

UOT 541.49; 540.623

F.İ.Salahova

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
salahli_xelil@mail.ru

Co (II, III) KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİNİN İQ SPEKTROSKOPİK TƏDQIQI

Açar sözlər: *infraqırmızı spektr, 1,2-oksinaftoy turşusu, difenilguanidin*
Kobalt hidrositurşularla anion kompleksi əmələ gətirir, alınan komplekslərdən fotometrik təyinatda istifadə olunur. Eyniliqanlı anion tipli kompleks olan sistemə hidrofob aminlər əlavə etdikdə əmələ gələn müxtəlifliqanlı əsasında işlənmiş ekstraksiyalı-fotometrik metodların həssaslığı və seçiciliyi yüksək olub, kobaltın ən az miqdarını təyin etməyə imkan verir.

Ф.И.Салахова

UK - СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА (II, III)

Ключевые слова: *инфракрасный спектр, 1,2-оксинафтойная кислота, дифенилгуанидин*

Кобальт при взаимодействии с гидроксикислотами, образует комплекс анионного типа. Полученный комплекс используется для фотометрического определения кобальта. При добавлении в раствор гидрофобных аминов образуются разнолигандные комплексы на основе которых разработаны высокочувствительные и селективные экстракционно-фотометрические методики определения. Эти методики позволяют определению следовых количеств кобальта.

F.I.Salahova

IR - SPECTROSCOPIC APPLICATION OF COMPLEX COMPOUNDS OF COBALT (II, III)

Keywords: *IR spectrum, 1,2-hydroxynaphthoic acid, diphenylguanidine*
Cobalt forms an anionic complex with hydroxy acids, the resulting complexes are used in photometric determination. When hydrophobic amines are added to a system with an anionic type complex with the same ligand, the sensitivity and

selectivity of extraction photometers developed on the basis of mixed ligand complexes is high. which makes it possible to determine the less quantity of cobalt.

Molekullar atomlar kimi müxtəlif enerji vəziyyətlərində (enerji səviyyələrində) olur. Onlar arasında elektron keçidləri müəyyən tezlikli şüalanma formasında enerjinin udulması və ya buraxılmasına səbəb olur. İQ spektrlərdə müşahidə olunan rəqs tezlikləri bir tərəfdən molekulda atomların hündəsi yerləşməsi və onların nüvəsi ilə, digər tərəfdən atomlar arasında mövcud olan qarşılıqlı təsirlərlə təyin olunur. Buna görə İQ spektr hər bir maddənin xüsusi xassəsidir. Bir sıra oxşar birləşmələrdə eyni atom qruplarının iştirakı olan hallarda tezliklərin dar sərhəddində enerji udulur. Qrup tezliklərinin onlar üçün xarakterik olan sahədə yerlərini dəyişmələrinə görə atomların bir-birinə münasibətdə vəziyyətlərini və onların qonşu qruplarla qarşılıqlı təsirini təyin etmək olur. İQ spektrin son məqsədlərindən biri birləşmənin quruluşu ilə onun spektri arasında əlaqəni müəyyən etməkdir [1-9]. Kompleks əmələgətirici reagent kimi 1,2-oksinaftoy turşusu (1,2-ONT), 2,3-antrasil turşusu (2,3-Ant), hidrofob amin kimi isə anilin (An), difenilquanidin (DFQ) istifadə edilmişdir.

