

РАЗДЕЛ III

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК.543.422.3.546.72.3

DOI: 10.18384/2310-7189-2017-2-81-90

СТРОЕНИЕ 3-((E)-2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН) ГИДРАЗОНО) ИНДОЛИН-2-ОНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА(III)

Мамедова Ч.А., Алиева Ф.С., Шихалиев Н.Г., Чырагов Ф.М., Мамедова Г.З.¹

Бакинский государственный университет

Az1148 Баку, ул. З. Халилова, 23, Азербайджанская Республика

Аннотация. Синтезирован новый реагент – 3-((E)-2-гидроксибензилиден) гидразон индолин-2-он на основе салицилового альдегида. Определена его кристаллическая структура и спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование этого реагента с железом (III). Исследовано взаимодействие железа (III) с 3-((E)-2-гидроксибензилиден) гидразон индолин-2-оном в присутствии и отсутствии диантипирилметана (ДАМ), 8-оксихинолина, дифенилгуанидина (ДФГ). Разработанная методика применена для определения микроколичеств железа в банане, горохе и гречке.

Ключевые слова: Спектрофотометрическое определение железа (III), комплексообразование, кристаллическое строение, диантипирилметан, 8-оксихинолин, дифенилгуанидин.

STRUCTURE OF 3-((E)-2-HYDROXYBENZYLIDENE) HYDROZONE) INDOLINE-2-ONE AND ITS APPLICATION FOR SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF FE(III)

Ch. Mammadova, F. Aliyeva, F. Chiragov, N. Shichaliyev, G. Mammadova

Baku State University

23, st. Z. Khalilov, Baku, Az1148, Azerbaijan

Abstract. A new reagent, i.e. 3 (E)-2-hydroxybenzylidene) hydrazone) indoline-2-one, based on salicylaldehyde is synthesized, its crystalline structure is determined and a complex formation of this reagent with iron (III) is studied. The interaction of this reagent with Fe(III) is examined in the presence and in the absence of diantipyrimethane (DAM), 8-hydroxyquinoline and diphenylguanidine (DPG). The developed method is used to determine trace iron in banana, peas and buckwheat.

© Мамедова Ч.А., Алиева Ф.С., Шихалиев Н.Г., Чырагов Ф.М., Мамедова Г.З., 2017.

Key words: spectrophotometric determination of iron (III), complex formation, crystalline structure, diantipyrimethane, 8-hydroxyquinoline, diphenylguanidine.

Постановка проблемы

Железо (III) относится к переходным элементам и образует очень прочные координационные связи с любыми донорными атомами лигандов, в том числе кислородсодержащими органическими реагентами. Благодаря этому широко применяются кислородсодержащие органические реагенты для его определения [3-6]. Разнолигандные комплексы железа(III) с этими реагентами обладают высокими аналитическими характеристиками [1]. Исходя из этого, актуальным является изучение комплексообразования Fe(III) с 3-((E)-2-гидроксибензилиден) гидрозоно) индолин-2-оном (R) в присутствии и отсутствие третьего компонента- диантипирилметана (ДАМ), 8-оксихинолина и дифенилгуанидина. Разработана высокоизбирательная методика спектрофотометрического определения железа в банане, горохе и гречке.

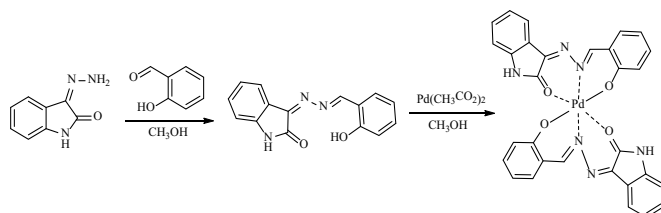
Экспериментальная часть

Для изучения комплексообразования использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М этанольный раствор реагента, $1 \cdot 10^{-2}$ М водно-этанольный раствор диантипирилметана (ДАМ), 8-оксихинолина и дифенилгуанидина. Стандартный $1 \cdot 10^{-1}$ М раствор

железа (III) готовили растворением рассчитанной навески из металлического железа (ч.д.а.) в HCl (1:1) с последующим добавлением HNO₃ по методике [1]. Рабочие растворы железа (III) готовили разбавлением исходного раствора с дистиллированной водой. Для создания необходимой кислотности использовали фиксаж HCl (pH 1-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3-11). Величину pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Lambda 40 (Perkin Elmer) и фотоколориметре КФК- 2 в кювете с толщиной поглощающего свет слоя $l=1$ см. Для атомно-абсорбционного определения железа использовали атомно-абсорбционный спектрометр ААС-1N, оборудован лампами с полым катодом на Fe. Все измерения выполняли в пламени ацетилен-воздух.

