

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
РЕАГЕНТОВ В КОМПЛЕКСЕ И В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ,  
СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ****А.Г.ГУСЕЙИНЛИ*****Бакинский Государственный Университет******ahuseyinli@yahoo.com***

*Изучено комплексообразование синтезированных реагентов с оловом (IV), оловом (II). Установлены оптимальные условия комплексообразования. Определены соотношения реагирующих компонентов и число протонов, выделяющихся в результате реакции комплексообразования, молярные коэффициенты поглощения комплексов и константы равновесия реакций комплексообразования.*

*Выделены и охарактеризованы комплексные соединения олова (IV), олова (II) с ТСКАБ, ТСХАБ. На основании данных спектрофотометрии, ИК-спектроскопии рассмотрены механизмы комплексообразования. Показано, что реагенты входят в состав комплексов в виде хинонгидрозонных таутомеров с соотношением Me : R = 1 : 1.*

Одними из наиболее распространенных органических реагентов являются 0,0'-диоксиазосоединения, нашедшие широкое применение в аналитической химии [1,13-15]. Ряд производных 0,0'-диоксиазосоединений используются для люминесцентного и спектрофотометрического определения алюминия, индия [2,13], галлия [3,13], молибдена [4,14], циркония, олова [5] и других элементов.

Число и тип заместителей в фенильных радикалах азосоединений существенно влияет на прочность образующихся комплексов, их состав влияет на избирательность реакций, контрастность, а также на форму вхождения реагента в состав комплекса и ряд других факторов. Анализ литературных данных относительно строения комплексов 0,0'-диоксиазосоединений с металлами [2-5], а также относительно строения органических реагентов [6] позволяет судить о важности вопроса. Можно отметить, что даже для производных азосоединений одного ряда нет единого мнения о строении комплексов [1]. В работе [7] отмечается, что при образовании халатных циклов металлов с 0,0'-диоксиазосоединениями происходит замещение протонов соседних к азогруппе оксигрупп и координация металла по одному из атомов азота азогруппы [8].

Однако известно, что комплексы меди(II) с 0,0-диоксиазосоединениями прочнее, чем с 0,0-оксиазосоединениями, потому предполагается участие общих оксигрупп в образовании связей с металлом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

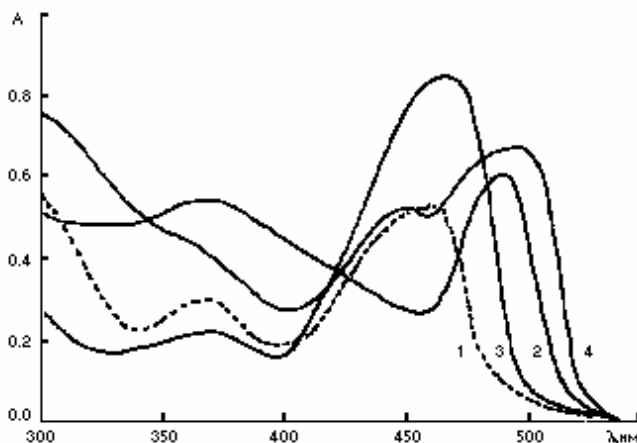
В работе использовали  $1 \times 10^{-3}$  М водные растворы 2, 2', 3, 4 – тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензол (ТСНАБ), 2,2',3,4 – тетраокси-3'-сульфо-5'-карбоксиазобензол (ТСКАБ), 2,2',3,4 – тетраокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензол (ТСХАБ), которые хорошо растворяются в воде. Исходный раствор олова (IV) с содержанием 1 мг/мл готовили растворением 0,2964 г  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  в 2% растворе  $\text{HCl}$  в колбе емкостью 100 мл [9]. Титр раствора устанавливали йодометрическим методом. Исходных растворов разбавляли в 5%  $\text{NaCl}$  в 0,1м  $\text{HCl}$  и использовали для спектрофотометрических исследований. Исходный раствор олова (II) с концентрацией 1мг/мл готовили растворением точной навески (0,1901 г)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 10 мл соляной кислоты (1 : 1), нагревали до  $80^\circ\text{C}$ , охлаждали и доводили объём колбы емкостью 100 мл дистиллированной водой. Титр раствора устанавливали при помощи ЭДТА с индикатором ПАР.

