

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСА [Sn(ТСНАБ)<sub>2</sub>] ПО МЕТОДАМ  
1М И 2М ЯМР - СПЕКТРОСКОПИИ

А.М.МАГЕРРАМОВ, П.Р.МАМЕДОВ  
Бакинский Государственный Университет  
poladazer@yahoo.com

Методом ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C с использованием таких импульсных последовательностей как <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, COSY и HETCOR изучен состав и строение комплекса [Sn(ТСНАБ)<sub>2</sub>] в растворе. На основе полученных спектральных данных определена структура комплекса [Sn(ТСНАБ)<sub>2</sub>] в растворе.

Азопроизводные, синтезированные на основе пирогаллола, применяются в неорганическом анализе как перспективные аналитические реагенты[1,2].

В данной работе приведено 1М и 2М ЯМР- спектроскопическое исследование на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C комплекса олова(VI) с 2,2',3,4 - тетраокси -5'-нитро-3'-сульфоазобензолом в растворе.

## Экспериментальная часть

**Реагенты и растворы.** Исходный раствор олова (IV) готовили растворением рассчитанной навески металлического олова в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по методике /1/. Более разбавленные растворы готовили перед их употреблением из исходного. В работе использовали растворы с концентрацией 1·10<sup>-1</sup> М и 5·10<sup>-4</sup> М Sn(VI).

Растворы 2·10<sup>-1</sup> М концентрации 2,2',3,4 - тетраокси -5'-нитро-3'-сульфоазобензолом (ТСНАБ) готовили растворением их соответствующих навесок в воде/этаноле (1:1), соответственно. Для создания необходимой кислотности использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы (рН 3-11) и фиксанал HCl (рН 0-2). Все использованные реагенты имели квалификацию «ч.д.а.» и использовались без дополнительной очистки.

Комплексные соединения олова (IV) с 2,2',3,4 - тетраокси -5'-нитро-3'-сульфоазобензолом синтезированы по методике (2) и оптимальные условия образования комплекса определены спектрофотометрическим методом.

**Методика.** В мерные колбы емкостью 25 мл помещали 1 мл 1·10<sup>-1</sup> М раствора олова(IV) и приливали 2,5 мл 2·10<sup>-1</sup> М раствора реагента и доводили объем до метки с буферным раствором I. Аналогично готовили раствор холостого опыта. Оптическую плотность приготовленных растворов измеряли на приборе КФК-2 при 490 нм в кювете с толщиной слоя ℓ=1 см относительно раствора холостого опыта. Изучение зависимости комплексообразования Sn(IV) с реагентом от величины рН раствора показало, что окрашенный комплекс, красно-оранжевого цвета, образуется в области рН 0-4 и максимальный выход наблюдается при рН=1.

**Аппаратура.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре Bruker-300 с рабочими частотами 300,0 и 75,253 МГц, соответственно, и внутренней стабилизацией по дейтерию. Химсдвиги ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  приведены относительно тетраметилсилана (ТМС). В качестве растворителя использовался диметилсульфооксид (DMSO- $d_6$ ). Число накоплений сигнала от 20 до 50. Температура растворов 20-25 $^{\circ}\text{C}$ .

Двумерные ЯМР-спектры снимали по стандартным методикам. Для исследования комплекса использованы двумерные эксперименты  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY и  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HETCOR [3].

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

Спектрофотометрические исследования проводились на фотоэлектроколориметре КФК-2 в кювете с толщиной слоя  $l=1$  см. Значение pH анализируемых растворов контролировали pH-метром марки pH-121 со стеклянным электродом.

### Результаты и их обсуждение

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (рис.1.) раствора комплекса олова (IV) с 2,2',3,4 - тетраокси -5'-нитро-3'-сульфоазобензолом в диметилсульфооксиде при комнатной температуре наблюдается семь сигналов, четыре из которых дублетные и три синглетные.

