

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОБЛАСТНОЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

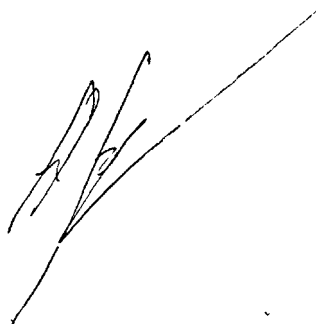
На правах рукописи

МУСАТОВ АНДРЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**о-АРИЛЕНДИАМИНЫ КАК РЕАГЕНТЫ НА СЕЛЕН:
ХИМИЗМ РЕАКЦИЙ, ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОПТИМАЛЬ-
НОГО СТРОЕНИЯ, АНАЛИЗ ВОД.**

Специальность 02.00.02 - аналитическая химия

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



Москва-2004

Работа выполнена на кафедре химии Московского государственного областного университета.

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук,
профессор Дедков Ю. М.

Официальные оппоненты: Доктор химических наук,
профессор Дмитриенко С. Г.

Кандидат химических наук,
доцент Глубокое Ю. М.

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН)

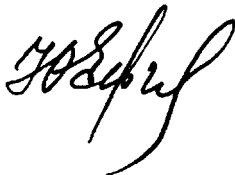
Защита состоится 23 июня 2004 года в 12⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.120.05 в Московской государственной
академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова (МИТХТ)
по адресу: 117751, г. Москва, пр. Вернадского, 86, ауд. М - 119.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИТХТ им. М. В. Ломоносова по адресу: 119831, г. Москва, ул. М. Пироговская, д. 1а.

Автореферат разослан 17 мая 2004 года.

Отзывы на реферат, заверенные печатью, просим направлять по адресу:
117751, г. Москва, пр. Вернадского, 86, Московская государственная академия
тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова (МИТХТ),
ученому секретарю диссертационного совета Ефимовой Ю. А.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Ефимова Ю. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Селен и его соединения находят широкое применение в различных отраслях промышленности (электротехника, металлургия, стекольная, резиновая, химическая и др.), сельском хозяйстве, медицине. Он содержится в земной коре (как в рассеянной форме в сульфидных минералах, так и в виде собственных минералов), в морской и океанической воде, в почвах, развывшихся на селенсодержащих породах, в грунтовых водах, в растениях, усваивающих селен из почвы, и т. п.

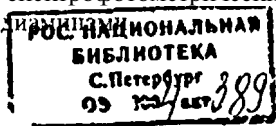
В следовых количествах селен необходим для жизни человека и животных. Но, попадая в организм в больших количествах, он разрушает дыхательные пути, вызывает воспаление кожи, расстройство сердечной деятельности, действует на нервную систему.

В концентрациях селена, близких к его содержанию в природных объектах, он стимулирует рост и развитие организмов, превышающих эти значения - может обнаруживать канцерогенные и тератогенные свойства. В больших количествах, селен является токсикантом. Минимальная разовая предельно допустимая концентрация диоксида селена в воздухе (в пересчете на селен) - $1,0 \cdot 10^{-4}$ мг/м³, среднесуточная - $5,0 \cdot 10^{-5}$ мг/м³. Предельно допустимая концентрация селена в питьевой воде - $1,0 \cdot 10^{-2}$ мг/дм³. По степени воздействия на организм аморфному селену присвоен третий класс опасности (умеренно опасное вещество), кристаллическому селену - второй класс (высоко опасное вещество) и диоксиду селена - первый класс опасности (чрезвычайно опасное вещество).

Взросшие масштабы производственной деятельности человека привели к росту химического загрязнения окружающей среды. Это обуславливает повышенное внимание к контролю за состоянием природных объектов, в том числе и воды. В частности необходимы дальнейшие исследования в области разработки более совершенных методик определения селена.

В настоящее время аналитическая химия селена располагает широким набором методов количественного его определения: гравиметрические, титриметрические, фотометрические, флуориметрические, каталитические, атомно-абсорбционные, рентгенофлуоресцентные, радиоактивные. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и ограничения. Однако, вследствие экономичности, технической простоты и сравнительно хорошей приборной оснащённости отечественных лабораторий наиболее популярными в их практике остаются спектрофотометрический и спектрофлуориметрический методы. Совершенствование методик спектрофотометрического и спектрофлуориметрического анализа направленно на повышение их чувствительности, селективности, точностных характеристик и надежности. Это возможно, в частности, на основе использования новых органических реагентов на селен.

Целью работы была разработка методики спектрофотометрического определения селена(IV) в водах на основе прогнозирования оптимального строения реагентов и изучения физико-химических и спектрофотометрических характеристик цветных реакций селена (IV) с о-ариленами.



Для реализации поставленной цели решали следующие задачи:

- исследование контрастности реакций квантово-химическими методами с целью прогнозирования оптимального строения реагентов;
- установление элементного состава и отношений элементов в соединениях селена(IV) с 1,2-фенилендиамином и N-фенил-1,2-фенилендиамином;
- изучение химизма продуктов реакций селена(IV) с о-арилендиаминными методами ИК-, ЯМР-, РФЭ-спектроскопии и элементного анализа;
- изучение спектрофотометрических характеристик и условия протекания цветных реакций селена(IV) с реагентами 1,2-фенилендиамин и N-фенил-1,2-фенилендиамин;
- разработка методики спектрофотометрического определения селена(IV) в водах.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- квантово-химическими методами систематически изучены аналитические характеристики реакций селена(IV) с о-арилендиаминными;
- доказано ароматическое строение соединений селена(IV) с 1,2-фенилендиамином и N-фенил-1,2-фенилендиамином и установлены формы существования данных соединений;
- определены условия протекания и количественные характеристики цветных реакций селена(IV) с 1,2-фенилендиамином и N-фенил-1,2-фенилендиамином;
- прогнозирована и показана перспективность использования N-фенил-1,2-фенилендиамина как реагента для экстракционно-фотометрического определения селена(IV) в водах.

Практическая значимость работы заключается в разработке новой экстракционно-спектрофотометрической методики определения селена(IV) в водах любого происхождения с применением N-фенил-1,2-фенилендиамина.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты квантово-химического исследования контрастности реакций селена(IV) с о-арилендиаминными;
- результаты исследования строения пиразоселенолов с 1,2-фенилендиамином и N-фенил-1,2-фенилендиамином методами ИКС, ЯМР, РФЭС и элементного анализа;
- результаты исследований цветных реакций селена с 1,2-фенилендиамином и N-фенил-1,2-фенилендиамином;
- спектрофотометрическая методика экстракционно-фотометрического варианта определения селена(IV) в водах.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации доложены и обсуждены на конференциях студентов и аспирантов (Москва, Московский государственный областной университет 23.04.02 и 24.04.03.), V Всероссийской научной конференции «Эколого-биологические проблемы Волжского и Северного Прикаспия» (Астрахань, 09 - 10.10.2002 г.), Международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 02 - 6.06.2003 г.), семинаре «Химические реактивы и особо чистые химические вещества (Москва, 06.04.04), Международной конференции «Экватек-2004» (Москва, 02-06.06.04 г.).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 9 работ в виде статей и тезисов докладов.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, двух глав обзора литературы, четырех глав экспериментальной части, выводов и списка литературы (156 источников). Диссертация изложена на 179 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков и 27 таблиц.

Работа частично финансировалась грантом РФФИ № 04-03-32689а.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Формы существования в биосфере и биологическая роль селена (обзор литературы). В главе 1 показаны формы существования селена в водах, почвах и живых организмах. Указаны основные области его применения и пути попадания в биосферу. Описан биохимический цикл селена в организме. На основании токсико-санитарных данных показана необходимость строгого контроля содержания селена в продуктах питания и объектах окружающей среды.

