

1. Попова Н. М., Бабенкова Л. В., Савельева Г. А. — Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Алма-Ата, Наука, 1979, 278 с.
2. Валитов Н. Х., Евдокимова Ж. А., Розанов В. В., Якерсон В. Н. — Нефтехимия, 1974, т. 14, № 5, с. 694.
3. Бабенкова Л. В., Попова Н. М., Ксв И. Г. — Труды института орг. катализа и электрохимии АН КазССР, Алма-Ата, Наука, 1981, т. 26, с. 45.
4. Патил К. С., Савена Е. Р., Пхагвант Рао М. — Катализ и прогресс в хим. технологиях. Тр. I Сов.-инд. семинара по катализу. Новосибирск, 1984, с. 106.
5. Юффа А. Я., Стахеев А. Ю., Лисичкин Г. В. — Катализ и прогресс в хим. технологиях. Тр. I Сов.-инд. семинара по катализу. Новосибирск, 1984, с. 184.
6. Бабенкова Л. В., Попова Н. М., Благовещенская И. Н. — Усп. хим., 1985, т. 54, № 2, с. 177.
7. Бабенкова Л. В., Благовещенская И. Н. — ЖФХ, 1984, т. 58, № 4, с. 947.
8. Попова Н. М., Бабенкова Л. В., Савельева Г. А., Кульневская Ю. Г., Смирнов Н. Г., Солнышкова В. К. — О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе. Алма-Ата, Наука, 1985, с. 85.

Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 202—209 (1991 г.)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42+546.562+547.288.4

ОКСИМЫ 3-ДИМЕТИЛАМИНО-4-АРИЛБУТАН-2-ОНА В КАЧЕСТВЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

С. В. ВАРТАНЯН, Т. Л. РАЗИНА, В. Е. КАРАПЕТЯН, В. В. ГРИГОРЯН,
С. Т. ҚОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Ереванский государственный университет
Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 7 VIII 1990

Исследовано взаимодействие меди (II) с синтезированными нами оксимами-3-диметиламино-4-арилбутан-2-онов. При этом образуются комплексные соединения желто-зеленого цвета. Оптические плотности (ОП) полученных растворов можно измерять при $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ нм}$. Максимальные и постоянные значения ОП получаются при добавлении $1,2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ растворов реагентов. Взаимодействие происходит при pH 9,0—10,8 для реагента VII, pH 9,8—10,2 для реагента VIII и pH 10,6—11,4 для реагента IX. Необходимые значения pH можно получить введением NH_4OH или NaOH после добавления реагентов. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается для реагента VII в интервале 2,5—37,5 мкг/мл , для VIII—2,5—25,0 мкг/мл , для IX—2,0—50 мкг/мл меди (II). Образующийся комплекс экстрагируется смесью хлороформ: 1,1,2,2-тетрахлорэтан (3:1). Комплекс переходит в органическую фазу однократной экстракцией встряхиванием в течение 0,5 мин. Медь (II) взаимодействует со всеми тремя реагентами в соотношении 1:2. Реагент VII отличается более высокой избирательностью. Разработана методика фотометрического определения меди в сплавах.

Рис. 5, табл. 4, библиограф. ссылок 11.

Одним из наиболее важных свойств органических реагентов является их селективность.

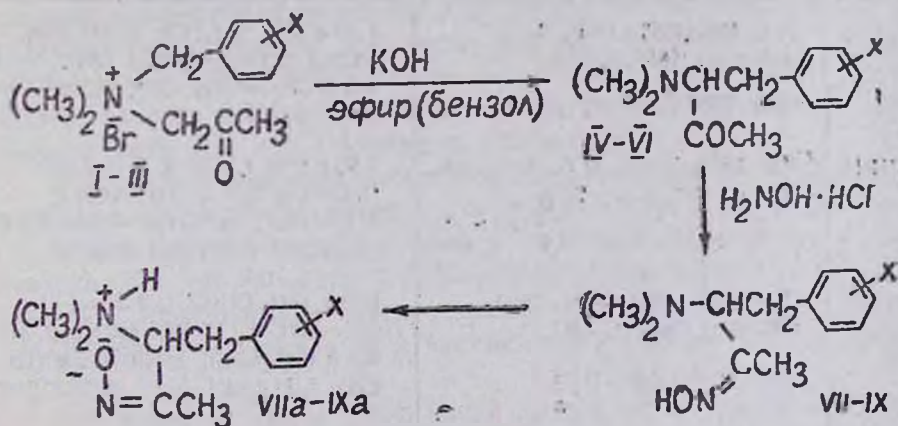
Известно, что для фотометрического определения меди (II) пригодны органические соединения, в структуре которых присутствует реакционноспособная группировка $\text{HO}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}=\text{NOH}$, являющаяся