Результаты и их обсуждение

Нами было синтезировано новое реагент на основе салицилового альдегида и моногидраза изатина по известной методике [1], его состав и строение установлены методами ЯМР и РСА.



Кристаллы для РСА были получены двукратной кристаллизацией соедине-

ния R (3-((E)-2-гидроксибензилиден) гидрозоно) индолин-2-он) из этанола.

Рентгеноструктурное исследование соединения R проведено на дифрактометре Bruker APEX II CCD ($T = 296$ K, $\lambda \text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование, $2\theta \text{max} = 50.6^\circ$). Измерены интенсивности отражений, для которых введена полуэмпирическая поправка поправки на поглощение с помощью программы SADABS¹ [6]. Структура соединения R расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов (рис. 1 и табл.1). Атомы водорода гидроксидной и амино-групп выявлены объективно в разностных Фурье-синтезах и уточнены в изотропном приближении с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами ($U_{\text{экв}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{экв}}(\text{O})$ и $U_{\text{экв}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}(\text{N})$). Координаты остальных атомов водорода рассчитаны из геометрических соотношений и уточнены с фиксированными позиционными (модель «наездника») и тепловыми параметрами

($U_{\text{экв}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}(\text{C})$). Все расчеты проведены с помощью комплекса программ SHELXTL².

Спектры светопоглощения реагента и его комплексов с железом (III) в присутствии и отсутствие диантипирилметана, 8-оксихинолина и дифенилгуанидина приведены на рис. 2. Светопоглощение реагента максимально при 275 нм (кривая 1), а его бинарный комплекс с железом (III) при 331 нм (кривая 2). При введении диантипирилметана, 8-оксихинолина и дифенилгуанидина образуются в разнолигандные комплексы Fe(III)-R-ДАМ, Fe(III)-R-8-оксихинолин, Fe(III)-R-ДФГ. Из рис. 2 видно, что при образовании разнолигандных комплексов наблюдается bathochromный сдвиг по сравнению со спектром бинарного комплекса. Светопоглощения комплексов Fe(III)-R-ДАМ, Fe(III)-R-8-оксихинолин и Fe(III)-R-ДФГ максимально при 376 нм, 467 нм и 369 нм соответственно (кривые 3, 4 и 5).

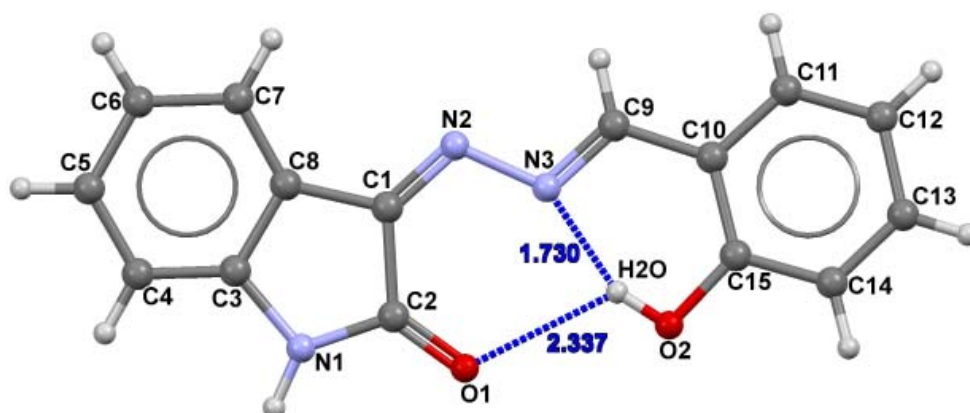


Рис. 1. Молекулярная структура соединения R с внутримолекулярными водородными связями.

¹ SADABS, v. 2.03, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2003 [Sheldrick G.M.]

² SHELXTL, v. 6.12, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2001 [Sheldrick G.M.]

