

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 543.42.062:546.562  
DOI 10.17223/24135542/9/6

**Н.А. Вердизаде, К.А. Кулиев**

*Азербайджанский государственный педагогический университет  
(г. Баку, Азербайджан)*

### **Синтез и строение смешаннолигандных комплексов меди(II) с дитиолфенолами и гетероциклическими диаминами**

*Синтезированы комплексы нитрата меди(II) с дитиолфенолами (2,6-дитиол-4-метилфенол и 2,6-дитиол-4-этилфенол) в присутствии гетероциклических диаминов. В качестве гетероциклических диаминов использованы фенантролин (Фен), батофенантролин (БФен) и 2,2'-дипиридил (Дип) 1:2. Спектрофотометрическими методами изучены реакции комплексообразования. Структура комплекса Си–ДТМФ–Фен исследована методами ИК-спектроскопии, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа.*

**Ключевые слова:** медь; экстракционно-фотометрический метод; дитиолфенолы; гетероциклические амины.

#### **Введение**

Современное развитие аналитической химии характеризуется интенсивным использованием комплексных соединений ионов металла с органическими реагентами для разделения, концентрирования и количественного определения различных элементов. Успешное решение химико-аналитических задач возможно при достаточно полной информации об оптимальных условиях образования комплексов и их физико-химических свойствах и составах.

Медь относится к числу металлов, обладающих хромоформными свойствами. Поэтому среди многочисленных фотометрических методов определения меди имеются методы, основанные на использовании окрашенных реагентов с хромоформными группами, и методы, в которых применяют бесцветные реагенты [1]. Медь проявляет сильное сродство к обычным донорным атомам (O, N, S). Кроме аминов, фенольных или спиртовых оксисоединений применяются меркаптаны, тиокислоты и другие соединения. S-аналоги кислородсодержащих соединений наиболее реакционноспособны по отношению к меди [2].

Дитизоновый, дитиокарбоматный, купроиновый и купризоновый методы, а также метод с применением бис(циклогексанон)оксалилдигазона об-

ладают высокой избирательностью; наибольшей чувствительностью обладает дитизиновый метод [3].

Для экстракционно-спектрофотометрического определения меди(II) предложен изонитрозопропиофенон [4]. Разработана чувствительная и селективная методика спектрофотометрического определения меди(II) в сплавах и воде [5].

В неионно-мицеллярной среде фотометрическим методом определяли следовые количества Cu(II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в присутствии нейтрального поверхностно-активного вещества, Тритон X-100 [6].

Предложены спектрофотометрические методики определения меди в некоторых экологических и биологических объектах с использованием салицилальдегидбензоилгидразона [7], ализарина желтого Р и триизобутилфосфата [8] и лейкокристалла фиолетового [9].

Согласно гипотезе аналогий, реакции с реагентами типа R-SH возможны для ионов элементов, образующих малорастворимые в воде сульфиды [10]. Разработаны методики определения элементов в виде разнолигандных комплексов с 2-гидрокси-5-галогентиофенолами и 2,6-дитиол-4-алкилтиофенолами в присутствии гидрофобных аминов [11–13].

Цель исследования – изучить взаимодействие меди(II) с дитиолфенолами (2,6-дитиол-4-метилфенолом(ДТМФ) и 2,6-дитиол-4-этилфенолом(ДТЭФ)) в присутствии гетероциклических диаминов (Ам). Из гетероциклических диаминов использованы фенантролин (Фен), батофенантролин (БФен) и 2,2'-дипиридил (Дип).

### **Методика эксперимента**

*Реагенты и растворы.* Для приготовления исходного раствора (1 мг/мл) меди 3,9296 г свежеперекристаллизованного  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяли в воде, прибавляли 2 капли концентрированной серной кислоты и разбавляли в мерной колбе водой до 1 л [14]. Растворы с концентрацией 0,1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора. В работе использовали 0,01 М растворы ДФ и Ам в хлороформе. Дитиолфенолы очищали переосаждением из этанольных растворов прибавлением воды и затем перегонкой.

В качестве экстрагента применены очищенный хлороформ и этанол.

Ионную силу растворов, равную  $\mu = 0,1$ , поддерживали постоянной введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1М раствор NaOH. Все использованные реагенты имели квалификацию ч. д. а. или х. ч.

*Аппаратура.* Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2 и СФ-26. Значение pH водной фазы контролировали при помощи прибора И-120.2 со стеклянным электродом.

Спектры ЯМР реагентов снимали на импульсном Фурье-спектрометре фирмы Bruker (Германия) при рабочей частоте 300,18 МГц, в растворах дейтерированного бензола при комнатной температуре. Относительное

содержание протонов различных структурных групп определяли интегрированием соответствующих полос резонансного поглощения.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре фирмы Bruker.

Процесс термолиза соединений изучали на дериватографе системы «Shimadzu TGA-50H» на воздухе в интервале 20–1 000°C, скорость нагревания 10 град./мин. Исследуемое вещество и эталон нагревали в платиновых тиглях.

РСА проведено на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (MoK $\alpha$ -излучение,  $I = 0,71073$  А, графитовый монохроматор,  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование).

**Методика.** В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 0,1–0,8 мл (с интервалом 0,1 мл) исходного раствора меди, 2,0 мл 0,01 М раствора ДФ и 2,5 мл 0,01 М раствора Ам. Необходимое значение pH устанавливали добавлением 1 М раствора NaOH. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 5 мин органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 590 нм.

### Результаты и их обсуждение

ДФ и его производные с медью образуют окрашенные комплексы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Заряд комплексов установлен методом электромиграции ионов и методом электрофореза на бумаге. При изучении электромиграции данного комплекса в U-образной трубке с двумя кранами наблюдалось движение окрашенных в оранжевый цвет ионов к положительному полюсу. На этом основании сделан вывод о том, что окрашенные комплексы являются анионами. При введении в систему аминов наблюдается переход анионных комплексов в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК). При электролизе растворов РЛК комплексов не наблюдали их передвижения ни к аноду, ни к катоду даже после длительного пропускания тока, т.е. они электрически нейтральны. Опыты вели обычным способом, в U-образной трубке с двумя кранами при напряжении 180–200 В и силе тока 0,5–0,8 мА. Электролиз проводили на протяжении 3 ч.

Комплексообразующие реагенты (ДТМФ и ДТЭФ) представляют собой трехосновную слабую кислоту и в зависимости от pH среды могут существовать в молекулярной и двух анионных формах. Реагенты синтезированы по известной методике [15]. Синтезированные соединения охарактеризованы физико-химическими методами: ИК- и ЯМР-спектроскопия (рис. 1) [16–18].

