

УДК.543.422.3.546.72.3

СТРОЕНИЕ 2-(((1-(3-БРОМФЕНИЛ)ЭТИЛИДЕН)ГИДРАЗОНО)МЕТИЛ)ФЕНОЛА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА(III)

© 2024 г. Ч. А. Мамедова^{a,*}, С. Р. Гаджиева^a, Ф. С. Алиева^a, Ф. М. Чырагов^a^aБакинский государственный университет, химический факультет

ул. З. Халилова 23, Баку, Az 1148, Азербайджан

*E-mail: chinara.mamedova.86@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2023 г.

После доработки 30.11.2023 г.

Принята к публикации 01.12.2023 г.

Синтезирован новый реагент на основе салицилового альдегида, определена кристаллическая структура и спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование этого реагента с железом(III). Методом рентгеноструктурного анализа установлено кристаллическое строение реагента. Потенциометрическим методом в водно-этанольной среде определена константа диссоциации реагента: $pK = 9.66 \pm 0.02$. Исследовано взаимодействие железа(III) с 2-(((1-(3-бромфенил)этилиден)гидразон)метил)фенолом в присутствии и в отсутствие диантипирилметана (ДАМ), диантипирилфенилметана (ДАФМ) и диантипирилпропилметана (ДАПМ). Найдены оптимальные условия комплексообразования (λ_{opt} , pH_{opt}). Установлено, что железо(III) с реагентом образует окрашенные смешаннолигандные комплексы в присутствии третьих компонентов – ДАМ, ДАФМ и ДАПМ, при этом наблюдается гипсохромный сдвиг в спектре поглощения, а максимальный выход комплексов достигается в более кислой среде по сравнению с бинарным комплексом. Определены молярные коэффициенты поглощения комплексов и интервалы подчинения закону Бера. Установлено соотношение компонентов в составе однородно- и смешаннолигандных комплексов методами изомолярных серий, относительного выхода Старика–Барбанеля и сдвига равновесия. Все методы показали, что соотношение компонентов Fe(III)–R в бинарном комплексе равно 1 : 2, а в смешаннолигандных комплексах Fe(III)–R–ДАМ, Fe(III)–R–ДАФМ и Fe(III)–R–ДАПМ – 1 : 2 : 1, 1 : 1 : 1 и 1 : 1 : 2 соответственно. Смешаннолигандные комплексы железа(III) с 2-(((1-(3-бромфенил)этилиден)гидразон)метил)фенолом характеризуются хорошими химико-аналитическими характеристиками. Разработанная методика применена для определения микроколичеств железа(III) в нефтешламах.

Ключевые слова: строение комплексных соединений, рентгеноструктурный анализ, спектрофотометрический метод, комплексообразование железа(III), салициловый альдегид, смешаннолигандные комплексы, диантипирилметан, диантипирилфенилметан, диантипирилпропилметан.

DOI: 10.31857/S0044450224080038, EDN: tjuzgd

Известно, что многие соединения железа(III) обладают ценными свойствами и широко применяются в промышленности. В связи с этим особое внимание уделяется определению железа(III) в природных и промышленных объектах. Для фотометрического определения железа(III) в таких объектах используют органические реагенты, содержащие различные типы функциональных аналитических групп. Применение большинства реагентов в анализе не всегда дает удовлетворительные результаты. По этой причине перспективна разработка новых методик спек-

трофотометрического определения железа(III), основанных на образовании комплексов с органическими реагентами, содержащими в своем составе ОН-группы и донорные атомы азота. Такие реагенты могут быть легко получены, в частности из салицилового альдегида, который является ключевым предшественником различных хелатообразующих реагентов. Салициловый альдегид превращается в хелатирующие лиганды в результате конденсации с гидразонами, образуя основания Шиффа, представляющими собой альдегидо- или кетоноподобные соедине-

ния, в которых карбонильная группа заменена иминной или азометиновой группой. Соединения оснований Шиффа и их металлокомплексы находят применение в качестве катализаторов для различных биологических систем, в индустрии полимеров, красителей, а также в медицине и фармацевтике [1–7]. Таким образом, синтез новых органических реагентов на основе N-незамещенных гидразонов и салицилового альдегида, спектрофотометрическое исследование образуемых ими комплексных соединений с ионами металлов, изучение их физико-химических свойств, разработка чувствительных и селективных методов определения металлов в различных объектах – актуальные задачи.