Глава 2. Химические свойства селена и методы его определения (обзор литературы). В главе 2 описаны химические свойства селена и его соединений, представляющих наибольший интерес для аналитической химии. Дана характеристика основных методов определения селена (гравиметрических, титриметрических, физико-химических и физических). Дана сравнительная характеристика спектроскопических методов наиболее часто используемых для определения селена со спектрофотометрией и флуориметрией. Показано, что последние, не уступают по своим точностным характеристикам, являясь более экономичными и простыми в исполнении. Описаны методы, основанные на измерении светопоглощения коллоидных растворов селена(О), окислении селенидов(IV) органических соединений, комплексообразовании селена в низших степенях окисления и другие методы определения селена. Приведен ряд методик определения селена(IV) с применением серосодержащих органических реагентов и ароматических о-арилендиаминов. Показано, что о-арилендиамины дают с селеном(IV) избирательные, чувствительные и контрастные реакции и являются перспективным классом реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава 3. Используемые реактивы и растворы, аппаратура. В соответствии со сформулированной выше целью работы в качестве объектов исследования были выбраны о-арилендиамины ряда 1,2-фенилендиамина, 1,2- и 1,8-нафтилендиамина и 3,6-диаминоакридина. Основные схемы синтеза выбранных соединений приведены на рис. 1, в табл. 1 указаны названия реагентов.

Таблица 1. Перечень синтезируемых реагентов

№	Название реагента
1	1,2-Фенилендиамин (1,2-ФДА)
2	N-Фенил-1,2-фенилендиамин (2-АДФА)
3	N-(1'-Нафтил)-3,4-фенилендиамин
4	1,2-Нафтилендиамин
5	1,2-Нафтилендиамин-5-сульфоуксусной кислоты
6	1,2-Нафтилендиамин-5,7-дисульфокислоты
7	1,2-Нафтилендиамин-6,8-дисульфокислоты
8	1,2-Нафтилендиамин-4,8-дисульфокислоты
9	1,2-Нафтилендиамин-3,8-дисульфокислоты
10	1,2-Нафтилендиамин-8-окси-3,6-дисульфокислоты
11	1,2-Нафтилендиамин-3,6-дисульфокислоты
12	N ² -Метил-1,2-нафтилендиамин
13	N ² -Пропил-1,2-нафтилендиамин
14	N ² -Фенил-1,2-нафтилендиамин
15	1,2-Нафтилендиамин-N ² ,N ² -уксусная кислота
16	N ¹ -Бензоил-1,2-нафтилендиамин-8-окси-3,6-дисульфокислоты
17	1,8-Нафтилендиамин (1,8-НДА)
18	4-Нитро-1,8-нафтилендиамин
19	1,4,8-Нафтилентриамин (1,4,8-НТА)
20	3,6-Диаминоакридин
21	3,4,6-Триаминоакридин
22	4,6-Диамино-3-метиламиноакридин

1,2-Фенилендиамин использовали в виде основания квалификации, «ч», фирмы «Merck». Чистоту реагентов контролировали методом тонкослойной хроматографии. В анализе использовали пластинки Silufol UV-254, в качестве подвижной фазы использовали смесь диэтиловый эфир - 1,4-диоксан - этанол в соотношении 1 : 1: 2 по объему.

Контроль чистоты 1,2-фенилендиамина и его N-замещенного аналога "проводили современными физико-химическими методами (табл. 2).

Для исследований методами элементного анализа, ИК-, ЯМР-, и РФЭ-спектроскопии соединения 1,2-ФДА и 2-АДФА с селеном выделяли препаративно. Полученные пиасоселепола хранили в герметично закрытой пластиковой таре, исключая попадание прямых солнечных лучей.

Элементный анализ проводили на элементном С,Н,Н-анализаторе «Karlo-Erba 1106» (лаборатория физико-химических и аналитических исследований ВНИИХСЗР). Абсолютная погрешность между параллельными измерениями - 0,2%. Определение содержания селена проводили в лаборатории микроанализа ИНЭОС им. Несмеянова А.Н. РАН.

Для регистрации ИК-спектров препараты запresseвывали в таблетки КВг квалификации «хч» (Фурье-спектрометре «Nicolet Magna 750» со спектральным разрешением 2 см⁻¹, лаборатория молекулярной спектроскопии ИНЭОС им. Несмеянова А.Н. РАН).

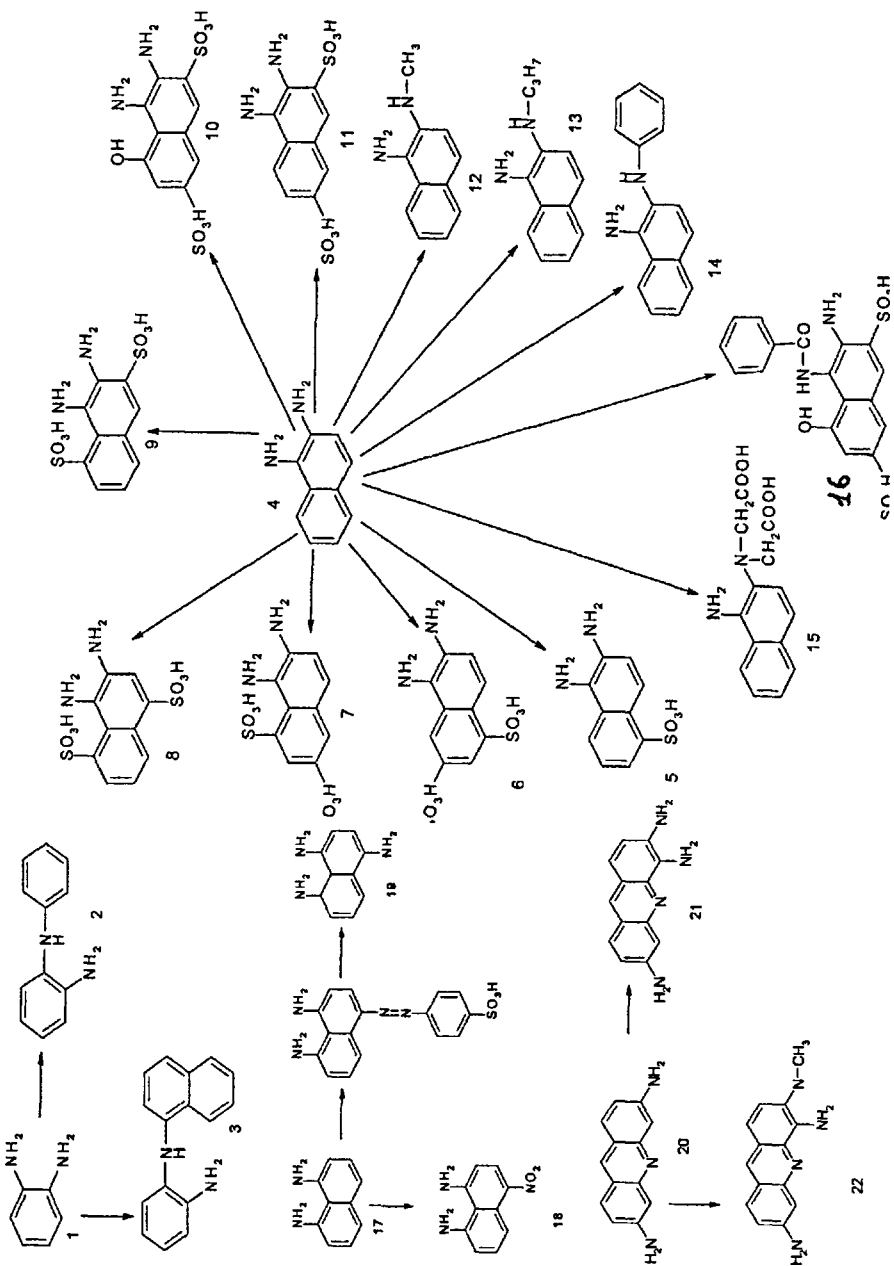
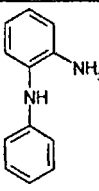


Рис. 1. Исследованные *o*-арилендиамины и схемы их синтеза.

