



УДК 544.726.3

**Клик-функционализация
в синтезе сорбционных материалов.
Сообщение I. Получение и некоторые сорбционные
характеристики силикагеля с иммобилизованным
формазаном по отношению к Pd(II) и Cu(II)**

Коншина Дж.Н., Лупанова И.А., Чупрынина Д.А., Коншин В.В.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Поступила в редакцию 23.05.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/565>

Предложен способ функционализации поверхности силикагеля формазановыми группами с использованием клик-реакции. Выбраны условия сорбционного извлечения полученным материалом Pd(II) и Cu(II), обеспечивающие достижение высоких значений коэффициентов распределения. Определены некоторые равновесные и кинетические характеристики полученного модифицированного силикагеля по отношению к Cu(II), Pd(II), показано, что конкурентная сорбция реализуется как неаддитивный процесс при условии эквимольного соотношения количества функциональных групп и ионов металлов.

Ключевые слова: силикагель, ионы переходных металлов, конкурентная сорбция

**Click functionalization in the synthesis of sorption
materials.
Communication I. Preparation and some sorption charac-
teristics of silical gel with immobilized formazan with re-
gard to Pd(II) and Cu(II)**

Konshina D.N., Lupanova I.A., Chuprynina D.A., Konshin V.V.

Kuban State University, Krasnodar

One of trends in the chemistry of formazans is the search of approaches to the preparation of tailor-made materials on their basis. Among such approaches is covalent immobilization of formazans onto different matrices, such as celluloses, organic resins, and silica gels. The click reactions is the interesting application creation of the molecules and materials suitable for use in the chemical analysis – ionofor, phases for a chromatography, electrochemical sensors. The examples of use of click chemistry in the field of receiving new substances and materials for analytical chemistry have caused the interest of our research group in receiving clickable hydrazone and formazan. The aims of the present were to obtain a silica gel functionalized with formazan groups through the click reaction between the alkyne group forming a part of the formazan molecule and the azido group at the silica gel surface, as well as to study some its sorption characteristics. The maximum sorption capacity of the obtained sorption material with regard to Pd(II) and Cu(II) was established, and optimum conditions for their concentration in a steady-state mode were determined. It was shown

that the sorption kinetics of Cu(II) and Pd(II) on silica gel with covalently immobilized formazan can be described by the pseudo-second-order equation. The modified silica gel was illustrated to retain selectivity upon recovery of Cu(II) from systems containing a pair of competing components Cu(II)-Ni(II), Cu(II)-Co(II), and Cu(II)-Cd(II) when $n_{(\text{sorbate})}:n_{(\text{functional groups capable of complexation})} = 1:1$.

Keywords: silica, transition metal ions, competitive sorption

Введение

Практически два десятилетия клик-реакции (чаще всего [3+2] азидо-алкиновое циклоприсоединение) являются одним из наиболее часто используемых инструментов конструирования функциональных органических молекул и материалов. Универсальность подхода, легкость получения исходных блоков, а также в подавляющем большинстве случаев однозначность протекания реакции, обусловили самые разные области применения этого подхода. Возможности клик-химии востребованы в настоящее время в самых разных областях - от молекулярной биологии до разработки материалов, используемых в преобразователях энергии солнца. Исследованиям в этом направлении посвящены многочисленные монографии, обзоры и целые тематические выпуски ведущих журналов [1-5].

Несомненно, интересным приложением клик-реакций является создание молекул и материалов, пригодных для использования в химическом анализе – ионофоров, фаз для хроматографии, электрохимических сенсоров. Достижения в этой области обобщены в недавних обзорах [6-8]. Клик-химия обусловила новый всплеск интереса к классическим аналитическим реагентам, таким как 8-оксихинолин, 2,2'-бипиридин, полиазомакроциклы, краун-эфир и многие другие, модификация молекул которых алкинильными или азидо группами позволила создать на их основе вещества и материалы с ценными практическими свойствами. Такие яркие примеры использования клик-химии в области получения новых веществ и материалов для аналитической химии обусловили интерес нашей исследовательской группы к получению кликабельных гидразонов и формазанов. Формазаны привлекают внимание исследователей наличием набора практически важных свойств, которые редко одновременно проявляются в представителях других классов органических соединений: они могут обладать фото- и термохромными свойствами, выступать в роли эффективных лигандов, служить индикаторами Red-Ox процессов за счет обратимого окислительно-восстановительного превращения в соли тетразолия, а также проявлять различные виды биологической активности. Это позволяет применять их как красители, индикаторы, компоненты оптических регистрирующих сред и фотографических составов, катализаторы окислительно-восстановительных реакций [9-12]. В химическом анализе формазаны нашли применение для спектрофотометрического определения многих элементов [13, 14] благодаря способности к образованию устойчивых окрашенных комплексных соединений [15,16], обладающих высокими значениями молекулярной экстинкции.