Проведена реакция конденсации N-незамещенных гидразонов с салициловым альдегидом и синтезирован новый органический реагент – соответствующий несимметричный азин (R) [8] (схема 1).

Цель настоящей работы – синтез 2-(((1-(3-бромфенил)этилиден)гидразоно)метил)фенола, изучение его состава и строения методом рентгеноструктурного анализа, исследование комплексообразования железа(III) с 2-(((1-(3-бромфенил)этилиден)гидразоно)метил)фенолом в присутствии и в отсутствие гидрофобных аминов – диантипирилметана, диантипирилфенилметана и диантипирилпропилметана, установление условий комплексообразования и разработка методики спектрофотометрического определения микроколичеств железа(III) в нефтяных шламах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы реагента 2-(((1-(3-бромфенил)этилиден)гидразоно)метил)фенола (R) ($C_{15}H_{13}BrN_2O$) получали его двукратной перекристаллизацией из этилового спирта. Для этого 2-(((1-(3-бромфенил)этилиден)гидразоно)метил)фенол нагревали в этаноле и после полного растворения хранили при комнатной температуре. Примерно через четыре дня начинали осажаться желтые игольчатые монокристаллы реагента. Полученные кристаллы отделяли с помощью фильтровальной бумаги и сушили. Рентгеноструктурный анализ 2-(((1-(3-бромфенил)этилиден)гидразоно)метил)фенола проводили

на дифрактометре Bruker SMART APEX II ($T = 296$ К, $MoK\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование, $2\theta_{max} = 50.6^\circ$). Результаты измерения интенсивности отражения обрабатывали с использованием программного обеспечения SADABS. Измерили 16 436 дифракционных рефлекса. Установили, что среднее значение интенсивности эквивалентных отражений равно 3328 свободным дифракционным отражениям. Эти результаты использовали для уточнения и объяснения кристаллической структуры реагента.

Определили молекулярную структуру и параметры кристаллов (табл. 1). Строение реагента (R) расшифровывали прямым методом, уточняли методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Монокристалл имеет моноклинную сингонию и состоит из двух ароматических колец. Соединение содержит ион Br^- . Молекула имеет плоскую структуру (рис. 1), в которой имеется одна внутримолекулярная водородная связь: длина $H1 \cdots N2$ равна 1.898 Å. (рис. 1.) Координаты остальных атомов водорода рассчитывали из геометрических соображений и уточняли по модели “наездник”. Все расчеты выполняли с использованием пакета программ SHELXTL [9–11].

Данные о типах водородных связей приведены ниже (D – протонодонор, A – протоноакцептор):

| Тип H-связи | D–H | H \cdots A | D \cdots A | $\angle(D-H \cdots A)$ |
|---------------------------|--------|--------------|--------------|------------------------|
| O(1)–H(1O1) \cdots N(2) | 0.85 Å | 1.90 Å | 2.604(9) Å | 139.7 град |

Константы диссоциации реагента рассчитывали на основе данных потенциометрического титрования в водно-этанольной (1 : 2) среде. Объем титруемых 0.001 М растворов – 50 мл, титрант – 0.02 М раствор KOH, свободный от углекислоты. Ионную силу поддерживали постоянной введением рассчитанного количества KCl. Константы диссоциации реагента рассчитывали по уравнению:

$$-\lg K_{\text{дис}} = \text{pH} + \lg[\text{HA}] - \lg[\text{A}^-].$$

Установили, что $\text{p}K = 9.66 \pm 0.06$.

