

UOT 543.4:542.61:546.72

**DƏMİRİN(III) 3-((4-METOKSİFENİL)DİAZENİL)-4-((2-(4-OKSO-3-FENİLDİAZENİL)PENTAN-2-İLİDEN)AMİNOETİL)İMİNOPENTANON-2 VƏ 1,10-FENANTROLİNLƏ MÜXTƏLİFLİQANDLI KOMPLEKSİNİN SPEKTROFOTOMETRİK TƏDQIQI**

**ABİYEVA ARZU YUNUS qızı**

*Sumqayıt Dövlət Universiteti, dissertant*

[sdu.elmixeberler@mail.ru](mailto:sdu.elmixeberler@mail.ru)

**Açar sözlər:** dəmir(III), 3-((4-metoksifenil)diazenil)-4-((2-(4-okso-3-fenildiazenil)pentan-2-iliden)aminoetil)iminopentanon-2, müxtəlifliqandlı kompleks, 1,10-fenantrolin, vulkanik dağ süxuru

Dəmirin(III) spektrofotometrik təyini üçün tərkibində donor oksigen və azot atomları olan üzvi reaktivlərdən geniş istifadə edilir [1-3]. Bu reaktivlərin müxtəlif sinif üçüncü komponentlərin iştirakında dəmir(III) əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələr daha yüksək kimyəvi-analitik xarakteristikalara malik olduğundan mürəkkəb tərkibli təbii və sənaye obyektlərində onun mikromiqdarının təyini üçün daha mühüm əhəmiyyət kəsb edir [4-6].

Təqdim olunan iş dəmirin(III) asetiaseton əsasında sintez edilmiş azobirləşmə - 3-((4-metoksifenil)diazenil)-4-((2-(4-okso-3-fenildiazenil)pentan-2-iliden)aminoetil)iminopentanon-2 və hidrofob amin – 1,10-fenantrolinlə kompleks əmələ gətirməsinin spektrofotometrik metodla tədqiqinə və onun təyini üçün yüksək seçiciliyə malik yeni spektrofotometrik metodkanın işlənilməsinə hazırlanmasına həsr edilmişdir.

**Təcrübi hissə.**

**Cihazlar.** Spektrofotometrik tədqiqatlar “Perkin Elmer” firmasının istehsalı olan kompüterlə təchiz edilmiş “Lambda-40” spektrofotometri və KFK-2 fotoelektrokolorimetrindən  $\ell=1,0$  sm qalınlıqlı küvetlərdən istifadə edilməklə aparılmışdır. Məhlulların turşuluğu şüşə elektrodlu pH-121 pH-metrindən istifadə edilməklə ölçülmüşdür.

**Reaktivlər və məhlullar.** Dəmirin(III)  $1,0 \cdot 10^{-1}$ M qatılıqlı standart məhlulu metallik dəmirin hesablanmış nümunə çəkisinin sonradan nitrat turşusu əlavə edilməklə xlorid turşusunda (1:1) həll edilməsi ilə hazırlanmışdır [7]. İşdə istifadə edilmiş  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M qatılıqlı işçi dəmir(III) məhlulu istifadədən əvvəl standart məhluldan distillə suyu ilə durulaşdırılmaqla hazırlanmışdır.

