



УДК 543.4:535.6

DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.13.2025.21>

**КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ СОЛЕЙ 6,7-ДИГІДРОКСИ-4-КАРБОКСИЛ-
2-ФЕНІЛБЕНЗОПРИЛІО З МО (VI) ТА W (VI) У ВОДНИХ
ТА ОРГАНІЗОВАНИХ РОЗЧИНАХ**

К. В. Снігур¹, О. М. Жуковецька², О. М. Гузенко³, Д. В. Снігур⁴

Роботу присвячено дослідженню особливостей комплексоутворення Молибдену (VI) та Вольфраму (VI) з низкою солей (бромідом, перхлоратом, хлоридом) 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію (далі – КДХ) у водних розчинах і організованих середовищах на основі катіонних поверхнево-активних речовин. З використанням фотометричних методів дослідження комплексоутворення встановлено, що у водних розчинах утворюється по одному комплексу зі стехіометричним співвідношенням М (VI) : КДХ 1 : 2 за рН 2,5 та 3,0 відповідно для Молибдену (VI) та Вольфраму (VI). Значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання для комплексів Молибдену (VI) та Вольфраму (VI) з КДХ відповідно становлять $3,0 \cdot 10^4$ та $3,1 \cdot 10^4$. Встановлено, що за введення в системи катіонних поверхнево-активних речовин, як-от цетилпіридиній хлориду та цетилтриметиламоній броміду, спостерігається формування потрібних комплексів зі стехіометрією 1 : 2 : 2. Виявлено, що забарвлення розвивається миттєво, а оптична густина одержаних розчинів є незмінною протягом 2 годин. Зазначено, що природа аніона, який входить до складу реагенту КДХ, значуще не змінює хіміко-аналітичні характеристики пропонованих аналітичних форм. Показано, що за введення катіонних поверхнево-активних речовин відбувається зсув оптимального значення рН комплексоутворення в більш кислу область, що призводить до батохромних зсувів смуг погли-

¹ аспірант кафедри аналітичної та токсикологічної хімії
(Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, м. Одеса)
e-mail: snigurkirill27@gmail.com
ORCID: 0009-0006-4619-3866

² доктор філософії,
старший науковий співробітник кафедри аналітичної та токсикологічної хімії
(Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, м. Одеса)
e-mail: zhikovetska@onu.edu.ua
ORCID: 0000-0002-0382-5003

³ кандидат хімічних наук,
доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії
(Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, м. Одеса)
e-mail: guzenko@onu.edu.ua
ORCID: 0000-0003-4002-2629

⁴ кандидат хімічних наук,
доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії
(Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, м. Одеса)
e-mail: snigur@onu.edu.ua
ORCID: 0000-0002-4183-0321

нання продуктів взаємодії на 30–40 нм і збільшення величин молярних коефіцієнтів світлопоглинання до $6,4 \cdot 10^4$ та $7,9 \cdot 10^4$ (для W (VI): $6,7 \cdot 10^4$ та $8,1 \cdot 10^4$) для цетилпіридинію хлориду та цетилтриметиламонію броміду відповідно. Зазначено, що аналітичні форми, отримані в результаті взаємодії Молибдену (VI) та Вольфраму (VI) з КДХ у потрійних системах, можуть слугувати основою для розроблення комбінованих спектроскопічних методик визначення їхніх слідових концентрацій.

Ключові слова: Молибден (VI), Вольфрам (VI), спектрофотометрія, комплексоутворення, солі 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію, поверхнево-активні речовини.

COMPLEXATION OF 6,7-DIHYDROXY-4-CARBOXYL-2-PHENYLBENZOPYRYLIUM SALTS WITH MO (VI) AND W (VI) IN AQUEOUS SOLUTIONS AND ORGANIZED MEDIA

K. V. Snihur, O. M. Zhukovetska, O. M. Guzenko, D. V. Snigur

This work is devoted to the study of the features of complexation of Molybdenum (VI) and Tungsten (VI) with some salts (bromide, perchlorate chloride) of 6,7-dihydroxy-4-carboxyl-2-phenylbenzopyrylium (R) in aqueous solutions and organized media based on cationic surfactants. Spectrophotometric methods for complexation studies in solutions were used. It was established that in binary systems one complex with a stoichiometry of M (VI) : R 1 : 2 is formed at pH 2,5 and 3,0, respectively, for Molybdenum (VI) and Tungsten (VI). The molar absorptivity values for Molybdenum (VI) and Tungsten (VI) complexes with R are $3,0 \cdot 10^4$ and $3,1 \cdot 10^4$, respectively. It has been established that when cationic surfactants, namely cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide, are introduced into the systems, the formation of ternary complexes with a stoichiometry of 1 : 2 : 2 is observed. It was found that the color develops instantly, and the absorbance of the resulting solutions is unchanged for 2 hours. It is noted that the nature of the anion, which is part of the reagent R, does not significantly change the analytical properties of the proposed analytical forms. The introduction of cationic surfactants results in a shift of the optimal pH for complex formation toward more acidic values. It has been shown that the introduction of cationic surfactants shifts the optimal pH value of complexation to a more acidic region and leads to bathochromic shifts of the absorption bands of the interaction products by 30–40 nm and an increase in the values of the molar absorptivity to $6,4 \cdot 10^4$ and $7,9 \cdot 10^4$ (for W (VI): $6,7 \cdot 10^4$ and $8,1 \cdot 10^4$) for cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide, respectively. The identified analytical forms may serve as a foundation for the creation of novel combined spectroscopic techniques for the determination of trace levels of Molybdenum (VI) and Tungsten (VI).