для меди (II) функционально-аналитической [1]. Представляло интерес исследование возможностей применения синтезированных нами оксимов в качестве аналитических реагентов на медь (II), т. к. независимо от существования целого ряда органических реагентов [2—7] продолжается поиск новых с целью разработки более чувствительных и избирательных методов ее определения.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия меди (II) с оксимами 3-диметиламино-4-арилбутан-2-онов с целью дальнейшего их применения для фотометрического определения меди в сплавах.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Оксимы VII—IX синтезированы по схеме, согласно которой, перегруппировкой Стивенса аммониевых солей I—III получены аминокетоны IV—VI, образующие с солянокислым гидроксиламином соответствующие оксимы (табл. 1).



I, IV, VII. X = H; II, VI, VIII. X = o-Me; III, VI, IX. X = n-Me.

Согласно данным ИК и ПМР спектров (табл. 2), конечными продуктами реакции являются не оксимы, а их внутренние соли, т. е. водород от оксимной группы переходит к атому азота. Так, в ПМР спектре сигналы метильных групп у атома азота вместо ожидаемых ~ 2—2,2 м. д. проявляются в области ~ 2,7—2,8 м. д., что обычно характерно химическим сдвигам метильных групп у аммониевого атома азота. В ИК спектре отсутствуют полосы поглощения в области 3400—3600 см^{-1} , характерные для OH-группы оксимной группировки, и, наоборот, обнаружены поглощения в области 2500—2600 см^{-1} , характерные для $\overset{+}{\text{N}}-\text{H}$ связи.

Раствор меди (II) готовили, взяв точную навеску перекристаллизованного медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Растворением точных навесок препаратов в дистиллированной воде были получены растворы реагентов, устойчивые больше месяца.

Таблица 1

Физико-химические характеристики соединений VIa—IXa

Соединение	Выход, %	t. пла, °C	Найдено %			Вычислено %		
			C	H	N	C	H	N
VIa	88,4	195	69,43	9,14	13,34	69,45	8,81	13,52
VIIa	70,0	180—182	70,49	8,15	12,35	70,91	9,00	12,73
IXa	91,0	181—182	70,57	8,83	12,40	70,91	9,09	12,73

Примечание. Аминооксимы VII—IX охарактеризованы в виде внутримолекулярных солей VIIa—IXa.

Таблица 2

ИК и ПМР спектры соединений VIIa—IXa

Соединение	ИК спектр ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д. (в D_2O)
VIa	710, 760, 1580, 1600, 3100, 3060 (Ar), 1655 (C=N), 2550—2700 (>N-H)	1,68 c (3H, CH_3CO); 2,82 c (6H, NCH_3); 3,0—3,4 м (2 l, CH_2); ~3,9—4,2 м (1H, CH); 7,3 c (5H, C_6H_5)
VIIa	750, 1575, 1600, 3060, 3060 (Ar), 1655 (C=N), 2550—2700 (>N-H)	1,73 c (3H, CH_3CO); 2,14 c (3H, $\text{CH}_3\text{—Ar}$); 2,7 c (6H, NCH_3); 3,1—3,4 м (4H, CH_2); ~3,9—4,2 м (1H, CH); 7,02 c (4H, Ar)
IXa	810, 1590, 1600, 3030, 3060, 2080 (Ar), 1665 (C=N), 2580—2680 (>N-H)	1,72 c (3H, CH_3CO); 2,21 c (3H, $\text{CH}_3\text{—Ar}$); 2,7 c (6H, NCH_3); 3,0—3,4 м (2H, CH_2); ~3,9—4,2 м (1H, CH); 7,11 c (4H, Ar)

Было выяснено, что при смешивании растворов меди (II) с исследуемыми соединениями в щелочной среде появляется желто-зеленое окрашивание. Спектры поглощения растворов реагентов и продуктов реакции приведены на рис. 1.

Оптические плотности растворов меди (II) (10^{-4} моль) в исследуемых диапазонах длин волн практически равны нулю.

Светопоглощение реагентов находится в ультрафиолетовой части спектра, и, начиная с 340 нм, оптическая плотность равняется нулю. С реагентами VII и VIII продукт реакции имеет спектр поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 330\text{—}370$ нм и второй незначительный максимум при $\lambda_{\text{max}} = 600\text{—}650$ нм. У реагента IX продукт реакции имеет $\lambda_{\text{max}} = 370$ нм.

и опять незначительный максимум при $\lambda = 600\text{--}650\text{ нм}$. Из этого можно заключить, что при взаимодействии участвует один и тот же реакционноспособный центр, а отличие между спектрами поглощений реагентов и продуктов реакции свидетельствует об образовании нового химического соединения.