Одним из направлений в химии формазанов является поиск путей получения материалов с заданными свойствами посредством иммобилизации на различные матрицы - целлюлозы, органические смолы, силикагели. Такие материалы могут быть пригодны для использования в хроматографических и сорбционно-спектроскопических методах анализа, гетерогенном катализе. К настоящему времени предложен ряд сорбентов на основе ионитов [17-18] и силикагелей [19-21] в которых удерживание молекулы формазана на поверхности матрицы осуществляется за счет ионной связи, как правило, между основным центром на поверхности матрицы и солеобразующей группой формазана. Также описан способ ковалентной иммобилизации наиболее применяемого формазана – дитизона на галогенсодержащих си-

ликагелях [22-24]. Ранее нами предложен синтез формазапов на поверхности силикагеля по классическому методу Рида [25-26]. Цель настоящей работы заключалась в получении силикагеля, функционализированного формазаповыми группами, за счет клик-реакции между алкиновым фрагментом, входящим в состав молекулы формазапа и азидо группой на поверхности силикагеля, а также в изучении некоторых его сорбционных характеристик.

Эксперимент

Для получения сорбента использовали силикагель Kieselgel 60, 0.040-0.063 мм, (Macherey-Nagel, $S_{уд}=489.4 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор= $0.230 \text{ см}^3/\text{г}$, средний размер пор= 1.857 нм), который функционализировали 3-хлорпропил триметоксисиланом согласно методике [27] и обрабатывали азидом натрия для получения (3-азидопропил)силикагеля [27]. Формазап с пропаргильной группой был получен в соответствии с методикой [28].

Получение 1,5-дифенил-3-(4-((1-пропил)-1,2,3-триазол-5-ил)метокси)фенил)формазап-силикагеля. В колбу, для работы под давлением с завинчивающейся фторопластовой крышкой, снабженную магнитным мешальником, в атмосфере аргона помещают 10 г (3-азидопропил)силикагеля и 50 см^3 ацетонитрила. К образовавшейся суспензии при перемешивании присыпают 1 г 3-(4-(проп-2-инилокси)-1,5-дифенил)формазапа и вносят раствор 0.054 г CuI, 0.423 см^3 N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина в 15 см^3 ацетонитрила. Пробку завинчивают и реакционную массу перемешивают 3 ч при 80°C . За это время окраска из раствора практически полностью переходит на силикагель. Далее силикагель отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают последовательно ацетоном, 2 М соляной кислотой, водой и вновь ацетоном. Полученный порошок вишнево-красного цвета высушивают в вакууме при 80°C (1 мм.рт.ст.).

Исходные растворы металлов с концентрацией $1.0 \text{ г}/\text{дм}^3$ готовили растворением точных навесок PdCl₂, CuCl₂ в бидистиллированной воде с добавлением концентрированной HCl. Рабочие растворы с концентрацией $0.01 \text{ г}/\text{дм}^3$ готовили непосредственно в день анализа разбавлением исходного бидистиллированной водой.

Значение pH рабочих буферных растворов контролировали на иономере «Эксперт-001» с помощью откалиброванного комбинированного стеклянного электрода ЭСК-10608. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре SS2107 (Leki) при длине оптического пути 10.00 мм. Перемешивание растворов при изучении сорбции осуществляли с использованием лабораторного шейкер-инкубатора KS 4000icontrol (IKA).

Концентрацию Cu(II) в элюате после проведения сорбционных экспериментов контролировали по методике с ПАР [27], для чего в мерные колбы емкостью 25 см^3 вносили $0.5\text{-}2.5 \text{ см}^3$ раствора металла с концентрацией $0.01 \text{ г}/\text{дм}^3$, прибавляли 5 дм^3 $0.05 \text{ М Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, и 0.5 см^3 0.1% раствора ПАР. Растворы выдерживали в течение 30 мин и измеряли оптическую плотность относительно раствора сравнения при длине оптического пути 1 см, $\lambda=510 \text{ нм}$.

Спектрофотометрическое определение Pd(II) в элюате после проведения сорбционных экспериментов осуществляли по методике с роданидом калия, описанной в работе [28]. В мерные колбы емкостью 25 см^3 вносили $0.5\text{-}2.5 \text{ см}^3$ раствора Pd(II) концентрацией с $0.01 \text{ г}/\text{дм}^3$, что соответствует $2.5\text{-}25 \text{ мкг}$, и прибавляли 1.5 см^3 0.1% KSCN. Изменяли оптическую плотность раствора $\lambda=310 \text{ нм}$ относительно раствора сравнения при длине оптического пути 10.00 мм.

Влияние pH среды на степень извлечения (R,%) металлов изучали в статических условиях. В 20 см³ раствора с заданным значением pH вносили раствор, содержащий 20 мкг исследуемого иона металла и 50 мг сорбента, встряхивали в течение 3 часов, затем сорбент отфильтровывали и определяли остаточную концентрацию ионов металлов в растворе по фотометрической методике с ПАР–(Cu(II)) и роданидом калия – (Pd(II)).

Для получения изотермы сорбции Cu(II) готовили серии растворов с pH 8 и содержанием иона металла в диапазоне 50-800 мкг, вносили 50 мг сорбента и выдерживали систему сорбент – раствор металла в течение 24 часов. Концентрацию Cu(II) в маточном растворе в состоянии равновесия определяли по фотометрической методике с ПАР.

Для получения изотермы сорбции Pd(II) готовили серии растворов с pH 1 и содержанием металла в диапазоне от 50 мкг до 12 мг, вносили 50 мг сорбента и выдерживали систему сорбент – раствор металла в течение 72 часов. Концентрацию Pd(II) в маточном растворе в состоянии равновесия определяли по фотометрической методике с роданидом калия.