Key words: Molybdenum (VI), Tungsten (VI), spectrophotometry, complexation, 6,7-dihydroxy-4-carboxyl-2-phenylbenzopyrylium salts, surfactants.

Вступ

Одним із важливих завдань хімічного аналізу є контроль вмісту важких металів в об'єктах різного походження. Особливий інтерес становлять полівалентні метали, зокрема вольфрам і молибден. Молибден (VI) і Вольфрам (VI) широко використовуються в легуванні сталей і виробництві функціональних матеріалів. У разі їх високого вмісту у продуктах харчування та питній воді можуть виявляти токсичні властивості. Важливим завданням контролю якості та безпеки речовин і матеріалів, наприклад, сталей та сплавів, харчових продуктів, а також моніторингу стану навколишнього середовища є визначення Молибдену (VI) та Вольфраму (VI). Молибден є есенціальним і важливим мікроелементом, який здатен накопичуватися в рослинах і деяких організмах (Sardesai, 1993; Марцинка та ін., 2023).

У кислому середовищі найбільш реакційноздатними формами цих елементів є катіони молибденілу та вольфрамілу, а також оксоаніони, які можуть утворювати іонні асоціати. Сучасний стан аналітичної хімії Молибдену та Вольфраму узагальнено в роботах (Das et al., 2006; Pyrzynska, 2007).

Запропоновано ефективні методи їх визначення (Ünal & Somer, 2012; Deniz et al., 2017; Divarova et al., 2022; Emam et al., 2023; Nagalakshmi et al., 2024; Peng et al., 2025), зокрема атомно-абсорбційні, вольтамперометричні та мас-спектрометричні, однак ці методи є вартісними та потребують висококваліфікованого обслуговування. Найбільш поширеним методом визначення Молибдену та Вольфраму залишається спектрофотометрія. У роботах продемонстровано можливість визначення іонів Молибдену (VI) після їх міцелярно-екстракційного концен-

трування зі спектрофотометричним (Snigur et al., 2020a) і кольорометричним (Куліченко і Щербіна, 2012) детектуванням.

Загальновідомо, що і натепер у хімічному аналізі особливе місце зберігається за органічними реагентами, які характеризуються широкою сферою застосування, оскільки придатні для визначення іонів металів, їх розділення, концентрування, а також як модифікатори поверхні різних твердих носіїв. Зазвичай Молибден (VI) і Вольфрам (VI) у кислому середовищі взаємодіють з гідроксилвмісними лігандами: гідроксибензолами, флавоноїдами, триоксифлуоронами й іншими сполуками. Для визначення Молибдену (VI) спектрофотометричним методом запропоновано велику кількість аналітичних реагентів, зокрема: діоксималеїнову кислоту, пірокатехін-3,5-дисульфокислоту, 8-оксихінолін, пірокатехін, 5,7-дибром-8-оксихінолін, а також похідні фенілазопірокатехіну, толуен-3,4-дитіол, 1-нітросо-2-нафтол, похідні дитіокарбамінової кислоти й інші (Marczenko et al., 2020). У присутності тіоціанату (SCN^-) Молибден (V, VI) утворює оранжево-червону комплексну сполуку в кислому середовищі, а його чутливість можна підвищити рідинно-рідинною екстракцією утвореного комплексу або завдяки утворенню іонних асоціатів з основними барвниками (Marczenko et al., 2020). За спектрофотометричного визначення Молибдену (VI) з толуен-3,4-дитіолом у кислому середовищі спектр поглинання комплексу має максимум за 415 нм. Молярний коефіцієнт поглинання становить $7,5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а лінійність закону Бера зберігається в межах концентрацій 0,25–1,25 мкг/мл (Marczenko et al., 2020).