Для создания необходимой кислотности использовали ацетатно – аммиачные буферные растворы, растворы соляной, азотной и серной кислот. Значения pH контролировали на потенциометре pH 340 со стеклянным электродом. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометрах «Specord UV VIS», оптические плотности растворов измеряли на фотоэлектроколориметре ФЭК –56 М.

ИК – спектры поглощения записывали на приборе «Specord IR -75» в вазелине и в таблетках  $\text{KCl}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования оптимальных условий комплексообразования записывались спектры поглощения реагентов и комплексов при различных pH в видимой части спектра, поскольку существенных различий в УФ- области в спектрах поглощения реагентов и комплексов не наблюдается.



**Рис1.** Электронные спектры поглощения водных растворов ТСНАБ(1), ТСКАБ(2) и их комплексов олова(IV) с ТСНАБ(3), ТСКАБ(4)

1.-  $C_R=4 \cdot 10^{-5}$ М, pH 2,1; 2-  $C_R=4 \cdot 10^{-5}$ М,  $C_{Me}=1,5 \cdot 10^{-5}$ М, pH 2,1; 3-  $C_R=8 \cdot 10^{-5}$ М, pH 1,2 ; 4-  $C_R=8,5 \cdot 10^{-5}$ М,  $C_{Me}=3,2 \cdot 10^{-4}$ М, pH 1,2

Спектры комплексов записывали при соотношении  $Me:HR=1:1$ .

Максимальный батохромный сдвиг полос поглощения комплексов олова 60-70 нм. Для оценки возможности использования соединений в качестве фотометрических реагентов использовали следующие характеристики:  $\Delta\lambda = \lambda_{MR} - \lambda_{HR}$ ,  $\epsilon_{MR}/\epsilon_{HR}$  в интервале pH равно 0,5 -10,0.

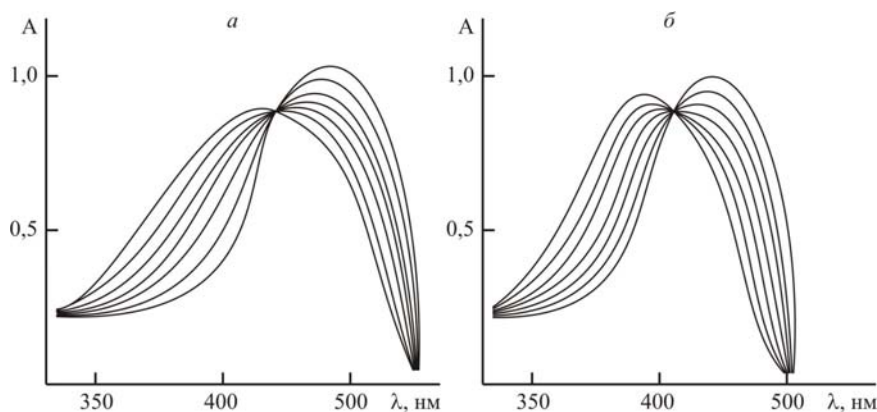
Поскольку максимальная оптическая плотность растворов комплексов наблюдается в виде дигидрохлорида  $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ , то оптимальной кислотностью является область с наиболее низкими значениями pH, где наблюдается максимальная оптическая плотность комплексов (табл. I) и влияние гидролиза минимально.

Таблица 1

**Оптимальные условия комплексообразования реагентов с Sn (IV), Sn (II).**

Реагент	Металл	pH	$A_{\max}$ , MR, нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{MR}/\epsilon_{HR}$
ТСНАБ	Sn(IV)	1,0	470	70	$3,1 \pm 0,2$	22,1
	Sn(II)	1,0	470	70	$2,4 \pm 0,2$	17,1
ТСКАБ	Sn(IV)	1,5	460	40	$2,4 \pm 0,3$	1,5
	Sn(II)	2,5	445	25	$2,1 \pm 0,2$	1,4
ТСХАБ	Sn(IV)	1,5	490	80	$2,7 \pm 0,2$	18,0
	Sn(II)	2,5	490	80	$2,2 \pm 0,2$	15,0

Для определения соотношения Me:R образующихся комплексов использовались методы насыщения изомолярных серий и отношения наклонов (Гарвея - Меннинга)[10]. На рис.2 представлены спектры поглощения Sn(IV), Sn(II) с ТСНАБ при постоянной концентрации реагентов и переменной концентрации ионов, откуда видно, что характер спектров комплексов примерно одинаков.