İşdə Co(II)-1,2-ONT və An, $\text{Co(III)-2,3-Ant-DFQ}$ və $[\text{Co}^{\text{III}}(1,2\text{-ONT})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co}^{\text{III}}(2,3\text{-Ant})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co}^{\text{II}}(1,2\text{-ONT})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksləri işlənmiş metodika üzrə sintez edilmişdir. Bu məqsədlə $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -nin (0,01 M) miqdarı 10 ml suda həll edilmiş, qızdırılaraq üzərinə 10 ml spirtə həll edilmiş aromatik hidrokşi turşunun (0,02 M və aminin 0,01-0,02 M) spirtə məhlulundan 5-10 ml töküb qum hamamında və ya elektrik qızdırıcısında 0,5 saat qarışdırmaqla qızdırılır. Alınan çöküntü 3-4 saat saxlanılaraq süzülür, su və spirt ilə yuyularaq kənar qarışıqlardan, reagentlərin artığından təmizlənir, qurudulur, həmin birləşmələrin və həm də reagentlərin UR-20 spektrofotometrində İQ-spektri çəkilmişdir. Difenildiquanidin iştirakı olmadan $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ 2,3-Ant və ya onun natrium duzu məhlulu üzərinə $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ kobalt (II) məhlulu və 5-6 damcı 30%-li H_2O_2 əlavə edib pH 8-12,6 yaratdıqda elektroforez zamanı rəngli kompleks anod ətrafına toplanır. Bu, kompleksin mənfi yüklü olduğunu göstərir [10]. Co-2,3-Ant sistemində difenildiquanidin məhlulu ($2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$) əlavə etdikdə kompleksin anoda və katoda doğru yerdəyişməsi baş vermir. Bu, əlavə edilən DFQ hesabına yüksüz kompleksin alındığını göstərir.

Alınan anion kompleksi $[\text{Co}^{\text{III}}(2,3\text{-Ant})_3]^{-3}$, difenildiquanidin kationu (DFQH^+) ilə birləşərək $[\text{Co}^{\text{III}}(2,3\text{-Ant})_3](\text{DFQH}^+)_3$ əmələ gətirir. Co(III)-2,3-Ant tipli eyniliqanlı anion kompleksi üzərinə hidrofob amin əlavə etdikdə alınan birləşmə suda həll olmayıb çökür.

Kobaltın (III) 2,3-Ant və DFQ kompleksi bu üsulla alınaraq süzülmüş,

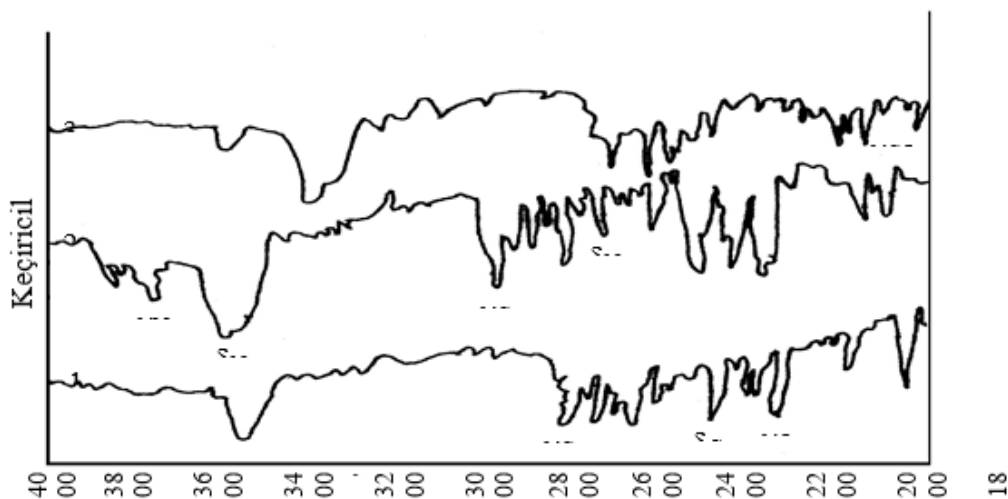
yuyulmuş və qurudularaq alınan kompleksin, həm də reagentlərin İQ spektrləri $400-4000 \text{ sm}^{-1}$ tezlik sahəsində çəkilməmişdir. Çəkiliş üçün nümunələr vazelin yağında suspenziya halına salınmış və bəzi hallarda isə KBr-də qarışdırılaraq həb şəklində istifadə olunmuşdur.