Пошук нових реагентів, моделювання їхніх властивостей, а також цілеспрямований синтез із подальшою можливістю структурної модифікації залишаються актуальними та перспективними напрямками досліджень у сучасній аналітичній хімії. Заслужують на увагу солі 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію, які є реакційноздатними сполуками та здатні вступати в окислювально-відновлювальні реакції та утворювати комплекси з іонами низки елементів. Наприклад, похідні 6,7-дигідроксибензопірилію добре зарекомендували себе як реагенти для спектрофотометричного (зокрема, екстракційно-спектрофотометричного) визначення іонів полівалентних елементів (Чеботарьов та ін., 2021). Представлена робота є логічним продовженням наших

попередніх досліджень, мета якої полягає у спектрофотометричному вивченні комплексоутворення солей 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксібенопірилію (далі – КДХ) з Молибденом (VI) і Вольфрамом (VI) у водних розчинах і в організованих середовищах на основі катіонних поверхнево-активних речовин (далі – кПАР), з'ясуванні хімізму взаємодії і встановленні відповідних хіміко-аналітичних характеристик, обґрунтуванні вибору аналітичних форм для подальшого розроблення методик спектрофотометричного визначення слідових кількостей іонів цих елементів. Дотримання ідентичних умов експерименту для іонів обох металів дозволить оптимізувати їх з більшою достовірністю.

Матеріал і методи

Електронні спектри поглинання записували за допомогою спектрофотометрів “Specord UV VIS” і “Specord 200” в інтервалі довжин хвиль 380–780 нм у кюветах різної товщини світлопоглинаючого шару. Для контролювання рН розчинів застосували іономір I-160 з комбінованим скляним електродом, який попередньо було калібровано за стандартними рН-буферними розчинами. Спектрометр “Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer Frontier” використовувався для реєстрації ІЧ-спектрів у діапазоні $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Спектри ^1H та ^{13}C ЯМР записували для 2%-х розчинів реагенту в $\text{DMSO-}d_6$ з ТМС як внутрішній стандарт із використанням спектрометрів “Varian Gemini 300NMR” (300 МГц) та “Bruker AVANCE DRX 500” (500 МГц).

Реагент КДХ, подібно до інших синтезованих нами похідних 6,7-дигідроксибензопірилію (Snigur et al., 2020b), одержували конденсацією бензоїлпіровиноградної кислоти з пірогалолом А в концентрованій оцтовій кислоті з додаванням відповідної мінеральної кислоти (хлорної, бромідної або хлоридної). Наважки 1,92 г (0,01 моль) бензоїлпіровиноградної кислоти та 2,52 г (0,01 моль) пірогалолу А розчиняють у 25–30 мл концентрованої оцтової кислоти за нагрівання (70–80 °C) у круглодонній колбі місткістю 50 мл, після охолодження до кімнатної температури додають 3–5 мл мінеральної кислоти (перхлоратної або бромідної) або пропускають струм сухого гідроген хлориду. Колбу оснащують зворотним холодильником і кип'ятять реакційну суміш протягом 30–40 хвилин з використанням бромідної або перхлоратної кислот (2–3 години з використанням хлороводню). Одержану реакційну суміш охолоджують до 20–25 °C, вливають її

у стакан із 250 мл холодної підкисленої води. Осад червоного кольору відфільтровують, декілька разів промивають спочатку льодяною оцтовою кислотою, а потім дізопропіловим етером. Одержаний продукт висушують протягом доби в сушильній шафі за 70 °С. Вихід цільових продуктів коливається в інтервали 54–59%. Чистоту одержаних аналітичних реагентів контролювали тонкошаровою хроматографією, а їхню структуру підтверджували методами ^1H , ^{13}C ЯМР та ІЧ-спектроскопії.

^1H ЯМР (ДМСО- D_6) δ , м.д.: 8,08 (с, 2H); 7,60–7,77 (м, 5H); 6,68 (с, 1H).

^{13}C ЯМР (ДМСО- D_6) δ , м.д.: 166,5; 134,7; 132,0; 129,8; 126,3; 122,1; 104,4; 104,0; 103,1.

ІЧ-спектр, cm^{-1} : 3 355, 3 066, 1 708, 1 641, 1 624, 1 595, 1 528, 1 414, 1 379, 1 339, 1 257, 1 217, 1 195, 1 030, 1 015, 997, 865, 768, 680, 623, 605.

Розчин реагенту КДХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням барвника в етанолі. Вихідні 0,01 моль/л розчини Молібдену (VI) та Вольфраму (VI) готували розчиненням точних наважок молібдату амонію та вольфрамату натрію та стандартизували титриметрично. Робочі $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчини кПАР цетилпіридиній хлориду (далі – ЦПСІ) та цетилтриметиламоній броміду (далі – ЦТАБ) виготовляли розчиненням відповідних наважок цих сполук у дистильованій воді. За необхідності виготовлення розчинів з меншими концентраціями їх готували розведенням вихідних розчинів безпосередньо перед роботою. Розчини сульфатної кислоти, натрій гідроксиду, а також універсальний буферний розчин використовували для підтримки необхідного значення рН. У роботі використовували реактиви, кваліфікація яких була не нижче ніж «х. ч.».

