

УДК: 547.288.4

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

**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ NI(II)
С ОКСИМОМ 3-ФЕНИЛ-5,5-ПЕНТАМИЛЕН-4-ИЗОКСАЗОЛОНА
В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ**

Ранее нами была установлена способность оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов к взаимодействию с солями Ni (II), Co (II), Mn (II) в условиях реакции Чугаева [1-3]. Согласно известным литературным данным в подавляющем большинстве комплексов оксимов с металлами координация осуществляется через атом азота, однако известны случаи, когда донорным атомом в молекуле оксима является кислород [4]. В результате исследований нами установлено, что взаимодействие оксима 3-фенил-5,5-пентамилен-4-изоксазолона (далее оксим) с солями Ni (II), Co (II) можно отнести к реакциям с сохранением оксимного фрагмента (C=N-OH).

В продолжение исследований взаимодействия

NH₃·H₂O (концентрированный раствор). Исследование возможности образования комплекса Ni (II) с оксимом в качестве лиганда в этаноле проводили, снимая электронные спектры поглощения в видимой области спектра в интервале 310-400 нм на, фотометре КФК-3, так как при длинах волн более 400 нм и для оксима, и для комплекса поглощение незначительно.

ИК спектры растворов и осадков снимали на приборе BRUKER Vector-22 в области частот 4000-400 см⁻¹. Для осадков использована стандартная методика запрессовывания образцов в таблетки с бромидом калия. ИК спектры интерпретированы согласно работ [6-10].

Первоначально был снят спектр поглощения

Таблица 1. Характеристики изучаемых растворов

Опыт	C (оксима), мг/мл	C (соли Ni ²⁺), мг/мл	Количество капель NH ₃ · H ₂ O	Раствор сравнения	λ_{\max}	E при λ_{\max}
1	2,0	4,7	5	этанол	360	1,238
2	2,0	4,7	5	раствор 5	360	1,147
3	2,0	4,7	-	этанол	325	0,632
4	2,0	-	-	этанол	325	0,638
5	-	4,7	5	этанол	310	0,266
6	-	4,7	-	этанол	310	0,210

солей двухвалентных металлов с оксимами 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов в зависимости от растворителя и специфической структуры оксима, устанавливая возможности и границы этой реакции, нами была изучена возможность комплексообразования нитрата никеля (II) с оксимом в этаноле.

Для проведения экспериментов использовали оксим, полученный по методике работы [5], Ni(NO₃)₂·6H₂O, квалификации "хч", этанол 96%,

оксима в этаноле и определено, что λ_{\max} поглощения равна 325 нм (рис.3, кривая 4). Затем была снята зависимость оптической плотности от концентрации оксима при $\lambda=325$ нм, для определения области концентраций, в которой выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера, и был сделан выбор концентрации с оптимальными значениями оптической плотности (рис. 1).

В соответствии с данными, приведенными на рис. 1, для исследований лучше использовать

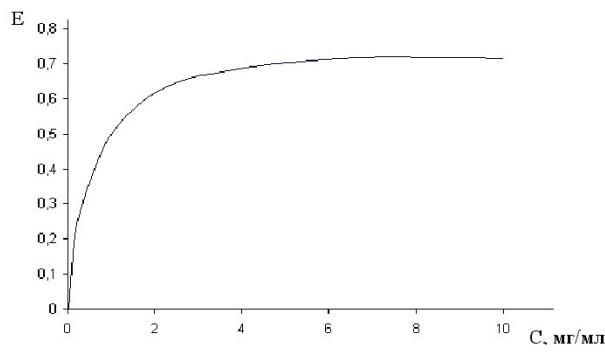


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от концентрации оксима

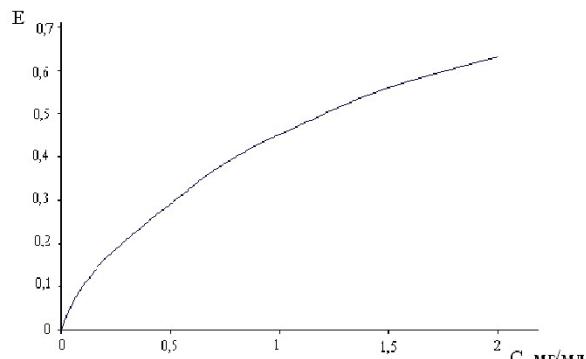


Рис.2. Выбор концентрации с оптимальным значением оптической плотности

растворы с концентрацией оксима, не превышающей 2 мг/мл, так как для больших концентраций величина оптической плотности практически перестает зависеть от концентрации. Такое поведение кривой, возможно, объясняется известным для оксимов образованием димеров и тримеров [11].