Сорбционную емкость материалов по отношению к выбранным металлам оценивали по формуле:

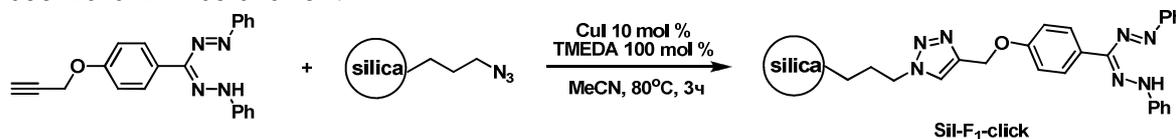
$$A = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V}{m},$$

где c_0, c_p – исходная и равновесная концентрация сорбата, ммоль/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г.

Исследование кинетики сорбции ионов металлов проводили в статическом режиме методом ограниченного объема. Для этого в конические колбы объемом 100 см³ помещали 20 см³ буферного раствора с pH 8 (Cu(II)), или pH 1 (Pd(II)) и содержанием металлов 50 или 150 мкг. В раствор вносили 50 мг сорбента и перемешивали. По истечению 15, 30, 60, 90, 120, 180, 300 и 600 секунд отбирали аликвоты водной фазы и определяли текущую концентрацию иона металла с использованием ПАР и KSCN спектрофотометрически.

Обсуждение результатов

Объектом нашего исследования являлся модифицированный силикагель с ковалентно иммобилизованной формазановой группой, привитие которой проводили в соответствии со схемой:



Полученный материал был охарактеризован данными термического анализа и ИК-спектроскопии. На термограмме, полученной в токе воздуха (рис. 1), первый участок кривой зависимости массы образца от температуры в области 25-170°C, соответствующий потере около 2.5%, обусловлен испарением физически адсорбированной воды с поверхности силикагеля. Дальнейшее уменьшение массы образца на 12.5% в интервале 170-600°C отвечает началу деструкции функционального органического слоя, что подтверждается наличием экзотермических эффектов на кривой ДСК при $T > 390^\circ\text{C}$. Общая потеря массы при 1000°C составляет $\approx 22.62\%$.

ИК-спектр модифицированного силикагеля приведен на рисунке (рис. 2), наиболее разрешенные полосы отвечают колебаниям $\text{Csp}^3\text{-H}$ (2856, 2927, 2960 cm^{-1}), и остаточным азидо-группам (2102 cm^{-1}).

