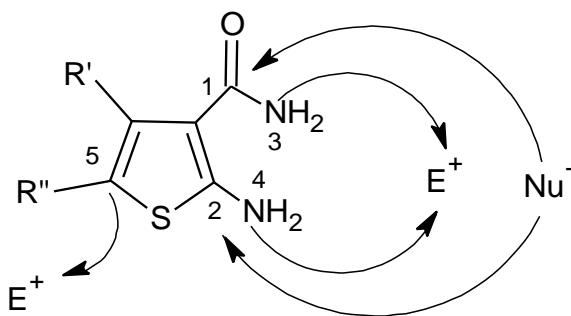


Таблица 1.1 – Константы кислотной диссоциации соединений (1.7) (а-и)

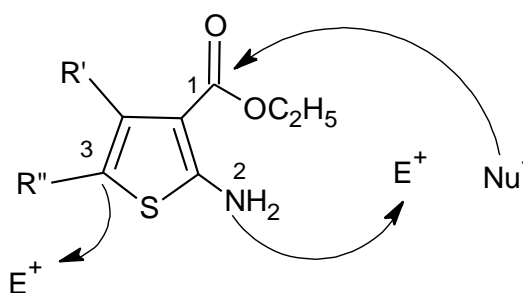
Соединение	Ar=XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	pK <sub>a</sub>	σ <sup>-</sup> <sub>x</sub>
1.7а	<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	9,65±0,02	-0,27
1.7б	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	9,43±0,01	-0,17
1.7в	<i>м</i> -CH <sub>3</sub>	9,20±0,01	-0,07
1.7г	H	9,08±0,03	0,0
1.7д	<i>n</i> -Cl	8,55±0,02	0,23
1.7е	<i>м</i> -Cl	8,18±0,03	0,37
1.7ж	<i>м</i> -NO <sub>2</sub>	7,43±0,01	0,71
1.7з	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	6,10±0,03	1,28
1.7и	<i>n</i> -COCH <sub>3</sub>	7,57±0,07	0,68

Производные 2-амино-3-замещенных тиофенов обладают высокой реакционной способностью. Например, 2-аминотиофен-3-карбоксамиды (1.8) взаимодействуют с реагентами различной природы: нуклеофилы (OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, ROH и др.) могут атаковать атом углерода карбонильной группы в положении 1 и углерод в положении 2, в то время как электрофилы (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub> и др.) атакуют аминогруппы в положения 3 и 4, атом углерода в положении 5 [15].



(1.8)

Высокий синтетический потенциал при получении многих биологически активных гетероциклических соединений демонстрируют производные эфира 2-аминотиофен-3-карбоновой кислоты (1.9).



(1.9)

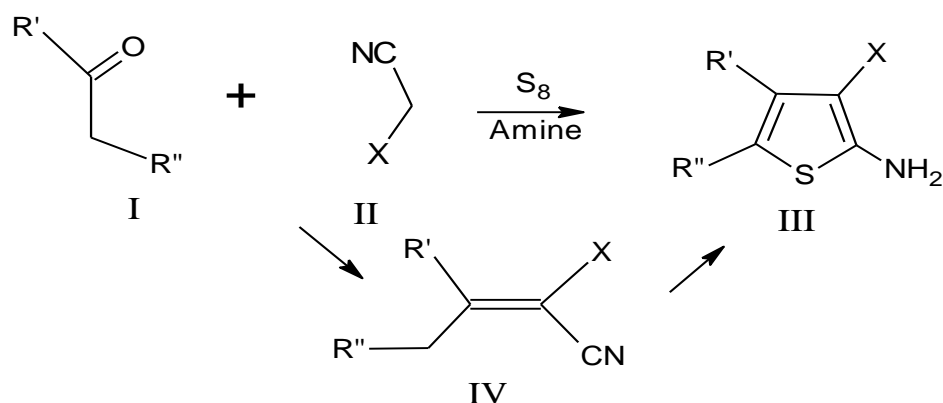
При взаимодействии соединений (1.9) атака различных реагентов может идти в три возможных положения: нуклеофилы атакуют углерод в положении 1 карбонильной группы, возможна атака электрофильными реагентами атома углерода в положении 3 и аминогруппы в положении 2 [16].

## 1.2. Способы получения

В литературе описаны традиционные методы получения замещенных 2-аминотиофенов, среди которых можно выделить: восстановление нитрогруппы, нуклеофильное замещение галоген-групп, перегруппировки Бекмана и Курциуса [3].

Наиболее удобным, универсальным и эффективным способом получения замещенных 2-аминотиофенов с высокой степенью функциональности является метод трехкомпонентной реакции Гевальда (1.10). В 1966 году немецкий химик Карл Гевальд с сотрудниками обнаружил, что карбонильные соединения (I) (алифатические кетоны, альдегиды, или 1,3-дикарбонильные соединения)

реагируют с активированным нитрилом (II) и серой в присутствии вторичного амина при комнатной температуре с получением 2-аминотиофенов (III) [17]:



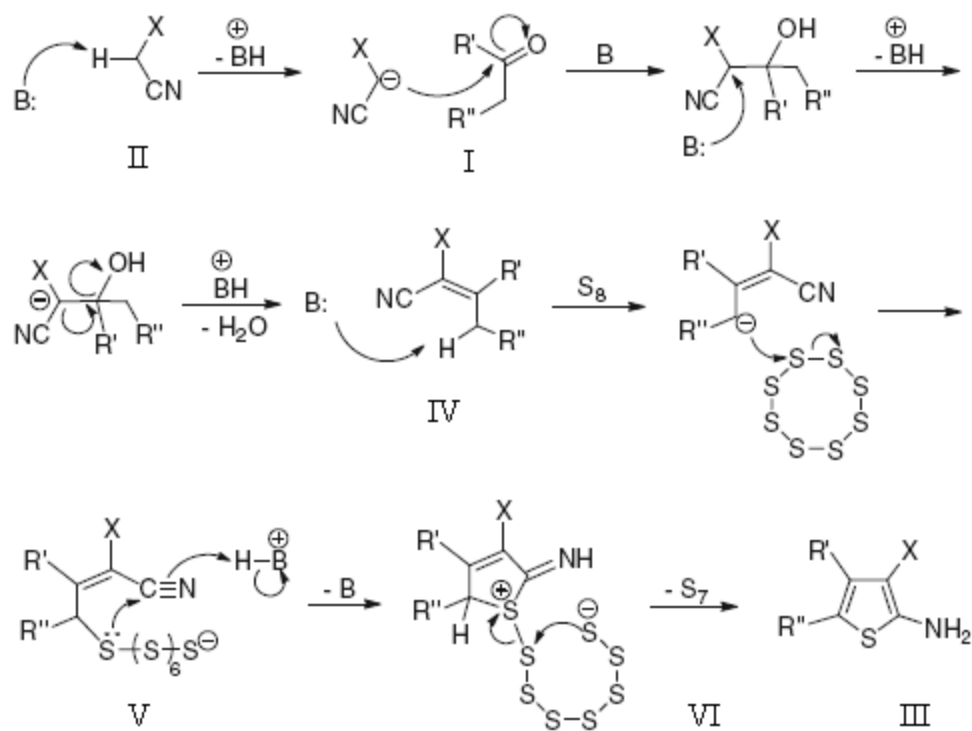
(1.10)

Возможен и другой порядок реакции: предварительная конденсация карбонильного соединения (I) с нитрилом (II) с образованием акрилонитрила (или выделение метилиденового производного) (IV) и последующее взаимодействие с серой. В литературе замещенные 2-аминотиофенов часто называют тиофенами Гевальда.

Механизм реакции Гевальда показан на схеме (1.11) [5]: первым шагом реакции Гевальда является конденсация Кневенагеля активированного нитрила с оксо-компонентом (кетонем или альдегидом) с получением акрилонитрила (IV), который затем взаимодействует с элементарной серой по S<sub>N</sub>X механизму. Замыкание кольца соединения (V) происходит с помощью нуклеофильной меркаптидной атаки в циано-углерод с получением промежуточного соединения (VI), в результате прототропной перегруппировки которого, получается 2-аминотиофен (III).

В последнее время традиционная реакция Гевальда модифицируется исследователями в следующих направлениях: повышение выхода и чистоты продуктов реакции, поиск недорогих, коммерчески доступных исходных материалов, сокращение времени реакции, поиск новых катализаторов, его низкие загрузки с многократным использованием, а также повышение экологических условий реакции.





(1.11)

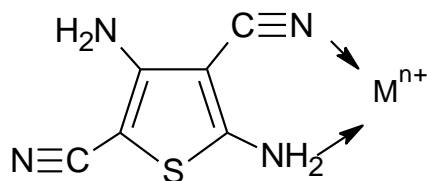
В традиционной реакции Гевальда в качестве катализаторов используются вторичные и третичные амины высокой загрузки (обычно 50–100 мол. % и более), такие как диэтиламин, триэтиламин, морфолин и пиперидин. В связи с их высокой стоимостью и большой загрузкой большинство исследований направлены на поиск новых классов катализаторов. Для снижения производственных расходов, связанных с коррозией оборудования, а так же для уменьшения количества отходов производства и воздействия на окружающую среду, применяются следующие катализаторы: прокаленный Mg-Al гидроталькит, карбонат калий, полисульфид морфолина, ледяная уксусная кислота–морфолин (кислота–основание), L-пролин, моногидрат гидроксида лития, имидазол [18], карбонат цезия [19]. Новые катализаторы позволяют сократить время реакции при их небольшом расходе.

Для эффективного синтеза 2-аминотиофенов также используется микроволновое [20] и ультразвуковое облучение [21]. Разработан эффективный и простой метод, как проведения реакции, так и выделения производных 2-аминотиофенов с использованием солнечной тепловой энергии [22]. Таким

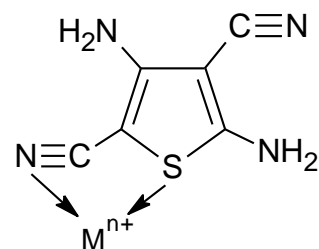
образом, исследования по модификации традиционного метода Гевальда актуальны.

### 1.3. Комплексообразование с металлами

Публикации, посвященные комплексообразованию 2-аминотиофенов простого строения с цветными металлами, малочисленны. В статье [23] исследованы комплексы 2,4-диамино-3,5-дицианотиофена (DADCT) и 2-аминоциклогексанатиофена-3-карбонитрила (АСТС) с катионами переходных металлов ( $Mn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $UO_2^{+2}$ ,  $La^{+3}$  и  $Zr^{+4}$ ). Методом кондуктометрического титрования установлено, что соотношение  $[M]:[лиганд]$  в комплексах равно 1:1. На основании расчетов термодинамических параметров ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) сделано предположение о существовании двух структур комплексов DADCT с исследуемыми ионами (1.12, 1.13).



(1.12)



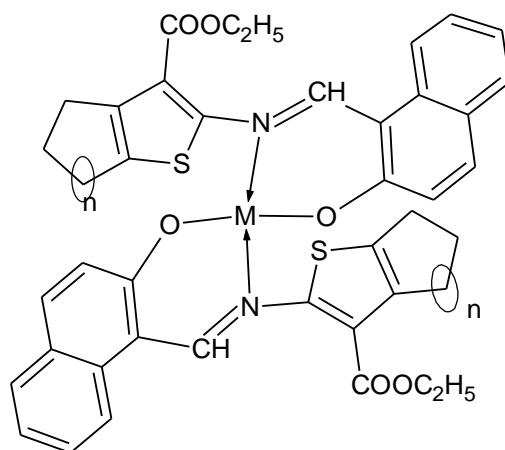
(1.13)

Рассчитаны константы образования для комплексов переходных металлов с реагентами. Показано, что для катионов металлов с АСТС они выше, чем с DADCT.

Следует отметить достаточно большое количество публикаций, в которых обсуждается синтез и свойства комплексных соединений переходных металлов с основаниями Шиффа, полученными конденсацией 2-амино-3-замещенных тиофенов с различными карбонильными соединениями и представляющими интерес для координационной химии разных групп элементов.

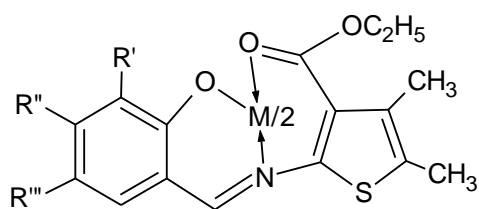
Авторы [24] синтезировали и описали серию новых соединений, имеющих в своем составе 2-гидрокси-1-нафталальдегид и различные циклоалкиламинотиофены ( $n=1, 2, 3$ ), и их комплексы с ионами  $Cr(III)$  и  $Zn(II)$ . Было установлено, что образующие комплексы растворимы только в ДМФА и ДМСО; соотношение

$[M]:[\text{лиганд}] = 1:2$ , координация реагента с ионами металлов проходит через атомы кислорода в фенольных кольцах и азометиновые группы (1.14).

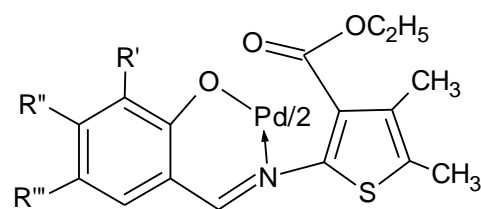


(1.14)

В обзоре [25] приводятся данные о синтезе новых азометиновых производных салицилиден-3-карбоэтокси-4,5-диметилтиофенов и их металлокомплексов. По данным ИК-спектроскопии в комплексах Co, Ni, Cu и Zn реализуются октаэдрические структуры состава  $[M]:[\text{лиганд}] = 1:2$  (1.15). Методом РСА для никелевого комплекса доказано, что строительная единица кристалла – комплексная молекула с атомом Ni в октаэдрическом окружении из двух атомов азота и четырех атомов кислорода (салицил- и карбоэтокси-) двух лигандов. Палладиевый хелат имеет плоскоквадратное строение координационного узла, так как карбоксильная группа не участвует в координации с металлом (1.16).



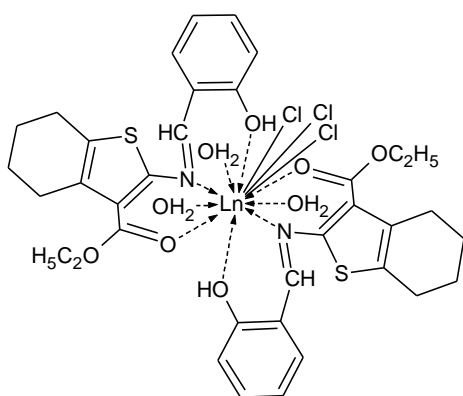
(1.15)



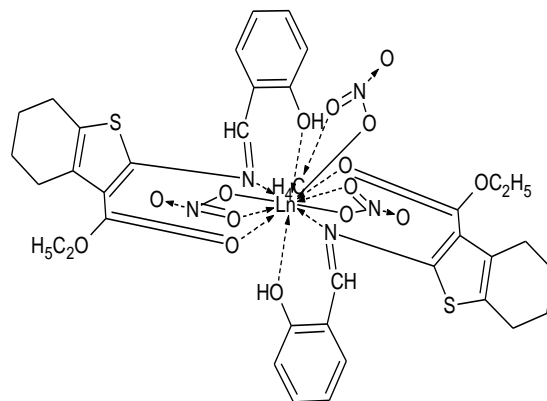
(1.16)

Ряд индийских авторов под руководством К. Mohanan [26] исследовали синтез, магнитный момент, молекулярную проводимость, термическую стабильность, реактивность, антимикробные свойства металлокомплексов лантаноидов (где  $\text{Ln(III)} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Tm, Yb, и Lu}$ ) с

основаниями Шиффа, полученными на основе 2-амино-3-карбоксиэтилтиофенов. Определено, что комплексы 2-(N-салицилиденамино)-3-карбоксиэтил-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофена (HSAT) с лантаноидами имеют стехиометрический состав  $[Ln]:[HSAT] = 1:2$  ( $[Ln(HSAT)_2(H_2O)_3Cl_3]$  (1.17) и  $[Ln(HSAT)_2(NO_3)_3]$  (1.18)), где лиганд координирует с ионами металла без депротонирования в тридентатной форме. Установлено, что антимикробная активность лигандов, вследствие координации с ионами металлов, повышается.

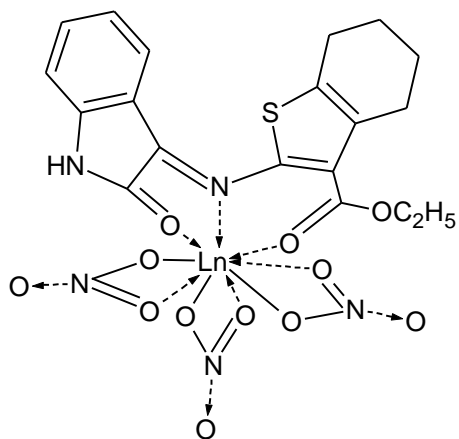


(1.17)

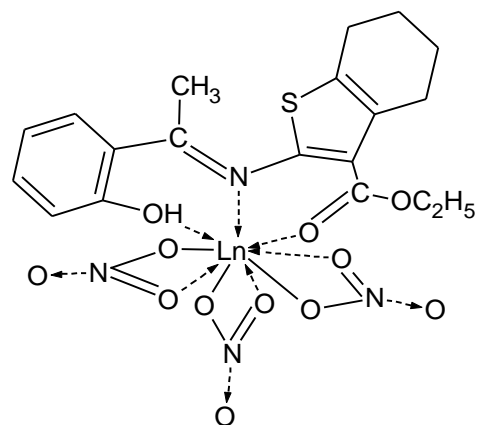


(1.18)

Следующие обзоры индийских ученых [27, 28] посвящены изучению нитратных металлокомплексов лантаноидов с 2-(N-индол-2-он)амино-3-карбоксиэтил-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофеном (ISAT) и 2-(N-о-гидроксиацетофенон)амино-3-карбоксиэтил-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофеном (НААТ), в состав которых, наряду с 2-амино-3-карбоксиэтил-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофеном, входит изатин и о-гидроксиацетофенон соответственно. Доказано, что в координации с ионами металлов нейтральный тридентатный лиганд (ISAT) взаимодействует через азометиновый азот, карбонильную эфирную группу и карбонильный кислород молекулы изатина. Стехиометрическое соотношение  $[Ln]:[ISAT] = 1:1$  (1.19); из-за стерического фактора невозможно образование комплекса состава  $[M]:[ISAT] = 1:2$ . Комплексы (НААТ) также имеют состав 1:1 (1.20). Термический анализ показал, что образующиеся металлокомплексы более стабильны, чем лиганды.

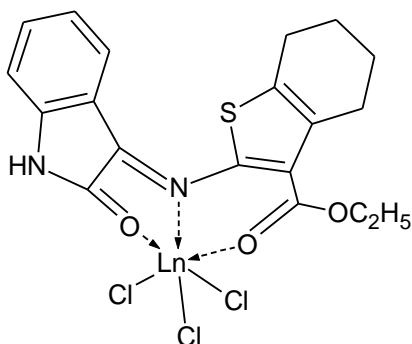


(1.19)

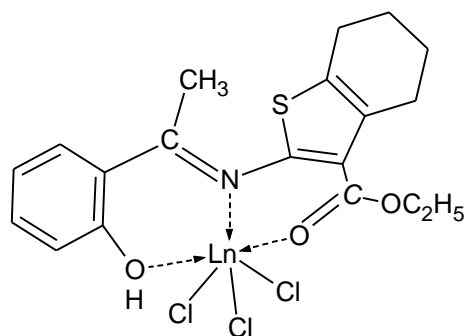


(1.20)

В обзоре [29] приводятся результаты исследования хлоридных комплексов лантаноидов с уже известными лигандами (ISAT) и (HAAT). Найдено стехиометрическое соотношение компонентов комплексов  $[Ln]:[\text{лиганд}]$ , равное 1:1 (1.21) и (1.22).



(1.21)



(1.22)

#### 1.4. Применение

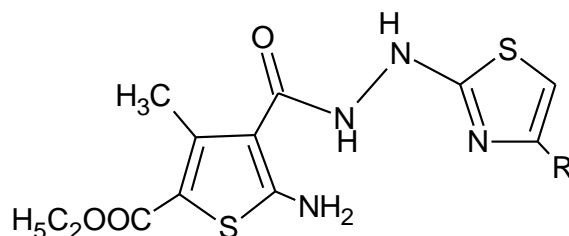
Замещенные 2-аминотиофены находят широкое применение в качестве биологически активных веществ и фрагментов для многих гетероциклических систем.

Производные сложных эфиров 2-аминотиофен-3-карбоновой кислоты и 2-амино-3-цианотиофенов показывают необычную цитостатическую селективность к некоторым Т-клеткам лимфомы, рака предстательной железы, рака почек и гепатомы клеточной линии [30].

В качестве ингибиторов уреазы исследованы производные сложных эфиров 2-аминотиофен-3-карбоновой кислоты в зависимости от заместителей при

аминогруппе, а также в 4 и 5 положениях тиофенового кольца, например (1.23). Эти ингибиторы оказались более активными, чем стандартный – ацетогидроксамовая кислота [31].

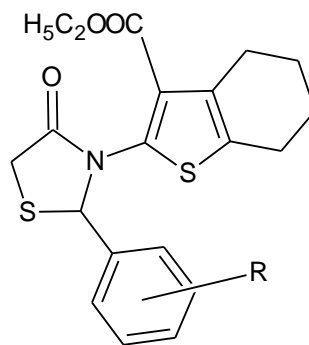
Описаны две серии противовоспалительных, болеутоляющих и язвоборных 5-этил-2-амино-3-пиразолил-4-метилтиофенкарбоксилатов и 2-тиоксо- $N^3$ -аминотиено[2,3-d]пиримидинов, в состав которых входит 3,5-диэтил-2-амино-4-метилтиофен карбоксилат. Соединения, содержащие замещенный гидразид в третьем положении тиофенового кольца, показали более сильную противовоспалительную и обезболивающую активность по сравнению со стандартными препаратами (индометацин и аспирин), без побочных эффектов [32].



(1.23)

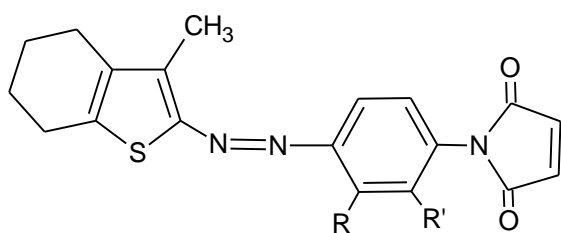
В обзоре [33] оценены в качестве  $A_1AR$  аллостерических усилителей три серии соединений на основе 2-амино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен, 2-амино-5,6,7,8-тетрагидроциклопента[b]тиофен-3-карбоновой кислоты и амида карбоновой кислоты.

Большое число публикаций посвящено исследованиям фармакологической активности оснований Шиффа, в которых основной компонент – производные 2-аминотиофенов. Например, в качестве новых и мощных антимикробных средств синтетического происхождения предложены производные тетрагидробензотиофенов Шиффа на основе этил-2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-карбоновой кислоты (1.24), где  $R = o\text{-OH}$ ,  $n\text{-OCH}_3$ ,  $m$ ,  $p\text{-OCH}_3$ ,  $n\text{-N(CH}_3)_2$  [34]. Ряд соединений бензо[b]тиенопиримидина, полученный из производных тиомочевина и тетрагидробензо[b]тиофенов, исследованы на антидепрессантную, анальгетическую и седативную активности [35].

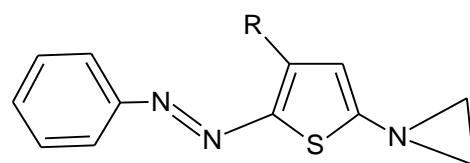


(1.24)

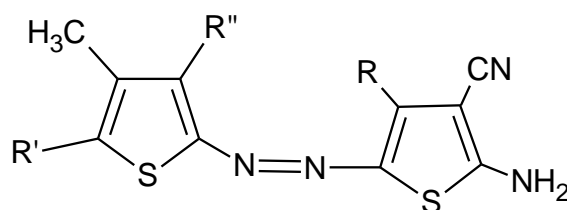
Производные 2-аминотиофенов вызывают большой интерес как гетероциклические компоненты азокрасителей [36]. Глубину цвета этих красителей можно объяснить теорией резонанса: тиофеновое кольцо имеет меньшую энергию резонансной стабилизации при потере возбуждения, чем бензольное. Кроме того, электроноакцепторные заместители тиофенового кольца приводят к дальнейшим батохромным сдвигам. Красители (1.25, 1.26, 1.27) показывают высокую светоустойчивость, хорошую промывку окрашиваемых тканей. Описаны синтез, спектральные характеристики и другие свойства новых серий азокрасителей, включающих в свой состав различные производные 2-аминотиофенов [37–42].



(1.25)



(1.26)

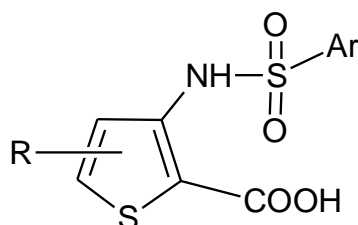


(1.27)

### 1.5. Сульфонильные производные 2-аминотиофенов

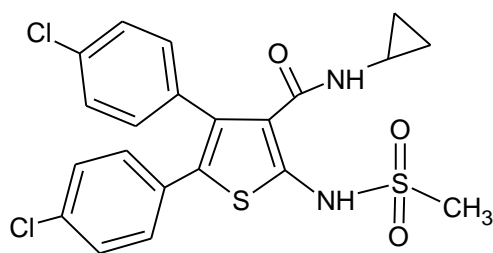
Анализ литературы показал, что информации по сульфонильным производным тиофенов Гевальда немного. Во всех публикациях приводятся в основном данные, связанные с их биологической активностью.

Например, в обзоре [43] описаны исследования нового класса ингибиторов полимеразы HCV NS5B – 3-арилсульфонамино-5-фенил-тиофен-2-карбоновых кислот (1.28). Систематическая модификация заместителей в 3- и 5- положениях тиофенового кольца, а также скрининг соединений показал хорошие результаты низкомолекулярных ингибиторов на основе 5-фенил-тиофена с карбоксамидной и сульфоамидной группами во 2- и 3- положении соответственно.



(1.28)

Ряд соединений 3,4,5-тризамещенных сульфонаминотиофенов проявили ингибиторную активность к клеткам опухоли. Отмечено, что одним из перспективных реагентов серии является 4,5-бис(4-хлорфенил)-N-циклопропил-2-(метилсульфонамид)тиофен-3-карбоксамид (1.29) [44].



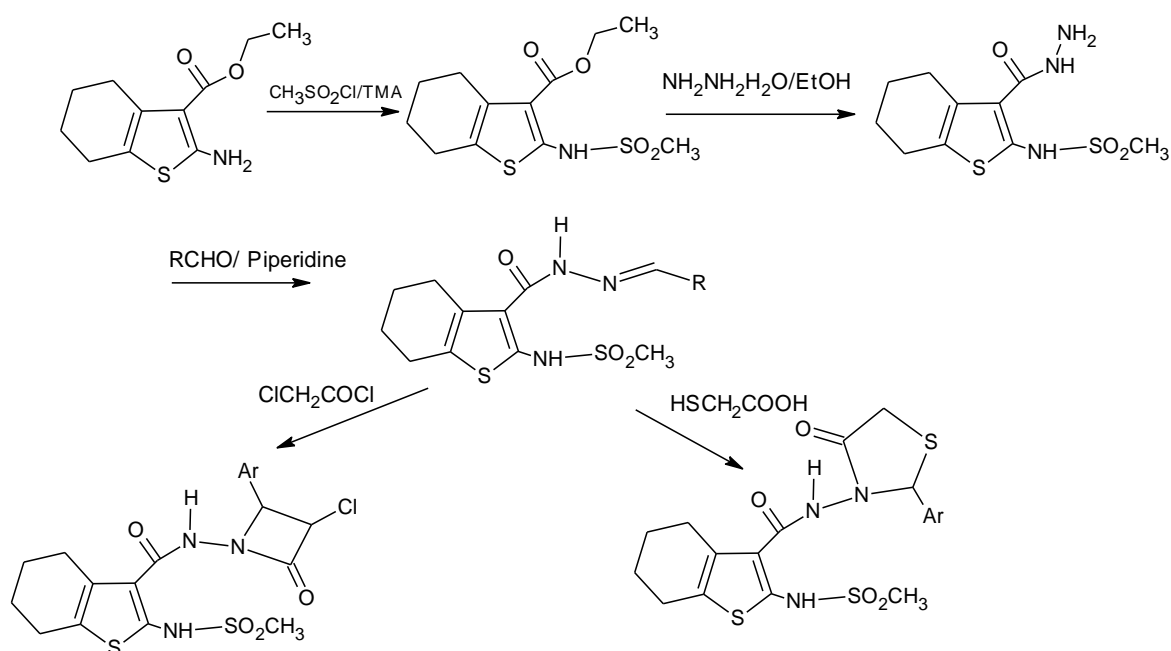
(1.29)

Соединение имеет температуру плавления 191–193 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  м.д. 7.29 (д,  $J = 8,4$  Гц, 2H, Ar-H), 7.23 (д,  $J = 8,5$  Гц, 2H, Ar-H), 7.14 (д,  $J = 8,4$  Гц, 2H, Ar-H), 7.08 (д,  $J = 8,5$  Гц, 2H, Ar-H), 6.03 (д,  $J = 2,0$  Гц, 1H, NH), 3.54 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.65 (tq,  $J = 7,2, 3,7$  Гц, 1H, CH), 0.77 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.36 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ). ESI-МС:  $m/z = 481$   $[\text{M}+1]^+$ .



Исследованы серии биологически активных соединений замещенных N-(3-хлор-2-оксо-4-фенилазетидин-1-ил)/3-N-(4-оксо-2-арилтиазолидин-3-ил)-2-(метилсульфонамид)-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксоамидов [45]. Так, этиловый эфир 2-(метилсульфонамид)-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоновой кислоты имеет температуру плавления 146–148 °С (этанол); выход: 72 %. ИК-спектр (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3223 –  $\nu\text{NHSO}_2$ , 1730 –  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1351 –  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ , 1148 –  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  м.д. 1,36 (т, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1,85–1,98 (м, 4H, H-5,6), 2,53–2,68 (м, 4H, H-4,7), 1,75–2,24 (м, 8H,  $4 \times \text{CH}_2$ ), 2,97 (с, 3H,  $\text{SO}_2\text{Me}$ ), 4,16 (с, 1H,  $\text{NHSO}_2\text{Me}$ ), 4,32 (q, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 14,72 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 23,5, 24,9, 39,8 ( $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ), 62,49 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 114,3, 128,3, 131,6, 139,0, 164,4( $\text{C}=\text{O}$ ).

Отмечается, что замещение атома водорода в аминогруппе во втором положении тиофенового кольца на мезил (1.30) преследует две цели. Во-первых, мезил выступает в качестве универсальной защитной группы, облегчающей хемоселективные реакции на соседней этоксикарбонильной группе для сборки азетидинона и тиазолидиноновых ядер. Во-вторых, он модифицирует фармакокинетические свойства синтезированных соединений путем изменения их липофильности. Все синтезированные соединения показали активность против бактериальных и грибковых штаммов.



## **Выводы к главе 1. Обоснование направления исследований**

1. В литературе встречается достаточно много данных по синтезу, свойствам (которые представлены в основном физическими константами) и областям применения (биологически активные вещества, красители, фрагменты гетероциклических систем) различных производных 2-аминотиофенов.
2. Сведения о комплексообразовании с металлами малочисленны. Большое число публикаций посвящено синтезу и свойствам комплексных соединений переходных металлов с основаниями Шиффа, полученными конденсацией 2-амино-3-замещенных тиофенов с различными карбонильными соединениями. Все работы по комплексообразованию, как оснований Шиффа, так и самих производных 2-аминотиофенов, сводятся к выделению комплексных соединений, установлению их структуры и биологической активности. Равновесия процессов комплексообразования в растворах не изучены.
3. Сведения о физико-химических и комплексообразующих свойствах сульфонильных производных 2-аминотиофенов малочисленны. Найдено лишь несколько публикаций по исследованию их биологической активности. Между тем, являясь полидентатными лигандами, эти соединения представляют большой интерес как хелатообразующие реагенты и могут найти применение в процессах экстракционного и флотационного концентрирования ионов металлов.

## ГЛАВА 2. ПРИБОРЫ, РЕАКТИВЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

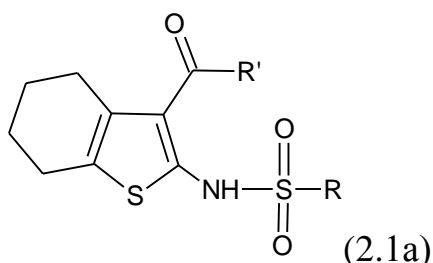
### 2.1. Приборы и реактивы

Измерения значений рН и потенциометрическое титрование проводили на иономере *И-160М (АНТЕХ, Беларусь)* со стеклянным и хлорид-серебряным электродами; кондуктометрическое титрование – на *кондуктометре Анион 4100 (Россия)*. Перемешивание растворов при титровании осуществляли на магнитной мешалке *ПЭ-6110 (ПромЭкоЛаб, Россия)*. Показатель преломления определяли на *рефрактометре ИРФ454Б*. Инфракрасные спектры поглощения в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> регистрировались на *Фурье-спектрометре Vertex 80V (Bruker, Германия)*; УФ-спектры и оптическую плотность – на *спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Россия)*; спектры <sup>1</sup>Н ЯМР – на *спектрометре «MERCURY plus 300» (Varian, США)* в ДМСО-*d*<sub>6</sub> и CDCl<sub>3</sub> (внутренний стандарт – ГМДС). Термический анализ проводили на *термогравиметрическом анализаторе TGA/DSC 1LF (METTLER TOLEDO, Швейцария)* в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °С/минуту. Содержание ионов металлов в растворах определяли на *атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией (Thermo Scientific, США)*. Элементный анализ проводили на *анализаторе CHNS-932 (LECO Corporation, США)*. В работе использовали *термостат VEB Elektro Bad Frankenhause*n и *аналитические весы ACCULAB ATILON ATL-220d4-1 (США)*. Температуру плавления определяли на *приборе ПТП* в стандартном капилляре. Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках Silufol UV-254 в подходящей системе подвижных фаз (проявляли в парах йода или просматривали в ультрамикроскопе). Флотационные свойства реагентов изучали на лабораторной установке для ионной флотации. Рентгеноструктурные исследования проводили по стандартной процедуре на *монокристалльном автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur 3 (Agilent Technologies, США)*. Квантово-химические расчеты соединений с полной оптимизацией всех геометрических параметров выполнены на суперкомпьютере ПГУ-Тесла центра параллельных и распределенных вычислений ПГНИУ с помощью пакета программ Firefly [45].

В работе использовали сульфаты Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) марок «ч.д.а.» или «х.ч.»; 0,1 моль/л растворы солей готовили растворением точной навески в воде. Растворы с различной концентрацией готовили разбавлением исходного раствора. Также использовались следующие реактивы: концентрированные хлороводородная ( $\rho=1,179$  г/мл) и серная ( $\rho=1,836$  г/мл) кислоты, «ч.д.а.» (растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением концентрированных кислот); гидроксид натрия и гидроксид калия, «ч.д.а.» (растворы с различной концентрацией готовили растворением навески в воде); аммиак концентрированный, «ч.д.а.» (ГОСТ 3760-79 «2»);  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  «х.ч.»;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  «ч.»;  $\text{NH}_4\text{CO}_3$  «х.ч.»;  $\text{KCl}$  «х.ч.»; EtOH – ректификат (ГОСТ Р51652-2000); растворители: хлороформ, гексан, изоамиловый спирт, *n*-ксилол, изопропиловый спирт, пиридин, диоксан, циклогексанон марок «ч.» и «х.ч.»; вода дистиллированная; аммиачный буферный раствор pH ~ 9–10 (80 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 100 мл водного  $\text{NH}_3$  (конц.) на 1 л раствора).

## 2.2. Объекты исследования

Объектом исследования служили 16 соединений – 2-сульфониламино-3-замещенные тиофены (СТГ) трех рядов общей формулы (2.1а–в): 3-замещенные 2-(арил-, метил)сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофены (СТГ-I), этил 2-(арил-, метил)сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилаты (СТГ-II) и этил 2-тозиламино-4-(арил-, алкил)-5-(арил-, алкил)-тиофен-3-карбоксилаты (СТГ-III).



### СТГ-I (1–5)

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

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

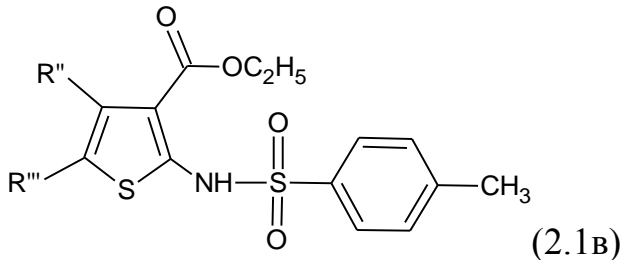
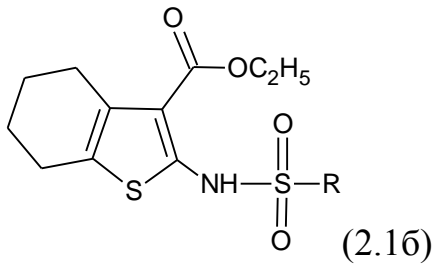
$R' = \text{OC}_2\text{H}_5$  (1);

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)сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилаты)

где R = CH<sub>3</sub> (6);

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (7);

*n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (8);

*n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (9);

*n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCOCH<sub>3</sub> (10);

**СТГ-III (11–16)**

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

где R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (11);

R'' = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (12);

R'' = CH<sub>3</sub>, R''' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (13);

R'' = CH<sub>3</sub>, R''' = CH<sub>3</sub> (14);

R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R''' = CH<sub>3</sub> (15);

R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R''' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (16);

Соединения (4), (11), (12), (13) и (16) получены впервые. В таблице 2.1 указаны основные характеристики соединений. Спектральные характеристики исследуемых соединений приведены в таблицах 2.2 и 2.3.

Методом РСА исследовали строение соединения (10). Соединение кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной системы в виде сольвата с хлороформом (1:1). Молекула реагента (рисунок 2.1) имеет Г-образную конфигурацию со сгибом по атому серы. Длины связей и валентные углы близки к ожидаемым величинам. Пространственная ориентация сложноэфирной группировки при гетероциклическом фрагменте зафиксирована за счёт образования внутримолекулярной водородной связи N-H...O типа с SO<sub>2</sub>NH-группой. Циклогексенильный фрагмент разупорядочен в 2 позиции с коэффициентами заселённости 0,65/0,35, что согласуется с литературными данными [13].

Из-за близости позиций, атомные тепловые эллипсоиды компонент разупорядочения частично перекрываются. Вследствие этого в структурную модель введены ограничения на анизотропию тепловых колебаний и длины межатомных связей данного фрагмента. В кристаллической упаковке следует отметить наличие слабых межмолекулярных водородных связей N-H...O типа между амидными фрагментами арильных заместителей, объединяющие молекулы

в полимерные ленты, и образование водородной связи  $\text{CH}\cdots\text{O}$  типа между хлороформом и  $\text{SO}_2$ -группой. Возможность формирования данного контакта не только позволяет надёжно локализовать молекулу хлороформа, но и в целом стабилизирует кристалл по отношению к атмосферному выветриванию.

