

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**

Əlyazması hüququnda

**ESPANDİ FATEMEH ESMAELİA
OKSİGENLİ VƏ AZOTLU ÜZVİ REAKTİVLƏRİN $Fe(III)$ -LƏ
KOMPLEKSLƏRİ FOTOMETRİK ANALİZDƏ**

2301.01 – analitik kimya

Kimya elmi üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş
dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKİ – 2016

İş Bakı Dövlət Universitetinin Analitik kimya kafedrasında yerinə yetirilmişdir

Elmi rəhbər:

Akademik R.Ə.Əliyeva
K.e.d., prof. F.M.Çıraqov

Rəsmiopponentlər:

Kimya elmləri doktoru, professor Verdizadə N.A.
Kimya elmləri doktoru, professor Əlbəndov Ə.A.

Aparıcıtəşkilat: Kataliz və Qeyri –üzvi kimya institutu

Müdafiə « 25/05 __ » 2016-cı il saat « __ » da
Bakı Dövlət Universitetinin nəzdindəki D 02.011 dissertasiya
Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Az1148, Bakı, Z.Xəlilov küçəsi, 23.

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat « __ » 2016-cı ildə göndərilmişdir.

**D 02.011 Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, k.e.d., professor**

M.Ə.Allahverdiyev

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı. Sənayenin müxtəlif sahələrində istifadə edilən materialların lazımi tələbatlara cavab verməsi üçün onların tərkibinə daxil olan komponentlərin miqdarına yüksək dəqiqlikli nəzarət istehsal praktikasının əsas mərhələlərindən biri hesab olunur. Məlumdur ki, Fe(III) birləşmələri sənayenin müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunur. Belə geniş tətbiq edilməsi ilə əlaqədar olaraq dəmirin(III) sənaye və təbii obyektlərdə miqdarı təyininə xüsusi diqqət yetirilir. Dəmirin mikromiqdarlarının təyini üçün fotometrik analizdə müxtəlif sinif üzvi reagentlərdən istifadə edilir. Dəmir tamamlanmamış d orbitalına malik olduğu üçün rəngsiz reaktivlərlə də intensiv rəngli kompleks birləşmələr verir. Son illər analitik kimyada həssaslıq və seçicilik kimi analitik parametrləri artırmaq üçün tərkibində $-OH$, $-N=N-$ qrupları saxlayan üzvi reaktivlərdən geniş istifadə olunur. Bu reagentlər içərisində piroqallol və β -diketonların törəmələri xüsusi yer tutur. Analitik reaksiyaların təyini sərhəddini aşağı salmaq və seçiciliyini artırmaq üçün binar sistemlərdən üç komponentli sistemlərə keçirlər. Ona görə də piroqallol və β -diketonların törəmələrinin modifikasiya olunmuş formalarının tətbiqi ilə dəmirin təyini üçün həssas, seçici, yüksək dəqiqlik və təkrarlılığa malik metodikaların işlənməsi aktual məsələdir.

Buna görə də β -diketon əsasında sintez olunmuş azobirləşmələrlə dəmir(III) ionunun əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin spektrofotometrik tədqiq edilməsi, onların fiziki-kimyəvi xasələrinin öyrənilməsi, müxtəlif obyektlərdə təyini üçün həssas və seçici fotometrik metodikaların işlənməsi nəzəri və praktiki cəhətdən mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin kimya fakültəsinin «Analitik kimya» kafedrasının apardığı elmi işlərə müvafiq olaraq (Dövlət qeydiyyatı № 01870009955) yerinə yetirilmişdir.

İşin məqsədi. Piroqallol və β -diketonların əsasında sintez edilmiş üzvi reaktivlərin dəmirin(III) ionu ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin tədqiqi və yeni seçici metodikalar hazırlayıb bir sıra obyektlərdə tətbiq etməkdən ibarətdir.

Qarşıya qoyulmuş məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

- piroqallol və β -diketonlar əsasında sintez edilmiş reaktivlərlə dəmir(III) ionunun əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin tədqiqi, davamlılıq sabitinin təyini, xüsusi elektrik keçiriciliyinin öyrənilməsi, bərk halda komplekslərinin sintezi, quruluşu və xasələrinin öyrənilməsi;
- piroqallol və β -diketonların azotörəmələrinin dəmir(III) ionu ilə kompleksəmələgətməsinin qanunauyğunluqları; komplekslərin molyar udma

əmsalının, davamlılıq sabitinin, tərkibinin təyini, reagentlərin pH-dan asılı olaraq məhlulda paylanma diaqramının qurulması; kompleksmələgəlmənin sxeminin öyrənilməsi;

- dəmir(III) reagentlərlə kompleksmələgəlməsinə kənar ionların və pərdələyici maddələrin təsirinin öyrənilməsi; dəmir(III) təbii və sənaye obyektlərində fotometrik təyini metodikalarının işlənməsi;

Bu məsələləri həll etmək üçün NMR, İQ-spektroskopiya, rentgenquruluş, spektrofotometrik, potensiometrik, konduktometrik və derivatoqrafik analiz metodundan istifadə edilmişdir.