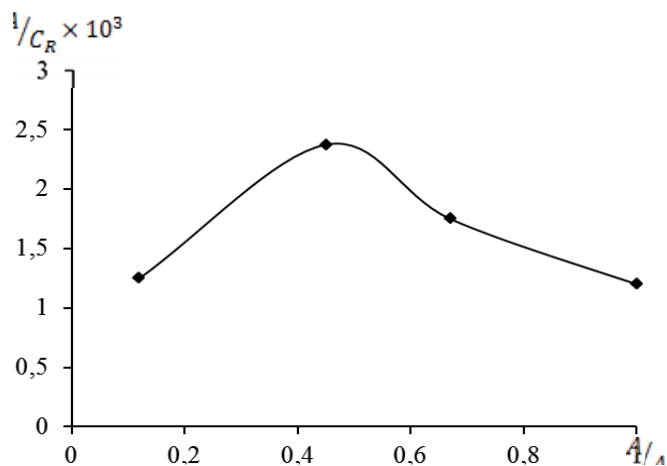


Рис. 4. Определение соотношения компонентов в системе Fe(III)-R по методу Старика-Барбанеля.

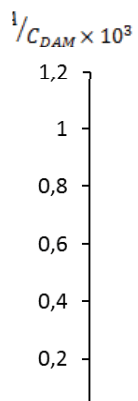
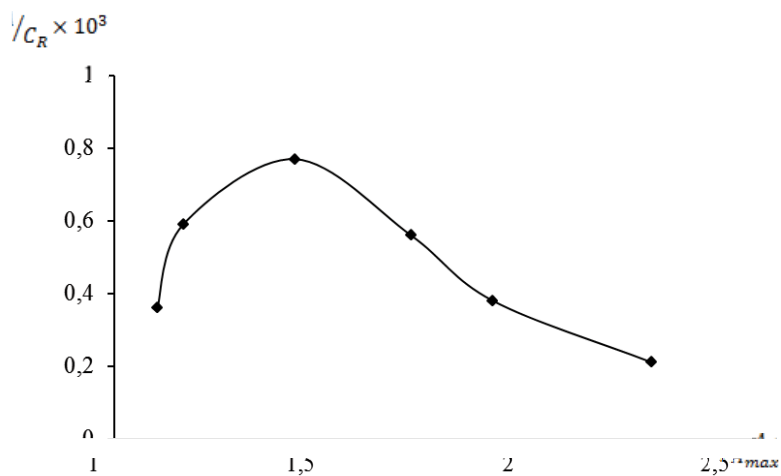


Рис. 5 и 6. Определение соотношения компонентов в системе Fe(III)-R-ДАМ по методу Старика-Барбанеля.

Таблица 1

**Кристаллографические данные и основные параметры
уточнения для структуры R**

Параметр	Значение
<i>M</i>	265.27
Температура, К	296(2)
Сингония	Ромбическая
Пр. гр.	$P2_12_1$
Параметры ячейки:	
<i>a</i> , Å	4.662(3)
<i>b</i> , Å	12.237(7)
<i>c</i> , Å	20.640(12)
<i>V</i> , Å ³	1177.4(12)
<i>Z</i>	4
ρ (выч.), г/см ³	1.496
μ , мм ⁻¹	0.103
<i>F</i> (000)	552
Диапазон θ , град	1.94 - 25.31
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-5 \leq h \leq 5, -14 \leq k \leq 14, -24 \leq l \leq 24$
Размер кристалла, мм	0.18 x 0.12 x 0.12
Общее числа отражений	14949
Число независимых отражений	2125
Число отражений ($I > 2\sigma(I)$)	1246
Число уточняемых параметров	181
<i>R</i> -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.0718, wR2 = 0.1414$
<i>R</i> _фактор (по всем отражениям)	$R1 = 0.1470, wR2 = 0.2047$
GOOF по F^2	1.089
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}, e \text{ \AA}^{-3}$	0.422 / -0.437

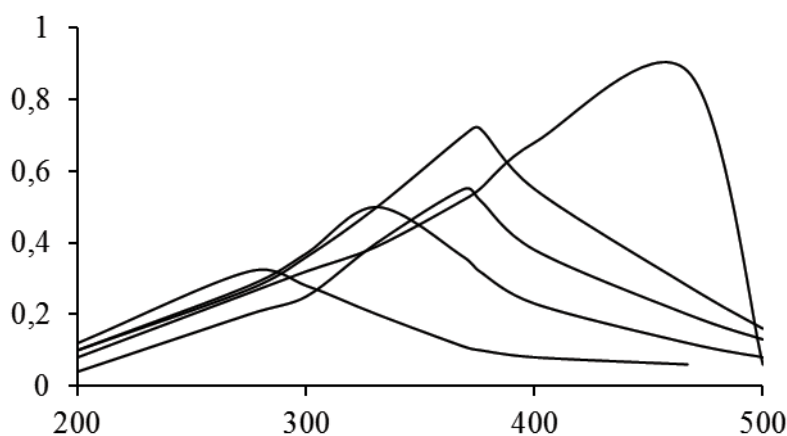


Рис. 2. Спектры светопоглощения комплексов железа (III) при оптимальной pH среды.
1-R, 2-FeR, 3-FeR-ДАМ, 4-FeR-8-оксихинолин, 5-FeR-ДФГ