Таблица 2.1 – Основные характеристики 2-сульфоамино-3-замещенных тиофенов

Соединение	R	R'	R''	R'''	Брутто-формула	М.м.	Выход, %	t <sub>пл.</sub> , °C	Rf	Ссылки	
<b>Соединения ряда СТГ-I</b>											
1	<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>		C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	379,50	78	125–127	0,53 бензол:эфир диэтиловый = 5:1	[46–50]	
2	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	OH			C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	351,44	41	189–191	0,49 бензол:эфир диэтиловый = 10:1	[48]	
3	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>			C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	350,46	47	201–203	0,64 этилацетат:бензол = 2:1	[51, 52]	
4	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	426,56	75	187–189	0,53 этилацетат:бензол = 2:1		
5	CH <sub>3</sub>	OH			C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	275,35	75	172–174	0,30 этилацетат:бензол = 2:1	[53]	
<b>Соединения ряда СТГ-II</b>											
6	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	303,40	68	76–78	0,67 бензол:эфир диэтиловый = 1:2	[54, 55]	
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	365,47	75	113–115	0,31 бензол:эфир диэтиловый = 1:2	[46, 47, 54, 56]	
8	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl				C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	399,96	65	109–110	0,46 бензол	[54]	
9	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>				C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	410,47	75	133–135	0,39 бензол:эфир диэтиловый:ацетон = 9:8:2	[57, 58]	
10	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHCOCH <sub>3</sub>				C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	422,52	69	149–151	0,33 бензол	[57]	
<b>Соединения ряда СТГ-III</b>											
11	<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>	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	477,43	74	141–144	0,80 бензол:эфир диэтиловый=10:1	
12				CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	491,43	58	108–110	0,73 бензол:эфир диэтиловый=10:1	
13				CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	415,53	78	120–123	0,81 бензол:эфир диэтиловый=10:1	
14				CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	353,46	82	91–92	0,73 бензол:эфир диэтиловый=10:1	[48, 59, 60]
15				C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	415,53	82	110–112	0,74 бензол:эфир диэтиловый=10:1	[59]
16				C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	429,53	90	117–119	0,87/0,41*бензол	

Примечание – \* связано с другим порядком выделения

Таблица 2.2 – Частоты валентных колебаний ( $\nu, \text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах 2-сульфоамино-3-замещенных тиофенов

Соединение*	R	R'	R''	R'''	$\nu(\text{N-H})$	$\nu\text{NHSO}_2$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	Другие полосы
<i>Соединения ряда СТГ-I</i>										
1	<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>		–	3117	1657	1323	1165	1601;1501 – Ar
2	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	OH			–	3180	1627	1326	1169	3300 (OH);1597 – Ar
3	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>			3330; 3267	3195	1660	1336	1156	1597 – Ar
4	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			3363	3205	1640	1329	1157	1620;1596 – Ar
5	CH <sub>3</sub>	OH			–	3183	1650	1330	1153	
<i>Соединения ряда СТГ-II</i>										
6	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		–	3290	1656	1331	1152	
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				–	3160	1648	1327	1160 (расщ.)	1600,1583;1500 – Ar
8	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl				–	3320	1655	1345	1180	1600;1580;1500 – Ar
9	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>				–	3280	1670	1335	1175	1620;1580;1500 – Ar
10	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHCOCH <sub>3</sub>				–	3180	1660	1330	1140	3340- NHCO, 1690 – COCH <sub>3</sub>
<i>Соединения ряда СТГ-III</i>										
11	<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>	–	3147	1660	1335	1165	1596;1502 – Ar
12			CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	–	3312	1662	1340	1164	1594;1502 – Ar
13			CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	–	3307	1656	1339	1163	1594;1503 – Ar
14			CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	–	3172	1660	1327	1156	1594;1503 – Ar
15			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	–	3158	1677	1336	1165	1595;1495 – Ar
16			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	–	3137	1659	1330	1164	1595;1503 – Ar

Примечания

1 \*Суспензия в вазелиновом масле

2 В интервале 1537–1570  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются полосы валентных колебаний C=C-связей тиофенового кольца



Таблица 2.3 – Химические сдвиги в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах ( $\delta$  м.д.) 2-сульфоамино-3-замещенных тиофенов

Соединение	R	R'	R''	R'''	CH <sub>3</sub> (т)**	CH <sub>2</sub> O,(к)**	Ar(Me)SO <sub>2</sub>	NHSO <sub>2</sub> (с)	Другие сигналы
<i>Соединения ряда СТГ-I</i>									
1*	<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>		1,27	4,24	7,27(д);7,77(д)	10,44	2,36(с) – MeAr
2	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	OH			–	–	7,38(д);7,72(д)	10,40	10,79(с) – COOH
3	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>			–	–	7,39(д);7,67(д)	10,65	7,14(с) – NH <sub>2</sub> CO
4	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			–	–	7,07–7,66(м)	10,22	9,40(с) – NHCO
5	CH <sub>3</sub>	OH			–	–	3,14(с)	10,32	
<i>Соединения ряда СТГ-II</i>									
6*	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		1,36	4,31	3,05(с)	10,16	
7*	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				1,27	4,22	7,55–7,92(м)	10,46	
8*	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl				1,30	4,20	7,32(д);7,75(д)	10,37	
9	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>				1,25	4,17	7,95(д);8,20(д)	10,54	
10	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHCOCH <sub>3</sub>				1,24	4,17	7,35(д);7,75(д)	10,30	7,72 – NHAc
<i>Соединения ряда СТГ-III</i>									
11	<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>	0,84	3,89	7,44(д);7,82(д)	10,82	7,08–7,28 (м) – 2Ph; 2,39(с) – MeAr
12			CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,90	3,90	7,36(д);7,72(д)	10,58	6,87–7,42 (м) – 2Ph; 2,39(с) – MeAr; 4,07(с)–CH <sub>2</sub> Ph
13			CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,24	4,21	7,43(д);7,76(д)	10,67	7,48–7,52(м) – Ph; 2,39(с) – MeAr; 2,23(с) – Me-тиен
14			CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1,31	4,23	7,24(д);7,76(д)	10,38	
15			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	0,83	3,85	7,12(д);7,74(д)	10,54	7,32–7,44 (м) – Ph; 2,39(с) – MeAr; 2,15(с) – Me-тиен
16			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,78	3,80	7,09(д);7,71(д)	10,51	7,32–7,40(м) – Ph; 2,36(с) – MeAr; 1,02(м); 2,49(к) – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Примечания

1 \*растворитель – CDCl<sub>3</sub>

2 \*\*константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) равны и составляют ~ 6,9 Гц

3 В соединениях (1–10) мультиплетные сигналы протонов метиленовых групп наблюдаются в интервале 5,6-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – 1,65–1,70 м.д. и 4,7-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – 2,51–2,63 м.д.

Основные кристаллографические параметры и результаты уточнения структуры приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Основные кристаллографические параметры и результаты уточнения структуры  $C_4H_8C_4S(2-NHSO_2n-C_6H_4NHCOCH_3)-3-COOC_2H_5$

Брутто-формула	$C_{19}H_{22}N_2O_5S_2$
М.м.	422,52
Сингония	моноклинная
Пр.гр.	$P 2_1/c$
Z	4
a, Å	15,2038 (10)
b, Å	10,1832 (6)
c, Å	16,5811 (12)
$\alpha$ , град	90,00
$\beta$ , град	107,432 (6)
$\gamma$ , град	90,00
V, Å <sup>3</sup>	2449,2 (3)
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,470
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0,579
F(000)	1120
Размеры кристалла, мм	0,40 × 0,35 × 0,30
Углы рассеяния 2 $\Theta$ , град	2,95 < $\Theta$ < 26,37°
Индексы отражений	-14 < h < 19, -12 < k < 12, -20 < l < 20
Отражений собрано	19163
Число независимых отражений	4997 ( $R_{\text{int}}=0,0343$ )
Число отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	2714
Значений/ограничений/параметров	4997 / 28 / 319
Goodness-of-fit по $F^2$	0,998
R факторы ( $I \geq 2\sigma(I)$ )	$R_1=0,0464; wR_2= 0,1233$
R факторы (все отражения)	$R_1=0,0892; wR_2=0,1328$
$\Delta\rho_{\text{в}}$ , $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0,521/-0,397

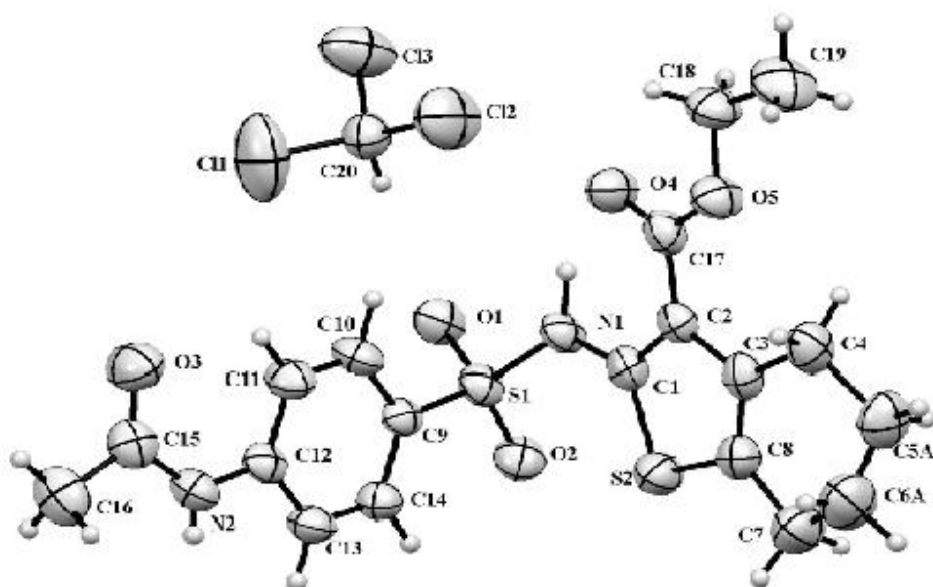
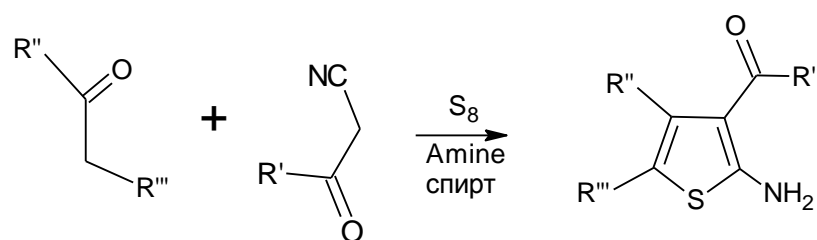


Рисунок 2.1. Структура молекулы и нумерация атомов для соединения (10).

### 2.3. Методики исследования

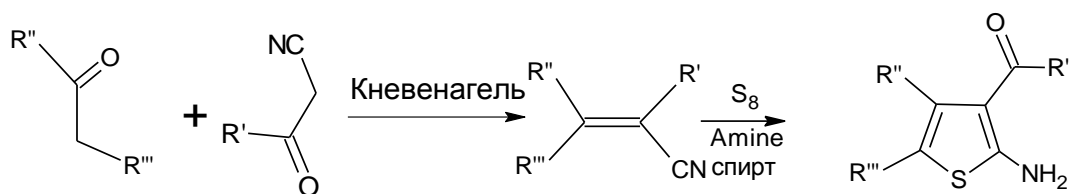
#### *Синтез реагентов*

Получение исходных тиофенов представляет собой одностадийный процесс взаимодействия карбонильных соединений, содержащих  $\alpha$ -метиленовую группу (циклогексанон, 2-бутанон и др.), нитрила с активной  $\alpha$ -метиленовой группой и элементарной серой, с использованием в качестве катализатора вторичных аминов (диэтиламин; пиперидин и др.) [61] по схеме (2.2):



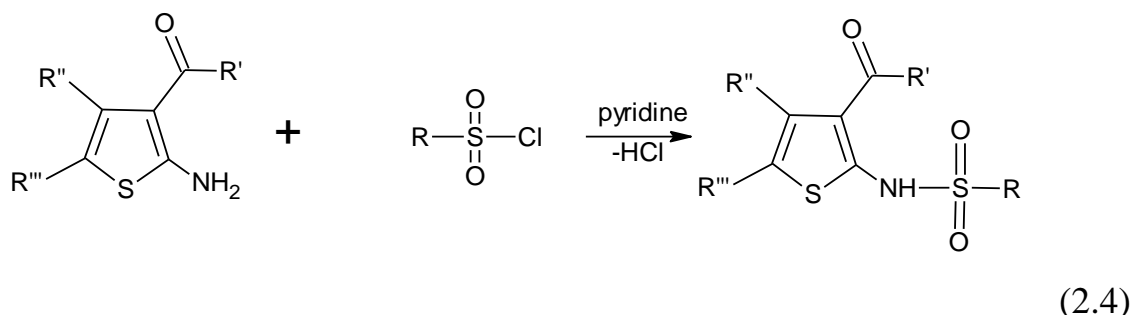
(2.2)

Соединения (3, 4, 11–14) получали с предварительной конденсацией карбонильного соединения с производными цианоксусной кислоты по схеме (2.3):



(2.3)

Сульфонильные производные тиофенов получали при взаимодействии тиофенов с соответствующими сульфохлоридами при комнатной температуре в среде пиридина по общей схеме (2.4):



Соединения (2) и (5) получены гидролизом соответствующих сложных эфиров водно-спиртово-диоксановым раствором NaOH.

#### ***Методика проведения рентгеноструктурного анализа***

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили по стандартной процедуре на монокристалльном автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur 3 (MoK-излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование с шагом  $1^\circ$  при  $T=295(2)$  К). Вводили эмпирическую поправку на поглощение. Обработку данных проводили с использованием программной оболочки SHELXTL [62], структуру решали прямым методом по программе ShelXS [62] и уточняли полноматричным МНК по  $F^2$  по программе ShelXL [62] в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении. Атомы водорода частично включены в уточнение в модели «наездника» с зависимыми тепловыми параметрами, частично уточнены независимо.

#### ***Методика определения содержания основного вещества в реагентах***

Определение содержания основного вещества в образцах реагентов определяли потенциометрическим [63] и кондуктометрическим титрованием [64]. Для всех исследованных соединений содержание основного вещества составляло не менее 97 %.

При потенциометрическом титровании навеску образца массой 0,1000 г, взятой на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0002$  г, растворяли в 20 мл этилового спирта, добавляли 16 мл дистиллированной воды, 4 мл 1 моль/л

раствора KCl и титровали 0,1 моль/л водным раствором NaOH. Конечную точку титрования находили по дифференциальной кривой титрования « $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ ».

Расчет содержания основного вещества (С, %) вели по формуле (2.5):

$$C, \% = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot M.м.}{m_{\text{нав}} \cdot 10}, \quad (2.5)$$

где  $V_{\text{NaOH}}$  – объем раствора NaOH, пошедшего на титрование навески, мл;

$C_{\text{NaOH}}$  – концентрация рабочего раствора NaOH, моль/л;

M.м. – молекулярная масса реагента, у.е.;

$m_{\text{нав}}$  – масса навески реагента, г.

При кондуктометрическом титровании навеску вещества, содержащую 1–2 ммоль реагента, помещали в химический стакан и растворяли в смеси EtOH : H<sub>2</sub>O = 1:1 (общий объем раствора 70 мл, соотношение устанавливали эмпирически для каждого реагента). Титровали раствором 0,1 моль/л NaOH в EtOH : H<sub>2</sub>O = 1:1 при перемешивании магнитной мешалкой. После установления постоянного значения электропроводности раствора (~ 1 мин) добавляли следующую порцию титранта. Строили график зависимости «электропроводность – объем титранта», экстраполировали прямолинейные участки графика до взаимного пересечения. По точкам пересечения на кривой титрования определяли точку эквивалентности, абсцисса которой соответствует объему добавленного титранта.

Расчет содержания реагентов вели по формуле (2.5).

### ***Методики определения растворимости***

Растворимость реагентов в разных растворителях определяли гравиметрическим, спектрофотометрическим и рефрактометрическим методами.

#### *Определение растворимости гравиметрическим методом [65]*

Растворимость реагентов в растворителях (H<sub>2</sub>O, EtOH, гексан, хлороформ, изоамиловый спирт, *n*-ксилол) определяли гравиметрическим методом. Готовили насыщенные растворы реагентов путём их выдерживания при (20,0±0,5) °С в

термостате в течение 24 часов, затем аликвоты насыщенных растворов упаривали в термостате в стеклянных бюксах, доведённых до постоянной массы. Доводили бюкс с веществом до постоянной массы и рассчитывали растворимость (Р, г/л) по формуле (2.6):

$$P = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V},$$

(2.6)

где  $m_1$  – масса пустого бюкса, г;

$m_2$  – масса бюкса с веществом, г;

$V$  – объем аликвоты, мл.

*Определение растворимости спектрофотометрическим методом [66]*

Растворимость реагентов в 0,1 моль/л растворе КОН определяли спектрофотометрическим методом. Строили градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация реагента» при оптимальной длине волны для каждого соединения. Аликвоту насыщенного реагентом водного раствора КОН разбавляли до необходимых концентраций и измеряли оптическую плотность полученного раствора в кварцевых кюветах ( $l=1$  см). Концентрацию реагента в растворе находили по градуировочному графику, затем рассчитывали его растворимость с учетом разбавления.

*Определение растворимости рефрактометрическим методом [67]*

Рефрактометрическим методом была исследована растворимость в хлороформе и *n*-ксилоле, в связи с хорошей растворимостью некоторых соединений в этих растворителях.

Серию навесок с переменными содержаниями реагента и растворителя общей массой 1,0000 г термостатировали при  $(20,0 \pm 0,5)$  °С в течение 24 часов. После чего отбирали жидкую фазу и определяли ее показатель преломления. Значение растворимости определяли по перегибу на кривой зависимости «показатель преломления жидкой фазы – концентрация реагента (г/л)».

## *Методики определения констант кислотной диссоциации*

### *Спектрофотометрический метод [68]*

В мерные колбы вместимостью 25 мл помещали 2,5 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствора реагента в этиловом спирте (для создания конечной концентрации раствора, равной  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л), затем добавляли различные количества раствора КОН с концентрациями 0,01, 0,1 и 1 моль/л для создания заданного значения рН. Доводили до метки дистиллированной водой, перемешивали и измеряли оптическую плотность полученного раствора в кварцевых кюветах ( $l=1$  см). По полученным данным строили зависимость в координатах «оптическая плотность – рН».

Расчеты значений  $pK_a$  по данным зависимости «оптическая плотность – рН» вели по формуле (2.7):

$$pK_a = pH + \lg \frac{A_{L^-} - A}{A - A_{HL}}, \quad (2.7)$$

где  $pK_a$  – отрицательный десятичный логарифм константы кислотной диссоциации реагента;

$A_{HL}$  – оптическая плотность раствора, содержащего нейтральную форму реагента;

$A_{L^-}$  – оптическая плотность раствора, содержащего депротонированную форму реагента;

$A$  – оптическая плотность раствора при определенном значении рН, содержащего две формы реагента.

### *Потенциометрический метод [69]*

Исследуемые соединения малорастворимы в воде, поэтому использовали экстраполяцию, основанную на линейной зависимости  $p_s K_a$  от массовой доли EtOH в смеси (R, %) [70, 71]. Для этого протолитические равновесия изучали в водно-этанольных смесях при различных соотношениях EtOH : H<sub>2</sub>O,

экстраполируя затем полученные значения константы ионизации  $p_sK_a$  на нулевое содержание EtOH.

Расчеты значений  $pK_a$  соединений по данным потенциометрического титрования вели по формуле (2.8):

$$pK_a = pH + \lg \frac{(1-\alpha) \cdot C_{HL} - [H^+] + [OH^-]}{\alpha \cdot C_{HL} + [H^+] - [OH^-]}, \quad (2.8)$$

где  $\alpha$  – степень нейтрализации реагента, в долях единицы;

$C_{HL}$  – концентрация реагента в пробе, моль/л;

$[H^+]$  и  $[OH^-]$  – концентрации ионов в точке расчета на кривой титрования, моль/л.

#### ***Методика определения гидролитической устойчивости***

Навеску вещества, содержащую 1–2 ммоль реагента, растворяли в 200 мл 0,1 моль/л растворе KOH, переносили раствор в мерные колбы объемом 25 мл и термостатировали при  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  и  $(60,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  в течение суток и 4 часов соответственно. Каждый час после охлаждения брали аликвоты по 5,0 мл. Контроль над ходом гидролиза осуществляли по изменению оптической плотности раствора реагента после термостатирования по сравнению с оптической плотностью раствора реагента в начальный момент времени (без термического воздействия). Оптическую плотность растворов измеряли в кварцевых кюветах ( $l=1$  см) при  $\lambda_{\text{макс}}$  светопоглощения для каждого реагента.

Гидролитическая устойчивость соединения (4) была изучена методом тонкослойной хроматографии.

#### ***Методика осаждения ионов металлов из аммиачных растворов [72]***

В мерные колбы вместимостью 25 мл помещали 2,5 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора соли металла (для создания конечной концентрации раствора, равной  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л), затем добавляли различные количества водного раствора аммиака с концентрациями 0,01, 0,1 и 1 моль/л для создания заданного значения pH. Вносили 5 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора реагента в этиловом спирте, доводили до



метки дистиллированной водой и перемешивали. Через 10–15 минут (для каждого реагента время установления равновесия определялось экспериментально) осадок отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента». В фильтрате определяли  $pH_{равн.}$  и остаточное содержание ионов металлов атомно-абсорбционным методом [73].

Степень осаждения ( $S$ , %) рассчитывали по формуле (2.9):

$$S, \% = \frac{(C_0 - C_i)}{C_0} \cdot 100\% ,$$

(2.9)

где  $C_0$  – начальная концентрация металла в водной фазе, мг/л;

$C_i$  – концентрация металла в водной фазе после осаждения, мг/л.

***Методики определения состава комплексов, образующихся при осаждении ионов металлов из аммиачных растворов [74]***

*Метод насыщения в экстракционно-фотометрическом варианте*

В колбе объемом 25 мл создавали постоянную концентрацию соли металла, равную  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, добавляли определенное количество раствора аммиака с концентрацией 0,1 моль/л для создания оптимального для осаждения каждого металла значения pH. Вносили расчетное количество  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора реагента в этиловом спирте, создавая концентрации от  $2,5 \cdot 10^{-4}$  до  $3,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л и добавляли 2,5 мл 1 моль/л KCl, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Через 10–15 минут переносили содержимое колбы в делительную воронку, затем встряхивали с 5,0 мл органического растворителя (*n*-ксилол, хлороформ, изоамиловый спирт) в течение 3–5 минут. Водный слой отделяли, органический слой фильтровали через бумажный фильтр и определяли оптическую плотность. По полученным данным строили кривую насыщения в координатах «оптическая плотность – соотношение  $C_M/C_{HL}$ » ( $C_{HL}$  – концентрация раствора реагента, моль/л;  $C_M$  – концентрация раствора металла, моль/л). Состав комплексного соединения определяли по излому кривой насыщения, либо проводили обработку кривой методом сдвига равновесия.

*Метод изомолярных серий в экстракционно-фотометрическом варианте*

В колбы объемом 25 мл вносили от 1,0 до 9,0 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора соли металла, определенное количество раствора аммиака с концентрацией 0,1 моль/л для создания оптимального для осаждения каждого металла значения pH; от 9,0 до 1,0 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора реагента в этиловом спирте и 2,5 мл 1 моль/л KCl. Доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Через 10–15 минут переносили содержимое колбы в делительную воронку, встряхивали с 5,0 мл органического растворителя в течение 3–5 минут. Водный слой отделяли, органический фильтровали через бумажный фильтр и определяли оптическую плотность. По полученным данным строили график зависимости «оптическая плотность – отношение  $C_M/C_{HL}$ ». Максимум оптической плотности соответствовал максимальному выходу комплекса  $M_aL_n$ , абсцисса точки – составу комплекса.

*Метод молярных отношений в варианте кондуктометрического титрования*

В химический стакан вместимостью 100 мл помещали 5,0 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствора соли металла, 5,0 мл 0,1 моль/л  $NH_4OH$ , 70,0 мл смеси EtOH :  $H_2O$  (соотношение устанавливали эмпирически для каждого реагента). Титрование вели  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствором реагента в водно-спиртовой смеси, добавляя порциями по 0,5 мл, перемешивая после каждого добавления до установления постоянных значений электропроводности раствора (~ 1 мин). Строили график зависимости «электропроводность – объем титранта», экстраполировали прямолинейные участки графика до взаимного пересечения. По точкам пересечения на кривой титрования определяли объем добавленного титранта (абсцисса точки). Молярное отношение компонентов в комплексе  $M_aL_n$  определяли соотношением  $V_{HL}/V_M$  ( $V_{HL}$  – объем раствора реагента в точке пересечения прямых на графике, мл;  $V_M$  – объем раствора металла, мл).

Методика обратного титрования (раствор реагента в водно-спиртовой смеси титровали раствором аммиаката металла) аналогична. Молярное отношение компонентов в комплексе  $M_aL_n$  определяли соотношением  $V_M/V_{HL}$ .

**Методика изучения влияния солей аммония на осаждение  
цветных металлов из аммиачных растворов**

Для изучения влияния солей аммония в колбу объемом 25 мл помещали 2,5 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора соли металла, добавляли раствор аммиака для создания оптимального значения рН, вносили различные количества хлорида, сульфата или карбоната аммония и 5мл  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора реагента в этиловом спирте, создавая соотношения  $[M]:[HL] = 1:2$ . Доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Через 10–15 минут отфильтровывали образовавшиеся осадки, в фильтрате определяли остаточное содержание ионов металлов атомно-абсорбционным методом. Эффективность осаждения ( $S$ , %) рассчитывали по формуле (2.9).

**Методика препаративного получения и анализ комплексных соединений**

Для получения комплексов с соотношением  $[M]:[HL] = 1:1$  и  $1:2$  в химический стаканы объемом 100 мл помещали 20,0 мл  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора соли металла, добавляли определенное количество водного раствора аммиака с концентрациями 0,01, 0,1 или 1,0 моль/л для создания оптимального для каждого металла значения рН, затем при перемешивании на магнитной мешалке приливали 20,0 мл  $2,5 \cdot 10^{-2}$  или  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора реагента в EtOH. Смесь выдерживали в течение 30 минут. Полученный осадок отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента», многократно промывали на фильтре горячей водой (или смесью EtOH : H<sub>2</sub>O) и сушили на воздухе.

Для определения содержания ионов металлов в комплексах брали навеску последнего (0,0500–0,0700 г) и растворяли в 5,0 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После растворения пробу переносили в колбу емкостью 100 мл, доводили до метки дистиллированной водой и определяли концентрацию ионов металла атомно-абсорбционным методом.

$$C_{M, \%} = \frac{C_i}{m_{\text{нав}} \cdot 10} \cdot 100\%$$

(2.10)

где  $C_i$  – концентрация металла в пробе, мг/л;

$m_{\text{нав}}$  – масса навески реагента, г.

### ***Методика изучения экстракции металлов [75, 76]***

В делительную воронку ёмкостью 50 мл помещали раствор соли металла с водным раствором аммиака с концентрациями 0,01, 0,1 или 1,0 моль/л для создания необходимого значения рН и доводили объем дистиллированной водой до 10,0 мл. Затем приливали раствор реагента в органическом растворителе (*n*-ксилоле) определенного объема для необходимого соотношения фаз и встряхивали в течение 3–5 минут до достижения равновесия. После расслаивания фаз водный слой отделяли и измеряли значение рН<sub>равн.</sub>. Остаточное содержание ионов металла в водной фазе определяли атомно-абсорбционным методом.

Расчет степень экстракции проводили аналогично формуле (2.9).

### ***Определение состава экстрагируемого комплекса методом насыщения***

В делительной воронке ёмкостью 50 мл встряхивали 10,0 мл раствора аммиаката металла ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л), 2 мл 1 моль/л КСl с 10,0 мл раствора реагента в *n*-ксилоле с концентрацией от  $2,5 \cdot 10^{-3}$  до  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л в течение 3–5 минут. Водный слой отделяли, органический слой фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли оптическую плотность. По полученным данным строили кривую зависимости «оптической плотности –  $C_{\text{НЛ}}$ ». Обработку кривой насыщения проводили методом сдвига равновесия.

### ***Построение изотерм экстракции [77]***

В делительную воронку ёмкостью 50 мл помещали разные количества раствора соли металла, водный раствор аммиака для создания необходимого значения рН, добавляли 2 мл 1 моль/л КСl и доводили объем дистиллированной водой до 10,0 мл. Приливали 10,0 мл 0,025 моль/л раствора реагента в *n*-ксилоле и встряхивали в течение 3–5 минут до достижения равновесия. После расслаивания фаз водный слой отделяли и измеряли значение рН<sub>равн.</sub>. Остаточное содержание ионов металла определяли атомно-абсорбционным методом. Концентрацию ионов металлов в органической фазе рассчитывали из материального баланса.

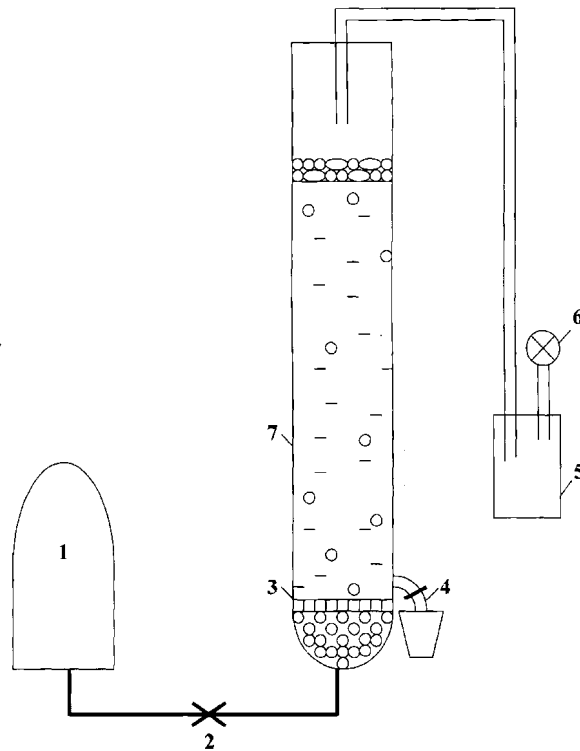
**Методика изучения влияния солей аммония на  
экстракцию цветных металлов**

К 2,5 мл 0,01 моль/л раствора соли металла прибавляли раствор аммиака для создания оптимального значения рН, вносили различные количества хлорида, сульфата или карбоната аммония и доводили объем водной фазы до 25 мл. Содержимое переносили в делительную воронку емкостью 50 мл, добавляли 5,0 мл 0,05 моль/л раствора реагента в *n*-ксилоле и встряхивали 3–5 минуты. После расслаивания водный слой отделяли, определяли рН<sub>равн.</sub> и содержание ионов металлов атомно-абсорбционным методом.

**Методика ионной флотации [78]**

Опыты по флотации проводили на лабораторной установке (рисунок 2.2). В колбу на 250 мл к раствору солей металлов с содержанием 20–50 мг/л (или 4–8 мг/л) добавляли определенное количество 0,1 моль/л или 1,0 моль/л водного раствора аммиака для создания оптимального значения рН, расчетное количество реагента-собирателя в виде растворов в EtOH, перемешивали 1–2 минуты. Затем смесь переносили в стеклянную колонку (7) диаметром 30 и высотой 350 мм. Дном колонки служил фильтр Шотта (3) с диаметром пор 40 мкм. Из компрессора (1) подавали снизу через фильтр Шотта воздух под давлением 10–20 кПа с расходом 190 см<sup>3</sup>/минута.

Время флотации составляло 2–20 минут. В процессе флотации отбирали пену в пеносборник (5). Опыты проводили при температуре (20±2) °С. Пробы очищенного раствора отбирали через пробоотборник (4) и анализировали на остаточное содержание ионов металлов атомно-абсорбционным методом. Эффективность флотации оценивали по степени извлечения ионов металлов из раствора (E, %) (аналогично по формуле (2.9)) и по времени протекания процесса.



**Рисунок 2.2.** Лабораторная флотационная установка

*1 – компрессор; 2 – регулятор скорости подачи воздуха; 3 – пористый фильтр Шотта для диспергирования поступающего воздуха; 4 – пробоотборник; 5 – пеносорбник; 6 – водяной насос; 7 – стеклянная колонка-реактор*

## ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-СУЛЬФОНИЛАМИНО-3-ЗАМЕЩЕННЫХ ТИОФЕНОВ

### 3.1. Растворимость

Растворимость органических реагентов в растворителях различной природы определяется числом доступных для сольватации атомных группировок и гидрофобными свойствами органической части реагента [79, 80]. Путем введения различных гидрофильных или гидрофобных групп можно изменить растворимость соединений, и, соответственно, области их возможного практического применения. В качестве растворителей флотореагентов обычно используют воду, растворы кислот или щелочей, экстрагентов – несмешиваемые с водой органические растворители (углеводороды, кислородсодержащие соединения или их смеси). Именно этими соображениями был обусловлен выбор растворителей (таблица 3.1).

Из данных таблицы 3.1 следует, что соединения (**1, 6–9, 11–16**) со сложноэфирной группой в 3-ем положении тиофенового кольца пригодны для экстракции вследствие их хорошей растворимости в *n*-ксилоле и хлороформе, а некоторые (**1, 6–8, 14**) и для ионной флотации благодаря умеренной растворимости в растворах щелочей и спирте. Соединения (**2–5**), содержащие в 3-положении гидрофильные группы (карбоксильную, амидную, замещенную амидную), можно применять в качестве собирателей в 0,1 моль/л КОН для ионной флотации. Однако полученные выводы имеют предварительный характер, так как практическое применение реагентов зависит также от растворимости их комплексных соединений, образующихся в указанных процессах.

Таблица 3.1 – Растворимость 2-сульфиламино-3-замещенных тиофенов некоторых средах при  $t = (20,0 \pm 0,5) \text{ } ^\circ\text{C}$ 

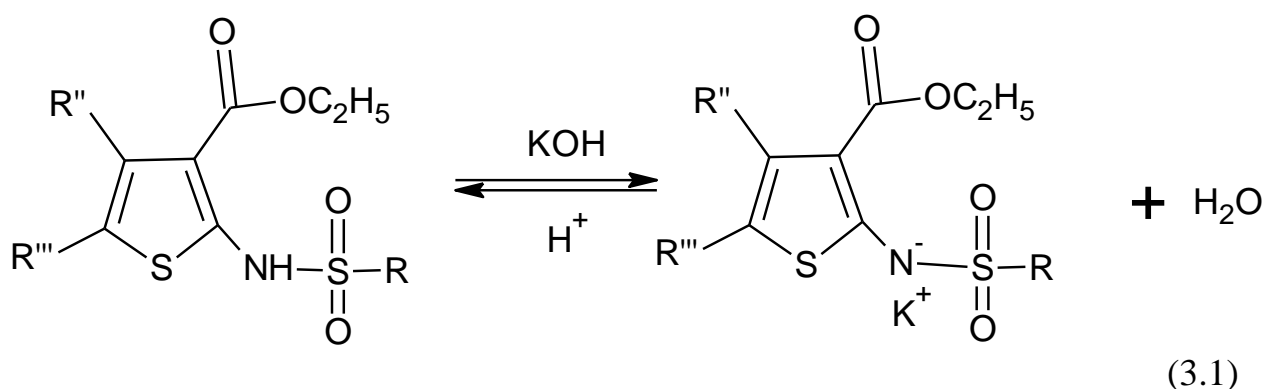
Соединение	R	R'	R''	R'''	Растворимость, моль/л (г/л)						
					<i>EtOH</i> , $\cdot 10^3$ моль/л	<i>0,1M KOH</i> , $\cdot 10^4$ моль/л	<i>H<sub>2</sub>O</i> , $\cdot 10^4$ моль/л	<i>Гексан</i> , $\cdot 10^3$ моль/л	<i>n-ксилол</i> , $\cdot 10^2$ моль/л	<i>i-АтОН</i> , $\cdot 10^2$ моль/л	<i>Хлороформ</i> , $\cdot 10^2$ моль/л
<b>Соединения ряда СТГ-I</b>											
1	<i>n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub></i>	<i>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub></i>	<i>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub></i>		25,0 (9,60)	9,0 (0,33)	4,0 (0,16)	7,0 (2,64)	68,0 (258,60)	2,1 (7,83)	195,0 (741,50)
2	<i>n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub></i>	<i>OH</i>		22,8 (8,0)	312,5 (10,97)	8,5 (0,30)	1,7 (0,60)	0,43 (1,50)	1,5 (5,30)	5,3 (18,70)	
3	<i>n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub></i>	<i>NH<sub>2</sub></i>		7,3 (2,55)	720,0 (25,23)	5,7 (0,22)	0,01 (0,01)	0,4 (1,30)	0,2 (0,70)	5,3 (18,60)	
4	<i>n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub></i>	<i>NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub></i>		9,9 (4,2)	162,5 (6,92)	н/р	н/р	0,5 (2,20)	0,8 (3,30)	37,4 (159,30)	
5	<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>OH</i>		100,0 (27,6)	625,0 (17,19)	29,0 (0,80)	4,4 (1,20)	0,4 (1,20)	2,8 (7,80)	10,2 (28,00)	
<b>Соединения ряда СТГ-II</b>											
6	<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub></i>	<i>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub></i>		>65 (>19,65)	400,0 (12,50)	3,0 (0,10)	13,0 (4,03)	>4 (>13,6)	2,1 (6,29)	>4 (>12,9)
7	<i>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></i>			18,0 (6,40)	80,0 (3,07)	14,0 (0,50)	6,8 (2,50)	36,0 (132,00)	1,2 (4,40)	126,0 (459,70)	
8	<i>n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl</i>			18,0 (6,99)	1,05 (0,06)	11,0 (0,43)	6,0 (2,40)	46,0 (184,80)	2,0 (7,90)	159,0 (637,69)	
9	<i>n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub></i>			3,4 (1,40)	18,1 (0,74)	7,3 (0,30)	1,2 (0,50)	51,5 (211,30)	0,3 (1,10)	119,0 (489,40)	
10	<i>n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCOCH<sub>3</sub></i>			37,0 (15,60)	11,0 (0,47)	2,0 (0,10)	0,2 (0,10)	0,38 (1,60)	2,0 (8,30)	6,6 (27,70)	
<b>Соединения ряда СТГ-III</b>											
11	<i>n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub></i>	<i>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub></i>	<i>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></i>	<i>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></i>	7,0 (3,20)	0,2 (0,01)	8,0 (0,40)	1,7 (0,80)	15,9 (76,00)	0,5 (2,60)	83,9 (400,00)
12			<i>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></i>	<i>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></i>	0,8 (0,40)	0,5 (0,03)	н/р	0,8 (0,40)	22,7 (111,40)	н/р	99,6 (489,00)
13			<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></i>	11,0 (4,60)	0,4 (0,02)	9,6 (0,40)	4,0 (1,80)	38,6 (160,20)	0,9 (3,80)	118,5 (492,00)
14			<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>CH<sub>3</sub></i>	25,0 (8,99)	45,0 (1,59)	н/р	5,0 (1,80)	70,9 (250,20)	2,7 (9,67)	140,0 (494,70)
15			<i>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></i>	<i>CH<sub>3</sub></i>	20,7 (8,60)	13,0 (0,54)	4,8 (0,20)	6,7 (2,80)	54,9 (228,00)	1,3 (5,33)	147,5 (613,00)
16			<i>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></i>	<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></i>	13,0 (5,60)	2,0 (0,09)	н/р	8,6 (3,70)	68,9 (296,00)	1,4 (6,00)	107,8 (463,00)



### 3.2. Кислотно-основные свойства и устойчивость к гидролизу

Исходя из строения, следует ожидать, что реагенты обладают кислотными свойствами. Для соединений рядов СТГ-II и СТГ-III, а также соединения (3) ряда СТГ-I процесс ионизации в щелочных растворах сопровождается отщеплением протонов от сульфонамидной группы.