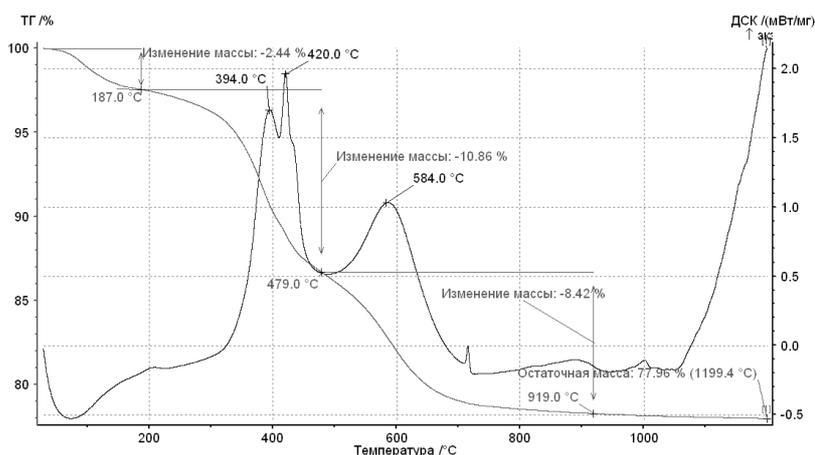


Рис. 1. Термограмма образца модифицированного силикагеля

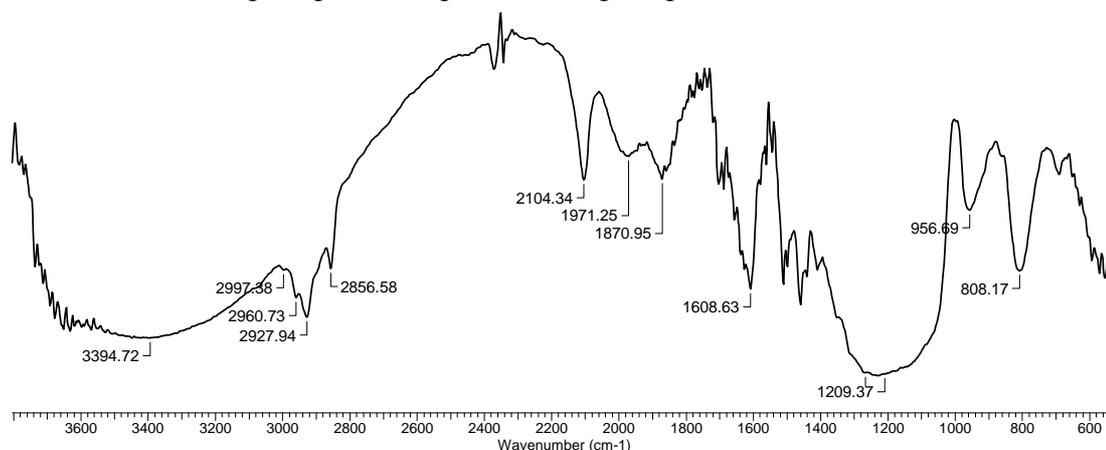


Рис. 2. ИК-спектр модифицированного силикагеля

Специфичность поверхностно-модифицированных материалов заключается в том, что их химические свойства определяются природой закрепленного соединения, а возможность варьирования ионного состава и кислотности среды приводит к целенаправленному изменению селективности сорбции аналитов. Имобилизация формазанового фрагмента на силикагеле в нашей группе ранее была реализована с использованием стратегии постадийной поверхностной сборки [26]. Данный материал проявил высокую избирательность при извлечении Pd(II) при pH 1, а также Cu (II) при pH 8 в случае сорбции из мультикомпонентных растворов. Эти факты стали основой для изучения сорбционного поведения по отношению к Cu(II) и Pd(II) силикагеля с аналогичной функциональной группой, ковалентная иммобилизация которой осуществлена с использованием клик-реакции.

Выбор оптимального pH для проведения сорбции выбранных аналитов проводили на основе зависимостей коэффициентов распределения Cu(II) и Pd(II) от pH среды в фазе сорбента. Кислотность среды создавали буферными растворами, в состав которых входили вещества менее склонные к конкурентному комплексобразованию в растворе – CH₃COOH, HCl, Na₂V₄O₇, CH₃COONa. С целью оценки вклада сорбционной способности не модифицированной поверхности по отношению к Cu(II) и Pd(II) также были получены зависимости их коэффициентов распределения от pH среды (рис. 3). Можно отметить что, как и в случае сорбции на силикагеле с ковалентно иммобилизованной формазановой группой, полученном постадийной поверхностной сборкой, максимальные значения коэффициентов распределения для Cu(II) и Pd(II) наблюдаются при pH 8 и 1 соответственно.

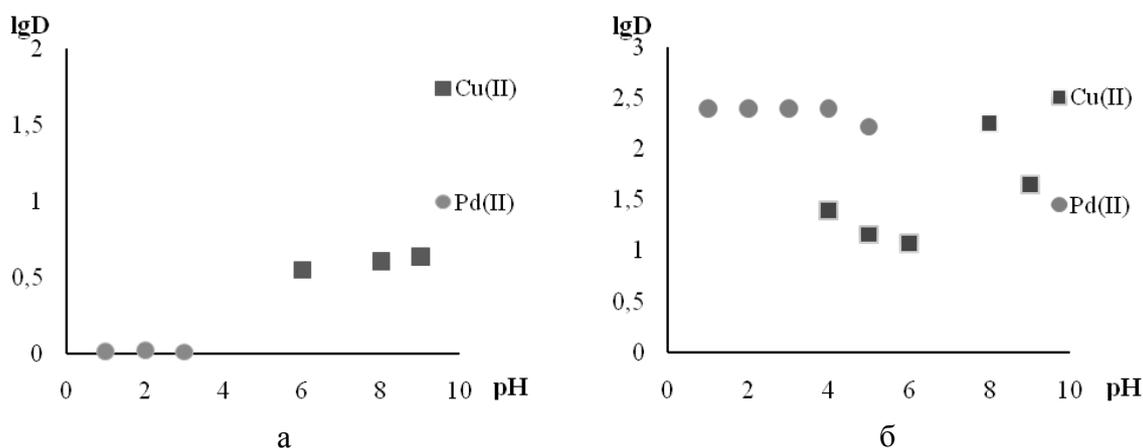


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения Cu(II) и Pd(II) от pH водной фазы на не функционализированном (а) и функционализированном (б) силикагелях

На следующем этапе изучения полученного материала проводили расчёт его равновесных характеристик: сорбционной ёмкости, коэффициентов распределения и селективности, позволяющих не только более полно охарактеризовать модифицированный силикагель, но и подобрать оптимальные условия проведения сорбции в динамическом и статическом режимах. В выбранных значениях pH среды были получены интегральные зависимости сорбционной ёмкости *Sil-F₁-click* от равновесной концентрации Cu(II) и Pd(II). Обработку полученных интегральных зависимостей сорбционной ёмкости от равновесной концентрации ионов металла в растворе проводили в координатах уравнения Филлипова (для изотерм Ленгмюровского типа), описывающего модель реакции комплексообразования солей металлов с лигандами, привитыми на поверхности (рис. 4). Рассчитанные значения максимальной сорбционной ёмкости для Cu(II) и Pd(II) составили 0.66 мМ/г, 1.41 мМ/г и коэффициентов распределения 1.65 дМ³/г, 2.21 дМ³/г.