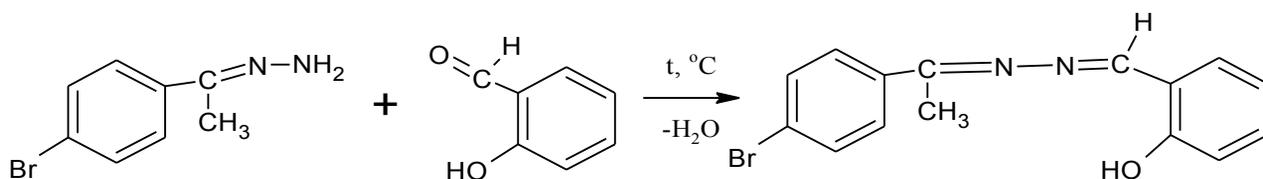
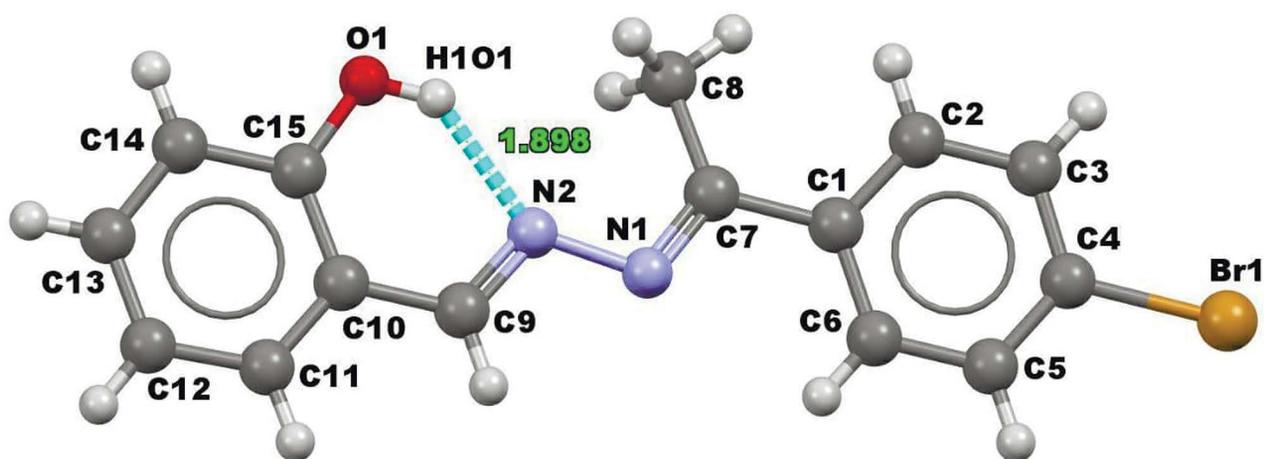


Схема 1. Синтез реагента.

Таблица 1. Кристаллографические данные и основные параметры для уточнения структуры реагента

| Параметр | Значение |
|---|---|
| M | 317.18 |
| Температура, К | 296(2) |
| Сингония | Моноклинная |
| Пространственная группа | P2 ₁ /c |
| Параметры ячейки, Å | $a = 16.315(9), b = 5.999(3), c = 14.576(8)$ |
| α, β, γ | $\alpha = 90^\circ, \beta = 107.410(16)^\circ, \gamma = 90^\circ$ |
| $V, \text{Å}^3$ | 1361.2(12) |
| Z | 4 |
| $\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$ | 1.548 |
| $\mu, \text{мм}^{-1}$ | 3.013 |
| $F(000)$ | 640 |
| Пределы h, k, l | $-23 \leq h \leq 22, -7 \leq k \leq 7, -20 \leq l \leq 20$ |
| Размер кристалла, мм | $0.180 \times 0.160 \times 0.160$ |
| Общее числа отражений | 16436 |
| Число независимых отражений | 0 |
| Число отражений ($I > 2\sigma(I)$) | 3328 |
| Число уточняемых параметров | 209 |
| R-фактор ($I > 2\sigma(I)$) | $R_1 = 0.1087, wR2 = 0.2485$ |
| R-фактор (по всем отражениям) | $R_1 = 0.1596, wR2 = 0.2689$ |
| GOOF по F^2 | 1.015 |
| $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, e \text{ Å}^{-3}$ | 0.906/-0.711 |