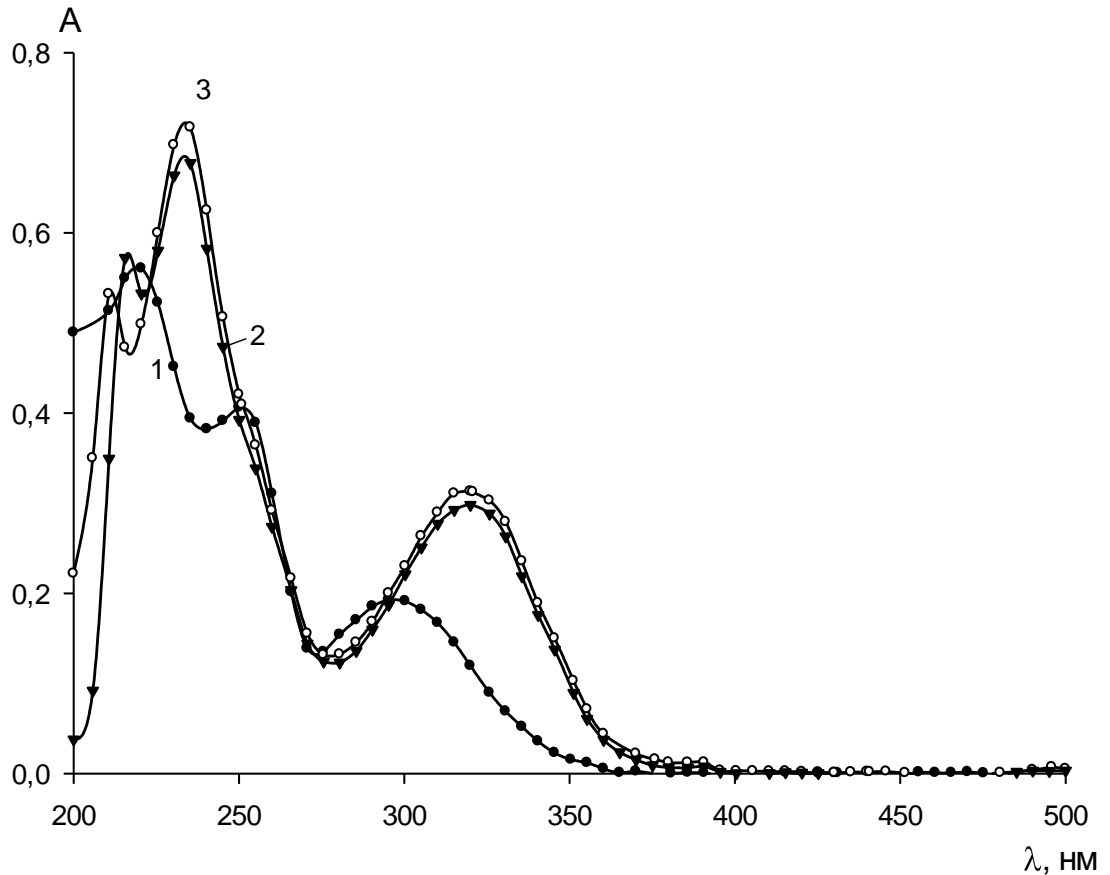
Протолитическое равновесие в общем виде может быть представлено схемой (3.1).



Электронные спектры поглощения свидетельствуют о наличии в растворах различных форм соединений в зависимости от pH раствора (рисунок 3.1, пример для соединения (6)). В водно-этанольных нейтральных растворах соединения (6) (кривая 1) наблюдаются полосы поглощения в области 208–210 нм, обусловленные наличием сложноэфирной группы; 250 нм, отвечающие  $p - \pi^*$  сопряжению тиофенового кольца и 300 нм, обусловленные передачей электронной плотности от донора к акцептору [81]. В щелочных растворах происходит bathochromное смещение максимума светопоглощения полосы 300 нм на 25–30 нм и увеличение ее интенсивности (кривые 2, 3).

Для определения константы кислотной диссоциации была изучена зависимость оптической плотности растворов реагентов от значения pH при 320 нм. Однако только для соединений (3) и (6) разница оптических плотностей нейтральной и ионизированной форм была достаточной для проведения расчетов (рисунок 3.2). Вследствие этого, для остальных соединений ряда использовали

метод потенциометрического титрования (рисунок 3.3, пример для соединения (7)).



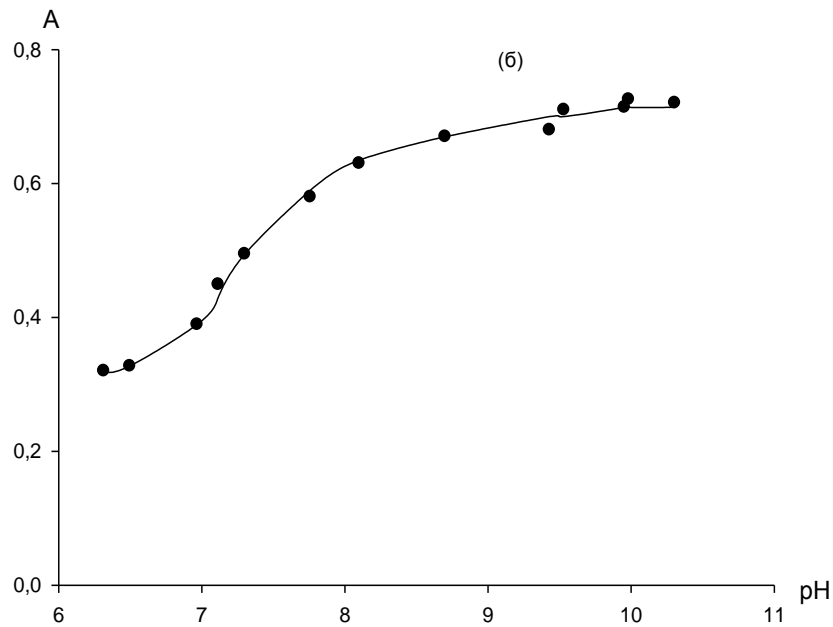
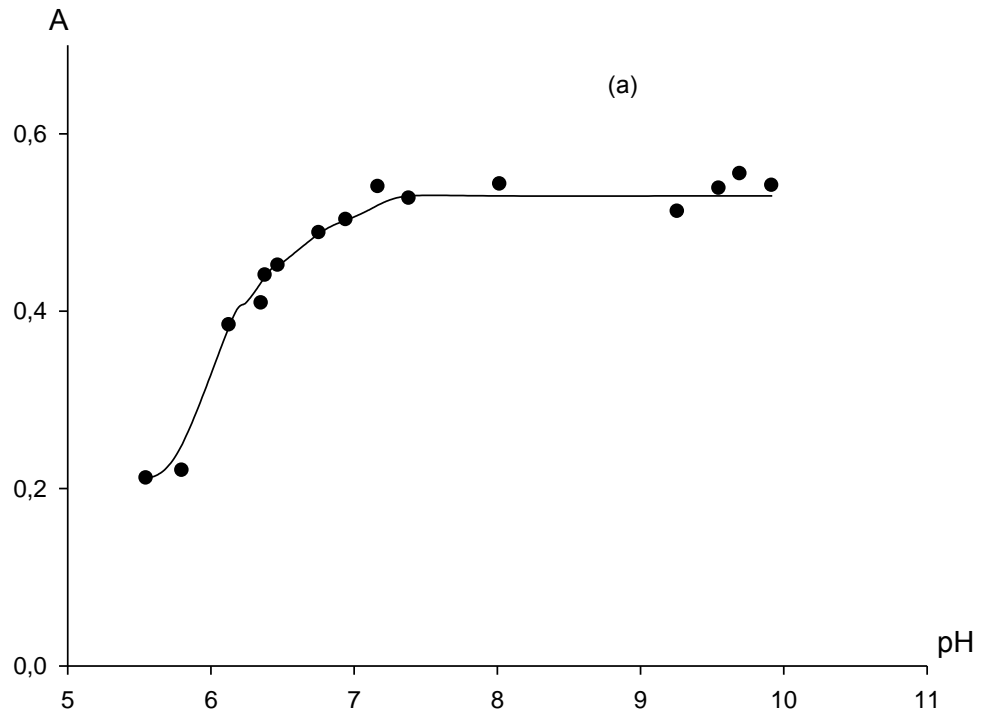
**Рисунок 3.1.** Электронные спектры поглощения водно-спиртовых (9:1) растворов соединения (6) в зависимости от pH раствора:

*pH: 1 – 6,6; 2 – 9,0; 3 – 10,7;  $C_{(6)} = 10^{-5}$  моль/л;  $l=1$  см.*

Так как исследуемые реагенты малорастворимы в воде, протолитические равновесия изучали в водно-этанольных смесях при различных соотношениях EtOH : H<sub>2</sub>O, экстраполируя затем полученные значения константы ионизации  $p_sK_a$  на нулевое содержание этанола (пример для соединения (6) на рисунке 3.4).

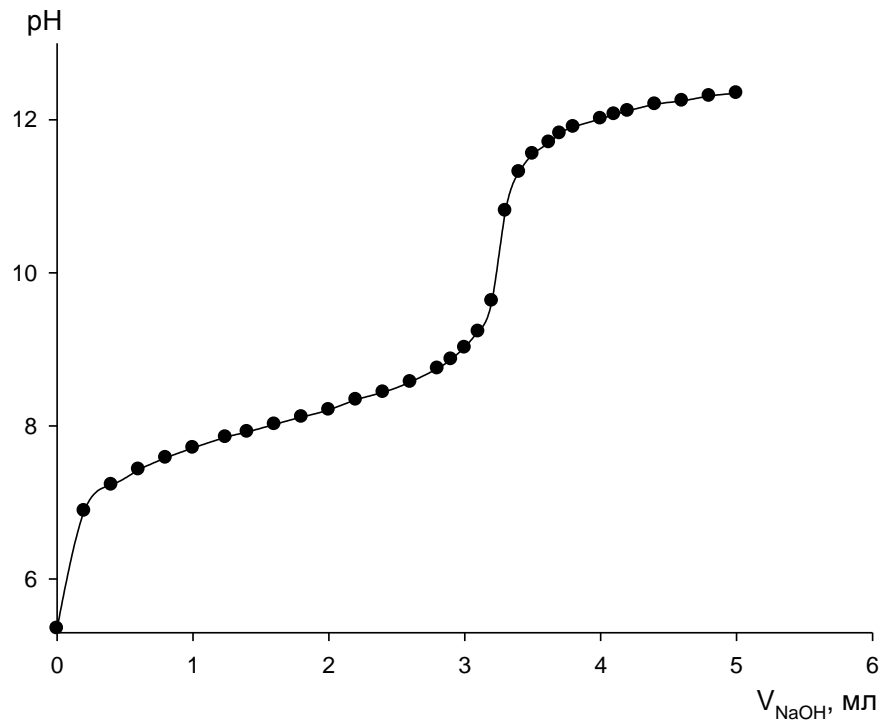
Рассчитанные константы диссоциации соединений рядов СТГ-II и СТГ-III представлены в таблице 3.2. Для соединений (1, 7–10) наблюдается линейная зависимость значений  $pK_a/pK_{aH}$  от значений  $\sigma$ -констант Гаммета (уравнение 3.2), характеризующих индукционное влияние заместителей, связанных с бензольным кольцом [82, 83] (рисунок 3.5).

$$pK_a/pK_{aH} = -0,170 \sigma_{\text{пара}} + 0,948 \quad (R^2 = 0,986) \quad (3.2)$$



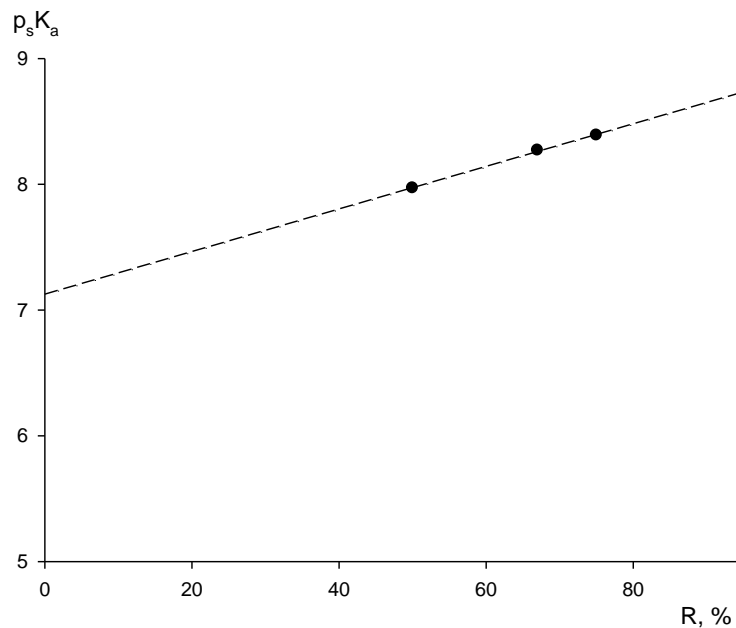
**Рисунок. 3.2.** Зависимость оптической плотности (A) раствора соединения (3) (а) и соединения (6) (б) в воде от pH раствора:

$C_{(3)} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $C_{(6)} = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $\lambda = 320$  нм;  $l = 1$  см.



**Рисунок. 3.3.** Кривая потенциметрического титрования соединения (7) раствором NaOH:

$m_{(7)} = 0,1000$  г;  $V_o = 40$  мл (EtOH : H<sub>2</sub>O = 1:1);  $C_{KCl} = 0,1$  моль/л;  $C_{NaOH} = 0,09$  моль/л.

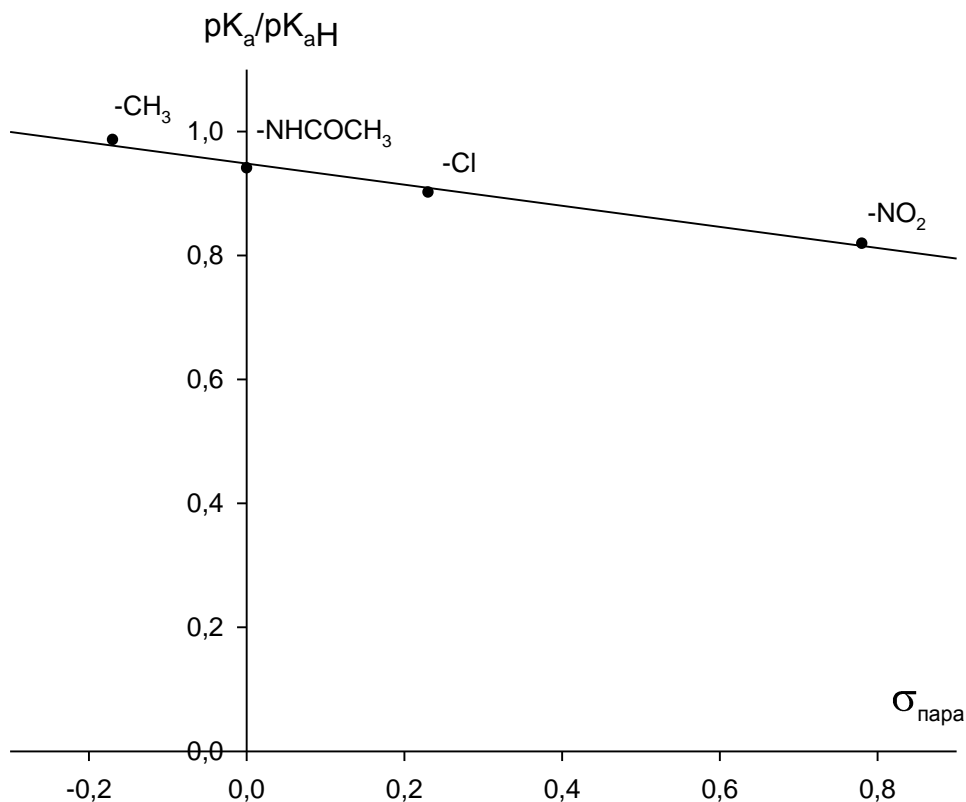


**Рисунок. 3.4.** Зависимость значений  $p_s K_a$  соединения (6) от массовой доли EtOH. Пунктирная прямая – экстраполяция на водный раствор.

Таблица 3.2 – 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>	$n-C_6H_4CH_3$	$OC_2H_5$	$-(CH_2)_4-$		7,54±0,05	
<b>2</b>	$n-C_6H_4CH_3$	OH			4,63±0,07	–
<b>3</b>	$n-C_6H_4CH_3$	$NH_2$			6,06*±0,05	
<b>4</b>	$n-C_6H_4CH_3$	$NHC_6H_5$			4,19±0,08	–
<b>5</b>	$CH_3$	OH			4,12±0,06	8,18*±0,07
<b>Соединения ряда СТГ-II</b>						
<b>6</b>	$CH_3$	$OC_2H_5$	$-(CH_2)_4-$		7,13±0,08	7,69*±0,03
<b>7</b>	$C_6H_5$				7,65±0,04	
<b>8</b>	$n-C_6H_4Cl$				6,94±0,04	
<b>9</b>	$n-C_6H_4NO_2$				6,27±0,06	
<b>10</b>	$n-C_6H_4NHCOCH_3$				7,21±0,04	
<b>Соединения ряда СТГ-III</b>						
<b>11</b>	$n-C_6H_4CH_3$	$OC_2H_5$	$C_6H_5$	$C_6H_5$	5,84±0,07	
<b>12</b>			$CH_2C_6H_5$	$C_6H_5$	6,84±0,05	
<b>13</b>			$CH_3$	$C_6H_5$	7,59±0,05	
<b>14</b>			$CH_3$	$CH_3$	7,98±0,08	
<b>15</b>			$C_6H_5$	$CH_3$	7,47±0,06	
<b>16</b>			$C_6H_5$	$C_2H_5$	7,24±0,05	

Примечание – \* Найдено спектрофотометрическим методом

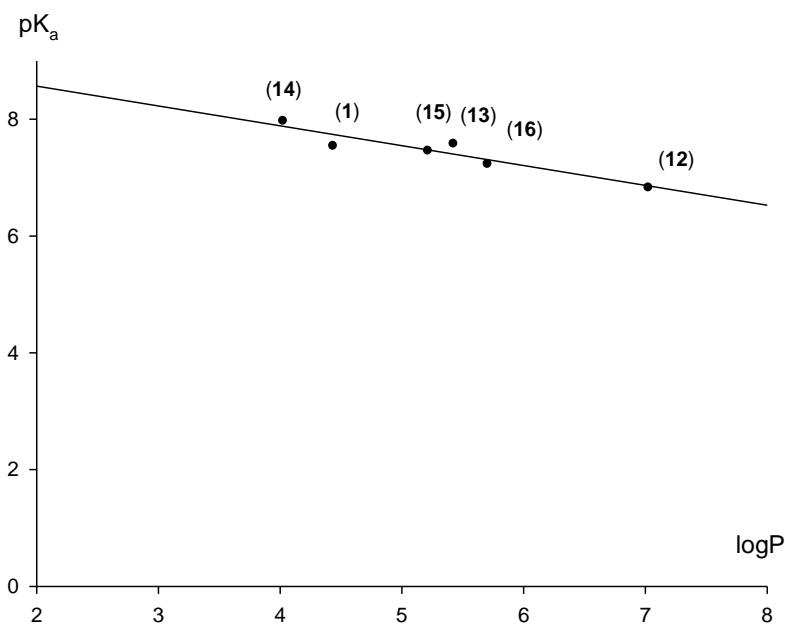


**Рисунок. 3.5.** Зависимость значений  $\text{pK}_a/\text{pK}_{a\text{H}}$  для соединений (1, 7–10) от значений  $\sigma_{\text{пара}}$ -констант Гаммета.

Универсальным параметром для описания гидрофобности соединения является коэффициент его распределения в двухфазной системе вода – 1-октанол – липофильность ( $\log P$ ). Экспериментальное определение значений параметров гидрофобности веществ часто затруднено отсутствием достаточного количества реагента и трудоемкостью процедуры [84]. В большинстве случаев отмечается удовлетворительная линейная зависимость рассчитанных и экспериментально определенных значений  $\log P$  [85, 86]. Для соединения ряда **СТГ-III** наблюдается зависимость между  $\text{pK}_a$  и рассчитываемыми величинами  $\log P$  (рисунок 3.6).

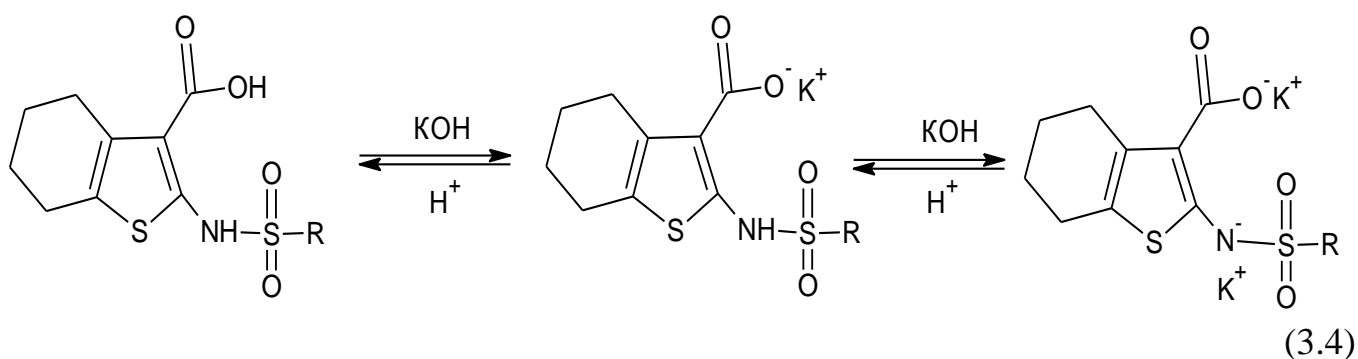
$$\text{pK}_a = -0,340 \log P + 9,248 \quad (R^2 = 0,882) \quad (3.3)$$

Полученная зависимость позволяет на основании расчетов липофильности соединения прогнозировать величину константы ионизации, что определяет диапазон значений  $\text{pH}$  существования его комплексов.

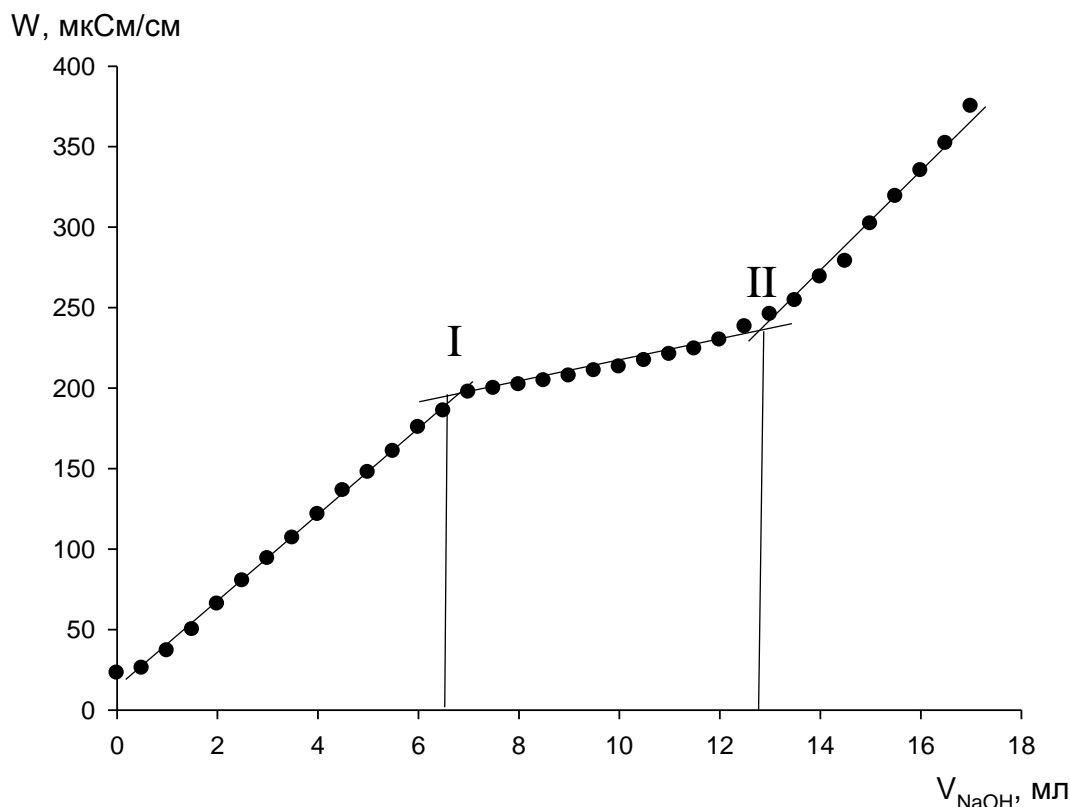


**Рисунок. 3.6.** Зависимость значений  $pK_a$  для соединений (1, 12–16) от значений  $\log P$ .

Для соединений (2, 4, 5) возможно, как отщепление протона, показанное схемой (3.1), так и связанное с функциональной группой в 3-ем положении тиофенового кольца (схема (3.4)), т. е. реагенты могут быть двухосновными кислотами.



При кондуктометрическом титровании растворов соединений (2, 4, 5) щелочью наблюдается два перегиба на кривой титрования. Можно предположить, что они соответствуют I и II ступеням диссоциации реагентов (рисунок 3.7, пример для соединения (5)).

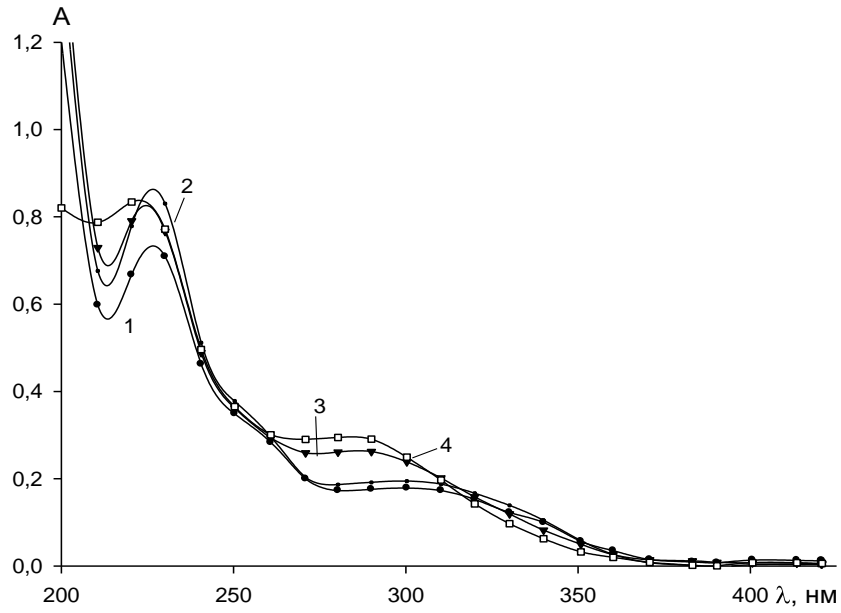


**Рисунок 3.7.** Кривая кондуктометрического титрования соединения (5) по первой (I) и по второй (II) ступеням щелочью NaOH:

$m_{(5)} = 0,2573$  г;  $V_o = 80$  мл ( $\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} = 1:2$ );  $C_{\text{NaOH}} = 0,09$  моль/л.

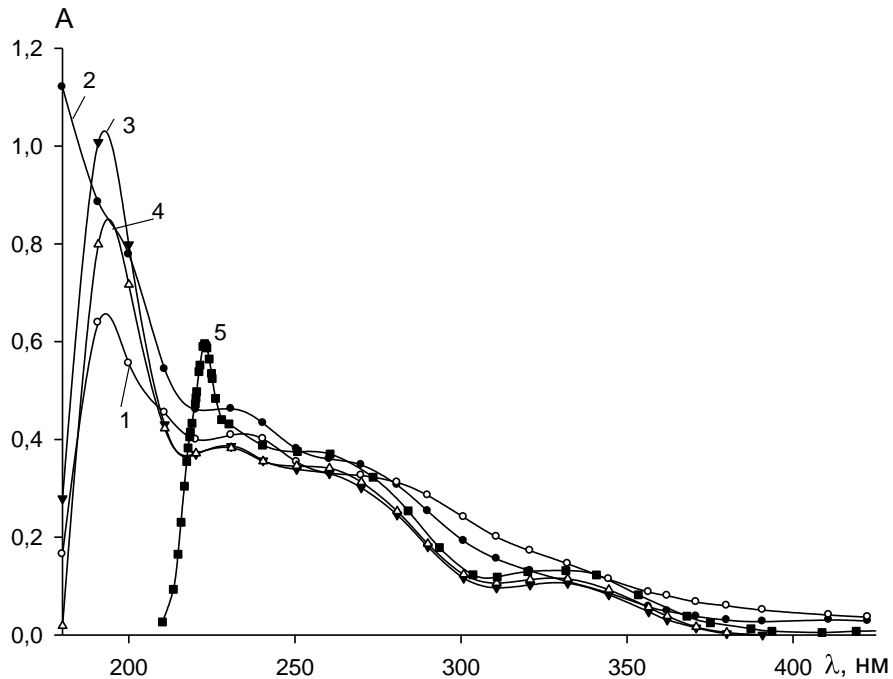
В электронных спектрах поглощения нейтральных растворов соединений (2) и (5) при увеличении pH наблюдается появление полосы 280–290 нм, представляющей ионизированные формы реагентов. Наличие двух изобестических точек на спектрах соединений (рисунок 3.8, пример для соединения (2)) подтверждает равновесие в растворе трех форм соединения: нейтральной, ионизированной, дважды ионизированной [87]. В случае соединения (4) по мере увеличения значения pH в спектре наблюдаются полосы поглощения с максимумами ( $\lambda_{\text{макс}}$ ): 235 нм и 335 нм, а при  $\text{pH} \geq 11$  появляется максимум при 220 нм (рисунок 3.9), что, как будет показано далее, можно объяснить гидролизом соединения.





**Рисунок. 3.8.** 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;  $C_{(2)} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $l = 1$  см.*

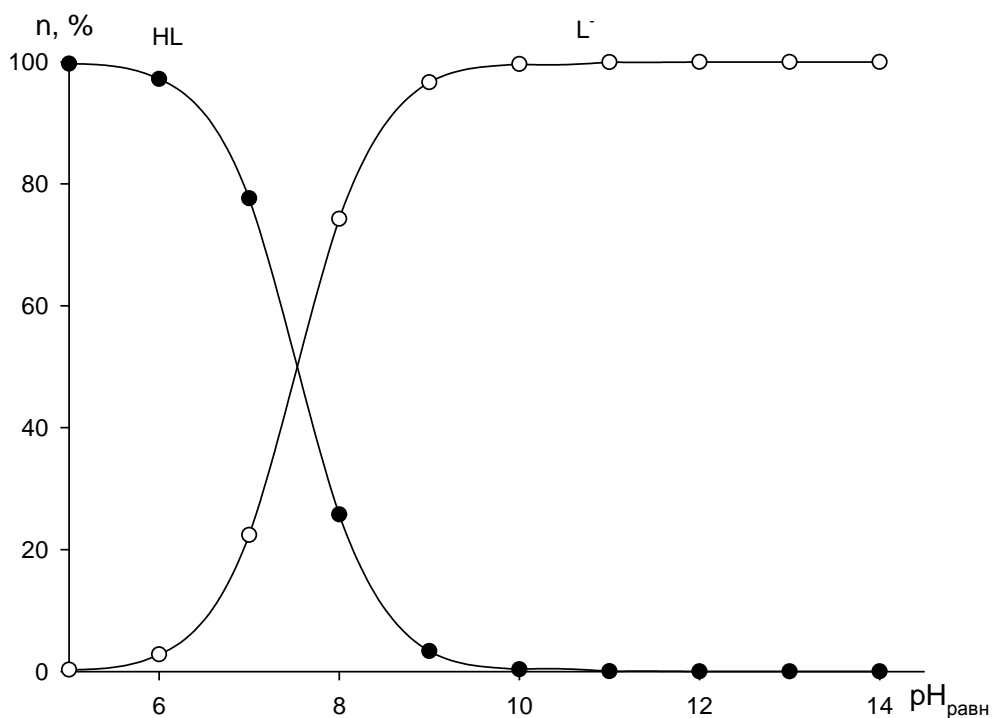


**Рисунок. 3.9.** Электронные спектры поглощения водно-спиртовых (9:1) растворов соединения (4) в зависимости от pH раствора:

*pH: 1 – 1,7; 2 – 5,9; 3 – 7,6; 4 – 10,8; 5 – 12,1;  $C_{(4)} = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $l = 1$  см.*

Потенциометрическим методом определены две константы кислотной диссоциации соединения (5) (таблица 3.2). Для соединения (2) рассчитать значение второй константы по данным эксперимента не удалось.

Зная численные значения констант ионизации кислоты, можно вычислить мольные доли нейтральной и ионизированных форм в растворе и представить их как функцию от pH [88]. Для соединений со сложноэфирной группой (СТГ-II и СТГ-III) на примере соединения (1) (рисунок 3.10) показано, что при  $\text{pH} < 6$  реагент практически полностью находится в молекулярной форме, при  $\text{pH} > 9,5$  – полностью в ионизированной форме ( $\text{L}^-$ ).

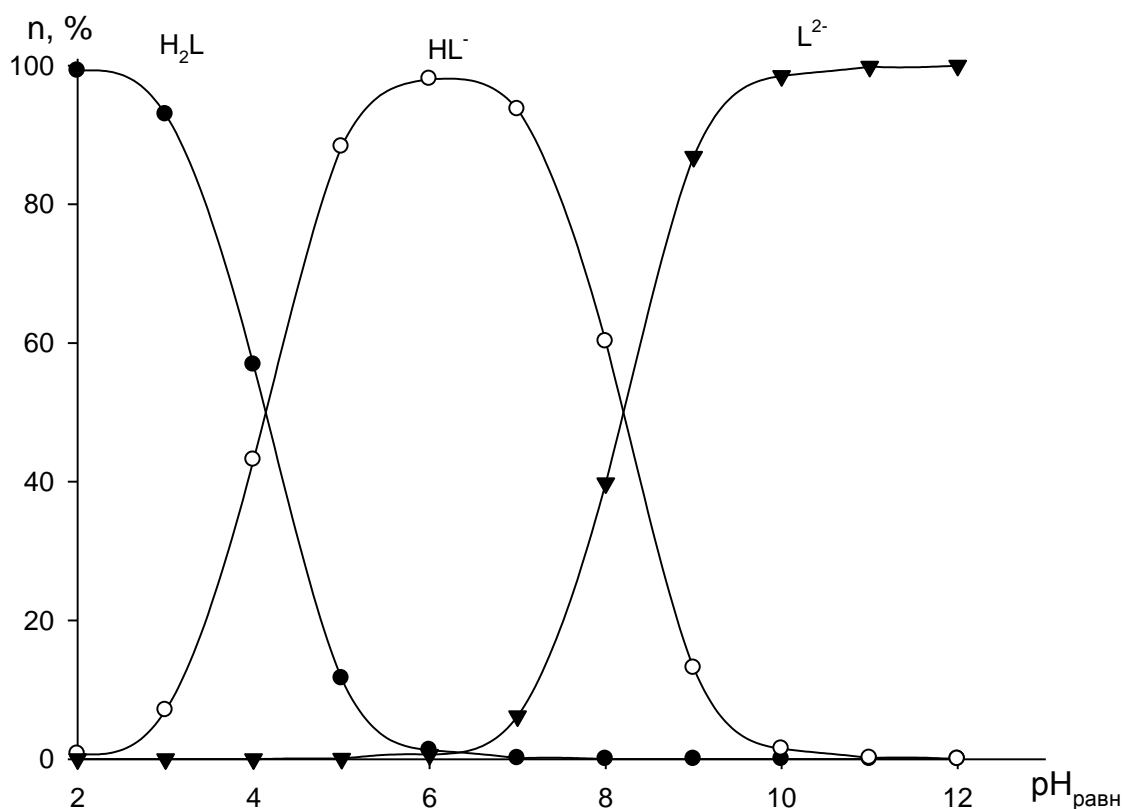


**Рисунок. 3.10.** Распределительная диаграмма ионно-молекулярных форм соединения (1).

Для соединения (5) была построена зависимость долей (n, %) для форм ( $\text{H}_2\text{L}$ ), ( $\text{HL}^-$ ) и ( $\text{L}^{2-}$ ) (рисунок 3.11). Видно, что при  $\text{pH} < 3$  практически полностью находится в молекулярной форме, при  $\text{pH} \sim 6-7$  полностью диссоциирует по I ступени, а при  $\text{pH} > 9,5$  – по II ступени.

С целью определения возможного места первичного депротонирования были рассчитаны полные энергии ( $E_{\text{полн.}}$ , а.е.э.) соединений (2) и (5), а также

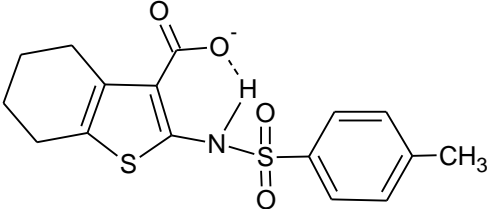
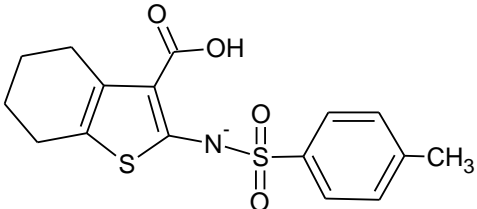
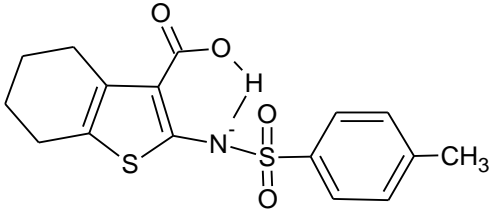
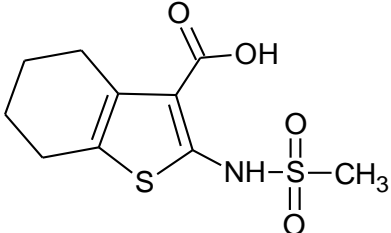
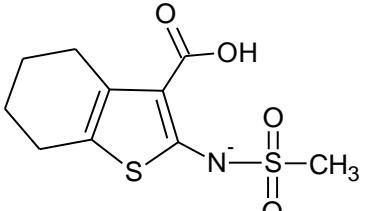
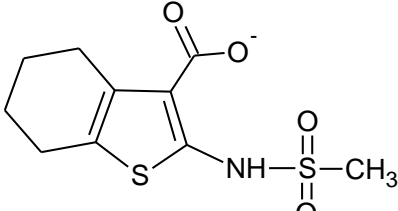
соответствующих анионов методом B3LYP/6-311G(d) [89]. Сравнение полных энергий анионов позволяет определить более стабильную частицу, и, следовательно, предсказать группу, от которой отщепляется протон; разность энергий ( $\Delta E$ ) неионизированного и ионизированного соединений – качественно оценить кислотность соединения. Данные расчеты справедливы только для газовой фазы.



**Рисунок. 3.11.** Распределительная диаграмма ионно-молекулярных форм соединения (5).

Согласно расчетам (таблица 3.3), для соединения (2) O-депротонированный ион (2б) в газовой фазе на 0,0205 а.е.э. (53,8 кДж/моль) более стабилен по сравнению с альтернативным N-депротонированным (2а). Величина  $\Delta E$  для пары (2) и (2б) равна 0,5209 а.е.э., а для пары (5) и (5б) – 0,5303 а.е.э., что можно истолковать как меньшую кислотность соединения (5) по сравнению с соединением (2) в газовой фазе.