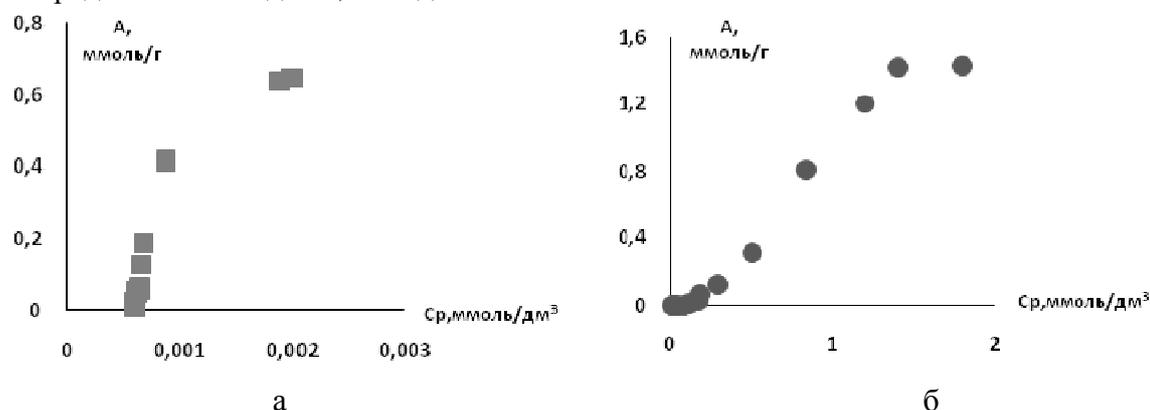


Рис. 4. Зависимость сорбционной ёмкости функционализированного силикагеля от равновесной концентрации Cu(II) (а), Pd(II) (б)

Для силикагеля *Sil-F₁-click*, можно отметить увеличение значения сорбционной ёмкости материала (по сравнению с этой величиной, рассчитанной для силикагеля с аналогичной функциональной группой, но полученным постадийной сборкой на поверхности) по отношению к Cu(II) [25], что, возможно, связано с увеличением количества стерически доступных реакционных центров на поверхности и большей равномерностью привитого слоя.

Ранее нами было установлено, что проведение сорбции при pH 8 силикагелями с ковалентно иммобилизованными формазиновыми фрагментами не всегда избирательно в случае мультикомпонентных систем. Поэтому, как и в случае с силикагелем, полученным постадийной поверхностной сборкой, были смоделированы системы (Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II)), содержащие попарно два конкурирующих компонента в условиях, когда $n_{\text{сорбата}} : n_{\text{функциональных групп, способных к комплексообразованию}} = 1 : 1$, при этом для всех образцов можно отметить, что для пар Cu(II)-Ni(II), Cu(II)-Co(II), Cu(II)-Cd(II) наблюдается значительное подавление извлечения всех ионов металлов кроме Cu(II), а коэффициенты селективности для всех пар ($\beta_{\text{Cu/Ni}}, \beta_{\text{Cu/Co}}, \beta_{\text{Cu/Cd}}$) составляют ≥ 15 . В случае трехкомпонентных систем, исключая присутствие Cu(II), наблюдается незначительное ($< 5\%$) подавление извлечения только для Co(II).

Одной из наиболее существенных характеристик, определяющих эффективность сорбента, является время, необходимое для количественного извлечения аналита, напрямую связанное со скоростью протекания реакций на поверхности. Кинетические закономерности сорбции Cu(II) и Pd(II) на *Sil-F₁-click* изучали, анализируя интегральные зависимости сорбционной емкости от времени контакта фаз, варьируя уровни начальных концентраций аналитов.

В случае материалов, содержащих привитые комплексообразующие группы, принято полученные интегральные кривые зависимости сорбционной емкости от времени обрабатывать в координатах уравнений псевдо-первого, псевдо-второго порядков табл. 1, описывающих процесс, скорость лимитирующей стадией которого является взаимодействие адсорбата с функциональными группами силикагеля [29].

Таблица 1. Модели кинетики сорбции

Модель	Уравнение
Псевдо-первого порядка	$a_t = a_{\infty} (1 - e^{-k_1 t})$ $\ln(a_{\infty} - a_t) = \ln a_{\infty} - k_1 t$
Псевдо-второго порядка	$a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 a_{\infty}^2} + \frac{t}{a_{\infty}}}$ $\frac{1}{a_t} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}^2 k_2} \cdot \frac{1}{t}$

Интегральные кинетические кривые были получены для различных уровней начальных концентраций сорбатов, выбор которых был осуществлен в области изотерм сорбции, где наблюдается максимальное значение коэффициента распределения, и сохраняется условие избытка функционально-аналитических групп, привитых на поверхности. На основе рассчитанных коэффициентов аппроксимации, полученных в результате обработки интегральных кинетических данных в координатах уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков было установлено, что наиболее адекватно процесс сорбции Cu(II), Pd(II) на поверхности модифицированного силикагеля описывается уравнением псевдо-второго порядка (табл. 2). Проверку адекватности использования кинетического уравнения псевдо-второго порядка также проводили, рассчитывая величину критерия Фишера, т.е. отношение дисперсии неадекватности к дисперсии воспроизводимости и сопоставляли полученный критерий с табличной величиной, принимая за условие адекватности выбранного уравнения $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ (табл. 3).