Під час вивчення взаємодії в досліджуваних системах водні розчини Молібдену (VI) та Вольфраму (VI) й етанольні розчини КДХ з концентрацією в діапазоні $1 \cdot 10^{-5}$ ÷ $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л змішували в різному мольному співвідношенні в широкому в інтервалі рН 1 ÷ 8. За потреби стабілізації комплексів у розчинах (за відсутності кПАР) до розчинів вводили розчин полівінілового спирту з концентрацією 1%. Під час дослідження впливу кПАР на умови й особливості утворення і хіміко-аналітичні характеристики комплексів Молібдену (VI) та Вольфраму (VI) з КДХ варіювали їх вміст у діапазоні концентрацій $1 \cdot 10^{-5}$ ÷ $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для вста-

новлення стехіометрії продуктів взаємодії в подвійних (потрійних) системах, значень молярних коефіцієнтів світлопоглинання та величин відповідних констант стійкості використовували класичні спектрофотометричні методи дослідження комплексоутворення в розчинах (Чундак і Барчій, 2019).

Результати та їх обговорення

Для вивчення особливостей взаємодії в досліджуваних подвійних і потрійних системах зареєстровано електронні спектри поглинання розчинів у видимій ділянці спектра в діапазоні довжин хвиль 380–780 нм в широкому інтервалі рН. Раніше було встановлено, що за рН 2,5 реагент КДХ характеризується однією інтенсивною смугою поглинання з максимумом за 440 нм (Чеботарьов та ін., 2021). Виявлено, що комплексоутворення з Молібденом (VI) супроводжується батохромним зсувом смуги поглинання в електронному спектрі до 500 нм. Заміщення протонів карбоксильних груп хелатуючого реагенту КДХ катіонами цетилпіридинію (або цетилтриметиламонію). Це зумовлює підвищення контрастності аналітичного сигналу. Такий ефект також пояснює зростання контрастності реакцій у кислому середовищі, де можливе витіснення протонів із недисоційованих функціональних груп. Варто відзначити, що додавання катіонних поверхнево-активних речовин (ЦП, ЦТАБ) до системи спричиняє батохромне зміщення смуги поглинання комплексів, що формуються в потрійних системах: до 530 нм за використання ЦП, до 535–540 нм у разі застосування ЦТАБ. За комплексоутворення з Вольфраму (VI) спостерігається батохромний зсув смуги поглинання до 505 нм, а за введення в систему ЦП або ЦТАБ також відбуваються батохромні зсуви смуги поглинання до 540 та 545–550 нм у разі використання ЦП та ЦТАБ відповідно. Відмічено, що природа аніона, який входить до складу реагенту КДХ, значуще не змінює хіміко-аналітичні характеристики пропонованих аналітичних форм, тому надалі будуть представлені результати, які одержані за використання перхлорату КДХ. Оскільки взаємодія Молібдену (VI) і Вольфраму (VI) із солями 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксибензопірилію та кПАР є подібною, надалі результати досліджень будуть показані на прикладі комплексоутворення Молібдену (VI). Вплив кислотності середовища на взаємодію в системах Мо (VI) – КДХ та Мо (VI) – КДХ-кПАР представлено на рис. 1.

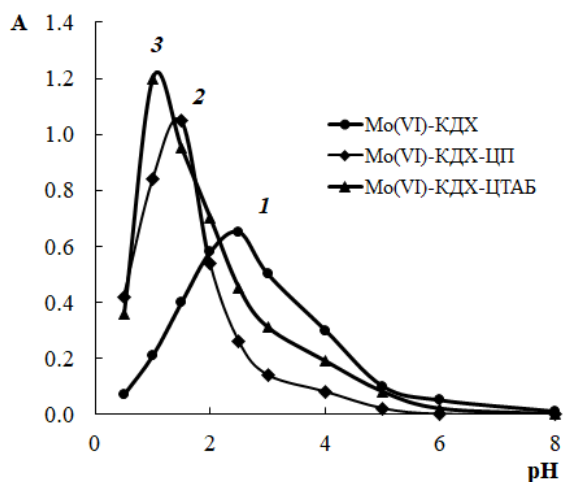


Рис. 1. Вплив рН середовища на комплексоутворення Мо (VI) з КДХ у подвійних системах (крива 1, $\lambda = 500$ нм) і потрійних системах (крива 2, $\lambda = 530$ нм, ЦПСІ; крива 3, $\lambda = 535$ нм, ЦТАБ); $l = 1$ см; $C_{\text{Mo(VI)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{кПАР}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{КДХ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

З рисунка (див. рис. 1) видно, що Молибден (VI) утворює з хелатуючим реагентом у водних розчинах комплекс за рН 2,5. За додавання кПАР спостерігається суттєве зміщення оптимального рН утворення комплексу в більш кислу область, а саме до рН 1 та 1,5 у разі використання ЦП та ЦТАБ відповідно. У разі взаємодії з КДХ Вольфрамом (VI) зміни подібні, зокрема, у подвійних системах максимальний вихід комплексу спостерігається за рН 3, а за

наявності кПАР оптимальне рН взаємодії зсувається до рН 2,5 та 2,0 за використання ЦП та ЦТАБ відповідно. Стехіометрію продуктів взаємодії Молибдену (VI) з хелатуючим реагентом у подвійних (рис. 2) і потрійних (рис. 3) системах встановлювали за оптимальних умов їх утворення із залученням спектрофотометричного варіанту методів молярних відношень і зсуву рівноваги. Аналіз даних, представлених на рисунку 2, свідчить про утворення комплексу в дослідженій бінарній системі з молярним співвідношенням Мо (VI): КДХ = 1:2.