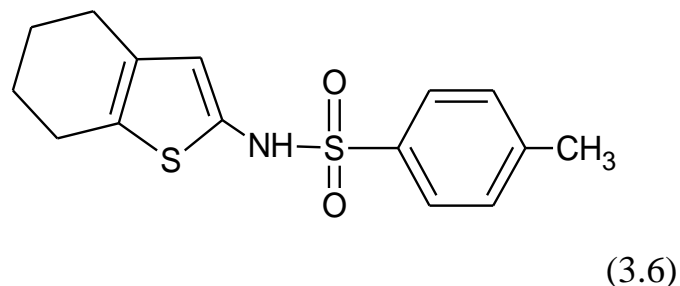
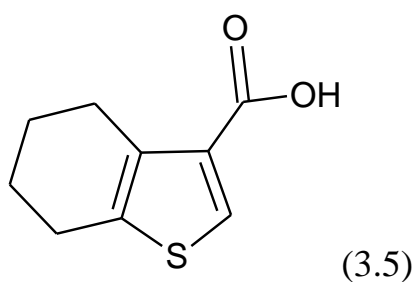
Таблица 3.3 – Полные энергии ( $E_{\text{полн.}}$ , а.е.э.) соединений СТГ-I и их соответствующих анионов, полученные методом B3LYP/6-311G(d)

$E_{\text{полн.}}$ соединений и их анионов, а.е.э.	
 <p><math>E_{\text{полн.}} = -1172,2068</math></p> <p>(2)</p>	
 <p><math>E_{\text{полн.}} = -1171,6654</math></p> <p>(2a)</p>	 <p><math>E_{\text{полн.}} = -1171,6859</math></p> <p>(26)</p>
 <p><math>E_{\text{полн.}} = -1541,1089</math></p> <p>(5)</p>	
 <p><math>E_{\text{полн.}} = -1540,5672</math></p> <p>(5a)</p>	 <p><math>E_{\text{полн.}} = -1540,5786</math></p> <p>(5b)</p>

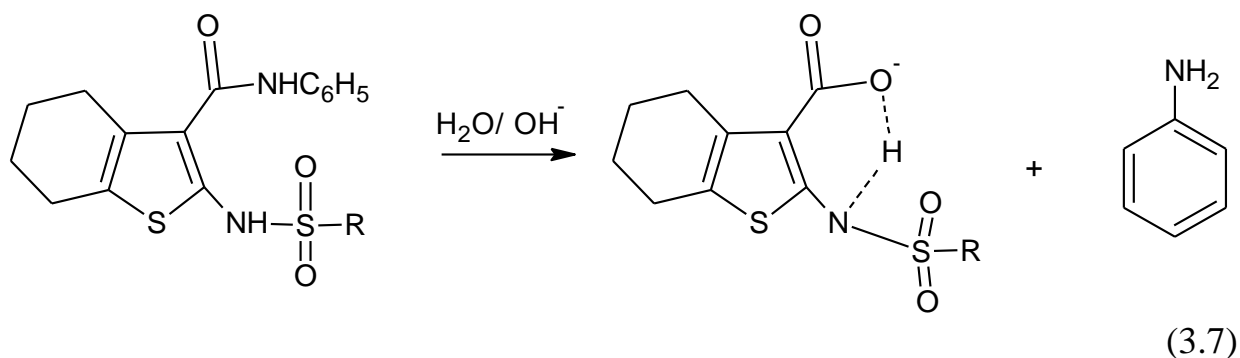
Примечание – а.е.э. – атомная единица энергии (2625,6 кДж/моль)

Для подтверждения направления ионизации реагентов (2) и (5) были получены модельные соединения: 4,5,6,7-тетрагидробензо[b]-3-тиофенкарбоновая кислота [90, 91] (3.5) и 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен (3.6), имеющие один центр ионизации. Значение  $pK_a$ , найденные потенциометрическим

методом, составляют 5,32 и 9,32 соответственно. Для сравнения:  $pK_a$  для соединений (2) и (5) – 4,63 и 4,12 соответственно; для соединения (1) (один центр ионизации по схеме (3.1)) – 7,54 (таблица 3.2). Полученные данные подтверждают предположение, что ионизация соединений (2) и (5) происходит сначала по карбоксильной, а затем по сульфонамидной группе (3.4).



Анализ  $^1H$  ЯМР-спектров растворов реагента (4) в ДМСО- $d_6$  показал, что в сравнении с нейтральным, в щелочном растворе остается сигнал протона сульфонамидной группы с химическим сдвигом 10,27 м.д. и исчезает сигнал анильного 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) по схеме (3.7):



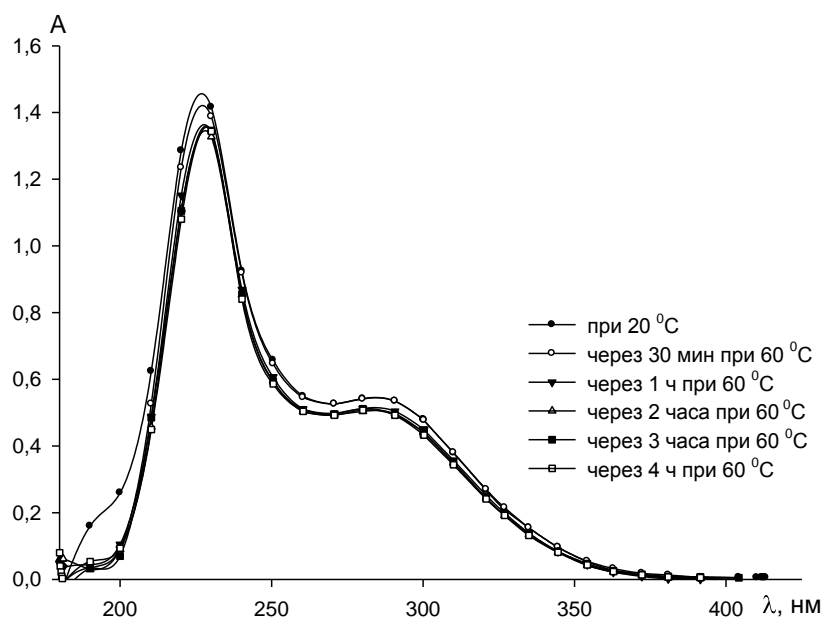
Появление сигналов 11,53 м.д. и 4,4 м.д. можно отнести соответственно к протону карбоксильной группы и к протонам аминогруппы анилина [92].

Гидролиз соединения (4) ( $R_f=0,50$ , подвижная фаза бензол : эфир = 5:1) по схеме (3.7) был подтвержден методом ТСХ (подкисление перед нанесением) в макромасштабе со свидетелями 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоновая кислота ( $R_f=0,35$ ) и анилин ( $R_f=0,42$ ).

Для соединения (3) можно предположить способность присоединять протон за счет свободной (неподеленной) электронной пары азота группы  $-NH_2$ . Однако методами спектрофотометрии и потенциометрического титрования не было подтверждено наличие протонированной формы соединения, что можно объяснить теоретическими данными (снижением основности аминогруппы за счет мезомерного взаимодействия с карбонилем) [92, 93].

Важной характеристикой реагентов является их стабильность во времени [94]. Интерес вызывает химическая стабильность, которая определяется устойчивостью реагентов к воздействию химических соединений, таких как растворы щелочей и кислот.

Устойчивость реагентов к щелочному гидролизу определяли спектрофотометрическим методом при 20 °С и 60 °С. Установлено, что спектры поглощения для всех соединений, кроме соединения (4) (гидролиз которого описан выше), не менялись в 0,1 моль/л растворе КОН на протяжении всего исследования: при 60 °С в течение 4 часов, а при 20 °С – в течение суток, что подтверждает их химическую устойчивость (рисунок 3.12 пример для соединения (2)).



**Рисунок 3.12.** Электронные спектры раствора соединения (2) в 0,1 моль/л КОН:

$$C_{(2)} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; l = 1 \text{ см.}$$

### 3.3. Выводы к главе 3

1. Изучены физико-химические свойства 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов, необходимые для изучения их в качестве потенциальных реагентов для процессов экстракции и флотации ионов цветных металлов: растворимость, кислотно-основные свойства, устойчивость к гидролизу.
2. Показано, что реагенты – слабые кислоты. Соединения со сложноэфирной группой (СТГ-II и СТГ-III) – одноосновные NH-кислоты. Установлена корреляционная зависимость кислотных свойств для соединений ряда СТГ-II от значений  $\sigma$ -констант Гаммета:  $pK_a/pK_{aH} = -0,170 \sigma_{пара} + 0,948$  ( $R^2 = 0,986$ ). Для соединений ряда СТГ-III определена линейная зависимость между экспериментально найденными значениями констант ионизации реагентов и рассчитанными значениями их липофильности:  $pK_a = -0,340 \log P + 9,248$  ( $R^2 = 0,882$ ).
3. Определено, что для соединений (2) и (5) ряда СТГ-I в зависимости от pH раствора возможно как отщепление NH-протона, так диссоциация по карбоксильной группе в третьем положении тиофенового кольца. На основании данных  $^1H$  ЯМР-спектроскопии, квантово-химических расчетов и исследования свойств модельных соединений сделаны выводы об их ионизации первоначально по карбоксильной, а затем по сульфониламидной группе.
4. Установлено, что все 2-сульфониламино-3-замещенные тиофены (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. Методом ТСХ подтверждено, что соединение (4) гидролизуеться полностью в течение часа.

Основные результаты представлены в работах [79, 89].

## ГЛАВА 4. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНАМИ Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) И Cd(II) В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ

### 4.1. Комплексообразование этил 2-(арил-, метил)сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатов (СТГ-II) и этил 2-тозиламино-4-(арил-, алкил)-5-(арил-, алкил)-тиофен-3-карбоксилатов (СТГ-III)

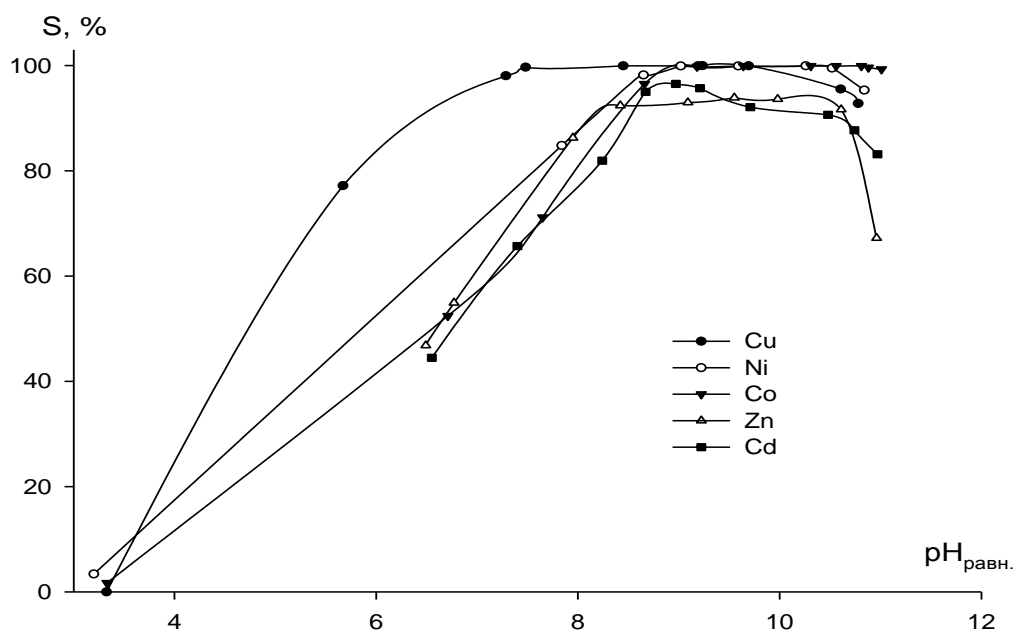
Области значений pH существования комплексов реагентов с ионами цветных металлов в аммиачных растворах изучали методом осаждения, поскольку образующиеся комплексные соединения малорастворимы в воде.

Найдено, что остаточная концентрация ионов M(II) в фильтратах после осаждения через 10, 15, 30, 60 минут оставалась постоянной. Следовательно, для установления равновесия комплексообразования ионов цветных металлов с реагентами рядов СТГ достаточно 10 минут.

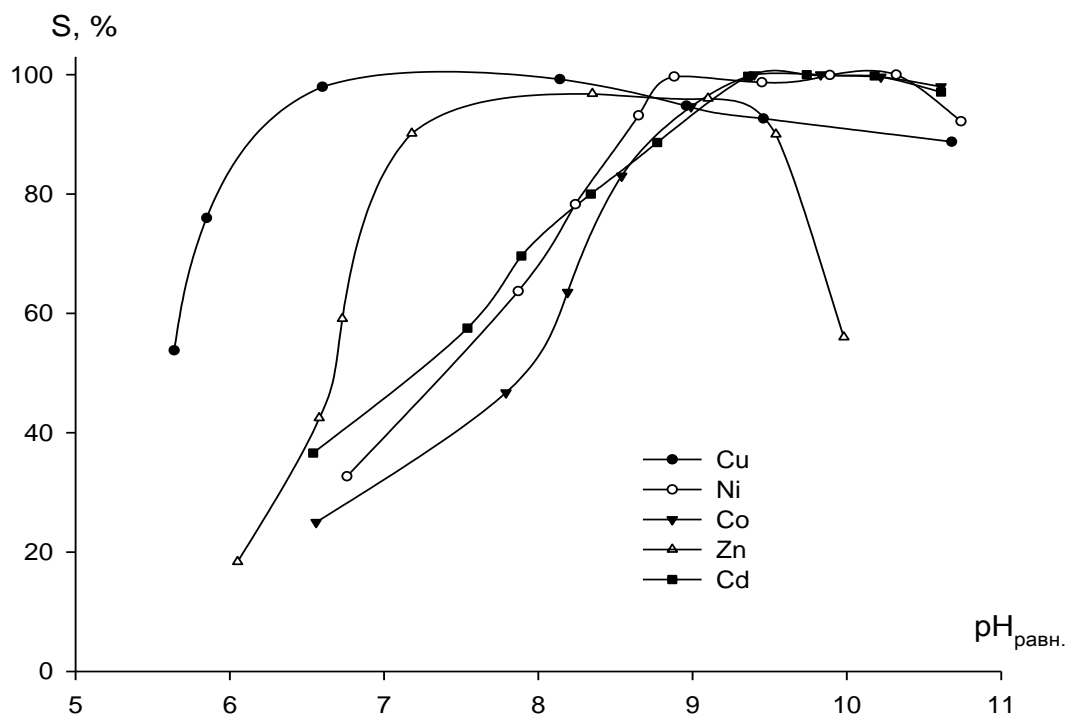
На рисунках 4.1 и 4.2 представлены зависимости степени извлечения ионов M(II) от  $pH_{равн.}$  раствора на примере соединения (7) (ряд СТГ-II) и соединения (14) (ряд СТГ-III). Зависимости для других реагентов рядов показаны на рисунках 4.3 и 4.4 (пример для Cu(II) и Cd(II) с реагентами ряда СТГ-II) и на рисунках 4.5 и 4.6 (пример для Cu(II) и Zn(II) с реагентами ряда СТГ-III).

Видно, что комплексообразование реагентов с ионами цветных металлов в аммиачных растворах происходит при значениях pH среды, близких к значениям их  $pK_a$  и выше. В таблице 4.1 представлены максимальные степени извлечения цветных металлов и интервалы pH при  $S \geq 95\%$ . Наиболее полно СТГ-II и СТГ-III извлекают ионы металлов в следующем интервале pH: Cu(II) – 7,0–10,7, Co(II) – 8,6–11,0, Ni(II) – 8,4–10,8, Zn(II) – 8,2–9,4; Cd(II) – 8,6–10,5. Более широкая область извлечения меди(II) позволяет выбрать условия для её отделения от сопутствующих элементов.

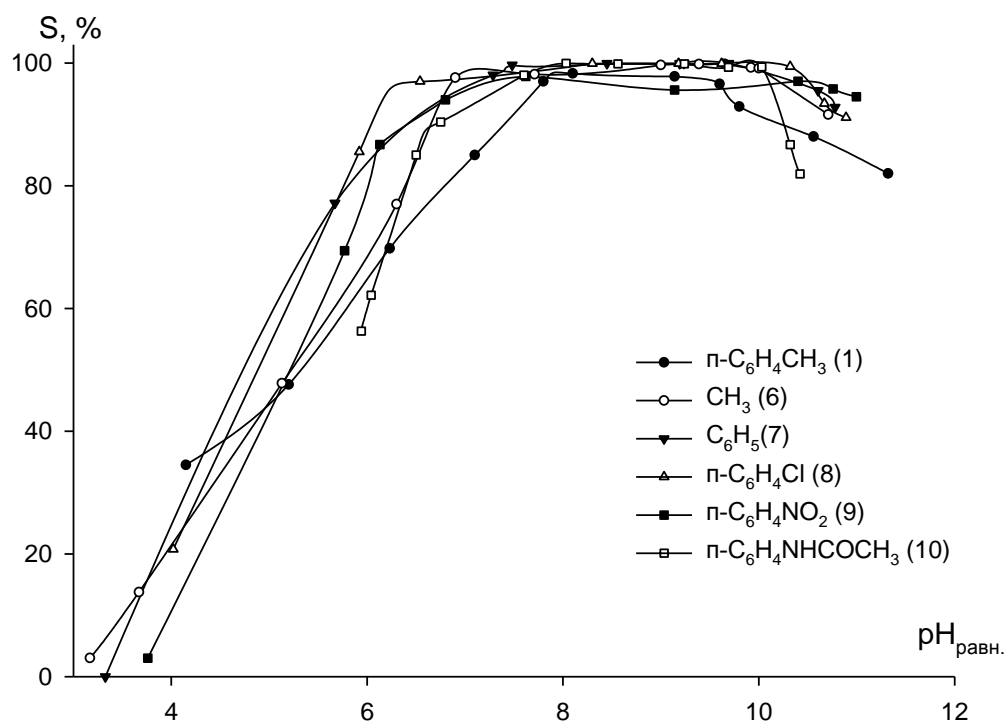




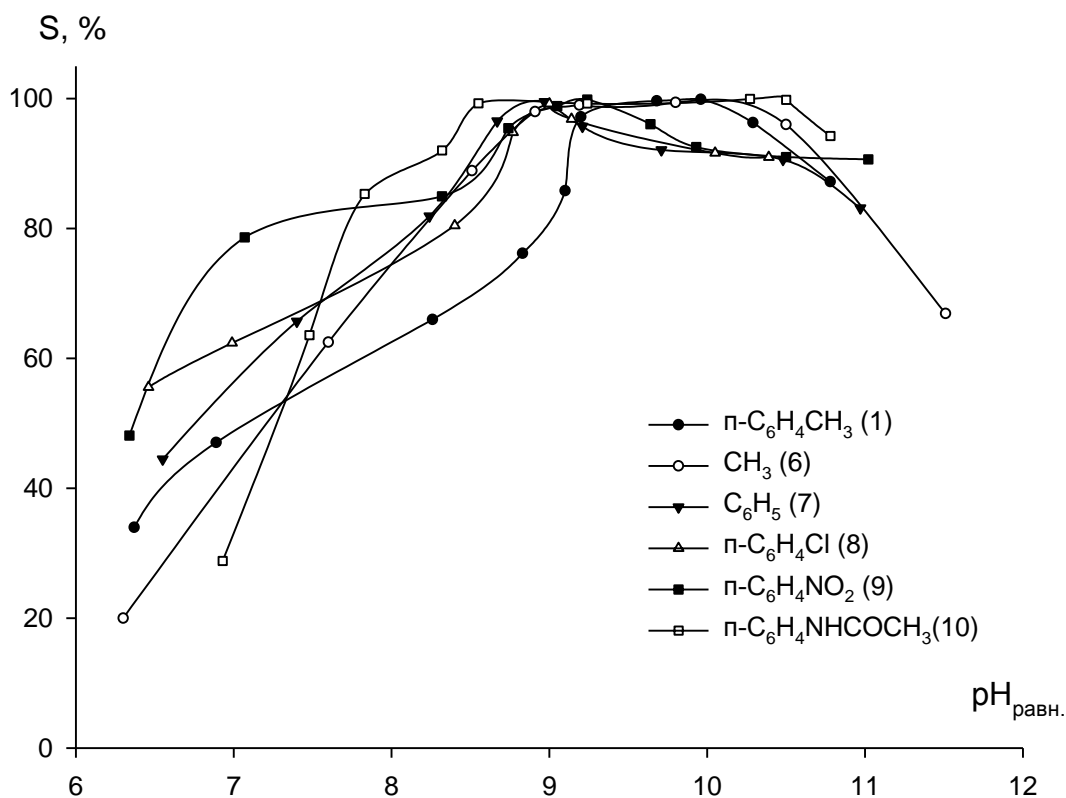
**Рисунок 4.1.** Зависимость степени осаждения ионов металлов (S,%) с соединением (7) от pH<sub>равн.</sub> раствора:  $C_{исх.}$ , мг/л: Cu(II)–56,9; Ni(II)–47,7; Co(II)–53,3; Zn(II)–53,9; Cd(II)–89,6;  $[M(II)]:[HL] = 1:2$ .



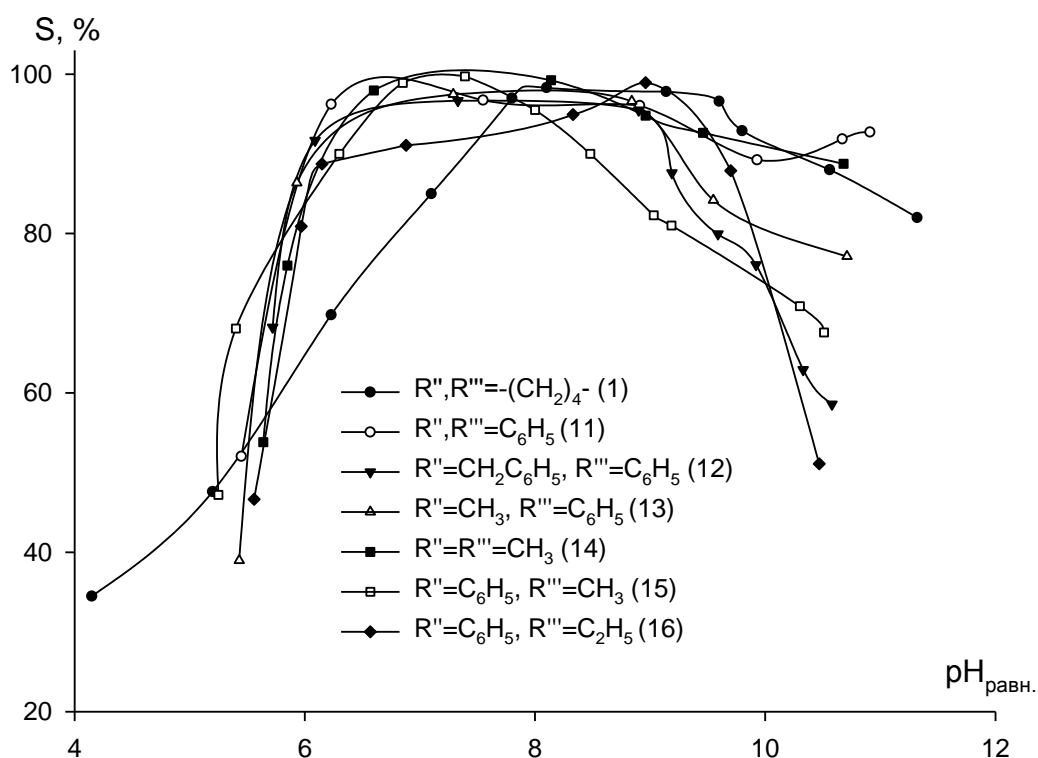
**Рисунок 4.2.** Зависимость степени осаждения ионов металлов (S,%) с соединением (14) от pH<sub>равн.</sub> раствора:  $C_{исх.}$ , мг/л: Cu(II)–56,9; Ni(II)–47,7; Co(II)–53,3; Zn(II)–53,9; Cd(II)–89,6;  $[M(II)]:[HL] = 1:2$ .



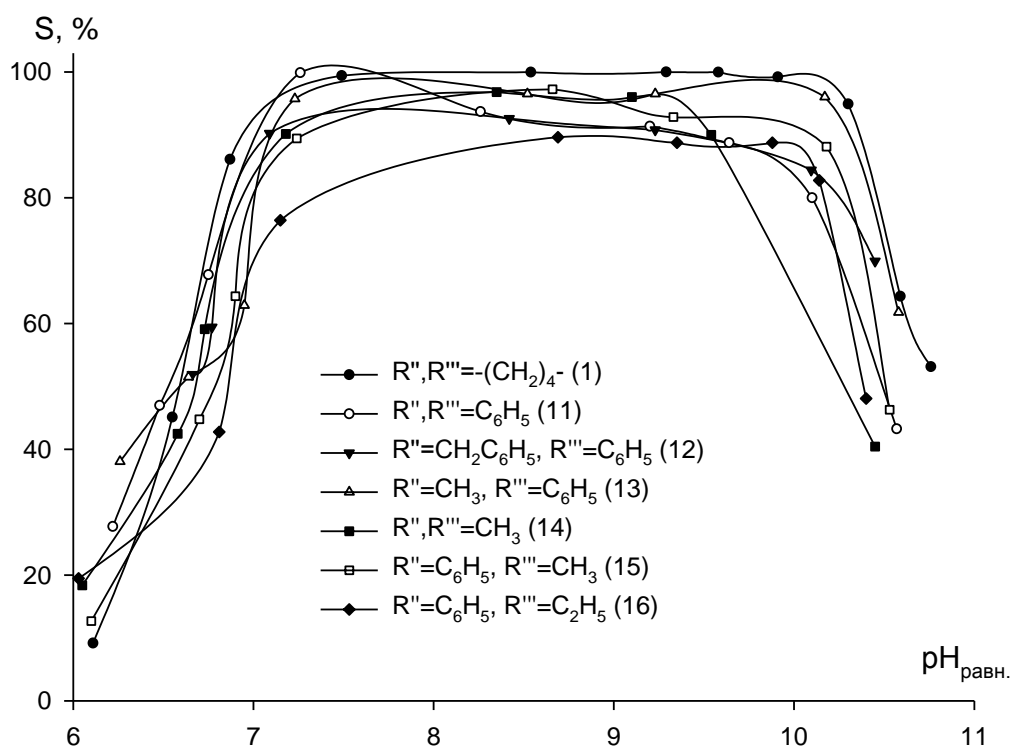
**Рисунок 4.3.** Зависимость степени осаждения  $\text{Cu(II)}$  ( $S$ , %) с рядом СТГ-II методом осаждения от  $\text{pH}_{\text{равн.}}$  раствора:  $C_{\text{исх}}\text{Cu}=56,9 \text{ мг/л}$ ;  $[M(II)]:[HL] = 1:2$ .



**Рисунок 4.4.** Зависимость степени осаждения  $\text{Cd(II)}$  ( $S$ , %) с рядом СТГ-II методом осаждения от  $\text{pH}_{\text{равн.}}$  раствора:  $C_{\text{исх}}\text{Cd}=89,6 \text{ мг/л}$ ;  $[M(II)]:[HL] = 1:2$ .



**Рисунок 4.5.** Зависимость степени осаждения  $\text{Cu(II)}$  ( $S$ , %) с рядом СТГ-III методом осаждения от  $\text{pH}_{\text{равн.}}$  раствора:  $C_{\text{исх}}\text{Cu} = 56,9 \text{ мг/л}$ ;  $[\text{M(II)}]:[\text{HL}] = 1:2$ .



**Рисунок 4.6.** Зависимость степени осаждения  $\text{Zn(II)}$  ( $S$ , %) с рядом СТГ-III методом осаждения от  $\text{pH}_{\text{равн.}}$  раствора:  $C_{\text{исх}}\text{Zn} = 53,9 \text{ мг/л}$ ;  $[\text{M(II)}]:[\text{HL}] = 1:2$ .

Таблица 4.1 – Комплексообразование СТГ-II и СТГ-III с цветными металлами в аммиачных растворах

$C_{\text{исх.}}$ , мг/л: Cu(II)–56,9; Ni(II)–47,7; Co(II)–53,3; Zn(II)–53,9; Cd(II)–89,6

$[M(II)]:[HL] = 1:2$

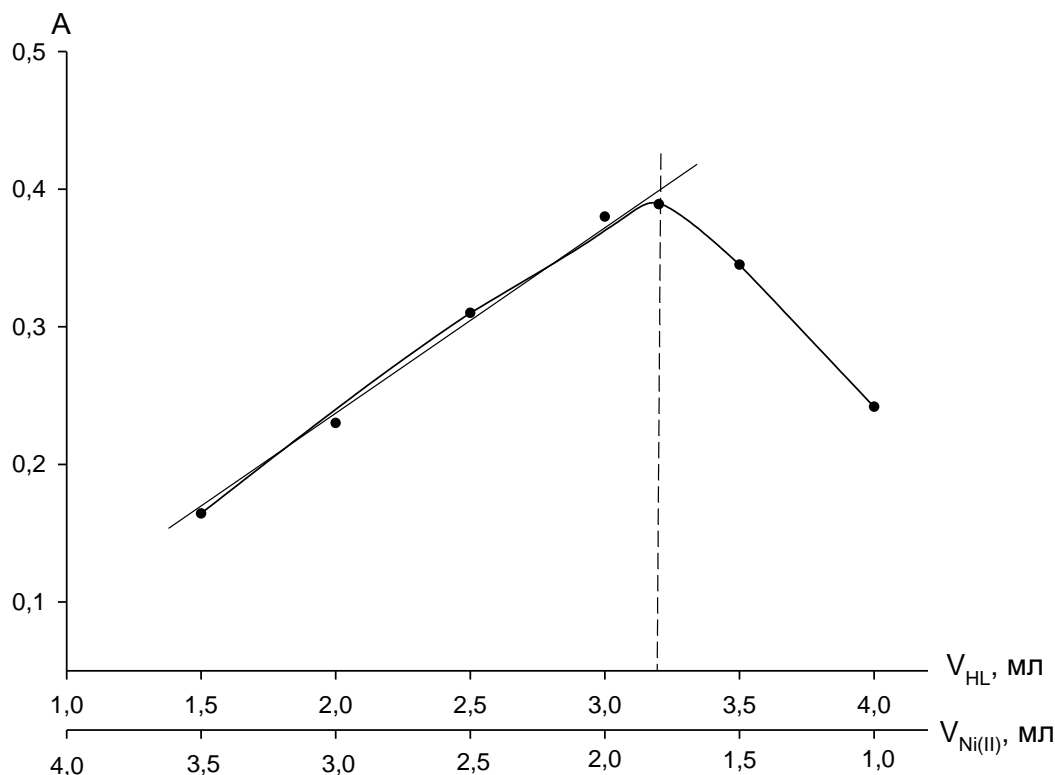
Соединение	R	R''	R'''	S, %				
				pH				
				Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)
<b>Соединения ряда СТГ-II</b>								
<b>1</b>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		<u>98,3</u> 7,7–9,7	<u>99,1</u> 7,2–10,7	<u>99,5</u> 8,9–11,8	<u>99,5</u> 7,0–10,3	<u>99,7</u> 9,1–10,3
<b>6</b>	CH <sub>3</sub>		<u>99,0</u> 6,8–10,3	<u>99,0</u> 8,5–10,3	<u>98,7</u> 8,1–11,3	<u>99,0</u> 7,0–10,0	<u>99,4</u> 8,7–10,5	
<b>7</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		<u>99,6</u> 6,9–10,6	<u>99,9</u> 8,4–10,8	<u>99,9</u> 8,5–11,2	<u>93,1</u> 8,4	<u>99,5</u> 8,6–9,3	
<b>8</b>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl		<u>99,9</u> 6,2–10,6	<u>99,9</u> 8,3–10,8	<u>99,9</u> 8,5–11,8	<u>89,9</u> 8,4	<u>99,2</u> 8,7–9,4	
<b>9</b>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>		<u>97,8</u> 7,0–9,7	<u>99,9</u> 8,4–11,0	<u>99,0</u> 8,7–11,4	<u>99,9</u> 7,1–10,2	<u>99,9</u> 8,7–9,7	
<b>10</b>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHCOCH <sub>3</sub>		<u>99,9</u> 7,2–10,1	<u>99,8</u> 8,7–10,8	<u>99,9</u> 8,8–11,8	<u>99,9</u> 8,7–10,1	<u>99,2</u> 8,5–10,7	
<b>Соединения ряда СТГ-III</b>								
<b>11</b>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<u>96,7</u> 6,2–9,0	<u>89,2</u> 9,0	<u>98,7</u> 9,4–10,7	<u>99,9</u> 7,0–8,1	<u>92,0</u> 9,4
<b>12</b>		CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<u>96,7</u> 6,4–9,0	<u>96,7</u> 8,8–9,1	<u>98,7</u> 9,2–10,7	<u>92,6</u> 8,4	<u>94,2</u> 8,5
<b>13</b>		CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<u>97,5</u> 6,6–9,0	<u>99,5</u> 8,7–10,6	<u>99,3</u> 9,2–11,0	<u>96,5</u> 7,2–10,2	<u>92,6</u> 8,6
<b>14</b>		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<u>99,2</u> 6,4–8,9	<u>99,7</u> 8,7–10,6	<u>99,9</u> 9,0–11,0	<u>97,2</u> 7,6–9,4	<u>99,7</u> 9,0–10,7
<b>15</b>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<u>99,2</u> 6,6–8,0	<u>87,2</u> 10,1	<u>99,0</u> 9,3–11,0	<u>97,2</u> 7,6–9,0	<u>95,9</u> 9,7
<b>16</b>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<u>94,9</u> 8,3–9,3	<u>83,4</u> 9,0	<u>98,5</u> 9,4–11,0	<u>89,6</u> 8,7	<u>87,9</u> 8,5

#### Состав комплексов с цветными металлами

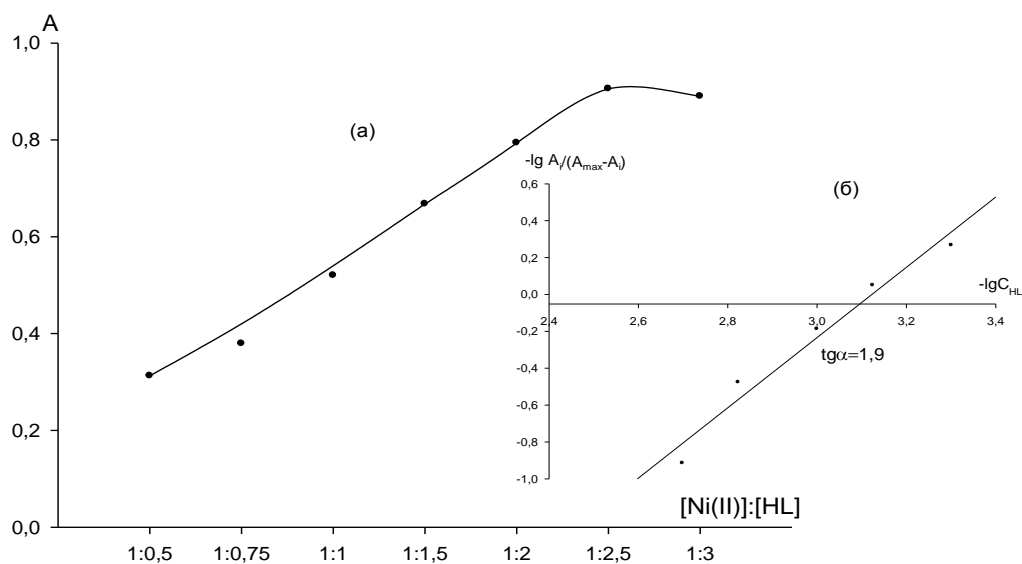
Соотношение компонентов в комплексах определяли методами насыщения и изомолярных серий в экстракционно-фотометрическом варианте, а также кондуктометрическим титрованием. Методом изомолярных серий для всех исследуемых ионов M(II) с реагентами СТГ-II и СТГ-III (HL) найдено соотношение  $[M(II)]:[HL] = 1:2$  (рисунок 4.7, пример для Ni(II) и соединения (6))

Данное соотношение подтверждено методом насыщения (рисунок 4.8 пример для Ni(II) и соединения (1)) и кондуктометрическим титрованием

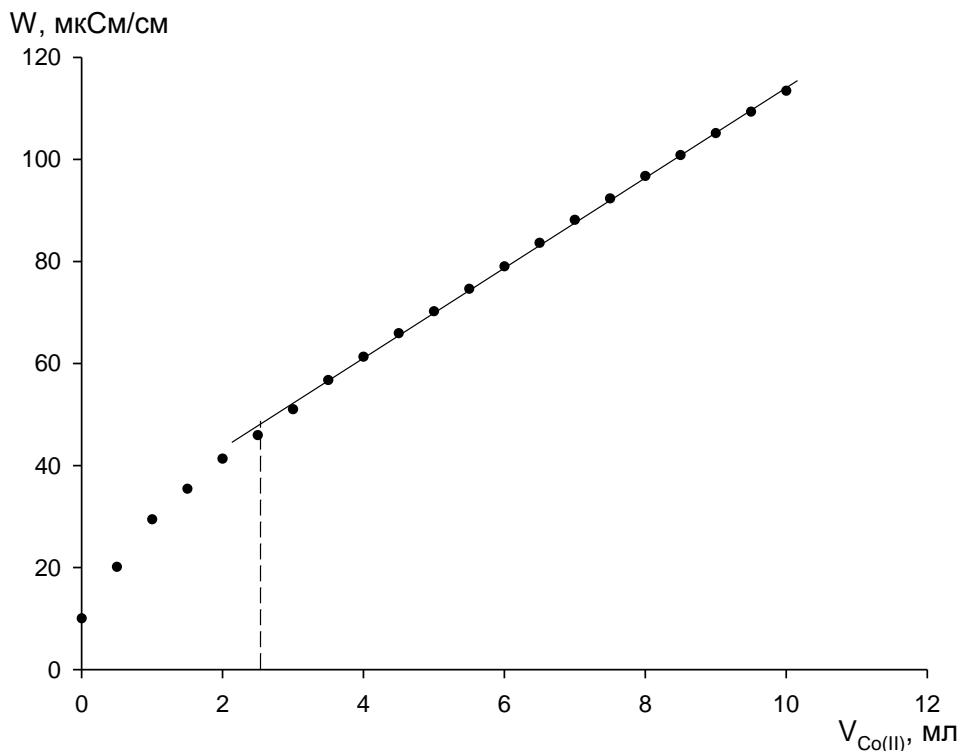
(рисунок 4.9, пример для Co(II) и соединения (1); рисунок 4.10 пример для Zn(II) и соединения (13)).



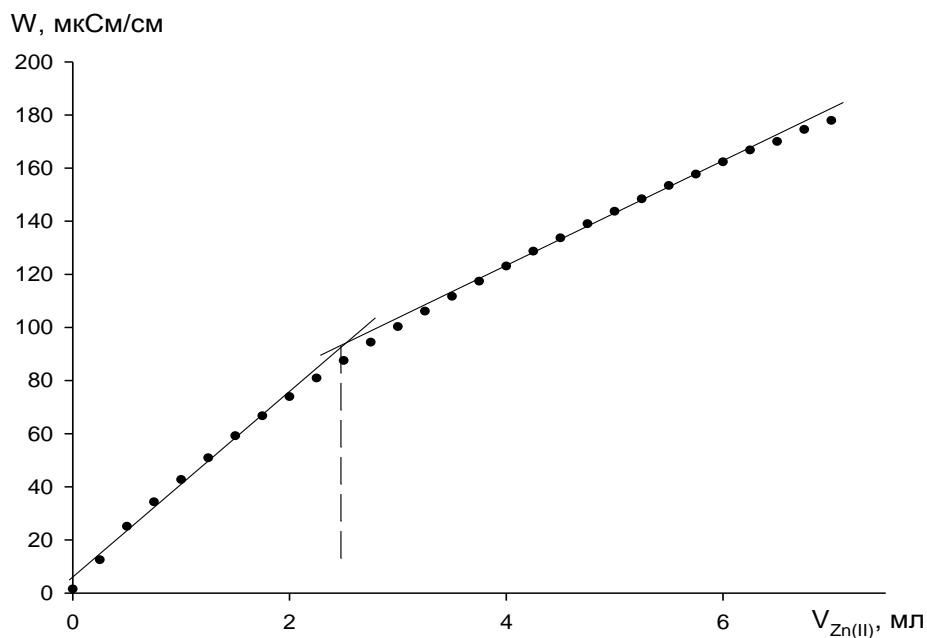
**Рисунок 4.7.** Определение соотношения компонентов методом изомолярных серий:  $C_{Ni(II)}=C_{(6)}=1\cdot 10^{-2}$  моль/л;  $C_{KCl}=0,1$  моль/л; аммиачный раствор ( $pH \sim 9,0$ ); растворитель – *n*-ксилол;  $\lambda=430$  нм,  $l=1$  см.