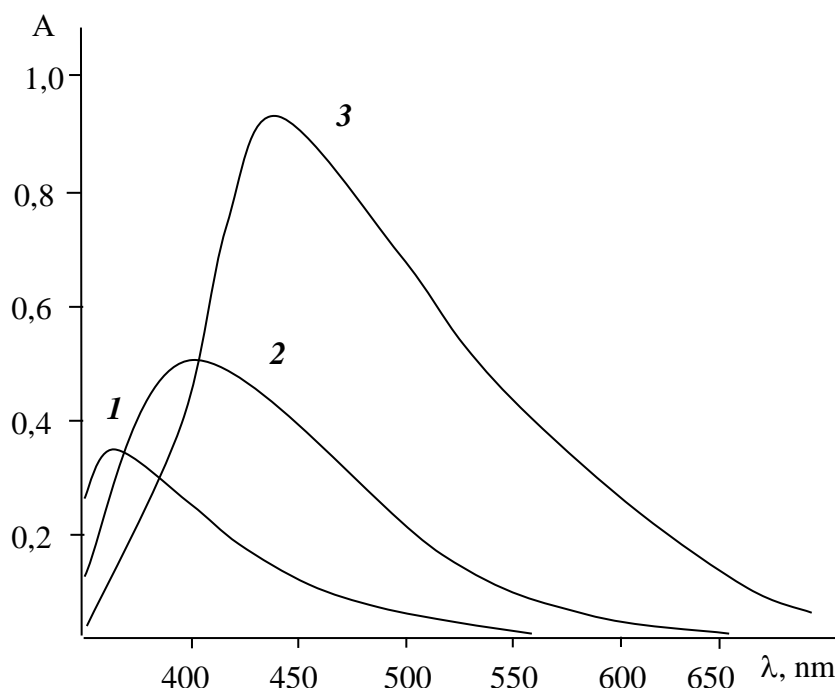
Tədqiqat zamanı 3-((4-metoksifenil)diazenil)-4-((2-(4-okso-3-fenildiazenil)pentan-2-iliden)aminoetil)iminopentanon-2(R) və 1,10-fenantrolinin (Fen)  $5,0 \cdot 10^{-3}$ M qatılıqlı məhlullardan istifadə edilmişdir. Reaktiv və 1,10-fenantrolinin işçi məhlulları onların hesablanmış nümunə çəkirlərinin etanolda həll edilməsi ilə hazırlanmışdır. Lazımi turşuluqlu mühit yaratmaq üçün asetat-ammonyak bufer məhlullarından (pH 3-11) və HCl fiksantından (pH 0-2) istifadə edilmişdir. İşdə istifadə edilmiş bütün reaktivlər “k.t” və ya “a.ü.t.” təsnifatlı olmuşdur.

**Nəticələr və onların müzakirəsi.**

**Dəmirin(III) reaktivlə kompleks əmələ gətirməsinin tədqiqi.** Dəmir(III) reaktivlə pH = 0-7,0 turşuluqlu mühitdə qarşılıqlı təsirdə olaraq intensiv rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Kompleksin maksimum işıq udması  $\lambda=400$  nm dalğa uzunluğuna təsadüf edir (şəkil 1). Bu mühitdə reaktiv isə  $\lambda=368$  nm dalğa uzunluqlu maksimum işıq udmaya malik olur. Dəmirin(III) reaktivlə əmələ gətirdiyi eyniliqandlı kompleksin maksimum çıxımı pH=3,0-3,5 turşuluqlu asetat-ammonyak buferi mühitində müşahidə olunur (şəkil 2). Reaktiv və kompleksin rəngi mühitin turşuluğundan asılı olaraq dəyişdiyi üçün kompleksin udma spektri həm də reaktiv fonunda tədqiq edilmiş və

$\lambda=440$  nm dalğa uzunluğunda maksimum işıqudmaya malik olduğu müəyyən edilmişdir. Kompleksin maksimum çıxımı üçün reaktivin  $6,0 \cdot 10^{-4}$  M qatılığı tələb olunur və onun optiki sıxlığının qiyməti reaktivin 3,0-8,0 dəfə artıq molyar qatılığında sabit qalır.

**1,10-Fenantrolinin kompleksmələgəlməyə təsiri.** Dəmirin(III) reaktivlə kompleks əmələ gətirməsinə 1,10-fenantrolinintəsirini öyrənmək məqsədilə udma spektrləri müxtəlif turşuluqlu mühitdə və geniş dalğa uzunluğu intervalında tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 1,10-fenantrolin iştirakında Fe(III)-R-Fen müxtəlifliqandlı kompleksi əmələ gəlir. Müxtəlifliqandlı kompleksin əmələ gəlməsi hesabına Fe(III)-R eyniliqandlı kompleksin udma spektri ilə müqayisədə batoxrom sürüşmə və hiperxrom effekt müşahidə olunur (şəkil 1). Fe(III)-R-Fen müxtəlifliqandlı kompleksinin maksimum işıq udması  $\lambda=436$  nm dalğa uzunluğuna təsadüf edir. Fe(III)-R eyniliqandlı kompleksi kimi Fe(III)-R-Fen müxtəlifliqandlı kompleksi də turş mühitdə (pH=0-7,0) əmələ gəlir (şəkil 2) və onun əmələ gəlməsi ilə maksimum çıxımın daha turş mühitə doğru sürüşməsi müşahidə olunur. Fe(III)-R-Fen kompleksipH=2,5-3,0 turşuluqlu mühitdə maksimum çıxıma malik olur.Reaktiv və komplekslərin rənginin mühitin pH-ından asılı olaraq dəyişdiyini nəzərə alaraq müxtəlifliqandlı kompleksin udma spektri də “kor təcrübə” [R + Fen] fonunda tədqiq edilmiş və Fe(III)-R eyniliqandlı kompleksi kimi onun da  $\lambda=440$  nm dalğa uzunluğunda maksimum işıqudmaya malik olduğu müəyyən edilmişdir. Kompleksmələgəlməyə komponentlərin qatılığının təsirinə öyrənilməsi müxtəlifliqandlı kompleksin əmələ gəlməsi üçün  $5,0 \cdot 10^{-4}$  M reaktiv və  $3,0 \cdot 10^{-4}$  M 1,10-feantrolin məhlulunun tələb olunduğunu göstərmişdir. Müxtəlifliqandlı kompleksin optiki sıxlığının qiyməti reaktivin 2,5-8,0 və 1,10-feantrolinin isə 1,5-7,0 dəfə artıq molyar qatılığında sabit qalır.