ДТМФ-ИК (KBr, см $^{-1}$ ): – 3460  $\nu$  (ОН), 2570  $\nu$  (SH), 2962 и 2872  $\nu$  (–CH $_3$ ), 1555  $\delta$  (C $_6$ H $_5$ ), 1450  $\delta_{as}$  (CH $_3$ ).

$^1$ НЯМР (300,18 МГц, C $_6$ D $_6$ ):  $\delta$  5,24 (s, 1H– ОН),  $\delta$  3,38 (s, 2H – 2SH),  $\delta$  7,11 (s, 2H Ar–H),  $\delta$  2,38 (s, 3H –CH $_3$ ).

ДТЭФ-ИК (KBr,  $\text{см}^{-1}$ ) – 3460  $\nu$  (OH), 2575  $\nu$  (SH), 2965 и 2874  $\nu$  ( $-\text{CH}_3$ ), 1555  $\delta$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1460  $\delta_{\text{as}}$  ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ).

$^1\text{H}$ ЯМР (300,18 МГц,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  5,19 (s, 1H–OH),  $\delta$  3,32 (s, 2H– 2SH),  $\delta$  7,11 (s, 2H Ar–H),  $\delta$  2,59 (s, 2H  $-\text{CH}_2-$ ),  $\delta$  1,22 (s, 3H  $-\text{CH}_3$ ).

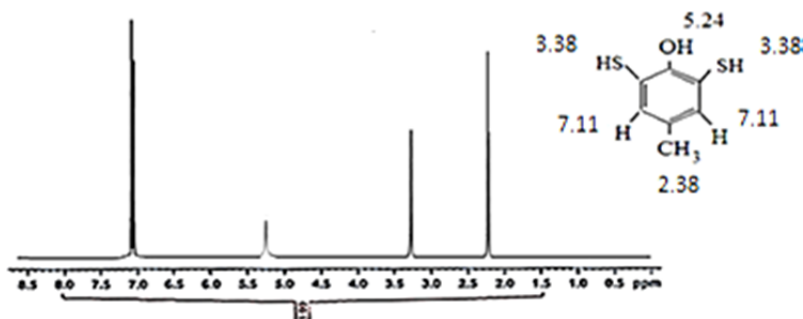


Рис. 1.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ДТМФ

**Выбор экстрагента.** Для экстракции РЛК были испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, *n*-бутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 98,2–98,8% меди(II) в виде РЛК. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание меди в органической фазе определяли фотометрически – диэтилдитиокарбаминатом после реэкстракции, а в водной – по разности.

**Влияние pH водной фазы.** Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при pH = 5,8–8,5. При pH раствора  $\geq 10$  экстракция РЛК практически не наблюдается, что, видимо, связано с увеличением концентрации в водном растворе неэкстрагирующегося комплекса  $[\text{CuR}_2]^{4-}$ , так как диссоциация  $\text{H}_3\text{R}$  по второй сульфгидрильной группе продолжает возрастать. Зависимость оптической плотности от pH представлена на рис. 2. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах pH подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения.

**Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания.** РЛК меди образуются в присутствии большого избытка комплексообразующих реагентов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является  $0,8 \cdot 10^{-3}$  и  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л концентрации ДФ и Ам соответственно.

РЛК меди с ДФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5 мин.

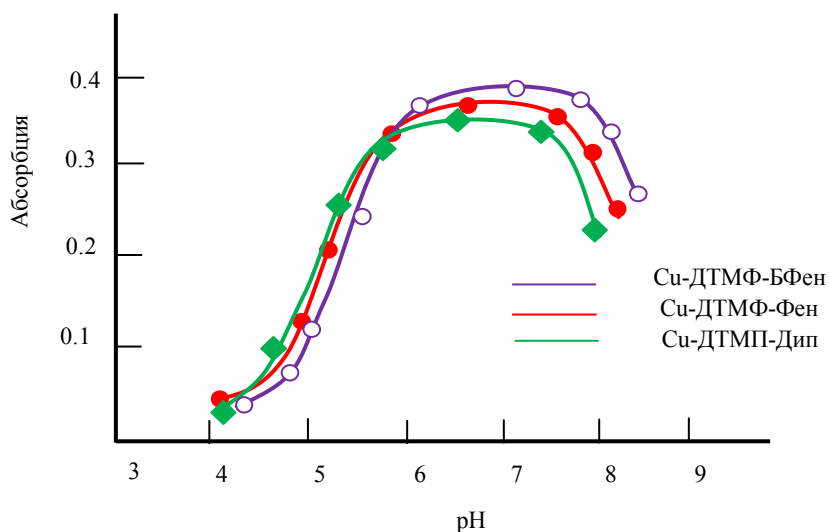


Рис. 2. Зависимость оптической плотности РЛК меди(II) от pH водной фазы.  
 $C_{Cu} = 1,875 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C_{DTMF} = 0,8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{Am} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\lambda = 490 \text{ nm}$ ;  $l = 0,5 \text{ cm}$

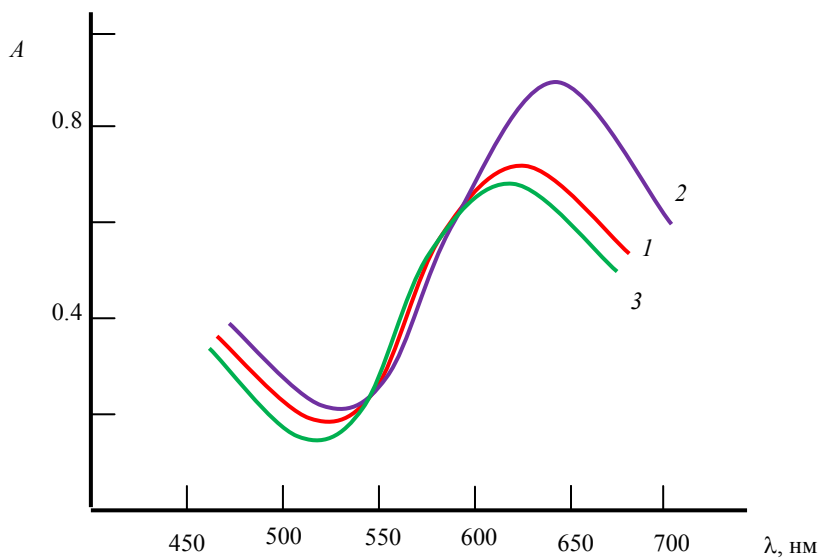


Рис. 3. Спектры поглощения комплексов меди (II) с ДТЭФ и Ам:  
 1 – Cu – ДТЭФ–Фен; 2 – Cu – ДТЭФ–БФен; 3 – Cu – ДТЭФ–Дип;  
 $C_{Cu} = 1,875 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C_{DTЭФ} = 0,8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{Am} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ; СФ-26;  $l = 1 \text{ cm}$

**Спектры поглощения.** Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании меди с дитиофенолами и Ам наблюдается при 629–640 нм (рис. 3). Дитиолфенолы максимально поглощают при 274–276 нм. Контрастность реакций высока: исходные реагенты почти бесцветны, а комплексы – зеленого цвета. Окрашенные хлороформные экстракты дитиолфенолятно-аминных (безметалльных) комплексов максимально поглощают при 320–330 нм.

