

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК: 54-386: [546.732+546.742]: 574.288.4

Н.Г. Малюта, Н.Н. Чурилова, А.В. Суховерская, О.Е. Заборина

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ ЕВРОПИЯ (III), НЕОДИМА (III), НИКЕЛЯ (II), КОБАЛЬТА (II) С ОКСИМАМИ 3,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ-4-ИЗОКСАЗОЛОНОВ

Ранее нами была исследована способность оксимов 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолон (1) и 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолон (2) к взаимодействию с солями Ni (II), Co (II) и Mn (II) в условиях реакции Л.А. Чугаева (в этаноле). Показано, что комплексные соединения в этих условиях образует только оксим (1) [1, 2]. На основании изучения физико-химических свойств оксимов было заключено, что неспособность оксима (2) к комплексообразованию связана со стерическими эффектами и что различная сольватация оксимов молекулами этилового спирта не влияет на протекание реакций [3]. Исходя из того, что растворитель в химической системе является одновременно и средой и химическим реагентом, рассматривая смену растворителя как способ управления химическим процессом, мы изучили взаимодействие солей европия (III), неодима(III), никеля (II), кобальта (II) с оксимами (1) и (2), расширив круг протонных и апротонных растворителей [4]. Полученные соединения представляют собой окрашенные мелкокристаллические вещества нерастворимые в воде, этиловом и изопропиловом спиртах, ацетоне, ДМСО, ДМФА, ацетонитриле, гексане, циклогексане. Нерастворимость соединений в протонных и апротонных раствори-

телях может свидетельствовать о прочной связи в молекуле или ионов в кристаллической решетке [5]. В кристаллах лигандов (1) и (2) молекулы связаны между собой в бесконечные длинные цепочки с помощью водородных связей. Вероятно и то, что полученные комплексные соединения представляют собой цепочки, образованные по типу «голова-хвост» [6, 7].

Содержание металла в полученных соединениях определяли гравиметрически: никеля – в виде диметилглиоксимата никеля [8], кобальта – в виде оксиднолиата кобальта [9, 10]. Количественное содержание Eu (III) и Nd (III) определили по магнитной восприимчивости. Эффективные магнитные моменты Eu (III) и Nd (III) соответствуют табличным данным [11, 12].

Особенности строения комплексных соединений установлены методом ИК-спектроскопии по смещению основных полос поглощения группировок атомов оксимов (1) и (2).

В ИК-спектрах полученных соединений присутствуют полосы поглощения с частотами 525-500 и 497 см^{-1} , которые отнесены к колебаниям ν (M-N), согласно литературным данным [13].

Хлорид кобальта (II) с оксимом (2) в изопропиловом спирте приводит к соединению, в спектре

Таблица 1. Растворители в реакциях комплексообразования солей Eu (III), Nd (III), Ni (II), Co (II), с оксимами 3,5-дизамещенных-4-изоксазолон

№ соединения	Формула лигандов и солей	№ лиганда	Растворитель		Цвет осадка
			протонный	апротонный	
1	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$				
2	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$				
3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	Этанол		Бежевый
4	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	2-пропанол		Темно-бежевый
5	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2	2-пропанол		Темно-зеленый
6	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2		Ацетон	Бежевый
7	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	2-пропанол		Темно-зеленый
8	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2	2-пропанол		Болотный
9	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2		Ацетон	Темно-зеленый
10	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	Этанол		Белый
11	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2	2-пропанол		Белый
12	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1	Этанол		Светло-розовый
13	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2	2-пропанол		Светло-розовый
14	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1		ДМФА	Светло-зеленый
15	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	Этанол		Светло-зеленый
16	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	2-пропанол		Светло-зеленый
17	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2	2-пропанол		Светло-зеленый

Таблица 2. ИК-спектры и магнитный момент соединений Eu (III), Nd (III), Ni (II), Co (II), с оксимами 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов в качестве лигандов в протонных и апротонных растворителях

№ соединения	ИК спектры, ν , cm^{-1}							$\mu_{\text{эфф}}$, МБ
	C=N (оксимной группы и изоксазалинового кольца соответственно)	C-C (ароматического ядра)	ОН (оксимной группы)	-CH (бензольного кольца)	N-O (изоксазалинового кольца)	-ОН (свободная)	M-N	
1	1637 1550	1497 1448	3288	820-734	963 939	-	-	
2	1644 1550	1498 1431	3285 3257	772 711	967 919	-	-	
3	1620 1550	1495 1430	3380	790 700	975 940	-	525 480	
4	1600 1545	1465	3410	795 705	960 895	3630	520 495	
5	1600 1550	1495 1430	3420	790 700	980 900	-	520 500	
6	1615 1555	1498 1400	3370 3320	770 705	970 935	-	515 475	
7	1625	1490 1440	3300 3400	695	970 935	-	480 415	
8	1620 1520	1480 1450	3310 3415	780 695	920	3625	496	
9	1645 1555	1500 1460	3340 3430	780 710	980 920	-	500 485	
10	1605	1501 1400	3384	682 845	1073 1025	-	495	1,93
11	1632	1502 1394	3426	693 849	1073	-	490	1,95
12	1638	1497 1404	3387	690	1122 985	-	495	3,24
13	1637	1497 1398	3395	848	1123 984	-	490	2,84
14	1645	1448 1378	3292	766 690	1028, 963	3640	515 477	
15	1638 1549	1497 1448	3288	820-690	963 939	3644	515 497	
16	1620 1525	1490 1410	3290 3250	760 701 695	960 895	3640	500 497	
17	1630 1550	1505 1435	3295 3270	780 695	970 925	3650	510 490	