**Şəkil 1.** Dəmirin(III) eyni- və müxtəlifliqandlı komplekslərinin  $pH_{opt}$  turşuluqlu mühitdə udma spektrləri

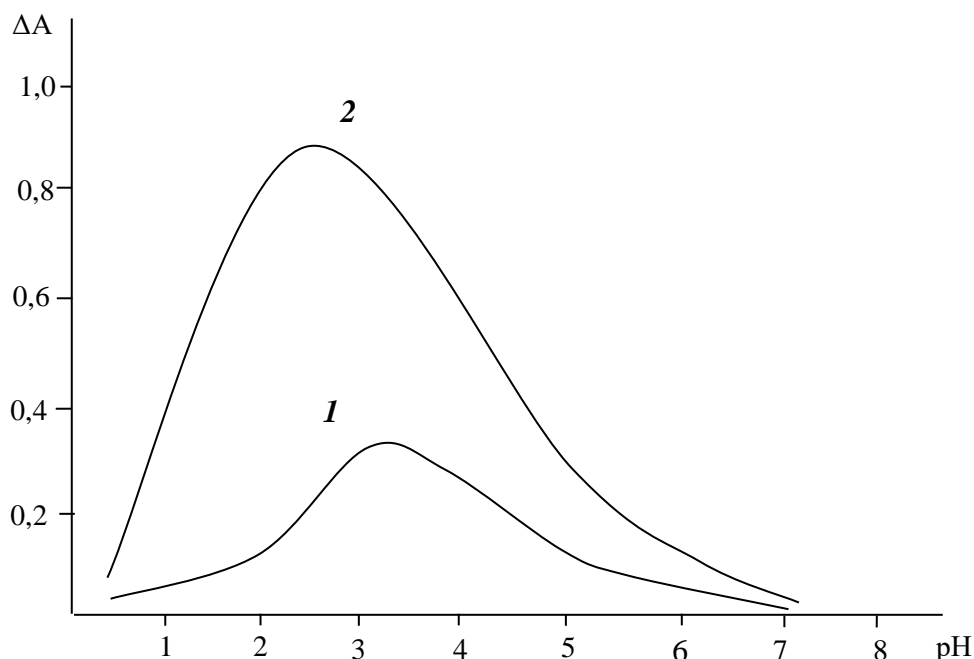
1.R, 2.Fe(III)-R, 3.Fe(III)-R-Fen

$C_{Fe}=2,0 \cdot 10^{-4}M$ ,  $C_R=6,0 \cdot 10^{-4}M$ ,  $C_{Fen}=3,0 \cdot 10^{-4}M$ ,  $\lambda=40$ ,  $\ell=1,0$  sm

**Kompleksmələgəlməyə vaxt və temperaturun təsiri.** Kompleksmələgəlməyə vaxt və temperaturun təsirinə öyrənilməsi dəmirin(III) eyni- və müxtəlifliqandlı komplekslərinin komponentləri məhlullarının qarışdırılması zamanı dərhal əmələ gəldiyini və məhlulda öz davamlılıqlarına görə fərqləndiyini göstərmişdir. Fe(III)-R eyniliqandlı kompleksi məhlulda 2 saat

ərzində və 60°C temperatura qədər qızdırıldıqda davamlı olduğu halda, Fe(III)-R-Fen müxtəlifliqandlı kompleksi bir gün ərzində və 80°C temperatura qədər qızdırıldıqda optiki sıxlıqlarının qiymətini dəyişmir.