Молярные коэффициенты поглощения составляют  $(3,28\text{--}4,82) \times 10^4$ . С увеличением молярной массы молярные коэффициенты поглощения комплексов повышаются.

**Состав и строение комплексов.** Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода [19]. Соотношение компонентов в РЛК Cu : ДФ : Ам = 1 : 1 : 1. При экстракции комплексов меди(II) с ДФ и Ам молекулы хлороформа не входят в состав экстрагирующихся комплексов; сольватное число, характеризующееся значением тангенса угла наклона, в данном случае равно нулю.

Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой меди является  $\text{Cu}^{2+}$  [20, 21]. При этом число протонов, вытесняемых  $\text{Cu}^{2+}$  из одной молекулы дитиолфенола, оказалось равным 1.

В ИК-спектрах комплекса Cu(ДТМФ)Фен в области  $950\text{--}960\text{ см}^{-1}$  появляется интенсивная полоса поглощения, которая отсутствует в спектрах реагента (рис. 4). Эта полоса обусловлена валентным колебанием связи метал–лиганд. Исчезновение ярко выраженной полосы при  $2\,580\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемое в спектре ДТМФ, и появление в ИК-спектрах комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорят о том, что одна из –SH групп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения в области  $3\,200\text{--}3\,600\text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $3\,460\text{ см}^{-1}$  показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании связи с металлом. Обнаружение полос поглощения при  $1\,370\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие координированного фенантролина [16, 18].

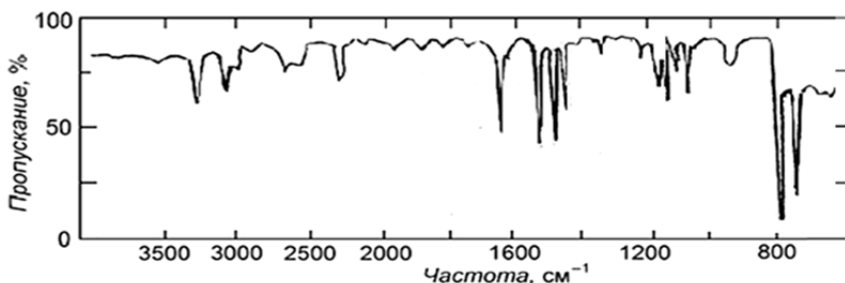


Рис. 4. ИК-спектры комплекса меди(II) с ДТМФ и Фен

Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ( $\gamma = 1,05\text{--}1,08$ ) [22].

Термогравиметрическое исследование комплекса  $\text{Cu}(\text{ДТМФ})\text{Фен}$  показало, что его термическое разложение протекает в три стадии: при 60–120°C улетучивается вода (потеря массы – 4,16%), при 340–390°C разлагается Фен (потеря массы 41,7%), а при 490–510°C – ДТМФ (потеря массы 39,35%). Конечный продукт термолитиза комплекса –  $\text{CuO}$  (рис. 5).

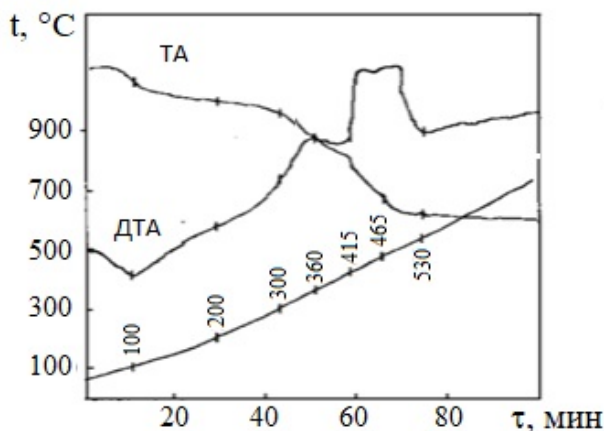


Рис. 5. Термограмма комплекса меди(II) с ДТМФ и Фен

pH полного осаждения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  равно 8–10, однако pH начала осаждения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  составляет 5,5. При комплексообразовании  $\text{Cu}(\text{II})$  с ДФ и Ам не протекает гидролиз ионов меди (II), так как связи  $\text{Cu}^{2+}\text{--ДФ}$  и  $\text{Cu}^{2+}\text{--Ам}$  прочнее, чем  $\text{Cu}^{2+}\text{--ОН}$ .

Элементный анализ ДТМФ и  $\text{Cu}(\text{ДТМФ})\text{Фен}$  приведен в табл. 1.

Таблица 1

Элементный анализ ДТМФ и  $\text{Cu}\text{--ДТМФ}\text{--Фен}$

Лиганд (комплекс)	Mг	Эмпирическая формула	Найдено (вычислено), %		
			C	O	S
ДТМФ	172,28	$\text{C}_7\text{H}_8\text{OS}_2$	48,84	9,30	37,21
			48,92	9,35	37,13
$\text{Cu}\text{--ДТМФ}\text{--Фен}$	432,06	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}_2$	52,82	7,41	14,84
			53,02	7,48	14,73

В табл. 2. приведены основные спектрофотометрические характеристики РЛК меди(II).

**Исследование комплекса меди(II) с ДТМФ и Фен рентгеноструктурным методом.** Исследование монокристалла проведено на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073$  Å, графитовый монохроматор,  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование). Методом РСА установлена молекулярная структура этого соединения. Исследование соединения  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{ДФ})(\text{Фен})]$  методом РСА показало, что его кристаллическая структура состоит из дискретных одноядерных комплексов.