Бинарный комплекс железа (III) с реагентом образуется в кислой среде (рис. 3), и его выход максимален при pH 5,0 (кривая 1). При образовании разнолигандных комплексов их максимальный выход сдвигается в более кис-

лую среду по сравнению с бинарным комплексом. $pH_{\text{опт}}$ для комплексов Fe(III)-R-ДАМ (кривая 2), Fe(III)-R-8-оксихинолин (кривая 3), Fe(III)-R-ДФГ (кривая 4) соответственно равны 3,0,4,0 и 3,0.

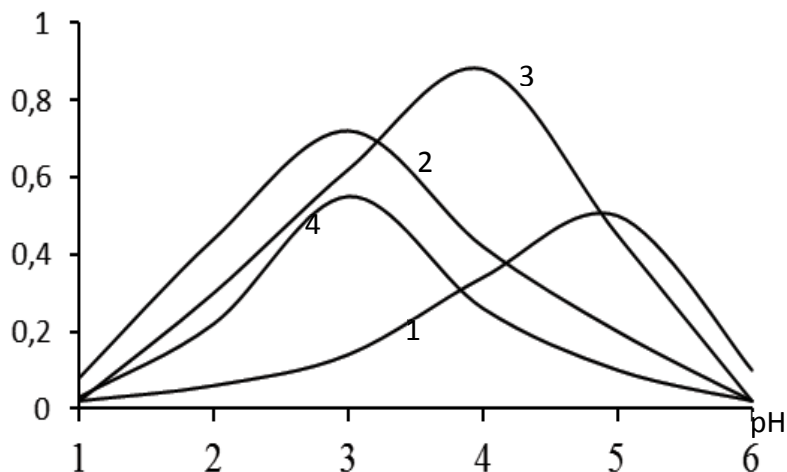


Рис. 3. Влияние pH на светопоглощение комплексов железа (III) при лопт.
1-FeR, 2-FeR-ДАМ, 3-FeR-8-оксихинолин, 4-FeR-ДФГ

Исследованные комплексные соединения образуются сразу после смешивания растворов компонентов. Соотношение реагирующих компонентов (рис. 4–6) в комплексах установлено по методу Старика-Барбанеля [2]. Метод Старика-Барбанеля позволяет точно определить стехиометрический коэффициент и не зависит от устойчивости комплекса, от интервала концентрации взаимодействующих веществ и применяется к любой стехиометрической реакции. Для определения состава комплекса этим методом, сохраняя постоянным концентрацию металла и изменяя концентрацию реактива, готовят серию растворов. Потом строят

кривые относительного выхода в координатах $A/C_R - A/A_{\text{max}}$ ($C_{\text{Me}} = \text{const}$). Если уравнение реакции соответствует $Me + R \rightarrow MeR_n$, то согласно кривой значение n будет вычисляться по нижеследующему выражению:

$$n = \frac{1}{1 - \frac{A}{A_{\text{max}}}} \quad A/C_R = \text{max}$$

В комплексе Fe(III)-R соотношение компонентов 1:2.

Если графическая зависимость будет линейной, тогда состав равен единице. Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов вычислены из кривых насыщения (табл. 2).

Таблица 2

Основные фотометрические характеристики комплексов железа(III)

Комплекс	pH	λ_{\max} , нм	ϵ_{MeR}	Состав к-сов	Подчинение закону Бера, мкг/мл
Fe(III)-R	5	331	12500	1:2	0,448-1,792
Fe(III)-R-ДАМ	3	376	18000	1:1:2	0,112-2,24
Fe(III)-R-8-оксихинолин	4	467	22000	1:2:2	0,179-2,24
Fe(III)-R-ДФГ	3	369	16000	1:1:1	0,224-2,24

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение железа (III) в виде бинарного и смешаннолигандного комплексов. Сравнительная избирательность систем приведена в табл. 3.