**Рис. 1.** Молекулярная структура реагента с внутримолекулярной водородной связью.

Растворы и реагенты. Для изучения комплексообразования использовали 2×10^{-3} М этанольный раствор реагента, 0.01 М водно-этанольные растворы диантипирилметана (ДАМ), диантипирилфенилметана (ДАФМ) и диантипирилпропилметана (ДАПМ). Стандартный

0.01 М раствор железа(III) готовили растворением рассчитанной навески металлического железа ч. д. а. в HCl (1 : 1) с добавлением HNO₃ по методике [12]. Рабочие растворы с меньшим содержанием железа(III) готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной во-

дой. Для создания необходимых значений pH применяли фиксаналы 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Железо(III) образует окрашенные комплексы с реагентом R в присутствии ДАМ, ДАФМ и ДАПМ. Из рис. 2 видно, что оптимальное значение pH образования бинарного комплекса железа(III) с реагентом R равно 5. При образовании смешаннолигандных комплексов оптимальное значение pH комплексообразования смещается в более кислую область и составляет: pH 3 для Fe(III)–R–ДАПМ, pH 4 для Fe(III)–R–ДАМ и pH 3 для Fe(III)–R–ДАФМ.

Спектры светопоглощения комплексов в присутствии и в отсутствие ДАМ, ДАПМ и ДАФМ приведены на рис. 3. Максимальное светопоглощение бинарного комплекса с железом(III) наблюдается при 464 нм (кривая 1). При введении ДАМ, ДАПМ и ДАФМ образуются смешаннолигандные комплексы Fe(III)–R–ДАМ, Fe(III)–R–ДАФМ, Fe(III)–R–ДАПМ. Из рис. 3 видно, что при образовании смешаннолигандных комплексов происходит гипсохромный сдвиг по сравнению со спектром бинарного комплекса. Светопоглощение комплексов Fe(III)–R–ДАМ, Fe(III)–R–ДАФМ и Fe(III)–R–ДАПМ максимально при 376 нм, 393 нм и 387 нм соответственно (кривые 2–4). Это свидетельствует о том, что в исследуемых системах имеет место взаимодействие реагент–третий компонент.

Влияние концентрации реагента и третьих компонентов на комплексообразование иллюстрирует рис. 4.

Из зависимостей оптической плотности бинарных и смешаннолигандных комплексов железа(III) с реагентом R от времени и температуры следует, что все комплексы образуются мгновенно после смешения компонентов при лабораторных условиях, трехкомпонентные комплексы более стабильны, чем бинарные комплексы. Бинарный комплекс Fe(III)–R устойчив в течение 24 ч при нагревании до 60°C, а смешаннолигандные комплексы Fe(III)–R–ДАПМ, Fe(III)–R–ДАМ и Fe(III)–R–ДАФМ – в течение 48 ч при нагревании до 80°C.

Соотношение компонентов в комплексах устанавливали методами изомолярных серий, относительного выхода Старика–Барбанеля и сдвига равновесия [13]. Все эксперименты