Уведення кПАР у систему іон металу – органічний реагент зазвичай спричиняє зниження рН комплексоутворення, батохромне або гіпсхромне зміщення смуг поглинання, а також зміну молярних коефіцієнтів світлопоглинання. Отже, прищеплення кПАР до органічного реагенту приводить до формування нових аналітичних форм у процесі комплексоутворення з іонами металів. Водночас ефект стабілізації хелатів за участю прищеплених кПАР виступає додатковим чинником підвищення інтенсивності аналітичного сигналу в системі іон металу – реагент – кПАР. Окрім електростатичних, за формування асоціатів важливу роль відіграють гідрофобні взаємодії. Під впливом ентропійного фактору неполярні групи зближуються, «зшиваючись» одна з одною через молекули, що оточують, це сприяє виникненню ван-дер-ваальсових сил між частинками. Ці взаємодії є далекодіючими, оскільки виникають між гідрофобними фрагментами на відстанях, що перевищу-

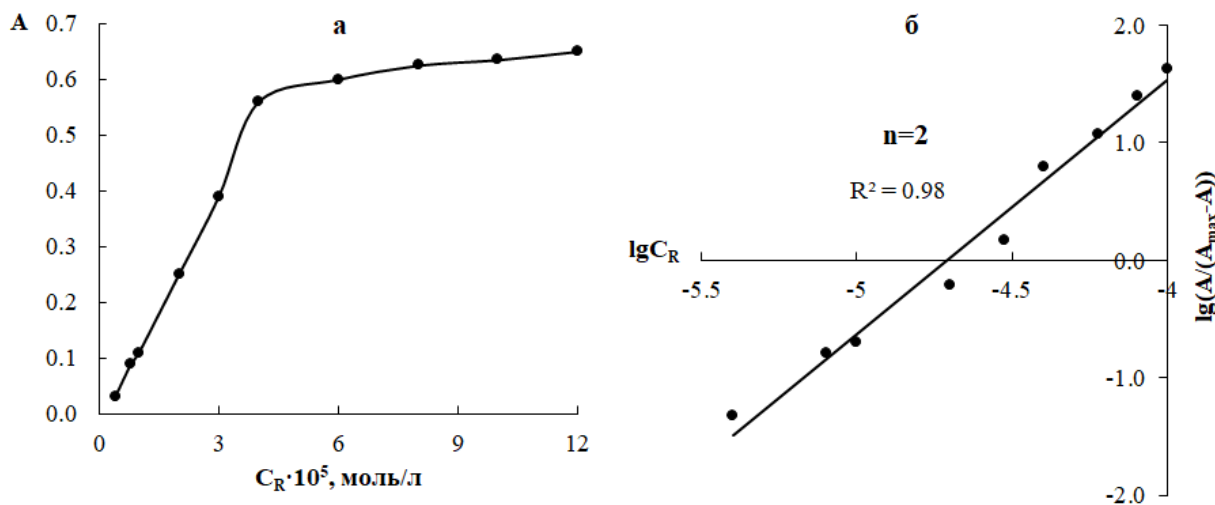


Рис. 2. Встановлення стехіометрії продукту взаємодії в системі Мо (VI) – КДХ методом молярних відношень (а) та зсуву рівноваги (б): рН 2,5; $C_{\text{Mo(VI)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1$ см

ють суму їхніх ван-дер-ваальсових радіусів. Аналогічним чином було визначено склад комплексів, які утворюються в потрійних системах (див. рис. 3).

Як видно з рисунка (див. рис. 3), за додавання катіонних ПАР у кислому середовищі не відбувається зміни молярного співвідношення компонентів і утворюються комплекси з молярним співвідношенням Мо (VI) : КДХ = 1 : 2. До складу потрійного комплексу входять по два катіони кПАР як у випадку ЦПСІ, так і ЦТАБ, що зумовлено тим, що єдиним центром взаємодії як хелатуючого реагенту КДХ, так і його молібденового комплексу з кПАР є карбоксильні групи. Такі самі висновки є слушними для комплексів Вольфраму (VI). Для встановлення хімізму взаємодії, а саме іонних форм Молібдену (VI) та Вольфраму (VI) і КДХ, використовували метод Назаренка. Установлено, що Молібден (VI) та Вольфрам (VI) входять до складу комплексу у формі катіонів молібденілу та вольфрамілу, а хелатуючий реагент КДХ – у формі ангідрооснови, оскільки

тільки такий варіант взаємодії супроводжується виділенням двох протонів.

Загалом, аналітичні характеристики пропонованих аналітичних форм на основі продуктів взаємодії Молібдену (VI) та Вольфраму (VI) з перхлоратом КДХ і кПАР наведено в таблиці 1.

