

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСА ОЛОВА(II)
2,3,4-ТРИОКСИФЕНИЛАЗО-5'-СУЛЬФОНАФТАЛИНОМ МЕТОДОМ
ЯМР – СПЕКТРОСКОПИИ**

П.Р.МАМЕДОВ, Х.Д.НАГИЕВ

Бакинский Государственный Университет

poladazer@yahoo.com

Методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C с использованием импульсных последовательностей ^1H и ^{13}C и COSY изучено строение 2,3,4-триоксифенилазо-5'-сульфонафталина и его комплекса с оловом(II) в растворе. На основе полученных спектральных данных установлена структура комплекса.

Азопроизводные, синтезированные на основе пирогаллола, широко применяются в неорганическом анализе как перспективные аналитические реагенты [1,2]. Для детального понимания процессов, с участием комплекса олова с этими реагентами, необходимы достоверные знания об их строении в растворе. В данной работе приведено ЯМР-спектроскопическое исследование на ядрах ^1H и ^{13}C азосоединения на основе пирогаллола - 2,3,4-триоксифенилазо-5'-сульфонафталина и его комплекса с оловом(II) в донорном растворителе диметилсульфооксиде.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker-300» с рабочими частотами 300,0 и 75,253 МГц, соответственно, с внутренней стабилизацией по дейтерию. Химические сдвиги ядер ^1H и ^{13}C приведены относительно тетраметилсилана (ТМС) и в качестве растворителя использовался – диметилсульфооксид (ДМСО). Число накоплений сигнала от 20 до 50. В работе использовали 10%-ный растворы 2,3,4-триоксифенилазо-5'-сульфонафталина (R) и его комплекса с оловом(II) и их спектры сняли при 20-25 $^{\circ}\text{C}$. Точность измерения химических сдвигов 0.001 м.д.

Двумерные ЯМР-спектры снимали по стандартным методикам. Для исследования пространственной структуры комплекса использовали двумерный эксперимент COSY [3].

В спектрах ЯМР ^{13}C всех исследованных систем не установлены сигналы, которые могли бы отвечать каким-либо примесным веществам.

Результаты и их обсуждение

В спектре ЯМР ^1H раствора реагента в ДМСО при комнатной температуре наблюдается девять сигналов, два из которых триплетные, пять дублетные и еще два синглетные. Две триплетные при 7,4 и 7,5 м.д. с соотношением инте-

гральных интенсивностей 1:1 относятся к протонам нафталинового фрагмента реагента. Дублетные сигналы при 8,8 и 8,4 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1:1 относятся к протонам пирогаллольного фрагмента, три дублетные при 7,4, 8,9 и 7,3 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1:2:1 относятся к протонам нафталинового фрагмента реагента. Два синглетных сигнала при 4,7 и 11,2 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 3:1 относятся к протонам триокси- и одной сульфо- группы реагента.

Таблица 1

Параметры спектров ЯМР ^{13}C и ^1H 2,3,4-триоксифенилазо-5'-сульфонафталина в DMSO

Пирогаллольный фрагмент					Нафталиновый фрагмент				
^{13}C	δ , м.д.	^1H	δ , м.д.	мульти.	^{13}C	δ , м.д.	^1H	δ , м.д.	мульти.
1	132,315	H ^a	4,75	s	1'	145,306	H ^d	7,3	m
2	145,215	H ^b	8,45	d	2'	128,515	H ^e	7,9	m
3	125,222	H ^c	8,73	d	3'	127,422	H ^f	7,5	t
4	130,165				4'	124,179	H ^g	11,2	s
5	108,275				5'	147,017	H ^h	7,6	m
6	120,377				6'	123,926	H ⁱ	7,4	m
					7'	126,417	H ^k	7,0	d
					8'	128,573			
					9'	111,739			
					10'	116,994			