**Рис.2.** Электронные спектры поглощения реагентов с постоянной концентрацией солей металла  $C_R = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $C_{Me} = (0,025 \div 1,2) \cdot 10^{-4} \text{M}$ , pH 2, а- ТСКАБ+Sn(IV); б-ТСКАБ – Sn(II);

Экспериментально полученные кривые насыщения позволяют установить соотношение Me : R при оптимальных значениях pH, которое составило 1 : 1 для всех комплексов.

Данные методы изомолярных серий и Гарвея – Меннинга также приводят к указанным соотношениям.

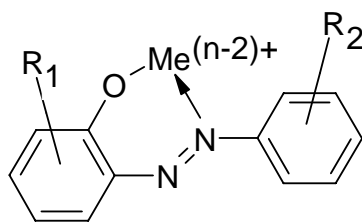
На основании констант ионизации, полученных потенциометрическим методом, рассчитано содержание молекулярных и ионных форм реагентов в растворе в зависимости от pH растворов. На основании распределительных диаграмм реагентов и хлорида олова (IV) можно предположить, что в реакцию комплексообразования реагенты вступают в депротонированной по сульфогруппе форме [6,7], а металлы в виде  $\text{Sn}(\text{OH})_2^{2+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$ . Поскольку реагенты могут быть как би-, так и тридентатными реагентами [11-15], реакция сопровождается замещением протонов оксигрупп органических реагентов.

Для определения числа протонов, выделяющихся в результате комплексообразования, использовали метод Астахова. Установлено, что для комплексов олова число выделившихся в результате комплексообразования протонов равно двум, что согласуется выводами предыдущих исследований.

Максимумы поглощения комплексов в водных растворах совпадают с монодепротонированными формами реагентов, что позволило ряду авторов утверждать о вхождении монодепротонированной формы реагента в состав комплексов [8,13]. Однако, согласно результатам, полученным методом Астахова, число выделяющихся в результате реакции комплексообразования протонов в случае Sn (IV) и Sn(II) не согласуется с этим утверждением. Можно предположить, что замещение одного из протонов в органическом соединении не вызывает таутомерного превращения реагента, поэтому в таутомерном равновесии принимает участие только одна из оксигрупп органического реагента.

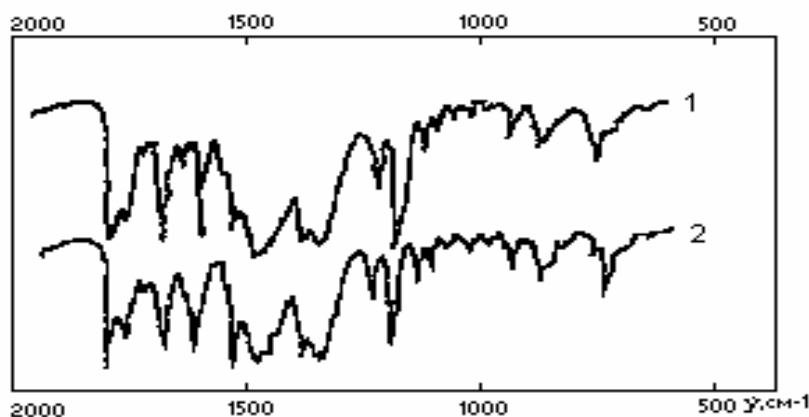
Комплексы, выделенные в твердом виде представляют собой мелкокристаллические порошки темно – коричневого цвета, растворимые в диметилформамиде в воде. Для идентификации комплексов после очистки их путем перекристаллизации из этанола использовали методы химического анализа и определяли молекулярные массы криоскопическим методом.

Тот факт, что комплексы после выделения из водных растворов и высушивания без кристаллизации плохо растворимы в воде, не обладают достаточно разрешимыми спектрами в ИК – области, что позволяет предположить образование ассоциированных комплексных соединений типа



Исследовались термическая устойчивость комплексов в растворе. Комплексы Sn (IV) и Sn(II) устойчивы при нагревании до 90<sup>0</sup>С.

На основании ИК-спектров (рис.3) представляется возможным сделать некоторые предположения о структуре комплексов.