Таблица 2. Физико-химические свойства используемых реагентов.

Название	Структурная формула	Т пл		Данные ИК-спектроскопии	Данные ЯМР-спектроскопии
		Литература	Эксперимент		
1,2-ФДА		102	103	ω -98%	Соответствует
2-АДФА		77-80	77-78	ω -97%	Соответствует

ПМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометрах «VARIAN VXR-400» или «AVANCE-300» с рабочей частотой 400 МГц по ^1H со стабилизацией ^2D по внутреннему эталону в импульсном режиме. Получение и расшифровку спектров проводили в лабораториях спектральных методов исследования ВНИИХСЗР и спектральных методов исследования ИНЭОС им. Несмеянова А.Н. РАН. ЯМР-спектры ^{13}C регистрировали на ЯМР-спектрометре «AVANCE-300» с рабочей частотой 13000 МГц (относительно ДМСО). Точность определения величины химического сдвига $\pm 0,02$ ppm. Получение и расшифровку спектров проводили в лаборатории спектральных методов исследования ИНЭОС им. Несмеянова А.Н. РАН.

Анализ образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили в двухкамерном приборе XSAM-800 с полусферическим анализатором (лаборатория структурных исследований полимеров ИНЭОС им. Несмеянова А.Н. РАН).

Исходный раствор селена готовили растворением в бидистиллированной воде точной навески селенистой кислоты H_2SeO_3 квалификации «чда». Растворы селенистой кислоты и реагентов хранили в склянках из темного стекла.

Для оценки мешающего влияния посторонних ионов растворы солей, а также маскирующих комплексообразователей, готовили растворением соответствующих реактивов марки «чда» или «хч» в бидистиллированной воде. Формальдегид использовали в виде 40%-го раствора.

Активность ионов водорода измеряли с помощью иономера И-130 с точностью $\pm 0,05$ ед. pH. Прибор калибровали с помощью стандартных буферных растворов, приготовленных из фиксаналов.

Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре «Specord M40», модернизированный для записи спектров в ЭВМ вместо графопостроителя, используемого в штатном варианте. Для измерений спектров использовались кварцевые кюветы с толщиной оптического слоя 1 см.

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре SPEKOL 11 в кварцевых кюветах с толщиной оптического слоя 1 см и фотоко-

лориметре КФК- 2-УХЛ 4.2 в кварцевых кюветах с толщиной оптического слоя 0,5, и 2,0 см.

В работе использовали весы аналитические ВЛА - 200 - М с точностью измерения $\pm 1 \cdot 10^{-4}$.

Глава 4. Квантово-химическое исследование контрастности реакций о-арилендиаминов с селеном(IV). Поиск новых органических реагентов для спектрофотометрического определения селена(IV), проводили с применением квантово-химических методов. При обоснованной постановке задачи и использовании надежной информации о строении продуктов реакций применение расчетных методов для прогнозирования аналитических свойств реагентов перспективно и в свое время привело, например, к введению в практику лабораторий реагентов групп алтиокс и нитроксаминазо, а также существенному улучшению метрологических характеристик цветных реакций о,о'-диазосоединений (сульфонитразо Э, пикрамин-эпсилон). Расчетные методы дают возможность оценить ожидаемую контрастность цветной реакции без собственно синтеза реагента, что в случае о-арилендиаминов особенно важно вследствие технических сложностей такого синтеза.

В настоящей работе квантово-химическим методом исследовали аналитические возможности о-арилендиаминов, образующих с селеном(IV) пиазоселенолы. Использовали метод CNDO/S, реализованный в виде программного комплекса для расчета вибронных состояний и спектров сложных молекул (лаборатория молекулярного моделирования и спектроскопии ГЕОХИ РАН). Расчеты проводились для молекулярных моделей, адекватных по физико-химическим и спектральным свойствам исследуемым соединениям, а вследствие отсутствия параметризации атомов селена в методе CNDO/S выводы для пиазоселенолов делались на основании результатов, полученных для триазолов. Основанием возможности такой оценки для пиазоселенолов служила адекватность изменений в спектрах поглощения пиазоселенолов и триазолов.

Вследствие высокой контрастности реакций ~ 100 нм, спектрофотометрические характеристики последних, как правило, зависят только от окраски образующегося соединения (пиазоселенола или триазола). Это позволяет оценить возможности улучшения контрастности реакций за счет изменения структуры молекулы о-арилендиамина рассчитывая только положение максимума полосы поглощения продукта реакции. Отметим, что продуктами реакции в данном случае являются не комплексные соединения, строение которых большей частью трудно установить достаточно надежно и вследствие чего результаты квантово-химических расчетов имеют более вероятностный характер, а имеющие четкую электронную структуру гетероциклические соединения. Это дает повод считать предсказательную ценность оптимальной структуры реагентов квантово-химическими методами более значимой.

Изучалась зависимость спектров поглощения триазолов от структуры ариленового остатка (фенилентриазол, 1,2-, 2,3- и 1,8-нафтилентриазолы, триазолы на основе 1,2- и 2,3-антрацен- и антрахинондиаминов и некоторых гетероциклических соединений - пиримидина, пиридина, диметилаурацила, флуорена, акридина и фенантрена), а также влияние на эти спектры наличия С- или

N-заместителей. Контрастность реакции оценивали по длине волны ($\lambda_{\max}$), соответствующей наибольшей вероятности синглетного перехода (F). Обсуждая возможные аналитические свойства, следует отметить, что уже нафтилен триазолы и нафтилен пиазоселенолы лишь умеренно растворимы в водных средах. Поэтому применение реагентов на основе антрацена в фотометрическом и флуориметрическом вариантах проблематично.

В случае нафтилен триазолов наиболее контрастные и чувствительные реакции можно ожидать в случае 2,3-афтилендиамин и 1,8-НДА. Оптимальным по свойствам реагентом может оказаться 3,4-диаминоакридин. Другие гетероциклические триазолы поглощают в УФ-области спектра и не могут быть хорошими фотометрическими реагентами на селен(IV).

На следующем этапе были оценены перспективы введения в модели реагентов различных заместителей в ароматическую систему углерода (С-замещение) и аминогруппу триазолового цикла (N-замещение). Полученные результаты показали, что введение С-заместителей в наиболее вероятные положения ароматических колец не сказывается решающим образом на аналитических характеристиках реакций о-арилендиаминов с селеном(IV) и нитрит-ионом. Смещение полос поглощения в коротковолновую область, вызываемое введением сульфогруппы не представляет интереса, поскольку сами реагенты поглощают в УФ-области спектра.

Для поиска нового аналитического реагента на Se(IV) представляет интерес увеличение числа конденсированных ароматических колец и N-замещение.

Полученные результаты позволили выделить группу о-арилендиаминов, которые могут представлять интерес как аналитические реагенты на селен(IV), практическая проверка которых целесообразна. Среди незамещенных соединений это 1,8-НДА (ранее предлагался в качестве реагента на селен(IV), но его цветная реакция практически не изучена) и 1,2-диаминоантрацен, а среди С-замещенных - 3,4,6-триаминоакридин, 1,4,8-НТА и 1,8-диамино-3-нитронафталин. Среди N-замещенных о-арилендиаминов обращают на себя внимание N-метил-1,2-фенилендиамин (2-аминометилфениламин), 2-АДФА, N²-фенил-1,8-нафтилендиамин, N²-метил-1,2-нафтилендиамин, 4,6-диамино-3-метиламиноакридин и N-(1'-нафтил)-3,4-фенилендиамин.

