

Химия

УДК 541.8+541.135

А. С. САРКИСЯН, М. В. БЕЛЛУЯН, Ш. А. МАРКАРЯН

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИДА И НИТРАТА
МЕДИ (II) В ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДЕ МЕТОДОМ
УФ-СПЕКТРОСКОПИИ**

Комплексы хлорида и нитрата меди (II) в растворе диэтилсульфоксида исследовались методом УФ-спектроскопии. Образование комплекса с переносом заряда между медью (II) и ДЭСО выражается новой полосой поглощения с максимумом при 300 нм. Полученные результаты сравнивались с результатами для диметилсульфоксида, известными из литературы.

С помощью производной спектроскопии были определены число и положение накладывающихся полос. С применением производных второго порядка и вычислительной программы LinkFit 4.1 были оценены константы равновесия разновидных комплексов, образовавшихся в растворе.

Введение. УФ-изучение солей меди (II) в органических растворителях, особенно в диметилсульфоксиде (ДМСО), проводилось многими учеными в течение долгого времени [1–5]. Ионы в растворах образуют полосы поглощения с переносом заряда и переходами d-d, приписываемыми приблизительно среднему поглощению комплексов с несколькими индивидуальными разновидностями [4, 5]. В [4] изучены электронные спектры хлорида меди в ДМСО и показано, что формируются комплексы трех типов.

Ранее на основе ¹H ЯМР и УФ-спектроскопических исследований [6, 7] мы показали, что диэтилсульфоксид (ДЭСО) проявляет специфическое поведение при комплексообразовании, так как в процессах сольватации участвуют водородные атомы α-СН₂-группы ДЭСО [7, 8]. Вопреки анионам хлорида, нитрат (NO₃⁻)-анионы имеют спектр поглощения [2, 9]. Однако спектры растворов нитрата меди (II) в ДМСО накладываются со спектрами нитрат-анионов из-за формирования комплексов с переносом заряда. Кроме этого, на основе измерений электропроводимости бинарных систем CuCl₂-ДМСО и Cu(NO₃)₂-ДМСО показано, что анион хлорида сольватируется с молекулами ДМСО в большей степени, чем анион нитрата [10].

В настоящей работе на основе производных второго порядка для спектров хлорида и нитрата меди (II) в растворе ДЭСО были проведены количественные исследования, результаты которых сравнивались с результатами для ДМСО.

Экспериментальная часть. ДЭСО был приготовлен и очищен согласно литературе [11], дистиллирован под вакуумом и выдержан на молекулярном сите. Его чистота, проверенная по ГЖХ, была 99,8%, водное содержание, выявленное ИК-спектрами в области $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, было ниже, чем 0,01%. ДМСО был высушен на молекулярном сите и дистиллирован под низким давлением, в результате чего он имел чистоту 99,9%. Хлорид и нитрат меди (II) высушивались под вакуумом. Все образцы получены прямым смешиванием соответствующих количеств обоих компонентов.

Спектрометрические измерения проводились на спектрофотометре Specord 50 PC (область поглощения $200\text{--}1100\text{ нм}$, оптический путь $1,0$ или $0,1\text{ см}$) при постоянной температуре $20,0\pm 0,3$ ($^{\circ}\text{C}$) с использованием термостата Lauda A100, приложенного к спектрофотометру. Концентрация солей изменялась от 10^{-4} до $2\cdot 10^{-2}\text{ М}$.

Спектрофотометрические данные анализировались с помощью вычислительных программ OriginPro 7.5 и LinkFit 4.1 [12]. Для количественного анализа перекрытых областей применялись производные второго порядка, подробно изученные в [13, 14], с помощью которых определялось число и положение накладывающихся полос.