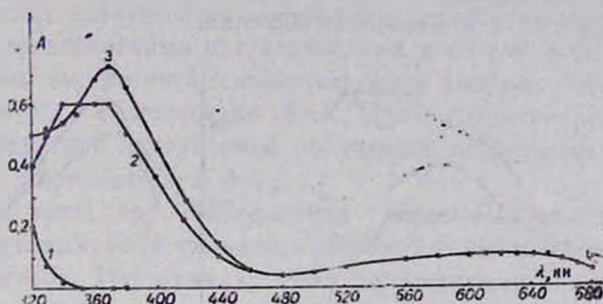


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 — реагентов VII, VIII и IX ($[\text{VII}] = [\text{VIII}] = [\text{IX}] = 1,2 \cdot 10^{-3}\text{ М}$); 2 — продукт взаимодействия с реагентами VII и VIII; 3 — продукт взаимодействия с реагентом IX ($[\text{Cu (II)}] = 4 \cdot 10^{-4}\text{ М}$, $l = 1,0\text{ см}$).

Измерения оптической плотности продуктов реакции проведены при $\lambda = 370\text{ нм}$; раствором сравнения была дистиллированная вода.

Для выяснения оптимальных условий взаимодействия изучено влияние концентраций реагентов и pH среды на светопоглощение, определены подчиняемость основному закону фотометрии и пределы концентрации меди (II), молярные соотношения реагирующих компонентов, влияние сопутствующих элементов на фотометрическое определение меди (II) с исследуемыми реагентами.

Установлено, что максимальное и постоянное значение оптической плотности наблюдается, начиная с 2- и 3-кратного избытка реагентов.

Взаимодействие осуществляется в щелочной среде. В случае соединения VII pH 9,0—10,8, VIII—pH 9,8—10,2, IX—pH 10,6—11,4 (рис. 2). Необходимую среду можно создавать с применением NH_4OH или NaOH , вводя их в раствор обязательно после добавления реагентов.

Как видно из рис. 2, наибольший предел оптимального pH у реагента VII. Максимальная интенсивность окраски появляется сразу после смешивания растворов и остается постоянной 24 ч.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается для соединения VII в интервале 2,5 ($S_r = 0,09$)—37,5 ($S_r = 0,018$), для VIII—2,5 ($S_r = 0,094$)—25 ($S_r = 0,02$), для IX—2,0 ($S_r = 0,095$)—50 ($S_r = 0,017$) $\mu\text{кг/мл}$ меди II. Средние значения молярных коэффициентов погашения, полученные по данным калибровочных графиков, равны: для VII— 1300 ± 80 , для VIII— 1650 ± 70 , для IX— 2300 ± 120 . Как видно из значений молярных коэффициентов погашений, чувствительность реагентов постепенно увеличивается, что, по-видимому, можно объяснить замещением метильной группой одного из атомов водорода фенильной группы. Полученная закономерность совпадает с известным фактом [8]: появление типерхромного и батохромного

эффектов при внедрении в молекулу органического фотометрического реагента метильной группы, особенно в *o*-положение.

Молярные соотношения реагентов и меди (II) определены для реагентов VII и VIII тремя методами: изомолярных серий (рис. 3), Асмуса (рис. 4) и молярных отношений. Для реагента IX молярные соотношения реагирующих компонентов определены методами сдвига равновесия (рис. 5) и молярных отношений.

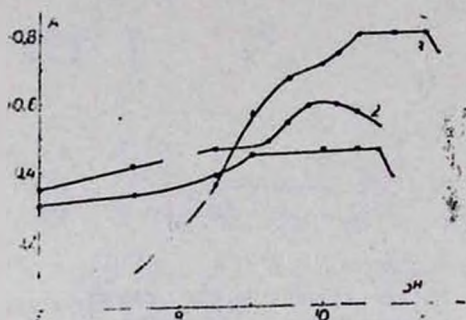


Рис. 2 Зависимость оптической плотности от кислотности: 1 — реагент VIII, 2 — реагент VII, 3 — реагент IX.

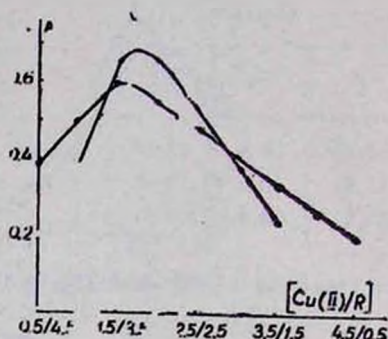


Рис. 3 Определение молярных отношений Cu(II) и реагентов VII и VIII методом изомолярных серий: 1 — реагент VII, 2 — реагент VIII ($[\text{Cu(II)}] = [\text{VII}] = [\text{VIII}] = 10^{-2} \text{ M}$).