Таблица 2

## Характеристика РЛК меди с ДФ и Ам

Соединение	рН		$\lambda$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg\beta$	$\lg K_p$	$\lg K_{эк}$
	образова- ния и экстрак- ции	опти- мальная						
Сu–ДТМФ–Фен	3,3–8,5	6,7–7,9	630	356	3,45	11,62	6,70	10,25
Сu–ДТМФ–БФен	3,5–8,8	6,6–8,1	635	361	4,37	11,94	6,79	10,32
Сu–ДТМФ–Дип	3,4–8,5	6,5–7,9	629	355	3,28	11,47	6,64	10,21
Сu–ДТЭФ–Фен	3,5–8,3	6,3–7,5	635	359	3,70	10,82	6,71	10,33
Сu–ДТЭФ–БФен	3,4–8,1	6,4–7,7	640	364	4,82	10,96	6,81	10,47
Сu–ДТЭФ–Дип	3,2–7,9	6,2–7,4	634	360	3,61	10,52	6,73	10,29

Кристаллические структуры были решены прямыми методами с использованием SHELXS-2013 [23], уточнена полная матрица процедуры наименьших квадратов с SHELXL-2014 [24]. Кристаллографические данные и параметры дифракционного эксперимента приведены в табл. 3.

Таблица 3

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса [Cu(H<sub>2</sub>O)(ДТМФ)(Фен)]

Брутто формула	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Молекулярная масса	432,06
Температура, К	298
Излучение ( $\lambda$ , Å)	0,71073
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	C2/c
Параметры ячейки, Å <sup>o</sup>	a = 7,2526(2); b = 11,1425(4); c = 13,4661(7)
Размеры кристалла, мм	0,3182 × 0,2188 × 0,965
Углы, град.	$\alpha = 86,4^\circ$ ; $\beta = 104,5^\circ$ ; $\gamma = 90^\circ$
V, Å <sup>3</sup>	961,36(5)
Z	4
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,324
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1,290
S	1,030
F(000)	1910
Область сбора данных по $\theta$ , град.	3,04–27,35
R1 (по F для отражений с I > 2 $\sigma$ (I))	0,0370; wR2 = 0,1086
wR2 (по F2 для всех отражений)	0,0805; wR2 = 0,1279
Измерено отражений	8500
Число независимых отражений	3462
Число уточняемых параметров	237
Range of h, k, l	$h = -8 \rightarrow 11$ ; $k = -25 \rightarrow 27$ ; $l = -11 \rightarrow 10$
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0,688; 0,761
GOOF	1,060
Остаточная электронная плотность, е/Å <sup>3</sup>	0,551

Моногидрата ацетата меди(II) (0,100 г; 0,5 ммоль) растворяли в этаноле (20 мл) и прибавляли раствор фенантролина (0,09 г; 0,5 ммоль) в этаноле



(20 мл) при непрерывном перемешивании и нагревании (60°C). К полученному синему раствору добавили прозрачный раствор ДТМФ (0,086 г; 0,5 ммоль) в этаноле (20 мл). Через 15 мин перемешивания добавляли 10 мл воды. Раствор перемешивали в течение 20 мин при 60°C. Смесь выдерживали на водяной бане в течение 6 ч. Выпавшие при охлаждении до комнатной температуры (через 24 ч) монокристаллы отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Масса продукта составила 0,025 г (16,5%).

Полученное соединение (монокристалл, окрашенный в зеленый цвет) нерастворимо в воде и многих органических растворителях. В минеральных кислотах комплекс растворяется с разрушением.

Комплекс мономерный, и центральный атом координируется пятью атомами доноров. Донорное окружение меди в исследуемом комплексе состоит из 2 атомов азота, 2 атомов кислорода и атома серы ( $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}$ ). Молекулярная структура мономерного тройного комплекса изображена на рис. 6, а основные длины связей и валентные углы связей приведены в табл. 4.

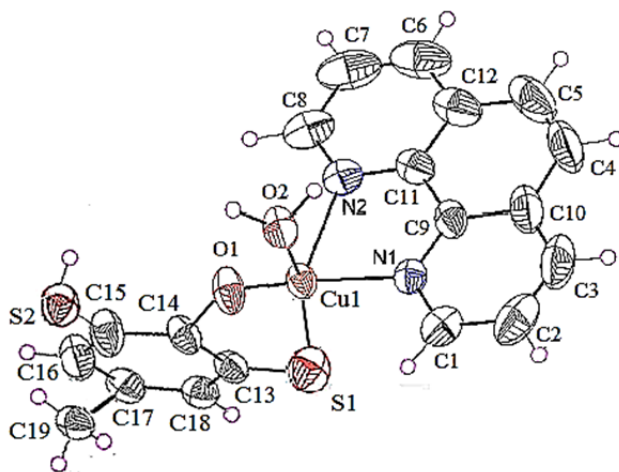


Рис. 6. Молекулярная структура комплекса  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{ДТМФ})(\text{Фен})$

Таблица 4

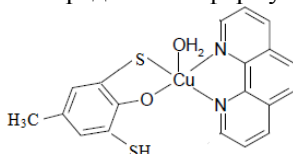
Длина связей (Å) и углы (°) между ними в комплексе  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{ДТМФ})(\text{Фен})$

Связь	Å	Угол	$\theta, ^\circ$	
Cu1–N1	2,023(2)	O1–Cu1–S1	93,47(7)	93,34(7)
Cu1–N2	2,286(2)	O1–Cu1–O2	88,16(9)	88,19(2)
Cu1–O1	1,923(3)	S1–Cu1–N1	89,57(6)	88,45(3)
Cu1–S1	2,383(2)	N1–Cu1–N2	76,95(8)	77,57(5)
Cu1–O2	1,975(2)	O2–Cu1–N2	88,25(6)	78,85(4)
		O1–Cu1–N1	173,24(9)	168,41(3)
		O2–Cu1–S1	168,45(8)	163,88(3)
		O2–Cu1–N1	86,33(5)	86,97(4)
		O1–Cu1–N2	92,23(7)	101,48(2)
		S1–Cu1–N2	97,32(6)	99,51(1)

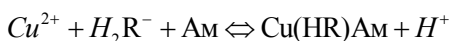
Примечание. Код симметрии: (i) – x, y, 1/2–z.

По данным РСА, координационный полиэдр центрального атома меди имеет форму искаженной квадратной пирамиды. Базисная плоскость (экваториальная плоскость) формируется атомом азота Фен [Cu1–N1 2,023 (2) Å°], фенольным атомом кислорода [Cu1–O1 1,923 (3) Å°], атомом серы (Cu1–S1 2,383 (2) Å°) лиганда (ДТМФ) и атомом кислорода молекулы воды (Cu1–O2 1,973 (2) Å°). В аксиальной позиции – второй атом азота N2 Фен, который находится в аксиальном положении (Cu1–N2 2,286 (2) Å°). Самые большие углы –  $\beta = 173,24 (8)^\circ$  для O1–Cu1–N1 и  $\alpha = 168,45 (9)^\circ$  для O2–Cu1–S1. Таким образом, параметр  $\tau$  равен  $(173,24-168,45)/60 = 0,079$ , что указывает на 93%-ную тетрагональную пирамидальную геометрию [25].