Таблица 3

Допустимые соотношения посторонних ионов к железу (III) при его определении в виде одно- и смешаннолигандных комплексов (погрешность 5%)

Посторонние ионы	Fe(III)-R	Fe(III)-R- ДАМ	Fe(III)-R-8- оксихинолин	Fe(III)-R- ДФГ	О-фенантролин [5]
Na(I)	*	*	*	*	500
K(I)	*	*	*	*	500
Mg(II)	*	*	*	*	500
Ca(II)	*	*	*	*	500
Cd(II)	1200	2200	2500	2200	50
Al(III)	500	1000	1200	1200	500
Co(II)	114	265	290	280	10
Ni(II)	143	280	300	265	–
Mn(II)	1000	1250	1400	1250	500
Cu(II)	мешает	мешает	мешает	мешает	10
Cr(III)	139	155	406	158	20
Bi(III)	1000	1200	1200	1000	–
W(VI)	240	700	980	840	5
Mo(VI)	150	250	750	200	5
F ⁻	2000	2000	2000	2000	500
Лимонная кислота	380	1500	1500	380	–
Винная кислота	170	230	245	230	–

*Не мешает

Изучено влияние сопутствующих ионов и маскирующих веществ на определение железа (III) в виде бинарного и смешаннолигандного комплексов. Установлено, что в присутствии диантипирилметана, 8-оксихинолина и дифенилгуанидина увеличивается избирательность реакции. Данные по избирательности дают возможность применить разработанную методику фотометрического

определения железа (III) в виде разнолигандных комплексов для определения его микроколичеств в сложных объектах. Разработанная методика применена для определения микроколичеств железа в банане, горохе и гречке.

Ход анализа

Навеску образца гороха (300 г), гречки (400 г) и бананов (300 г) помещают в фарфоровый тигель и высушивают до удаления влаги, затем озоляют в муфельной печи при 550–750°C до полного разложения органических веществ. Осадок растворяют в смеси 15 мл HCl + 5 мл HNO₃ в чашке из стеклоуглерода, потом обрабатывают три раза 3–4 мл HCl при 60–70°C до полной отгонки оксидов азота. Далее осадок

растворяют в дистиллированной воде, фильтруют, переводят в колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть раствора переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют 2 мл 1×10⁻³ М раствора R, 1 мл 10⁻² М раствора 8-оксихинолина и разбавляют до метки буферным раствором pH 4. Оптическую плотность раствора измеряют при λ = 440 нм в кювете с l = 1 см на КФК-2 относительно раствора контрольного опыта. Количество железа находят по предварительно построенному градуировочному графику. Результаты приведены в табл. 4 и сопоставлены с данными полученными методом атомно-абсорбционного анализа (ААС). Результаты предлагаемой методики и ААС хорошо согласуются между собой.

Таблица 4

Результаты определения железа (III) в банане, гречке и горохе (n=5, P=0.95)

Анализируемый объект	Найдено Fe, % мас.	
	R+8-оксихинолина	ААС
Банан	$(5,9 \pm 0,03) \times 10^{-4}$	$(5,94 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
Гречка	$(7,8 \pm 0,02) \times 10^{-3}$	$(7,88 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
Горох	$(8,03 \pm 0,06) \times 10^{-3}$	$(8,12 \pm 0,03) \times 10^{-3}$

Выводы

Таким образом, на основе салицилового альдегида синтезирован 3-((E)-2-гидроксibenzиден) гидразоно) индолин-2-он, определена его кристал-

лическая структура и разработана методика спектрофотометрического определения железа (III) в банане, горохе и гречке в присутствии 8-оксихинолина. Разработанная методика дает надежные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: МГУ, 1972. 245 с.
2. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия, 1964. 386 с.
3. Нагиев Х.Д., Эспанди Ф.Э., Алиева Р.А., Гюляри У.А., Чырагов Ф.М. Определение микроколичеств железа в фруктах // Аналитика и контроль. 2013. Т.17. № 1. С. 107–111.

4. Упор Э., Махои М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир. 1985. 359 с.
5. Lutfullah, Sharma S., Rahman N., Azmi S.N.H., Hidaifi H.J.S., AlQasmi M.M.A. Spectrophotometric determination of Fe(III) via complexation with piroxicam in synthetic mixture and soil samples // *Journal of scientific & Industrial Research*. 2010. Vol. 69. pp. 135–141.
6. Subbanaika M., Salman K., Akheel A.S. 4-Aminoantipyrine as a New Electrophilic Coupling Reagent for Spectrophotometric Determination of Iron (III) in Water, Industrial Effluent and Soil Samples // *Science Asia*. 2007. № 33 (4, Cop). pp. 455–460.