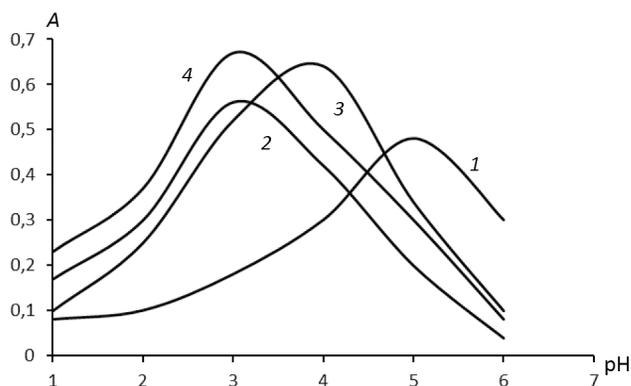


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов комплексов железа(III) от pH при $\lambda_{\text{опт}}$. 1 – Fe(III)–R, 2 – Fe(III)–R–ДАПМ, 3 – Fe(III)–R–ДАМ, 4 – Fe(III)–R–ДАФМ. $c_{\text{Fe}} = 4 \times 10^{-5}$ M; $c_{\text{R}} = 0.002$ M; $c_{\text{ДАМ, ДАФМ, ДАПМ}} = 0.01$; $\lambda_{\text{опт}} = 490$ нм (Fe(III)–R), $\lambda_{\text{опт}} = 400$ нм (Fe(III)–R–ДАПМ, Fe(III)–R–ДАМ, Fe(III)–R–ДАФМ); КФК-2; $l = 1$ см.

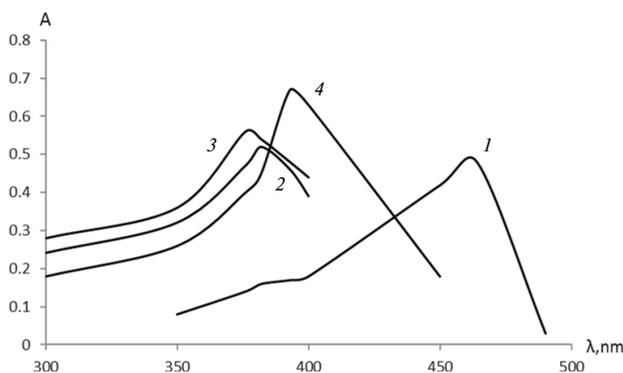


Рис. 3. Спектры светопоглощения комплексов железа(III) с R в присутствии третьих компонентов. 1 – Fe(III)–R, 2 – Fe(III)–R–ДАПМ, 3 – Fe(III)–R–ДАМ, 4 – Fe(III)–R–ДАФМ; Lambda-40.

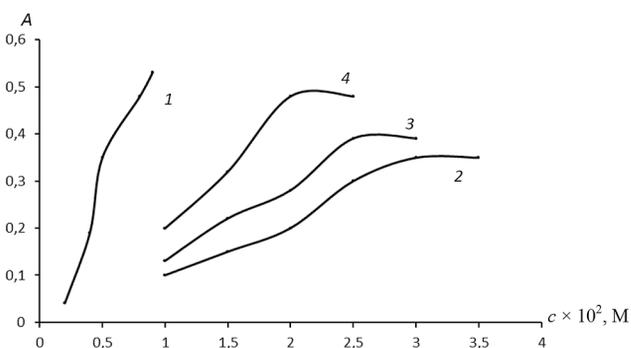


Рис. 4. Влияние концентрации реагента и третьего компонента на комплексообразование. 1 – R, 2 – Fe(III)–R–ДАПМ, 3 – Fe(III)–R–ДАМ, 4 – Fe(III)–R–ДАФМ. $c_{\text{Fe}} = 4 \times 10^{-5}$ M, pH 5, 3, 4, 3 соответственно; $c_{\text{R}} = 0.002$ M; $c_{\text{ДАМ, ДАФМ, ДАПМ}} = 0.01$ M; $\lambda_{\text{опт}} = 490$ нм (Fe(III)–R), $\lambda_{\text{опт}} = 400$ нм (Fe(III)–R–ДАПМ, Fe(III)–R–ДАМ, Fe(III)–R–ДАФМ); КФК-2; $l = 1$ см.