З наведених у таблиці даних видно, що перехід від подвійних до потрійних систем супроводжується зміщенням оптимального рН комплексоутворення в більш кислу область, а також приблизно двократним зростанням молярного коефіцієнта світлопоглинання. У результаті проведеного аналізу наведених у таблиці даних можна дійти висновку, що доцільно розглядати потрійні комплекси М (VI) – КДХ – кПАР (ЦПСІ або ЦТАБ) як аналітичні форми, які утворюються за рН 1,0–1,5 для Мо (VI) та 2,0–2,5 для W (VI).

Висновки

У результаті проведеного дослідження вивчено особливості комплексоутворення Молібдену (VI) та Вольфраму (VI) з низкою

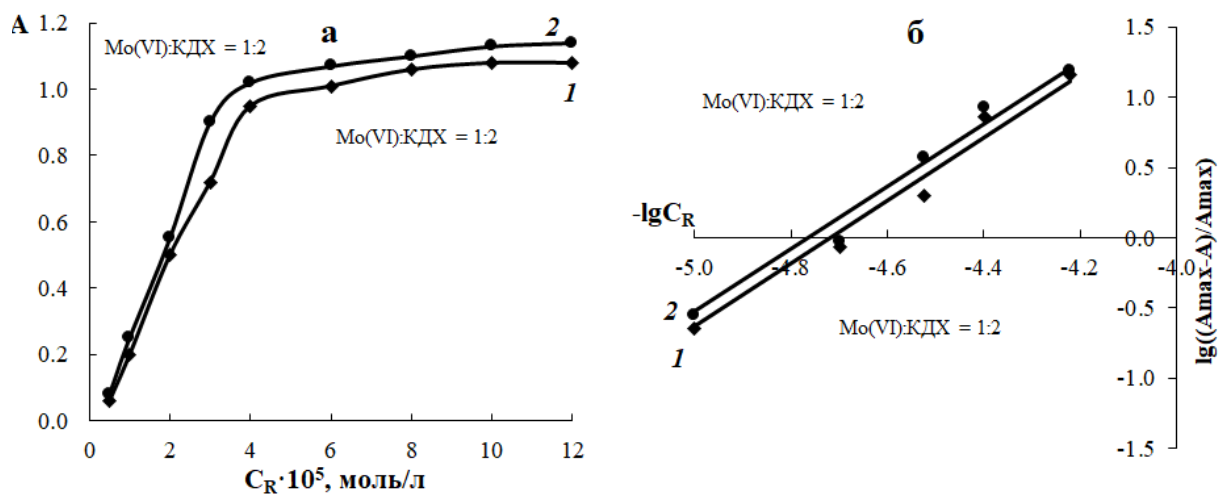


Рис. 3. Визначення співвідношення Мо (VI) : КДХ у потрійних системах Мо (VI) – КДХ – кПАР (крива 1, ЦП; крива 2, ЦТАБ) методом молярних відношень (а) та зсуву рівноваги (б) за рН їх оптимального виходу: $C_{\text{Мо(VI)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{кПАР}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см

Таблиця 1
Аналітичні характеристики комплексів Молібдену (VI) та Вольфраму (VI) з КДХ та кПАР

Система	рН	М (VI) : КДХ : кПАР	lgβ	λ, нм	ε · 10 ⁻⁴
Мо (VI) – КДХ	2,5	1:2	10,1	500	3,0
Мо (VI) – КДХ – ЦП	1,5	1:2:2	13,5	530	6,4
Мо (VI) – КДХ – ЦТАБ	1,0	1:2:2	14,0	535	7,9
W (VI) – КДХ	3,0	1:2	10,2	505	3,1
W (VI) – КДХ – ЦП	2,5	1:2:2	13,4	540	6,7
W (VI) – КДХ – ЦТАБ	2,0	1:2:2	13,8	545	8,1

солей (бромідом, перхлоратом, хлоридом) 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію (КДХ) у водних розчинах і організованих середовищах на основі катіонних поверхнево-активних речовин. З використанням фотометричних методів дослідження комплексоутворення встановлено, що у водних розчинах утворюється по одному комплексу зі стехіометричним співвідношенням М (VI) : КДХ 1 : 2 за рН 2,5 та 3,0 для Молібдену (VI) та Вольфраму (VI) відповідно. Значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання для комплексів Молібдену (VI) та Вольфраму (VI) з КДХ становлять $3,0 \cdot 10^4$ та $3,1 \cdot 10^4$ відповідно. Встановлено, що за введення в системи катіонних поверхнево-активних речовин, цетилпіридиній хлориду та цетилтриметиламоній броміду, спостерігається формування потрійних комплексів зі стехіометрією 1 : 2 : 2. Виявлено, що забарвлення розвивається миттєво, а оптична густина