**Рисунок 4.8.** Определение соотношения компонентов методом насыщения (а) и обработка кривой (а) методом сдвига равновесия (б):  $C_{Ni(II)}=C_{(1)}=1\cdot 10^{-2}$  моль/л;  $C_{KCl}=0,1$  моль/л; аммиачный раствор ( $pH \sim 9,0$ ); растворитель – *n*-ксилол;  $\lambda=430$  нм;  $l=1$  см.



**Рисунок 4.9.** Кондуктометрическое титрование раствора соединения (1) аммиачным раствором  $\text{Co(II)}$ :  $C_{\text{Co(II)}}=C_{(1)}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $V_{(1)} = 5$  мл;  $V_0=60$  мл ( $\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} = 1:1$ );  $\text{pH} \sim 10$ .



**Рисунок 4.10.** Кондуктометрическое титрование раствора соединения (13) аммиачным раствором  $\text{Zn(II)}$ :  $C_{\text{Zn(II)}}=C_{(13)}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $V_{(13)} = 5$  мл;  $V_0=60$  мл ( $\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} = 1:2$ );  $\text{pH} \sim 10$ .

Препаративно на примере соединения (1) были выделены комплексы со всеми исследуемыми металлами при соотношении  $[M(II)]:[HL] = 1:2$ . Полученные комплексы представляют собой мелкокристаллические осадки темно-синего ( $CuL_2$ ), зеленого ( $NiL_2$ ), серо-зеленого ( $CoL_2$ ), белого ( $ZnL_2$  и  $CdL_2$ ) цвета, растворимые в низших спиртах, *n*-ксилоле, хлороформе. Данные элементного анализа комплексов подтверждают состав  $ML_2$  (таблица 4.2). Вследствие хорошей растворимости выделенных комплексов в органических растворителях, их очищали многократным промыванием водно-этанольным раствором на фильтре. Данный способ очистки оказался менее эффективным, чем перекристаллизация.

Таблица 4.2 – Элементный анализ комплексов этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилата (1, HL) с цветными металлами

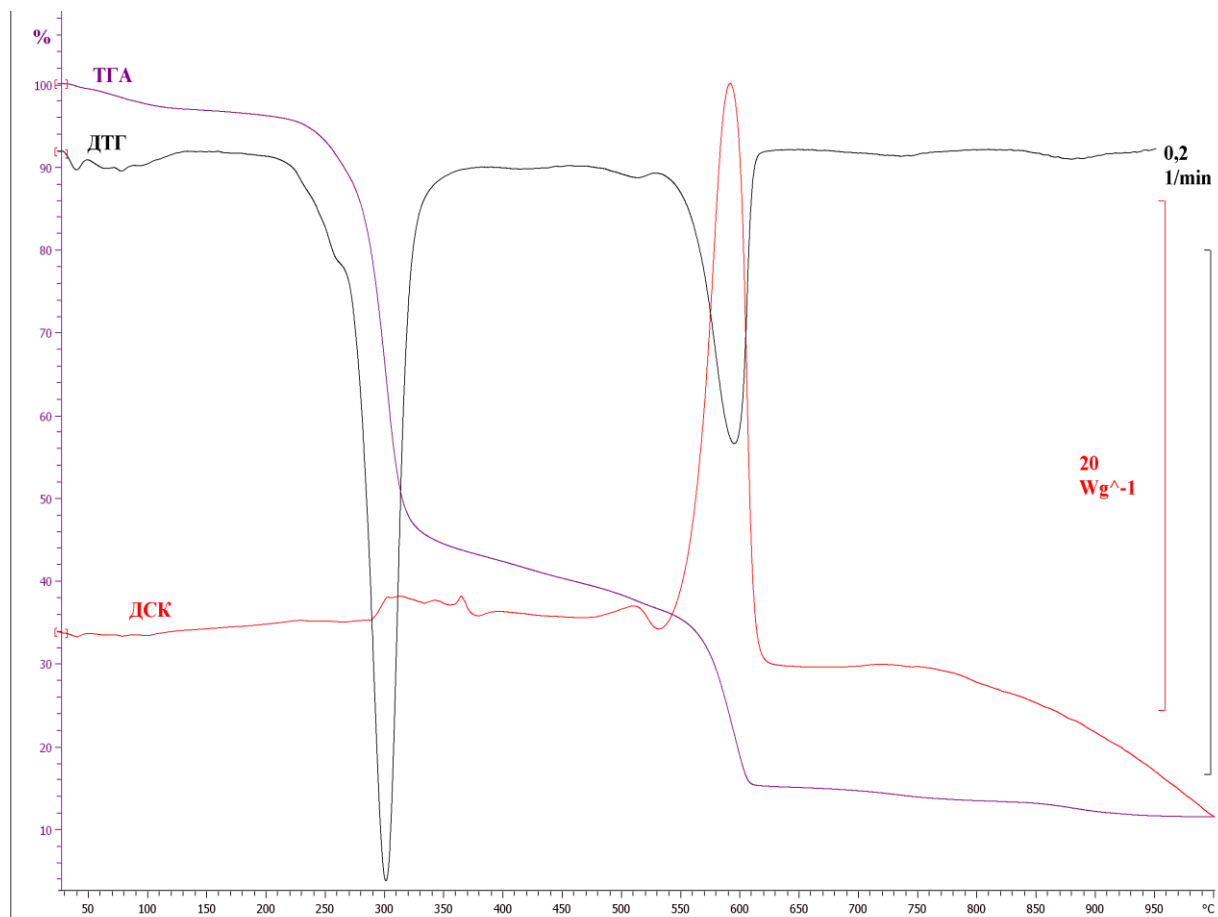
	М.м.	Доля элементов, масс. %									
		Вычислено, %					Найдено, %				
		С	Н	N	S	M(II)	С	Н	N	S	M(II)
$[CuL_2]$	820,50	52,65	4,87	3,41	15,59	7,74	52,42	4,65	3,56	15,87	9,68 9,48*
$[CoL_2]$	814,93	53,01	4,91	3,44	15,71	7,23	56,09	5,00	3,93	16,09	7,71 9,75*
$[NiL_2]$	814,70	53,03	4,91	3,44	15,70	7,21	53,55	5,02	3,63	14,40	8,46 8,49*
$[ZnL_2]$	822,37	52,58	4,90	3,41	15,60	7,95	53,25	4,41	3,23	15,27	8,37 9,64*
$[CdL_2]$	869,41	49,73	4,64	3,22	14,75	12,93	45,72	4,56	3,39	14,18	13,30 12,26*

Примечание – \*по данным термического анализа

Результаты термического анализа показали, что комплексные соединения устойчивы до 150 °С и полностью минерализуются при  $t \geq 600$  °С.

Комплексы  $ML_2$  имеют примерно одинаковые этапы разложения (рисунок 4.11 пример для  $ZnL_2$ ). На первом этапе разложение происходит в температурном диапазоне от 164 до 464 °С с потерей массы более 50 %. Второй этап – в диапазоне 464–616 °С, с потерей массы около 30 %. На третьем этапе при

нагревании до 1000 °С образуется твердый остаток, представляющий собой соответствующий оксид металла. Результаты масс. % металла, полученные при перерасчете массы остатка, в целом согласуются с данными полученными атомно-абсорбционным методом (таблица 4.2).



**Рисунок 4.11.** Кривые ТГА, ДТГ и ДСК-анализов комплекса  $ZnL_2$ .

Установлено, что в координационном взаимодействии с ионами цветных металлов реагенты рядов **СТГ-II** и **СТГ-III** участвуют в ионизированной форме в виде однозарядного иона  $L^-$ . Об этом свидетельствует отсутствие в ИК-спектрах комплексов характеристических полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям связей  $NH$ , наблюдаемых в спектрах лигандов ( $3117\text{ см}^{-1}$ ). Образование шестичленного цикла происходит за счет ковалентной связи металла с атомом азота сульфонамидной группы и донорно-акцепторной связи с ионом  $M(II)$  через атом кислорода; последнее подтверждается низкочастотным



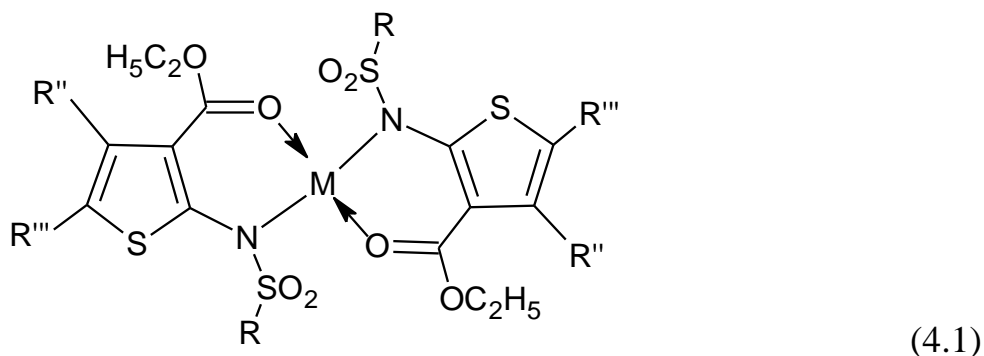
смещением полосы поглощения колебаний связи C=O сложноэфирной группы по сравнению с лигандом (таблица 4.3, пример для соединения (1)).

Таблица 4.3 – Частоты валентных колебаний ( $\nu, \text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилата (1, HL) и его комплексов с цветными металлами

Соединение*	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{s,as}}(\text{SO}_2)$
HL	3117	1657	1160; 1323
[CuL <sub>2</sub> ]	–	1595	1148; 1316
[CoL <sub>2</sub> ]	–	1587	1145; 1317
[NiL <sub>2</sub> ]	–	1563	1165; 1323
[ZnL <sub>2</sub> ]	–	1573	1163; 1320
[CdL <sub>2</sub> ]	–	1580	1162; 1320

Примечание – \*суспензия в вазелиновом масле

На основании результатов исследования состава комплексов, а также данных ИК-спектроскопии, термического и элементного анализов предложена графическая формула для комплексов СТГ с ЦМ(II) состава 1:2 (4.1)



Равновесие комплексообразования M(II) с СТГ-II и СТГ-III в аммиачных растворах можно описать уравнением (4.2):



Выражение для произведения растворимости (ПР) – уравнение (4.3):

$$\text{ПР} = [\text{M}^{2+}][\text{L}^-]^2 \quad (4.3)$$

Равновесную концентрацию лиганда  $[\text{L}^-]$  рассчитывали по формуле (4.4) [91]:

$$[L^-] = \frac{K \cdot (C_{HL} - 2C_M \cdot \frac{S_i}{100})}{[H^+]} \quad (4.4)$$

где  $K$  – константа кислотной диссоциации реагента  $HL$ ;

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

$C_{HL}$  – исходная концентрация лиганда, моль/л;

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

Равновесные концентрации ионов металлов  $[M^{2+}]$  находили, исходя из экспериментальных данных с учетом концентрации всех форм металла над осадком  $[M]_{\text{равн.}}^{\text{ос.}}$  [95]. Эта величина складывается из форм  $M(\Pi)$ , входящих в состав аммиачных комплексов и форм  $M(\Pi)$ , входящих в состав гидроксокомплексов (4.5):

$$[M]_{\text{равн.}}^{\text{ос.}} = [M^{2+}] + [(M(\text{NH}_3))^{2+}] + [(M(\text{NH}_3)_2)^{2+}] + [(M(\text{NH}_3)_3)^{2+}] + [(M(\text{NH}_3)_4)^{2+}] + [(M(\text{OH})^+)] + [(M(\text{OH})_3)^-] + [(M(\text{OH})_4)^{2-}] \quad (4.5)$$

При этом образованием гидроксокомплексов  $[(M(\text{OH})_3)^-]$  и  $[(M(\text{OH})_4)^{2-}]$  можно пренебречь, т.к. при значении  $\text{pH} \sim 8-9,5$  (область, в которой были рассчитаны значения ПР) доля данных гидроксокомплексов ничтожно мала [96].

Составив формулы для расчета констант диссоциации форм  $M(\Pi)$ , представленных в уравнении (4.5), и выразив их через концентрацию  $[M^{2+}]$ , получим:

$$[(M(\text{NH}_3))^{2+}] = \frac{[M^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]}{K_1} \quad (4.6)$$

$$[(M(\text{NH}_3)_2)^{2+}] = \frac{[M^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^2}{K_{1,2}} \quad (4.7)$$

$$[(M(\text{NH}_3)_3)^{2+}] = \frac{[M^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^3}{K_{1,2,3}} \quad (4.8)$$

$$[(M(\text{NH}_3)_4)^{2+}] = \frac{[M^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{K_{1,2,3,4}} \quad (4.9)$$

$$[(M(\text{OH})^+)] = \frac{[M^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}{K^*} \quad (4.10)$$

Подставив правые части уравнений (4.6–4.10) в выражение (4.5) и преобразовав его относительно  $[M^{2+}]$ , получим уравнение (4.11).

$$[M^{2+}] = \frac{K_{1,2,3,4} \cdot K^* \cdot [M^{2+}]_{\text{равн.}}^{\text{ос.}}}{K^* [NH_3]^4 + K^* K_4 [NH_3]^3 + K^* K_{3,4} [NH_3]^2 + K^* K_{2,3,4} [NH_3] + K^* K_{1,2,3,4} + K_{1,2,3,4} [OH^-]} \quad (4.11)$$

где  $K_1, K_2, K_3, K_4$  – значения констант ступенчатой диссоциации аммиачных комплексов  $M(II)$  [96];

$K^*$  – значение константы диссоциации гидросокомплекса  $[(MOH)^+]$ ;

$[NH_3]$  – равновесная концентрация аммиака, равна концентрации  $C_{NH_4OH}$ .

Коэффициенты активности ионов принимали равными единице, так как концентрации электролитов в растворе представляют малую величину [97].

Окончательное уравнение для расчета ПР комплексов:

$$ПР = [M^{2+}] \times \left( \frac{K(C_{HL} - 2C_M \frac{S_i}{100})}{[H^+]} \right)^2 \quad (4.12)$$

Константа равновесия реакции образования комплекса является основной характеристикой, определяющей выход комплекса при фиксированных условиях и заданных начальных концентрациях. Обычно при расчетах рассматривают упрощенную запись этого процесса. В данном случае образование малорастворимого в воде комплексного соединения  $ML_2$  происходит в результате вытеснения аммиака из внутренней сферы аммиаката металла реагентом:



Выведем формулу для расчета константы равновесия для реакции 4.13, умножив числитель и знаменатель на множитель  $[M^{2+}]$ . Формула для расчета  $K_{\text{равн.}}$  примет вид:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[NH_3]^n [ML_2]}{[M(NH_3)_n]^{2+} [L^-]^2} = \frac{[NH_3]^n [ML_2]}{[M(NH_3)_n]^{2+} [L^-]^2} \cdot \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}]} \quad (4.14)$$

Преобразовав выражение 4.14 с учетом (4.15) и (4.3), получим формулу 4.16.

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[M^{2+}][NH_3]^n}{[M(NH_3)_n]^{2+}} \quad (4.15)$$

$$K_{\text{равн.}} = \frac{K_{\text{нест.}[M(NH_3)_4]^{2+}}}{PP_{ML_2}} \quad (4.16)$$

Константа равновесия реакции комплексообразования равна отношению значения  $K_{\text{нест.}}$  комплексного иона к  $PP$  образующегося осадка [98].

Константы равновесия, рассчитанные по уравнению 4.16 приведены в таблице 4.4. Значения констант равновесия подтверждают полноту прохождения реакции по уравнению 4.2.

Расчеты  $PP$  комплексов  $M(II)$  на примере этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилата (**1**) представлены в таблице 4.4, значения  $PP$  комплексов реагентов рядов **СТГ-II** и **СТГ-III** – в таблице 4.5.

Для соединений ряда **СТГ-II** (**1, 7–10**) с наблюдается зависимость значений  $-\lg(PP/PP_H)$  комплексных соединений с ионами  $M(II)$  от значений  $\sigma$ -констант Гаммета, характеризующей индукционных эффект заместителей, связанных с бензольным кольцом.

Данные корреляции выражаются уравнениями (4.17–4.21):

$$CuL_2 \quad -\lg(PP/PP_H) = -0,402 \sigma_{\text{пара}} + 0,882 \quad R^2 = 0,870 \quad (4.17)$$

$$NiL_2 \quad -\lg(PP/PP_H) = -0,113 \sigma_{\text{пара}} + 0,907 \quad R^2 = 0,912 \quad (4.18)$$

$$CoL_2 \quad -\lg(PP/PP_H) = -0,376 \sigma_{\text{пара}} + 0,915 \quad R^2 = 0,857 \quad (4.19)$$

$$ZnL_2 \quad -\lg(PP/PP_H) = -0,786 \sigma_{\text{пара}} + 1,195 \quad R^2 = 0,789 \quad (4.20)$$

$$CdL_2 \quad -\lg(PP/PP_H) = -0,474 \sigma_{\text{пара}} + 1,110 \quad R^2 = 0,831 \quad (4.21)$$

Из данных таблицы 4.4. следует, что менее растворимыми являются комплексные соединения реагента (**1**) с ионами  $Cu(II)$  и  $Zn(II)$ .

Таблица 4.4 – Значения  $-\lg$  ПР комплексов и константы равновесия реакции комплексообразования цветных металлов с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатом (1, HL) в аммиачных растворах ( $P = 0,95; n = 3-4$ )

M(II)	S <sub>i</sub> , %	[M] <sup>ос.</sup> <sub>равн.</sub> , моль/л	pH <sub>равн.</sub>	[L <sup>-</sup> ], моль/л	[M <sup>2+</sup> ], моль/л	-lg ПР	K <sub>равн.</sub>
Cu	99,2	$7,31 \cdot 10^{-5}$	8,1	$5,68 \cdot 10^{-4}$	$9,86 \cdot 10^{-9}$	16,5±0,1	$2,9 \cdot 10^4$
Co	99,6	$3,66 \cdot 10^{-6}$	9,2	$3,57 \cdot 10^{-4}$	$1,99 \cdot 10^{-6}$	12,6±0,4	$3,4 \cdot 10^7$
Ni	99,1	$8,51 \cdot 10^{-6}$	8,1	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$8,51 \cdot 10^{-6}$	14,1±0,3	$4,3 \cdot 10^6$
Zn	99,9	$8,24 \cdot 10^{-7}$	9,2	$8,93 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	15,8±0,2	$1,3 \cdot 10^7$
Cd	99,7	$2,39 \cdot 10^{-6}$	9,2	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	14,1±0,5	$3,5 \cdot 10^7$

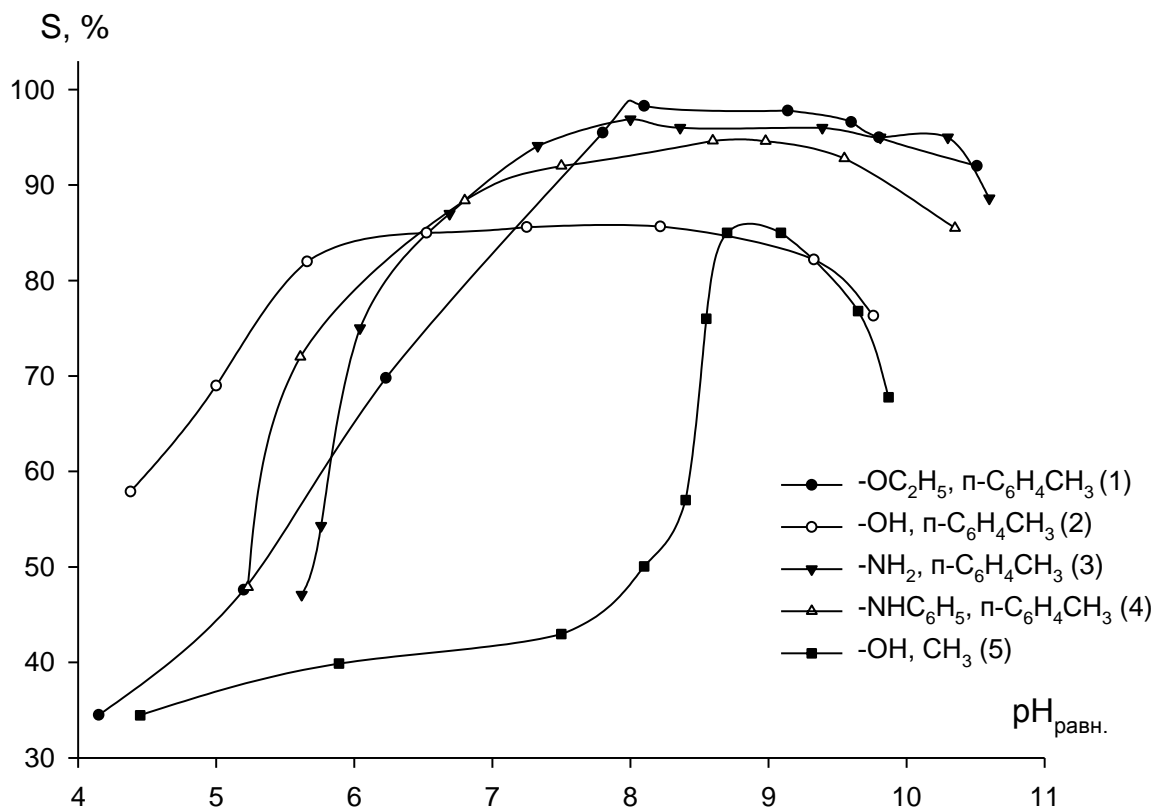
Заместители (R" и R''') в 4 и 5 положениях тиофенового кольца, удаленные от функционально-активной группы, незначительно влияют на электронное состояние ее атомов [99], но обуславливают размеры и конфигурацию молекул как самих реагентов, так и их комплексных соединений, что в свою очередь, оказывает влияние на растворимость комплексов в ряду СТГ-III. По данным таблицы 4.5 для комплексных соединений с большими ароматическими заместителями (реагенты (11) и (12)) наблюдается бóльшая растворимость, чем для соединений с метильными радикалами (реагенты (13), (14) и (15)). Вероятно, это связано с тем, что вследствие стерического отталкивания, фенильные заместители расположены под углом (по данным РСА тиофенов разворот из плоскости составляет 39,6 и 58,4 Å), при котором доступны все виды пустот в кластерной структуре воды [100, 101]. Также более высокая растворимость комплексов этих соединений может быть объяснена сильным влиянием эффекта сопряжения ароматических заместителей на полярность молекулы. Он отражается на энергии диполь-дипольного взаимодействия молекул с водой и на энергии водородной связи между водой и этими молекулами [101]. Заместители C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, входящие в систему сопряжения с тиофеновым кольцом, влияют на распределение заряда по системе и тем самым приводят к повышению растворимости комплексных соединений.

Таблица 4.5 – Значения  $-\lg$  ПР комплексов цветных металлов с соединениями рядов СТГ-II и СТГ-III(pH ~ 9) ( $P = 0,95$ ;  $n = 3-4$ )

Соединение	R	R''	R'''	$-\lg$ ПР				
				Cu(II)	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)
<b><i>Соединения ряда СТГ-II</i></b>								
<b>1</b>	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_4-$		16,5±0,1	12,6±0,4	14,1±0,3	15,8±0,2	14,1±0,5
<b>6</b>	CH <sub>3</sub>			15,0±0,1	12,0±0,2	12,7±0,3	9,7±0,4	11,6±0,3
<b>7</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			18,5±0,2	13,7±0,2	15,0±0,3	10,7±0,3	11,6±0,4
<b>8</b>	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$			16,2±0,1	12,5±0,4	13,3±0,2	8,4±0,4	10,1±0,3
<b>9</b>	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$			9,8±0,1	8,0±0,4	12,3±0,4	7,3±0,4	9,1±0,4
<b>10</b>	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$			16,5±0,3	12,7±0,3	13,3±0,2	12,6±0,3	13,6±0,4
<b><i>Соединения ряда СТГ-III</i></b>								
<b>11</b>	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	12,6±0,4	5,9±0,3	5,2±0,4	7,4±0,4	5,9±0,4
<b>12</b>		CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	14,5±0,1	8,0±0,3	7,2±0,1	9,7±0,6	7,6±0,3
<b>13</b>		CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	16,1±0,2	10,9±0,4	14,4±0,3	12,1±0,4	9,4±0,3
<b>14</b>		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	17,5±0,2	14,4±0,4	14,7±0,5	12,7±0,4	15,3±0,5
<b>15</b>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	17,9±0,3	10,3±0,4	8,6±0,1	11,7±0,3	10,5±0,4
<b>16</b>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	13,6±0,4	9,1±0,1	8,4±0,3	9,0±0,3	7,8±0,4

## 4.2. Комплексообразование 3-замещенных 2-(арил-, метил)сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофенов (СТГ-I)

Предварительные опыты (рисунки 4.12, 4.13, пример для ионов Cu(II) и Ni(II)) показали, что степень извлечения ЦМ из аммиачных растворов методом осаждения реагентами ряда СТГ-I (2–5), содержащими в 3-ем положении гидрофильные группы, не превышает 80–85 %.

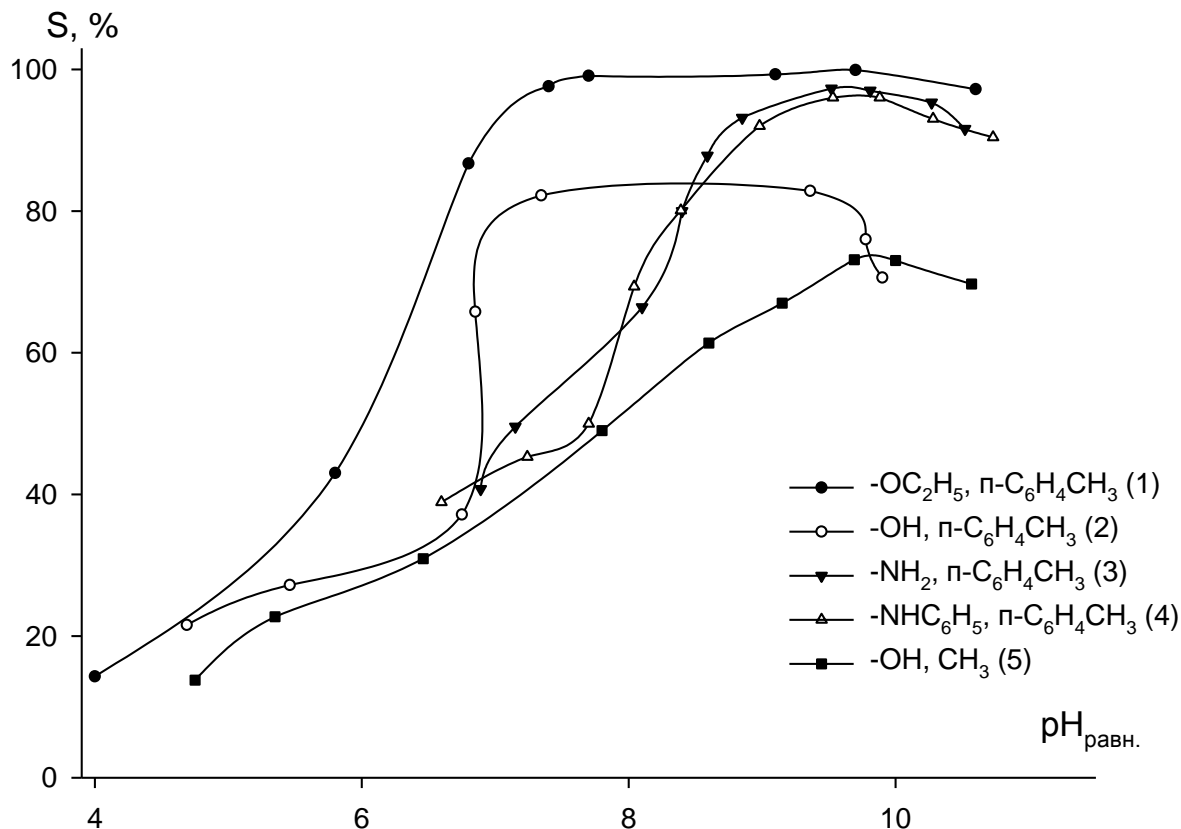


**Рисунок 4.12.** Зависимость степени осаждения Cu(II) (S, %) с рядом СТГ-I методом осаждения от pH<sub>равн.</sub> раствора:  $C_{исх} Cu = 56,9$  мг/л,  $[M(II)]:[HL] = 1:2$ .

Уменьшение степени извлечения комплексов ЦМ с СТГ-I связано с повышением их растворимости по сравнению с комплексами рядов СТГ-II и СТГ-III. Процессы комплексообразования в ряду СТГ-I изучали спектрофотометрическим методом.

На рисунке 4.14 показаны спектры поглощения растворов CuSO<sub>4</sub>, соединения (2) и их смесей в водно-спиртовых растворах при различных значениях pH. Видно, что при pH ~ 4–5 наблюдается смещение максимума светопоглощения раствора смеси в длиноволновую область ( $\lambda_{max} = 700$  нм) (кривая

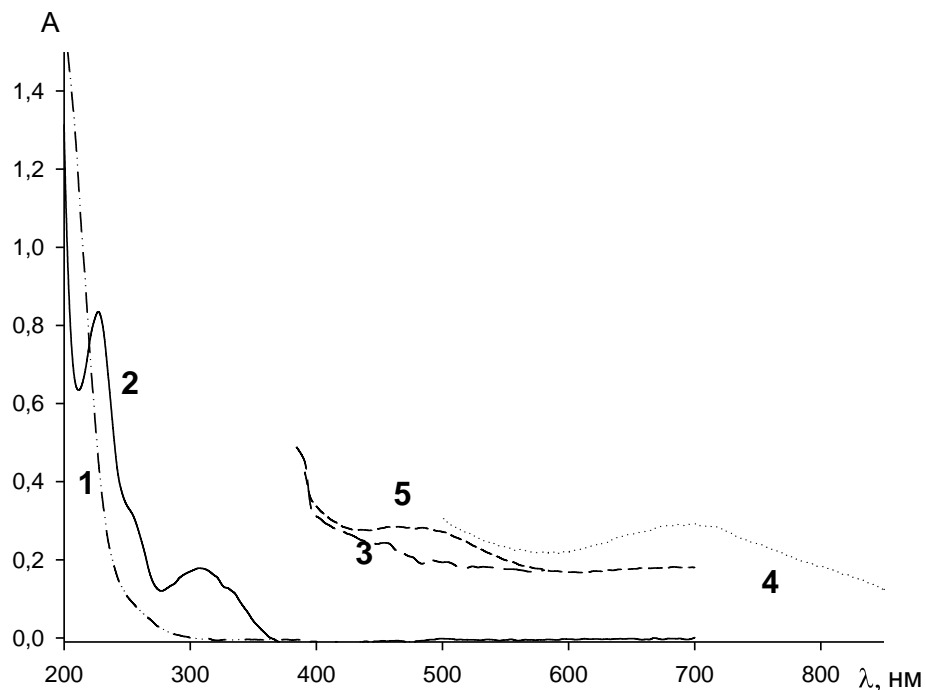
4) по сравнению с реагентом ( $\lambda_{\max} = 226$  и  $306$  нм) (кривая 2) и солью Cu(II) (кривая 1). При pH  $\sim 8-9$  наблюдается появление максимума светопоглощения раствора смеси с  $\lambda_{\max} = 490$  нм (кривая 5). Значительное отличие кривых светопоглощения слабнокислого и щелочного растворов смесей свидетельствует об образовании, в зависимости от pH раствора, различных типов комплексов.



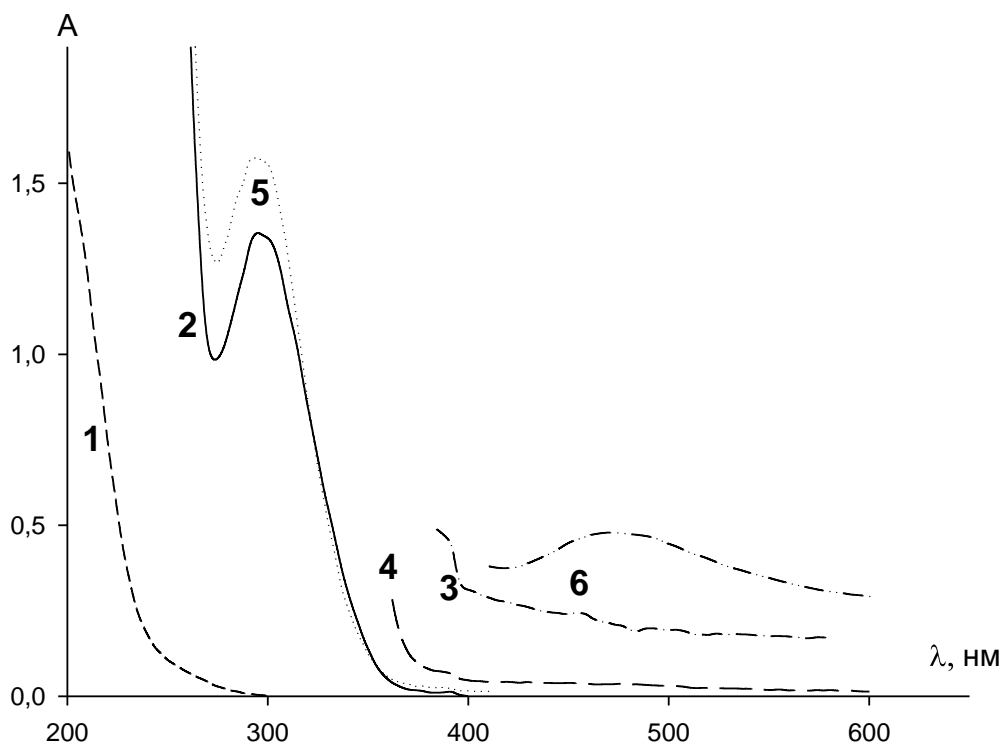
**Рисунок 4.13.** Зависимость степени извлечения Ni(II) (S, %) с рядом СТГ-I методом осаждения от  $\text{pH}_{\text{равн.}}$  раствора:  $C_{\text{исх}}\text{Ni} = 47,7$  мг/л,  $[\text{M(II)}]:[\text{HL}] = 1:2$ .

Электронные спектры поглощения растворов смеси  $\text{CuSO}_4$  и соединения (5) при pH  $\sim 8-9$  оказались аналогичными спектрам, полученным для соединения (2)  $\lambda_{\max} = 470$  нм (рисунок 4.15, кривая 6). При pH  $\sim 4-5$  при сравнении спектров реагента (кривая 2) и смеси (кривая 5) отмечается совпадение максимума светопоглощения ( $\lambda_{\max} = 300$  нм) и увеличение оптической плотности смеси.



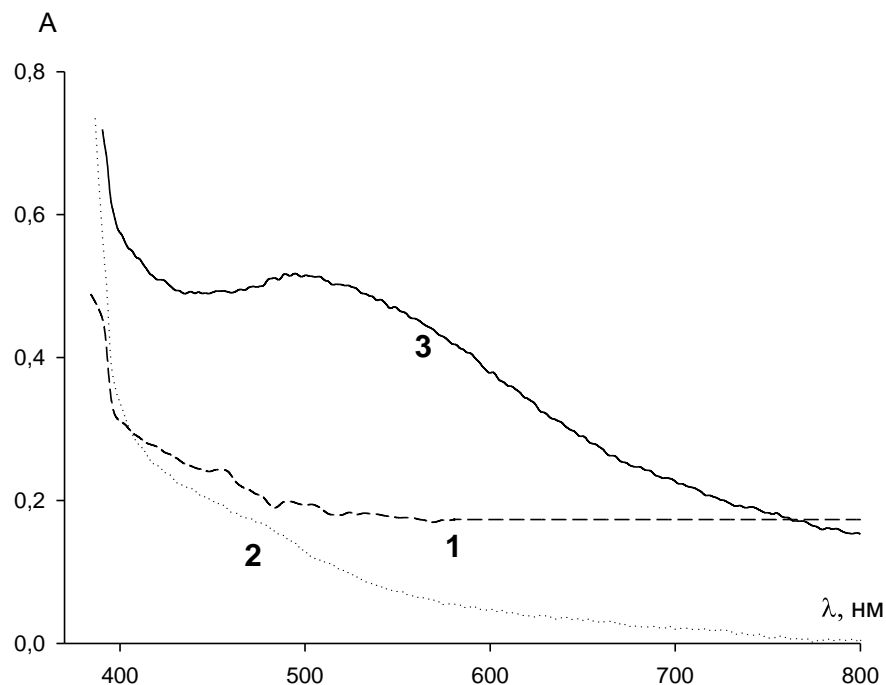


**Рисунок 4.14.** Электронные спектры поглощения водно-спиртовых (9:1) растворов  $\text{CuSO}_4$  (1, 3), соединение (2) (2) и смеси  $\text{CuSO}_4$  с (2) (4, 5):  $[M(II)]:[H_2L] = 1:2$ ;  $l=1$  см;  $C_{\text{CuSO}_4}$ , моль/л: 1, 4 –  $1 \cdot 10^{-4}$ , 3, 5 –  $4 \cdot 10^{-3}$ ; pH: 1, 2, 4 ~ 5, 3, 5 ~ 9.

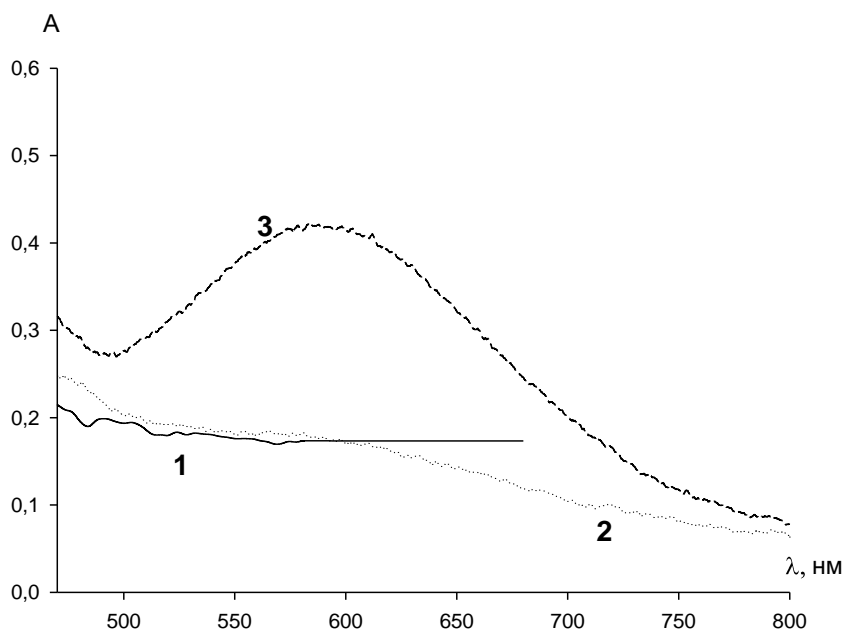


**Рисунок 4.15.** Электронные спектры поглощения водно-спиртовых (9:1) растворов  $\text{CuSO}_4$  (1, 3), соединение (5) (2, 4) и смеси  $\text{CuSO}_4$  с (5) (5, 6):  $[M(II)]:[H_2L] = 1:2$ ;  $l=1$  см;  $C_{\text{CuSO}_4}$ , моль/л: 1, 5 –  $2 \cdot 10^{-4}$ , 3, 6 –  $4 \cdot 10^{-3}$ ; pH: 1, 2, 5 ~ 5, 3, 4, 6 ~ 9.