Механизм образования РЛК можно представить следующим образом. Ионы меди при взаимодействии с двумя молекулами дитиолфенолов образуют двухзарядные анионные комплексы. Добавлением Ам образуется РЛК, которые экстрагируются органическими растворителями. Учитывая соотношение реагирующих компонентов, ионную форму меди, состояния образующихся комплексов в органической фазе, число вытесняемых атомов водорода, ИК-спектроскопических, термогравиметрических и рентген-структурных исследований, а также литературные данные, состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой



Можно предположить, что при комплексообразовании происходят процессы



Величины  $K_p$ , вычисленные по формуле  $\lg K_p = \lg D - \lg [\text{Ам}]$ , приведены в табл. 3.

На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения (ПО) и предел количественного определения (ПКО) меди в виде смешаннолигандных комплексов.

Таблица 5  
Аналитические характеристики тройных комплексов меди(II)  
с дитиолфенолами и Ам

Комплексное соединение	Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл	Уравнение градуировочных графиков	ПО, нг/см <sup>3</sup>	ПКО, нг/см <sup>3</sup>	Чувствительность, нг/см <sup>2</sup>
Сu–ДТМФ–Фен	0,05–3,2	0,019+0,312x	8,8	29,0	1,86
Сu–ДТМФ–БФен	0,05–3,8	0,042+0,382x	8,6	28,4	1,46
Сu–ДТМФ–Дип	0,05–3,2	0,046+0,293x	8,7	28,7	1,95
Сu–ДТЭФ–Фен	0,06–3,4	0,011+0,345x	8,7	28,7	1,73
Сu–ДТЭФ–БФен	0,05–3,8	0,021+0,438x	8,5	28,0	1,33
Сu–ДТЭФ–Дип	0,05–3,4	0,049+0,312x	8,6	28,4	1,77

В табл. 5 приведены аналитические характеристики некоторых комплексов меди(II) с дитиолфенолами и Ам.

В табл. 6 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения меди с некоторыми уже известными [3] методиками.

Таблица 6

**Сравнительные характеристики методик определения меди**

Реагент	pH(растворитель)	$\lambda$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
<i>Известные методики</i>			
Диэтилдитиокарбаминат	4–11 (четырёххлористый углерод)	436	1,40
Купроин	4–7 (изоамиловый спирт)	546	0,64
Неокупроин	3–10 (изоамиловый спирт)	454	0,79
<i>Предлагаемые методики</i>			
ДТМФ+БФен	6,6–8,1 (хлороформ)	635	4,37
ДТМФ+Дип	6,5–7,9 (хлороформ)	629	3,28
ДТЭФ+Фен	6,9–8,2 (хлороформ)	635	3,70
ДТЭФ+Дип	6,8–8,1 (хлороформ)	634	3,61

**Влияние посторонних ионов.** Для оценки применимости ионных ассоциатов для разделения и определения меди изучено мешающее влияние посторонних ионов. Избирательность спектрофотометрического определения меди в виде изученных комплексов представлена в табл. 7.

Установлено, что большие количества щелочных, щелочно-земельных элементов,  $\text{PЗЭ}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  не мешают определению меди. Ему мешают цитраты и тартраты,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , тиомочевина. Мешающее влияние  $\text{Fe(III)}$  устраняли щавелевой кислотой;  $\text{Ti(IV)}$  – фторидом натрия или тайроном;  $\text{Hg(II)}$ -сульфит ионом;  $\text{Nb(V)}$  и  $\text{Ta(V)}$  – щавелевой кислотой, а  $\text{Mo(VI)}$  и  $\text{W(VI)}$  – фторидом натрия и щавелевой кислотой. При использовании 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты определению не мешают  $\text{Mn(VII)}$ ,  $\text{V(IV)}$ ,  $\text{Nb(V)}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{Mo(VI)}$  и  $\text{Fe(III)}$ . При использовании 0,01М раствора щавелевой кислоты определению не мешают  $\text{V(IV)}$ ,  $\text{Nb(V)}$ ,  $\text{Ta(V)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$  и  $\text{Fe(III)}$ .

Разработаны высокочувствительные, избирательные методики экстракционно-фотометрического определения меди. Методики применены для определения меди в пищевых продуктах: фасоли, пшеничных отрубях, желатине, а также в сталях различной марки.

## Выводы

1. Спектрофотометрическими методами изучены реакции комплексообразования меди(II) с дитиолфенолами (2,6-дитиол-4-метилфенол и 2,6-дитиол-4-этилфенол) в присутствии гетероциклических диаминов.

2. Установлены условия образования и экстракции, состав, физико-химические и аналитические свойства комплексов.

3. Методами ИК-спектроскопии, термического и РС анализа установлено строение комплекса  $\text{Cu-ДТМФ-Фен}$ .

Таблица 7

**Влияние посторонних ионов на определение меди с ДТЭФ и Фен,  
n = 6, P = 0,95 (взято 30 мкг Cu(II))**

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг	S <sub>r</sub>
Co(II)	50		30,5	0,05
Ni(II)	50	Цианид калия	29,8	0,02
Fe(II)	45		29,8	0,04
Cd(II)	200		29,6	0,05
Al(III)	180		29,7	0,02
Fe(III)	50	Фторид натрия	30,2	0,05
Zr(IV)	50		29,8	0,03
W(VI)	25		29,6	0,05
Hg(II)	38	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,2	0,05
Ti(IV)	30	Фторид натрия	29,6	0,03
V(IV)	20		29,8	0,06
Mo(VI)	10		30,4	0,04
Cr(III)	120		29,8	0,04
Nb(V)	50	Фторид натрия	30,3	0,05
Ta(V)	50	Фторид натрия	30,2	0,05
Pb (II)	25		30,3	0,04
Pd (II)	5		29,2	0,05
Pt(II)	8		30,3	0,05
Ag (I)	10	Иодид калия	30,2	0,05
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	50		29,2	0,04
Bi(III)	40		30,5	0,05
Ag(I)		Иодид калия	30,3	0,05
Ацетат	100		30,2	0,05
Тартрат	120		30,3	0,05
Сульфат	125		29,8	0,02
Тиомочевина	24		29,8	0,04
Фторид	100		30,2	0,05
Тиосульфат	40		30,4	0,04

4. Разработаны высокочувствительные, избирательные методики экстракционно-фотометрического определения меди. Методики применены для определения меди в пищевых продуктах: фасоли, пшеничных отрубях, желатине, а также в сталях различной марки.