которого наблюдается полоса свободной –ОН группы. Оксим (2) с нитратом кобальта (II) в изопропиловом спирте и ацетоне образует соединения, спектры которых идентичны (выход в ацетоне меньше по сравнению с изопропиловым спиртом, и составляет 59% и 74% соответственно). В ИК-спектрах полученных соединений (5) и (6) отсутствует полоса свободной –ОН группы, наблюдаемая в спектре соединения (8) (табл. 1, 2), что говорит о различном составе образующихся соединений и свидетельствует о влиянии растворителей на образование и состав комплекса и согласуется с имеющимися литературными данными.

Например, при комплексообразовании неорганических солей с краун-эфирами в донорных органических растворителях решающее значение имеет весь комплекс электронных и пространст-

венных факторов, создаваемых атомом металла, краун-эфиром и растворителем. В зависимости от природы растворителя и соли металла образуются комплексы разного состава [14]. Оксим (2) в этаноле комплекса не образует.

Нитрат кобальта (II) с оксимом (1) в качестве лиганда (L) в различных растворителях (2-пропанол, этанол) приводит к получению соединений, в спектрах которых присутствует полоса свободной гидроксильной группы, что свидетельствует также о том, что в различных растворителях образуются соединения разного состава.

Хлорид кобальта (II) с оксимом (1) реагирует как в этаноле, так и 2-пропаноле. Но при этом наблюдается присутствие свободной –ОН группы только в случае использования в реакции как растворителя этилового спирта, что говорит о различии в составе получаемых соединений в различ-

ных растворителях. Возможно, что это различие объясняется прочностью образующихся сольватных оболочек оксимов.

Взаимодействие солей редкоземельных элементов Eu (III) и Nd (III) с оксимами (1) и (2) в различных растворителях приводит к соединениям, согласно данным ИК-спектроскопии, одинакового состава общей формулы $M(III) \cdot L \cdot A_{1-3}$ (где А – хлориды, сульфаты, нитраты). В ИК-спектрах этих соединений наблюдается сильное смещение полос поглощения относительно спектров исходных лигандов (оксимов) и изменение интенсивности полос, что свидетельствует о влиянии на результат взаимодействия заряда иона металла.

Формулы солей, цвет кристаллов, растворители, данные ИК-спектроскопии полученных соединений и лигандов, представлены в табл. 1, 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры синтезированных соединений регистрировали при комнатной температуре на

спектрометре с Фурье преобразованием FTIR «Tensor 27» фирмы Bruker с приставкой диффузного отражения «Fasydiff» фирмы PIKE в интервале частот 4000-400 см^{-1} .

Для определения удельной магнитной восприимчивости использовали метод Фарадея, измерения проводили при 298 К, в качестве эталона использовали соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Синтез комплексных соединений. Навеску соли M^{2+} или M^{3+} растворяли в 100 мл воды. Раствор нагревали до 80 °С, прибавляли 5 мл 1% раствора оксима (1) или (2) в растворителе (этанол, изопропиловом спирте, ацетоне, ДМСО или ДМФА) на каждые 10 мг M^{2+} или M^{3+} . Раствор нагревали на кипящей водяной бане, по каплям добавляли 2н раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до появления запаха аммиака. Раствор нагревали еще некоторое время, а затем оставляли на 12 часов. Выпавший осадок отфильтровали через стеклянный фильтр Шотта и промывали на фильтре холодной водой, сушили при 110-120 °С до постоянной массы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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-пентаметил-4-изоксазола // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2005. т. 48. № 12. с.43-44.
2. 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-изоксазолон в качестве лигандов // Матер. IX Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Плес. 2004. с.58.
3. Малюта Н.Г., Ким Н.М., Суховерская А.В. Изучение некоторых физико-химических свойств оксимов на основе 3,5-дизамещенных-4-изоксазолон // Вестн. КузГТУ. 2006. № 2, с. 78-80.
4. Фиалков, Ю.Л. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: Химия, 1990. 240с.
5. Бокий, Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971. 400 с.
6. Водородная связь / Под ред. Соколова Н.Д. – М.: Наука, 1981. 286с.
7. 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.
8. Пешкова, В.М. Аналитическая химия никеля. – М.: Наука, 1966. 204 с.
9. Пятницкий, И.В. Аналитическая химия кобальта. – М.: Наука, 1965. 260 с.
10. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия, 1965. 976 с.
11. Селвуд, П. Магнетохимия. – М.: ИЛ, 1958. 457 с.
12. Костромина, Н.А. Химия координационных соединений / Н.А. Костромина, В.Н. Кумок, Н.А. Скорик – М.: Высш. шк., 1990. 432 с.
13. Накамото, К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. 411 с.
14. Стороженко П.А., Ивакина Л.В., Горбунов А.И. Комплексообразование краун-эфиров с соединениями металлов в неводных средах // Обзорн. инф. Сер. «Элементоорганические соединения и их применение». – М.: НИИТЭХИМ, 1988.46 с.

□ Авторы статьи:

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

Чурилова
Нина Николаевна
- канд.хим.наук, доц. каф.
химии и технологии
неорганических веществ

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

Заборина
Ольга Евгеньевна
- студентка гр. ХО-021