Замена гетероциклического атома азота с электронным строением $2s^2 2p^3$ на атом селена, ионный радиус которого больше и электронная структура $4s^2 4p^4$, позволяет оценить только тенденции в изменении окраски, но это и было целью настоящего раздела работы, поскольку более точный расчет и предсказание электронных спектров поглощения соединений с селеном(IV) пока невозможен.

Глава 5. Исследование взаимодействия селена(IV) с о-арилендиаминами физико-химическими и физическими методами.- Аналитическая ценность органических фотометрических реагентов во многом определяется строением образующихся окрашенных соединений. Под строением понимается не только пространственное расположение отдельных частей соединения, но и распределение электронной плотности и заряды на атомах.

Предварительную оценку исследованных о-арилендиаминов (табл. 1) как аналитических реагентов на Se(IV) проводили по электронным спектрам поглощения реагентов и образовавшихся продуктов реакций. Реакцию выполняли при комнатной температуре выдерживая в течение 2 ч или при нагревании в течение 2 - 10 мин.

Скрининговое исследование показало, что 1,2-ФДА и 2-АДФА образуют с селеном устойчивые соединения, поглощающие в видимой области спектра. Сульфокислоты 1,2-нафтилендиамин хорошо растворимы в воде в широком диапазоне pH, однако большинство комплексов селена с такими реагентами поглощает в УФ-области. При взаимодействии полученного предположительно триаминоакридина (№21) с Se(IV), вместо ожидаемой цветной реакции с образованием пиазоселенола наблюдали выпадение белого кристаллического осадка, из чего был сделан вывод о возможном ионном механизме реакции образования соединения полученного аминоакридина с Se(IV). Состав и строение полученных в результате нитрования и восстановления соединений пока не выяснен и будет являться объектом дальнейшего исследования. 1,4,8-НТА, по-видимому, окисляется при каталитическом действии Se(IV). Наличие гетероциклического атома азота, возможно, приводит к ионному механизму взаимодействия Se(IV) с триаминоакридином.

Для последующего изучения цветных реакций исследовали взаимодействие селена(IV) с 1,2-ФДА и 2-АДФА современными физическими и физико-химическими методами.

Элементный анализ. Установление брутто-формулы соединения селена(IV) с 2-АДФА проводили, используя данные элементного анализа соответствующего пиазоселенола.

Из полученных результатов следует, что пиазоселенолу из 2-АДФА соответствует формула $C_{12}H_9Se$ (табл. 3).

Таблица 3. Результаты элементного анализа соединения селена из 2-АДФА.

Предполагаемая брутто-формула	Молярная масса вещества, г/моль	Теоретическая массовая доля элемента, %	Отношения массовых долей и чисел атомов элементов, рассчитанных из теоретических данных	Найденная массовая доля элемента, %	Отношения массовых долей и чисел атомов элементов, рассчитанных из экспериментальных данных
$C_{12}H_9N_3Se$	260	$\omega_C \sim 55,4\%$ $\omega_N \sim 10,8\%$	$\omega_C/\omega_N = 5,1$ $n_C/n_N = 6,0$	$\omega_C \sim 47,7\%$ $\omega_N \sim 9,3\%$	$\omega_C/\omega_N = 5,1$ $n_C/n_N = 6,0$
		$\omega_{Se} \sim 30,4\%$	$n_C/n_N/n_{Se} = 12:2:1$	$\omega_{Se} \sim 29,0\%$	$n_C/n_N/n_{Se} = 10,8:1,8:1$

ИК-спектроскопия 1,2-ФДА и его соединения с селеном. Особенности строения и чистоту исходного 1,2-ФДА оценивали сопоставлением экспериментального и библиотечных ИКС 1,2-ФДА, его гомологов - 1,3-, 1,4-фенилендиаминов и их гидрохлоридов. Интерпретацию спектров соединений-гомологов ароматических диаминов проводили по характеристическим полосам внеплоскостных деформационных колебаний СН-групп в области $900 - 730 \text{ см}^{-1}$ и $1225 - 950 \text{ см}^{-1}$.

Исследование ИК-спектров препаративно выделенных соединений 1,2-ФДА с селеном из кислой и щелочной сред (рис. 4, 5) показало, что спектры

обоих соединений имеют набор полос, отсутствующих в спектре исходного вещества, что свидетельствует о получении нового соединения. Полосы, соответствующие колебаниям аминогрупп, не наблюдаются ни в одном из спектров выделенных соединений, что свидетельствует о взаимодействии селена с аминогруппами. Совпадение полос в спектрах пиазоселенолов, выделенных из кислой и щелочной сред, с полосами спектра дигидрохлорида 1,2-ФДА при 1484, 1132 и 758 см^{-1} , а также присутствие полосы в области 700 см^{-1} , свидетельствует об ароматическом, а не хиноидном характере полученного соединения; как предполагалось ранее. Совпадение полос для пиазоселенолов, выделенных из разных сред, (3040, 1436 1132 758 и 598 см^{-1}) подтверждает идентичность полученных соединений.

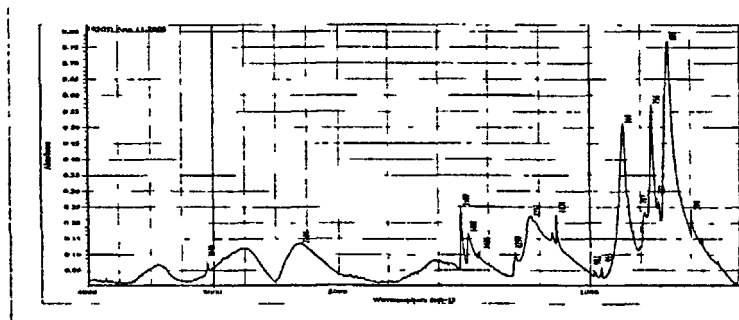


Рис. 4. ИКС 1,2-ФДА-Se (выделено из кислой среды).

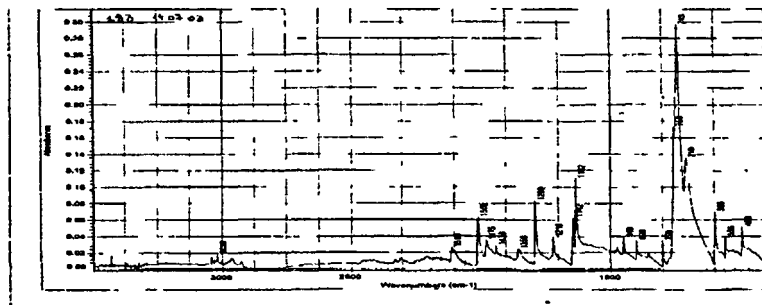
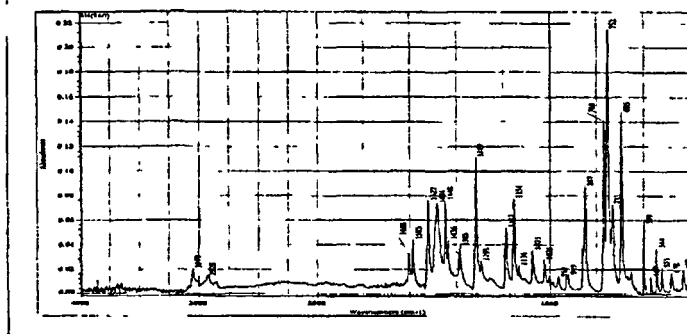
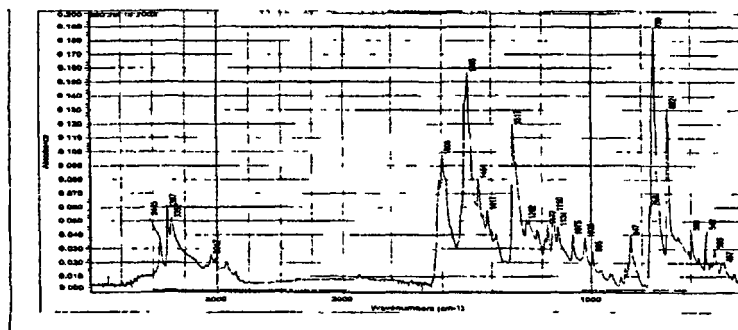