**Рис.3.** ИК-спектры ТСНАБ(1) и его комплексов Sn (IV) (2) в таблетках KCl

Так, уменьшение ширины полос поглощения комплексов в области валентных колебаний оксигрупп по сравнению с полосами соответствующих реагентов и увеличение интенсивности полос поглощения в спектрах комплексов в области  $2800 - 3000\text{см}^{-1}$ , характерное для хелатных комплексов [14,15], можно отнести на счет замещения протонов оксигрупп на атом металла. В области деформационных колебаний оксигрупп  $1350$  и  $1380\text{ см}^{-1}$  в спектрах комплексов появляются интенсивные полосы поглощения, наличие которых можно объяснить присутствием в структуре комплексов гидроксигрупп, связанных с центральным ионом, т.е. фрагментом  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ . В области валентных колебаний азогруппы ТСНАБ и его комплексов с оловом (IV) в первом случае наблюдаются полосы поглощения при  $1440$  и  $1475\text{ см}^{-1}$ , а во втором – при  $1470\text{см}^{-1}$ .

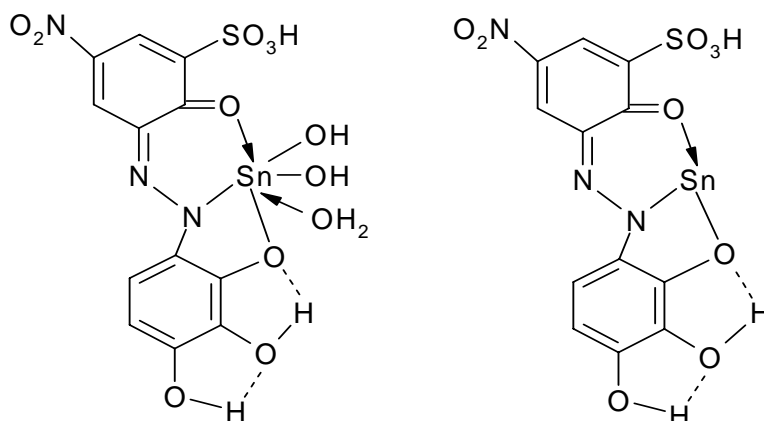
Литературные данные по отношению полос поглощения валентных колебаний азогруппы довольно противоречивы [14], поскольку в указанной области в ряде случаев в силу наложения других сигналов они не проявляются. Однако на основании спектров комбинационного рассеяния установлено, что полосу поглощения в области  $1440\text{ см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям геометрического транс-изомера, а полосу поглощения в области  $1470\text{ см}^{-1}$  – к колебаниям цис-изомера. Поскольку интенсивность полосы поглощения ТСНАБ при  $1440\text{см}^{-1}$  значительно больше интенсивности при  $1475\text{ см}^{-1}$ , можно предположить, что в силу образования внутримолекулярной водородной связи орто  $-\text{OH}\dots\text{O}$  – ортооксигрупп с соответствующими атомами азота в азогруппе реализуется транс-изомер ТСНАБ, а содержание цис-изомера значительно меньше.

При образовании комплексов полоса поглощения при  $1440\text{ см}^{-1}$  исчезает, а интенсивность полосы поглощения при  $1470\text{ см}^{-1}$  значительно увеличивается, что подтверждает наше предположение. Аналогичная картина наблюдается и в спектрах ТСХАБ и его комплексов с оловом (IV), однако в этом случае при  $1440\text{ см}^{-1}$  сохраняется очень слабый сигнал. Для качественных выводов о процессе комплексообразования представлены спектры поглощения в области  $2500-3650\text{ см}^{-1}$  люмогаллиона ТСХАБ и его комплексов с оловом (IV). Полоса поглощения

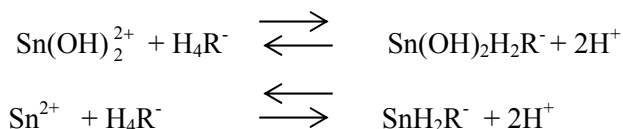
при  $3600\text{ см}^{-1}$  отнесена к валентным колебаниям неассоциированной оксигруппы в положении 4' [14].

Поскольку в спектре ТСХАБ и его комплексов в этой области полосы поглощения отсутствуют, можно сделать вывод о том, что все оксигруппы в указанных соединениях ассоциированы. Спектр поглощения ТСНАБ в отличие от других реагентов характеризуется более интенсивными сигналами в области  $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ , имеющими мультитетный характер. В спектре комплекса наблюдаются только два сигнала в этой области, поэтому можно сделать вывод о замещении протонов оксигрупп в результате реакции комплексообразования.

