

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСА МЕДИ (II) С ДНДОКС-S, S-3,6 С ПОМОЩЬЮ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Тураев Х.Х, Назиров Ш.С

Термезский государственный университет

Аннотация: *Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование ионов меди(II) с 2,7-динитрозо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотой (H₂R). Проведена идентификация реагента с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии. Комплексообразующей формой меди является Cu²⁺. Соотношение компонентов в комплексе (Cu:R) составляет 1:2.*

Ключевые слова: *Медь, 2,7-динитрозо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, квазиароматический цикл, цветные соединения, спектрофотометрические исследования, ИК-спектроскопия.*

Нафталиновый нитрозореагент 2,7-динитрозо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота как анабазиновые лиганды содержит в составе полифункциональные -ОН-, и -NO группы. Нафталиновый азокрасители отличаются от анабазиновых наличием нафталинового радикала в составе оксинитрозореагента, которые в случае реакций комплексообразования с металлами заметно влияет на аналитические возможности лиганда. При относительно одинаковых: рабочей кислотности контрастности определений, молярном соотношении Me:R, величины коэффициентов молярного светопоглощения комплексов, однозначно характеризующих чувствительность реакций сильно различаются.

ДНДОКС-S,S-3,6 является оксинитрозопроизводным, который с некоторыми металлами образует цветные соединения с хелатными циклами, включающие -NO и Me-O-. При этом возникают квазиароматический цикл из-за

слабой делокализации электронов вдоль образуемой координационной связи. Высокий энергетический барьер вращения около -C-NO связей обеспечивается за счёт делокализации и геометрии σ -связей хелатного цикла. Благодаря этому полосы переноса заряда в реагенте смещаются в видимую область по сравнению со спектрами протонированных форм нитрозореагентов.

Комплексообразование с атомами кислорода оксигруппы происходит за счёт обобществления σ -неподделенных пар и перехода π -электронов на d-орбитали металла. Второй лигандный нитрозо нафталина может взаимодействовать по второй координате с металлоионом. При изучении аналитических реагентов органического происхождения основным вопросом является установление структурных факторов, обуславливающих чувствительность, селективность, экстрагируемость и другие факторы влияющие на комплексообразование. Для выявления общих структурных закономерностей, связанных со свойствами комплексных соединений элемента необходимо исследование однотипных комплексов с возможно большим варьированием отдельных фрагментов в различных условиях.

Строение реагента ДНДОКС-S,S-3,6 и его комплекса с медью (II) доказано ИК-спектроскопией. ИК-спектр сняли на приборе Avatar System 360 FT-ИК Pratege 460 Magna-IR technology фирмы "Nicolet Instrument corporation" (США), используя образцы в твёрдом виде, с помощью таблетки KBr, диаметром 7 мм и с разрешением - 4 см^{-1} в интервале частот $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$. Спектры приведены на рисунках 1-2.

В ИК спектре реагента (Рис.1) обнаруживаются следующие характеристические частоты по литературе: $3404\text{-}3477 \text{ см}^{-1}$ -валентное колебание гидроксильной группы, 1645 см^{-1} -валентное колебание C=C ароматического кольца, $1180\text{-}1319 \text{ см}^{-1}$ -симметричное и ассиметричное валентное колебание сульфогруппы (-SO₃H), $638\text{-}667 \text{ см}^{-1}$ валентное колебание -S-O группы, $1361\text{-}1435 \text{ см}^{-1}$ валентное колебание нитрозогруппы (-NO), $638\text{-}667 \text{ см}^{-1}$ валентное

колебание -S=O , $777\text{-}1041\text{ см}^{-1}$ деформационные колебания нафталинового кольца.

В ИК спектре комплексного соединения (Рис.2) основное изменение происходит в области валентного колебания гидроксильной группы, так как в отличие от реагента в ИК спектре комплекса наблюдается уширенная в области 439 см^{-1} . Уширение в этой области связано образованием валентной связи между ионом металла и с гидроксильной группой за счет вытеснения иона водорода. Кроме того частота валентного колебания нитрозогруппы обозначены 1361 см^{-1} изменяется очень значительно на 1338 см^{-1} , это указывает на координационной связи нитрозогруппы. Остальные функциональные группы почти одинаковы в ИК спектре комплекса (табл.1).