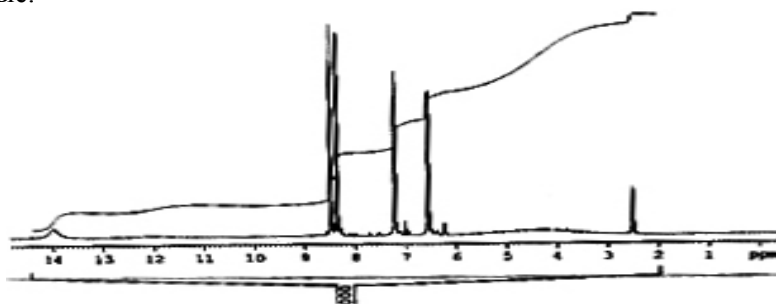
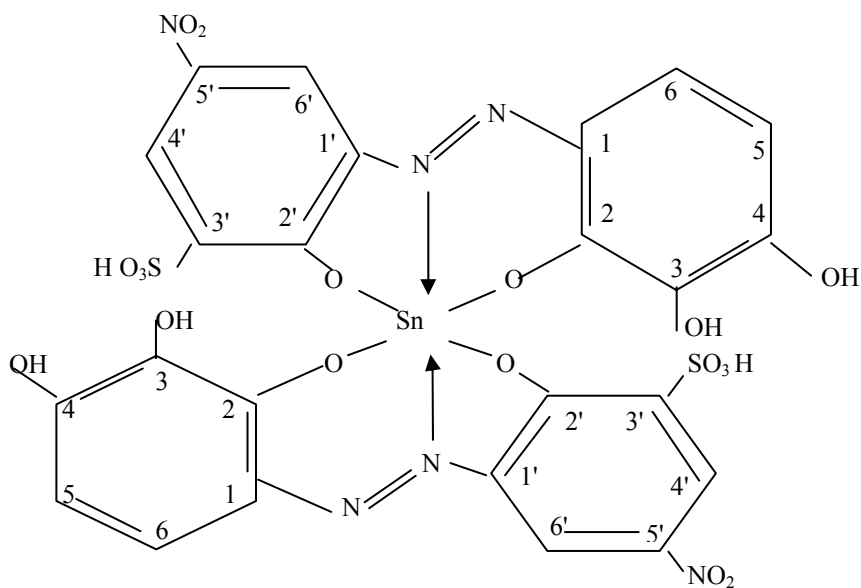


Рис.1.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр раствора комплекса  $[\text{Sn}(\text{TCHAB})_2]$ .

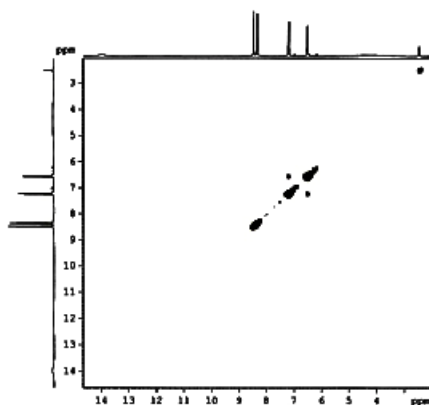
Два дублета при 6,6 и 7,2 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1:1 относятся к Н-5 и Н-6 протонам пирогаллольного фрагмента координированного 2,2',3,4 - тетраокси -5'-нитро-3'-сульфоазобензола (рис.2), соответственно.

Дублеты при 8,3 и 8,5 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1:1 относятся к Н-4' и Н-6' протонам аминного фрагмента ТСНАБ, соответственно. Два синглета при 4,5 и 14 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 3:1 относятся к протонам четыре окси- и одной сульфо- группы координированного 2,2',3,4 - тетраокси -5'-нитро-3'-сульфоазобензола. Синглет при 2,5 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1 относится к протонам диметилсульфооксида.

Из двухмерного ЯМР спектра  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY, раствора комплекса олова (IV) с 2,2',3,4 - тетраокси -5'-нитро-3'-сульфоазобензолом (рис.3.) видно, что для протонов Н-5 и Н-6 помимо диагональных пиков, наблюдаются интенсивные кросс пики, что указывает на то, что протоны Н-5 и Н-6 вместе присутствуют в пирогаллольном фрагменте. А для протонов Н-4' и Н-6' тоже, наблюдаются интенсивные кросс пики, что указывает на то, что протоны Н-4' и Н-6' присутствуют в аминном фрагменте.

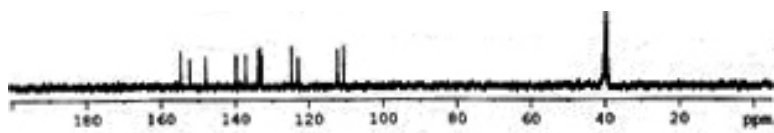


**Рис.2.** Структура комплекса  $[\text{Sn}(\text{TCHAB})_2]$  с обозначением атомов



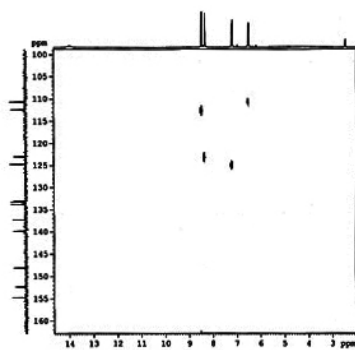
**Рис.3.** Двумерный спектр  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY раствора комплекса  $[\text{Sn}(\text{TCHAB})_2]$ .