Рис. 5. ИКС 1,2-ФДА-Se (выделено из щелочной среды)

ИК-спектроскопия 2-АДФА и его пиазоселенола. Методом ИК-спектроскопии исследовали сам реагент и пиазоселенолы, выделенные из кислой (2-АДФА-Se(H^+)) и щелочной (2-АДФА-Se(OH^+)) сред. Интерпретация спектральных полос ряда ДФА - 2-АДФА - 4-АДФА показала их схожесть между собой и аминами ряда 1,2-ФДА. ИК-спектр пиазоселенола, выделенного из кислой среды, (2-АДФА-Se(H^+)) (рис. 6) характеризуется рядом новых полос,

Рис. 6. ИКС соединения 2-АДФА- $\text{Se}(\text{H}^+)$ Рис. 7. ИКС 2-АДФА- $\text{Se}(\text{H}^+)$

отсутствующих в рассмотренных выше соединениях (полосы внеплоскостных деформационных колебаний связи C-H моно- и 1,2-замещенных ароматических соединений при 962, 1154 и 1187 cm^{-1} , полоса валентных колебаний в плоскости связи C-N — при 1293 cm^{-1}). Полосы колебаний связи C-H при 1025, 1075 и 1134 cm^{-1} совпадают с полосами спектра 2-АДФА. Полоса валентных колебаний углеродного скелета при 1484 cm^{-1} присутствует в спектре 2-АДФА-НС1, 1603 cm^{-1} - в спектре 2-АДФА. Полосы, соответствующие колебаниям аминогрупп в спектре 2-АДФА- $\text{Se}(\text{H}^+)$ отсутствуют, что позволяет предположить образование связи Se-N. В ИК-спектре пиазоселенола, промытого 1М раствором NaOH (2-АДФА- $\text{Se}(\text{OH}^-)$, рис. 7) присутствует ряд полос при 3352, 3387, и 3445 cm^{-1} , соответствующих колебаниям аминогрупп и наблюдающихся в исходном реагенте. Большинство полос спектра, относящихся к колебаниям углеродного скелета, совпадает с полосами спектра 2-АДФА. Наряду с этим в спектре 2-АДФА- $\text{Se}(\text{OH}^-)$ наблюдаются полосы, совпадающие с полосами спектра 2-АДФА- $\text{Se}(\text{H}^+)$: 3040, 847 и 768 cm^{-1} . Индивидуальных полос в спектре 2-АДФА- $\text{Se}(\text{OH}^-)$ практически не наблюдается, таким образом, исследуемое вещество представляет собой смесь исходного 2-АДФА и его пиазоселенола. Полученные данные позволяют сделать вывод о неустойчивости полученного пиазоселенола в щелочной среде.

ЯМР-спектроскопия пиазоселенолов из 1,2-ФДА и 2-АДФА. Информацию о строении соединения селена с 1,2-ФДА получали, используя метод ядерного магнитного резонанса. Измерения проводили на ядрах протия ^1H (метод ПМР). Величины химических сдвигов протонов ($\delta(^1\text{H})$) регистрировали относительно диметилсульфида (ДМСО). В полученном спектре (рис. 8) видно четыре пика химических сдвигов: 2,5 ррт (соответствует химическому сдвигу протонов молекулы ДМСО), 3,4 ррт (молекулы воды), и два пика в области 7,40 - 7,85 ррт (молекулы пиазоселенола 1,2-ФДА).

Полоса ПМР-спектра пиазоселенола расщепляется на две линии (тонкая структура) с шириной 1,94 и 2,06 Э, каждая из которых расщепляется в свою очередь еще на четыре линии (сверхтонкая структура). Мультиплетность линий объясняется взаимодействием спинов нескольких ядер посредством ядерно-электронного механизма. Таким образом, химический сдвиг каждого из атомов водорода представляет собой дуплет в результате взаимодействия с соседним протоном. Расшифровка показала, что исследуемое соединение представляет собой ароматическую систему, в которой в положениях 1 и 2 отсутствуют атомы водорода.

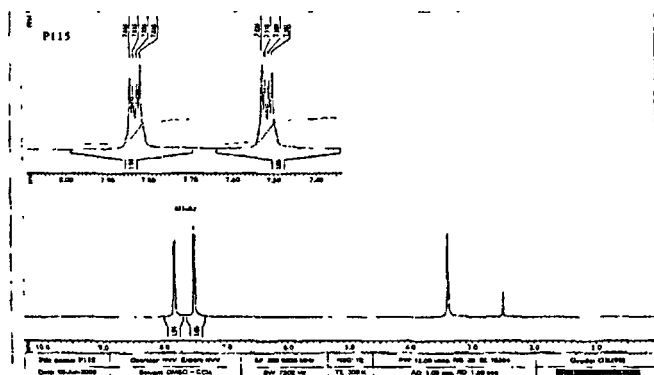


Рис. 8. Спектр ПМР соединения селена с 1,2-ФДА

Данные ИК- и ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о том, что в результате реакции селена с 1,2-ФДА по всей видимости, образуется «квазиароматическая» система сопряженных циклов, один из которых содержит атом селена.

С помощью ЯМР-спектроскопии проводили также уточнение строения пиазоселенола из 2-АДФА. Исследования вели на ядрах водородах ^1H и углерода ^{13}C . Данные ИК- и ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о том, что в результате реакции селена с 2-АДФА, по всей видимости, образуется «квазиароматическая» система сопряженных циклов - арильного и пиазоселенового, с замещенным атомом азота фенильным радикалом.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 1,2-ФДА, 2-АДФА и их пиазоселенолов. Особенности структуры комплексов селена(IV) с 1,2-ФДА и 2-АДФА исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), позволяющей непосредственно оценивать энергию связи (E_{cs}), и та-

ким образом получать информацию о зарядах атомов и распределении электронной плотности.

Исследовали соединения $1,2\text{-ФДА-Se(H}^+)$, $1,2\text{-ФДА-Se(OH}^+)$, $2\text{-АДФА-Se(H}^+)$. Выводы о строении пиазоселенолов делали на основании изменений значений $E_{\text{св}}$ пиазоселенола в сравнении с «реперными» соединениями и литературными данными. «Реперными» соединениями являлись селен(О), $1,2\text{-ФДА}$ и 2-АДФА . Информацию о структуре исследуемых соединений получали по полосам поглощения $1s$ -орбитали атома азота и $3d$ -орбитали атома селена.