По данным ИК-спектроскопии, квантово-химических расчетов и по результатам изучения мольных отношений металл : реагент (Cu:R=1:2) окрашенного комплексного соединения меди(II) с реагентом ДНДОКС-S,S-3,6 можно следовать следующему предложению о строение данного комплекса (рис. 3).

Таблица 1

Частоты поглощения в ИК спектрах реагента ДНДОКС-S,S-3,6 и его комплекса с меди (II)

ИК спектры, см^{-1}	
ИК-спектроскопический результат реагента ДНДОКС-S,S-3,6	ИК-спектроскопический результат комплекса меди (II)
$\nu_{\text{OH}}=3404$	$\nu_{\text{OH}}=3304$
$\nu_{\text{OH}}=3477$	$\nu_{\text{O-Me}}=439$
$\nu_{\text{C=C}}=1645$	$\nu_{\text{C-C}}=1633$
$\nu^{\text{s}}_{\text{SO}_3}=1180$	$\nu^{\text{s}}_{\text{SO}_3}=1163$
$\nu^{\text{as}}_{\text{SO}_3}=1319$	$\nu^{\text{as}}_{\text{SO}_3}=1265$
$\nu_{\text{S=O}}=685$	$\nu_{\text{S=O}}=692$
$\nu_{\text{S=O}}=685$	$\nu_{\text{S=O}}=685$
$\nu_{\text{NO}}=1361$	$\nu_{\text{NO-Me}}=1338$
$\nu_{\text{NO}}=1435$	$\nu_{\text{NO}}=1454$

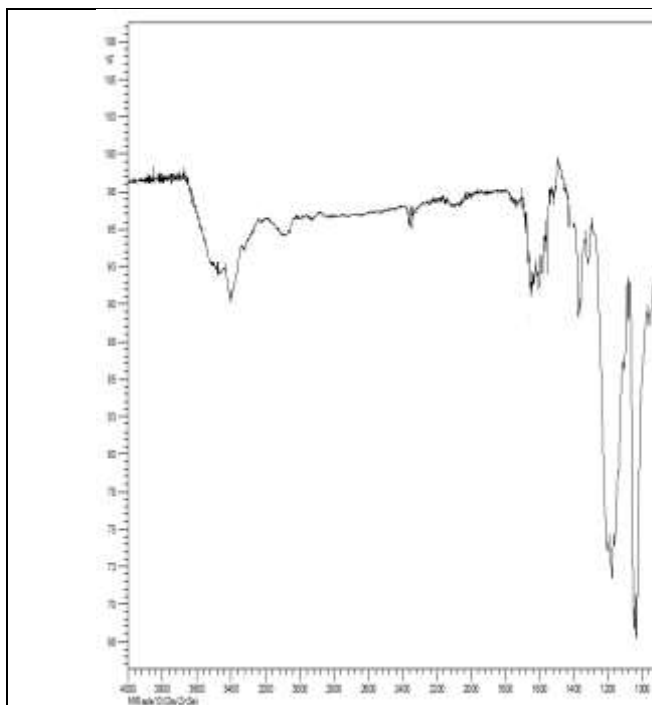


Рис.1. ИК спектр 2,7-динитрозо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты.