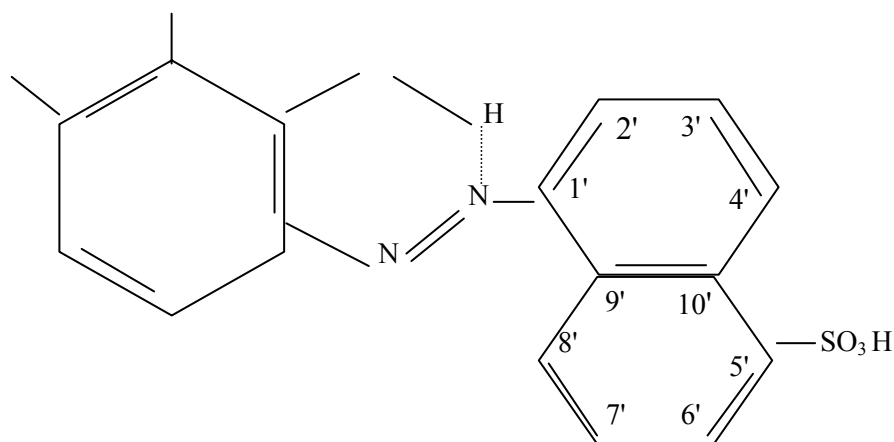


Рис.1. Строение 2,3,4-триоксифенилазо-5'-сульфонафталина с обозначением атомов.

В спектре $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ с широкополосным подавлением протонов проявляются сигналы всех атомов углерода реагента, а также сигналы DMSO. Полученные нами спектральные параметры сопоставлены с данными, приведенными в работе [4].

Изучение спектров ЯМР ^{13}C и ^1H раствора реагента в DMCO , позволило провести полное отнесение резонансных сигналов, наблюдаемых в его спектре (табл.1.). По этим данным строение реагента представлено на рис.1.

Соотношение компонентов в составе комплекса олова(II) с реагентом установлено спектрофотометрическими методами и показано, что $\text{Sn}:\text{R}=1:2$. Строение (с обозначением атомов) и экспериментальный спектр (от 6,8 до 9,1 м.д.) комплекса SnR_2 представлены на рис.2-3.

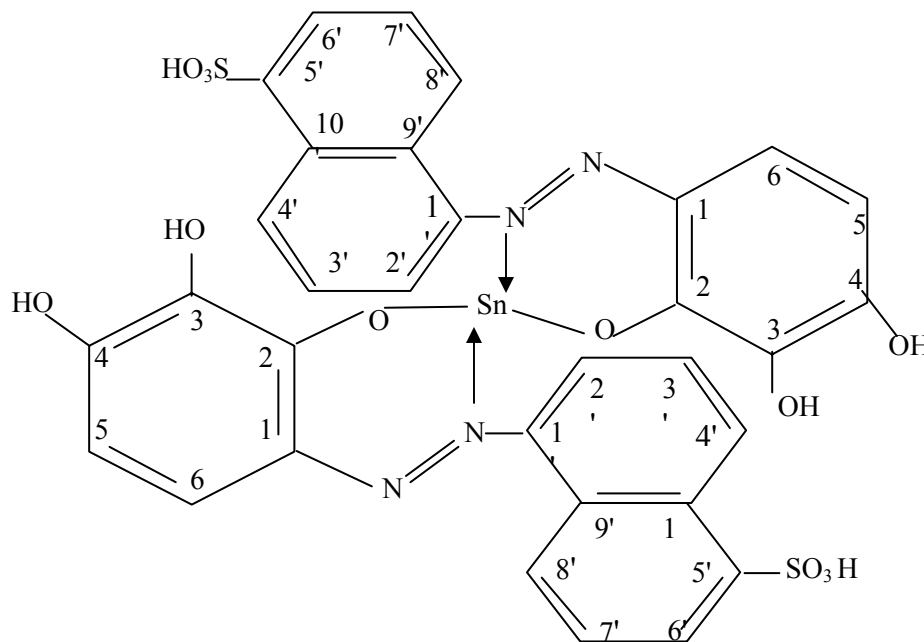


Рис.2. Строение комплекса олова(II) с 2,3,4-триоксифенилазо-5'-сульфо-нафталином (SnR_2) с обозначением атомов.

В спектре ЯМР ^1H раствора комплекса SnR_2 в DMCO при комнатной температуре наблюдается более девяти сигналов, имеющих в большинстве случаев мультиплетную структуру. Дублетные и квадруплетные сигналы при 8,8 и 8,6 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1:1 относятся к протонам пирогаллольного фрагмента.

Мультиплетные сигналы при 7,9, 7,6, 7,4 и 7,3 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1:2:1:1:1 относятся к протонам нафталинового фрагмента. Дублетные и триплетные сигналы при 7,0 и 7,3 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1:1 относятся к протонам нафталинового фрагмента. Два синглетных сигнала при 4,8 и 11,2 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2:1, относятся к протонам двухокси- и одной сульфогруппы координированного реагента в комплексе(табл.2.).

