

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ / CHEMICAL SCIENCES

Оригинальная статья / Original article

УДК.543.422.3.546.72.3

<http://dx.doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-2-48-54>

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА (III) С (Е)-2-ГИДРОКСИ-3-((2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)(АМИНО)БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТой

© Ч.А. Мамедова, Ф.С. Алиева, Ф.М. Чырагов, Ш.Г. Шыхалиев

Бакинский государственный университет,

Республика Азербайджан, Az-1148, г. Баку, ул. З. Халилова, 23.

На основе салицилового альдегида синтезирован новый органический реагент (Е)-2-гидрокси-3-((2-гидроксибензилиден)(амино)бензолсульфокислота. рН-метрическим методом в водно-этанольном среде определены константа диссоциации реагента: $pK_1=8,47 \pm 0,03$, $pK_2=9,38 \pm 0,04$. Изучено комплексообразование Fe(III) с (Е)-2-гидрокси-3-((2-гидроксибензилиден)(амино)бензолсульфокислотой в присутствии диантипирилфенилметана (ДАФМ) и 8-оксихинолина. Установлены оптимальные условия комплексообразования. Вычислены основные спектрофотометрические характеристики комплексов (pH_{opt} , λ_{opt} , молярный коэффициент поглощения, состав комплексов, интервал подчинения закону Бера). Исследовано комплексообразование железа (III) с реагентом и установлено, что в присутствии ДАФМ и 8-оксихинолина образуются разнолигандные комплексы, при этом наблюдаются bathochromic сдвиги в спектре поглощения и максимальный выход сдвигается в кислую среду по сравнению однороднолигандным комплексом. Все методы показали, что соотношение компонентов в бинарных комплексах Fe(III)-R равно 1:2, а в разнолигандных комплексах Fe(III)-R-8-оксихинолин = 2:2:1, Fe(III)-R-ДАФМ = 1:2:1. Изучено влияние некоторых ионов и маскирующих веществ на образование бинарного и разнолигандных комплексов железа (III). Изучение влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на спектрофотометрическое определение железа (III) в виде бинарного и смешаннолигандного комплексов показало, что в присутствии диантипирилфенилметана и 8-оксихинолина увеличивается избирательность реакции. Разработанная методика применена для определения микроколичеств железа в хлебе и пшеничном отрубке.

Ключевые слова: синтез, комплексообразования, определение железа, спектрофотометрический метод, диантипирилфенилметан, 8-оксихинолин.

Формат цитирования. Мамедова Ч.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М., Шыхалиев Ш.Г. Исследование комплексообразования железа (III) с (Е)-2-гидрокси-3-((2-гидроксибензилиден)(амино) бензол-сульфокислотой // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8, N 2. С. 48–54. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-2-48-54

INVESTIGATION OF IRON (III) COMPLEX FORMATION USING (E)-2-HYDROXY-3-((2-HYDROXYBENZYLIDENE)(AMINO) BENZENESULPHONIC ACID

© Ch.A. Mamedova, F.S. Aliyeva, F.M. Chiragov, N.Q. Shihaliyev

Baku State University,

23, Z. Halilov St., Az1148, Baku, Azerbaijan Republic

A new organic reagent (e)-2-hydroxy-3-((2-hydroxybenzylidene)(amino)benzenesulphonic acid was synthesized on the basis of salicylic aldehyde. The dissociation constant of the reagent was determined using a pH-metric method in a water-ethanol medium: $pK_1 = 8.47 \pm 0.03$, $pK_2 = 9.38 \pm 0.04$. The complexation of Fe(III) with (e)-2-hydroxy-3-((2-hydroxybenzylidene)(amino)benzenesulphonic acid was studied in the presence of diantipyrylphenylmethane (DAPM) and 8-hydroxyquinoline. Optimal conditions for the complexation were established. The main spectrophotometric characteristics of the complexes, such as pH_{opt} , λ_{opt} , molar absorption coefficient, the compositions of the complexes and the interval where Beer's law holds, were calculated. The study of iron (III) complexation with the reagent showed that diverse-ligand complex-es are formed in the presence of DAPM and 8-hydroxyquinoline. During this reaction, bathochromic shifts are observed in the absorption spectrum, with the maximum yield shifting to the acidic medium compared to single-ligand

complexes. The effect of individual ions and masking agents on the formation of binary and diverse-ligand iron (III) complexes was investigated, showing that the selectivity of the reaction increases in the presence of diantipyrylphenylmethane and 8-hydroxyquinoline. The developed technique was used to determine the microquantities of iron in bread and wheat bran.