Elmi yenilik. Piroqallol və β -diketonların azotörəmələri azot və oksigen saxlayan üzvi reagentlərlə modifikasiya edilərək dəmir(III) fotometrik təyini üçün tətbiq edilmişdir. İstifadə edilən azobirləşmələrin əsas analitik xassələrini xarakterizə edən kəmiyyətlər tapılmışdır. Dəmir(III) kompleks birləşmələrinin fiziki-kimyəvi parametrlərinin təyininədən alınan nəticələrə əsasən komplekslərin fotometrik analizdə yüksək analitik xassələrə malik olması proqnozlaşdırılmışdır.

Praktik əhəmiyyəti. Piroqallol və β -diketonların azotörəmələrindən və onların modifikasiya olunmuş formalarından istifadə etməklə dəmirin(III) təbii və süni obyektlərdə təyini metodikaları işlənmişdir. Təcrübi nəticələr əsasında müəyyən edilmişdir ki, piroqallol və β -diketonların azobirləşmələri dəmir(III) ionun təyində yüksək analitik xassələr göstərilir. Təklif olunan metodikalar kifayət qədər sadəlik, ekspresslik və seçiciliklə xarakterizə olunur.

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işinin materialları aşağıdakı konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir. Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 87-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V Respublika Elmi Konfransı (Bakı 2010), Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 88-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V Respublika Elmi Konfransı (Bakı 2011), Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 89-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V Respublika Elmi Konfransı (Bakı 2012), Görkəmli Azərbaycan alimi, əməkdar elm xadimi, akademik Həsən Əliyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekologiya: Təbiət və cəmiyyət problemləri” mövzusunda II beynəlxalq elmi konfransın materialları (Bakı, 2012), «Koordinasion birləşmələr kimyası» V respublika elmi konfransı (Bakı, 2012), Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş gənc tədqiqatçıların IV Beynəlxalq Elmi Konfransı (Bakı 2016).

Nəşr edilmə. Dissertasiyanın mövzusunə aid 7 məqalə və 13 tezis nəşr

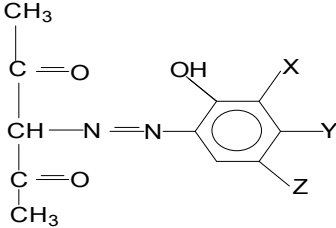
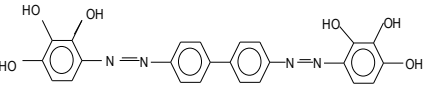
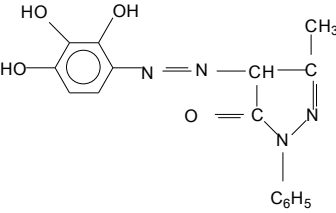
edilmişdir.

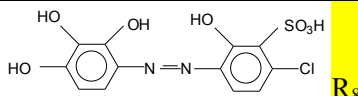
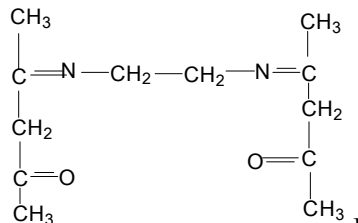
Dissertasiyanın həcmi və quruluşu. Dissertasiya «GİRİŞ», «I-V FƏSİL», «NƏTİCƏ» və «İSTİFADƏ EDİLMİŞƏDƏBİYYAT»dan ibarət olmaqla 129 makina səhifəsindən ibarətdir. Aparılmış tədqiqatın nəticələri 13 şəkil və 33 cədvəldə verilmişdir.

REAGENTLƏRİN FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ

. Tədqiqat zamanı 3-(2-hidroksi-3-sulfo-5-nitrofenilazo) pentan-2,4-dion (R_1), 3-(2-hidroksi-3,5-disulfofenilazo) pentan-2,4-dion (R_2), 3-(2-hidroksi-3'-sulfo-5-xlorfenilazo)pentan-2,4-dion (R_3), 3-(2-hidroksi-3-sulfo-4-nitrofenilazo) pentan-2,4-dion (R_4), 3-(2-hidroksifenilazo) pentan-2,4-dion (R_5), bis-(2,3,4-trihidroksifenilazo)benzidin (R_6), 2,2,3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitrobenzol (R_8). Reagentlərindən istifadə edilmişdir (Cədvəl 1).

Cədvəl. 1. Reaktivlərin quruluş formulu, adları və molekulyar kütləsi

Formulu	Adı
 R_1: X=SO₃H, Y=H, Z=NO₂ R_2: X=Z= SO₃H, Y=H R_3: X= SO₃H, Y=H, Z=Cl R_4: X=Z=H, Y= NO₂ R_5: X=Y=Z=H	R_1-3-(2-hidroksi-3-sulfo-5-nitrofenilazo) pentan-2,4-dion R_2-3-(2-hidroksi-3,5-disulfofenilazo) pentan 2,4-dion R_3-3-(2-hidroksi-3'-sulfo-5-xlorfenilazo)pentan-2,4-dion R_4-3-(2-hidroksi-3-sulfo-4-nitrofenilazo) pentan-2,4-dion R_5-3-(2-hidroksifenilazo)-pentan-2,4-dion
 R_6	bis-(2,3,4-trihidroksifenilazo)benzidin
 R_7	1-fenil-2,3-dimetilpirozolon-5-azopiroqallol