Результаты и обсуждение. УФ-спектры хлорида и нитрата меди (II) в ДЭСО представлены соответственно на рис. 1 и 2. В обоих случаях новые полосы возникают вокруг 300 нм , как и у растворов хлорида меди (II) в ДМСО [4]. Из рис. 1 следует, что повышение концентрации соли ведет к увеличению интенсивности полосы поглощения (рис. 1, а) и появлению новой полосы в виде плеча около 440 нм (спектры 3 и 4, рис. 1, а'). Надо отметить, что последнее отсутствует в растворах нитрата меди (II) (рис. 2, а'). Общая особенность растворов обеих солей в ДЭСО – неинтенсивное поглощение, обнаруженное в длинноволновых областях (рис. 1, б и 2, б): в 980 и 840 нм соответственно для растворов хлорида и нитрата меди (II). Надо отметить, что в этих областях полосы широкие и фактически их положение не меняется с увеличением концентрации солей.

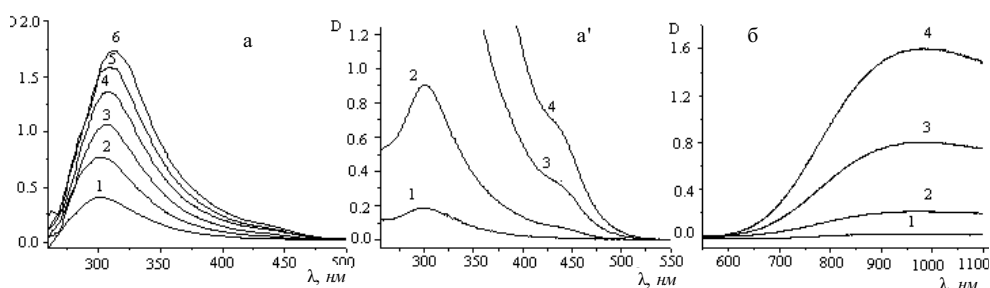


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов ДЭСО– CuCl_2 : (а) $[\text{CuCl}_2]=1) 10^{-4}$, 2) $2\cdot 10^{-4}$, 3) $3\cdot 10^{-4}$, 4) $4\cdot 10^{-4}$, 5) $5\cdot 10^{-4}$, 6) $6\cdot 10^{-4}\text{ М}$; $l=1\text{ см}$; (а',б) $[\text{CuCl}_2]=1) 10^{-3}$, 2) $5\cdot 10^{-3}$, 3) 10^{-2} , 4) $2\cdot 10^{-2}\text{ М}$; (а') $l=0,1\text{ см}$, (б) $l=1\text{ см}$.

При изменении концентрации солей от 10^{-4} до $6\cdot 10^{-4}\text{ М}$ максимум поглощения комплексов с переносом заряда для системы медь (II)–ДЭСО (спектры 1–6, рис. 1, а и 2, а) перемещен от 300 нм к более высоким длинам волн, что является признаком присутствия комплексов более одного типа, как и было

описано для системы $\text{CuCl}_2\text{--DMCO}$ [4]. Однако дальнейшее увеличение концентраций обеих солей в растворе ДЭСО (от 10^{-3} до $2 \cdot 10^{-2}$ M) приводило к перемещению максимума к более низким длинам волн (спектры 1 и 2, рис.1, а'), чего не наблюдалось для ДМСО. Мы полагаем, что при более высоком содержании ДЭСО межмолекулярное взаимодействие между молекулами ДЭСО [15] конкурирует с процессом сольватации между Cu^{2+} и ДЭСО, что может уменьшить процесс комплексообразования. Кроме этого, плечо с низкой интенсивностью в системе $\text{CuCl}_2\text{--ДЭСО}$ появляется между 420–460 нм (спектры 3 и 4, рис. 1, а'), что отсутствует в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--ДЭСО}$ даже при более высоких концентрациях (спектры 3 и 4, рис. 2, а').