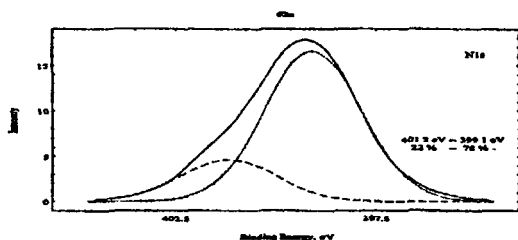


Рис. 9. Пик $1s$ -орбитали атома азота в образце $1,2\text{-ФДА-Se(H}^+)$

Разложение суммарной очевидно несимметричной полосы поглощения на индивидуальные $1s$ -орбитали атома азота в $1,2\text{-ФДА-Se(H}^+)$ (рис. 9) показало, что в исследуемом соединении присутствуют атомы азота с разными зарядами. Разложение суммарной полосы $3d$ -орбитали атома селена также показало, асимметричное распределение электронной плотности. Полученные результаты можно, по-видимому, интерпретировать следующим образом. При взаимодействии Se(IV) с $1,2\text{-ФДА}$ в кислой среде образуется соединение, существующее в двух таутомерных формах. Основной формой ($-76,5\%$) является квазиароматическая структура, в которой происходит смещение электронной плотности от атомов азота к атому селена, а от атома селена в область бензольного кольца. Второй формой ($-23,5\%$) является структура, в которой смещение электронной плотности происходит от атома селена к атомам азота, а от атомов азота в область бензольного кольца. В целом формируется таутомерная система.

Исследование структуры соединения $2\text{-АДФА-Se(H}^+)$ проводили аналогично $1,2\text{-ФДА-Se(H}^+)$ по $1s$ -орбитали атома азота и $3d$ -орбитали атома селена в сравнении с 2-АДФА и Se(0) . Значение $E_{\text{св}}$ $1s$ -орбитали атома азота 2-АДФА равно $398,9$ эВ, что близко к величине данной орбитали в $1,2\text{-ФДА}$. Симметричный характер пика указывает, что заряд на обоих атомах азота одинаков. Таким образом, введение фенильного радикала в аминогруппу не сказывается решающим образом на распределении электронной плотности в замещенном соединении. Значение $E_{\text{св}}$ $1s$ -орбитали атома азота в $2\text{-АДФА-Se(H}^+)$ равно $399,4$ эВ, симметричный характер пика указывает, что атомы с другим зарядом

в соединении отсутствуют. Значение $E_{св}$ 3d-орбитали атома селена равно 57,0 эВ. Получение симметричного пика в результате разложения указывает на то, что атомы селена с другим зарядом в исследуемом соединении отсутствуют. Следовательно, при взаимодействии Se(IV) с 2-АДФА в кислой среде образуется одна форма соединения.

Значение $E_{св}$ 2p-орбитали атома хлора равно 197,4 эВ. Данное значение соответствует ионной связи атома хлора. Это означает, что положительный заряд «размазан» по всему комплексу, а не сосредоточен на каком-либо из атомов.

Методом распределения (экстракция в неполярный растворитель в присутствии и отсутствии CCl_3COOH) подтверждено наличие нулевого и положительного зарядов пиасоселенолов из 1,2-ФДА и 2-АДФА, соответственно.

Спектрофотометрическое изучение реакций селена(IV) с 1,2-ФДА и 2-АДФА Взаимодействие селенистой кислоты с 1,2-ФДА и 2-АДФА в растворах изучали методом спектрофотометрии. Электронные спектры поглощения растворов комплексов и исходных реагентов представлены на рис. 10 и 11.

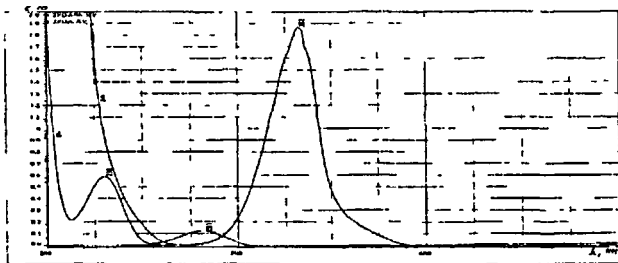


Рис. 10 Электронные спектры поглощения водных растворов 1,2-ФДА (1) и его комплекса с селеном (2). $C = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $l = 1$ см, снято на спектрофотометре Specord M40.

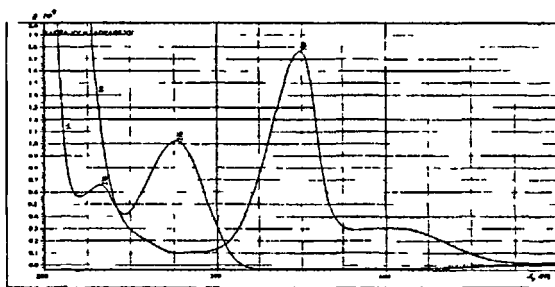


Рис. 11. Электронные спектры поглощения водных растворов 2-АДФА (1) и его комплекса с селеном (2). $C = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $l = 1$ см, снято на спектрофотометре Specord M40.

Реакцию комплексообразования проводили при комнатной температуре в течение трех с половиной часов при $pH \sim 1$. Влияние на реакцию Se(IV) с 1,2-ФДА кислотности среды изучали в солянокислой среде. Реакция селена проте-

кает в интервале кислотности 1,2 - 1,7 рН. Зависимость от кислотности среды реакции Se(IV) с 2-АДФА изучали в сернокислой среде. Постоянный выход продукта реакции наблюдается в интервале рН -1,0 - 2,0. Величину рН полученного раствора (до рН~1) уточняли с помощью иономера. рН более кислых растворов рассчитывали по концентрациям H_2SO_4 , рассчитывая значения функции Гаммета (Ho) растворов. Молярное отношение компонентов в обоих пиазоселенолах, определенное методом изомолярных серий равно 1:1. Отсутствие четкого максимума оптической плотности свидетельствует о непрочности образовавшихся соединений.

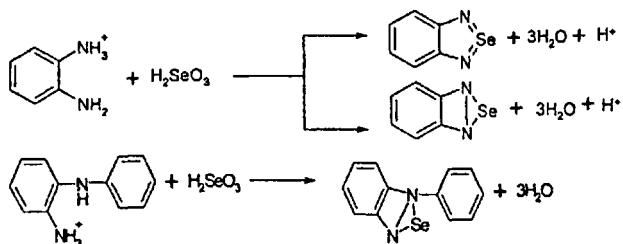
Как видно из спектров, в обоих случаях, перекрывание максимумов полос поглощения комплекса и реагента отсутствует. Спектрофотометрические характеристики реакций Se(IV) с 1,2-ФДА и 2-АДФА приведены в табл. 4.

Таблица 4. Спектрофотометрические характеристики реагентов 1,2-ФДА, 2-АДФА и их комплексов в водных растворах.

№	Соединение	pH _{opt}	λ_{max} , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon \cdot 10^4$	Отношение реагент Se(IV)
1	1,2-ФДА	1,5±0,2	230	102	0,60	1:1
2	1,2-ФДА-Se		332		1,86	
3	2-АДФА	-1,2 - 2,0	276	73	1,02	1:1
4	2-АДФА-Se		349		1,76	

Определение числа отщепляющихся протонов и условных констант равновесия. Расчет числа, отщепляющихся протонов и величины условных констант равновесия реакций комплексообразования Se(IV) с 1,2-ФДА и 2-АДФА проводили по полученным данным эксперимента смещения равновесия в реакционных системах при изменении концентрации ионов водорода в интервале рН 2,5 - 4,5. Полученные результаты показали, что реакция Se(IV) с 1,2-ФДА протекает с отщеплением $0,54 H^+$, а с 2-АДФА - $0,64 H^+$, что можно трактовать, по-видимому, как одновременное протекание нескольких протон-независимых процессов. Значения логарифмов условных констант равновесия реакций Se(IV) с 1,2-ФДА и 2-АДФА равны 1,79 и 2,23.