Таблица 2. Значения коэффициентов корреляции кинетических кривых при различной исходной концентрации аналитов

Me	C _{исх} , ммоль/дм ³	Кинетические модели адсорбции			
		Псевдо-первый порядок		Псевдо-второй порядок	
		Линеализация в координатах уравнения псевдо-первого порядка	R ²	Линеализация в координатах уравнения псевдо-второго порядка	R ²
Cu(II)	0.04	y=7023x-3025	0.667	y=48x+926	0.994
	0.07	y=-883x+2007	0.358	y=19x+316	0.998
	0.21	y=0.2x+188	0.422	y=8.7x+56	0.999
Pd(II)	0.02	y=1022x+5023	0.783	y=70x+1686	0.999
	0.04	y=73x+9474	0.645	y=26.3x+1163	0.999
	0.12	y=0.05x-1.4	0.863	y=16x+1071	0.997

Таблица 3. Значения рассчитанных и табличных критериев Фишера для оценки адекватности применения кинетических уравнений псевдо-второго порядка

Me	C _{исх} , ммоль/дм ³	F _{рассчитанный}	F _{табличный} , (f ₁ =5; f ₂ =7)=4.0 (f ₁ =3; f ₂ =7)=4.4
Cu(II)	0.04	1.1	4.4
	0.07	0.001	4.0
	0.21	1.6	4.0
Pd(II)	0.02	2.7	4.4
	0.04	0.1	4.0
	0.12	0.001	4.0

Заключение

Предложен способ получения силикагеля, функционализированного формазановыми группами с использованием клик-реакции азидо-алкинового циклоприсоединения. Рассчитаны значения максимальной емкости полученного сорбционного материала по отношению к Pd(II) и Cu(II), определены оптимальные условия их концентрирования в статическом режиме. Показано, что на силикагеле с ковалентно иммобилизованным формазаном кинетику сорбции Cu(II), Pd(II) возможно описать уравнением псевдо-второго порядка. Проиллюстрировано сохранение избирательности модифицированного силикагеля при извлечении Cu(II) из систем, содержащих попарно два конкурирующих компонента Cu(II)-Ni(II), Cu(II)-Co(II), Cu(II)-Cd(II), когда $n_{\text{(сорбата)}} : n_{\text{(комплесообразующих групп)}} = 1 : 1$.

Работа выполнена в рамках реализации базовой части государственного задания Минобрнауки РФ (проект 4.4892.2017/БЧ)

Список литературы

1. Bock V.D., Hiemstera H., van Maarseveen J.H. // *European Journal of Organic Chemistry*. 2006. pp. 51-68. DOI: 10.1002/ejoc.200500483 available at <https://onlinelibrary.wiley.com> (accessed 06.05.2018)
2. Binder W.H., Sachsenhofer R. // *Macromolecular Rapid Communications*. 2007. Vol. 28. pp. 15-54. DOI: 10.1002/marc.200600625 available at <https://onlinelibrary.wiley.com> (accessed 06.05.2018)
3. Liang L., Astruc D. // *Coordination Chemistry Reviews*. 2011. Vol. 255. pp. 2933-2945. DOI: 10.1016/j.ccr.2011.06.028 available at <https://onlinelibrary.wiley.com>

- <https://www.sciencedirect.com> (accessed 06.05.2018)
4. Sokolova N.V., Nenajdenko V. // *RSC Advances*. 2013. Vol. 3. pp. 16212-16242. DOI: 10.1039/C3RA42482K available at <http://pubs.rsc.org> (accessed 06.05.2018)
5. Haldon E., Nicasio M.C., Perez P.J. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2015. Vol. 13. pp. 9528-9550. DOI: 10.1039/C5OB01457C available at <http://pubs.rsc.org> (accessed 06.05.2018)
6. Lau Y.H., Rutledge P.J., Watkinson M., Todd M.H. // *Chemical Society Reviews*. 2011. Vol. 40. pp. 2848-2866. DOI: 10.1039/C0CS00143K available at <http://pubs.rsc.org> (accessed 06.05.2018)
7. Cernat A., Tertis M., Cristea C., Sandulescu R. // *International Journal of Electrochemical Science*. 2015. Issue 10. pp. 6324-6337.
8. Nie J., Li J.-P., Deng H., Pan H.-C. // *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 2015. Vol. 43. No 4. pp. 609-617. DOI: 10.11895/j.issn.0253-3820.140925 available at <http://online.analchem.cn> (accessed 06.05.2018)
9. Сигейкин Г.И., Липунова Г.Н., Первова И.Г. // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 10. С. 980-998.
10. Ibrahim Y.A., Abbas A.A., Elwahy A.H.M. // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2004. Vol. 41. pp. 135-149. DOI: 10.1002/jhet.5570410202 available at <https://onlinelibrary.wiley.com> (accessed 06.05.2018)
11. Shawali A.S., Samy N.A. // *Journal of Advanced Research*. 2015. Vol. 6. pp. 241-254. DOI: 10.1016/j.jare.2014.07.001 available at <https://www.sciencedirect.com> (accessed 06.05.2018)
12. Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Первова И.Г., Островская В.М. и др. *Прогресс в химии формазанов: синтез – свойства – применение*. М. Научный мир. 2009. 296 с.
13. Подчайнова В.Н., Беднягина Н.П., Малкина Т.Г., Оглоблина Р.И. и др. // *Журнал аналитической химии*. 1977. Т. 32. С. 822-836.
14. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. *Вода. Индикаторные системы*. М. ЭКОНИКС. 2002. 265 с.
15. Липунова Г.Н., Русинова Л.И., Маслакова Т.И. // *Российский химический журнал*. 1996. Т. 40. С. 148-154.
16. Первова И.Г., Липунова Г.Н., Резинских З.Г., Липунов И.Н. // *Российский химический журнал*. 2009. Т. 53. № 1. С. 94-99.
17. Липунов И.Н., Первова И.Г., Липунова Г.Н., Молочников Л.С., Ковалева Е.Г. // *Координационная химия*. 1997. Т. 23. № 12. С. 934-937.
18. Первова И.Г., Липунова Г.Н., Мельник Т.А., Липунов И.Н., Сигейкин Г.И. // *Журнал прикладной химии*. 2003. Т. 76. № 7. С. 1088-1091.
19. Grote M., Schwalk A., Kettrup A. // *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*. 1982. Vol. 313. pp. 297-303. DOI: 10.1007/BF00486728 available at <https://link.springer.com> (accessed 06.05.2018)
20. Первова И.Г., Маслакова Т.И., Скорых Т.В., Мельник Т.А. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т.9. № 3. С. 383-390.
21. Скорых Т.В., Маслакова Т.И., Первова И.Г., Липунов И.Н. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т.12. № 2. С. 205-213.
22. Cestari A.R., Vieira E.F.S., Lopes E.C.N., da Silva R.G. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 272. pp. 271-276. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.09.019 available at <https://www.sciencedirect.com> (accessed 06.05.2018)
23. Mahmoud M.E., Osman M.M., Amer M.E. // *Analytica Chimica Acta*. 2000. Vol. 415. pp. 33-40. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)00839-4 available at <https://www.sciencedirect.com> (accessed 06.05.2018)
24. Yu H.-M., Song H., Chen M.-L. // *Talanta*. 2011. Vol. 85. pp. 625-630. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.04.039 available at <https://www.sciencedirect.com> (accessed 06.05.2018)
25. Коншин В.В., Коншина Дж.Н., Темердашев З.А., Фурина А.В. и др. Патент РФ, № 2520099, 2014.
26. Konshina D.N., Furina A.V., Temerdashev Z.A., Gurinov A.A., Konshin V.V. // *Analytical Letters*. 2014. Vol. 47. pp. 2665-2681. DOI: 10.1080/00032719.2014.917421 available at <https://www.researchgate.net> (accessed 06.05.2018)
27. Schlossbauer A., Schaffert D., Kecht J., Wagner E., Bein T. // *Journal of the American Chemical Society*. 2008. Vol. 130. pp. 12558-12559. DOI: 10.1021/ja803018w available at <https://pubs.acs.org> (accessed 06.05.2018)