### Литература

1. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. М. : Наука. 1990. 280 с.
2. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд [и др.]. М. : Мир, 1975. 531 с.
3. Марченко З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М. : Бином. Лаборатория знаний. 2007. 711 р.
4. Extractive spectrophotometric determination of copper (II) in water and alloy samples with 3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde-4-bromo phenyl hydrazone (3,4-МНВВРН) / D. Rekha [et al.] // J. Serb. Chem. Soc. 2007. Vol. 72, № 3. P. 299–310.

5. Agnihotri N.K., Singh V.K., Singh H.B. Derivative spectrophotometric determination of copper (II) in non-ionic micellar medium // *Talanta*. 1997. Vol. 45, № 2. P. 331–341.
6. Ahmed J.M., Zannat T.A Simple Spectrophotometric Method for the Determination of Copper in Some Real, Environmental, Biological, Food and Soil Samples Using Salicylaldehyde Benzoyl Hydrazone // *Pakistan J. Analitical Environmental Chem*. 2012. Vol.13, № 1. P. 22–35.
7. Рустамов Н.Х., Рустамова У.Н. Экстракционно-фотометрическое определение меди с ализариновым желтым Р и триизобутилфосфатом в пищевых продуктах // *Молодой ученый*. 2012. № 8. С. 47–50.
8. Шпигун Л.К., Шушеначев Я.В., Камилова П.М. Совместное спектрофотометрическое определение меди (II) и цинка (II) на основе их кинетического разделения в системах проточно-инжекционного анализа // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62, № 7. С. 696–704.
9. Кузнецов В.В. Применение органических аналитических реагентов в анализе неорганических веществ. М. : Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1972. 145 с.
10. 2-окси-5-хлортиофенол как новый аналитический реагент для определения ванадия (V), молибдена и вольфрама / Н.А. Вердизаде [и др.] // *Журн. аналит. химии*. 1997. Т. 52, № 10. С. 1042–1046.
11. Кулиев К. А. Изучение реакции комплексообразования молибдена (VI) и вольфрама (VI) с 2,6-дитиол-4-алкилфенолами и гидрофобными аминами // *Вестник СПбГУ*. 2015. Сер. 4. Т. 2, вып. 2. С.173–183.
12. Новый вариант окситиофенолятного определения титана / Н.А. Вердизаде [и др.] // *Всерос. конф. «Химический анализ» : тезисы докладов*. М. : ИОНХ, 2008. С. 97.
13. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М. : Изд-во АН СССР, 1964. 401 с.
14. 2,6-димеркапто-4-трет-бутилфенол как ингибитор окисления углеводов : а. с. 595304 СССР : М. Кл.<sup>2</sup> С 07С 149/36 / В.М. Фарзалиев [и др.] (СССР). № 2382698/23-04 ; заявл. 07.07.76 ; опубл. 28.02.78 ; Бюл. № 8. 4 с.
15. Иоффе Б.В., Костилов Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. М. : Высшая школа. 1984. 336 с.
16. Идентификация органических соединений / Р. Шрайнер [и др.]. М. : Мир, 1983. 704 с.
17. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск : РИО Горно-Алтайского гос. ун-та, 2009. 118 с.
18. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л. : Химия, 1986. 432 с.
19. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // *Журн. аналит. химии*. 1967. Т. 22, № 1. С. 57–64.
20. Назаренко В. А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // *Тр. комис. по аналит. химии АН СССР*. М. : Наука, 1969. Т. 17. С. 22.
21. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталинами / М.К. Ахмедли [и др.] // *Журн. неорганической химии*. 1974. Т. 19, № 8. С. 2007–2012.
22. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallografica Section A*. 2008. Vol. 64. P. 112–122.
23. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallografica Section C*. 2015. Vol. 71. P. 3–8.
24. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper (II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua [1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane] copper (II) perchlorate / A.W. Antony [et al.] // *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. 1984. Is. 7. P. 1349–1356.

25. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М. : Высшая школа, 1991. С. 250.

**Информация об авторах:**

**Кулиев Керим Аваз оглы**, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической и органической химии Азербайджанского педагогического университета (г. Баку, Азербайджан). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

**Вердизаде Наиля Аллахверди кызы**, доктор хим. наук, профессор кафедры аналитической и органической химии Азербайджанского педагогического университета (г. Баку, Азербайджан). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2017, 9, 60-76. DOI: 10.17223/24135542/9/6

---

**N.A. Verdizade, K.A. Kuliev**

*Azerbaijan State Pedagogical Universiti (Baku, Azerbaijan)*

**Synthesis and structure of mixed-ligand complexes of copper (II) with dithiolfenols and heterocyclic diamines**

*The present work is devoted to the investigation of the interaction of copper (II) with dithiolphenols (2,6-dithiol-4-methylphenol (DTMP) and 2,6-dithiol-4-ethylphenol (DTEP)) in the presence of heterocyclic diamines (AM). Among the heterocyclic diamines, phenanthroline (Phen), batofenanthroline (bphen) and 2,2'-dipyridyl (Dip) were used.*

*DTMP and DTEP with copper form colored complexes insoluble in nonpolar organic solvents. The charge of the complexes is established by the method of electromigration of ions and by the method of electrophoresis on paper. When studying the electromigration of this complex in a U-shaped tube with two cranes, the motion of the orange-colored ions to the positive pole was observed. On this basis, we concluded that the colored complexes are anions. When an amine system is introduced into the system, the transition of anionic complexes to the organic phase is observed in the form of a mixedligand complex (MLC). In the electrolysis of solutions of complex MLC complexes, their movement neither to the anode nor to the cathode was observed even after a long current transmission, i.e., they are electrically neutral. The experiments were carried out in the usual way, in a u-shaped tube with two cranes at a voltage of 180-200 V and in a current of 0.5–0.8 ma. Electrolysis was carried out for 3 hours.*

*Complexing reagents (DTMP and DTEP) are a tribasic weak acid and, depending on the Ph of the medium, can exist in molecular and two anionic forms. The reagents were synthesized according to a known method. Synthesized compounds are characterized by physicochemical methods: IR and NMR spectroscopy.*

*DTMP-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): – 3460  $\nu$  (OH), 2570  $\nu$ (SH), 2962  $\nu$  2872  $\nu$ (–CH<sub>3</sub>), 1555  $\delta$ (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1450  $\delta_{\text{as}}$  (CH<sub>3</sub>).*

*<sup>1</sup>H NMR (300.18 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  5.24 (s, 1H- OH),  $\delta$  3.38 (s, 2H – 2SH),  $\delta$  7.11 (s, 2H Ar–H),  $\delta$  2.38 (s, 3H –CH<sub>3</sub>).*

*DTEP-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): – 3460  $\nu$  (OH), 2575  $\nu$ (SH), 2965  $\nu$  2874  $\nu$ (–CH<sub>3</sub>), 1555  $\delta$ (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1460  $\delta_{\text{as}}$  (–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>).*