	2,2',3,4-tetrahidroksi-3`-sulfo-5`-nitrobenzol
	bisasetilasetonetilendiimin

Üçüncü komponent kimi kation tip səthi-aktiv maddələr - setiltrimetilammoniumbromid, setilpiridin bromid, setilpiridin xlorid; qeyri-ionogen səthi-aktiv maddə - triton X-114, dekametoksin; aromatik aminlər - 1,10-fenantrolin, 2,2'-dipiridil, diantipirilmetan (DAM), diantipirilpropilmetan (DAPPM), diantipirilfenilmetan (DAPFM), 8 - oksixinolin istifadə edilmişdir.

β-DIKETONLARIN AZOTÖRƏMƏLƏRİNİN BİR SIRA METALLARLA KOMPLEKSƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN MÜXTƏLİF FİZİKİ-KİMYƏVİ ANALİZ METODLARI İLƏ TƏDQIQI.

Dəyişən tərkibli fazada əmələ gələn kompleks birləşmənin ən mühüm xarakteristikası onun davamlılıq sabitidir. Yüksək davamlılıq sabitinə malik komplekslər analitik məqsədlər üçün geniş tətbiq edilir. Məsələn, spektrofotometrik metodla metal ionlarının kiçik miqdarını təyin etmək üçün kompleksin davamlılıq sabiti mühüm rol oynayır. Adətən, yüksək davamlılıq sabitinə malik komplekslərin analitik xarakteristikaları da yüksək olur. Ona görə də metal ionlarının təyini üçün tətbiq edilən yeni sinif reagentlərin analitik xarakteristikalarını əvvəlcədən proqnozlaşdırmaq üçün onların komplekslərinin davamlılıq sabitlərinin təyin edilməsi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Davamlılıq sabitini təyin etmək üçün müxtəlif metodlardan istifadə edilir. Müəlliflər hesab edir ki, bu metodlar içərisində yaxşısı yüksək dəqiqliyi, ekspressliyi və sadə cihaz təminatı ilə xarakterizə olunan potensiometrik titrləmə metodudur.

Tədqiq olunan reagentlərdən R₁-R₃ reagentlərin bir sıra metallarla əmələ gətirdikləri kompleks birləşmələrin davamlılıq sabitləri su mühitində potensiomtrik titrləmə metodu ilə təyin edilmişdir.

β-diketonların azotörəmələrinin bir sıra metallarla əmələ gətirdikləri komplekslərin davamlılıq sabitləri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2.

β-diketonların bəzi azotörəmələrini bir sıra metallarla əmələ gətirdikləri komplekslərinin davamlılıq sabitləri

	Me	Fe(II)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
R ₁	IgK ₁	12,01±0,03	11,16±0,02	7,98±0,03	7,86±0,04	6,96±0,09
R ₂	IgK ₁	8,67±0,08	8,35±0,06	7,60±0,06	7,55±0,08	8,75±0,05
R ₃	IgK ₁	10,16±0,02	9,86±0,03	7,25±0,04	7,14±0,03	6,98±0,02
	Me	Cd(II)	Mn(II)	Mg(II)	Ca(II)	
R ₁	IgK ₁	6,54±0,04	6,47±0,02	6,30±0,03	6,25±0,02	
R ₂	IgK ₁	8,68±0,05	8,48±0,07	8,36±0,04	8,30±0,03	
R ₃	IgK ₁	6,36±0,02	6,27±0,04	6,21±0,02	6,12±0,04	

R₁-R₃ reagentlərinin komplekslərinin davamlılığı aşağıdakı sıra üzrə dəyişir

R₁: Fe>Cu>Ni>Co>Zn>Cd>Mn>Mg>Ca

R₂: Fe>Cu>Ni>Co>Zn>Cd>Mn>Mg>Ca

R₃: Fe>Cu>Ni>Co>Zn>Cd>Mn>Mg>Ca

Kompleksəmələgəlmə reaksiyalarının tədqiqində başqa metodlarla yanaşı konduktometrik titrləmə metodu da geniş istifadə edilir.

Konduktometrik titrləmənin nəticələri göstərir ki, reagentlərin komplekslərinin davamlılığı aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:

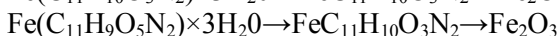
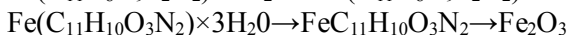
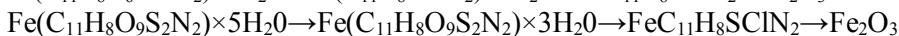
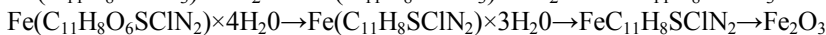
Fe>Cu>Ni>Co>Zn>Cd>Mn>Mg>Ca

Alınmış nəticələrin potensiomtrik titrləmənin nəticələri ilə müqayisəsi göstərir ki, kompleks birləşmə nə qədər davamlı olarsa, su mühitində konduktometrik titrləmə zamanı sistemin xüsusi elektrik keçiriciliyi bir o qədər yüksək olur. Beləliklə, konduktometrik titrləmə zamanı yüksək xüsusi keçiriciliyi ilə xarakterizə olunan kompleksəmələgəlmə reaksiyasının daha geniş analitik imkanlara malik olacağını proqnozlaşdırmaq olar.