**Kompleksin tərkibi və davamlılıq sabiti.** Dəmirin(III) eyni- və müxtəlifliqandlı komplekslərinin tərkibindəki komponentlər nisbəti Starik-Barbanelin nisbi çıxım, tarazlığın sürüşməsi və izomolyar seriyalar metodları ilə təyin edilmişdir [8]. Hər üç metodla təyinatın nəticələri Fe(III)-R kompleksinin tərkibində komponentlər nisbətini 1:2, Fe(III)-R-Fen kompleksinin tərkibində isə 1:2:1 olduğunu göstərmişdir (cədvəl 1). Eyni- və müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlməsi zamanı ayrılan H<sup>+</sup> ionlarının sayı Astaxov metodu ilə təyin edilmiş və onların tərkibindəki komponentlər nisbətində dair nəticələr təsdiq edilmişdir [9].



**Şəkil 2.** Dəmirin(III) eyni- və müxtəlifliqandlı komplekslərinin “kor təcrübə” fonunda işıq udmasının pH-dan asılılığı

1. Fe(III)-R, 2. Fe(III)-R-Fen

$C_{Fe}=2,0 \cdot 10^{-4}M$ ,  $C_R=6,0 \cdot 10^{-4}M$ ,  $C_{Fen}=3,0 \cdot 10^{-4}M$ , KFK-2,

$\ell=1,0$  sm

Əyrilərin kəsişməsi metodu ilə Fe(III)-R kompleksinin tərkibi və davamlılıq sabiti təyin edilmişdir. Təyinatın nəticələri eyniliqandlı kompleksin tərkibində Fe(III):R komponentlər nisbətini 1:2 olduğunu və yüksək davamlılığa malik olduğunu göstərmişdir:  $\lg\beta=8,26\pm 0,17$  (cədvəl 1). Tərkibindəki komponentlər nisbəti nəzərə alınmaqla, Fe(III)-R-Fen müxtəlifliqandlı kompleksin davamlılıq sabiti hesablanmış və 1,10-fenantrolin iştirakında davamlılıq sabitinin təxminən  $10^4$  dəfə artdığı müəyyən edilmişdir:  $\lg\beta(Fe-R-Fen)=13,70\pm 0,14$ .

**Cədvəl 1.**

*Fe(III)-ineyni- və müxtəlifliqandlı komplekslərinin kimyəvi-analitik xarakteristikaları*

Kompleks	pH <sub>opt</sub>	$\lambda_{max}$ , nm	$\Delta\lambda$ , nm	$\epsilon \cdot 10^3$	$\lg\beta$	Komponentlər nisbəti	Dərəcəli qrafikin xəttlik intervalı, mkq/ml
Fe-R	3,0-3,5	400	32	1,50±0,01	8,26±0,17	1:2	0,45-2,24
Fe-R-Fen	2,5-3,0	436	68	4,35±0,02	13,70±0,14	1:2:1	0,22-3,58

**Ber qanununa tabeçilik.** Dəmirin Fe(III)-R və Fe(III)-R-Fen kompleksləri şəklində təyini üçün dərəcəli qrafiklər onun müvafiq olaraq 0,45-2,24 və 0,22-3,58 mkq/ml qatılığı intervalında xətti olur. Maksimum işıq udmaya uyğun dalğa uzunluğunda ( $\lambda_{opt}$ ) Fe(III)-R və Fe(III)-R-Fen komplekslərinin molyar udma əmsalı müvafiq olaraq  $(1,50 \pm 0,01) \cdot 10^3$  və  $(4,35 \pm 0,02) \cdot 10^3$ -ə bərabərdir.

**Kənar ionların təsiri.** Dəmirin(III) 3-((4-metoksifenil)diazenil)-4-((2-(4-okso-3-fenildiazenil)pentan-2-iliden)aminoetil)iminopentanon-2 ilə əmələ gətirdiyi eyni- və 1,10-fenatrolinin iştirakında əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində spektrofotometrik təyini metodikalarını işləmək məqsədilə Ber qanununa tabeçiliklə yanaşı, təyinatə kənar ion və pərdələyici maddələrin təsiri öyrənilmişdir. Tədqiqatın nəticələri 1,10-fenatrolinin iştirakında müxtəlifliqandlı kompleksin əmələ gəlməsi hesabına təyinatın seçiciliyinin kəskin artdığını göstərmişdir. Dəmirin tədqiq edilmiş eyni- və müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində təyininə kənar ionlar və pərdələyici maddələrin təsiri cədvəl 2-də verilmişdir.