Sintez edilmiş kompleks birləşmələrin İQ-spektrlərinin mürəkkəbliyini nəzərə alaraq yalnız liqandların mərkəzi atomla koordinasiyasında iştirak edən NH, COOH, -OH qruplarının rəqs tezlikləri öyrənilmişdir.

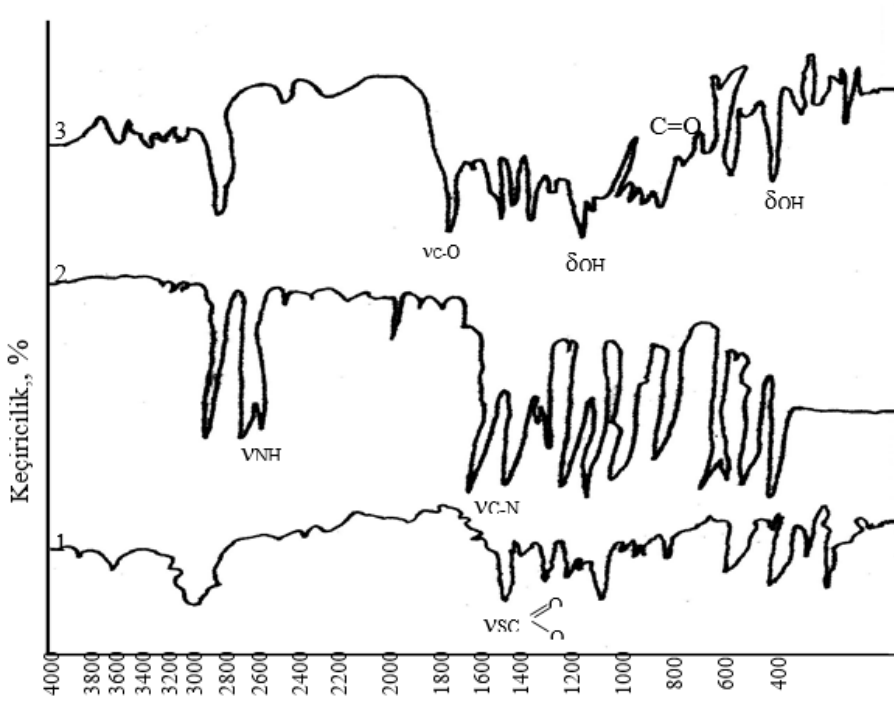
$[\text{Co}^{\text{III}}(2,3\text{-Ant})_2](\text{DFQH}^+)_3$ və $[\text{Co}^{\text{II}}(1,2\text{-ONT})_2](\text{AnH}^+)_2$ birləşməsinin İQ- spektrində (şək.2 və 3) $3450, 3370 \text{ sm}^{-1}$ dalğa ədədlərinin aşkar edilməsi onun tərkibində kristallaşma suyunun olmasını, daxili sfera və hidrogen rabitəsi ilə birləşdiyini göstərir.

1,2-ONT və 2,3-Ant-nin İQ-spektrində (şək. 3) $\nu_{\text{C-O}}=1670 \text{ sm}^{-1}$, karboksil qruplarındakı OH-ın deformasiya titrəyişi $1260-1436 \text{ sm}^{-1}$ -də, naftalin və antrasen həlqəsindəki C-O qrupunun deformasiya titrəyişi 1344 sm^{-1} -də, hidroksil qrupunun deformasiya titrəyişi isə $920-1064 \text{ sm}^{-1}$ -də müşahidə olunur [11].