Tədqiqat nəticəsində müəyyən edilib ki, qarışıqlıqandlı komplekslərin xüsusi elektrik keçiriciliklərinin qiyməti binar kompleksə nisbətən kiçikdir. Bu onu göstərir ki, qarışıqlıqandlı komplekslər yüksək davamlılığa malikdirlər.

Kompleks birləşmələrin geniş tətbiq sahəsinə malik olması ilə əlaqədar olaraq yeni kompleks birləşmələrin sintezi onların quruluş və xassələrinin öyrənilməsi aktual məsələdir. Ona görə yeni kompleks birləşmələrin sintezi, onların quruluş və xassələrinin öyrənilməsi aktual problemdir. Fe(III)-in asetilasetonun azotörəmələri əsasında yeni kompleks birləşmələr sintez edilmiş termoqravimetrik, İQ-spektroskopiya və rentgen quruluş analiz metodları ilə quruluş və xassələri müəyyən edilmişdir. Bərk halda komplekslərin quruluşu haqqında ən düzgün informasiyanı rentgen quruluş analiz metodu verir, ancaq amorf olması quruluşlarının rentgen quruluşu analiz metodu ilə öyrənilməsinə imkan vermir. Belə komplekslərin quruluşu haqqında termoqravimetrik analiz və İQ-spektroskopiya metodları ilə tədqiqat apardıqdan sonra müəyyən fikir söyləmək olur.

Termoqravimetrik analizdən alınan nəticələrə əsasən birləşmələrin parçalanması sxemini aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Fe(III)-in 5-xlor-3-(2-4,4-dimetil-2,6-dioxycyclohexyliden) hidrarinil)-2-hidroxybenzenilsulfonatla əmələgətirdikləri kompleks birləşmələrin kristal və molekulyar quruluşu. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}) \times 5\text{H}_2\text{O}]$.

Rentgen quruluş analiz metodu ilə birləşmənin quruluşu müəyyən etmək üçün $0,30 \times 0,30 \times 0,30 \text{ mm}^3$ ölçülü monokristal götürülür. Təcrübə BRUKER SMART APEX 11CCD (Mokə0 şüalanma qrafit monoxromator, φ və ω skaynerləşmə) difraktometrində aparılmışdır.

Kompleksin kristalloqrafik parametrləri daha ətraflı cədvəl 3-də verilmişdir:

Cədvəl 3. Kristalloqrafik parametrlər.

Temperatur, K	100(2)
Dalğa uzunluğu	0,71073
Sinqoniya	Triklinik
Fəza qrupu	PT
$a(\text{Å})$	11,0372(19)
$b(\text{Å})$	11,2243(19)
$c(\text{Å})$	11,2715(17)
$\alpha(^{\circ})$	67,357(7)
$\beta(^{\circ})$	78,198(7)
$\gamma(^{\circ})$	89,434(7)

Bütöv struktur solvatlaşmış su molekulları R liqandlarınisulfonil və karbonilin O atomları ilə və su molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olduğu 3D şəbəkə kanalları kimi təsvir oluna bilər. Kompleksin həndəsi quruluşuna əsasən koordinasiya olunan suya birləşən kanallar su molekulları hidratinin birləşməsinin uzanmış quruluşa malik olmasına baxmayaraq bir-birilə kəsişir.

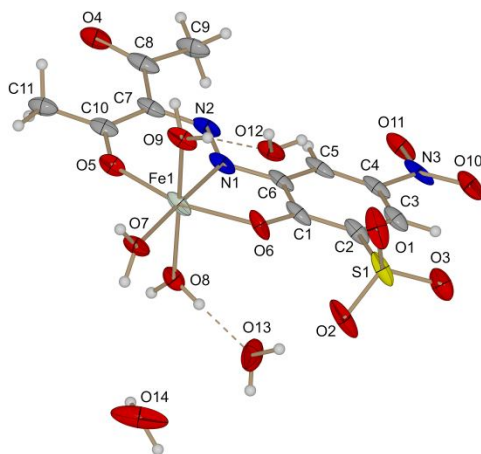
3.5. Fe(III)-in 3-(2-hidroksi-3-sulfo-5-nitrofenilazo)pentan-2,4-dionla əmələgətirdikləri kompleks birləşmənin kristal və molekulyar quruluşu. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

$\text{FeC}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_{14}\text{S}$ kristalının difraktometrə alınmış parametrləri aşağıdakı kimidir (cədvəl 4). Kompleks birləşmənin molekulyar quruluşu şəkil göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, kristallıq quruluş diskret birnövəli molekuldan təşkil olunmuşdur. Dəmirin koordinasiya ədədi 6-ya bərabərdir. Koordinasiya boşluğunu bir molekul metil-(2-oksopropil)-N-(2-sulfo-4-nitro-5-oksimetil)azometinin 2oksigeni və 1 azotu və 3 molekul suyun oksigenləri doldurur. Dəmir atomunun molekulyar ətrafı gərilmiş oktaedr poliedr əmələ gətirir. Fe(III)-in koordinasiya etmiş atomlarla əmələ gətirdiyi rabitələrin məsafələri cədvəldə göstəriləndiyi kimi dəyişir.