**Cədvəl 2.**

*Fe(III)-ineyni- və müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində təyininə kənar ionların təsiri*

İon	Mane olan kütlə nisbətləri		İon	Mane olan kütlə nisbətləri	
	Fe(III)-R	Fe(III)-R-Fen		Fe(III)-R	Fe(III)-R-Fen
Qələvi metallar	2000	5000	Sb(III)	20	930
Ca(II)	1200	4500	Bi(III)	31	1000
Ba(II)	1500	4800	Ga(III)	135	1500
Mg(II)	2000	5000	In(III)	210	1480
Zn(II)	800	1600	Ti(IV)	7,4	380
Cd(II)	1100	2000	Th(IV)	350	1500
Cu(II)	70	800	Zr(IV)	1,2	187
Co(II)	120	1450	Hf(IV)	1,5	360
Ni(II)	175	1500	U(VI)	276	1500
Mn(II)	560	1600	Mo(VI)	0,9	180
Pb(II)	24	890	W(VI)	3,5	210
Sn(II)	3,6	740	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	64	1230
Al(III)	154	920	F <sup>-</sup>	180	1000
Cr(III)	280	1420	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	290	1000

**Vulkanik dağ süxurunda dəmirin təyini.** Dəmirin Fe(III)-R-Fen müxtəlifliqandlı kompleksi şəklində təyini üçün işlənmiş metodika Azərbaycan Respublikası Kəlbəcər rayonu ərazisindən götürülmüş Kiçik Qafqazın vulkanik dağ süxuru nümunəsində onun miqdarının təyini üçün tətbiq edilmişdir. Bunun üçün dağ süxuru nümunəsindən 5,0 qram nümunə çəkisi götürülmüş və qrafit kasada 20 ml HF + 15 ml HCl + 5 ml HNO<sub>3</sub> qarışığında qızdırılmaqla həll edilərək pasta halına salınmışdır. Alınmış pasta hidrogen-flüoridin artığı tamamilə qovulana qədər 60-70°C temperaturda 4-5 ml HNO<sub>3</sub> ilə işlənmişdir. Bundan sonra alınan qalıq distillə suyunda həll edilmiş və həll olmayan hissə filtr kağızı ilə süzülərək ayrılmışdır. Alınmış məhlul isə 50 ml-lik ölçü kolbasına keçirilmiş və distillə suyu ilə cizgiyə qədər durulaşdırılmışdır. Bu məhluldan müxtəlif alikvot hissələr götürülərək 25 ml-lik ölçü kolbasına keçirilmiş, üzərinə 2,5 ml  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M reaktiv və 1,5 ml  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M 1,10-fenatrolin məhlulu əlavə edilmiş, pH=3,0 turşuluqlu asetat-ammonyak bufer məhlulu ilə cizgiyə qədər durulaşdırılmışdır. Hazırlanmış məhlulların optiki sıxlıqları  $l=1,0$  sm qalınlıqlı küvetdə,  $\lambda=440$  nm dalğa uzunluğunda, KFK-2 fotoelektrokolorimetrində, "kor təcrübə" fonunda ölçülmüşdür. Analiz olunan süxur nümunəsində dəmirin miqdarı əvvəlcədən qurulmuş dərəcəli qrafikə əsasən təyin edilmişdir. Təyinatın nəticələri cədvəl 3-də verilmişdir.

*Vulkanik dağ süxuru nümunəsində dəmirin miqdarının təyini (n=5, P=0,95)*

Pasporta görə komponentlərin miqdarı, %	Tapılmışdır Fe, %	S <sub>r</sub>
TiO <sub>2</sub> - 0,75; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 4,52 (Fe – 3,164); FeO - 0,88 (Fe – 0,684); CaO - 5,88; MgO - 1,50; P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 0,72; MnO - 0,02; K <sub>2</sub> O - 4,00; Na <sub>2</sub> O - 5,40; In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,01; Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,00945; Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,01; SeO <sub>3</sub> - 0,05; PЗЭ - 0,70; H <sub>2</sub> O - 0,29; SiO <sub>2</sub> – ост.	3,850±0,116	0,026