Таким образом, 1,2-ФДА и 2-АДФА взаимодействуют с Se(IV) в виде монопротонированных форм. С 1,2-ФДА Se(IV) образует нейтральное соединение, существующее в виде двух таутомерных форм. 2-АДФА образует с Se(IV) положительно заряженный комплекс, существующий преимущественно в виде одной формы. Исходя из полученных данных предположили следующие схемы взаимодействия:



Глава 6. Спектрофотометрическое определение селена(IV) в водах.

Практическими критериями оценки любой методики анализа служат селективность, чувствительность, условия выполнения и экспрессность анализа. Реакции Se(IV) с 1,2-ФДА и 2-АДФА специфичны. Реакция Se(IV) с 2-АДФА не превосходит по чувствительности и контрастности реакцию с 1,2-ФДА, однако, диапазон кислотности среды в случае 2-АДФА существенно ниже и максимум поглощения соответствующего пиазоселенола лежит в видимой области спектра, что упрощает определение Se(IV) в приборном отношении и делает данный реагент более ценным.

С целью улучшения спектрофотометрических характеристик реакции Se(IV) с 2-АДФА была изучена экстракция его пиазоселенола в хлороформ – более полярный экстрагент. На рис. 12 приведены градуировочные графики хлороформных экстрактов комплекса Se(IV) с 2-АДФА. Линейный характер графиков свидетельствует о том, что комплекс экстрагируется с постоянным коэффициентом распределения. Полученные данные показали, что при двукратной экстракции по 5 см³ в хлороформ переходит $97 \pm 1\%$ пиазоселенола. Преимуществом хлороформа является то, что разделение водной и органической фаз происходит без попадания в экстрагент следов влаги, и не требует дополнительных операций для их удаления. Следует отметить, что углубление цвета хлороформных экстрактов представляет интерес для увеличения чувствительности реакции.

Таким образом, в экстракционно-спектрофотометрическом варианте методики определения селена с помощью данного реагента приводит к значительному повышает чувствительность, а в результате взаимодействия комплекса с органическим растворителем – контрастность реакции.

Максимально полное образование пиазоселенола наблюдается при pH~1 и нагревании в течении 20 – 30 мин. При 60 °C с использованием не менее 10-кратного избытка реагента.

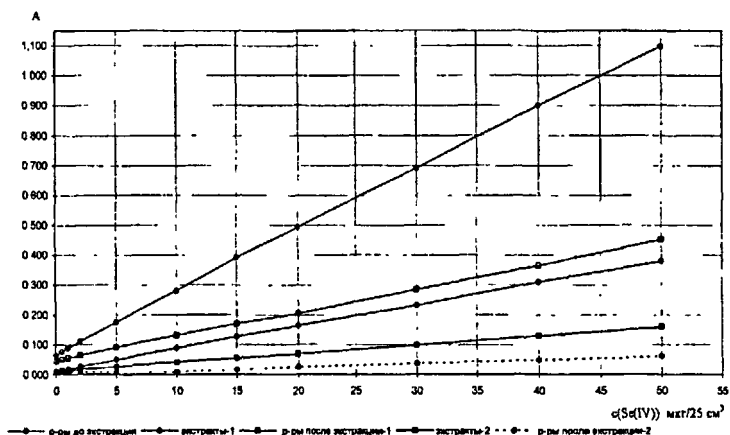


Рис. 12. Градуировочные графики водных растворов и хлороформных экстрактов комплекса Se(IV) с 2-АДФА (снято на спектрофотометре SPEKOL 11, относительно воды, l=1 см, при 352 нм, и хлороформа, V(CHCl₃)=5 см³, l=1 см, при 375 нм).

Чувствительность реакции комплексообразования Se(IV) с 2-АДФА оценивали по величине молярного погашения комплекса и гаммового показателя чувствительности (ГПЧ). ГПЧ - величина оптической плотности раствора с концентрацией Se(IV) 1мкг/см³ при толщине оптического слоя равной 1 см. Контрастность реакции определяли как $\Delta\lambda = \lambda_{\max, RSe} - \lambda_{\max, HR}$. Опыт проводили при избытке реагента, выдерживая в течение 30 мин при pH~1 и температуре 60°C.

Сопоставляя найденные характеристики 2-АДФА и его комплексного соединения с селеном, приведенные в табл. 5. с данными обзора литературы можно сделать вывод, что 2-АДФА в экстракционно-фотометрическом варианте выгодно отличается от других реагентов чувствительностью и контрастностью реакции.

Таблица 5. Спектрофотометрические характеристики реакции Se(IV) с 2-АДФА в водном растворе и при экстракции в хлороформ.

№	Соединение	pH _{опт}	Экстрагент	$\lambda_{\max}$	$\Delta\lambda$	$\epsilon \cdot 10^4$	ГПЧ	R:Se
3	2-АДФА	-1,2 – 2,0	-	276	73	1,02	0,2	1:1
4	2-АДФА-Se			349		1,76		
5	2-АДФА	-	CHCl ₃	269	106	3,14	0,59	1:1
6	2-АДФА-Se			375		4,37		

Влияние на реакцию посторонних ионов характеризовали факторами селективности (ФС), которые находили как предельно допустимые массовые отношения «элемент - селен» $ФС = m(3)/m(Se(IV))$. Предельно допустимым считали массовое количество элемента, которое при добавлении к раствору с концентрацией Se(IV) 10 мкг/25 см³ вызывало изменение оптической плотности не более чем на 5%. Тривиальные ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} определению не мешают ($ФС > 1 \cdot 10^4$). Определение Se(IV) с помощью 2-АДФА возможно в присутствии многих ионов без дополнительного маскирования. Для поиска путей увеличения избирательности реакции было изучено влияние на цветную реакцию Se(IV) с 2-АДФА маскирующих веществ: ЭДТА, муравьиной, щавелевой, винной и аскорбиновой кислот, формалина (40%-ый раствор) и карбамида. Изучение влияния маскирующих агентов проводили, добавляя их к раствору Se(IV) с концентрацией 10 мкг/см³, в количествах, наиболее часто используемых в аналитической практике, и определяли ФС в условиях описанных выше. Предварительно было показано, что сами маскирующие агенты проведению реакции не мешают. Применение маскирующих агентов приводит к значительному увеличению избирательности реакции. Определение Se(IV) с помощью 2-АДФА возможно не только в водах объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, но и в почвах, растениях, горных породах, биологически-активных добавках, продуктах питания и изделиях высоких технологий (с учетом соответствующей пробоподготовки).

Следует отметить, что избирательность определения существенно повышается в экстракционно-фотометрическом варианте, поскольку ряд цветных металлов образует с ЭДТА окрашенные соединения, спектры, поглощения ко-

торых перекрывают спектр поглощения пиазоселенола. При экстракции комплексы цветных металлов остаются в водном слое, а пиазоселенол количественно переходит в органический растворитель. При определении Se(IV) в пробах природной воды, операцию окисления персульфатом аммония проводили для разложения гуминовых и фульво кислот.

Для фотометрического определения селена(IV) с помощью 2-АДФА строили два градуировочных графика; для малых ($0,5 - 15 \text{ мкг/25 см}^3$) - I и больших ($20 - 50 \text{ мкг/25 см}^3$) содержаний - II. На каждом уровне концентраций проводили пять параллельных определений. Данные для построения градуировочного графика, обработанные методом математической статистики были использованы для определения случайной погрешности анализа, которая составила $\pm 0,004$ для графика I и $\pm 0,003$ для графика II, соответственно. Коэффициент корреляции в обоих случаях равен 1,00. Нижняя граница определяемых содержаний (НГОС) равна $5 \cdot 10^{-2} \text{ мкг/см}^3$.

Результаты определения селена(IV) в природных водах различных зон г. Москвы с разной степенью загрязнения приведены в табл. 6.