Keywords: synthesis, complex formation, determination of iron, spectrophotometric method, diantipyrylphenylethane, 8-hydroxyquinoline

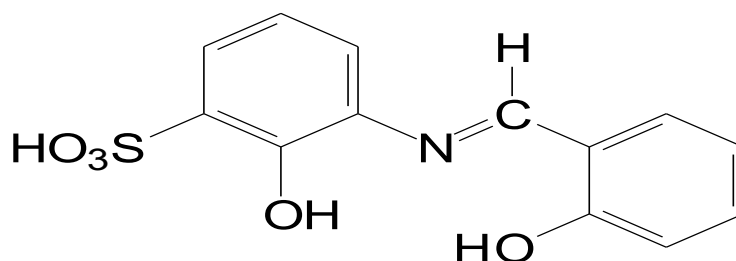
For citation. Mamedova Ch.A., Aliyeva F.S., Shihaliyev N.Q., Chiragov F.M. Исследование комплексообразования железа (III) с (Е)-2-гидрокси-3-((2-гидроксибензилиден)(амино) бензол-сульфокислотой. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2018. vol. 8, no 2, pp. 48-54. (in Russian) DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-2-48-54

ВВЕДЕНИЕ

В литературе известно, что производные салицилового альдегида применяются как органические реагенты для фотометрического определения ряда металлов[1-4]. А также известно что их комплексы обладают противомикробным, противоопухолевым действием как средство лечения заболеваний крови[4] и др .

Поэтому синтез новых производных салицилового альдегида , изучение их комплексообразования с металлами являются актуальной проблемой.

В настоящей работе на основе салицилового альдегида синтезирован новый органический реагент (Е)-2-гидрокси-3-((2-гидроксибензилиден)(амино)бензолсульфокислота.



Состав и строение установлены методами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии:

1. Вычислено, % :C-53,2,N-4,8,O-27,2,S-11,H-3,8
2. Найдено, %: C-52,8,N-4,6,O-26,9,S-10,7,H-3,5
¹H ЯМР спектр (ДМСО-d₆,δ): 6.86-7.89(m,8H,2Ar); 9.02(s,1H,CH=); 9.82(s,1H, OH_{ar}); 13.98(s,1H,OH)
¹³C ЯМР спектр (ДМСО-d₆,δ): 117.12(CH_{ar}),117.14(CH_{ar}),119.24(CH_{ar}),120.19(C H_{ar}),128.71 (CH_{ar}),132.84 (CH_{ar}),133.62 (CH_{ar}),135.64 (C_{tert}),151.89 (C_{tert}),161.26 (C_{tert}),162.32 (C_{tert})

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения константы диссоциации реагента использовали рН-метрическое титрование в водно-этанольной среде (1:2) с учетом поправки Бейтса. Объем титруемых 10⁻³ М растворов – 50 мл, титрант – 2·10⁻² М раствор КОН, свободный от уголекислоты. Ионную силу поддерживали постоянной введением рассчитанного количества KCl. Для расчета константы диссоциации реагента применяли алгебраический метод Шварценбаха[5]:

$$K_1 = \frac{[H^+]\{\alpha C_R + [H^+] - [OH^-]\}}{(1-\alpha)C_R - [H^+] + [OH^-]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+](\alpha - 1)C_R + [H^+] - [OH^-]}{(2-\alpha)C_R - [H^+] + [OH^-]}$$

$$-\lg K_{\text{дис}} = pK,$$

где C_R-общая концентрация (всех частиц) кислоты, которая титруется; α-точка нейтрализации.

Рассчитанные константы диссоциации реагента: pK₁=8,47 ± 0,03, pK₂=9,5 ± 0,04 .