28. Dulog L., Breitenbücher J. // *Liebigs Annalen der Chemie*. 1993. Vol. 1993. pp. 201-202. DOI: 10.1002/jlac.199319930135 available at <https://onlinelibrary.wiley.com> (accessed 06.05.2018)

27. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. // *Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия*. 1992. Т. 33. № 6. С. 570-574.

References

1. Bock V.D., Hiemstra H., van Maarseveen J.H., *European Journal of Organic Chemistry*, 2006, pp. 51-68. DOI: 10.1002/ejoc.200500483 available at <https://onlinelibrary.wiley.com> (accessed 06.05.2018)

2. Binder W.H., Sachsenhofer R., *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, Vol. 28, pp. 15-54. DOI: 10.1002/marc.200600625 available at <https://onlinelibrary.wiley.com> (accessed 06.05.2018)

3. Liang L., Astruc D., *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, Vol. 255, pp. 2933-2945. DOI: 10.1016/j.ccr.2011.06.028 available at <https://www.sciencedirect.com> (accessed 06.05.2018)

4. Sokolova N.V., Nenajdenko V., *RSC Advances*, 2013, Vol. 3, pp. 16212-16242. DOI: 10.1039/C3RA42482K available at <http://pubs.rsc.org> (accessed 06.05.2018)

5. Haldon E., Nicasio M.C., Perez P.J., *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2015, Vol. 13, pp. 9528-9550. DOI: 10.1039/C5OB01457C available at <http://pubs.rsc.org> (accessed 06.05.2018)

6. Lau Y.H., Rutledge P.J., Watkinson M., Todd M.H., *Chemical Society Reviews*, 2011, Vol. 40, pp. 2848-2866. DOI: 10.1039/C0CS00143K available at <http://pubs.rsc.org> (accessed 06.05.2018)

7. Cernat A., Tertis M., Cristea C., Sandulescu R., *International Journal of Electrochemical Science*, 2015, Issue 10, pp. 6324-6337.

8. Nie J., Li J.-P., Deng H., Pan H.-C., *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, Vol. 43, No 4, pp. 609-617 DOI: 10.11895/j.issn.0253-3820.140925 available at <http://online.analchem.cn> (accessed 06.05.2018)

9. Sigeikin G.I., Lipunova G.N., Pervova I.G., *Russian Chemical Reviews*, 2006, Vol. 75(10), pp. 885-900. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n10ABEH003612> available at <http://www.uspkhim.ru> (accessed 06.05.2018)

28. Шленская В.И., Хвостова В.П., Пешкова В.М. // *Журнал Аналитической Химии*. 1962. Т. 17. № 5. С. 598-603.