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис.4.) проявляются сигналы всех атомов углерода координированного 2,2',3,4 - тетраокси -5'-нитро-3'-сульфоазобензола, а также сигналы DMSO.  $^{13}\text{C}$  сигналы при 134 ppm, 137 ppm, 133ppm, 148ppm, 111 ppm, 113 ppm относятся к C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6 пирогаллольного фрагмента, соответственно. А  $^{13}\text{C}$  сигналы при 153 ppm, 155 ppm, 133 ppm, 125 ppm, 139 ppm, 123 ppm относятся к C-1', C-2', C-3', C-4', C-5', C-6' аминного фрагмента, соответственно. Полученные нами спектральные параметры находятся в согласии с данными, приведенными в работе [4].



**Рис.4.**  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр раствора комплекса  $[\text{Sn}(\text{TCHAB})_2]$ .

Изучение спектра  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$  -HETCOR раствора комплекса олова (IV) с 2,2',3,4 - тетраокси -5'-нитро-3'-сульфоазобензолом позволило определить, что протоны Н-5 и Н-6 связаны с С-5, С-6 пирогаллольного фрагмента, соответственно, и протоны Н-4' и Н-6' связаны с С-4', С-6' аминного фрагмента, соответственно.



**Рис. 5.** Двумерный спектр  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$  -HETCOR комплекса  $\text{Sn}(\text{TCHAB})_2$ .

### Выводы

Изучено  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  - 1М ЯМР спектры и  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  COSY и  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HETCOR - 2М спектры комплекса олова (IV) с 2,2',3,4 - тетраокси -5'-нитро-3'-сульфоазобензолом и определен состав и строение его. Полученные данные можно применить при идентификации и определении комплекса олова (IV) с 2,2',3,4 - тетраокси -5'-нитро-3'-сульфоазобензолом..

### ЛИТЕРАТУРА

1. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1964, 261 с
2. Нагиев Х.Д., Гамбаров Д.Г., Чырагов Ф. М., Мамедов П. Р., Алиева Р.А., Аюбова А.М. Заводская лаборатория. Т.69. № 9. 2003, с.11-13.
3. Hurd RE, John BK. J. Magn. Reson. 1991. N 91. P. 648.
4. Paramashivappa R, Kumar PP, Subba Rao PV, Rao AS. Bioorg. Med. Chem. Lett. 2003. Vol. 13. P. 657.
5. Lerner L, Вах А. J. Magn. Reson. 2006. N 6. P. 375.
6. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. М.: Мир, 1975, 295 с.
7. Krause R. A., Krause K. M. Inorg. Chem. 1980, Vol.19, N 9. P.2600-2603
8. Zimmerman H.E., Keck G.E., Pfleiderer J.L. // J. Amer. Chem. Soc. 2001. Vol. 98. N 8. P. 5574-5581.
9. Lo C.-H. L., Wentworth P., Jung K.W., Yoon J., Ashley J.A., Janda K.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1997. Vol. 119. N 42. P. 10251-10252.

**[Sn(TSANB)<sub>2</sub>] KOMPLEKSİNİN QURULUŞUNUN 1Ö VƏ 2ÖNMR–  
SPEKTROSKOPIYA METODLARI İLƏ ÖYRƏNİLMƏSİ**

**A.M.MƏHƏRRƏMOV, P.R.MƏMMƏDOV**

**XÜLASƏ**

<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, COSY və HETCOR impulslar ardıcılığından istifadə etməklə <sup>1</sup>H və <sup>13</sup>C nüvələrindəki NMR metodu ilə [Sn(TSNAB)<sub>2</sub>] kompleksinin məhlulda quruluşu öyrənilmişdir. Alınmış spektrlər əsasında [Sn(TSNAB)<sub>2</sub>] kompleksinin məhlulda quruluşu müəyyən edilmişdir.

**STADY OF COMPLEX [Sn(TSNAB)<sub>2</sub>]  
BY METHODS OF 1D AND 2D NMR- SPECTROSCOPY**

**A.M.MAHARRAMOV, P.R.MAMEDOV**

**SUMMARY**

Method NMR on kernels <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C with use of such pulsed sequences as <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, COSY and HETCOR studied construction of complex [Sn(TSNAB)<sub>2</sub>] in dissolve. On the grounds of tinned made conclusion on the structure of complex [Sn(TSNAB)<sub>2</sub>] in dissolve. On the spectral data base determined structure of complex [Sn(TCAH)<sub>2</sub>] in dissolve.