Для определение форм реагентов в растворе в зависимости от рН среды была построена диаграмма распределения. Для этого были использованы формулы:

$$\alpha_{H_2R} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{H_2R}[H^+] + K_{H_2R} \cdot K_{HR^-}}$$

$$\alpha_{HR^-} = \frac{K_{H_2R} \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_{H_2R}[H^+] + K_{H_2R} \cdot K_{HR^-}}$$

$$\alpha_{R^{2-}} = \frac{K_{H_2R} \cdot K_{HR^-}}{[H^+]^2 + K_{H_2R}[H^+] + K_{H_2R} \cdot K_{HR^-}}$$

Было установлено, что реагент H₂R представляет собой двухосновную слабую кислоту и

в зависимости от pH среды может быть в молекулярной и анионных формах (рис.1).

Из рис.1 видно, что в нейтральной среде (до pH 7,5) реагент существует только в молекулярной форме H_2R ($pK_1=8,47$), а затем медленно диссоциирует и переходит в HR^- и R^{2-} формы.

Реагент хорошо растворим в этаноле. Использовали $2 \cdot 10^{-3}$ М этанольный раствор реагента, $1 \cdot 10^{-2}$ М водно-этанольный раствор диантипирилметана (ДАФМ) и 8-оксихинолина. Исходный ($1 \cdot 10^{-1}$ М) раствор железа готовили растворением точной навески из металлического железа (ч.д.а.) в конц. HCl при нагревании [6]. Рабочие растворы с меньшим содержанием железа готовили разбавлением исходного раствора. Для создания необходимой кислотности использовали фиксанал HCl (pH 1–2) и аммиачно-ацетатные растворы (pH 3–11).

pH растворов контролировали с помощью иономера Н-130 со стеклянным электродом.

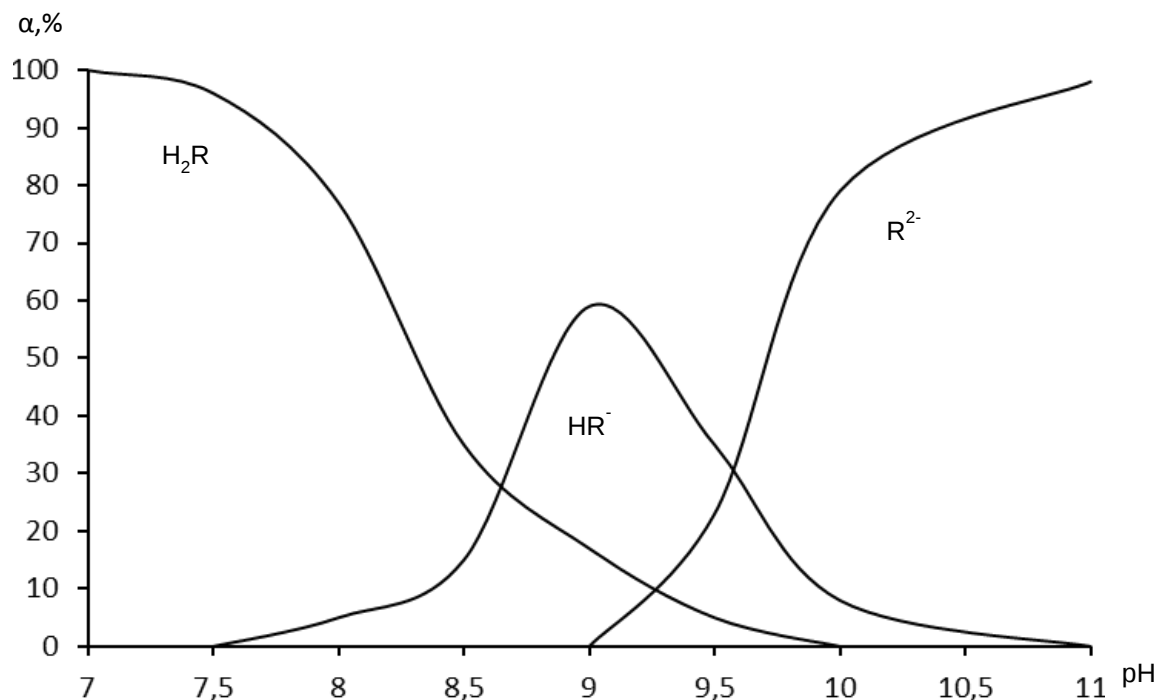


Рис. 1. Диаграмма распределения реагента в растворе

Fig. 1. Distribution of the reagent in solution

Установлено, что в присутствии третьего компонента- диантипирилфенилметана (ДАФМ) и 8-оксихинолина образуются разнолигандные комплексы, при образовании которых наблюдается батохромный сдвиг по сравнению со спектром бинарного комплекса и оптимальный pH комплексообразования сдвигается в более кислую среду pH=1 (FeR -ДАФМ) и pH=3 (FeR - 8-оксихинолина).