На основании экспериментальных данных были построены калибровочная кривая для спиртового раствора оксима в интервале 0,1-2,0 мг/мл, в котором наблюдаются небольшие отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера (рис. 2). В последующих опытах использовали спиртовые растворы оксима, в которых концентрация оксима после смешения со спиртовым раствором соли никеля составляет 2 мг/мл, так как именно этой концентрации соответствует оптимальные значения оптической плотности. В экспериментах использовали растворы оксима с концентрацией 4 мг/мл и соли никеля (II) с концентрацией 9,4 мг/мл. Растворы смешивали в объемном соотношении 1:1, что обеспечивало в системе отношение оксим:соль, равное 1:2, что сообразуется со структурой лиганда. Для определения возможности образования комплекса никеля с оксимом были сняты электронные спектры поглощения растворов, приведенных в табл.1.

Спектры поглощения растворов 1-6 приведены на рис.3.

Обсуждение результатов

Экспериментально доказано, что комплексообразование соли никеля (II) с оксимом

осадком выдерживали сутки, осадок отфильтровывали через фильтр Шотта, затем снимали спектры поглощения растворов 5 и 6. Максимум поглощения никеля находится левее 310 нм, причем кривая 5 (рис.3) располагается выше, чем кривая 6, несмотря на то, что никеля в растворе 5 по сравнению с раствором 6 меньше. Большую интенсивность, скорее всего, дают соединения никеля с аммиаком, которые не выпадают в осадок. На кривой поглощения раствора 4, содержащего только оксим наблюдается максимум поглощения при длине волны 325 нм. Добавление соли никеля к раствору оксима ничего не меняет в поглощение электромагнитного излучения и кривая поглощения раствора 3, содержащего оксим и никель практически накладывается на кривую 4. Это свидетельствует о том, что в данных условиях (без добавления $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) комплекс оксима с солью никеля не образуется.

Добавление к смеси оксима и никеля нескольких капель концентрированного раствора аммиака (раствор 1, табл.1) приводит к смещению максимума поглощения в сторону более длинных волн (кривая 1, $\lambda_{\max}=360$ нм) и резкому увеличению интенсивности поглощения электромагнитного излучения.

В растворе 5, как и в растворе 1 при добавлении нескольких капель концентрированного аммиака выпадает осадок гидроксида никеля, который через сутки отфильтровывали, а для фильтрата снимали кривую поглощения (кривая 5 на рис. 3).

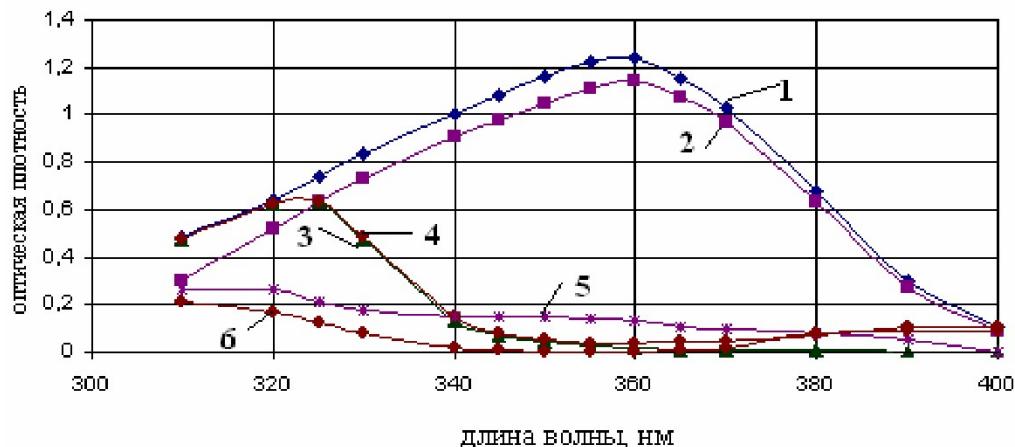


Рис.3. Спектры поглощения растворов 1-6. Номер кривой соответствует номеру раствора в таблице 1

в качестве лиганда возможно только в присутствии аммиака, поэтому снимали спектры поглощения не только раствора соли никеля (II) (раствор 6 в табл.1), но и раствора соли никеля (II) с добавлением аммиака, согласно методики [1] (раствор 5 в табл.1). При добавлении аммиака к спиртовому раствору соли никеля выпадает зеленоватый осадок аммиаката никеля. Раствор с

Кривая 2 соответствует поглощению раствора 2, состав которого совпадает с составом раствора 1, но в качестве раствора сравнения использовали раствор 5 для того, чтобы устранить поглощение всех веществ, кроме комплекса. Кривая 2 проходит ниже кривой 1, так как оптическая плотность раствора 5 больше оптической плотности этилового спирта, который

Таблица 2. Спектры поглощения изучаемых растворов в водном растворе спирта

Опыт	C (оксима), мг/мл	C (соли Ni^{2+}), мг/мл	Количество капель $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Раствор сравнения	λ_{\max}	E при λ_{\max}
7	2,0	11,75	5	этанол+ H_2O	355	1,200
8	2,0	11,75	5	раствор 10	350	1,005
9	1,33	-	-	этанол+ H_2O	320	0,538
10	-	11,75	5	этанол+ H_2O	370	0,239

Таблица 3. Характеристика изучаемых растворов

Опыт	Соотношение оксим:соль никеля, моль	C (оксима), мг/мл	C (соли Ni^{2+}), мг/мл	Количество капель $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	λ_{\max}	E при λ_{\max}
11	5:1	2,0	0,47	5	355	1,265
12	10:1	2,0	0,235	5	350	1,153
13	2:1	2,0	1,2	5	350	1,089
14	3,5:1	2,0	0,7	5	350	1,026

использовали в качестве раствора сравнения в опыте 1.

Согласно данным литературы [12, 13] комплексообразование платины с азосоединениями приводит к батохромному смещению (в сторону более длинных волн) λ_{\max} на 30-50 нм и значительному увеличению интенсивности поглощения электромагнитного излучения. В случае взаимодействия нитрата никеля (II) с оксимом в присутствии нескольких капель концентрированного аммиака наблюдается такой же эффект. Раствор оксима в спирте, а также раствор оксима в спирте с добавлением никеля (без аммиака) имеют максимумы поглощения при 325 нм. Оптическая плотность при этом составляет 0.630. Раствор оксима в спирте с добавлением никеля и нескольких капель концентрированного аммиака имеет максимум поглощения при 360 нм и оптическую плотность, равную 1.240. Исходя из полученной информации можно сделать вывод о том, что соль никеля (II)

образует комплекс с изучаемым оксимом. Повышение температуры реакции до 60 °C не влияет на положение и интенсивность полосы поглощения комплекса. Увеличение соотношения оксима и соли никеля до 1:5 дает максимум поглощения при 350 нм и оптическую плотность 1.080. Использование в качестве растворителя в этой реакции смеси воды и этанола в соотношении 1:1 дает примерно такую же картину (табл. 2).

В предыдущих опытах, как было указано выше, в растворах выдерживали соотношение оксим:соль никеля 1:2, так как предполагали, что в молекуле оксима донорными атомами могут быть азот и кислород. Для выяснения оптимального соотношения оксима и спирта в смеси для получения комплекса были сняты спектры поглощения систем, приведенных в табл. 3. Спектры поглощения представлены на рис. 4. В качестве раствора сравнения использовали этанол. При слиянии растворов оксима (4 мг/мл) и добавлении аммиака осадка

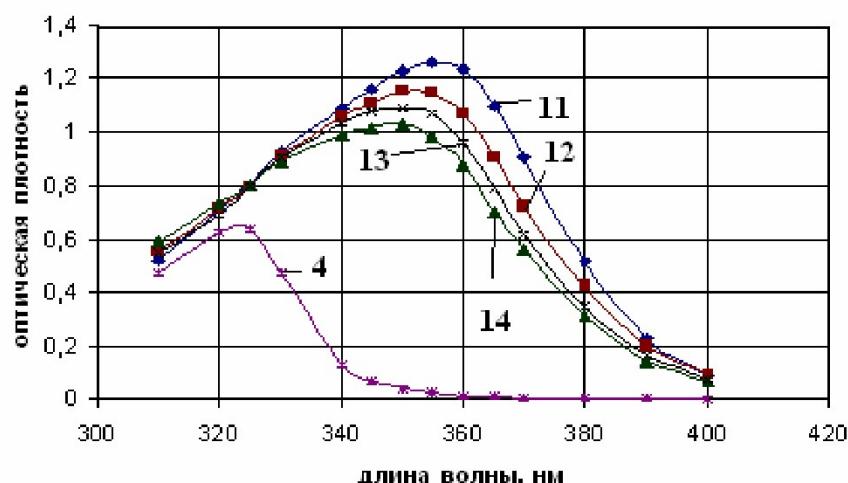


Рис.4. Спектры поглощения растворов 11-14. Номер кривой соответствует номеру раствора в таблице 3

Таблица 4. Системы для ИК спектров

Системы	Агрегатное состояние	C (оксима), мг/мл	C (соли (Ni^{2+})), мг/мл	Количество капель $NH_3 \cdot H_2O$
1	жидкость	2,0	-	-
2	жидкость	2,0	4,7	5
3	жидкость	-	4,7	5
4	твердый осадок	2,0	4,7	5
5	твердый осадок	-	4,7	5

не было, так как не было избытка Ni (II) (табл. 3). Объем смеси доводили до 10 мл этанолом.

Из таблицы видно, что увеличение числа молекул оксима, приходящееся на один моль никеля, от 2 до 5, приводит к увеличению оптической плотности, при дальнейшем увеличении до 10 оптическая плотность немного снижается. Из табл. 1 и 3 можно заключить, что на величину оптической плотности комплекса соотношение оксим : никель не оказывает сильного влияния.

Природа растворов **1-3** и осадков **4, 5** определена методом ИК-спектроскопии (системы для ИК спектров представлены в табл.4). ИК спектры растворов **1-3** идентичны, по ним нельзя

сделать вывод о возможности комплексообразования, так как в них не появились новые полосы поглощения или ИК спектр этанола закрывает возможные полосы поглощения комплекса. ИК спектры осадков также полностью совпадают (осадки, по-видимому, представляют собой соединения соли никеля (II) с аммиаком и этанолом).

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что в этиловом спирте комплекс Ni (II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона образуется при добавлении нескольких капель концентрированного раствора аммиака.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Черкасова Т.Г., Суховерская А.В., Чурилова Н.Н., Малюта Н.Г. Получение и исследование комплексных соединений никеля(II) и кобальта(II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 12. С.43-44.
- Суховерская А.В., Дымова О.В., Малюта Н.Г., Чурилова Н.Н. Взаимодействие нитрата никеля, хлоридов кобальта и марганца с оксимами 3,5-дизамещенных-4-изоксазолона в качестве лигандов // Матер. IX Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Плес. 2004. с.58.
- Малюта Н.Г., Ким Н.М., Суховерская А.В. Изучение некоторых физико-химических свойств оксимов на основе 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов // Вестник КузГТУ. 2006. № 2-06. С. 78-80.
- Пешкова В.М. Оксими. / В.М. Пешкова. В.М. Савостиная, Е.К. Иванова. - М.: Наука, 1977. - 240с.
- Суховерская, А.В., Черкасова Т.Г., Малюта Н.Г., Чурилова Н.Н. Синтез и кристаллическая структура 3,5-дизамещенных-4-гидроксиимино-2-изоксазолинов // Журнал естественных и технических наук. 2005. № 12. С. 48-53.
- Сильверстейн Р., Баслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир. 1977. 592 с.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и Списо строение органических соединений. – М.: Мир, 1965.207 с.
- Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. – М: Мир, 1966. 411 с.
- Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. – М.: Мир, 1971. 318 с.
- Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1982.328 с.
- Курчи, Г.А., Зимина Л.М. Самоассоциация оксимов и структура полосы $\nu(OH...)$ в ИК спектрах // Журн. структурн. химии. 1988. Т. 29. №4. С.70-74.
- Гельфман М.И., Кирсанова Н.В. Комплексы платины (II) с метиловым оранжевым// Журнал неорганической химии.1996. Т. 41. №1. С. 108.
- Гельфман М.И., Кирсанова Н.В. Комплексы платины (II) с метиловым красным// Журнал неорганической химии.1996. Т. 41.№ 7. С. 1138.

□ Авторы статьи:

Малюта
Надежда Григорьевна
- канд.хим.наук, доц. каф.
технологии основного
органического синтеза

Ким
Нина Михайловна
- канд.хим.наук, доц. каф.
технологии переработки
пластиических масс

Суховерская
Алена Владимировна
- аспирант каф. химии и
технологии
неорганических веществ