Cədvəl 4.
Kristalloqrafik parametrlər.

Temperatur, K	296(2)
Dalğa uzunluğu, Å ⁰	0,71073 Å ⁰
Sinqoniya	Triklinik Å ⁰
Fəza quruluşu	PT
Parametrlər, Å ⁰	a=8,3783(6)Å ⁰ , b=9,8645(8)Å ⁰ , c=13,0728(15)Å ⁰
α, β, γ	α=108,988(5), β=105,785(5), γ=95,363(3)
V	963,26(15) Å ³
Z	2
d	1,745 mq/m ³
Kristalın ölçüləri mm ³	0,27×0,11×0,11 mm ³
Bütün əkslərin sayı	9918

Reagentin molekulyar quruluşu şəkil 2-də verilmişdir.



REAGENTLƏRİN DƏMİRİN(III) TƏYİNİNDƏ ANALİTİK TƏTBIQI

Tədqiq olunan reagentlər dəmirilə intensiv rəngli kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Kompleksəmələgəlmənin optimal şəraiti müəyyən edilmiş, həmçinin komplekslərin bir sıra spektrofotometrik xarakteristikaları hesablanmışdır.

Cədvəl 5

Dəmirin(III) asetilasetonun və piroqallolun azotörəmələri ilə əmələ gətirdiyi komplekslərin bir sıra xarakteristikaları.

Kompleks	pH _{opt}	$\lambda_{\max}$	$\epsilon \times 10^{-3}$	Fe:R:X	Ber qanununa tabeçilik intervalı
FeR ₁	2	443	1,45±0,01		0,11-2,24
FeR ₂	3	414	1,34±0,01		0,22-2,24
FeR ₃	4	432	1,38±0,01		0,18-2,24
FeR ₄	4	413	1,01±0,01		0,22-1,79
FeR ₅	5	395	0,83±0,01		0,45-4,03
FeR ₁ -DAM	0	458	1,78±0,02		0,05-2,24
FeR ₁ -DAPM	1	459	1,64±0,02		0,11-3,14
FeR ₁ -DAFM	1	449	1,60±0,01		0,11-3,14
FeR ₁ -SPCl	1	450	1,84±0,02		0,11-2,74
FeR ₁ -SPBr	1	458	1,96±0,02		0,11-2,74

FeR ₁ -STMABr	0	459	2,22±0,02		0,11-3,36
FeR ₂ -fen	2	421	1,70±0,01		0,11-2,24
FeR ₂ -α,α'-dip	2	423	1,82±0,02		0,11-2,24
FeR ₃ -fen	2	429	1,44±0,02		0,11-2,24
FeR ₃ -α,α'-dip	2	433	1,48±0,02		0,11-2,24
FeR ₆	2	436	0,85±0,02	1:1	0,90-4,48
FeR ₆ -Triton X-114	0	430	1,88±0,01	1:1:1	0,22-2,74
FeR ₇	4	454	0,75±0,06	1:1	0,56-4,48
FeR ₇ -Dip	1	494	0,80±0,05	1:1:1	0,56-6,72
FeR ₇ -α,α'-dip	2	491	0,83±0,02	1:1:1	0,56-6,72
FeR ₈	4	428	0,55±0,01	1:2	0,56-6,72
FeR ₈ -Oksixi	3	439	0,60±0,01	1:2:2	0,56-6,72
FeR ₈ -fen	3	470	1,05±0,02	1:2:2	0,22-6,72
FeR ₈ -α,α'-dip	3	451	0,72±0,06	1:2:2	0,45-8,96

Cədvəl 5-dən göründüyü kimi eyniliqandlı və müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələgəlmə şəraiti güclü turş mühitdə müşahidə olunur. Üçüncü komponentlərin təsirindən kompleks əmələ gəlmənin optimal şəraiti daha turş mühitə doğru sürüşür.

Təbii və sənaye obyektlərinin tərkibinin mürəkkəb olması təyin edilən elementin müəyyənləşdirilməsində çətinlik törədir. Bu da təyinat reaksiyalarına verilən tələbatların həmişə yüksək olmaması ilə əlaqədardır. Dəmirin reagentlərlə kompleksəmələgətirmə reaksiyalarına müxtəlif kənar ionların və mane olan ionların maneçiliyini aradan qaldırmaq məqsədilə pərdələyici maddələrin təsiri öyrənilmişdir. İşlənmiş metodikaların seçicilikləri dəmirin təyini üçün ən çox istifadə olunan metodikaların seçicilikləri ilə müqayisə olunmuşdur (cədvəl 6)

Cədvəl 6

Dəmirin(III) R_4 reaktivi ilə DAM və onun törəmələrinin iştirakında və iştirakı olmadan əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrə kənar ionlar və pərdələyici maddələrin təsiri