REFERENCES

1. Busev A.I. Sintez novykh organicheskikh reagentov dlya neorganicheskogo analiza [The synthesis of new organic reagents for inorganic analysis]. М., MGU Publ., 1972. 245 p.
2. Korostelev P.P. Prigotovlenie rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot [Preparation of solutions for chemical-analytical works]. Moscow, Khimiya Publ., 1964. 386 p.
3. Opredelenie mikrokolichestv zheleza v fruktakh [Determination of trace amounts of iron in fruits], Nagiev Kh.D., Espandi F.E., Alieva R.A., Gyullyarli U.A., Chyragov F.M. In: *Analitika i kontrol'*, 2013, Vol. 17, no. 1, pp. 107–111.
4. Upor E., Mohai M., Novák Gy. Photometric methods in inorganic trace analysis. Budapest–Amsterdam, Elsevier, 1985. 404 p.
5. Lutfullah, Sharma S., Rahman N., Azmi S.N.H., Hidaifi H.J.S., AlQasmi M.M.A. Spectrophotometric determination of Fe(III) via complexation with piroxicam in synthetic mixture and soil samples. In: *Journal of scientific & Industrial Research*, 2010, vol. 69, pp. 135–141.
6. Subbanaika M., Salman K., Akheel A.S. 4-Aminoantipyrine as a new electrophilic coupling reagent for spectrophotometric determination of iron (III) in water, industrial effluent and soil samples. In: *Science Asia*, 2007, № 33 (4, Cop), pp. 455–460.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мамедова Ч.А. – аспирант химического факультета, научный сотрудник НИЛ «Экологическая химия и охрана окружающей среды» Бакинского государственного университета;
e-mail: Chinara.mamedova.86@mail.ru

Алиева Ф.С. – кандидат химических наук, научный сотрудник НИЛ «Экологическая химия и охрана окружающей среды» Бакинского государственного университета;
farqana_chem@mail.ru

Чырагов Ф.М. – доктор химических наук, профессор кафедры Аналитической химии Бакинского государственного университета;
e-mail: ciraqov@mail.ru

Шыхалиев Н.Г. – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Бакинского государственного университета;
e-mail: namiqst@gmail.com

Мамедова Г.З. – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры органической химии Бакинского государственного университета;
e-mail: Gunay_m@mail.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Chinara Mammadova – postgraduate student of the Faculty of Analytical Chemistry, researcher of the scientific laboratory ‘Ecological Chemistry and Environmental Protection’ at the Baku State University;

e-mail: Chinara.mamedova.86@mail.ru

Farqana Aliyeva – PhD in Chemical Sciences, researcher of the scientific laboratory ‘Ecological Chemistry and Environmental Protection’ at the Baku State University;

e-mail: farqana_chem@mail.ru

F. Chiragov – Doctor in Chemical Sciences, professor of the Analytical Chemistry Department at the Baku State University;

e-mail: ciraqov@mail.ru

Namiqst Shichaliyev – Doctor in Chemical Sciences, professor of the Organic Chemistry Department at the Baku State University;

e-mail: namiqst@gmail.com

Gunay Mammadova – PhD in Chemical Sciences, researcher of the Organic Chemistry Department at the Baku State University;

e-mail: Gunay_m@mail.ru

ПРАВИЛЬНАЯ ССЫЛКА

Мамедова Ч.А., Алиева Ф.С., Шихалиев Н.Г., Чырагов Ф.М., Мамедова Г.З. Структура 3-((Е)-2-гидроксibenзилиден) гидразоно) индолин-2-она и его применение в спектрофотометрическом определении Железа(III) // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2017. № 2. С. 81–90.

DOI: 10.18384/2310-7189-2017-2-81-90

THE CORRECT REFERENCE TO ARTICLE

Ch. Mammadova, F. Aliyeva, F. Chiragov, N. Shichaliyev, G. Mammadova. STRUCTURE OF 3-((E)-2-HYDROXYBENZYLIDENE) HYDROZONE) INDOLINE-2-ONE and its application for spectrophotometric determination of Fe(III). In: *Bulletin of Moscow Region State University*, Series: Natural Sciences, 2017, no. 2, pp. 81–90.

DOI: 10.18384/2310-7189-2017-2-81-90