одержаних розчинів є незмінною протягом 2 годин. Відмічено, що природа аніона, який входить до складу реагенту КДХ, значуще не змінює хіміко-аналітичні характеристики пропонованих аналітичних форм. Показано, що за введення катіонних поверхнево-активних речовин відбувається зсув оптимального значення рН комплексоутворення в більш кислу область, це призводить до батохромних зсувів смуг поглинання продуктів взаємодії на 30–40 нм, збільшення величин молярних коефіцієнтів світлопоглинання до $6,4 \cdot 10^4$ та $7,9 \cdot 10^4$ (для W (VI): $6,7 \cdot 10^4$ та $8,1 \cdot 10^4$) для цетилпіридинію хлориду та цетилтриметиламонію броміду відповідно. Зазначено, що аналітичні форми, отримані в результаті взаємодії Молібдену (VI) та Вольфраму (VI) з КДХ у потрійних системах, можуть слугувати основою для розроблення комбінованих спектроскопічних методик визначення їхніх слідових концентрацій.

Список використаної літератури

- Куліченко С.А., Щербина М.Г. Кольорометричне визначення молібдену в міцелярних екстрактах катіонної ПАР. *Методи та об'єкти хімічного аналізу*. 2012. Т. 7. № 1. С. 39–44.
- Марцинко О.Е., Сейфуліна І.Й., Кіусе Т.О. Неорганічна хімія. Біоактивність неорганічних сполук : навчальний посібник. Одеса : Олді+, 2023. 330 с.
- Чеботарьов О.М., Топоров С.В., Снігур Д.В., Барбалат Д.О. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування : огляд. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2021. Т. 26. № 2 (78). С. 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829).
- Чундак С.Ю., Барчій І.Є. Основи хімії комплексних сполук : навчальний посібник. Ужгород : Вид-во УжНУ «Говерла», 2019. 133 с.
- Das A.K., Chakraborty R., Cervera M., De La Guardia M. A review on molybdenum determination in solid geological samples. *Talanta*. 2006. Vol. 71. № 3. P. 987–1000. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.07.017>.
- Deniz N., Liv L., Nakiboğlu N. Determination and validation method of molybdenum by adsorptive catalytic stripping voltammetry at lead film electrode. *Journal of Chemical Metrology*. 2017. Vol. 11. № 2. P. 46–54. <https://doi.org/10.25135/jcm.6.17.04.037>.
- Divarova V.V., Saravanska A., Toncheva G., Milcheva N., Delchev V.B., Gavazov K. Spectrophotometric Determination of Molybdenum (VI) as a Ternary Complex with 4-Nitrocatechol and Benzalkonium Chloride. *Molecules*. 2022. Vol. 27. № 4. P. 1217. <https://doi.org/10.3390/molecules27041217>.
- Emam S., Elgoud E.A., Abd-Elhamid A., Aly H. Selective extraction of molybdenum (VI) with novel ionic liquid from nitric acid solution. *Separation Science and Technology*. 2023. Vol. 58. № 12. P. 2123–2137. <https://doi.org/10.1080/01496395.2023.2232099>.
- Marczenko Z., Balcerzak M., Kłoczko, E. Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganic analysis. *Elsevier*. 2000. 521 p. [https://doi.org/10.1016/S0926-4345\(00\)X8001-7](https://doi.org/10.1016/S0926-4345(00)X8001-7).
- Nagalakshmi K., Shyamala P., Khan S.A., Puranam D.H. Cloud Point Extraction Method for Separation and Preconcentration of Molybdenum and Zirconium Using Mixture of Surfactants from Natural Waters and their Determination by Spectrophotometry. *Methods and objects of chemical analysis*. 2024. Vol. 19. № 3. P. 160–166. <https://doi.org/10.17721/moca.2024.160-166>.
- Peng B., Zhong Q., Dong F., Chu G., Yin L., Zhang J., Li J. Determination of Molybdenum Isotopic Compositions in Eleven Geological Reference Materials by MC-ICP-MS Combined with BPHA Resin Separation. *Atomic Spectroscopy*. 2025. Vol. 46. № 2. P. 209–220. <https://doi.org/10.46770/as.2024.287>.

Pyrzynska K. Determination of molybdenum in environmental samples. *Analytica Chimica Acta*. 2007. Vol. 590. № 1. P. 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.03.013>.

Sardesai V.M. Molybdenum: an essential trace element. *Nutrition in Clinical Practice*. 1993. Vol. 8. № 6. P. 277–281. <https://doi.org/10.1177/0115426593008006277>.

Snigur D., Barbalat D., Chebotarev A., Synievyd A., Bevziuk K. A rapid cloud point extraction of Molybdenum (VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chemical Papers*. 2020. Vol. 75. № 5. P. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>.

Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron*. 2020b. Vol. 76. № 42. Art. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>.

Ünal Ü., Somer G. A new and very simple procedure for the differential pulse polarographic determination of ultra trace quantities of tungsten using catalytic hydrogen wave and application to tobacco sample. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2012. Vol. 687. P. 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.09.037>.