Kənar ion və ya pərdələyici maddə	R_4	R_4 -DAM	R_4 -DAPM	R_4 -DAFM	o-fenantrolin	1-oksi-4-sulfo-2-naftat turşusu
Na	*					
K	*					
Mg(II)	*					
Ca(II)	*					
Ba(II)	*					
Zn(II)	*				10	100
Cd(II)	*					100
Mn(II)	*				500	
Ni(II)	*				2	100
Co(II)	*				10	
Cu(II)	*				10	
Al(III)	2410	2900	2710	2710	500	100
Sm(III)	803	1280	1215	1210	-	
Ga(III)	625	860	830	830	-	
In(III)	1026	121	1140	1140	-	
Bi(III)	112	185	160	165	Mane olur	
Sn(III)	637	810	750	765		150
Hf(V)	318	415	360	370		
Ti(IV)	429	510	480	460		140
Mo(VI)	857	925	870	870	5	100
W(VI)	1642	1690	1660	1665	5	100
$C_2O_4^{2-}$	120	150	140	135		
EDTA	332	360	350	350		
Limon turşusu	187	250	240	240	500	
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	320	370	360	355		
Çaxır turşusu	803	1010	980	980	20	

*-mane olmur

İşlənmiş metodikalar dəmirin(III) alunitdə, sink və qurğuşun, neft şamlarında, çiyələkdə, ağ və qırmızı giləsdə, albalıda təyini üçün tətbiq edilmişdir (Cədvəl 7).

Nümunələrdə dəmirin(III) fotometrik metodla təyini

(n=3, P=0,95)

Obyektlər	R	Pasporta görə, Fe %	Fotometrik metodla tapılıb, Fe%
A 95-4	R ₇ +8-OX	0,025	0,023±0,007
A 95-5		0,040	0,038±0,003
Sin kəsəslı ərinti	R ₁ +STMABr	11,28	11,24±0,06
Qurğuşun əsaslı ərinti		16,24	16,16±0,04
A 95-4	R ₆ +Tri	0,025	0,023±0,004
A 95-5		0,040	0,038±0,005
Alunit	R ₁ +STMABr	1,83	1,79
			1,78
			1,78
Ağ gilə	R ₇ +Fen	AAS	Fotometrik metodla
		$(3,40 \pm 0,19) \times 10^{-3}$	$(3,54 \pm 0,16) \times 10^{-3}$
Qara gilə		$(2,52 \pm 0,11) \times 10^{-2}$	$(2,44 \pm 0,08) \times 10^{-2}$
Çiyələk		$(1,07 \pm 0,06) \times 10^{-3}$	$(1,11 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
Neft şlamı	R ₆ +Tri	0,014±0,002	0,013±0,003
		0,010±0,003	0,011±0,005
		0,016±0,002	0,016±0,002
		0,016±0,002	0,017±0,001

Nəticə

1. Dəmirin(III) təbii və sənaye obyektlərində fotometrik təyini üçün piroqallol və β -diketon əsasında olan üzvi reagentlərin tərkibində azot olan üzvi birləşmələr və səthi aktiv maddələrlə əmələ gətirdiyi qarışıqlıqandlı kompleks birləşmələr tədqiq edilmişdir.
2. Dəmirin(III) tədqiq edilən eyni və müxtəlif liqandlı kompleks birləşmələri fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Komplekslərin spektrofotometrik xarakteristikaları (pH_{opt} , λ_{opt} , molyar işıq udma əmsalı komplekslərin tərkibi Ber qanununa tabeçilik intervalı, davamlılıq sabiti) müəyyən edilmiş və konduktometrik titrləmə metodu ilə xüsusi elektrik keçiricilikləri öyrənilmişdir.
3. Dəmirin(III) tədqiq olunan reagentlərlə əmələ gətirdikləri kompleks birləşmələr bərk halda sintez edilmişdir. Termoqravimetrik, İQ spektroskopik analiz metodları ilə onların quruluş və xassələri müəyyən edilmişdir. Bu kompleks birləşmələrdən ikisinin quruluşu rentgen quruluş analiz metodu ilə öyrənilmişdir.
4. Spektrofotometrik analiz metodu ilə müəyyən edilmişdir ki, dəmirin(III) təyini üçün analitik əhəmiyyət kəsb edən piroqallol və β -diketon əsasında sintez edilmiş reagentlərin aminlər və səthi-aktiv maddələrin modifikasiya olunmuş formaları daha geniş analitik imkanlara malikdir. Tədqiqatın nəticələri göstərdi ki, üçüncü komponentin təsirindən kompleks birləşmənin optimal əmələ gəlmə pH-ı turş mühitə doğru sürüşür, molyar udma əmsalının və davamlılıq sabitinin qiyməti artır.
5. Dəmir(III) ionlarının mikro miqdarlarının alunitdə, sink və qurğuşun ərintilərində, neft şlamlarında, çiyələkdə, ağ və qırmızı qilasda, albalıda təyini üçün metodikalar işlənib hazırlanmışdır. Alınmış nəticələrin düzgünlüyü pasport göstəricilərinə, əlavə etmə və atom-absorbsion analiz metodu ilə dəqiqləşdirilmişdir. Təyinat metodikası sadədir, yaxşı təkrarlılıqla xarakterizə olunur, real obyektlərin analizi zamanı nəticələrin düzgünlüyünü təmin edir (bu əlavə etmə metodu ilə təsdiq edilmişdir).

Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı işlərdə ifadə edilmişdir.

1. Əliyeva R.Ə., Aslanov E.O., Nağıyev X.C., Espandi F.E., Çıraqov F.M. 1,10-fenantrolin iştirakında dəmirin(III) 2,2',3,4-tetraoksi-3'-sulfo-5'-nitrobenzolla fotometrik təyini / Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 87-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc

- tədqiqatçıların IV Respublika Elmi Konfransı, Bakı, 2010, səh 18-19.
2. Əliyeva R.Ə., Espandi F.E., Mərdanova V.İ., Baxşəliyeva L.İ., Çıraqov F.M. Dəmirin(III) yeni rəngli kompleks birləşmələrin spektrofotometrik tədqiqi. / Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 88-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V Respublika Elmi Konfransı, Bakı 2011, səh. 29-30.
3. Əliyeva R.Ə., Aslanov E.O., Nağıyev X.C., Espandi F.E., Çıraqov F.M. Dəmirin(III) 1-fenil-2,3-dimetilpirazolon-5-azopiroqallol və 8-oksixinolinlə spektrofotometrik təyini // Azərbaycan kimya jurnalı, №3, 2011, c.35-39.
4. Эспанди Ф., Алиева Р.А., Гюллярли Г.Г., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое исследование разнолигандного комплекса железа(III) с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидином и тритино-140 // Доклады, №4, 2011, с.42-48.
5. Əliyeva R.Ə., Nağıyev X.C., Espandi F.E., Çıraqov F.M. Standart nümunələrdə dəmirin 2,2',3,4-tetraoksi-3'-sulfo-5'-xlorobenzol və α, α' -dipiridillə fotometrik təyini / Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 89-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" VI Respublika Elmi Konfransı, Bakı, 2012, səh. 129.
6. Эспанди Ф., Алиева Р.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М. Изучение комплексообразования железа(III) с 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)-пентан-2,4-диона в присутствии диантипирил метана и его гомологов // Вестник БУ, Естественные науки, 2012, №3, стр. 30-37.
7. Эспанди Ф. Изучение комплексообразования железа(III) с 3-(2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо)-пентан-2,4-диона в присутствии катионных поверхностно-активных веществ // Химические проблемы, 2012, №4, стр. 516-521.
8. Эспанди Ф., Алиева Р.А., Гюллярди У.А., Махмудов К.Т., Чырагов Ф.М. Азопроизводные ацетилацетона - как реагент для фотометрического определения железа(III) в природных объектах / Görkəmli Azərbaycan alimi, əməkdar elm xadimi, akademik Həsən Əliyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş "Ekologiya: Təbiət və cəmiyyət problemləri" mövzusunda II beynəlxalq elmi konfransın materialları Bakı, 2012, str. 88
9. Əliyeva R.Ə., Nağıyev X.C., Espandi F.E., Məmmədova M.F., Çıraqov F.M. Çiyələkdə dəmirin(III) fotometrik təyini / «Koordinasion birləşmələr kimyası» V respublika elmi konfransı, Bakı, 2012, səh. 5-7.

10. Maharramov A.M., Aliyeva R.A., Chyragov F.M., Esmaelia E.F., Maximilian N.K., Haukka M., Mahmudov K.T., Pombeiro J.L. Synthesis and structure of iron(III)-arylhydrazone of dimedone complex / «Koordinasion birləşmələr kimyası» V respublika elmi konfransı, Bakı, 2012, səh. 41-42.
11. Эспанди Ф., Алиева Р.А., Чырагов Ф.М. Фотометрическое определение железа(III) с 1,3-дифенил-2-(3-ксифенилазо)-пропандион-1,3 в присутствии тритона X-114 и фенантролина / «Koordinasion birləşmələr kimyası» V respublika elmi konfransı, Bakı, 2012, səh. 58-60.
12. Нагиев Х.Д., Эспанди Ф.Э., Алиева Р.А., Гюллярди У.А., Чырагов Ф.М. Определение микроколичеств железа в фруктах // Аналитика и контроль, Т.17, №1, 2013, с.107-112
13. Эспанди Ф., Алиева Р.А., Алиева Ф.С., Чырагов Ф.М. Определение Fe(III) в природных водах спектрофотометрическим методом / Сборник материалов международной научно-практической конференции "Актуальные проблемы биологической и химической экологии", 2012, Москва, стр. 111-112
14. Алиева Р.А., Эспанди Ф., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Сорбция ионов железа(III) хелатообразующим сорбентом из питьевой воды / Сборник материалов международной научно-практической конференции "Актуальные проблемы биологической и химической экологии", 2012, Москва, стр. 115
15. Əliyeva R.A., Mərdanova V.İ., Espandi F.E., Baxşəliyeva L.H., Çıraqov F.M. Dəmirin(III) yeni rəngli kompleks birləşməsinin spektrofotometrik təyini // IV Respublika elmi konfrans 26-27 may, 2011
16. Еспанди Ф.Е., Алиева Р.А., Чырагов Ф.М. Новая методика спектрофотометрического определения Fe(III) с 1-бензилпирозолон-5 в присутствии трифенилгуанидина и фенантролина // N.Gəncəvinin 870 illik yubileyinə həsr edilmiş II Beynəlxalq konfrans materialları 25-27 noyabr 2011, c.120-122.
17. Еспанди Ф.Е., Алиева Р.А., Чырагов Ф.М. Изучение новых разнолигандных комплексных соединений Fe(III) спектрофотометрическим методом // Международ.научно-практичес.конфр. «Молодая наука стран СНГ» : Вопросы теории и практики, 2011, с.26-27
18. Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Haukka M., Mahmudova G.S., Espandi F.E., Chyragov F.M., Pombeiro A.J.L. Aqua complex of iron(III) and 5-chloro-3-(2-(4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexylidene)hydrazinyl)-2-