### ƏDƏBİYYAT

1. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир. 1975. 531с.
2. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир. 1985. 359с.
3. Коломиец Л.Л., Пилипенко Л.А., Жмудь И.М., Панфилова И.П. Использование производной спектрофотометрии для избирательного определения никеля, кобальта, меди и железа(III) 4-(2-пиридилазо)резорцином в бинарных смесях// Журн. аналит. химии. т.54. №1. 1999, с.34-36
4. Нагиев Х.Д., Эспанди Ф.Э., Алиева Р.А., Гюллярли У.А., Чырагов Ф.М. Определение микроколичеств железа в фруктах// Аналитика и контроль. т. 17. №1. 2013, с.107-111
5. Алиева Р.А., Абиева А.Ю., Нагиев Х.Д., Гюллярли Г.Г., Чырагов Ф.М. Определение железа в фруктах с 3-[3'-гидрокси-4'-карбоксифенилазо] пентадионом-2,4 и гидрофобными аминами// Вестник современной науки. Волгоград. № 1. 2015, с.14-19.
6. Safavi A., Mir M., Abdollahi H. Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium and aluminium by partial least-squares calibration method in micellar medium.// J. Anal.Lett. V.36, №3. 2003, pp.699-717
7. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1961, 261с.
8. Булатов М.И., Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986, 432 с.
9. Астахов К.В., Вериникин В.Б., Зимин В.И., Зверькова А.А. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования некоторых редкоземельных элементов с нитрилоуксусной кислотой// Журн. неорганической химии. т.6. 1961, с. 2069-2076

### РЕЗЮМЕ

#### **СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА(III) С 3-((4-МЕТОКСИФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ)-4-((2-(4-ОКСО-3-ФЕНИЛДИАЗЕНИЛ) ПЕНТАН-2-ИЛИДЕН)АМИНОЭТИЛ)ИМИНО-ПЕНТАНОНОМ-2И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ**

*Абиева А.Ю.*

**Ключевые слова:** *железо(III), 3-((4-метоксифенил) диазенил)-4-((2-(4-оксо-3-фенилдиазенил) пентан-2-илиден)аминоэтил)иминопентанон-2, разнолигандный комплекс, 1,10-фenantролин, вулканогенная порода*

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование железа(III) с 3-((4-метоксифенил) диазенил)-4-((2-(4-оксо-3-фенилдиазенил) пентан-2-илиден)аминоэтил)иминопентанон-2 в присутствии гидрофобного амина – 1,10-фenantролина. Образование разнолигандного комплекса в присутствии 1,10-фenantролина сопровождается батохромным и гиперхромным эффектами в спектре поглощения, а также максимальный выход сдвигается в более кислую среду. Установлены оптимальные условия образования, определены их состав и константы устойчивости, вычислены основные спектрофотометрические характеристики однородно- и разнолигандного комплексов Fe(III). Разработана новая высокоселективная спектрофотометрическая методика определения железа(III) в виде разнолигандного комплекса с 3-((4-метоксифенил) диазенил)-4-((2-(4-оксо-3-фенилдиазенил) пентан-2-илиден)аминоэтил)ими-

нопентаноном-2 и 1,10-фенантролином. Разработанная методика применена для определения количества железа в вулканогенной породе.

**SUMMARY**

**SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF MIXED LIGAND COMPLEX OF IRON(III) WITH 3-((4-METHOXYPHENYL)DIAZENYL)-4-((2-(4-OXO-3-PHENYLDIAZENYL)PENTAN-2-YLIDENE)AMINOETHYL)IMINOPENTANONE-2 AND 1,10-PHENANTHROLINE**

*Abiyeva A.Y.*

**Key words:** *iron(III), 3-((4-methoxyphenyl)diazenyl)-4-((2-(4-oxo-3-phenyldiazenyl) pentan-2-ylidene) aminoethyl)iminopentanone-2, mixedligand complex, 1,10-phenanthroline, volcanogenic rock*

The complexation of iron(III) with 3-((4-methoxyphenyl)diazenyl)-4-((2-(4-oxo-3-phenyldiazenyl) pentan-2-ylidene)aminoethyl)iminopentanone-2 in the presence of hydrophobic amine - 1,10-phenanthroline was studied. The formation of a mixed ligand complex in the presence of 1,10-phenanthroline is accompanied by a bathochromic shift and a hyperchromic effect in the absorption spectrum, and the maximum yield is shifted to a more acidic medium. The optimal conditions for the formation were established, their composition and stability constants were determined, the main spectrophotometric characteristics of homogeneous and mixedligandcomplexes of Fe(III) were calculated. A new highly selective spectrophotometric method for the determination of iron(III) in the form of a mixedligand complex with 3-((4-methoxyphenyl) diazenyl)-4-((2-(4-oxo-3-phenyldiazenyl)pentane-2-ylidene)aminoethyl)-pentanone-2 and 1,10-phenanthroline was developed. The developed technique was applied to determine the amount of iron in volcanic rock.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	09.07.2019
	Son variant	23.02.2020