Для соединений **(3)** (рисунок 4.16) и **(4)** (рисунок 4.17) в интервале  $8 < \text{pH} < 10$  выявлено существование только одного сине-фиолетового комплекса с  $\text{Cu(II)}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ нм}$  и  $600 \text{ нм}$  соответственно).

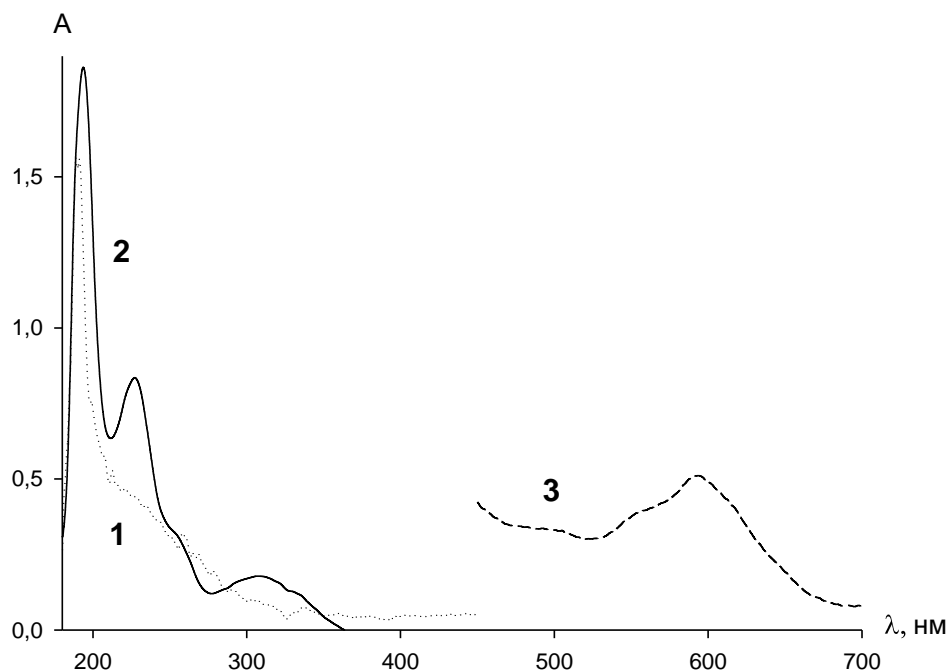


**Рисунок 4.16.** Электронные спектры поглощения водно-спиртовых (9:1) растворов  $\text{CuSO}_4$  (1), соединения **(3)** (2) и смеси  $\text{CuSO}_4$  с **(3)** (3):  $[M(II)]:[HL] = 1:2$ ;  $l=1 \text{ см}$ ;  $C_{\text{CuSO}_4}$ , моль/л: **1, 2, 3** –  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{pH} \sim 9$ .



**Рис. 4. 17.** Электронные спектры поглощения водно-спиртовых (9:1) растворов  $\text{CuSO}_4$  (1), соединения **(4)** (2) и смеси  $\text{CuSO}_4$  с **(4)** (3):  $[M(II)]:[H_2L] = 1:2$ ;  $l=1 \text{ см}$ ;  $C_{\text{CuSO}_4}$ , моль/л: **1, 2, 3** –  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{pH} \sim 9$ .

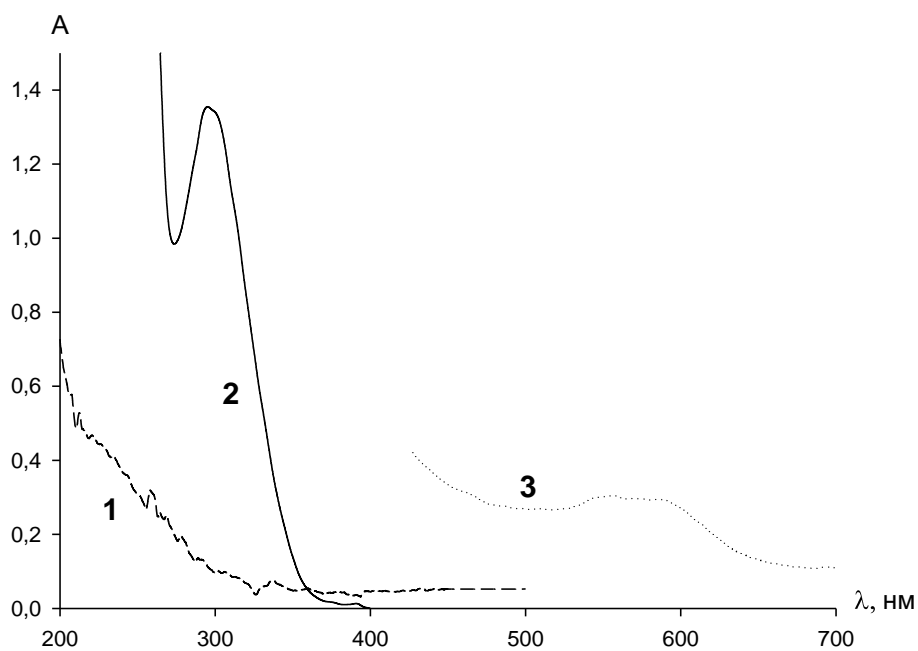
Для ионов  $\text{Co(II)}$  с соединениями ряда **СТГ-I** установлено образование комплексов одного типа при  $\text{pH} \sim 8-9$ . На рисунках 4.18 и 4.19 показаны спектры поглощения растворов  $\text{CoSO}_4$ , соединений (2) и (5) и их смесей соответственно. Видно, что в растворе смесей отмечается появление максимумов светопоглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 600$  нм (рисунок 4.18, кривая 3) и  $\lambda_{\text{max}} = 580$  нм (рисунок 4.19, кривая 3).



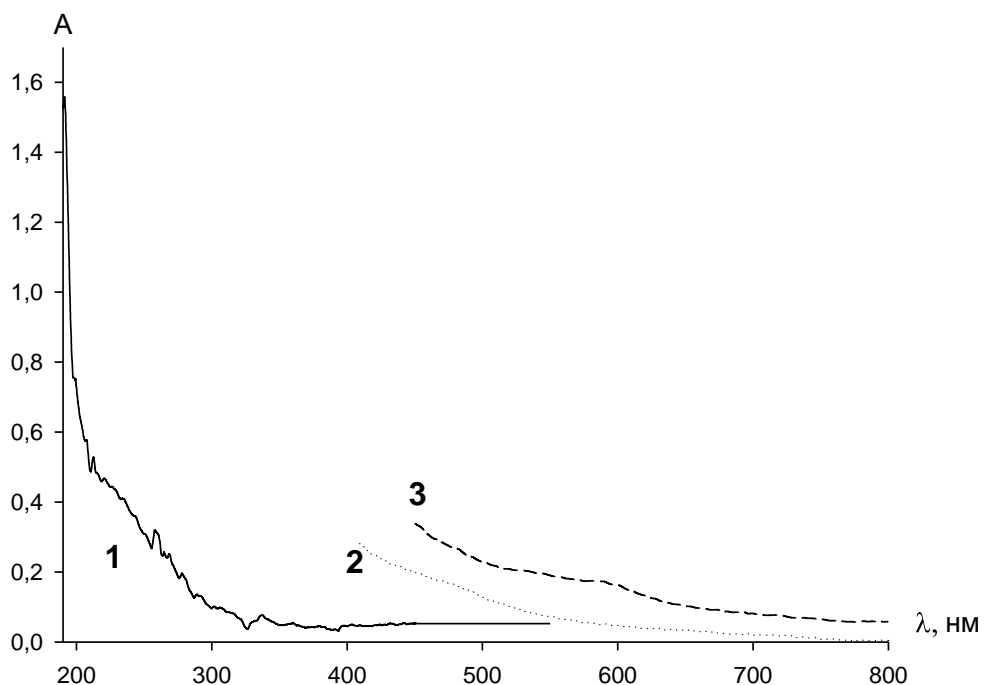
**Рисунок 4.18.** Электронные спектры поглощения водно-спиртовых (9:1) растворов  $\text{CoSO}_4$  (1), соединения (2) (2) и смеси  $\text{CoSO}_4$  с (2) (3):  
 $[M(II)]:[H_2L] = 1:2$ ;  $l = 1$  см;  $C_{\text{CoSO}_4}$ , моль/л: 1, 2, 3 –  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{pH} \sim 9$ .

Для соединения (3) максимум светопоглощения раствора смеси отмечен при 590 нм (рисунок 4.20 кривая 3).

На электронных спектрах поглощения растворов смесей всех реагентов с хлоридом никеля при  $\text{pH} \sim 8-9$  отмечается также, как и в случае, описанном на стр.80 (рисунок 4.15) совпадение максимумов поглощения реагента и смеси, в то время как в ходе приготовления раствора смеси наблюдается появление светло-зеленой окраски. По-видимому, комплексные соединения  $\text{Ni(II)}$  с реагентами ряда **СТГ-I** неустойчивы в водно-спиртовом растворе.



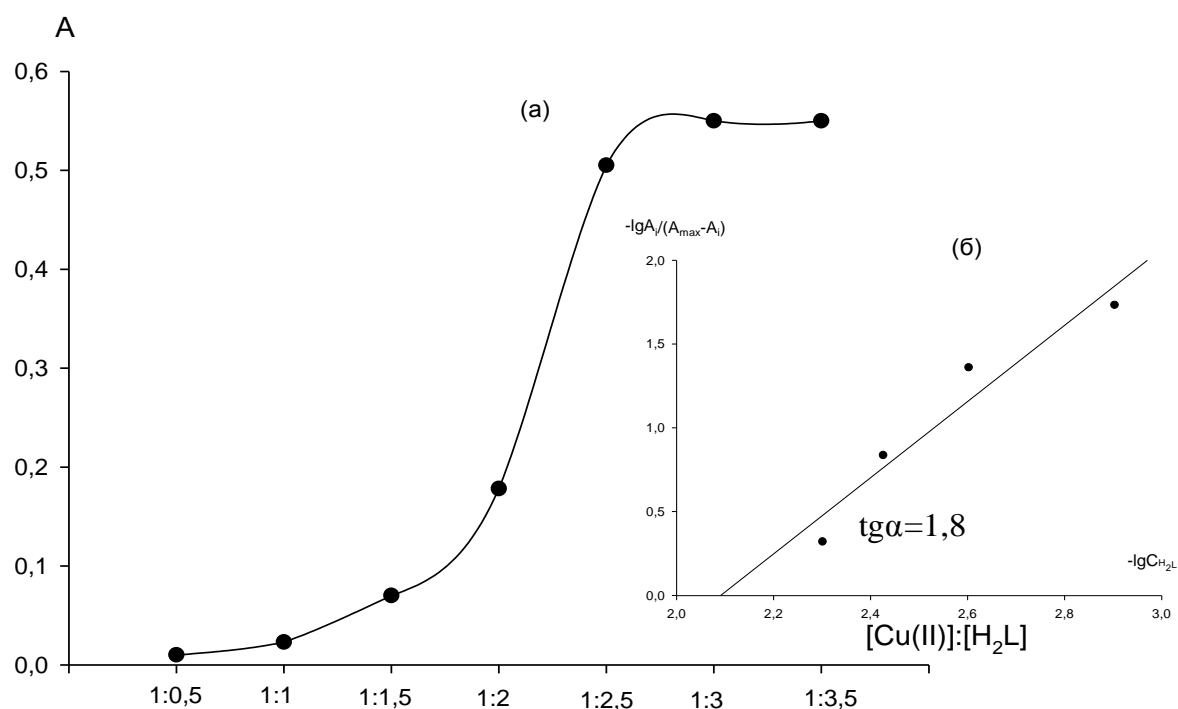
**Рисунок 4.19.** Электронные спектры поглощения водно-спиртовых (9:1) растворов  $\text{CoSO}_4$  (1), соединение (5) (2) и смеси  $\text{CoSO}_4$  с (5) (3):  
 $[M(II)]:[H_2L] = 1:2$ ;  $l=1$  см;  $C_{\text{CoSO}_4}$ , моль/л: 1, 2, 3 –  $3 \cdot 10^{-4}$ ;  $pH \sim 9$ .



**Рисунок 4.20.** Электронные спектры поглощения водно-спиртовых (9:1) растворов  $\text{CoSO}_4$  (1), соединение (3) (2) и смеси  $\text{CoSO}_4$  с (3) (3):  
 $[M(II)]:[HL] = 1:2$ ;  $l=1$  см;  $C_{\text{CoSO}_4}$ , моль/л: 1, 2, 3 –  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $pH \sim 9$ .

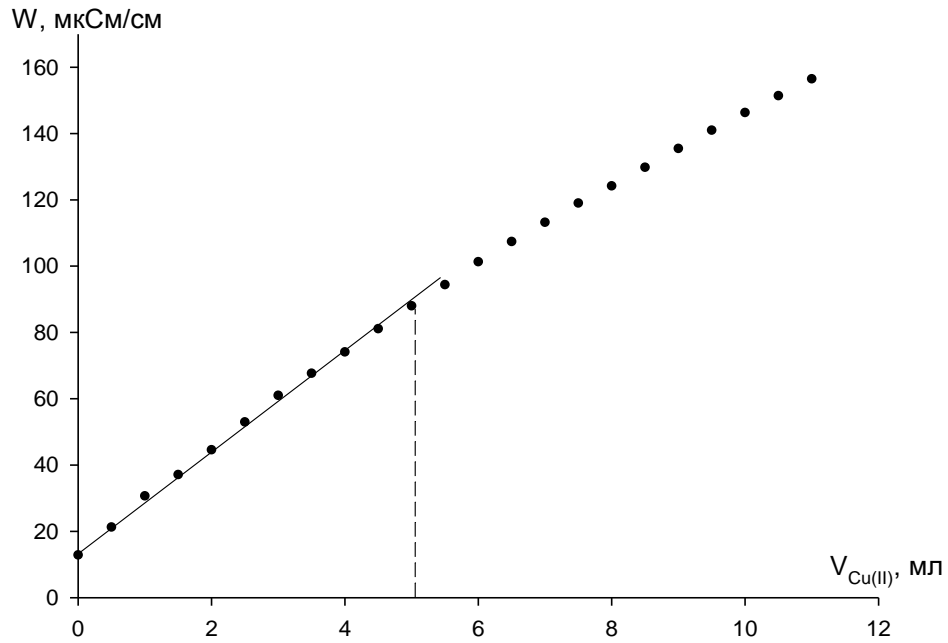
### Состав комплексов СТГ-I с цветными металлами

Как было показано выше, для лигандов (2) и (5) установлено образование, в зависимости от рН раствора, двух типов комплексов для ионов Cu(II). Методами насыщения, изомолярных серий и кондуктометрического титрования установлены составы комплексов: при рН ~ 4–5 с соотношением компонентов [Cu(II)]:[H<sub>2</sub>L] = 1:2 зеленого цвета (рисунок 4.21 пример для соединения (2)); при рН ~ 8–10 – фиолетовый с соотношением 1:1 (рисунок 4.22 и рисунок 4.23 пример для соединений (2) и (5), рисунок 4.24 пример для соединения (5))

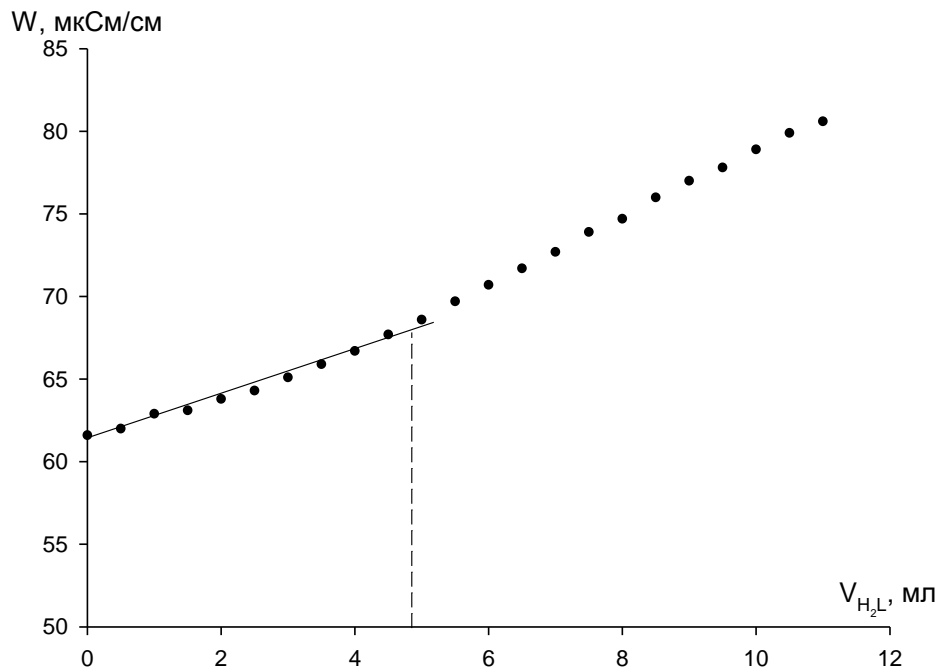


**Рисунок 4.21.** Определение соотношения компонентов методом насыщения (а) и обработка кривой (а) методом сдвига равновесия (б):  $C_{\text{Cu(II)}} = C_{(2)} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $C_{\text{KCl}} = 0,1$  моль/л; водно-спиртовой (9:1) раствор (рН ~ 4), растворитель – *n*-ксилол,  $\lambda = 689$  нм,  $l = 1$  см.

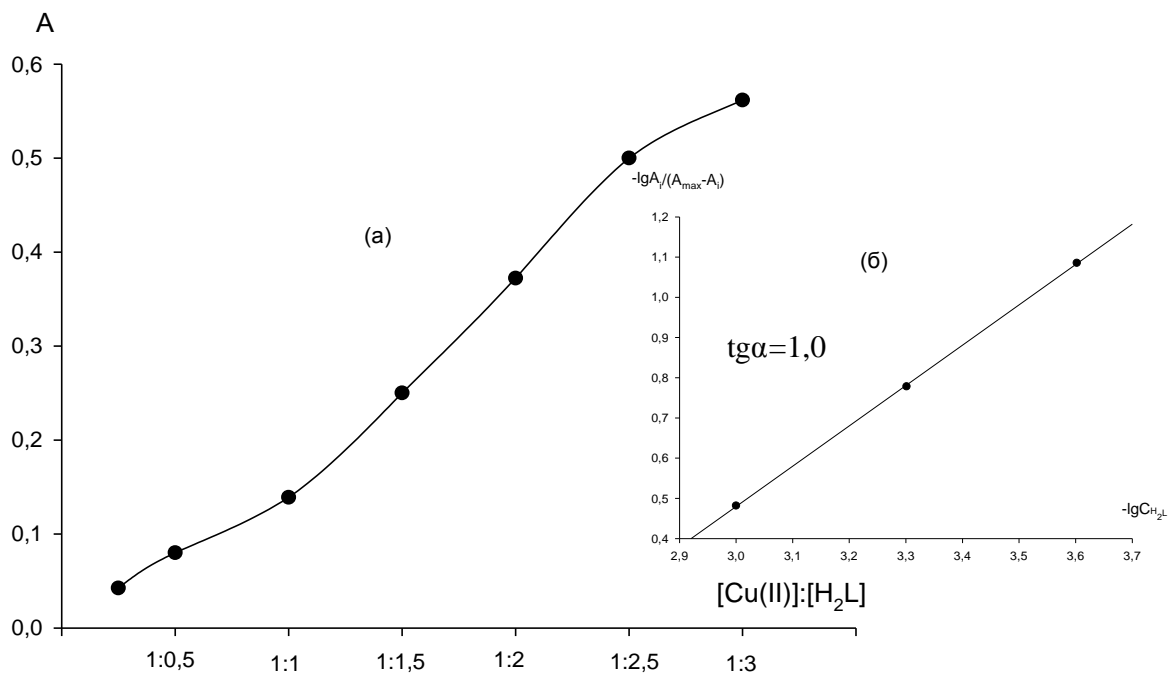
Для ионов Co(II) и Ni(II) выявлено образование только комплексов 1:1 в области значений рН ~ 9–10. (рисунок 4.25 и рисунок 4.26 пример для соединения (2), рисунок 4.27 для соединения (5))



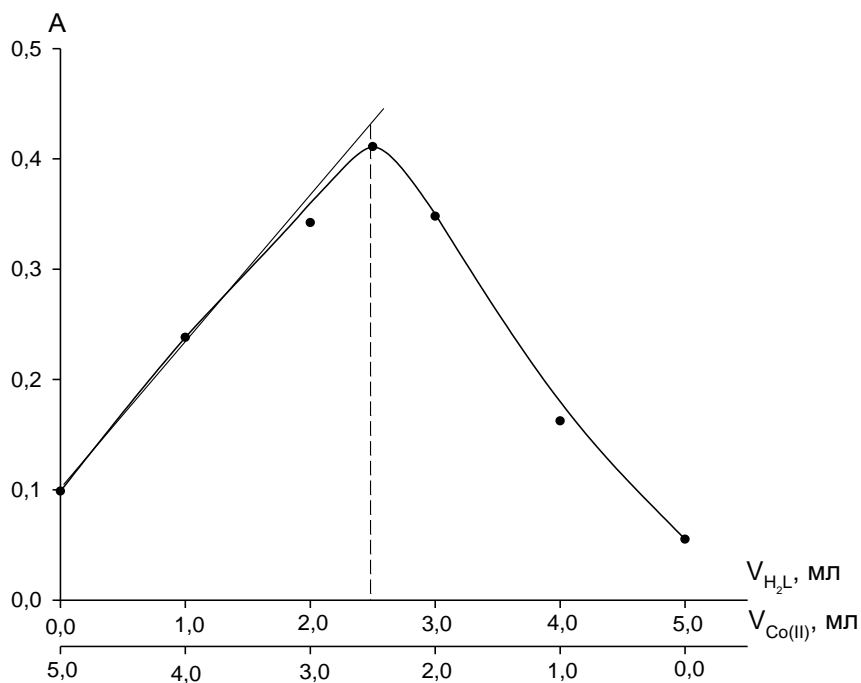
**Рисунок 4.22.** Кондуктометрическое титрование раствора соединения (2) аммиачным раствором Cu(II):  $C_{\text{Cu(II)}}=C_{(2)}=10^{-2}$  моль/л;  $V_{(2)}=5$  мл;  $V_0=60$  мл ( $\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} = 1:1$ );  $\text{pH} \sim 10$ .



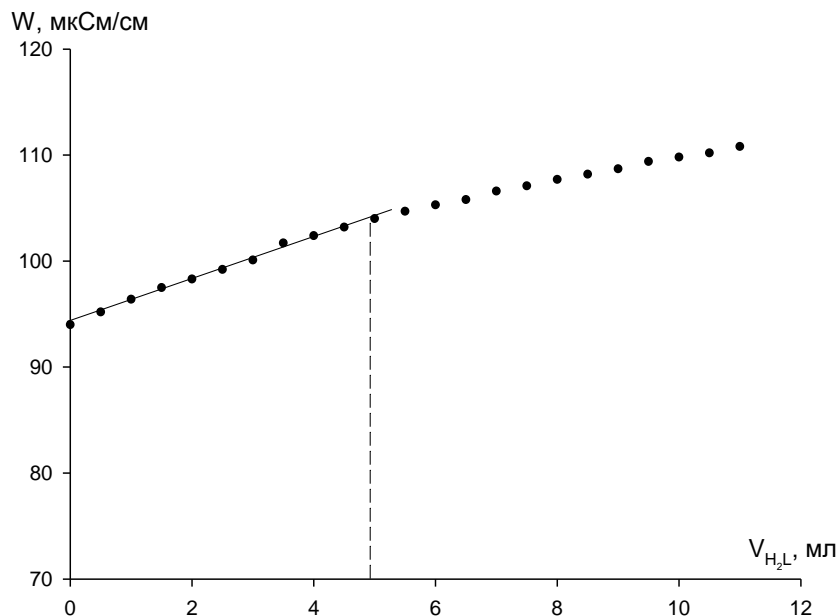
**Рисунок 4.23.** Кондуктометрическое титрование аммиачного раствора Cu(II) раствором соединения (5):  $C_{\text{Cu(II)}}=C_{(5)}=10^{-2}$  моль/л;  $V_{\text{Cu(II)}}=5$  мл;  $V_0=70$  мл ( $\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} = 1:1$ );  $\text{pH} \sim 10$ .



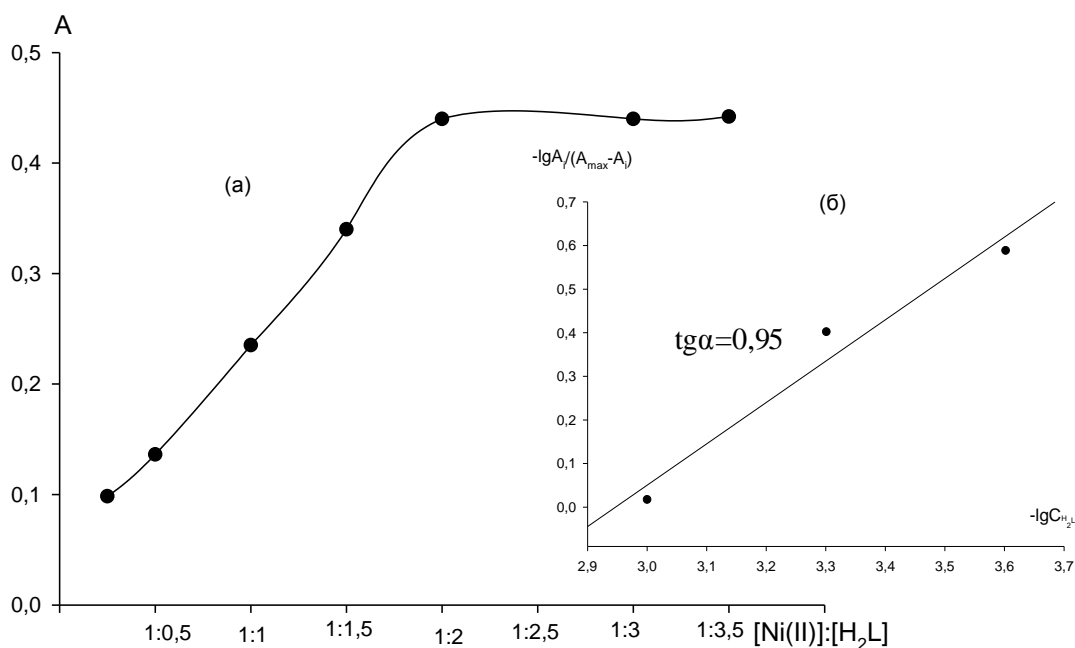
**Рисунок 4.24.** Определение соотношения компонентов методом насыщения (а) и обработка кривой (а) методом сдвига равновесия (б):  $C_{Cu(II)} = C_{(5)} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $C_{KCl} = 0,1$  моль/л; аммиачно-спиртовой раствор ( $pH \sim 9,2$ );  $\lambda = 450$  нм,  $l = 5$  см.



**Рисунок 4.25.** Определение соотношения компонентов методом изомолярных серий:  $C_{Co(II)} = C_{(2)} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $C_{KCl} = 0,1$  моль/л; аммиачно-спиртовой раствор ( $pH \sim 9,5$ );  $\lambda = 400$  нм;  $l = 1$  см.



**Рисунок 4.26.** Кондуктометрическое титрование аммиачного раствора Ni(II) раствором соединения (2):  $C_{Ni(II)}=C_{(2)}=1\cdot 10^{-2}$  моль/л;  $V_{Ni(II)}=5$  мл;  $V_0=60$  мл ( $EtOH:H_2O=1:1$ );  $pH\sim 10$ .



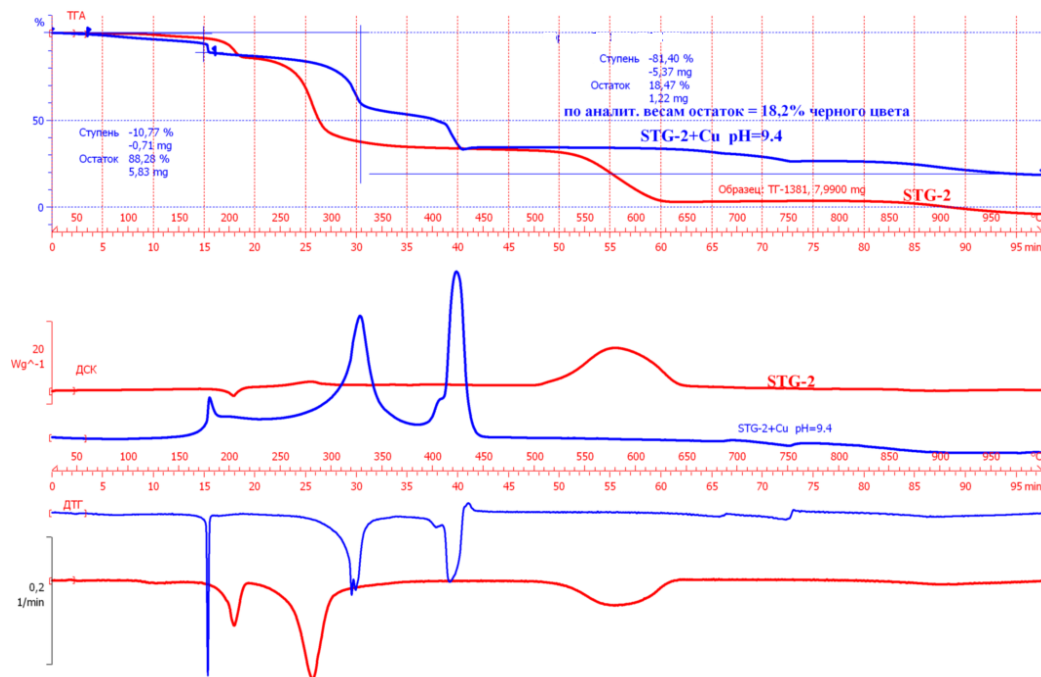
**Рисунок 4.27.** Определение соотношения компонентов методом насыщения (а) и обработка кривой (а) методом сдвига равновесия (б):  $C_{Ni(II)}=C_{(5)}=1\cdot 10^{-3}$  моль/л;  $C_{KCl}=0,1$  моль/л; аммиачно-спиртовой раствор ( $pH\sim 9,5$ );  $\lambda=400$  нм;  $l=5$  см.

Препаративно были выделены комплексы реагента (2) с цветными металлами при найденных соотношениях.



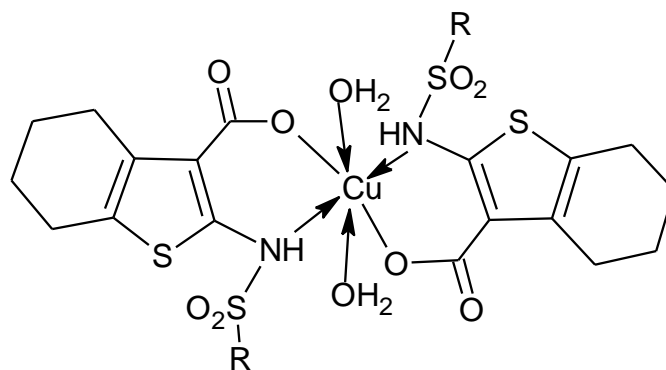
Установлено, что в координационном взаимодействии с ионами Cu(II) реагент (2) в комплексе состава 1:2 участвует в ионизированной форме в виде иона  $HL^-$ . Об этом свидетельствует отсутствие в ИК-спектрах комплекса характеристических полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям связей OH карбоксильной группы, наблюдаемых в спектрах лигандов ( $3300\text{ см}^{-1}$ ). Низкочастотное смещение полосы поглощения связей NH в спектрах комплексных соединений ( $3173\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с лигандами ( $3186\text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует об образовании донорно-акцепторной связи с ионом Cu(II) через атом азота.

Присутствие кристаллизационной воды подтверждается наличием в ИК-спектрах полосы поглощения  $\nu(H_2O)$  в области  $3499\text{ см}^{-1}$ , а также данными термического анализа. На кривой ДСК наблюдается эндотермический эффект в температурном интервале  $170\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ , который может быть отнесен к потере кристаллизационной воды, причем найденная потеря массы образца соответствует рассчитанной в предполагаемом комплексе (вычислено/ найдено, %, 4,49/ 3,89) (рисунок 4.28).



**Рисунок 4.28.** Кривые ТГА, ДТГ и ДСК-анализов соединения (2) и его комплекса с Cu(II).

На основании результатов исследования протолитических равновесий, направления ионизации молекул лигандов (2) и (5) (глава 3), состава комплексов, а также данных ИК-спектроскопии, термического и элементного анализов (таблица 4.6) предложена графическая формула для комплексов Cu(II) состава 1:2 (4.22).



(4.22)

Таблица 4.6 – Элементный анализ комплексов 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоновой кислоты (2, HL) с цветными металлами

	М.м.	Доля элементов, масс.%									
		Вычислено, %					Найдено, %				
		C	H	N	S	M(II)	C	H	N	S	M(II)
[Cu(HL) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O]	800,45	48,02	4,53	3,50	16,02	7,94	48,20	4,24	3,55	15,46	8,31*
[CuL·2H <sub>2</sub> O]	449,00	42,80	4,26	3,12	14,28	14,15	39,88	4,03	3,50	12,19	14,53*
[NiL·2H <sub>2</sub> O]	444,17	43,27	4,31	3,15	14,43	13,22	41,67	4,15	3,22	11,9	16,50*
[CoL·2H <sub>2</sub> O]	444,39	43,25	4,30	3,15	14,43	13,26	41,27	3,89	3,14	10,89	14,00*

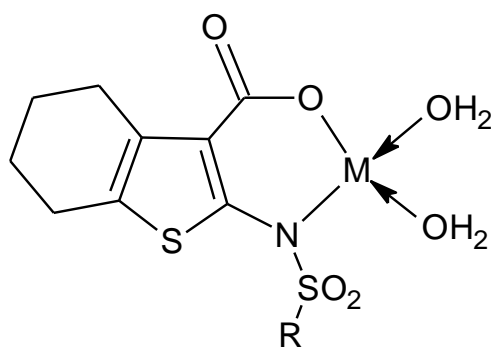
Примечание – \*по данным термического анализа

Расчеты ПР комплексов произведены аналогично описанным на стр.73 (4.12). Полученные значения  $-\lg\text{ПР}$  для лигандов (2) и (5) с ионами Cu(II) приведены в таблице 4.7 и существенно ниже значений, рассчитанных для комплексов 1:2 реагентов рядов СТГ-II и СТГ-III (таблица 4.5).

Таблица 4.7 – Значения  $-\lg \text{PP}$  комплексов ионов  $\text{Cu(II)}$  с рядом СТГ-I $(P = 0,95; n = 3-4)$ 

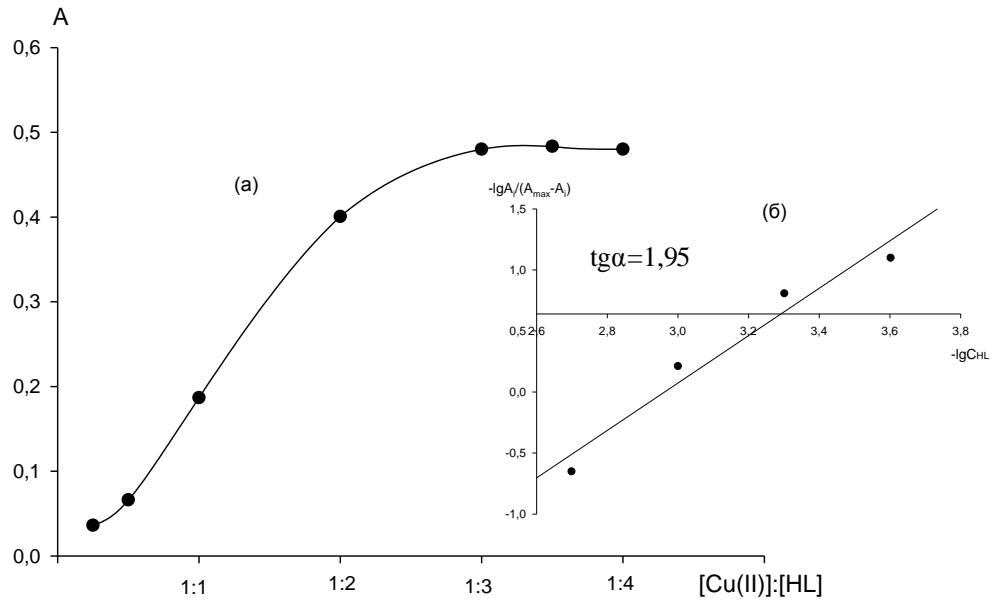
Соединение	R	R'	Комплекс	$-\lg \text{PP}$
<b>2</b>	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	ОН	$[\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	$9,8 \pm 0,3$
<b>3</b>	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$\text{NH}_2$	$[\text{CuL}_2]$	$12,5 \pm 0,3$
<b>4</b>	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	$\text{NHC}_6\text{H}_5$	$[\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	$7,9 \pm 0,5$
<b>5</b>	$\text{CH}_3$	ОН	$[\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	$7,8 \pm 0,4$

Для комплексов ЦМ с соединениями (2) и (5) состава 1:1 предполагается образование шестичленного цикла с дважды ионизированной формой лиганда, что подтверждается данными элементного анализа (таблица 4.6). В ИК-спектрах комплексов отсутствуют характерные полосы поглощения, относящихся к валентным колебаниям связей ОН, и связей  $\text{NHSO}_2$ , наблюдаемых в спектрах лигандов. Колебания молекул воды характеризует появляющиеся в комплексе, полосы в интервале  $3425\text{--}3440 \text{ см}^{-1}$ . На основании полученных данных можно предположить следующую графическую формулу комплексов 1:1. (4.23)

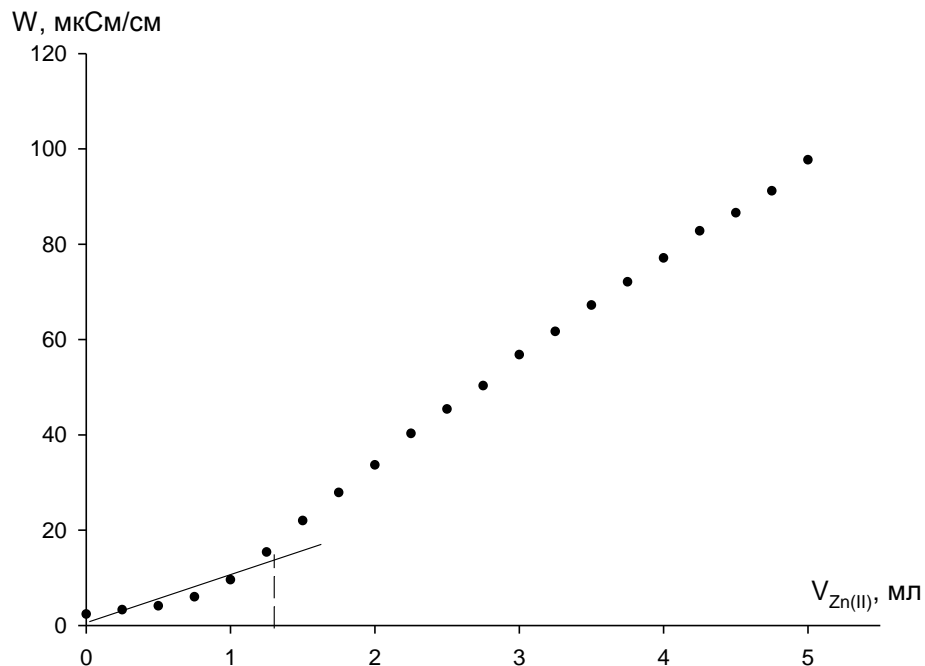


(4.23)

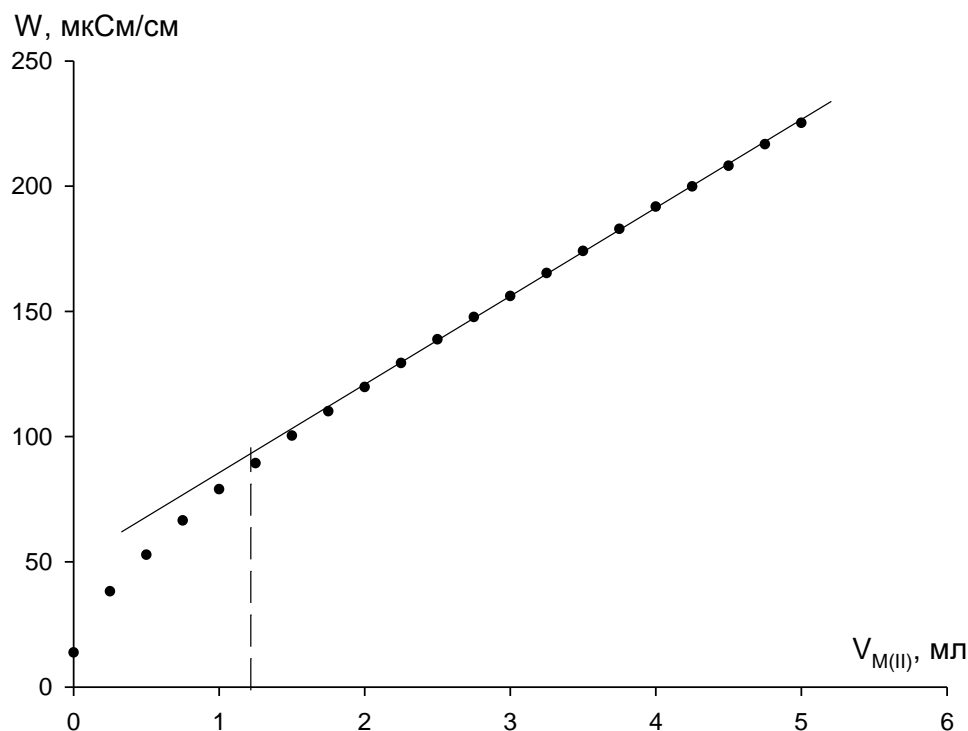
Для комплексов соединения (3) методами насыщения в экстракционно-фотометрическом варианте (рисунок 4.29, пример для  $\text{Cu(II)}$ ) и кондуктометрическим титрованием (рисунок 4.30, 4.31 для  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$ ), найдено соотношение  $[\text{M(II)}]:[\text{HL}] = 1:2$ . Состав комплексов аналогичен составу для лигандов рядов СТГ-II и СТГ-III (значение  $-\lg \text{PP}$  комплекса приведено в таблице 4.7).