References

Kulichenko, S.A., & Shherbyna, M.G. (2012). Kol'orometrychne vyznachennja molibdenu v micel'jarnyh ekstraktah kationnoi' PAR [Colorimetric determination of molybdenum in micellar extracts of cationic surfactant.] *Metody ta ob'jekty him. analizu [Methods and objects of chemical analysis]*, 7 (1), 39–44 [in Ukrainian].

Marcynko, O.E., Sejfullina, I.J., & Kiose, T.O. (2023). *Neorganichna himija. Bioaktyvnist' neorganichnyh spoluk: navchal'nyj posibnyk [Inorganic chemistry. Bioactivity of inorganic compounds: a textbook]*. Odesa: Oldi+. 330 s. [in Ukrainian].

Chebotarev, A.N., Toporov, S.V., Snigur, D.V., & Barbalat, D.A. (2021). Pohidni 6,7- ta 7,8-dygidroksybenzopyryliju: syntezy, vlastyvyty ta analitychne zastosuvannja (ogljad) [6,7- and 7,8-dihydroxybenzopyrylium derivatives: synthesis, properties and analytical application (Review)]. *Visnyk ONU. Himija. [Odesa National University Herald Chemistry]*, 26 (2 (78)), 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829) [in Ukrainian].

Chundak, S.Ju., & Barchij, I.Je. (2019). *Osnovy himii' kompleksnyh spoluk: navchal'nyj posibnyk [Fundamentals of Chemistry of Complex Compounds: A Textbook]*. Uzhgorod: Vyd-vo UzhNU "Goverla", 133 s. [in Ukrainian].

Das, A.K., Chakraborty, R., Cervera, M., & De La Guardia, M. (2006). A review on molybdenum determination in solid geological samples. *Talanta*, 71 (3), 987–1000. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.07.017> [in English].

Deniz, N., Liv, L., & Nakiboğlu, N. (2017). Determination and validation method of molybdenum by adsorptive catalytic stripping voltammetry at lead film electrode. *Journal of Chemical Metrology*, 11 (2), 46–54. <https://doi.org/10.25135/jcm.6.17.04.037> [in English].

Divarova, V.V., Saravanska, A., Toncheva, G., Milcheva, N., Delchev, V. B., & Gavazov, K. (2022). Spectrophotometric Determination of Molybdenum (VI) as a Ternary Complex with 4-Nitrocatechol and Benzalkonium Chloride. *Molecules*, 27 (4), 1217. <https://doi.org/10.3390/molecules27041217> [in English].

Emam, S., Elgoud, E.A., Abd-Elhamid, A., & Aly, H. (2023). Selective extraction of molybdenum (VI) with novel ionic liquid from nitric acid solution. *Separation Science and Technology*, 58 (12), 2123–2137. <https://doi.org/10.1080/01496395.2023.2232099> [in English].

Marczenko, Z., Balcerzak, M., & Kłoczko, E. (2000). Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganic analysis. In *Analytical spectroscopy library*. [https://doi.org/10.1016/s0926-4345\(00\)x8001-7](https://doi.org/10.1016/s0926-4345(00)x8001-7) [in English].

Nagalakshmi, K., Shyamala, P., Khan, S.A., & Puranam, D.H. (2024). Cloud Point Extraction Method for Separation and Preconcentration of Molybdenum and Zirconium Using Mixture of Surfactants from Natural Waters and their Determination by Spectrophotometry. *Methods and objects of chemical analysis*, 19 (3), 160–166. <https://doi.org/10.17721/moca.2024.160-166> [in English].

Peng, B., Zhong, Q., Dong, F., Chu, G., Yin, L., Zhang, J., & Li, J. (2025). Determination of Molybdenum Isotopic Compositions in Eleven Geological Reference Materials by MC-ICP-MS Combined with BPHA Resin Separation. *Atomic Spectroscopy*, 46 (02), 209–220. <https://doi.org/10.46770/as.2024.287> [in English].

Pyrzynska, K. (2007). Determination of molybdenum in environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, 590 (1), 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.03.013> [in English].

Sardesai, V.M. (1993). Molybdenum: an essential trace element. *Nutrition in Clinical Practice*, 8 (6), 277–281. <https://doi.org/10.1177/0115426593008006277> [in English].

Snigur, D., Barbalat, D., Chebotarev, A., Synievyd, A., & Bevziuk, K. (2020a). A rapid cloud point extraction of Molybdenum (VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chemical Papers*, 75 (5), 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3> [in English].

Snigur, D., Barbalat, D., Fizer, M., Chebotarev, A., & Shishkina, S. (2020b). Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron*, 76 (42), 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514> [in English].

Ünal, Ü., & Somer, G. (2012). A new and very simple procedure for the differential pulse polarographic determination of ultra trace quantities of tungsten using catalytic hydrogen wave and application to tobacco sample. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 687, 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.09.037> [in English].

Отримано: 22.07.2025

Прийнято: 26.08.2025

Опубліковано: 17.10.2025