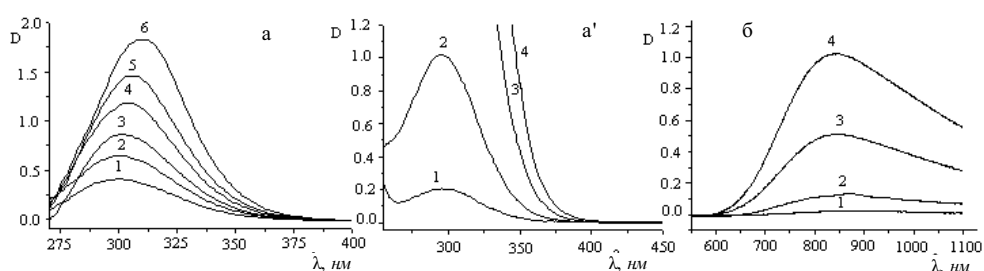


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--ДЭСО}$: (а) $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]=1 \cdot 10^{-4}$, 2) $2 \cdot 10^{-4}$, 3) $3 \cdot 10^{-4}$, 4) $4 \cdot 10^{-4}$, 5) $5 \cdot 10^{-4}$, 6) $6 \cdot 10^{-4}$ M; $l=1$ см; (а',б) $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]=1 \cdot 10^{-3}$, 2) $5 \cdot 10^{-3}$, 3) 10^{-2} , 4) $2 \cdot 10^{-2}$ M; (а') $l=0,1$ см; (б) $l=1$ см.

Получены производные второго порядка спектров поглощения различных комплексов, затем с помощью программы LinkFit 4.1 [12] осуществлялось разложение спектров как для растворов ДМСО, так и ДЭСО для оценки числа и положения накладывающихся полос. На рис. 3 показано разложение УФ-спектра для раствора хлорида меди (II) в ДЭСО, согласно которому в системе $\text{CuCl}_2\text{--ДЭСО}$ формируются комплексы трех типов, тогда как в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--ДЭСО}$ – двух типов.

Максимумы поглощения и константы устойчивости комплексов хлорида и нитрата меди (II) в растворах ДЭСО и ДМСО

Системы	Комплексы	Максимум поглощения, нм	$\log K$
$\text{CuCl}_2\text{--ДЭСО}$	$[\text{Cu}(\text{ДЭСО})]^{2+}2\text{Cl}^-$	303	1,73
	$[\text{Cu}(\text{ДЭСО})_2]^{2+}2\text{Cl}^-$	338	2,81
	$[\text{Cu}(\text{ДЭСО})_3]^{2+}2\text{Cl}^-$	434	2,56
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--ДЭСО}$	$[\text{Cu}(\text{ДЭСО})]^{2+}2\text{NO}_3^-$	273	0,34
	$[\text{Cu}(\text{ДЭСО})_2]^{2+}2\text{NO}_3^-$	305	4,49
$\text{CuCl}_2\text{--ДМСО}$	$[\text{Cu}(\text{ДМСО})]^{2+}2\text{Cl}^-$	265	0,69
	$[\text{Cu}(\text{ДМСО})_2]^{2+}2\text{Cl}^-$	295	3,43
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--ДМСО}$	$[\text{Cu}(\text{ДМСО})]^{2+}2\text{NO}_3^-$	265	0,86
	$[\text{Cu}(\text{ДМСО})_2]^{2+}2\text{NO}_3^-$	288	3,27

Так как мы имеем дело со ступенчатым комплексообразованием, то можно предполагать, что соотношение между медью (II) и ДЭСО в комп-

лексах таково, как представлено в таблице. Здесь также приведены константы устойчивости этих комплексов. Для сравнения представлены также соответствующие данные комплексов, сформированных в системах с ДМСО.

Константы устойчивости определялись с использованием следующего уравнения:

$$K = [M_m L_n] / ([C_M^0 - [M_m L_n]]^m (C_L^0 - [M_m L_n])^n), \quad (1)$$

где $[M_m L_n]$ – концентрация комплексов, C_M^0 и C_L^0 – соответственно начальные концентрации меди (II) и ДЭСО. Поскольку концентрация меди (II) намного меньше, чем концентрация ДЭСО, разумно предположить, что все ионы Cu^{2+} в растворах будут сольватированы молекулами ДЭСО. Принимая во внимание это предположение и то, что $C_L^0 \gg [M_m L_n]$, вычислили константы устойчивости образовавшихся комплексов.