**Рисунок 4.29.** Определение соотношения компонентов методом насыщения (а) и обработка кривой (а) методом сдвига равновесия (б):  $C_{Cu(II)} = C_{(3)} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $C_{KCl} = 0,1$  моль/л; аммиачно-спиртовой раствор ( $pH \sim 9,5$ ); растворитель – хлороформ;  $\lambda = 440$  нм;  $l = 1$  см.



**Рисунок 4.30.** Кондуктометрическое титрование раствора соединения (3) аммиачным раствором  $Zn(II)$ :  $C_{Zn(II)} = C_{(3)} = 10^{-2}$  моль/л;  $V_{(3)} = 2,5$  мл;  $V_0 = 60$  мл ( $EtOH : H_2O = 2:1$ );  $pH \sim 10$ .

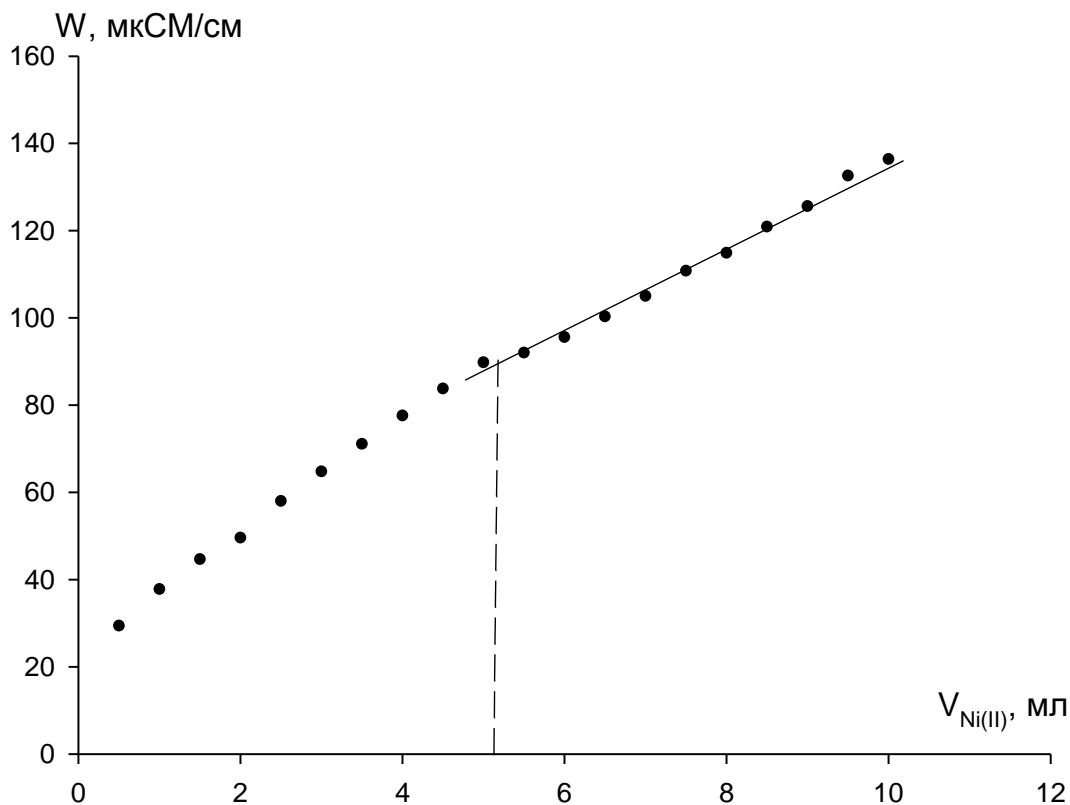


**Рисунок 4.31.** Кондуктометрическое титрование раствора соединения (3) аммиачным раствором Ni(II):  $C_{Ni(II)}=C_{(3)}=10^{-2}$  моль/л;  $V_{(3)} = 2,5$  мл;  $V_{0(H_2O)}=70$  мл;  $pH \sim 10$ .

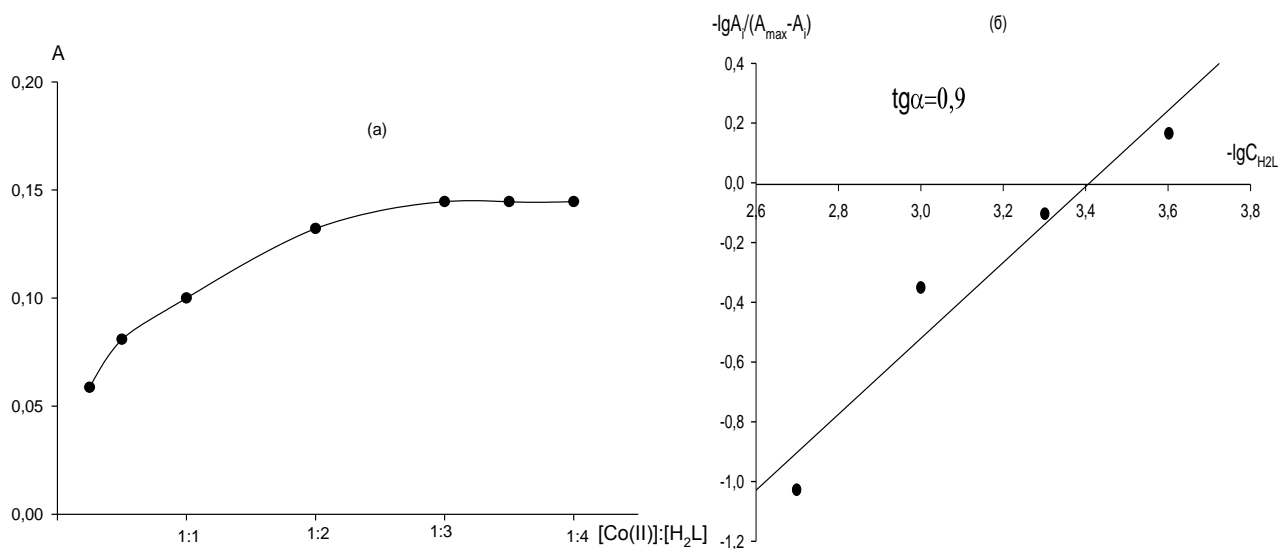
По результатам анализа ИК-спектров, элементного и термического анализов препаративно выделенных комплексов реагента (4) с ЦМ, установлено, что при  $pH \sim 6-9$  с Cu(II) образуется комплекс  $[Cu(HL)_2 \cdot 2H_2O]$  (вычислено/найдено, %: C – 55,59/51,85, H – 4,87/4,43, N – 5,89/5,54, S – 13,49/13,19, M(II) – 6,68/7,59; рассчитанное значение  $-\lg PP$  комплекса приведено в таблице 4.7).

При  $pH > 9$  методами насыщения и кондуктометрическим титрованием найдено соотношении компонентов для комплексов Ni(II) и Co(II)  $[M(II)]:[H_2L] = 1:1$  (рисунок 4.32 пример для Ni(II), рисунок 4.33 пример для Co(II)).

Результаты анализов и ИК-спектры комплексов в твердом виде однозначно интерпретировать не удалось. Возможно, при  $pH \geq 9$  частично происходит гидролиз реагента (4) (глава 3) и образуются комплексы разного состава.



**Рисунок 4.32.** Кондуктометрическое титрование раствора соединения (4) аммиачным раствором Ni(II):  $C_{\text{Ni(II)}} = C_{(4)} = 10^{-2}$  моль/л;  $V_{(4)} = 5$  мл;  $V_0 = 60$  мл ( $\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} = 1:1$ );  $\text{pH} \sim 10$ .



**Рисунок 4.33.** Определение соотношения компонентов методом сдвига равновесия:  $C_{\text{Co(II)}} = C_{(4)} = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; аммиачно-спиртовой раствор ( $\text{pH} \sim 9,5$ );  $C_{\text{KCl}} = 0,1$  моль/л; растворитель – хлороформ;  $\lambda = 500$  нм;  $l = 1$  см.

### 4.3. Влияние солей аммония на комплексообразование

Так как технологические аммиачные растворы цветных металлов обычно содержат соли аммония, было изучено их влияние на извлечение ЦМ на примере этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилата (1) (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Влияние солей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на осаждение  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  раствором этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатом (1)

$C_{\text{исх.}}, \text{ мг/л: Cu(II)}-56,9; \text{Ni(II)}-47,7; [M(\text{II})]:[HL] = 1:2; \text{pH} \sim 9$

$C_0(\text{NH}_4\text{OH})=C_0(\text{соль аммония})=0,04 \text{ моль/л}$

[NH <sub>4</sub> OH]: [соль]	S <sub>Cu(II)</sub> , %			S <sub>Ni(II)</sub> , %		
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl
–	99,9	99,9	99,9	97,2	97,2	97,2
1:1	96,4	69,1	94,7	48,4	91,9	82,1
1:2	78,3	56,3	90,1	43,1	72,7	58,9
1:5	62,8	33,3	75,0	25,1	53,5	49,1
1:10	56,8	30,7	59,7	19,5	46,1	39,9

Из таблицы 4.8 видно, что присутствие солей аммония подавляет осаждение металлов исследуемым реагентом. Самое сильное влияние на извлечение ионов  $\text{Cu(II)}$  оказывает  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , степень извлечения  $\text{Cu(II)}$  снижается до 30,7 % при его концентрации 0,08 моль/л. На степень извлечения  $\text{Ni(II)}$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  влияет сильнее, чем  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , снижая степень извлечения до 48,4 % уже при его концентрации 0,008 моль/л.

### 4.4. Выводы к главе 4

1. Показано, что СТГ образуют комплексы с ионами  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  преимущественно в области значений pH, близких к значениям их  $\text{pK}_a$  и выше.
2. Методами насыщения, изомолярных серий и кондуктометрическим титрованием определено, что реагенты рядов СТГ-II и СТГ-III образуют со

всеми металлами в диапазоне рН ~ 6–10 комплексы состава  $[M(II)]:[HL] = 1:2$ . Препаративно выделены и идентифицированы комплексы  $[ML_2]$ , рассчитаны значения произведений растворимости осадков комплексов и константы равновесия реакций комплексообразования. Изучено влияние заместителя при сульфонильной группе в ряду **СТГ-II** на свойства комплексов: получены корреляционные зависимости значений  $-\lg PP/PP_H$  комплексов  $M(II)$  с **СТГ-II** от значений  $\sigma$ -констант Гаммета.

3. Найдено, что влияние заместителей в 4 и 5 положениях тиофенового кольца на растворимость комплексов в ряду **СТГ-III** связано со стерическим эффектом. Для комплексных соединений с ароматическими заместителями (реагенты **(11)** и **(12)**) наблюдается бóльшая растворимость в воде, чем для соединений с алкильными радикалами (реагенты **(13–15)**).

4. Установлено, что комплексообразование лигандов **(2)** и **(5)** ряда **СТГ-I** протекает с диссоциацией реагентов по двум ступеням. В зависимости от рН раствора обнаружены различные типы комплексов с ионами  $Cu(II)$ : с соотношением 1:2 при рН ~ 4–5 и 1:1 при рН ~ 8–10. Для ионов  $Co(II)$  и  $Ni(II)$  выявлено образование только комплексов 1:1 в области значений рН ~ 9–10. Выделены и идентифицированы комплексы  $Cu(II)$ ,  $Co(II)$  и  $Ni(II)$  с реагентом **(2)**, состава  $[Cu(HL)_2 \cdot 2H_2O]$  и  $[ML \cdot 2H_2O]$ , рассчитаны значения их произведений растворимости. Показано, что введение гидрофильных групп в 3-е положение тиофенового кольца приводит к образованию неустойчивых в водно-спиртовых растворах комплексов; карбоксильная группа в 3-ем положении тиофенового кольца существенно повышает растворимость комплексных соединений.

5. При сравнении свойств комплексных соединений в рядах **СТГ** установлено, что наиболее перспективными для дальнейших исследований в процессах концентрирования цветных металлов являются реагенты со сложноэфирной группой в 3-ем положении тиофенового кольца (**СТГ-II**).

Основные результаты представлены в работе [72].



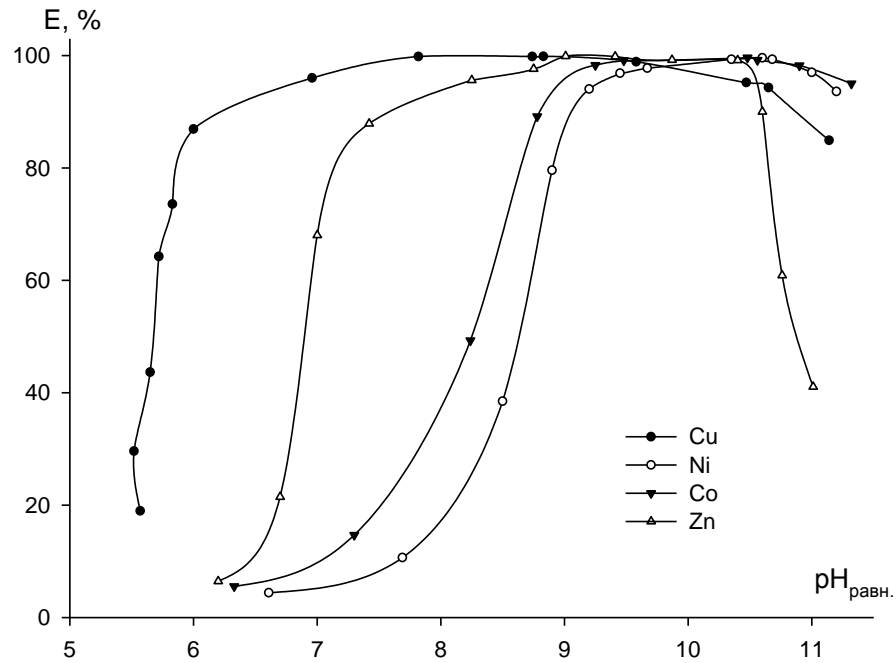
## ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕАГЕНТОВ

### 5.1. Экстракция Cu(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) из модельных растворов

В главах 3 и 4 показано, что сульфонильные производные 2-аминотиофенов со сложноэфирной группой в 3-ем положении тиофенового кольца (СТГ-II) обладают хорошей растворимостью в *n*-ксилоле и хлороформе, высокой гидролитической устойчивостью и образуют малорастворимые в воде, но хорошо растворимые в органических растворителях (хлороформе, изоамиловом спирте, гексане, *n*-ксилоле) внутрикомплексные соединения с ионами Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) и Cd(II). Вследствие этого, представляло интерес изучение ряда СТГ-II в качестве потенциальных экстрагентов цветных металлов.

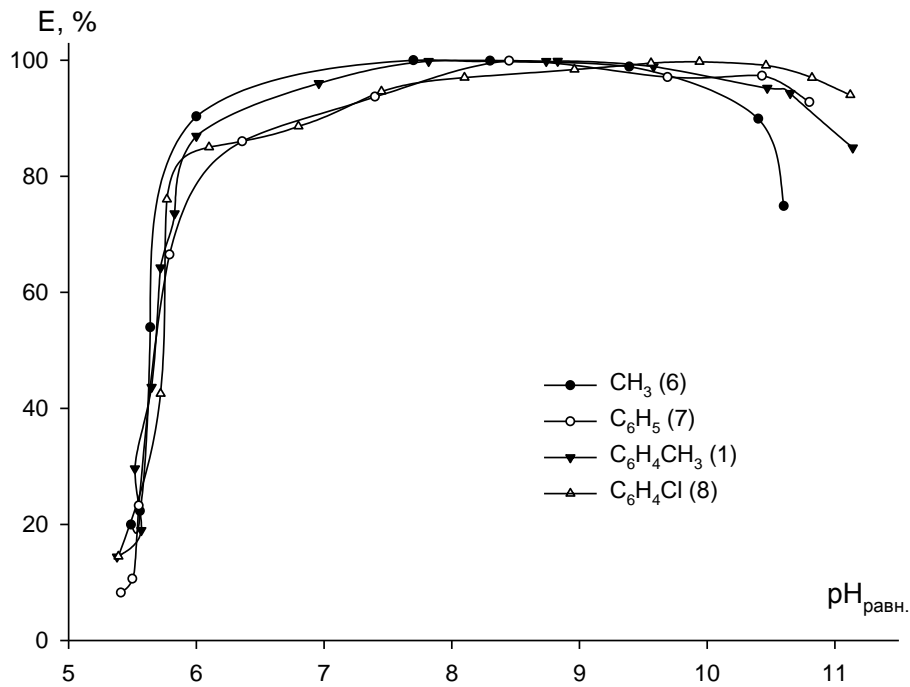
На рисунке 5.1 на примере этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензотиофен-3-карбоксилата (1) показана зависимость степени экстракции Cu(II), Ni(II), Co(II) и Zn(II) от  $pH_{равн.}$  раствора. Установлено, что реагент образует с M(II) в аммиачном растворе хорошо экстрагируемые в *n*-ксилол комплексы. Применение *n*-ксилола обусловлено практически мгновенным и отчетливым расслоением фаз после окончания перемешивания, чего не наблюдалось с изоамиловым спиртом и гексаном. Комплексные соединения Cu(II), Ni(II), Co(II) окрашены в синий, светло-зеленый и зеленый цвет соответственно. Максимальное извлечение наблюдается: для Cu(II) в интервале значений  $pH \sim 7,0-10,5$ , для Zn(II) при  $pH \sim 8,0-10,5$ , для Ni(II) и Co(II) – 99,0 % в узких интервалах  $pH \sim 9,0-10,5$ . При значениях  $pH > 10$  степень извлечения всех металлов уменьшается вследствие конкурирующей реакции образования аммиачных комплексов. Широкая область значений  $pH$  извлечения меди(II) позволяет выбрать условия для её селективной экстракции.

Анализ УФ-спектров показал, что положение максимумов светопоглощения ( $\lambda_{max}$  комплексов M(II), нм: Cu(II) – 600, Co(II) – 500, Ni(II) – 400) и молярные коэффициенты поглощения экстрактов не меняются во всем диапазоне значений  $pH$ , что свидетельствует о постоянстве состава экстрагируемых комплексов.

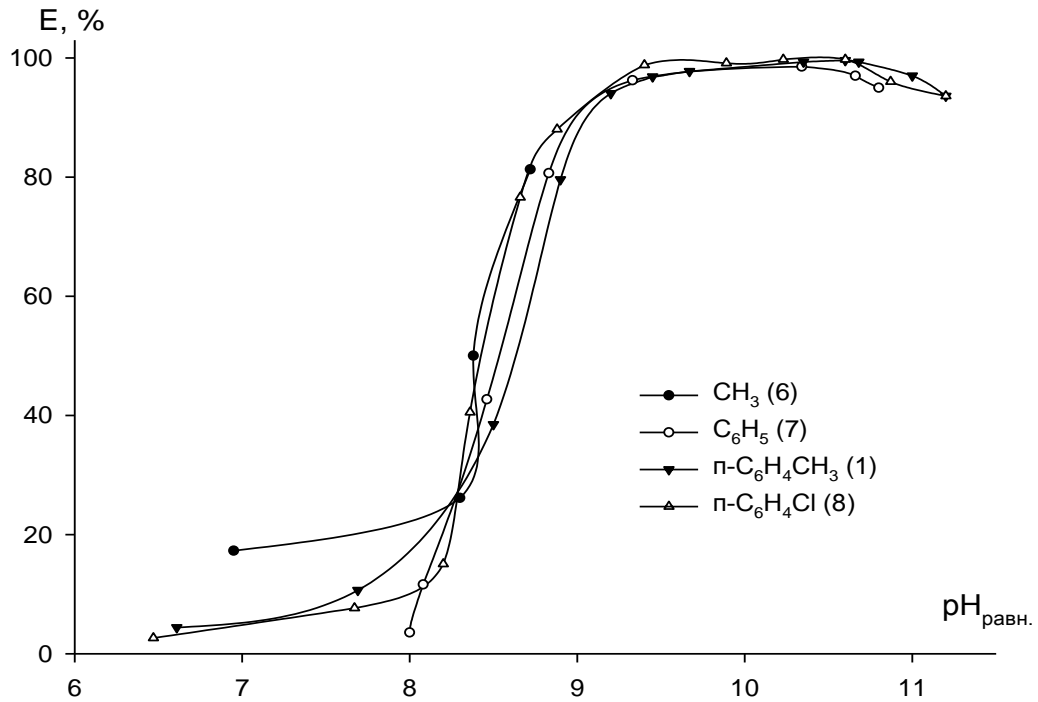


**Рисунок 5.1.** Зависимость степени экстракционного извлечения ионов металлов (E, %) с соединением (1) от  $\text{pH}_{\text{равн.}}$  раствора: экстрагент –  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л (1) в *n*-ксилоле;  $C_{M(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $V_O:V_B = 1:2$ ;  $\tau = 3$  мин.

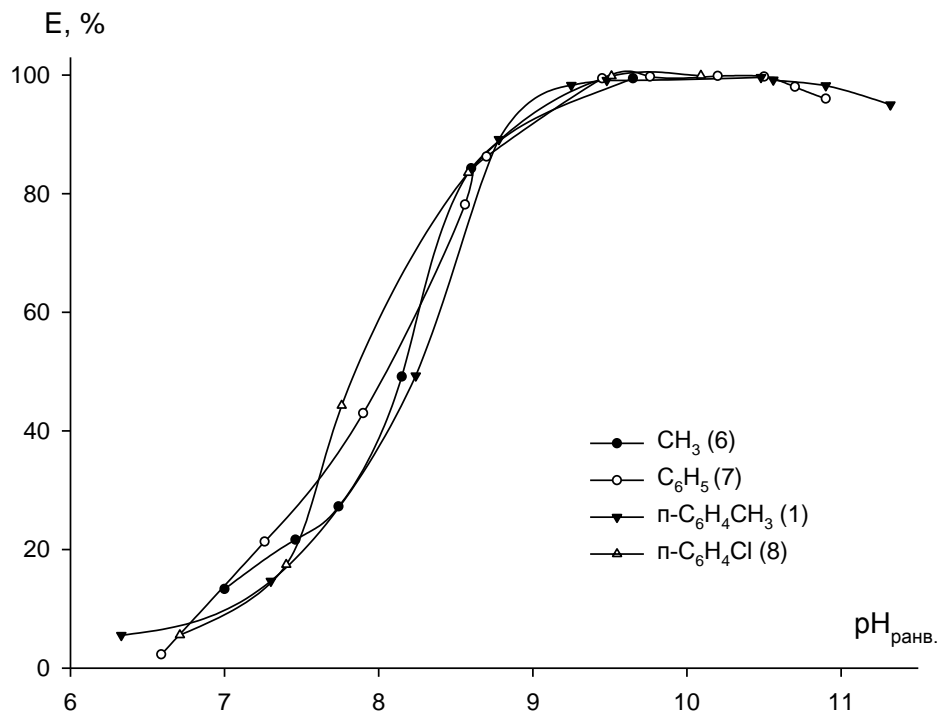
На рисунках 5.2–5.4 представлены зависимости степени экстракционного извлечения Cu(II), Ni(II) и Co(II) соединениями ряда СТГ-II.



**Рисунок 5.2.** Зависимость степени экстракционного извлечения Cu(II) (E, %) с рядом СТГ-II от  $\text{pH}_{\text{равн.}}$  раствора: экстрагент –  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л (HL) в *n*-ксилоле;  $C_{Cu(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $V_O:V_B = 1:2$ ;  $\tau = 3$  мин.



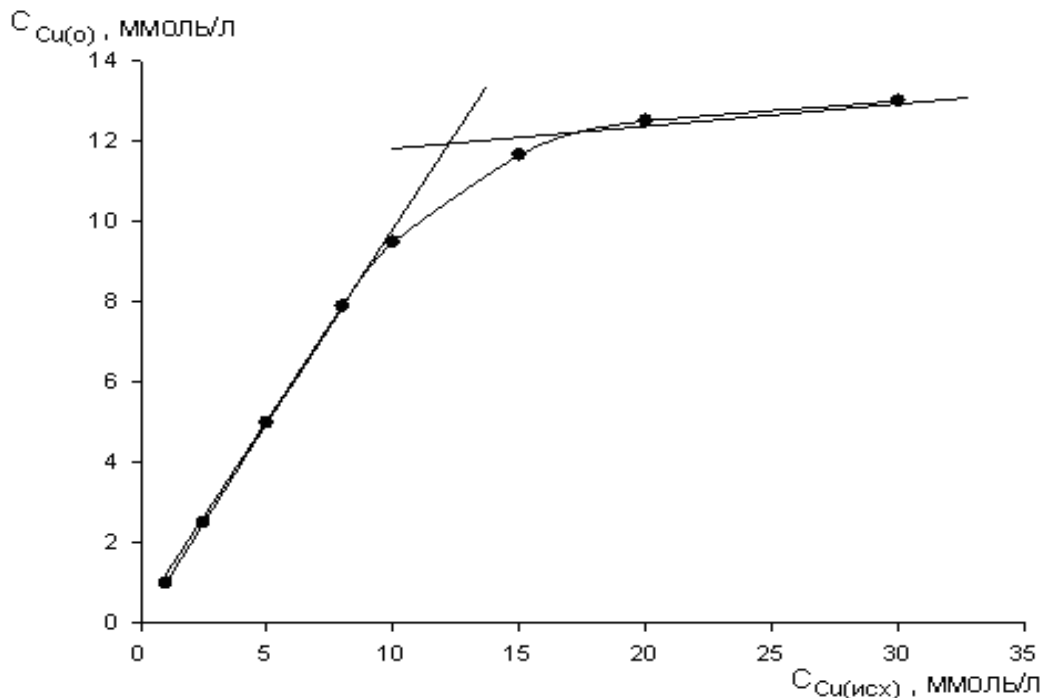
**Рисунок 5.3.** Зависимость степени экстракционного извлечения Ni(II) (E, %) с рядом СТГ-II от pH<sub>равн.</sub> раствора: экстрагент –  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л (HL) в *n*-ксилоле;  $C_{Ni(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $V_O:V_B = 1:2$ ;  $\tau = 3$  мин.



**Рисунок 5.4.** Зависимость степени экстракционного извлечения Co(II) (E, %) с рядом СТГ-II от pH<sub>равн.</sub> раствора: экстрагент –  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л (HL) в *n*-ксилоле;  $C_{Co(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $V_O:V_B = 1:2$ ;  $\tau = 3$  мин.

Для комплексов Cu(II) и Ni(II) с реагентом (6) (метильный заместитель при сульфонильной группе) при  $pH > 8$  наблюдается понижение растворимости в *n*-ксилоле.

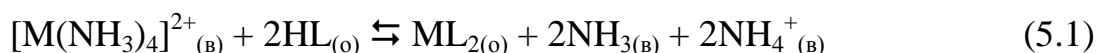
Состав комплексов с цветными металлами в органической фазе был определен методом насыщения. В классическом варианте метода насыщения при постоянной концентрации металла и переменной концентрации лиганда (HL) не удалось получить плато на кривой насыщения в разумных интервалах концентраций, что свидетельствует об образовании в процессе экстракции малоустойчивого комплекса [72]. На рисунке 5.5 (пример для Cu(II)) представлены результаты исследования, в которых варьируется концентрация M(II) при постоянной концентрации HL. Из рисунка 5.5 видно, что насыщенный металлом  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствор реагента (8) в *n*-ксилоле содержит  $1,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л Cu(II), что практически соответствует её теоретическому значению ( $1,25 \cdot 10^{-2}$  моль/л) для комплекса состава  $[Cu(II)]:[HL] = 1:2$ .



**Рисунок 5.5.** Определение состава экстрагируемого комплекса Cu(II) с соединением (8) методом насыщения: экстрагент –  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л (8) в *n*-ксилоле;  $C_{KCl} = 0,1$  моль/л;  $V_O:V_B = 1:1$ ;  $pH \sim 8,5$ ;  $\tau = 3$  мин;  $\lambda = 600$  нм,  $l = 1$  см.

В предыдущем разделе установлено, что реагенты ряда **СТГ-II** входят в состав комплексов  $ML_2$  в ионизированной форме в виде однозарядного иона  $L^-$ . Анализ ИК-спектров органической фазы показал, что в области  $3000\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний связей N-H. Следовательно, можно утверждать, что реагенты ряда **СТГ-II** в процессе экстракции образуют также комплекс  $ML_2$ .

Процесс экстракции  $M(II)$  в аммиачном растворе соединениями ряда **СТГ-II** можно описать следующим уравнением:



Сдвиг  $pH_{равн.}$  водной фазы в более кислую область по сравнению с  $pH_{исх.}$  подтверждает уравнение (5.1).

Согласно уравнению 5.1 выражение для концентрационной константы экстракции имеет вид [102]:

$$K_{ex} = \frac{[ML_2][NH_4^+]^2[NH_3]^2}{[(M(NH_3)_4)^{2+}][HL]^2}, \quad (5.2)$$

где, моль/л:

- $[(M(NH_3)_4)^{2+}]$  – равновесная концентрация ионов металлов в водной фазе(II);
- $[ML_2]$  – равновесная концентрация комплекса  $M(II)$  в органической фазе, равная концентрации  $M(II)$  в органической фазе, моль/л.
- $[HL]$  – равновесная концентрация реагента в органической фазе;
- $[NH_3]$  – равновесная концентрация аммиака;
- $[NH_4^+]$  – равновесная концентрация ионов аммония.

Значения равновесных концентраций  $M(II)$  в водной и органической фазе брали из изотерм экстракции. На рисунке 5.6 приведен пример изотерм экстракции  $M(II)$  реагентом (1). Как следует из характера изотерм (более крутая форма),  $Co(II)$  и  $Zn(II)$  извлекаются эффективнее по сравнению с  $Cu(II)$  и  $Ni(II)$ .

Экспериментально определяемая концентрация катионов  $M(II)$  в водной фазе представляет собой сумму концентраций следующих ионов (5.3):

$$C_M^{\text{огт}} = [M^{2+}] + [M(NH_3)^{2+}] + [M(NH_3)_2^{2+}] + [M(NH_3)_3^{2+}] + [M(NH_3)_4^{2+}] + [M(NH_3)_5^{2+}] + [M(NH_3)_6^{2+}] + [M(OH)^+] + [M(OH)_2] + [M(OH)_3^-] + [M(OH)_4^{2-}] \quad (5.3)$$

В работе [103] показано, что предположение о том, что весь  $M(II)$  находится в виде  $[M(NH_3)_4^{2+}]$ , значительно упрощает расчеты и не сказывается на значениях констант экстракции.

Равновесная концентрация лиганда  $[HL]$  определяется уравнением (5.4):

$$[HL] = C_0 - 2[ML_2], \quad (5.4)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация реагента, моль/л;

Равновесная концентрация катионов аммония выражается уравнением (5.5):

$$[NH_4^+] = [NH_4^+]_I + [NH_4^+]_{II}, \quad (5.5)$$

где  $[NH_4^+]_I$  – концентрация ионов аммония, выделившихся в процессе экстракции  $M(II)$  (равна  $2[ML_2]$ ), моль/л;

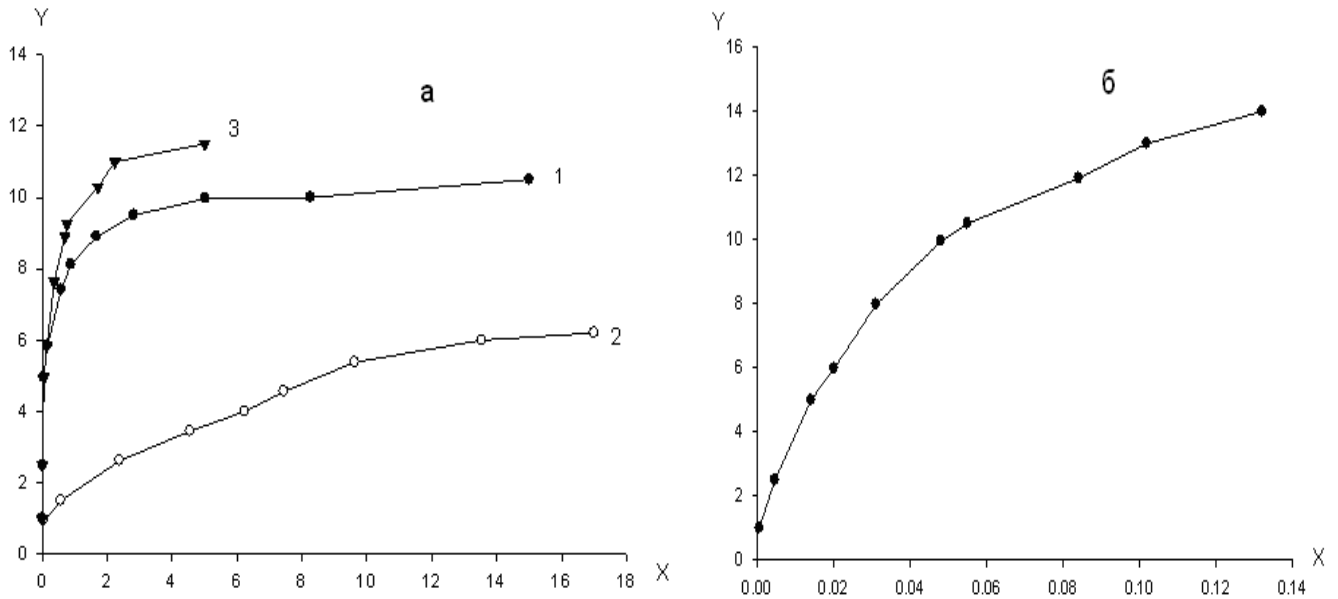
$[NH_4^+]_{II}$  – концентрация ионов аммония, образовавшихся в результате диссоциации водного раствора аммиака, моль/л. Она рассчитывается по формуле (5.6):

$$[NH_4^+]_{II} = \frac{K \cdot [NH_4OH]}{[OH^-]}, \quad (5.6)$$

где  $K$  – константа ионизации аммиака ( $1,76 \cdot 10^{-5}$  [92]).

Концентрацию аммиака считали величиной постоянной и равной начальному значению, так как при построении изотерм он был использован в большом избытке.

Значения концентрационных констант экстракции, рассчитанные по уравнению (5.2), приведены в таблице 5.1.



**Рисунок 5.6.** Изотермы экстракции цветных металлов реагентом (1) в *n*-ксилоле в аммиачных растворах.

*a*- изотермы экстракции: 1 – Cu(II), 2 – Ni(II), 3 – Zn(II); *б*- изотерма экстракции Co(II).  $X - C_{M(II)}$  в водной фазе (ммоль/л),  $Y - C_{M(II)}$  в органической фазе (ммоль/л); экстрагент –  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $V_O:V_B = 1:1$ ;  $C_{KCl} = 0,1$  моль/л;  $pH_{равн.} \sim 9-10$ ;  $\tau = 3$  мин.

Таблица 5.1 – Значения  $\lg K_{ex}$  комплексов цветных металлов с этил 2-(арил-, метил)сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилатами (СТГ-II) в аммиачных растворах ( $pH \sim 9-10$ ,  $C_{KCl} = 0,1$  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 меньшую экстракционную способность, что

объясняется меньшей растворимостью его комплексов с ЦМ (кроме Co(II)) в *n*-ксилоле.

Так как технологические аммиачные растворы цветных металлов обычно содержат соли аммония, было изучено их влияние на экстракцию меди(II) и никеля(II).

Из таблицы 5.2 видно, что присутствие солей  $\text{NH}_4^+$  подавляет экстракцию исследуемым реагентом. Самое сильное влияние на извлечение ионов Cu(II) оказывает  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , степень извлечения Cu(II) снижается до 20 % при его концентрации 0,08 моль/л. На степень извлечения Ni(II)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  влияет сильнее, чем  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , снижая степень извлечения до 69 % при его концентрации 0,04 моль/л.