*<sup>1</sup>H NMR (300.18 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  5.19 (s, 1H- OH),  $\delta$  3.32(s, 2H – 2SH),  $\delta$  7.11 (s, 2H Ar-H),  $\delta$  2.59 (s, 2H –CH<sub>2</sub>–),  $\delta$  1.22 (s, 3H –CH<sub>3</sub>).*

*Non-aqueous solvents were tested for the extraction of MLC: chloroform, 1,2-dichloroethane, carbon tetrachloride, benzene, chlorobenzene, toluene, xylene, n-butanol, isopentanol and diethyl ether. The best extractants were chloroform, dichloroethane and carbon tetrachloride. With a single extraction with chloroform, 98.2–98.8% of copper (II)*

is recovered in the form of MLC. Further studies were carried out with chloroform. The copper content in the organic phase was determined by photometric-diethyldithiocarbamate after stripping, and in the aqueous phase by the difference.

A study of the dependence of complexation on Ph showed that the optimum acidity interval at which the optical density is maximal and constant is at Ph = 5.8–8.5. At the Ph of solution 10, the extraction of MLC is practically not observed, which is apparently due to an increase in the concentration in the aqueous solution of the non-extracting complex  $[\text{CuR}_2]^+$ , since the dissociation of  $\text{H}_3\text{R}$  on the second sulfhydryl group continues to increase. The presence of a single maximum of the optical density in the indicated Ph range confirms the assumption of the formation of one complex compound.

MLC of copper is formed in the presence of a large excess of complexing reagents. The optimum condition for the formation and extraction of these compounds is  $0.8 \times 10^{-3}$  mol/l and  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/l concentration of DF and am, respectively. MLC copper with DP and Am are stable in aqueous and organic solvents and do not decompose for three days, and after extraction - more than a month. The maximum optical density is reached within 5 minutes.

The maximum analytical signal for the complex formation of copper with dithiophenols and am is observed at 629–640 nm. Dithiophenols are maximal absorbed at 274–276 nm. The contrast of the reactions is high: the initial reagents are almost colorless, and the complexes are green. Painted chloroform extracts of dithiophenolate-amine (nonmetallic) complexes absorb maximum at 320–330 nm. The molar absorption coefficients are  $(3.28\text{--}4.82) \times 10^4$ . With increasing molar mass, the molar absorption coefficients of the complexes increase.

The stoichiometry of the complexes studied was established by the methods of shifting the equilibrium and the relative yield. The ratio of components in the MLC Cu:DF:Am = 1:1:1. By Nazarenko's method, it was established that the complexing form of copper is  $\text{Cu}^{2+}$ . The number of protons displaced by  $\text{Cu}^{2+}$  from one molecule of dithiophenol turned out to be 1.

The IR spectra of the complex Cu (DTMP) Phen in the region of  $950\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ , an intense absorption band appears, which is absent in the spectra of the reagent. This band is due to the valence vibration of the metal-ligand bond. The disappearance of a pronounced band at  $2580\text{ cm}^{-1}$ , observed in the DTMF spectrum and the appearance in the IR spectra of a complex of two absorption bands, one of which is shifted toward smaller frequencies, indicates that one of the  $-\text{SH}$  groups participates in the formation of the complex. The disappearance of the absorption band in the  $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  region with a maximum at  $3460\text{ cm}^{-1}$  shows that the hydroxyl group takes part in the formation of a bond with a metal. The detection of absorption bands at  $1370\text{ cm}^{-1}$  indicates the presence of coordinated phenanthroline.

The calculations showed that the MLC in the organic phase does not polymerize and is in monomeric form ( $\tau = 1.05\text{--}1.08$ ).

The thermogravimetric study of the complex Cu(DTMP)Phen has shown that its thermal decomposition proceeds in three stages: at  $60\text{--}120^\circ\text{C}$  water evaporates (mass loss is 4.16%), at  $340\text{--}390^\circ\text{C}$ , Phen decomposes (weight loss 41.7%), and at  $490\text{--}510^\circ\text{C}$  – DTMP (weight loss 39.35%). The final product of thermolysis of the complex is CuO.

A single crystal of the complex with DTMP and Phen was studied by a X-ray diffraction method. The molecular structure of this compound was established by the X-ray diffraction method. Investigation of the compound  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{DTMP})(\text{Phen})]$  by the X-ray diffraction method has shown that its crystal structure consists of discrete single-nuclear complexes. The resulting compound (green-colored single crystal) is insoluble in water and many organic solvents. In mineral acids, the complex dissolves with destruction. The complex monomeric and central atom is coordinated by 5 donor atoms. The donor environment of copper in the complex under study is made up of 2 nitrogen atoms, 2 oxygen atoms and a sulfur atom ( $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{S}$ ). The mechanism of MLC formation can be

represented as follows. Copper ions interacting with two molecules of dithiolphenols form double-charged anionic complexes. The addition of am forms MLC, which is extracted with organic solvents. Based on the equations of the calibration graphs, the limit of photometric detection (LOD) and the limit of quantitative determination (LOG) of copper in the form of mixed ligand complexes were calculated.

To assess the applicability of ionic associates for the separation and determination of copper, the interfering effect of foreign ions has been studied. The citrates and tartrates interfere with the determination,  $J$ ,  $CN^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ , thiourea. The interfering effect of Fe (III) was eliminated with oxalic acid; Ti (IV) – sodium fluoride or a tyronine; Hg (II) -sulfite by ion; Nb (V) and Ta (V) -oxalic acid, and Mo (VI) and W (VI) sodium fluoride and oxalic acid. When using a 1% solution of ascorbic acid, Mn (VII), V (IV), Nb (V), Cr (VI), Mo (VI) and Fe (III) do not interfere with determination. When using a 0.01 M solution of oxalic acid, V (IV), Nb (V), Ta (V), Cr (III), Mo (VI), W (VI) and Fe (III) do not interfere with the determination. Highly sensitive, selective methods for extraction-photometric determination of copper. The methods are used to determine copper in food products: beans, wheat bran, gelatin, and also in steels of different brands.