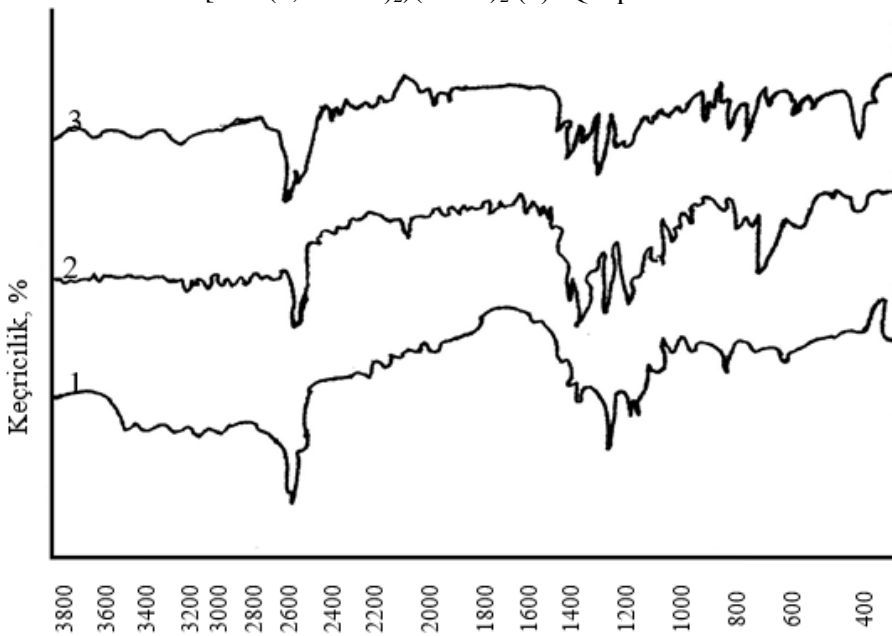
I qrup komplekslərin udma spektrləri (540-575 nm), kobaltın 1,2-ONT ilə eyniliqandlı kompleksinin udma spektrinə (450 nm), 2,3-antrasil turşusu ilə eyniliqandlı kompleksinə (550 nm) yaxın olduğu halda, II qrup komplekslərin udma spektrləri əsasən (540-590 nm) olub, eyniliqandlı komplekslərdən kəskin fərqlənir. Rəng müxtəlifliyi kobaltın oksidləşmə ədədindən, həlledicinin təsiri və liqandlar arasındakı qarşılıqlı təsirin nəticəsidir.



Şəkil 1. 2-hidroksi-3-antrasil turşusu (1) difenilquanidin (2) $[\text{Co}^{\text{III}}(2,3\text{-Ant})_3](\text{DFQH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) İQ – spektri



Şakil 2. 2-hidroksi-2-naftoy turşusu (1), anilin (2)
 $[\text{Co}^{\text{III}}(1,2\text{-OHT})_2(\text{AnH}^+)_2$ (3) İQ- spektri



Şakil 3. $[\text{Co}^{\text{III}}(2,3\text{-OHT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1); $[\text{Co}^{\text{III}}(2,3\text{-Ant})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2),
 $\text{Na}_3[\text{Co}^{\text{III}}(1,2\text{-ONT})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) İQ- spektri

DFQ-nin spektrində $\nu_{\text{NH}}=2800-2900 \text{ sm}^{-1}$, $\sigma_{\text{N-H}}=1500-1600$, $\nu_{\text{C-H}}=1100-1300$, $\delta_{\text{N-H}}=100 \text{ sm}^{-1}$ müşahidə olunur. Karbonil qruplarının (C=O) dalğa ədədlərinin 1680 sm^{-1} -də aşkar olması 2,3-antrasil, 1,2-ONT turşusunun koordinasiya iştirak etmələrini təsdiq edir. Birləşmənin spektrində $\sigma_{\text{as}}(\text{OCO})$ və $\sigma_{\text{s}}(\text{OCO})$ qruplarının dalğa ədədlərinə müvafiq olaraq 1604 və 1410 sm^{-1} uyğun gəlir. Dalğa ədədinin bu qiyməti protonun karboksil qrupunda olmadığını və -COO qrupunun kobalt (III) ionu ilə koordinasiya etdiyini göstərir. Koordinasiya edən -COO qrupu ilə metal atomu arasında rabitə ion xarakterli olur. 2,3-hidroksiantrasil turşusu üçün xarakter olan -OH (fenol) qrupunun valent rəqsi kompleksin spektrində 1310 , 1285 sm^{-1} dalğa ədədlərində müşahidə olunur. Alınan kompleksdə $\text{Co-NH}_2:\nu_{\text{NO}}=3170-3290 \text{ sm}^{-1}$ arasında rabitə müşahidə olunmur [12; 13].