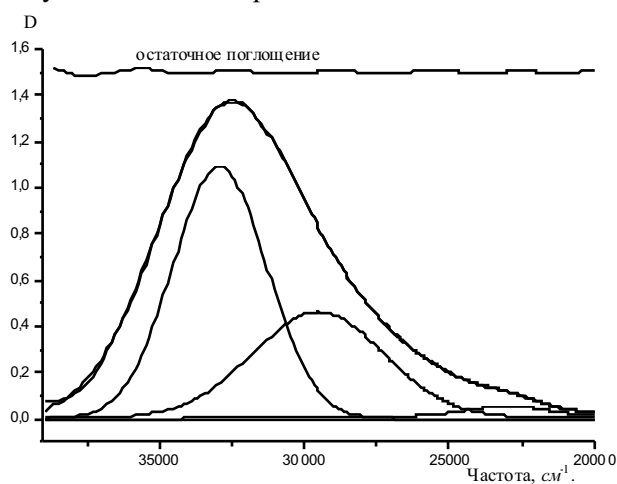


Рис. 3. Разложение УФ-спектра комплексов $CuCl_2$ -ДЭСО с переносом заряда. $[CuCl_2] = 4 \cdot 10^{-4} M$.

сы меди (II) синтезировались с вышеупомянутой стехиометрией [16]. Разложенные кривые также подтверждают эту точку зрения (рис. 3). Таким образом, мы полагаем, что именно эти комплексы являются предметом исследования.

Ранее мы показали, что, в отличие от анионов нитрата, анионы хлорида сольватируются молекулами ДЭСО. Наблюдалось существенное изменение в растворах $LiCl$ -ДЭСО из-за взаимодействия анионов хлорида с водородным атомом CH_2 -группы ДЭСО [7]. Кроме этого, в ИК- и Раман-спектрах растворов $LiCl$ -ДЭСО наблюдалось смещение полосы $C-H$ -колебания в низкочастотную область, что приписывалось вышеупомянутому взаимодействию [8]. Влияние характера аниона на сольватационные свойства в водно-диметилсульфоксидных растворах было показано также на примере хлорида и нитрата алюминия [17]. Итак, разумно предположить, что конкурирующее взаимодействие молекул ДЭСО с анионами хлорида уменьшит сольватацию $Cu(II)$ молекулами сульфоксида.

Таким образом, УФ-спектроскопические измерения, выполненные для систем $CuCl_2$ -ДЭСО и $Cu(NO_3)_2$ -ДЭСО, указывают на присутствие нового

Изменение концентрации солей от 10^{-4} до $6 \cdot 10^{-4} M$ не ведет к существенному изменению ни пикового положения, ни интенсивности накладывающихся полос.

Как следует из последней колонки таблицы, значения K (или $\log K$) больше для тех комплексов, где стехиометрическое отношение между $Cu(II)$ и ДЭСО (ДМСО) = 1:2.

Надо отметить, что со многими лигандами, включая ДМСО, комплексы

поглощения из-за формирования комплекса с переносом заряда. Положения и интенсивность полос зависят от характера аниона. На основе разложения спектров показано, что в системе CuCl_2 -ДЭСО формируются комплексы трех типов, тогда как в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -ДЭСО – двух типов. Однако основным среди разнообразных комплексов является комплекс со стехиометрией $\text{Cu}:\text{ДЭСО}=1:2$.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 19.05.2006