показали, что соотношение компонентов в бинарных комплексах Fe(III)–R равно 1 : 2, а в смешаннолигандных комплексах Fe(III)–R–ДАПМ, Fe(III)–R–ДАМ и Fe(III)–R–ДАФМ оно составляет 1 : 1 : 2, 1 : 2 : 1 и 1 : 1 : 1 соответственно. Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов вычисляли из кривых насыщения. Установили интервалы концентраций, в которых соблюдается закон Бера (табл. 2).

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение железа(III) в виде бинарного и смешанно-

лигандного комплексов. Сравнительные данные по селективности систем приведены в табл. 3. Установлено, что в присутствии ДАМ, ДАПМ и ДАФМ повышается селективность реакции. Данные по селективности дают возможность применить разработанную методику для фотометрического определения микроколичеств железа(III) в виде смешаннолигандных комплексов в сложных объектах.

Разработанную методику применили для определения микроколичеств железа в нефтяных шламах.

Таблица 2. Основные спектрофотометрические характеристики комплексов железа(III)

| Комплекс | pH | λ_{\max} , нм | ϵ_{\max} , л/(моль·см), | Состав комплексов | Диапазон подчинения закону Бера, мкг/мл |
|--|-----|-----------------------|----------------------------------|-------------------|---|
| Fe(III)–R | 5 | 464 | 12500 | 1 : 2 | 0.448–1.792 |
| Fe(III)–R–ДАМ | 4 | 376 | 16250 | 1 : 2 : 1 | 0.179–2.24 |
| Fe(III)–R–ДАФМ | 3 | 393 | 18000 | 1 : 1 : 1 | 1.64–3.14 |
| Fe(III)–R4–ДАПМ | 3 | 387 | 13000 | 1 : 1 : 2 | 0.112–2.24 |
| Fe(III)–1-этокси-2-2-(гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)бутан-1,3дион [14] | 1–4 | 370 | 8700 | 1 : 2 | 0.22–2.24 |

Таблица 3. Допустимые молярные соотношения посторонних ионов (веществ) и железа(III) при его определении в виде однородно- и смешаннолигандных комплексов (погрешность 5%)

| Посторонние ионы и маскирующие агенты | Fe–R–ДАМ | Fe–R–ДАПМ | Fe–R–ДАФМ | 2,6-Димеркапто-4-метилфенол-батофенантралин [15] |
|---------------------------------------|----------|-----------|-----------|--|
| Щелочные металлы | * | * | * | * |
| Щелочноземельные металлы | * | * | * | * |
| Ni(II) | * | * | * | 50 |
| Co(II) | * | * | * | 50 |
| Zn(II) | * | * | * | |
| Mn(II) | * | * | * | 40 |
| Cu(II) | * | * | * | 20 |
| Cd(II) | * | * | * | 200 |
| Al(III) | 2410 | 2410 | 2710 | 200 |
| Bi(III) | 112 | 185 | 160 | 100 |
| MoO ₄ ²⁻ | 857 | 857 | 925 | 15 |
| WO ₄ ²⁻ | 1642 | 980 | 1660 | 25 |
| Лимонная кислота | 250 | 250 | 250 | |
| Винная кислота | 245 | 980 | 980 | |
| Мочевина | | | | |

Примечание: селективность оценивали при концентрации железа(III) 0.001 М.

*Не мешает.

Методика анализа. Отбирали пять различных проб нефтешлама. Анализ проводили по следующей методике: 2 г пробы нагревали в графитовой чаше при 105°C, затем сжигали в муфельной печи при 550–650°C и полученную золу растворяли в смеси 8 мл 0.1 М HF + 3 мл 0.1 М HCl + 1 мл 0.1 М HNO₃. Полученную смесь обрабатывали 3–4 мл 0.1 М HNO₃ при 50–60°C до полного удаления HF. Затем осадок растворяли в дистиллированной воде, переносили в колбу емк. 100 мл и разбавляли до метки дистиллированной водой. Аликвоту полученного раствора переносили в мерную колбу емк. 25 мл, добавляли 2 мл 0.002 М раствора R и 0.6 мл 0.01 М раствора ДАФМ и разбавляли до метки буферным раствором. Оптическую плотность раствора измеряли на КФК-2 при $\lambda_{\text{опт}} = 400$ нм относительно раствора контрольного опыта. Количество железа(III) в образце определяли по градуированному графику [16].