Таблица 6. Результаты экстракционно-фотометрического определения селена(IV) в природных водах N-фенил-1,2-фенилендиаминном.
(n=5, P=0,95)

№	Образец воды	Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³
1	Водопроводная вода СВАО (микрорайон Северное Медведкво)	5,00	5,08±0,20
2	Водопроводная вода ВАО (микрорайон Преображенское)	5,00	5,05±0,15
3	Водопроводная вода ЮВАО (микрорайон Марьино)	5,00	4,80±0,20
4	Водопроводная вода ЮАО (микрорайон Коломенское)	5,00	4,90±0,18
5	Водопроводная вода ЮЗАО (микрорайон Ясенево)	5,00	4,96±0,15
6	Водопроводная вода ЗАО (микрорайон Кунцево)	5,00	5,03±0,20
7	Водопроводная вода ЗАО (микрорайон Солнцево)	5,00	4,98±0,10
8	Водопроводная вода ЦАО (микрорайон Лефортово)	5,00	5,11±0,25
9	Водопроводная вода ЦАО (микрорайон Хамовники)	5,00	4,85±0,15
10	р. Москва (ЮВАО, микрорайон Марьино)	5,00	5,25±0,20
11	р. Ичка (СВАО, микрорайон Лосиноостровский)	0	2,05±0,27
		5,00	7,25±0,22
12	Джаңгаровский пруд (СВАО, микрорайон Лосиноостровский)	0	1,52±0,10
		5,00	6,40±0,23

Для каждой пробы проводили три или пять параллельных определений. В пробах водопроводной воды и р. Москва селен(IV) в пределах чувстви-

ности методики обнаружен не был. В пробах реки Ичка и Джангаровского пруда селен(IV) был обнаружен в концентрациях не превышающих ПДК. Метод «введено-найден» в опытах №№ 11 и 12 подтвердил правильность полученных с использованием нового реагента результатов.

Выводы

1. На основании токсико-санитарных данных обоснована необходимость строгого контроля количества селена в природных водах, почвах и различных биологических объектах. Выявлена перспективность применения для этих целей фотометрического метода с использованием о-арилендиаминов.

2. Контрастность цветных реакций на селен о-арилендиаминов исследована квантово-химическими методами; показана перспективность N-замещения по аминогруппе в соединениях 1,2-фенилендиамин и 1,2-нафтилендиамин.

3. Физическими методами изучено строение пиазоселенолов.

Методами РЖ- и ЯМР-спектроскопии подтверждено образование связи Se-N в соединениях селена с 1,2-фенилендиамином и N-фенил-1,2-фенилендиамином и установлен квазиароматический характер исследуемых пиазоселенолов.

Методом РФЭС оценены энергии связи валентных орбиталей, распределение электронной плотности и заряды атомов азота и селена. В пиазоселеноле из 1,2-фенилендиамина обнаружено присутствие двух таутомерных форм со степенями окисления селена, близкими к $2+$ и $4+$. Пиазоселенол на основе N-фенил-1,2-фенилендиамина существует преимущественно в виде одного соединения со степенью окисления селена, близкой к $2+$.

Предложены наиболее вероятные структуры получаемых пиазоселенолов.

Обоснованы вероятные схемы реакций селена(IV) с 1,2-фенилендиамином и N-фенил-1,2-фенилендиамином.

4. Установлены оптимальные условия протекания цветных реакций, спектрофотометрические характеристики растворов реагентов и комплексов. В случае N-фенил-1,2-фенилендиамина реакция развивается в сильноокислых средах (до pH -1), в случае 1,2-фенилендиамина - при pH 1,2 - 1,7.

Методами элементного анализа, ЯМР-спектроскопии и изомолярных серий установлено, что отношение компонентов в пиазоселенолах равно 1:1. Число протонов, вытесняющихся при комплексообразовании, близко к единице.

5. На основе сопоставления оптимальных условий образования комплексов селена с изучаемыми реагентами и спектрофотометрических характеристик цветных реакций обоснована перспективность практического применения N-фенил-1,2-фенилендиамина для экстракционно-фотометрического определения селена в водах различного назначения. Установлены условия, позволяющие с достаточной избирательностью определять селен(IV) в присутствии большого числа элементов с маскированием их ЭДТА и разработана соответствующая методика анализа вод. Нижняя граница определяемых содержаний селена(IV) $5 \cdot 10^{-2}$ мкг/см³. Правильность результатов подтверждается при анализе реальных объектов методом «введено-найден».

Автор благодарит за помощь в проведении исследований: методами элементного анализа нач. отдела физико-химических и аналитических исследований ВНИИХСЗР д.х.н. Лузянша Б.П и, н.с. лаборатории микроанализа ИНЭОС им. Несмеянова РАН Токазову Р. У., в получении и расшифровке ИК-спектров зав. лабораторией молекулярной спектроскопии ИНЭОС им. Несмеянова РАН д.х.н. Локшина Б.В., ЯМР-спектров - нач. сектора спектральных методов исследования ВНИИХСЗР д.х.н. Негребетского ВВ. и с.н.с. лаборатории спектральных методов анализа ИНЭОС им. Несмеянова РАН к.х.н. Воронцова Е.В., РФЭ-спектров - м.н.с. лаборатории структурных исследований полимеров ИНЭОС им. Несмеянова А.Н. РАН Волкова И.О.

Особую благодарность автор выражает профессору д. ф-м. н. Баранову В.И. (ГЕОХИ им. Вернадского В.И. РАН) за предоставленный комплекс расчетных программ и консультации при исследовании реагентов квантово-химическими методами.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Дедков Ю.М., Мусатов А.В. «Селен: биологическая роль, химические свойства и методы определения» // ВИНТИ по РЖ Химия №1688 - В2002, 2002.
2. Баранов В.И., Дедков Ю.М., Мусатов А.В., Ратникова Е.А. «Квантово-химический метод расчета оптимальной структуры органических реагентов (на примере о-арилендиаминаов). / «Эколого-биологические проблемы Волжского региона и Северного Прикаспия», Астрахань, 2002. с. 26 - 28.
3. Баранов В.И., Дедков Ю.М., Мусатов А.В., Ратникова Е.А. «орто-Ариллендиамины как реагенты на селен и нитрит-ион: квантово-химическая оценка свойств, выбор оптимальной структуры» / V Всероссийская научная конференция «Эколого-биологические проблемы Волжского региона и Северного Прикаспия», Астрахань, 9-10 октября 2002.
4. Баранов В.И., Дедков Ю.М., Мусатов А.В. «Цветные реакции о-ариллендиаминаов с селеном, исследование контрастности квантово-химическим методом». / Первый международный симпозиум «Методы химического анализа», Севастополь, 2002.
5. Баранов В.И., Дедков Ю.М., Мусатов А.В. «Определение с помощью квантово-химических расчетов оптимальной структуры орто-ариллендиаминаов как реагентов на селенит- и нитрит-ионы / Международный форум «Аналитика и аналитики», Воронеж, 2003.
6. Мусатов А.В., Ратникова Е.А. «Новые органические реагенты для определения селена и нитрит-иона в объектах окружающей среды (квантово-химическое исследование)» // Вестник МГОУ №1, Москва, 2003. с. 31 - 38.
7. Дедков Ю.М., Мусатов А.В. «Формы существования в биосфере, биологическая роль и методы определения селена». // Вестник МГОУ №1, Москва, 2003. с. 61 - 68.
8. Дедков Ю.М., Мусатов А.В. «Исследование соединений селена с о-ариллендиаминами методами ИК- и ЯМР-спектроскопии». / «Химико-экологические проблемы центрального региона России». Орел, 2003. с. 47 - 51.

Подписано в печать

11.05.09

Тираж 100 экз.

Отпечатано ООО «МПА-Принт» с готового оригинал-макета.

- 97 06