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Hathaway B.J., Underhill A.E. – J. Chem. Soc., 1962, p. 2257.
2. Addison C.C., Sutton D. – J. Chem. Soc. (A), 1966, p. 1524.
3. Fredrick F.C., Johnson K.E. – J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, v. 43, p. 1483.
4. Elleb M., Meullemeestre J., Schwing M.-J., Vierling F. – Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 1477.
5. Amuli C., Meullemeestre J., Schwing M.J., Vierling F. – Inorg. Chem., 1986, v. 25, p. 856.
6. Маркарян Ш.А. – Журн. структурной химии, 1988, т. 29, с. 70.
7. Габриелян Л.С., Маркарян Ш.А. – Журн. физ. химии, 2001, т. 75, с. 1638.
8. Markarian S.A., Gabrielian L.S., Zatikyan A.L., Bonora S., Trincherо A – **Vibrat. Spectrosc.**, 2005, v. 39, p. 220–228.
9. Tomisic V., Simeon V. – Phys. Chem Chem Phys., 1999, v. 1, p. 299.
10. Маркарян Ш.А., Григорян К.Р., Арутюнян Р.С. – Журн. физ. химии, 1995, т. 69, с. 991.
11. Маркарян Ш.А., Тадевосян Н.Т. Синтез и очистка диметилсульфоксида. Патент РА. 2002. № P20000141
12. Loring J.S. – Компьютерная программа LinkFit 4.1, 1996.
13. Antonov L., Stoyanov S. – J. Appl. Spectr., 1993, v. 47, p. 1712.
14. Antonov L., Nedeltcheva D. – J. Chem. Soc. Rev., 2000, v. 29, p. 217.
15. Markarian S.A., Zatikyan A.L., Bonora S., Fagnano C. – J. Molec. Struct., 2003, v. 665, p. 285.
16. Коновалов Л.В., Кукушкин Ю.Н. – Журн. коорд. химии, 1997, т. 23, с. 942.
17. Маркарян Ш.А., Галстян А.С. – Журн. неорганической химии, 1997, т. 42, с. 510.

Հ. Ռ. ՄԱՐԳԱՅԱՆ, Մ. Վ. ԲԵԼԼՈՒՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

ՊՂԻՆՁ(II)-Ի ՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ՆԻՏՐԱՏԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻԷԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴՈՒՄ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԿԼԱՆՄԱՆ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ա մ փ ո փ ու մ

Պղինձ(II)-ի քլորիդի և նիտրատի կոմպլեքսները դիէթիլսուլֆօքսիդում (ԴԷՍՕ) ուսումնասիրվել են էլեկտրոնային կլանման սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով: Պղինձի և ԴԷՍՕ-ի միջև տեղի է ունենում կոմպլեքսազոյացում, որն արտահայտվում է 300 նմ մաքսիմում ունեցող նոր կլանման շերտով՝ պայմանավորված լիցքի տեղափոխմամբ: Դիէթիլսուլֆօքսիդի (ԴՄՍՕ) համար ստացված արդյունքները համեմատվել են գրականությունից հայտնի տվյալների հետ:

Դիֆերենցիալ սպեկտրոսկոպիայի օգնությամբ որոշվել են վերադրված կլանումների թիվը և դիրքը: LinkFit 4.1 հաշվարկային ծրագրի օգնությամբ գնահատվել են լուծույթում առաջացած կոմպլեքսների հավասարակշռության հաստատունի արժեքները:

H. R. SARGSIAN, M. V. BELLUYAN, Sh. A. MARKARIAN

**UV-VIS SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF COPPER (II) CHLORIDE
AND NITRATE COMPLEXES IN DIETHYLSULFOXIDE**

Summary

Copper (II) chloride and nitrate complexes in diethylsulfoxide (DESO) solutions have been investigated by means of UV -Vis spectroscopy. A new absorption band at about 300nm of maximal absorption due to the formation of the charge-transfer complex between copper (II) and DESO has been detected. The results obtained were compared with those for dimethylsulfoxide (DMSO) known also from literature.

Derivative spectroscopy approach has been used to determine the number and positions of overlapping bands. Based on the second-derivative spectrum analysis using Linkfit 4.1 computational program as well, equilibrium constants between different species of complex particles have been estimated.