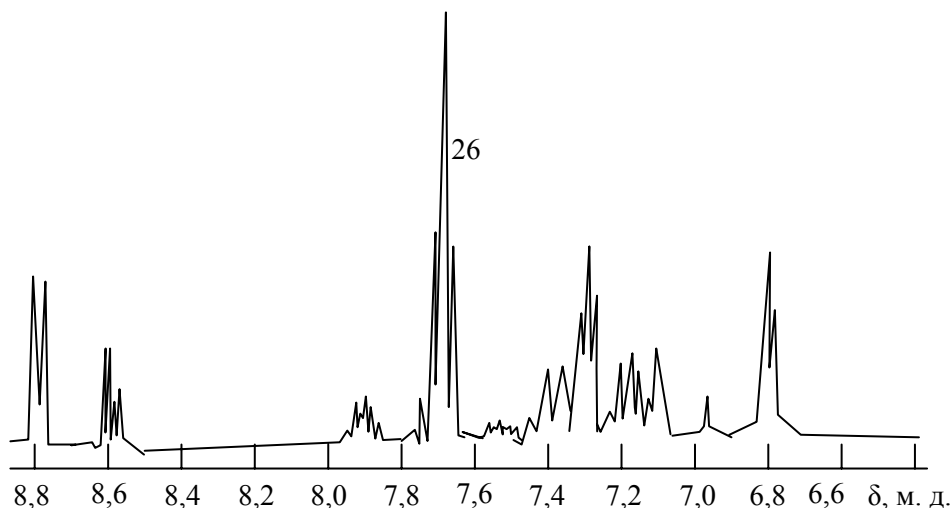


Таблица 2

Параметры спектров ЯМР ^{13}C и ^1H комплекса олова(II) с 2,3,4-триоксифенилазо-5'-сульфонафталином (SnR_2) в DMSO

Пирогаллольный фрагмент					Нафталиновый фрагмент				
^{13}C	δ , м.д.	^1H	δ , м.д.	мульти.	^{13}C	δ , м.д.	^1H	δ , м.д.	мульти.
1	147,366	H ^a	4,8	s	1'	145,676	H ^d	7,3	m
2	157,516	H ^b	8,8	d	2'	129,300	H ^e	7,9	m
3	127,547	H ^c	8,6	d	3'	128,770	H ^f	7,5	t
4	130,407				4'	124,319	H ^g	11,2	s
5	109,298				5'	147,017	H ^h	7,6	m
6	121,154				6'	123,973	H ⁱ	7,4	m
					7'	127,547	H ^k	7,0	d
					8'	111,245			
					9'	109,284			
					10'	101,815			

Примечание: s – синглет, d – дублет, t – триплет, k – квартет, m – мультиплет

Из двумерного спектра ^1H , ^1H -COSY видно, что для протонов пирогаллольного и нафталинового фрагментов помимо диагональных пиков, наблюдаются интенсивные кросс-пики (рис.4.), что указывает на пространственную близость данных протонов в комплексной молекуле.

Для получения более полной информации о строении комплекса SnR_2 в растворе дальнейшие исследования проводили с помощью ЯМР ^{13}C . В спектре $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ с широкополосным подавлением протонов проявляются сигналы всех атомов углерода комплекса SnR_2 , а также сигналы DMSO. Из данных ЯМР ^{13}C , относящихся к реагенту и комплексу SnR_2 видно, что сигналы ЯМР ^{13}C , отвечающие ядрам углерода пирогаллольного фрагмента C(1) и C(2) в комплексе

олова(II) относительно соответствующих ядер углерода реагента, находятся в разном частотном диапазоне. Наблюдается существенный сдвиг в слабое поле сигналов, отвечающих ядрам пирогаллольного цикла C(1) и C(2) в комплексе SnR_2 относительно соответствующих сигналов ядер реагента (рис.5). Сигналы ЯМР ^{13}C , отвечающие ядрам углерода пирогаллольного фрагмента C(3)-C(6) в комплексе SnR_2 и в реагенте, находятся по существу в одном и том же частотном диапазоне. Также химические сдвиги ЯМР ^{13}C , отвечающие ядрам углерода нафталинового фрагмента C(1')-C(10') в реагенте и в комплексе, по существу не изменяются.