29. Ho Y.S., McKay G., *Water research*. 2000. Vol. 34. No 3. pp. 735-742. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00232-8 available at <https://www.sciencedirect.com> (accessed 06.05.2018)

10. Ibrahim Y.A., Abbas A.A., Elwahy A.H.M., *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2004, Vol. 41, pp. 135-149. DOI: 10.1002/jhet.5570410202 available at <https://onlinelibrary.wiley.com> (accessed 06.05.2018)

11. Shawali A.S., Samy N.A., *Journal of Advanced Research*, 2015, Vol. 6, pp. 241-254. DOI: 10.1016/j.jare.2014.07.001 available at <https://www.sciencedirect.com> (accessed 06.05.2018)

12. Buzykin B.I., Lipunova G.N., Pervova I.G., Ostrovskaya V.M. et al., *Progress v himii formazanov: sintez – svoystva – primeneniye*. Moscow, Nauchnyj mir Publ., 2009, 296 p.

13. Podchainova V.N., Bedniagina N.P., Malkina T.G., Ogloblina R.I. et al., *Journal of Analytical Chemistry*, 1977, Vol. 32, pp. 822-836.

14. Ostrovskaya V.M., Zaporozhets O.A., Budnikov G.K., Chernavskaya N.M., Voda. Indikatornye sistemy. M., EHKONIKS Publ., 2002, 265 p.

15. Lipunova G.N., Rusinova L.I., Maslakova T.I., *Russian Journal of General Chemistry*, 1996, Vol. 40, pp. 148-154.

16. Pervova I.G., Lipunova G.N., Rezinskikh Z.G., Lipunov I.N., *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, Vol. 53, No 1, pp. 94-99.

17. Lipunov I.N., Pervova I.G., Lipunova G.N., Molochnikov L.S., Kovaleva E.G., *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 1997, Vol. 23, No 12, pp. 934-937.

18. Pervova I.G., Lipunova G.N., Melnik T.A., Lipunov I.N., Sigeikin G.I., *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, Vol. 76, No 7, pp. 1088-1091.

19. Grote M., Schwalk A., Kettrup A., *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 1982, Vol. 313, pp. 297-303. DOI: 10.1007/BF00486728 available at <https://link.springer.com> (accessed 06.05.2018)

20. Pervova I.G., Maslakova T.I., Skorykh T.V., Melnik T.A. et al., *Sorbtsionnye i khroma-*

тографические процессы, 2009, Vol. 9, No 3, pp. 383-390.

21. Skorykh T.V., Maslakova T.I., Pervova I.G., Lipunov I.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 2, pp. 205-213.

22. Cestari A.R., Vieira E.F.S., Lopes E.C.N., da Silva R.G., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, Vol. 272, pp. 271-276. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.09.019 available at <https://www.sciencedirect.com> (accessed 06.05.2018)

23. Mahmoud M.E., Osman M.M., Amer M.E., *Analytica Chimica Acta*, 2000, Vol. 415, pp. 33-40. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)00839-4 available at <https://www.sciencedirect.com> (accessed 06.05.2018)

24. Yu H.-M., Song H., Chen M.-L., *Talanta*, 2011, Vol. 85, pp. 625-630. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.04.039 available at <https://www.sciencedirect.com> (accessed 06.05.2018)

25. Konshin V.V., Konshina Dzh.N., Temerdashev Z.A., Furina A.V. et al., . Patent RF, No 2520099, 2014.

Коншина Джамиля Наировна – к.х.н., доцент, доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар, +79282755851

Чупрынина Дарья Александровна – к.х.н., преподаватель кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар, +78612199572

Лупанова Ида Александровна – инженер-исследователь УНПК «Аналит» ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар, +78612199572

Коншин Валерий Викторович – к.х.н., доцент, доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар, +78612199572

26. Konshina D.N., Furina A.V., Temerdashev Z.A., Gurinov A.A., Konshin V.V., *Analytical Letters*, 2014, Vol. 47, pp. 2665-2681 DOI: 10.1080/00032719.2014.917421 available at <https://www.researchgate.net> (accessed 06.05.2018)

27. Schlossbauer A., Schaffert D., Kecht J., Wagner E., Bein T., *Journal of the American Chemical Society*, 2008, Vol. 130, pp. 12558–12559. DOI: 10.1021/ja803018w available at <https://pubs.acs.org> (accessed 06.05.2018)

28. Dulog L., Breitenbücher J., *Liebigs Annalen der Chemie*, 1993, Vol. 1993, pp. 201-202. DOI: 10.1002/jlac.199319930135 available at <https://onlinelibrary.wiley.com> (accessed 06.05.2018)

27. Ivanov A.V., Figurovskaya V.N., Ivanov V.M., *Moscow University Chemistry Bulletin*, 1992, Vol. 33, No 6, pp. 570-574.

28. SHlenskaia V.I., KHvostova V.P., Peshkova V.M., *Journal of Analytical Chemistry*, 1962, Vol. 17, No 5, pp. 598-603.

29. Ho Y.S., McKay G., *Water research*, 2000, Vol. 34, No 3, pp. 735-742. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8) available at <https://www.sciencedirect.com> (accessed 06.05.2018)

Konshina Dzhamilya N. – Ph. D. (chemistry), Associate professor, Kuban State University, Krasnodar, jfox@list.ru

Chuprynina Darya A. – Ph. D. (chemistry) teacher Kuban State University, Krasnodar, chuprynina06@mail.ru

Lupanova Ida A. – research engineer Kuban State University, Krasnodar, konovalova_ida@mail.ru

Konshin Valery V. – Ph. D. (chemistry), Associate professor, Kuban State University, Krasnodar, organotin@mail.ru