Комплексные соединения образуются сразу после смешивания растворов компонентов. Соотношение реагирующих компонентов в

Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре Lambda 40 (Perkin Elmer) и фотокалориметре КФК-2 ($l = 1$ см).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры светопоглощения реагента и его комплексов с железа (III) в присутствии и отсутствии диантипирилфенилметана и 8-оксихинолина приведены на рис.1. Светопоглощение реагента максимально в УФ областей при 310 нм (кривая 1), а его бинарный комплекс с железом (III) при 353нм (кривая 2). При введении диантипирилфенилметана и 8-оксихинолина образуются в разнолигандные комплексы $Fe(III)$ -R-ДАФМ, $Fe(III)$ -R-8-оксихинолин. Как видно из рис.1, при образовании разнолигандных комплексов наблюдается батохромный сдвиг по сравнению со спектром бинарного комплекса. Светопоглощения комплексов $Fe(III)$ -R-ДАФМ и $Fe(III)$ -R-8-оксихинолин максимально при 378 нм и 389 нм соответственно (кривые 3, 4).

комплексах установлено методами изомольных серий, относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия. [6] Все методы показали, что соотношение компонентов в бинарных комплексах $Fe(III)$ -R равно 1:2, а в разнолигандных комплексах $Fe(III)$ -R-8-оксихинолин =2:2:1, $Fe(III)$ -R-ДАФМ=1:2:1. Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов вычислены из кривых насыщения [7]. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера (табл. 1).

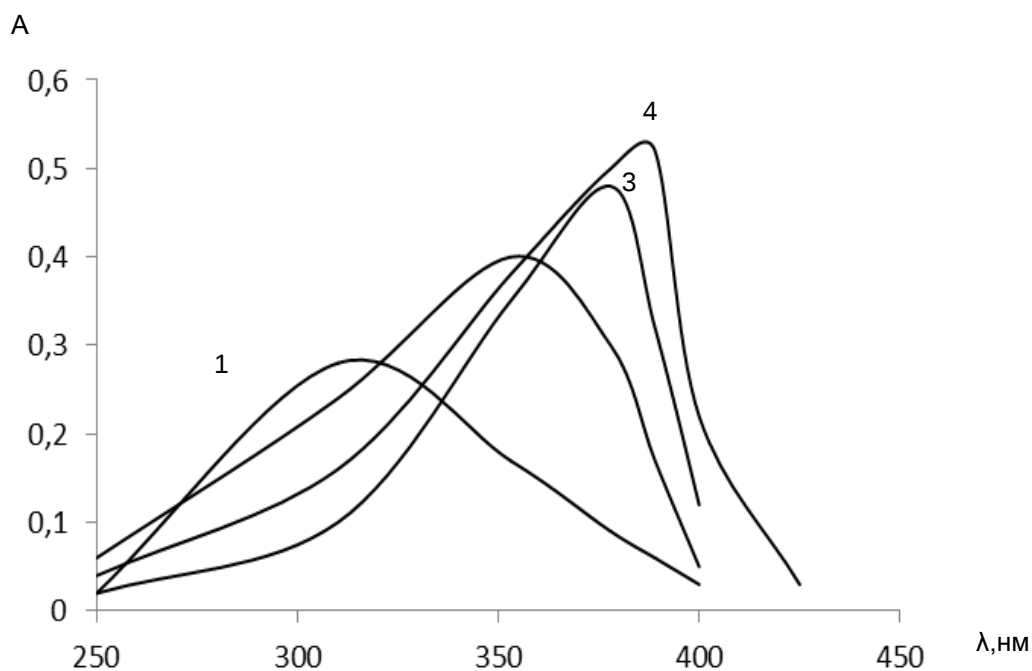


Рис. 2. Спектры поглощения раствора реагента и его комплексов с железом (III) в присутствии и отсутствии ДАФМ и 8-оксихинолина при оптимальном значении pH соответствующих систем: 1 – R; 2 – FeR; 3 – FeR-ДАФМ; 4 – FeR-8-оксихинолин