Полученные по предложенной методике результаты представлены в табл. 4 и сопоставлены с данными анализа атомно-абсорбционным методом (ААС). Как видно, результаты хорошо согласуются между собой. Таким образом, предложенная методика определения железа(III) в виде комплекса с 2-(((1-(3-бромфенил)этилиден)гидразоно)метил)фенолом в присутствии ДАФМ проста, экспрессна и дает надежные результаты.

Таблица 4. Результаты (%) определения железа(III) в нефтешламах (n = 5, P = 0.95)

| Образец | Фотометрический метод | AAS-1N |
|---------|-----------------------|---------------|
| 1 | 0.013 ± 0.003 | 0.014 ± 0.002 |
| 2 | 0.011 ± 0.005 | 0.010 ± 0.003 |
| 3 | 0.016 ± 0.002 | 0.016 ± 0.002 |
| 4 | 0.017 ± 0.001 | 0.016 ± 0.002 |

Известно, что для определения железа существует множество распространенных и дешевых реагентов, таких как роданид, сульфосалициловая кислота, но они имеют ряд недостатков. Так, сульфосалициловая кислота образует комплекс с железом(III) при pH 1.8–2.5 ($\lambda = 510$ нм), при определении железа мешают Ca, Mg, Cu, Co, Ni и др., т.е. избирательность сульфосалициловой кислоты ниже по сравнению с предложенным реагентом. Комплексы роданида с железом(III) малоустойчивы, при определении железа(III) мешают Mo, W, Co. Предложенный реагент характеризуется достаточно высокой устойчивостью – бинарный комплекс Fe(III)–R устойчив

в течение 24 ч при нагревании до 60°C, а смешаннолигандные комплексы Fe(III)–R–ДАПМ, Fe(III)–R–ДАМ и Fe(III)–R–ДАФМ – в течение 48 ч при нагревании до 80°C. Таким образом, с использованием предложенного реагента можно создавать чувствительные и селективные фотометрические методики определения железа(III) в различных промышленных и природных объектах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Бакинского государственного университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 531 с.
2. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Махмудов К.Т. Определение констант диссоциации новых сульфоарилазопроизводных ацетилацетона и констант устойчивости их комплексов // Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49. № 7. С. 1210.
3. Jamaluddin A.M., Tasnima Z.A. Simple spectrophotometric method for the determination of copper in some real, environmental, biological, food and soil samples using salicylaldehyde benzoyl hydrazone // Pak. J. Anal. Environ. Chem. 2012. V. 13. № 1. P. 22.
4. Kareem E.K., Sajid M.L., Abid A.D. Synthesis and characterization of some transition metal complexes with new Schiff base ligand derivative from isatin // J. Kufa Chem. Sci. 2015. V. 1. № 10. P. 74.
5. Parikh K.S., Patel R.M., Patel K.N. 2-Hydroxy-4-n-butoxy-5-bromopropiophenone thiosemicarbazone as spectrophotometric reagent for iron // Asian J. Chem. 2010. V. 22. № 4. P. 2805.
6. Subbanaiка 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 // Sci. Asia. 2007. V. 33. № 4. P. 455.
7. Lutfullah Sharma S., Rahman N.S., Azmi N.H., Hidaifi H.J.S., Qasimi M.M.. Spectrophotometric determination of Fe(III) via complexation with piroxicam in synthetic mixture and soil samples // J. Sci. Ind. Res. 2010. V. 69. P. 135.
8. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: Изд-во МГУ, 1972. 245 с.