**Keywords:** copper; extraction-photometric method; dithiolphenols; heterocyclic amines.

## References

1. Podchaynova V.N., Simonova L.N. Med. Moscow: Nauka, 1990. 280 p. In Russian
2. Umland F., Yansen A. et al. Kompleksnye soedineniya v analiticheskoy khimii [Complex compounds in analytical chemistry]. Moscow: Mir, 1975. 531 p. In Russian
3. Marchenko Z., Baltsezhak M.K. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblastiakh v neorganicheskom analize [Spectro photometrically in the UV and visible regions in inorganic analysis]. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy. 2007. 711 p. In Russian
4. Rekha D., Suvardhan K. et al. Extractive spectrophotometric determination of copper (II) in water and alloy samples with 3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde-4-bromo phenyl hydrazone (3,4-MHBBPH). *J. Serb. Chem. Soc.* 2007;72(3):299–310.
5. Agnihotri N.K., Singh V.K., Singh H.B. Derivative spectrophotometric determination of copper (II) in non-ionic micellar medium. *Talanta.* 1997;45(2): 331–341.
6. Ahmed J.M., Zannat T.A Simple Spectrophotometric Method for the Determination of Copper in Some Real, Environmental, Biological, Food and Soil Samples Using Salicylaldehyde Benzoyl Hydrazone. *Pakistan J. Analitical Environmental Chem.* 2012;13(1):22–35.
7. Rustamov N.Kh., Rustamova U.N. Ekstraktsionno-fotometricheskoye opredeleniye medi s alizarinovym zheltym R i triizobutilfosfatom v pishchevykh produktakh [Extraction-photometric determination of copper with alizarin yellow P and triisobutyl phosphate in food products]. *Molodoy uchenyy.* 2012;8:47–50. In Russian
8. Shpigun L.K., Shushenachev Ya.V., Kamilova P.M. Sovmestnoye spektrofotometricheskoye opredeleniye medi (II) i tsinka (II) na osnove ikhkineticheskogo razdeleniya v sistemakh protochno-inzhektionsnogo analiza [Joint spectrophotometric determination of copper (II) and zinc (II) on the basis of their kinetic separation in the systems of flow-injection analysis]. *Zhurn. analit. khimii.* 2007;62(7):696–704. In Russian
9. Kuznetsov V.V. Primeneniye organicheskikh analiticheskikh reagentov v analize neorganicheskikh veshchestv [The use of organic analytical reagents in the analysis of inorganic substances]. Moscow: D. Mendeleev University publ., 1972. 145 p. In Russian
10. Verdizade N.A., Zalov A.Z. et al. 2-oksi-5-khlortiofenol kak novyy analiticheskiy reagent dlya opredeleniya vanadiya (V), molibdena i volframa [2-Hydroxy-5-chlorothiophenol as a new analytical reagent for the determination of vanadium (V), molybdenum and tungsten]. *Zhurn. analit. khimii.* 1997;52(1):1042–1046. In Russian



11. Kuliyeв K.A. Izucheniye reaktzii kompleksobrazovaniya molibdena (VI) i volframa (VI) s 2,6-ditiol-4-alkilfenolami i gidrofobnymi aminami [*The study of the complexation of molybdenum (VI) and tungsten (VI) with 2,6-dithiol-4-alkylphenols and hydrophobic amines*]. Vestnik SPbGU. Ser. 4. 2015;2(2)173–183. In Russian
12. Verdizade N.A., Zalov A.Z. et al. Novyy variant oksitiofenolyatnogo opredeleniya titana [*A new variant of the oxythiophenolate determination of titanium*]. Vseros. konf. «Khimicheskiy analiz». Tezisy dokladov. Moscow: IONKh, 2008. P. 97. In Russian
13. Korostelev P.P. Prigotovleniye rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot [*Preparation of solutions for chemical analytical work*]. Moscow: Publishing house of Academy of Sciences of the USSR, 1964. 401 p. In Russian
14. Farzaliyev V.M., Kuliev F.A. et al. 2,6-dimerkapto-4-tret-butilfenol kak ingibitor okisleniya uglevodorodov [*2,6-dimercapto-4-t-butylphenol as an inhibitor of the oxidation of hydrocarbons*] : a. c. 595304 SSSR : M. Kl.<sup>2</sup> S 07S 149/36. № 2382698/23-04 ; declared 07.07.76 ; published 28.02.78 ; Bul. № 8. 4 p. In Russian
15. Ioffe B.V., Kostikov R.R., Razin V.V. Fizicheskiye metody opredeleniya stroyeniya organicheskikh soyedineniy [*Physical methods for determining the structure of organic compounds*]. Moscow: Vysshaya shkola, 1984. 336 p. In Russian
16. Shriner R., Fuson C. et al. Identifikatsiya organicheskikh soyedineniy [*Identification of Organic Compounds*]. Moscow: Mir, 1983. 704 p. In Russian
17. Anisimova N.A. Identifikatsiya organicheskikh soyedineniy [*Identification of Organic Compounds*]. Gorno-Altaysk: Gorno-Altayskiy State University publ. 2009. 118 p. In Russian
18. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Prakticheskoye rukovodstvo po fotokolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza [*Practical guidance on photocolormetric and spectrophotometric methods of analysis*]. Leningrad: Khimiya. 1972. 432 p. In Russian
19. Nazarenko V.A., Biryuk E.A. Issledovaniye khimizma reaktsiy ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami [*Research of the chemistry of the reactions of ions of polyvalent elements with organic reagents*]. Zhurn. analit. khimii. 1967;22(1):57–64. In Russian
20. Nazarenko V.A. Vzaimodeystviye ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami [*Interaction of ions of multivalent elements with organic reagents*]. Trudi komis. po analit. khimii AN SSSR [Proc. of the Commission on analytical chemistry of Academy of Sciences of the USSR]. Moscow: Nauka, 1969. Vol. 17. P. 22. In Russian
21. Akhmedly M.K., Klygin A.E. et al. O khimizme vzaimodeystviya ionov galliya s nekotorymi sulfoftalinami [*About the chemistry of interaction of gallium ions with a number of sulphophthalins*]. Zhurn. neorgan. khimii. 1974;19(8):2007–2012. In Russian
22. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallografica Section A*. 2008;64:112–122.
23. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallografica Section C*. 2015;71:3–8.
24. Addison A.W., Nageswara Rao T. et al. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper (II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua [1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane] copper (II) perchlorate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984;7:1349–1356.
25. Dorokhova E.N., Prokhorova G.V. Analiticheskaya khimiya (fiziko-khimicheskie metody analiza) [*Analytical chemistry (physical and chemical methods of analysis)*]. Moscow: Vysshaya shkola, 1991. 250 p. In Russian

**Information about the authors:**

**Kuliyev Kerim Avaz oglu**, PhD in Chemistry, Assistant professor of the Department of Analytical and Organic Chemistry of the Azerbaijan Pedagogical University (Baku, Azerbaijan). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

**Verdzadeh Nail Allahverdi gizi**, Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Analytical and Organic Chemistry of the Azerbaijan Pedagogical University (Baku, Azerbaijan). E-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru