

– Рнта. Этот борид обнаруживается лишь методом ПЭМ в образце, наплавленном с применением модификатора (рис. 6). Как видно, частицы фазы  $Fe_3Ni_3B$  представляют собой бездислокационные прослойки неправильной формы.

#### Выводы

1. Установлено, что в исследованных материалах (образцах после наплавки) присутствует

шесть различных фаз, а именно: 1.–основная фаза  $Fe-Ni$ ; 2.–фаза  $Fe-Cr-Ni$ ; 3.– фаза  $Fe-Ni$  с ГПУ кристаллической решеткой; 4.–Карбид WC; 5.– карбид  $W_2C$ ; 6.– борид  $Fe_3Ni_3B$ .

2. Показано, что распределение фаз не связано с границами раздела. Лишь выделения мелких частиц WC, обнаруженные методом ЛРСА, были расположены на локальных границах.

#### □Авторы статьи:

Смирнов  
Александр  
Николаевич,  
докт. техн. наук,  
проф. каф. «Техно-  
логия машино-  
строения» КузГТУ.  
Тел. 8-3842-44-14-93

Князьков  
Константин  
Викторович,  
аспирант каф. «Ма-  
лого бизнеса в сва-  
рочном производст-  
ве» АлтГТУ.  
Тел. 8-3842-44-14-94

Радченко  
Михаил  
Васильевич,  
докт. техн. наук, про-  
фессор, зав. каф. «Ма-  
лого бизнеса в сва-  
рочном производстве»  
АлтГТУ.  
Тел. 8-385-2-29-07-65

Князьков  
Виктор  
Леонидович,  
канд. техн. наук,  
доцент, каф. «Тех-  
нология машино-  
строения» КузГТУ.  
Тел. 8-385-2-29-07-65

Козлов  
Эдуард  
Викторович,  
докт. физ.-мат. на-  
ук, профессор, зав.  
каф. физики ТГАСУ.  
Тел. 8-382-2-65-42-63

**УДК: 547.288.4**

**А.В. Суховерская, Н.М. Ким, Н.Н. Чурилова, Н.Г. Малюта**

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИМА 3,5-ДИЗАМЕЩЕННОГО-4-ИЗОКСАЗОЛОНА С АЦЕТАТОМ МЕДИ (II)

Оксими являются традиционным классом хелатообразующих лигандов широко используемых в координационной и аналитической химии, экстракционной металлургии [1], для селективного разделения ионов металлов и др.[2] Присутствие слабоосновного атома азота и слабокислых гидроксильных групп объясняет наличие амфотерных свойств оксимов, которые способны образовывать комплексы различного состава с переходными металлами ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Co^{3+}$ ).

Ранее нами была изучена возможность и границы реакций комплексообразования нитрата никеля (II) и хлорида кобальта (II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона в этаноле спектрофотометрическим методом. Было установлено, что комплексы  $Ni$  (II) и  $Co$  (II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона в качестве лиганда в этаноле образуется только в присутствии концентрированного аммиака [3].

Рентгеноструктурным анализом оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов доказано, что фенильные группы развернуты относительно изоксазолиновых циклов [4]. Показано, что координация лигандов осуществляется через азот и кислород оксимной группы и изоксазолинового кольца за счет свободной пары электронов.

#### Экспериментальная часть

Оксим получали оксимирированием 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона [5]. Ацетат меди получали из сульфата меди (II), через промежуточное образование карбоната меди (II) [6]. Синтез комплексного соединения меди (II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона

осуществлялся по методике [7].

Фотометрические исследования взаимодействия оксима с ацетатом меди (II) проводили с использованием спектрофотометра ПЭ-5400 УФ. Спектры поглощения электромагнитного излучения снимали в ультрафиолетовой области в интервале длин волн 200–400 нм. ИК спектры 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона и комплекса Cu (II) с оксимом сняты на приборе ИК-ФУРЬЕ спектрометре ФСМ 1202 в области частот 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . Использована стандартная методика запрессовывания образцов в таблетки с бромидом калия.

#### Обсуждение результатов

В начале эксперимента проводили подбор рабочей концентрации оксима в этаноле, чтобы оптическая плотность растворов не превышала 3. В качестве раствора сравнения использовали этанол. Получили, что растворы оксима в этаноле с концентрацией 1–0,01 мг/мл использовать нельзя, так как оптическая плотность превышает 3 (максимальное значение оптической плотности на приборе). Поэтому были сняты следующие спектры поглощения: спектр поглощения чистого оксима в этаноле с концентрацией 0,005 мг/мл (кривая 2), спектр поглощения ацетата меди (II) с концентрацией 0,0075 мг/мл (кривая 3) и спектр поглощения смеси оксима (0,005 мг/мл) и ацетата меди (0,0075 мг/мл) (кривая 1, рис.1). Из рис.1 видно, что взаимодействие оксима и Cu (II) при данных малых концентрациях отсутствует. Интенсивность поглощения смеси примерно равна сумме интенсивностей поглощения чистого оксима и ацетата меди

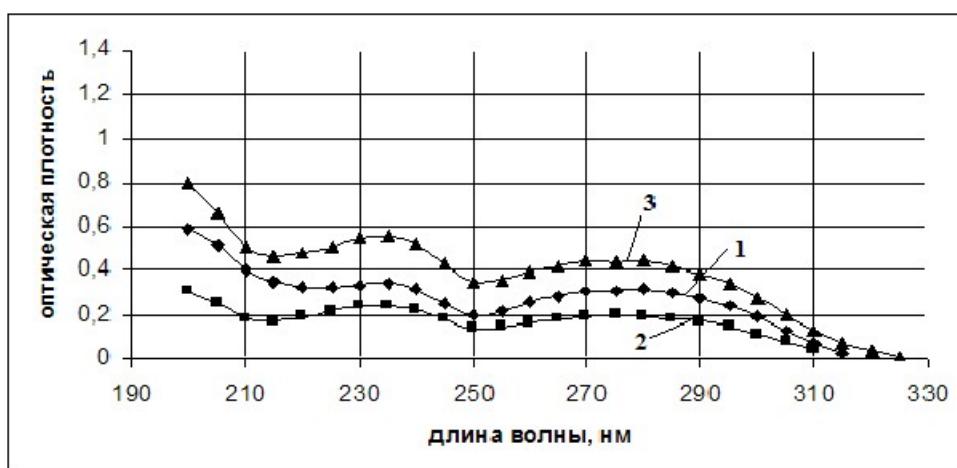


Рис. 1. Спектры поглощения оксими в этаноле различной концентрации, мг/мл



Рис.2. Спектры поглощения растворов смеси оксими и соли меди (II) через разные промежутки времени

во всем диапазоне длин волн 200–400 нм.

Поэтому далее были использованы более концентрированные растворы оксими. Для эксперимента была выбрана концентрация оксими в смеси с солью меди (II) 0,1 мг/мл и концентрация раствора ацетата меди 0,075 мг/мл. В качестве раствора сравнения использовали раствор оксими в этаноле с концентрацией 0,1 мг/мл (дифференциальный метод). При этом оптическая плотность чистого оксими исключается из оптической плотности смеси растворов и все поглощение электромагнитного излучения можно отнести за счет образования соединений оксими и Cu (II) (рис.2).

Раствор соли меди (II) с концентрацией 0,075 мг /мл в изучаемом интервале длин волн практически не поглощает электромагнитного излучения, если в качестве раствора сравнения использовать раствор оксими с концентрацией 0,1 мг/мл. На рис. 2 кривые поглощения 1 и 2 относятся к поглощению растворов смеси оксими и соли меди, снятые через 10 минут после смешения и через 1 час. Кривые практически совпадают. Затем этот же раствор был отфотометрирован через неделю (кривая 3). У чистого оксими максимум при малых длинах волн не реализуется, а проявляется только плечо в спектре поглощения, в спектре присутст-

#### Характеристические полосы ИК спектров синтезированного оксими и комплекса с ацетатом меди

Соединение	ИК спектры, $\nu$ , см $^{-1}$					
	C=N (изоксазолинового кольца)	N-O (изоксазолинового кольца)	C-C (ароматического ядра)	-OH (оксимной группы)	-CH (ароматического ядра)	M-N
оксими	1550	963 939	1497 1448	3283	820-734	-
комплекс	1607	963 939	1448	3406 3299	820-690	565 497

вуют два максимума поглощения при 235 нм и 275 нм. Из рис. 2 следует, что максимумы поглощения смеси растворов оксима и ацетата меди соответствуют длинам волн 220 нм, 250 нм и 300 нм. Максимумы в спектрах поглощения смеси растворов оксима и соли меди смещены вправо относительно максимумов поглощения чистого оксима (батохромное смещение). Достаточно большая оптическая плотность смеси растворов оксима и соли меди (II) объясняма образованием комплексных соединений Cu (II) и оксима, так как поглощение чистого оксима исключено введением раствора сравнения оксима с концентрацией 0,1 мг/мл, а также ацетат меди не поглощает в этой области спектра. Отсюда можно сделать вывод, что оксим и медь (II), возможно, образуют комплексные соединения.

Ранее нами установлено, что взаимодействие оксима 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона с солями Ni (II), Co (II) и Mn (II) можно отнести к реакциям, сопровождающимся сохранением

фрагмента C=N-OH [8-10], что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

В ИК спектре синтезированного комплекса Cu (II) с оксимом в качестве лиганда наблюдается смещение полосы поглощения OH-группы оксима на 123 см<sup>-1</sup> по сравнению с исходным лигандом (табл.), что возможно свидетельствует об участии OH-группы оксима в комплексообразовании.

Также в ИК спектре синтезированного комплекса значительно растет интенсивность полос при 565 и 497 см<sup>-1</sup> по сравнению с исходным лигандом. Полосы при 565 и 497 см<sup>-1</sup> отнесены к колебаниям ν(M-O) и ν(M-N) соответственно [11-13].

Таким образом, согласно данным фотометрического анализа и ИК спектроскопии можно предположить образование комплексного соединения Cu (II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона, причем координация лиганда с металлом осуществляется также через азот и кислород оксимной группы и изоксазолинового кольца.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dong W.-K. Structural characterization of two copper(II) complexes with oxime-type ligands / W.-K. Dong, Sh.-Sh. Gong, Y.-X. Sun, J.-F. Tong, J. Yao // Журн. структурн. химии. – 2011. – Т. 52. – №5. – С. 1043-1049.
2. Страшнова С.Б. Синтез и изучение комплексообразования три- и тетранитрофлуоренон-9-оксимов с 3d-металлами. Кристаллическая и молекулярная структура сольватов (1:1) 2,4,5,7-тетранитрофлуоренон-9-оксима с ацетонитрилом / С.Б. Страшнова, О.В. Авраменко, А.В. Чураков, В.С. Сергиенко, О.В. Ковальчукова, Б.Е. Зайцев // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53. – №10. – С. 1697-1701.
3. Суховерская А.В. Спектрофотометрическое исследование способности оксима 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона к комплексообразованию / А.В. Суховерская, Н.М. Ким, Н.Г. Малюта // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 14-16.
4. Суховерская А.В. Синтез и кристаллическая структура 3,5-дизамещенных-4-гидроксиимино-2-изоксазолинов / А.В. Суховерская, Т.Г. Черкасова, Н.Г. Малюта, Н.Н. Чурилова // Естеств. и технич. науки. – 2005. – № 6(20). – С. 48-53.
5. Суховерская А.В. Особенности синтеза оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов / Н.Г. Малюта, А.В. Суховерская // Вестник КузГТУ.. – 2009. – № 2. – С. 104-106.
6. Корякин Ю.В. Чистые химические вещества. Руководство по приготовлению неорганических реагентов и препаратов в лабораторных условиях / Ю.В. Корякин, И.И. Ангелов. – М.: «Химия». – 1974 г.
7. Суховерская А.В. Синтез комплексных соединений никеля(II) с оксимами 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов / Н.Г. Малюта, Н.Н. Чурилова, А.В. Суховерская, О.В. Дымова // Вестник КузГТУ, 2004, № 6-2. – С. 49-50.
8. Грановский Д.А. Металлопромотируемые реакции оксимов / Д.А. Грановский, В.Ю. Кукушкин // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 2. – С. 125-140.
9. Бокач, Н.А Присоединение HO-нуклеофилов к свободным и координированным нитрилам / Н.А. Бокач., В.Ю. Кукушкин // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 2. – С. 164 -182.
10. Hutton, A.T. Transition metal-carbon bonds, Part 56. Attack on allene complexes of type cis-[PtCl<sub>2</sub>-(PR<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)] by the ambident nucleophile, acetoxime: crystal structure of [PtCl(PMe<sub>2</sub>Ph)(ON(=CMe)CH=CMe)] / A.T. Hutton, D.M. McEwan, B.L. Show, S.W. Wilkinson // Chem. Soc., Dalton Trans. – 1983. – №9. – Р. 2011-2013.
11. Спицин, В.И. Комплексные соединения хром (III) с гетероциклическими оксимсодержащими лигандами / В.И. Спицин, М.Г. Фелин, Ю.В. Сальников, В.Ю. Плоткин, Н.А. Субботина, А.И. Жиров // Журн. неорган. химии. – 1982. – Т.27. - № 9. – С.1593-1594.
12. Накамото, К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. – М: Мир, 1966. – 411 с.
13. Суховерская, А.В. Синтез комплексных соединений никеля (II) с оксимами 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов / Н.Г. Малюта, Н.Н. Чурилова, А.В. Суховерская, О.В. Дымова // Вестник КузГТУ, 2004, №6-2. – С.49-50.

### □ Авторы статьи

Малюта Надежда Григорьевна канд. хим. наук, доцент каф. технологии основного органического синтеза- КузГТУ тел.: 8-905-964-36-58	Суховерская Алена Владимировна канд. хим. наук, ассистент каф. общей и биоорганиче- ской химии КемГМА e-mail: <a href="mailto:cav-79@yandex.ru">cav-79@yandex.ru</a>	Чурилова Нина Николаевна, канд. хим. наук, доцент каф. химии и технологии неорганических веществ КузГТУ, тел.: 8-905-913-50-94	Ким Нина Михайловна, канд. хим. наук, доцент каф. технологии переработки пластических масс КузГТУ, тел.: 8-913-297-31-98
--	---	--	--