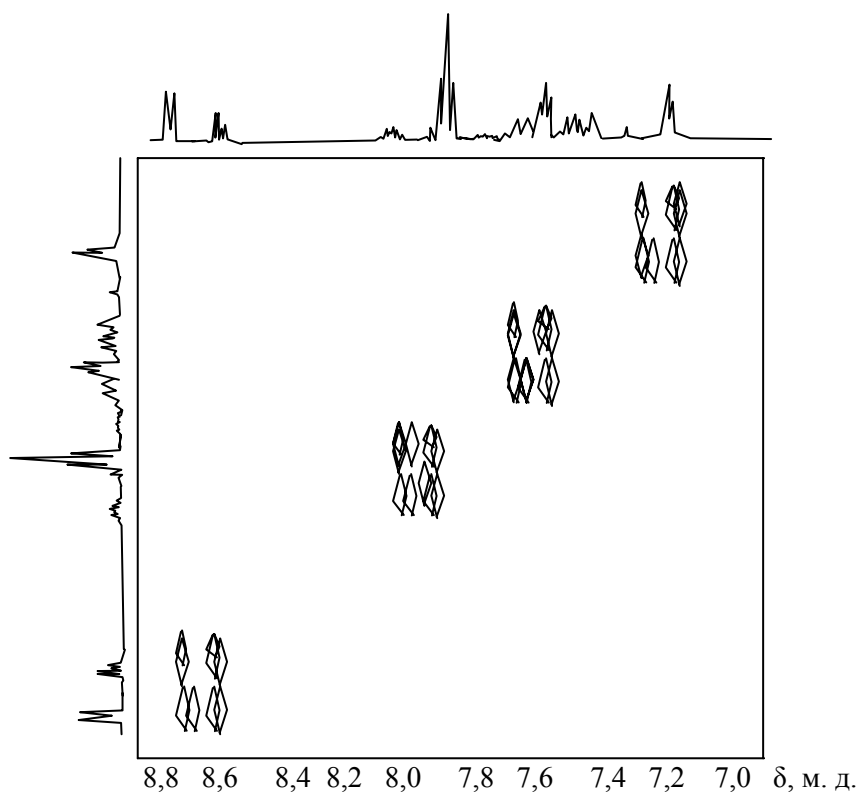


Рис. 4. Двухмерный спектр ^1H - ^1H - COSY раствора комплекса олова(II) с 2,3,4-триоксифенилазо-5'-сульфонафталином (SnR_2) в ДМСО.

Сопоставление ЯМР ^1H спектров между реагентом и его комплекса с оловом(II) показало, что в координированных молекулах реагента протоны

имеют мультиплетные сигналы, которые связаны со спин-спиновым взаимодействием между протонами координированных лигандов.

Сравнивая ЯМР ^{13}C спектральные параметры для реагента и комплекса SnR_2 , необходимо отметить смещение сигналов C(1) и C(2) пирогаллольного фрагмента в слабое поле при переходе от свободной молекулы реагента к координированному, что указывает на участие в комплексообразовании окси- и азогруппы реагента.