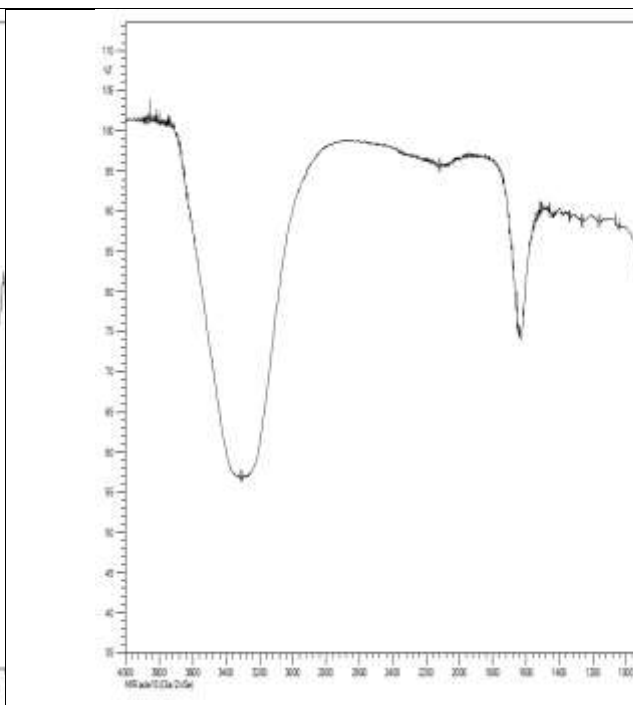


Рис.12. ИК-спектр комплекса меди (II) с 2,7-динитрозо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты

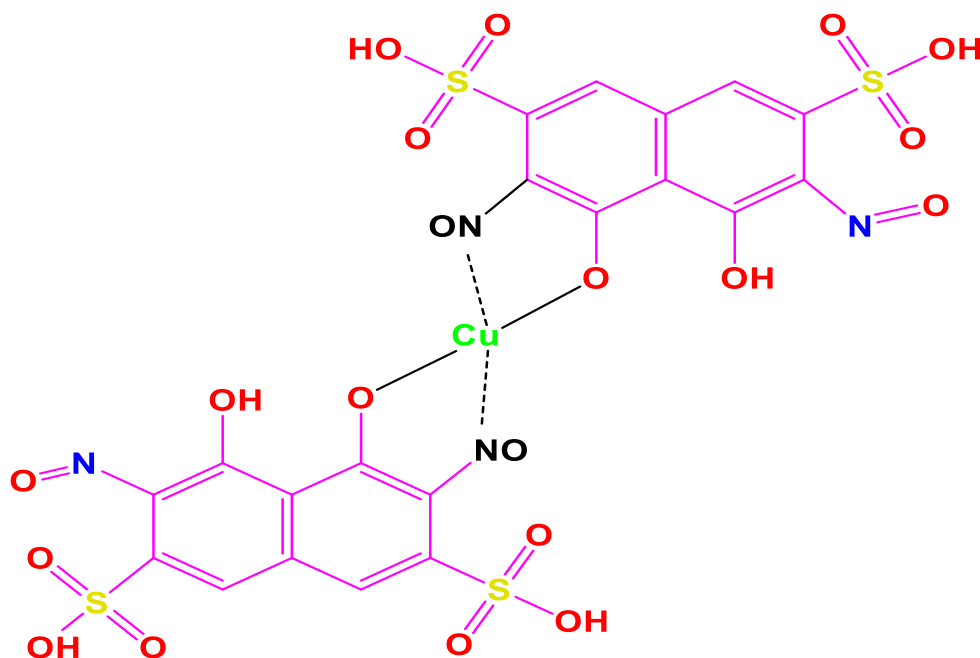


Рис. 3. Предполагаемое строение комплекса меди (II) с реагентом ДНДОКС-S,S-3,6.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Турабов Н.Т., Эшмурзаев Й.Ш., Тоджиев Ж.Н. Разработка фотометрических методов определения ионов Cu(II), Ni(II) и Cd. (Монография). – Т. “Университет”, 2021. С. 184.
2. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Книга по Требованию, -2013. -С. 264.
3. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы – Москва: МГУ, –2012 .С.– 54
4. Турабов Н.Т., Тоджиев Ж.Н., Назиров Ш.С. 2,7-динитрозо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота как аналитический реагент для спектрофотометрического определения меди(II) //Kompozitsion materiallar. – 2022. – №. №3/2022. 13-16-b.