9. *Sheldrick G.M.* SADABS. V. 2.03. Bruker AXS. Madison, Wisconsin, USA, 2003.
10. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. V. 6.12. Structure Determination Software Suite. Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2001
11. *Gawinecki R., Kolehmainen E., Janota H., Kauppinen R., Nissinen M., Osmialowski B.* Predominance of 2-arylhydrazones of 1,3-diphenylpropane-1,2,3-trione over its proton-transfer products // *J. Phys. Org. Chem.* 2001. V. 14. № 11. P. 797.
12. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия, 1964. С. 386.
13. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972. 407 с.
14. *Алиева Р.А., Пашаев Ф.Г., Гасанов А.Г., Махмудов К.Е.* Квантово-химические расчеты тау-томерных форм азопроизводных этилацетоацетата и их применение для фотометрического определения железа (III) // *Методы и объекты химического анализа.* 2008. Т. 3. № 2. С. 167.
15. *Кулиев К.А.* Димеркаптофенолы как аналитические реагенты для экстракционно-фотометрического определения железа(III) // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2017. Т. 83. № 3. С. 17.
16. *Гаджиева С.Р., Мамедова Ч.А., Шихалиев Н.Г., Чырагов Ф.М.* Исследование комплексообразования железа(III) с 2-(((1-(3-бромфенил)этилиден)гидрозоно) метил)фенолом / XXXI Российская молодежная научная конференция с международным участием “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”, посвященная 90-летию проф. В.М. Жуковского. Екатеринбург, 2021. С. 98.

ORIGINAL ARTICLES

STRUCTURE OF 2-(((1-(3-BROMOPHENYL)ETHYLIDENE)HYDRAZONO)METHYL)PHENOL AND ITS APPLICATION IN THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON(III)

Ch. A. Mamedova^{a,*}, S. R. Gadzhieva^a, F. S. Alieva^a, F. M. Chyragov^a

^a*Baku State University, Faculty of Chemistry, Az 1148 Baku, Azerbaijan*

^{*}*E-mail: chinara.mamedova.86@mail.ru*

Abstract. A new reagent based on salicylaldehyde was synthesized, its crystalline structure determined, and the complex formation of this reagent with iron(III) was studied by the spectrophotometric method. The crystalline structure of the reagent was established using X-ray structural analysis. The dissociation constant of the reagent in a water-ethanol medium was determined potentiometrically: $pK = 9.66 \pm 0.02$. The interaction of iron(III) with 2-(((1-(3-bromophenyl)ethylidene)hydrazono)methyl)phenol was studied in the presence and absence of diantipyrylmethane (DAM), diantipyrylphenylmethane (DAFPM), and diantipyrylpropylmethane (DAPM). Optimal conditions for complex formation (λ_{opt} , pH_{opt}) were found. It was established that iron(III) forms colored mixed-ligand complexes with the reagent in the presence of the third components – DAM, DAFPM, and DAPM, with a hypsochromic shift observed in the absorption spectrum. The maximum yield of complexes was achieved in a more acidic medium compared to the binary complex. The molar absorption coefficients of the complexes and their compliance with Beer's law were determined. The component ratios in the homogeneous and mixed-ligand complexes were established by the isomolar series method, the relative yield method of Starik-Barbanel, and the equilibrium shift method. All methods showed that the Fe(III)–R component ratio in the binary complex is 1:2, while in the mixed-ligand complexes Fe(III)–R–DAM, Fe(III)–R–DAFPM, and Fe(III)–R–DAPM, the ratios are 1:2:1, 1:1:1, and 1:1:2, respectively. The mixed-ligand complexes of iron(III) with 2-(((1-(3-bromophenyl)ethylidene)hydrazono)methyl)phenol are characterized by good chemical-analytical properties. The developed method was applied for determining trace amounts of iron(III) in oil sludge.

Keywords: structure of complex compounds, X-ray structural analysis, spectrophotometric method, iron(III) complex formation, salicylaldehyde, mixed-ligand complexes, diantipyrylmethane, diantipyrylphenylmethane, diantipyrylpropylmethane.