На основании вышеизложенного, структуры комплексов можно представить в следующем виде:



а реакции комплексообразования ТСНАБ можно представить следующими схемами:



На основании вышеуказанных реакций вычислены константы равновесия реакций и константы устойчивости комплексов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Саввин С.В., Кузин Э. Л. // Ж. Аналит.хим.1967, т.22, №7, с. 1058
2. Sunita V. Bandekar, P.M. Dhadke. //Talanta 1998, V.46, p.1181.
3. Stanley J. Bajic and Bruno Jacelskis. //Analyst, 1991, V. 116, p. 1059
4. A.Spinola Costa, Leonardo S.G. Teixeira, Sergio L.S. Ferreira. // Talanta 1995, V 42, p.1973.
5. Дедков Ю.М., Котов А.Б., Машенко В.В.// Ж.общей химии, 1980, т.51, №8, с.1863
6. Biug Chen, Giagbin Zhang, Hitotsuyu Minami, Masayuki Uto and Sadonobu Inoue // Anal.Letters, 2000, V.33 , p.2951

7. Wang D., Xie Z, Wu G, Song Y. and Jin S. // Analyst 1991, V.116 1189
8. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических молекул. Л.:Химия, 1976 –344 с.
9. Burus D.T., Tungkanuruk N., Janewongpaisan S.// Anal.Chim.Acta. 2000, V.422 p.199
10. Булатов М.М. Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.:Химия , 1986.432 с
11. Wang Yi, Lin L., Zhang X. // J.Fenxi 2000, V. 21, 465
12. Huseyinli A.Ali, Uysal U.D. // Anal.Sciences, 2001, v.17, p.793
13. Астахов К.В., Веринкин В.М., Зверькова А.Д. //Ж. неорг. химии, 1961, т.6, №9, с.2069
14. Huseyinli A.Ali, Aliyeva R.A.// Anal.Sciences, 2001, v. 17, p.1683.
15. GurayT, Huseyinli A.Ali, Uysal U.D //Anal.chim.acta 2005, V.545 p.105

**REAGENTLƏRİN KOMPLEKSDƏ VƏ SƏRBƏST HALDA KONFORMASIYA  
XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN TƏDQIQI, KOMPLEKSƏMƏLƏGƏLMƏNİN  
QURULUŞU VƏ MEXANİZMLƏRİ**

**A.Q.HÜSEYNLİ**

**XÜLASƏ**

Sintez olunmuş reagentlərin qalay(II) və qalay(IV)-lə kompleksəmələgətirməsi öyrənilmişdir. Kompleksəmələgəlmənin optimal şəraiti müəyyənləşdirilmişdir. Komponentlər nisbəti və kompleksəmələgəlmə reaksiyaları zamanı ayrılan protonların sayı, komplekslərin molyar udma əmsalları və kompleksəmələgəlmə reaksiyaların tarazlıq sabiti müəyyənləşdirilmişdir. Qalay(IV) və qalay (II)-nin TSXAB və TSKAB-la kompleks birləşmələri xarakterizə olunmuş və ayrılmışdır. Spektrofotometriya, İQ-spektroskopiyanın nəticələri əsasında kompleksəmələgəlmənin mexanizmlərinə baxılmışdır. Göstərilmişdir ki, reagentlər kompleksin tərkibinə hinonhidrazon tautomer kimi daxil olmuş, nisbət isə Me:R=1:1

**RESEARCH OF CONFORMATION FEATURES OF REAGENTS  
IN THE COMPLEX AND IN THE FREE CONDITION, STRUCTURES  
AND MECHANISMS COMPLEX FORMATION**

**A.Q.HUSEYINLI**

**SUMMARY**

It has been studied complex formation the synthesized reagents with tin (IV), tin (II). Optimum conditions complex of component has been established. Parities of reacting components and number of the protons have been allocated as a result of reaction complex of component, molar factors of absorption of complexes and constants of balance of reactions complex of component are certain.

Complex connections of tin (IV), tin (II) with TSXAB, TSKAB are allocated and characterized. On the basis of data spectrophotometric, IR-spectroscopy mechanisms complex of component are considered. It is shown, that reagents are a part of complexes in the form of kinonhidrozons tautomeric with parity Me: R = 1: 1.