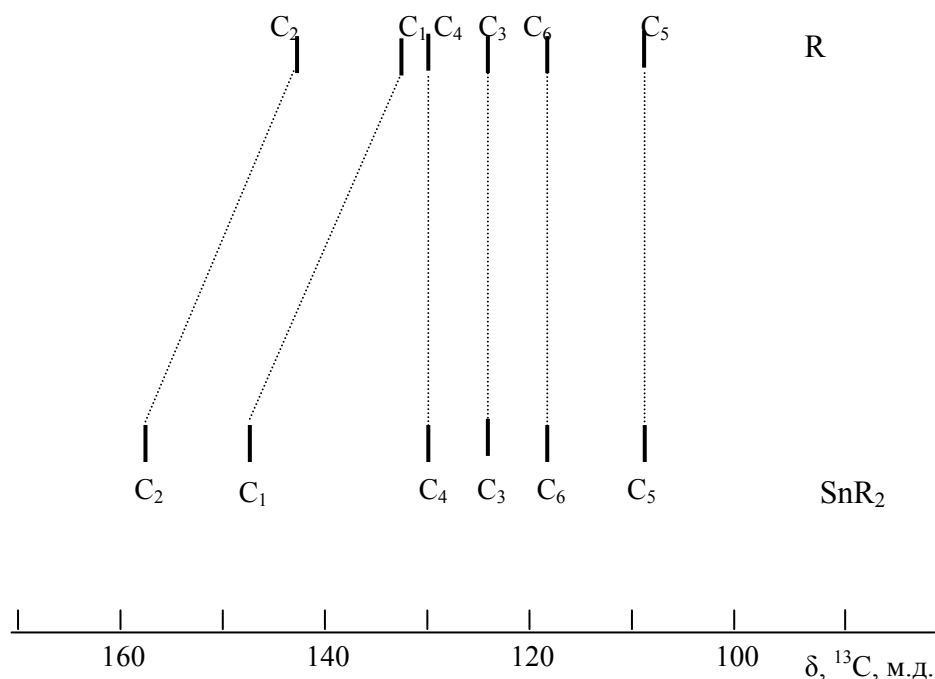


Рис.5. Сдвиги отвечающие ядрам пирогаллольного фрагмента C(1) и C(2) в комплексе SnR_2 относительно соответствующих ядер реагента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гамбаров Д.Г. Новый класс фотометрических реагентов – азосоединения на основе пирогаллола. Дисс. док. хим. наук. М.1984. 295с.
2. Нагиев Х.Д., Гамбаров Д.Г., Чырагов Ф.М., Мамедов П.Р., Алиева Р.А., Аюбова А.М. Фотометрическое определение олова(II) в медных сплавах. // Заводская лаборатория. 2003. Т.69. № 9. С.11.
3. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. М.: Мир, 1975, 295с.
4. Krause R.A., Krause K.M. ^{13}C and ^{27}Al NMR Study on the interaction between aluminium ion and iminodiacetic acid in acidic aqueous solution. // Inorg. Chem. 1980, V.19, №9. P.2600.
5. Гамбаров Д.Г., Аюбова А.М., Гусейнов А.Г., Фатизаде Р.Ф., Рзаев Р.З., Алиев Ш.Ш. Моноазосоединения на основе пирогаллола – новые перспективные органические реагенты. // Докл. XII съезда Менделеева по общей и прикладной химии. М.: Наука. 1981. Т.1. С.248.

6. Zimmerman H.E., Keck G.E., Pflederer J.L. On-line sample preparation system using column-switching HPLC for the structure elucidation of compounds in mixtures by NMR. //J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 98. №8. P. 5574.
7. Tsunenori K., Tadashi I., Toshiro M., Jun A. Solid-state NMR Investigation of the Rhamnogalacturonan II-borate Complex in Plant Cell Walls.// Analytical Sciences. 2006. V.22. №2. P.321-323.
8. Etsuro Y., Mariko A., Tomonari U., Kinichi T. Identification of Al(III) Species in a Solution Containing Equimolar Concentrations of Al(III) and Citric Acid Using Varying-Temperature ^{27}Al NMR Spectrometry.// Analytical Sciences. 2004. V.20. №2. P.373-374.
9. Lo C.-H. L., Wentworth P., Jung K.W., Yoon J., Ashley J.A., Janda K.D. A new broad band probe covering from ^{31}P - to ^{35}Cl -nuclear magnetic resonance.//J. Amer. Chem. Soc. 1997. V.119. №42. P. 10251.
10. Hajra M., Saqib A., Mohammad M., Saira S., Khadija S. ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn NMR, Mass, Mössbauer and Biological Studies of Tri-,Di- and Chlorodiorganotin(IV) Carboxylates.// Turk. J. Chem. 2004., 28. P.75-86.
11. Spraul M., Freund A.S., Nast R.E., Withers R.S., Maas W.E., Corcoran O. Advancing NMR Sensitivity for LC-NMR-MS Using a Cryoflow Probe: Application to the Analysis of Acetaminophen Metabolites.// Anal. Chem. (Article), 2003. V.75(6). P.1536-1541.

**NMR-SPEKTROSKOPIYASI METODU İLƏ QALAYIN(II)
2,3,4-TRİOKSİFENİL AZO-5'-SULFONAFTALİNLƏ KOMPLEKSİNİN
QURULUŞUNUN TƏDQIQI**

P.R.MƏMMƏDOV, X.C.NAĞIYEV

XÜLASƏ

^1N , ^{13}C və COSY impuls ardıcılığından istifadə etməklə NMR-spektroskopiyası metodu ilə 2,3,4-trioksifenilazo-5'-sulfonaftalin və məhlulda onun qalayla (II) kompleksinin quruluşu öyrənilmişdir. Alınmış məlumatlara əsasən kompleksin quruluşu müəyyən edilmişdir.

**INVESTIGATION OF COMPLEX STRUCTURE OF TIN(II) WITH
2,3,4-TRIOXYPHENYL AZO-5'-SULPHOPHTHALINE
BY NMR - SPECTROSCOPY METHOD**

P.R.MAMEDOV, Kh.J.NAGIEV

SUMMARY

By NMR method on ^1H and ^{13}C kernels with use of such pulsed sequences as ^1H , ^{13}C and COSY studied complex construction of tin(II) with 2,3,4-trioxyphenylazo-5'-sulphophthaline in dissolve. On the base given data determined structure of complex.