hydroxybenzenesulfonate: structure and catalytic activity in Henry reaction Journal of Molecular Structure, 2013, Vol. 1048, pp. 108-112

19. Ф Эспанди, Р.А.Алиева, Ф.Н.Бахманова, С.З.Гамидов, Ф.М.Чырагов “Определение железа(III) в воде с предварительным концентрированием на хелатообразующем сорбенте” // Азербайджанский химический журнал, 2014, № 3, 47-52

20. Espandi F.E., Bəhmənova F.N., Əliyeva R.Ə., Çıraqov F.M. Dəmirin (III) asetilasetonun azotörəmələri ilə kompleksmələgətirmə reaksiyalarının analitik xarakteristikaları / Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş gənc tədqiqatçıların IV Beynəlxalq Elmi Konfransı, Bakı 2016, 29-30 aprel.

АННОТАЦИЯ

Диссертационной работы Эспанди Фатиме Исмаиллы на тему «Комплексы железа(III) с кислород- и азотсодержащими реактивами в аналитической химии»

Для фотометрического определения Fe(III) были использованы бинарные и смешаннолигандные комплексы, модифицированные с азопроизводными β -дикетонов и пирогаллолав присутствии аминов и поверхностно-активных веществ. Состав, строение и чистота использованных в работе реагентов были установлены различными физико-химическими методами. Методом спектрофотометрического анализа установлены спектрофотометрические характеристики комплексов (pH_{opt} , λ_{opt} , молярный коэффициент поглощения, состав комплексов, интервал подчинения закону Бэра, константы устойчивости). Методом кондуктометрического титрования были установлены удельные электропроводности комплексов. Были синтезированы в твердом виде новые комплексы и различными физико-химическими методами анализа изучены их строение и свойства. Установлено, что под влиянием третьего компонента оптимальная pH образования комплексных соединений смещается в кислую область, увеличивается значение молярного коэффициента поглощения и константа устойчивости. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на реакции комплексообразования. Исследуемые реакции комплексообразования были сравнены по чувствительности и избирательности и были выбраны методы, обладающие высокими аналитическими показателями. Установлено, что смешаннолигандные комплексные соединения характеризуются высокой избирательностью. Разработаны методики определения Fe(III) в сплавах, алуните, нефтяном шламе, фруктах. Правильность результатов уточнена по паспортным показателями атомно-абсорбционным анализом.

ESPANDI FATEMEH ESMAELIA

Complexes of iron (III) with oxygen- and nitrogen-containing reagents in analytical chemistry

ABSTRACT

For photometric definition of Fe(III) has been used azoderivatives of pyrohallol, β -diketones and its binary, polyligands complexes modified with amines and surface-active substances. It has been established structure, content and cleanliness of the used reagents in work by different physical and chemical methods. By the spectrophotometric method it has been established spectrophotometric characteristics (pH_{opt} , λ_{opt} , molar light absorption factor, structure of complexes, an interval of Beers law, a constant of stability) complexes. By a conductometric titration method it has been established specific electric conductivity of complexes. New complexes has been synthesized in solid state and their structure and properties have been studied by different physical and chemical methods. It has established that from of the influence third component optimum pH complex formation, moves to area of the acid medium, raises values molar light absorption factor and a constant of stability. Influence of extraneous ions and masking substances on reaction complex formation has been studied. The investigated reactions complex formation has been compared on selectivity and sensitivity; also it has been chosen methods with high analytical parameters. It has established that polyligand complex connections are characterized with higher selectivity. It has been developed techniques of definition Fe(III) in alloys, alunite, oil sludge, fruits. Correctness of the received data has been established on a method of passport parameters and atom-absorption.

Çapaimzalanmışdır: 00.00.2016
Kağızınformatı: 60x90 1/16
Tiraj: 100 nüsxə

Bakı Universitetinəşriyyatı
Az 1148, Bakı. Z.Xəlilov 23

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

ЭСПАНДИ ФАТИМЕ ИСМАИЛЫ

**КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(III) С КИСЛОРОД- И
АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ РЕАКТИВАМИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

2301.01 – аналитическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии химических наук

Б а к у – 2016