Fig. 2. Absorption spectra of reagent and its complexes with iron (III) in the presence and absence of DAPM and 8-hydroxyquinoline at the optimum pH of the respective system: 1 – R; 2 – FeR; 3 – FeR-DAPM; 4 – FeR-8-hydroxyquinoline

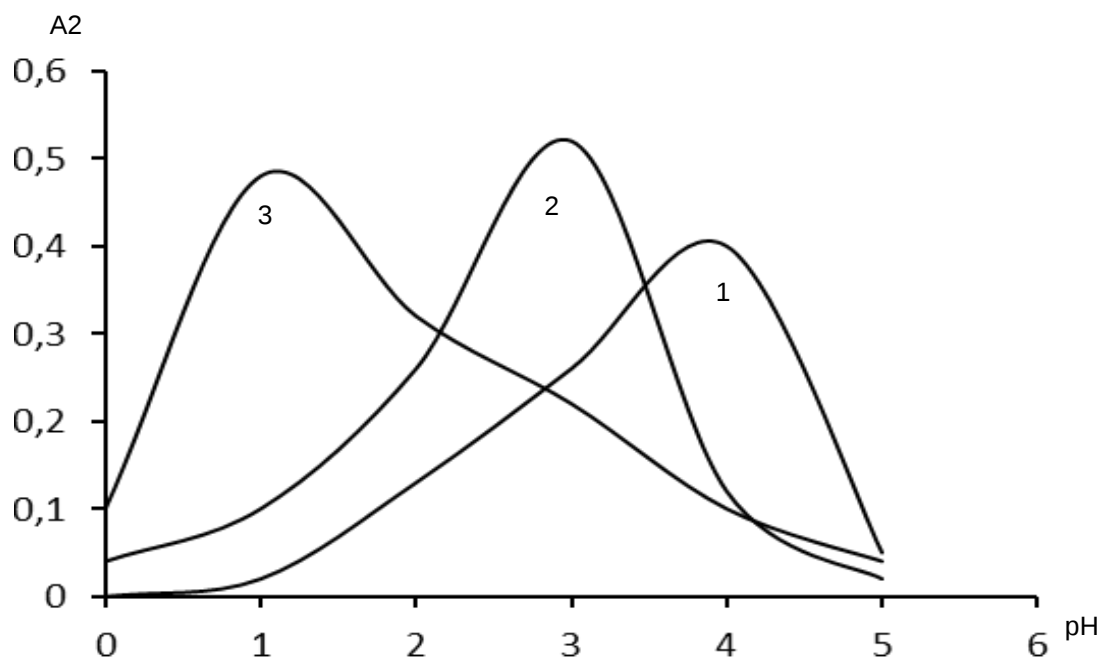


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов комплексов железа (III) от pH при $\lambda_{opt.}$: 1 – FeR; 2 – FeR-8-оксихинолин; 3 – FeR-ДАФМ

Fig. 3. Optical density of solutions of iron (III) complexes versus pH at the $\lambda_{opt.}$: 1 – FeR; 2 – FeR-8-hydroxyquinoline; 3 – FeR- DAPM

Таблица 1

Основные фотометрические характеристики комплексов железа(III)

Table 1

Basic photometric characteristics of iron (III) complexes

Комплекс	pH	$\lambda_{\max, \text{нм}}$	ϵ_{MeR}	Состав комплексов	Подчинение закону Бера, мкг/мл
Fe(III)-R	4	353	10000	1:2	0,448–2,24
Fe(III)-R-ДАФМ	1	378	13000	1:2:1	0,112–3,36
Fe(III)-R-8-оксихинолин	3	389	16000	2:2:1	0,112–2,24
Fe(III)-1этокси-2-2-(гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)-бутан-1,3дион [8]	1–4	370	8700	1:2	0,22–2,24

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение меди (II) в виде бинарного и смешаннолигандного комплексов. Сравнительная избирательность систем вычисляется по ниже-следующему выражению и приведена в табл. 2.

$$\frac{v_{\text{пос}}}{v_{\text{ме}}} = \frac{v_{\text{пос}}}{v_{\text{ме}}} \times \frac{A_{\text{пос}}}{A_{\text{ме}}} \times \frac{C_{\text{пос}}}{C_{\text{ме}}}$$

Изучение влияния посторонних ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение железа (III) в виде бинарного и смешаннолигандного комплексов показало, что в присутствии диантипирилфенилметана и 8-оксихинолина увеличивается избирательность реакции. Данные по избирательности дают возможность применить разработанную методику для фотометрического определения железа (III) в виде разнолигандных комплексов для определения его микроколичеств в сложных объектах.