Таблица 5.2 – Влияние солей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на экстракции Cu(II) и Ni(II) этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатом (1) в *n*-ксилоле

$$C_{(1)} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; C_{M(II)} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; V_o:V_e = 1:2; pH \sim 9,$$

$$C_o(\text{NH}_4\text{OH}) = C_o(\text{соль аммония}) = 0,04 \text{ моль/л}$$

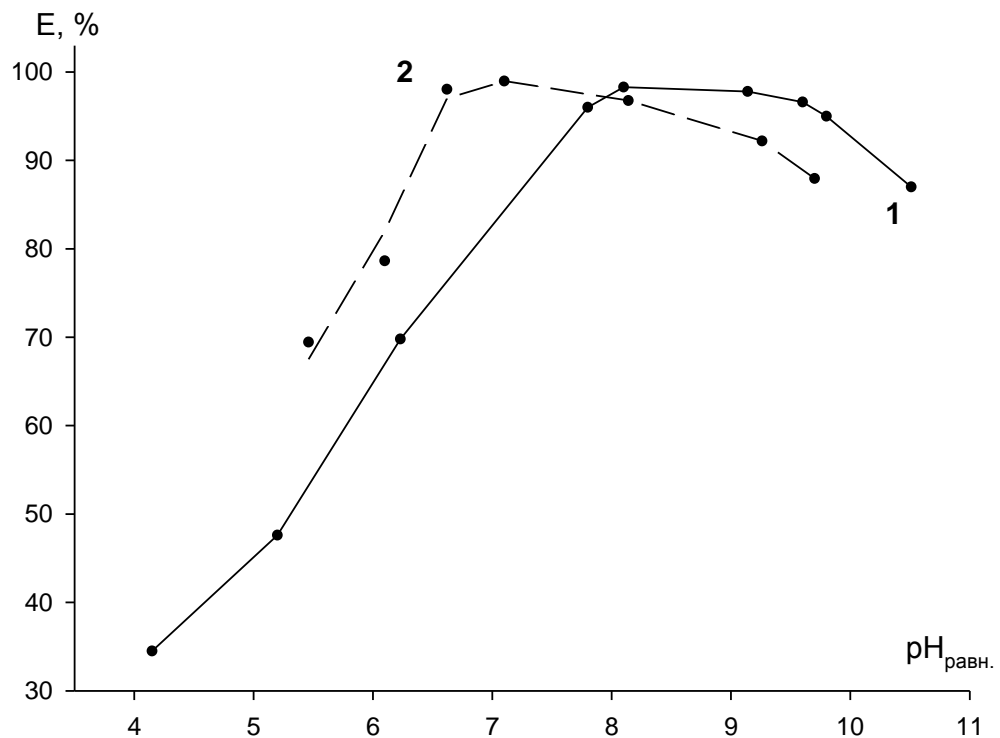
[NH <sub>4</sub> OH]: [соль]	E <sub>Cu(II)</sub> , %			E <sub>Ni(II)</sub> , %		
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl
–	99,3	99,3	99,3	99,9	99,9	99,9
1:1	59,2	50,0	86,0	69,3	93,4	87,3
1:2	36,4	20,0	66,7	36,3	81,1	69,9
1:5	13,5	0,3	29,0	11,4	45,9	23,7

Таким образом, показана удовлетворительная экстракционная способность реагентов СТГ-II в аммиачных растворах. Следует отметить, что в процессе экстракции реагенты не переносят аммиак, но незначительная концентрация солей аммония существенно снижает извлечение цветных металлов.



## 5.2. Ионная флотация Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) из модельных растворов

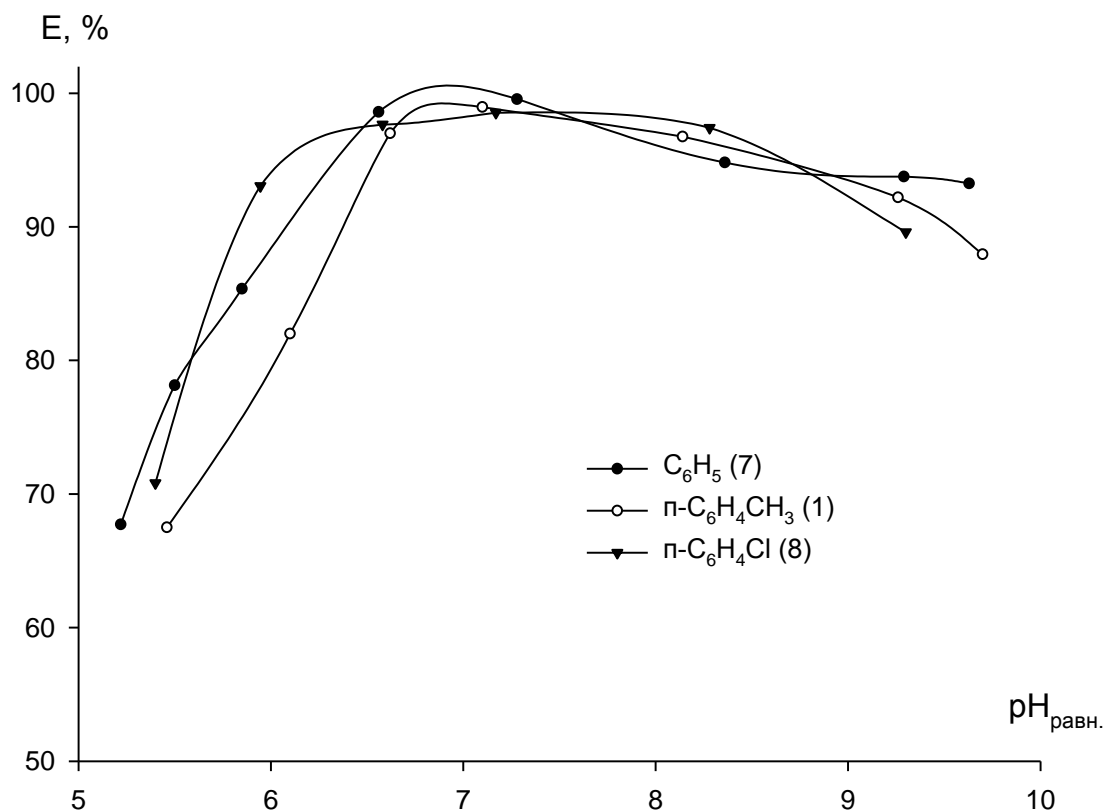
Реагенты ряда СТГ-II исследованы в качестве собирателей для ионной флотации цветных металлов. На рисунке 5.7 в качестве примера представлена зависимость степени извлечения меди(II) с реагентом (1) методом осаждения и ионной флотацией от  $pH_{\text{равн}}$ . Интервал значений  $pH$  извлечения в случае ИФ значительно сужается и сдвигается в более кислую область. Для других ионов M(II) получены аналогичные закономерности.



**Рисунок 5.7.** Зависимость степени извлечения Cu(II) (E, %) методом осаждения (1) и ионной флотацией (2) с соединением (1) от  $pH_{\text{равн}}$  раствора:  $C_{\text{исх}}Cu = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $[M(II)]:[HL] = 1:2$ ;  $pH$  регулировали введением раствора  $NH_4OH$ ;  $\tau = 10$  мин.

На примере ионов Cu(II) изучено влияние заместителя при сульфонильной группе в ряду реагентов (1, 7, 8) на эффективность флотации (рисунок 5.8). Видно, что область  $pH$  количественного извлечения меди наибольшая для реагента (8). Минимальная остаточная концентрация (C, мг/л) ионов Cu(II) в ряду СТГ-II увеличивается в последовательности: (1)  $\leq$  (7) < (8). Существенное

влияние на остаточные концентрации ионов  $M(II)$  в процессе флотации оказывают размеры частиц сублата (соединения, в составе которого ионы  $M(II)$  извлекаются из раствора). В случае реагентов (1) и (7) сублаты хлопьевидные, хорошо флотируемые; (8) – мелкодисперсные, что затрудняет их закрепление на поверхности воздушного пузырька. Установлено, что для количественного извлечения всех исследуемых ионов  $M(II)$  достаточно 5 минут.



**Рисунок 5.8.** Зависимость степени извлечения  $Cu(II)$  с рядом СТГ-II от  $pH_{равн.}$  раствора:  $C_{исх}Cu = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $[M(II)]:[HL] = 1:2$ ;  $pH$  регулировали введением раствора  $NH_4OH$ ;  $\tau = 10$  мин.

По совокупности изученных свойств (растворимость, свойства комплексных соединений) в качестве собирателя из ряда СТГ-II был выбран этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензотиофен-3-карбоксилат (1).

В таблице 5.3 представлены данные по влиянию количества реагента на степень извлечения  $M(II)$ . Видно, что уже при соотношении  $[M(II)]:[HL] = 1:0,25$  происходит их количественное извлечение. Обычно меньшего, чем

стехиометрическое, расхода собирателя достаточно в случае «флотации осадков I рода» или «флотации гидрофобизированных осадков [104]. Ионы металлов сначала осаждаются в виде труднорастворимого соединения с последующей гидрофобизацией поверхности осадка подходящим собирателем [105]. В нашем случае происходит гидрофобизация поверхности гидроксидов металлов, присутствующих в аммиачных растворах наряду с их аммиакатами.

Таблица 5.3 – **Ионная флотация цветных металлов с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатом (1, HL) в аммиачных растворах (pH. ~ 9,0)**

$C_{исх}$  мг/л: Cu (II) – 28,67; Co(II) – 29,31; Ni(II) – 27,54; Zn(II) – 38,96; Cd(II) – 48,09

[M(II)]:[HL]	E, %				
	Cu	Co	Ni	Zn	Cd
1:0,25	98,2	98,4	98,6	99,3	99,3
1:0,50	97,5	98,1	98,9	96,9	99,1
1:0,75	95,8	95,7	96,6	96,9	99,2
1:1	96,6	95,9	92,4	96,9	98,1
1:1,5	92,5	90,7	90,7	95,4	93,8
1:2	89,2	76,1	82,9	91,4	89,6

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 pH. В ИК-спектрах сублатов наблюдаются полосы поглощения, характерные для комплексов реагента (1) с ЦМ: 1560–1690  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие C=O-связи сложноэфирные группы лиганда; 1145–1165 и 1316–1325  $\text{см}^{-1}$  – соответственно симметричные и асимметричные валентные колебания  $\text{SO}_2$ -группы; а также широкий контур полосы в области 3430–3520  $\text{см}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям OH-групп.

Элементный анализ также показал, что извлекаемые в пену продукты не являются индивидуальными веществами (таблица 5.4). Завышенные результаты

элементного анализа по металлу и заниженные – по всем элементам, образующим лиганды, подтверждают предположение о составе сублата.

Таблица 5.4 – **Элементный анализ сублатов, полученных в процессе ионной флотации цветных металлов с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатом (1, HL) в аммиачных растворах (pH. ~ 9,0)**

	М.м.	Доля элементов, мас. %									
		Вычислено, %					Найдено, %				
		C	H	N	S	M(II)	C	H	N	S	M(II)
[CuL <sub>2</sub> ]	820,50	52,65	4,87	3,41	15,59	7,74	44,22	4,55	2,93	13,64	13,46
[CoL <sub>2</sub> ]	814,93	53,01	4,91	3,44	15,71	7,23	47,09	4,94	3,08	14,26	9,25
[NiL <sub>2</sub> ]	814,70	53,03	4,91	3,44	15,70	7,21	45,84	4,78	3,02	11,53	9,69
[ZnL <sub>2</sub> ]	822,37	52,58	4,90	3,41	15,60	7,95	36,11	3,94	2,39	11,54	20,34
[CdL <sub>2</sub> ]	869,41	49,73	4,64	3,22	14,75	12,93	34,95	3,42	2,25	10,21	22,60

Представляло интерес изучить флотацию цветных металлов из растворов, содержащих низкие концентрации M(II). В таблицах 5.5, 5.6 представлены результаты соответственно индивидуальной и коллективной флотации ЦМ с концентрациями порядка 4–8 мг/л ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) из аммиачных растворов. Остаточная концентрация ионов металлов составила, мг/л: Cu(II) – 0,023, Co(II) – 0,05, Ni(II) – 0,05, Cd(II) – 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. В таблице 5.6 для сравнения приведены результаты флотации металлов в виде их гидроксидов. Видно, что степень извлечения в этом случае ниже, чем при флотации с собирателем (1).

Таблица 5.5 – Ионная флотация цветных металлов с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилатом (1, HL) в аммиачных растворах ( $pH \sim 9,0$ )

$C_{исх}$  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
1:0,25	99,9	99,0	97,4	99,7	96,1
1:0,50	99,9	99,9	96,5	99,9	99,2
1:0,75	99,6	99,7	96,5	99,9	98,7
1:1	96,6	99,9	96,5	99,9	96,4
1:1,5	86,2	99,9	96,5	99,9	97,3
1:2	90,3	99,9	94,2	97,3	96,6

Таблица 5.6 – Коллективная флотация цветных металлов с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилатом (1, HL) в аммиачных растворах ( $pH \sim 9,0$ )

$C_{исх}$  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
Коллективная флотация с реагентом					
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
Коллективная флотация гидроксидов					
	66,7	47,4	45,2	74,4	94,3

Установлено, что возможна регенерация собирателя: флотируемые осадки легко разрушаются растворами серной кислоты (0,5 моль/л) с образованием растворов сульфатов металлов и выделением реагента.

### 5.3. Выводы к главе 5

1. Исследованы закономерности экстракционного извлечения Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) из аммиачных растворов реагентами ряда этил 2-(арил-,

метил)сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатов (СТГ-II). Определен состав экстрагируемых комплексов, предложен механизм извлечения цветных металлов, рассчитаны константы экстракции.

2. Показана удовлетворительная экстракционная способность соединений СТГ-II в аммиачных растворах. Следует отметить, что в процессе экстракции реагенты не переносят аммиак, но незначительная концентрация солей аммония существенно снижает извлечение цветных металлов.

3. Установлена принципиальная возможность применения сульфонильных производных аминотиофенов (СТГ) в качестве флотационных собирателей ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II). 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); соотношение [M(II)]:[HL] = 1:0,75;  $\tau = 5$  минут) составляет  $\geq 99$  %. Основные результаты представлены в работах [76, 78].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### 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:  $pK_a/pK_{aH} = -0,170 \sigma_{para} + 0,948$  ( $R^2 = 0,986$ ). 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 с 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 и корреляционные зависимости  $-\lg(PR/PR_H)$  от значений  $\sigma$ -констант Гаммета для ряда **СТГ-II**. 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 минут, составляет более 99 %. Остаточные концентрации Cu(II), Co(II), Zn(II) соответствуют нормам ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

#### **Перспективы дальнейшей разработки темы**

Дальнейшее модифицирование химической структуры реагентов, например, варьированием длины алкильных радикалов при сульфонильной группе, а также размера циклического углеводородного фрагмента в 4 и 5 положениях тиофенового кольца.

Определение констант устойчивости и рентгеноструктурные исследования комплексных соединений реагентов с цветными металлами.

Апробация 2-сульфониламино-3-замещенных тиофенов в качестве собирателей для ионной флотации на реальных объектах предприятий горнодобывающего комплекса.

Исследование возможности применения металлокомплексов в качестве катализаторов для отверждения эпоксидных материалов.



**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Eller, G. A. First synthesis of 3-acetyl-2-aminothiophenes using the Gewald reaction / G. A. Eller, W. Holzer // *Molecules*. – 2006. – V. 11. – № 5. – P. 371–376.
2. Бабичев, Ф. С. Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и аминогрупп / Ф. С. Бабичев, Ю. А. Шаранин, В. А. Промоненков; под ред. Ф. С. Бабичева. – Киев : Наук. думка, 1987. – 240 с.
3. Puterova, Z. Gewald reaction: synthesis, properties and applications of substituted 2-aminothiophenes / Z. Puterova, A. Krutosikova, D. Vegh // *Arkivoc*. – 2010. – (i). – P. 209–246.
4. Mishra, R. Synthesis, properties and biological activity of thiophene: A review / R. Mishra, K. K. Jha, S. Kumar, I. Tomer // *Der Pharma Chemica*. – 2011. – V. 3. – № 4. – P. 38–54.
5. Huang, Y. The Gewald multicomponent reaction / Y. Huang, A. Domling // *Molecular Diversity*. – 2011. – V. 15. – № 1. – P. 3–33.
6. Buchstaller, H. P. Synthesis of Novel 2-Aminothiophene-3-carboxylates by Variations of the Gewald Reaction / H. P. Buchstaller, C. D. Siebert, R. H. Lyssy, I. Frank, A. Duran, R. Gottschlich, C. R. Noe // *Monatshefte für Chemie*. – 2001. – V. 132. – P. 279–293.
7. Sabnis, R. W. The Gewald reaction in dye chemistry / R. W. Sabnis // *Coloration Technology*. – 2016. – V. 132. – № 1. – P. 49–82.
8. Usta A. Effect of irradiation on ethyl 2-amino-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carboxylate: an ESR study / A. Usta, M. Birey, N. Sari, A. Altundas, D. Nartop // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2012. – V. 25. – № 4. – P. 309–313.
9. Oliveira, J. G. B. Ethyl 2-(3-phenylthioureido)-5,6-dihydro-4H-cyclopenta[b]thiophene-3-carboxylate / J. G. B. de Oliveira, F. J. B. Mendonca Junior, M. A. de Lima, C. A. de Simone, J. A. Ellena // *Acta Crystallographica*. – 2012. – № 8. – P. o2360.

10. Vasu Methyl 2-(acetylamino)-4,5,6,7-tetrahydro-1-benzothiophene-3-carboxylate / Vasu, K. A. Nirmala, D. Chopra, S. Mohan, J. Saravanan // *Acta Crystallographica*. – 2004. – V. 60. – № 9. – P. o1654–o1655.
11. Akkurt, M. Methyl 2-(2-hydroxybenzylideneamino)-4,5,6,7-tetrahydro-1-benzothiophene-3-carboxylate / M. Akkurt, S. Karaca, A. M. Asiri, O. Büyükgüngör // *Acta Crystallographica*. – 2008. – V. 64. – № 5. – P. o869.
12. Kubicki, M. Crystal and Molecular Structures of Two 2-Aminothiophene Derivatives / M. Kubicki, G. Dutkiewicz, H. S. Yathirajan, P. Dawar, A. R. Ramesha, A. S. Dayananda // *Crystals open access journal*. – 2012. – V. 2. – № 3. – P. 1058–1066.
13. Mukhtar, A. Ethyl 2-benzamido-4,5,6,7-tetrahydro-1-benzothiophene-3-carboxylate / A. Mukhtar, M. N. Tahir, M. A. Khan, M. N. Khan // *Acta Crystallographica*. – 2010. – V. 66. – Part 10. – P. o2652.
14. Farghaly, T. A. Synthesis, azo-hydrazone tautomerism and antitumor screening of N-(3-ethoxycarbonyl-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[b]thien-2-yl)-2-arylhydrazono-3-oxobutanamide derivatives / T. A. Farghaly, A. A. Zeinab // *Arkivoc*. – 2008. – V. 17. – P. 295–305.
15. Gouda, M. A. Chemistry of 2-aminothiophene-3-carboxamide and related compounds / M. A. Gouda, M. A. Berghot, G. E. ABD El-ghani, K. M. Elattar, Abd El Galil M. Khalil // *Turkish Journal of Chemistry*. – 2011. – V. 35. – № 6. – P. 815–837.
16. El-Mekabaty, A. Chemistry of 2-amino-3-carbethoxythiophene and Related Compounds / A. El-Mekabaty // *Synthetic Communications*. – 2014. – V. 44. – № 1. – P. 1–31.
17. Gewalt, K. 2-aminothiophene ausmethylenaktiven nitrilen, carbonylverbindungen and schwefel / K. Gewalt, E. Schinke, H. Bottcher // *Chemische Berichte*. – 1966. – V. 99. – P. 94–100.
18. Huang, X. A facile and practical one-pot synthesis of multisubstituted 2-aminothiophenes via imidazole-catalyzed Gewalt reaction / X. Huang, J. Liu, J. Ren, T. Wang, W. Chen, B. Zeng // *Tetrahedron*. – 2011. – V. 67. – P. 6202–6205.

19. Moeinpour, F. Cesium Carbonate as a Heterogeneous Base Catalyst for Synthesis of 2-Aminothiophenes via Gewald Reaction / F. Moeinpour, R. Omidinia, N. Dorostkar-Ahmadi, B. Khoshdeli // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2011. – V. 32. – № 6. – P. 2091–2092.
20. Treu, M. Microwave-assisted parallel synthesis of fused heterocycles in a novel parallel multimode reactor / M. Treu, T. Karner, R. Kousek, H. Berger, M. Mayer, D. B. McConnell, A. Stadler // *Journal of Combinatorial Chemistry*. – 2008. – V. 10. – P. 863–868.
21. Sibor, J. Syntheses of some new five-membered heterocycles containing selenium and tellurium / J. Sibor, P. Pazdera // *Molecules*. – 1996. – V. 1. – P. 157–162.
22. Mekheimer, R. A. Solar thermochemical reactions II: Synthesis of 2-aminothiophenes via Gewald reaction induced by solar thermal energy / R. A. Mekheimer, M. A. Ameen, K. U. Sadek // *Chinese Chemical Letters*. – 2008. – V. 19. – № 7. – P. 788–790.
23. El-Dossoki, F. I. Electric conductance and semi-empirical studies on two thiophene derivatives/metalcation complexation / F. I. El-Dossoki // *Journal of Molecular Liquids*. – 2008. – V. 142. – P. 53–56.
24. Altundas, A. Synthesis and biological activity of new cycloalkylthiophene-Schiff bases and their Cr(III) and Zn(II) complexes / A. Altundas, N. Sarı, N. Colak, H. Ogutcu // *Medicinal Chemistry Research*. – 2010. – V. 19. – № 6. – P. 576–588.
25. Бурлов, А.С. Металлохелаты с азометиновыми лигандами нового типа – производными салицилиден-3-карбоэтокси-4,5-диметилтиофена / А. С. Бурлов, Е. Н. Шепеленко, И. С. Васильченко, А. С. Анцышкина, П. В. Матуев, С. А. Николаевсий, Г. С. Бородкин, В. С. Сергиенко, В. А. Брень, А. Д. Гарновский // *Координационная химия*. – 2006. – Т.32. – № 12. – С. 916–921.
26. Mohanan, K. Synthesis, characterization, thermal stability, reactivity, and antimicrobial properties of some novel lanthanide(III) complexes of 2-(N-salicylideneamino)-3-carboxyethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene / K. Mohanan,

S. N. Devi // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2006. – V. 32. – № 8. – P. 600–609.

27. Thankamony, M. Synthesis, spectral studies, thermal decomposition kinetics, reactivity and antibacterial activity of some lanthanide(III) nitrate complexes of 2-(N-indole-2-one)amino-3-carboxyethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiophene / M. Thankamony, K. Mohanan // *Indian Journal of Chemistry*. – 2007. – V. 46A. – № 2. – P. 247–251.

28. Mohanan, K. Synthesis, spectroscopic characterization, and thermal decomposition kinetics of some lanthanide(III) nitrate complexes of 2-(N-o-hydroxyacetophenone)amino-3-carboxyethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene / K. Mohanan, M. Thankamony, B. Sindhu Kumari // *Journal of Rare Earths*. – 2008. – V. 26. – № 4. – P. 463–468.

29. Thankamony, M. Lanthanum(III) chloride complexes with heterocyclic schiff bases Synthesis, spectroscopic characterization and thermal studies / M. Thankamony, B. Sindhu Kumari, G. Rijulal, K. Mohanan // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2009. – V. 95. – № 1. – P. 259–266.

30. Balzarini, J. 2-aminothiophene-3-carboxylic acid ester derivatives as novel highly selective cytostatic agents / J. Balzarini, J. Thomas, S. Liekens, S. Noppen, W. Dehaen, R. Romagnoli // *Invest New Drugs*. – 2014. – V. 32. – № 1. – P. 200–210.

31. Khan, K. M. Identification of potent urease inhibitors via ligand- and structure-based virtual screening and in vitro assays / K. M. Khan, A. Wadood, M. Ali, Z. Ullah, Z. Ul-Haq, M. A. Lodhi, M. Khan, S. Perveen, M. I. Choudhary // *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. – 2010. – V. 28. – P. 792–798.

32. Hafez, H. N. Design and synthesis of 3-pyrazolyl-thiophene, thieno[2,3-d]pyrimidines as new bioactive and pharmacological activities/ H. N. Hafez, A. B. A. El-Gazzar // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2008. – V. 18. – № 19. – P. 5222–5227.

33. Nikolakopoulos, G. 2-Aminothiophene-3-carboxylates and carboxamides as adenosine A1 receptor allosteric enhancers / G. Nikolakopoulos, H. Figler, J. Linden, P. J. Scammells // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2006. – V. 14. – P. 2358–2365.
34. Mishra, R. Synthesis and antimicrobial evaluation of novel thiophene derivatives / R. Mishra, I. Tomer, S. Kumar // *Pelagia Research Library Der Pharmacia Sinica*. – 2012. – V. 3. – № 3. – P. 332–336.
35. Wardakhan, W. W. Screening for antidepressant, sedative and analgesic activities of novel fused thiophene derivatives / W. W. Wardakhan, O. M. E. Abdel-Salam, G. A. Elmegeed // *Acta Pharmaceutica*. – 2008. – V. 58. – P. 1–14.
36. Abdou, M. M. Thiophene-Based Azo Dyes and Their Applications in Dyes Chemistry / M. M. Abdou // *American Journal of Chemistry*. – 2013. – V. 3. – № 5. – P. 126–135.
37. Yen, M. S. Synthesis and solvent characteristics of bis(aryl) monoazo dyes derived from polysubstituted-2-aminothiophene derivatives / M. S. Yen, I. J. Wang // *Dyes and Pigments*. – 2005. – V. 67. – P. 183–188.
38. Hallas, G. Synthesis and properties of novel aziridinyl azo dyes from 2-aminothiophenes–Part 1: Synthesis and spectral properties / G. Hallas, J.-H. Choi // *Dyes and Pigments*. – 1999. – V. 40. – P. 99–117.
39. Maradiya, H. R. Synthesis of 2-azobenzo[b]thiophene derivatives and their application on nylon fibre / H. R. Maradiya, V. S. Patel // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2002. – V. 38. – № 3. – P. 281–286.
40. Maradiya, H. R. Synthesis of azobenzo[b]thiophene derivatives and their dyeing performance on polyester fibre / H. R. Maradiya // *Turkish Journal of Chemistry*. – 2001. – V. 25. – P. 441–450.
41. Sabnis, R. W. Synthesis of Azo Benzo[b]thiophene Derivatives and their Application as Disperse Dyes / R. W. Sabnis, D. W. Rangnekar // *Dyes and Pigments*. – 1989. – V. 10. – P. 295–302.

42. Karci, F. Synthesis and tautomeric structures of some novel thiophene-based bis-heterocyclic monoazo dyes / F. Karci, F. Karci // *Journal of Molecular Structure*. – 2012. – V. 1024. – P. 117–122.
43. Chan, L. Discovery of thiophene-2-carboxylic acids as potent inhibitors of HCV NS5B polymerase and HCV subgenomic RNA replication. Part 1: Sulfonamides / L. Chan, S. K. Das, T. J. Reddy, C. Poisson, M. Proulx, O. Pereira, M. Courchesne, C. Roy, W. Wang, A. Siddiqui, C. G. Yannopoulos, N. Nguyen-Ba, D. Labrecque, R. Bethell, M. Hamel, P. Courtemanche-Asselin, L. L'Heureux, M. David, O. Nicolas, S. Brunette, D. Bilimoria, J. Bedard // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2004. – V. 14. – P. 793–796.
44. Wang, W. Design, synthesis and biological evaluation of novel 3,4,5-trisubstituted aminothiophenes as inhibitors of p53–MDM2 interaction. Part 1 / W. Wang, S. Shangguan, N. Qiu, C. Hu, L. Zhang, Y. Hu // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2013. – V. 21. – P. 2879–2885.
45. Granovsky, A. A. Firefly version 8 [Электронный ресурс] / A. A. Granovsky // – Режим доступа: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
46. El-Subbagh, H. I. Antitumor screening of new cyclopenteno[b]thiophene, benzo[b]thiophene, thieno[2,3-c]pyridine and pyrido[4',3':4,5]thieno[2,3-d]pyrimidine analogs / H. I. El-Subbagh // *Saudi Pharmaceutical Journal*. – 1999. – V. 7. – Issue 1–2. – P. 34–38.
47. El-Subbagh, H. I. Synthesis and antitumor activity of certain thienopyridine and pyridothienopyrimidine derivatives / H. I. El-Subbagh // *Saudi Pharmaceutical Journal*. – 1997. – V. 5. – Issue 1. – P. 23–28.
48. Шведов, В. И. Функциональные производные тиофена. XVI. Тозиламинотифены / В. И. Шведов, И. А. Харизоменова, Н.В. Медведнва, А. Н. Гринев // *Химия гетероциклических соединений*. – 1977. – № 2. – С. 204–206.
49. Moneer, A. A. Synthesis of certain benzo[b]thieno[2,3-b]-1H-azepin-5-ones and benzo[b]thieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-ones of possible pharmacological activity / A. A.

Moneer, M. M. Ismail, A. N. Osman, B. Abd-El-Fattah, K. M. Ghoneim // *Egyptian Journal of Pharmaceutical Sciences.* – 1999. – V. 39. – Issue 4–6. – P. 399–408.

50. Tenora, L. The synthesis of two regioisomeric aldehydes with a tetrahydrobenzo[b]thiophene. Scaffold and their application in solvent-free intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition reactions / L. Tenora, S. Man, E. Van Den Berge, M. Potacek // *Synthesis.* – 2016. – V. 48. – Issue 15. – P. 2429–2437.

51. Patent US 20040171603A1 Inhibitors of mycobacterial serine/threonine protein kinases for the treatment of mycobacterial infections / Pato, J., Keri, G., Orfi, L., Waczek, F., Horvath, Z., Banhegyi, P., Szabadkai, I., Marosfalvi, J., Hegymegi-Barakonyi, B., Szekelyhidi, Z., Greff, Z., Choidas, A., Bacher, G., Missio, A., Koul, A.; assignee Hung, U.S. Pat. Appl. Publ. 51 pp., Cont.-in-part of Appl. No. PCT/EP03/03697. PCT filed 18.11. 2003; date of patent 2.09.2004.

52. Patent Germany 2003084947 A1 4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene derivatives and methods for medical intervention against mycobacterial infections / Missio, A., Bacher, G., Koul, A., Choidas. A.; assignee Axxima Pharmaceuticals A.-G., Germany, PCT Int. Appl. 94 pp. Patent 2003. PCT filed 9.04. 2003; date of patent 16.10.2003.

53. Patent Japan 2016148145 A1 Pyrazolo[1,5-a]pyrimidine compound and its use for prevention or treatment of infection by Pneumovirinae viruses / Kanuma, K., Kawaguchi, T., Kurosaka, J., Yamaguchi, T., Ogata, Y., Iwakiri. K.; assignee Taisho Pharmaceutical Co., Ltd., Japan, PCT Int. Appl. 304pp. Patent 2016. PCT filed 15.03. 2016; date of patent 22.09.2016.

54. Osman, N. A. Discovery of novel Tetrahydrobenzo[b]thiophene and pyrrole based scaffolds as potent and selective CB2 receptor ligands: The structural elements controlling binding affinity, selectivity and functionality / N. A. Osman, A. Ligresti, C. D. Klein, M. Allara, A. Rabbito, V. Di Marzo, K. A. Abouzid, A. H. Abadi // *European Journal of Medicinal Chemistry.* – 2016. – V. 122. – P. 619–634.

55. Babu, M. Synthesis and antimicrobial activities of highly functionalized novel  $\beta$ -lactam and thiazolidine-grafted tetrahydrobenzothiophenes / M. Babu, K. Pitchumani, P. Ramesh // *Medicinal Chemistry Research.* – 2013. – V. 22. – P. 2964–2974.

56. Patent USA 2012051318 A1 Preparation of sulfonamide compounds as antiobesity agents / Zahler, R., Dyke, H. J., Pallin, T. D., Cramp. S.M.; assignee: Zafgen Corporation, USA, PCT Int. Appl. 102 pp. Patent 2012. PCT filed 12.10. 2011; date of patent 19.04.2012.
57. Patent USA 20022028829 A2 Preparation of hydroxamic acid peptide deformylase inhibitors as antibacterial agents / Chong, L., Frechette, R., Scott, C., Tester, R., Smith, W., Chiba, K., Sakamoto, M., Gluchowski C.; assignee: Questcor Pharmaceuticals, Inc., USA. PCT Int. Appl. 171 pp. Patent 2002. PCT filed 24.09. 2001; date of patent 11.04.2002.
58. Patent USA 2001038561 A1 Screening, preparation, and use of peptide deformylase inhibitors as antibacterial agents / Frechette, R., Davis, S., Jaeger, C., Chong, L., Knap, A., Witherell, G., Moehle, C., Gluchowski. C.; assignee: Questcor Pharmaceuticals, Inc., USA. PCT Int. Appl. 77 pp. Patent 2001. PCT filed 27.11. 2000; date of patent 31.05.2001.
59. Crochet, R. A. Synthesis of substituted thieno[2,-3-b]-pyrroles / R. A. Crochet, J. T. Boatright, C. D. Blanton, C. T. Wie, W. E. Hochozler // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1974. – V. 11. – Issue 2. – P. 143–150.
60. Koebel, R. F. Synthesis of thieno[2,3-b]-azepin-4-ones as potential antineoplastic agents / R. F. Koebel, L. L. Needham, C. D. Blanton, Jr. Witt // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 1975. – V. 18. – Issue 2. – P. 192–194.
61. Гевальд, К. Методы синтеза и реакции 2-аминотиофенов / К. Гевальд // *Химия гетероциклических соединений*. – 1976. – № 10. – С. 1299–1315.
62. Sheldrick, G. M. SHELXL / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica*. – 2008. – V. A64. – P. 112–122.
63. Радушев, А. В. Физико-химические свойства N- (2-гидроксиэтил) алкиламинов / А. В. Радушев, Д. В. Колташев, Т. Ю. Насртдинова, М. Г. Щербань, Л. Г. Чеканова, М. Д. Плотникова // *Журнал прикладной химии*. – 2010. – Т. 83. – № 8. – С. 1369–1373.



64. Чеканова, Л. Г. Определение гидразидов и 1,2-диацилгидразинов алифатических кислот кондуктометрическим титрованием / Л. Г. Чеканова, А. В. Радусhev, В. Ю. Гусев, Е. А. Сазонова // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. – № 5. – С. 496–499.
65. Петрухин, О. М. Аналитическая химия. Химические методы анализа / О. М. Петрухин. – М.: Химия, 1992. – 400 с.
66. Чеканова, Л. Г. Физико-химические свойства 1,2-диацилгидразинов – производных алифатических карбоновых кислот / Л. Г. Чеканова, А. В. Радусhev, А. Е. Леснов, Е. А. Сазонова // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72. – № 8. – С. 1315–1319.
67. Абросимов, В. К. Экспериментальные методы химии растворов: денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы / В. К. Абросимов, В. В. Королев, В. Н. Афанасьев и др.; отв. ред. А. М. Кутепов. – М.: Наука, 1997. – 351 с.
68. Бернштейн, И. Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / И. Я. Бернштейн, Ю. Л. Каминский. – Л.: Химия, 1986. – 116 с.
69. Инцеди, Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди, О. М. Петрухин, Б. Я. Спиваков. – М.: Мир, 1979. – 376 с.
70. Желтвай, И. И. Кислотно-основные и комплексообразующие свойства 10-карбоксиметил-9-акридола / И. И. Желтвай, В. В. Спинул // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 4. – С. 684–689.
71. 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.
72. Чеканова, Л. Г. Комплексообразование этил 2-арил(алкил)-сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатов с ионами цветных металлов 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.

73. Брицке, М. Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ / М. Э. Брицке. – М.: Химия, – 1982. – 224 с.
74. Булатов, М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
75. Золотов, Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений / Ю. А. Золотов. – М.: Наука, 1968. – 295 с.
76. 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.
77. Гиндин, Л. М. Экстракционные процессы и их применение / Л. М. Гиндин. – М.: Наука, 1984. – 144 с.
78. 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.
79. Умланд, Ф. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. – М.: Мир, 1975. – 531с.
80. Денеш, И. Титрование в неводных средах / И. Денеш; под ред. И. П. Белецкой. – М.: Мир, 1971. – 414 с.
81. Казицина, Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М.: МГУ, 1979. – 237 с.
82. Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики: учебник для хим. фак. ун-тов / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М.: Высш. шк., 1984. – 463 с.
83. Нейланд, О. Я. Органическая химия: учеб. для хим. спец. вузов / О. Я. Нейланд. – М.: Высш. шк., 1990. – 751 с.
84. Андрюков, К. В. Зависимость константы распределения в системе октанол-вода от структурных параметров N-алкилзамещенных производных антралиловой кислоты, рассчитанных полуэмпирическими методами / К. В. Андрюков, Л. М.

Коркодинова, Ю. Л. Данилов, М. И. Вахрин, О. Л. Визгунова // *Фундаментальные исследования*. – 2012. – № 7(2). – С. 437–440.

85. Коркодинова, Л. М. Исследования взаимосвязи структуры с противовоспалительной активностью N-алкилзамещенных производных антраниловой кислоты с использованием коэффициента распределения октанол-вода / Л. М. Коркодинова, К. В. Андрюков, Г. А. Вейхман, О. С. Ендальцева, О. Л. Визгунова // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 6(6). – С. 1468–1472.

86. Коркодинова, Л. М. Корреляция констант ионизации с гипогликемической активностью в ряду замещенных амидов N-ацил-5-бром(5-йод) антраниловых кислот / Л. М. Коркодинова, К. В. Андрюков, О. Б. Кремлёва, В. П. Котегов // *Успехи современного естествознания*. – 2016. – № 8(0). – С. 25–30.

87. Акимов, А. И. Практикум по спектроскопии / А. И. Акимов, В. В. Лебедева, Л. В. Левшин, В. В. Михайлин. – М.: МГУ, 1976. – 320 с.

88. Дикерсон, Р. Основные законы химии / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. – М.: Мир, 1982. – 652 с.

89. 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.

90. Шведов, В. И. Новый метод синтеза эфиров тиофен-3-карбоновых кислот / В. И. Шведов, В. К. Рыжкова, А. Н. Гринев // *Химия гетероциклических соединений*. – 1967. – № 6. – С. 1010–1014.

91. Mitsumori, S. Synthesis and biological activity of various derivatives of a novel class of potent, selective, and orally active prostaglandin D2 receptor antagonists. / S. Mitsumori, T. Tsuru, T. Honma, Y. Hiramatsu, T. Okada, H. Hashizume, S. Kida, M. Inagaki, A. Arimura, K. Yasui, F. Asanuma, J. Kishino, M. Ohtani // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2003. – V. 46. – Issue 12. – P. 2446–2455.

92. Марч, Дж. Органическая химия: реакции, механизмы и структура: в 4 т. / Дж. Марч. – М.: Мир, 1987–1988. Т. 1. – 381 с.; Т. 2. – 504 с.

93. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / Сайкс П. – М.: Химия, 1977. – 320 с.
94. Черножуков, Н. И. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов / Н. И. Черножуков; под ред. А. А. Гуреева, Б. И. Бондаренко.– М.: Химия, 1978. – 424 с.
- 95.Чеканова, Л. Г. Равновесия в растворах при комплексообразовании симметричных 1,2-диацилгидразинов с ионами меди(II) и некоторых d-элементов: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Чеканова Лариса Геннадьевна. – Пермь, 2002. – 120 с.
96. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
97. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия: учеб. Для хим.-технолог. Спец. вузов. – 4-е изд. перераб. и доп. / Л. И Антропов. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.
98. Тананаев, Н. А. Теоретические основы аналитической химии, ч. I / Н. А. Тананаев. – Св.: УПИ, 1956. – 170 с.
99. Грибов, В. Д. Квантовая химия / В. Д. Грибов, С. П. Муштакова. – М.: Гардарики, 1999. – 387 с.
100. Glick, M. D. The Crystal Structure of Tetraphenylthieno[3,4-c]thiophene, a Nonclassical Thiophene / M. D. Glick, R. E. Cook // Acta Crystallographica. – 1972. – V. B28. – P. 1336–1339.
101. Когановский, А. М. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
102. Гусев, В. Ю. Физико-химические свойства гидразидов и их взаимодействие с ионами некоторых d-элементов: дис. ...д-ра хим. наук: 02.00.04 / Гусев Вадим Юрьевич. – Пермь, 2012. – 237 с.
103. Батуева, Т. Д. Физико-химические свойства N',N'-диоктилгидразидов алифатических карбоновых кислот и их комплексообразование с ионами меди(II)

/ Т. Д. Батуева, А. В. Радушев, Л. Г. Чеканова, В. Ю. Гусев, В. И. Карманов // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54. – № 1. – С. 146–150.

104. Скрылев, Л. Д. Адсорбционно-мицелярная модель процесса флотационного выделения ионов тяжелых металлов в форме труднорастворимых осадков первого рода / Л. Д. Скрылев, Т. Л. Скрылева, Г. Н. Колтыкова // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1998. – № 3. – С. 3–6.

105. Скрылев, Л. Д. Калиевые соли жирных кислот как флотационные собиратели ионов свинца / Л. Д. Скрылев, Л. М. Лопатенко, Л. А. Синькова // Химия и технология воды. – 1985. – Т. 7. – № 3. – С. 14–18.