Beləliklə, İQ- spektroskopik tədqiqatlar sübut edir ki, kobalt aromatik hidrositurşular (1,2-ONT və 2,3-Ant) və hidrofob aminlərlə (An, DFQ) xarici sferalı müxtəlif liqandlı komplekslər əmələ gətirir.

ƏDƏBİYYAT

1. Amanullayeva G.I., Zalov A.Z. Liquid-liquid extraction- spectrophotometric investigation of three ternary complex of tungsten. International journal of innovative science, engineering & technology, 2016, Vol. 3, № 11, pp. 277-288.
2. Aliyev S.G., Ismailova R.A., Asgerova Z.G., Zalov A.Z. Research into complex formation of cobalt (II) and nickel (II) with 2-hydroxy-5-nitrothiophenol and diphenylguanidine. Chemical Problems. 2018, №2, pp. 196-204.
3. Zalov A.Z., Verdizade N.A., Hadjieva A.B. Extraction and Spectrophotometric Determination of Molybdenum with o-hydroxythiophenols and Aromatic Amines // Pakistan Journal Analytical Environmental Chemistry. 2015, V. 16. № 1. pp. 16-23.
4. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Liquid-liquid extraction-spectrophotometric determination of molybdenum using o-hydroxythiophenols. Journal of Advances in Chemistry. 2014. V.10, № 8, pp. 3003-3011.
5. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Extraction-spectrophotometric study of ternary complexes of Nbv and Tav // Chemistry Journal. 2015. V. 1, № 2, pp. 15-19.
6. Zalov A.Z., Kuliev K.A., Talybov G.M., Novruzova N.A., Aliyev S.G. Mixed ligand complexes of nickel(II) with 1-(5-halogen-2-pyridylase)-2-hydrox-4-mercaptophenol and aminophenols and their applications. Ros. Khim. Zh. 2022. V. 66, № 4, pp. 63-70. DOI: 10.6060/rcj.2022664.9.
7. Zalov A.Z. A Mixed-Ligand Complex of Tungsten with 2-Hydroxy-5-Chlorothiophenol and Diphenylguanidine. Zhurnal Analiticheskoy Khimii - Journal of Analytical Chemistry. 2015, Vol. 70, pp. 1342-1345.

8. *Zalov A.Z.* 2-Hydroxy-5-bromothiophenol as a new reagent for the extraction-photometric determination of nickel (II), *Azerb. chem. Journal.* 2009, № 4, pp. 89-95.
9. *Zalov A.Z., Kuliev K.A., Akberov N.A., Askerova Z.G.* New highly selective and sensitive extraction-photometric method for the determination of nickel. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry,* 2022, 28, 6–21.
10. *Гурбанов Я.Н., Салацова Ф.И.* Кобалтын 2-шидрокси-3-антраксил туршусу вя дифенилгуанидинля екстраксийалы-фотометрик тййини // *Азырб.кимйа журналы.* 2009, №2, с.158-161.
11. *Беллами Л.И.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Высшая школа, 1963, 185 с.
12. *Костромина И.А., Кулик В.Н., Скорик И.А.* Химия координационных соединений. М.: Высшая школа. 1990, 272 с.
13. *Кошкин Ю.Н.* Химия координационных соединений. М.: Высшая школа. 1985, 137 с.

Redaksiyaya daxil olub 27.11.2022