Таблица 2

Допустимые кратные количества посторонних веществ по отношению к железу (III) при его определении в виде бинарного и смешаннолигандных комплексов (погрешность 5%)

Table 2

Permissible multiples of foreign substances in relation to iron (III) when it is determined in the form of binary and mixed ligand complexes (5% error)

Ион или вещество	Fe-R,	Fe-R-ДАФМ	Fe-R-8-оксихинолин	О-фенантролин [9]
Щелочные металлы	*	*	*	500
Щелочно-земельные металлы	*	*	*	500
Ni(II)	*	280	265	2
Co(II)	*	290	280	10
Zn(II)	350	580	580	10
Mn(II)	100	360	491	500
Cu(II)	12	285	280	10
Cd(II)	200	480	560	50
Al(III)	280	145	240	500
Cr(III)	278	155	158	20
Sn(IV)	212	160	130	–
V(V)	90	273	364	–
MoO ₄ ²⁻	130	200	200	5
WO ₄ ²⁻	100	980	840	5
Мочевина	110	325	535	–
NH ₄ F	200	2000	2000	500
Лимонная кислота	840	380	350	–
Винная кислота	1000	245	230	–

Таблица 3

Результаты определения железа (III) в пшеничном отрубке и хлебе ($n = 5$, $P = 0.95$)

Table 3

The results of iron (III) determination in wheat and bread ($n = 5$, $P = 0.95$)

Анализируемый объект	Найдено Fe, $x \pm \varepsilon_a$, мг/кг	
	R+ 8-оксихинолин	AAC
Отруби пшеничные	$69 \pm 1,7$	$70 \pm 1,5$
Белый хлеб	$34 \pm 0,04$	$35 \pm 0,03$

Методика анализа. Навеску образца пшеничного отруби массой 5 г и 10 г белого хлеба после высушивания помещают в графитовую чашку, сжигают в муфельной печи при 250–450 °С до полного разложения органических веществ. Полученную золу растворяют в смеси 15 мл HCl и 5 мл HNO₃ в чашке из стеклоуглерода и обрабатывают три раза 4–5 мл HCl при 60–70 °С до полной отгонки оксидов азота. Далее смесь растворяют в дистиллированной воде, фильтруют в колбе емкостью 100 мл и разбавляют до метки [10]. Аликвотную часть раствора переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 2 мл 2×10^{-3} М раствора реагента, 1 мл 10^{-2} М раствора 8-оксихинолина и доводят объем до метки аммиачно-ацетатным

буферным раствором pH=3. Оптическую плотность раствора измеряют на приборе КФК-2 при $\lambda = 400$ нм на фоне контрольного опыта в кювете с толщиной поглощающего свет слоя $l = 1$ см. Содержание железа находят по предварительно построенному градуировочному графику. Полученные результаты представлены в табл. 3 и сопоставлены с данными анализа атомно-абсорбционного метода (AAC). Результаты предлагаемой методики и AAC хорошо согласуются между собой. Таким образом, предлагаемая методика определения железа (III) с (Е)-2-гидрокси-3-((2-гидроксипропилиден) (амино)бензолсульфокислотой в присутствии 8-оксихинолина проста, экспрессна и дает надежные результаты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1975. 272 с.
- Бурачева С.А., Гуля А.П., Присакар В.И., Цапков В.И., Лазакович Д.В. Синтез и противомикробная активность сульфазинсодержащих комплексов меди (II) с бензоилгидразонами замещенных производных салицилового альдегида // Химико-фармацевтический журнал. 2010. N 3. С. 28.
- Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир, 416 с.
- Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: Изд-во МГУ, 1972 г. 245 с.
- Бейтс Р.Г. Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия 1972, 400 с.
- Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия, 1964. 386 с.

- Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972. 407 с.
- Алиева Р.А., Пашаев Ф.Г. Гасанов А.Г., Махмудов К.Е. Квантово-химические расчеты таутомерных форм азопроизводных этилацетата и их применение для фотометрического определения железа (III) // Методы и объекты химического анализа, 2008. Т.3, N 2. С. 167–174.
- Немодрок А.А., Абалакина В.М., Морейская Л.В., Бурмистров М.Т. Руководство методы аналитического контроля в интенсивной металлургии. М., 1983. Т.9. 92 с.
- Бурштейн Л.И. Методы исследования пищевых продуктов. М.: Госмедиздат, 1991. 643 с.

REFERENCES

- Burger K. *Organicheskie reagenty v neorganicheskom analize* [Organic reagents in inorganic analysis]. Moscow: Mir Publ., 1975, 272 p.
- Buracheva S.A., Gulya A.P., Priksar' V.I., Tsapkov V.I., Lazakovich D.V. Synthesis and antimicrobial activity of sulfazine-containing complexes of copper with benzoylhydrazones of substituted derivatives of salicylic aldehyde. *Xhimiko-farmatsevticheskii zhurnal* [Pharmaceutical Chemistry Journal]. 2010, no. 3, p. 28. (in Russian)

- Kh'yuz M. *Neorganicheskaya khimiya biologicheskikh protsesov* [Inorganic chemistry of biological processes]. Moscow: Mir Publ., 416 p.
- Busev A.I. *Sintez novykh organicheskikh reagentov dlya neorganicheskogo analiza* [Synthesis of new organic reagents for inorganic analysis]. Moscow: MSU Publ., 1972, 245 p.
- Beits R.G. *Opredelenie pH. Teoriya i praktika* [Determination of pH. Theory and practice] Leningrad: Khimiya Publ., 1972, 400 p.

6. Korostelev P.P. *Prigotovlenie rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot* [Preparation of solutions for chemical and analytical works]. Moscow: Khimiya Publ., 1964, 386 p.

7. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza* [A practical guide to photometric and spectrophotometric analysis methods]. Leningrad: Khimiya Publ., 1972, 407 p.

8. Alieva R.A., Pashaev F.H., Gasanov A.H., Makhmudov K.T. Quantum-chemical calculation tautomeric forms azoderivatives of ethylacetoace-

tate and its application for photometric determination of iron(III). *Metody i ob"ekty khimicheskogo analiza* [Methods and objects of chemical analysis]. 2008, vol. 3, no. 2, pp. 167–174. (in Russian)

9. Nemodruk A.A., Abalakina V.M., Moreiskaya L.V., Burmistrov M.T. *Rukovodstvo metody analiticheskogo kontrolya v intensivnoi metallurgii* [Manual methods of analytical control in intensive metallurgy]. Moscow, 1983, vol. 9, 92 p.

10. Burshtein L.I. *Metody issledovaniya pishchevykh produkhtov* [Methods of food research]. Moscow: Gostmedizdat Publ., 1991, 643 p.

Критерии авторства

Мамедова Ч.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М., Шыхалиев Ш.Г. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Мамедова Ч.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М., Шыхалиев Ш.Г. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Принадлежность к организации

Чинара А. Мамедова

Бакинский государственный университет
Аспирант, н.с.
Chinara.mamedova.86@mail.ru

Ф.С. Алиева

Бакинский государственный университет
К.х.н., н.с.
farqana_chem@mail.ru

Ф.М. Чырагов

Бакинский государственный университет
Д.х.н., профессор
ciraqov@mail.ru

Н.Г. Шыхалиев

Бакинский государственный университет
Д.х.н., профессор
namiqst@gmail.com

Поступила 02.05.2017

Contribution

Mamedova Ch.A., Aliyeva F.S., Shihaliyev N.Q., Chiragov F.M. carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript Mamedova Ch.A., Aliyeva F.S., Shihaliyev N.Q., Chiragov F.M. have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

AUTHORS' INDEX

Affiliations

Chinara A. Mamedova

Baku State University
Postgraduate Student, researcher of scientific Chinara.mamedova.86@mail.ru

F.S. Aliyeva

Baku State University
Ph.D. (Chemistry), Researcher of Scientific farqana_chem@mail.ru

F.M. Chiragov

Baku State University
Doctor of Chemistry, Professor of Analytical Chemistry
ciraqov@mail.ru

N.Q. Shichaliyev

Baku State University
Doctor of Chemistry, Professor
namiqst@gmail.com

Received 02.05.2017