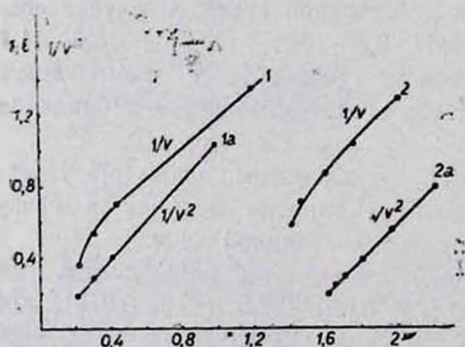


Рис. 4 Определение молярных отношений Cu(II) и реагентов VII и VIII методом Асмуса: 1, 1a — реагент VII; 2, 2a — реагент VIII.

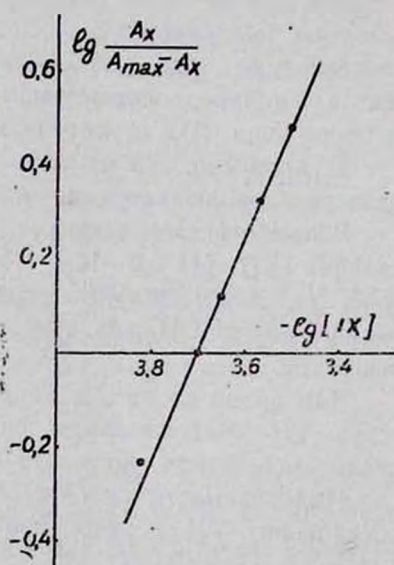
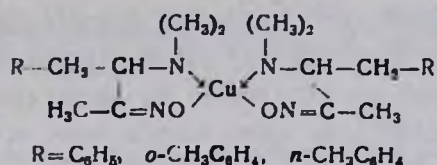


Рис. 5 Определение молярных отношений Cu(II) и реагента IX методом сдвига равновесия.

Из полученных результатов следует, что медь (II) взаимодействует с реагентами в молярных отношениях 1:2. На основании этого можно представить образовавшееся соединение в виде комплекса:



Исследована возможность экстракции образовавшегося комплекса различными органическими растворителями и их смесями. Выяснилось, что наилучшим экстрагентом является смесь хлороформа с 1,1,2,2-тетрахлорэтаном в соотношении 3:1. При встряхивании в течение 0,5 мин однократной экстракцией полученное соединение количественно переходит в органическую фазу.

В оптимальных для определения меди (II) условиях изучено влияние некоторых сопутствующих ионов на избирательность исследуемых реагентов. Изучение влияния сопутствующих элементов проведено с применением экстракции, т. к. при этом резко повышается избирательность (ионы, образующие осадки гидроксидов или аммиачные комплексы, остаются в водной фазе) (табл. 3).

Таблица 3

Избирательность фотометрического определения меди (II) реагентами VII—IX
 $[\text{Cu(II)}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/мл}$

Ион		Co (II)	Ni (II)	Zn (I)	Fe (III)	Cd (II)	Pb (II)	Ag (I)
$\frac{[\text{ион}]}{[\text{Cu (II)}]}$	VII	150	100	70	5	70	50	5
$\frac{[\text{ион}]}{[\text{Cu (II)}]}$	VIII	5	5	3	1	3	11	1
$\frac{[\text{ион}]}{[\text{Cu (II)}]}$	IX	10	8	40	1	10	15	3

Примечание. Отдельно взятый Ni (II) с реагентом IX не взаимодействует, но в его присутствии вместо желто-зеленого появляется темно-фиолетовое окрашивание. На спектре поглощения исчезает максимум при 370 нм и появляется новый, четко выраженный максимум при 570 нм. По предварительным данным, предполагается образование смешанного комплекса.

Из табл. 3 следует, что реагент VII проявляет самую высокую избирательность.

На основании всего вышеизложенного разработана методика фотометрического определения меди (II). Методика опробирована на стандартных образцах меди.

Ход определения. Навеску образца (0,1 г) растворяют в азотной кислоте и оставляют несколько часов на водяной бане. На следующий день раствор фильтруют через двойной фильтр. После денитрации фильтрат переносят в 100 мл мерную колбу и доводят дистиллированной водой до метки. К аликвотной части раствора в 25 мл мерную колбу добавляют 4—5 мл 10^{-2} М раствора реагента, 1—2 мл конд. NH_4OH или 1—2 мл 0,1 н NaOH , разбавляют водой до 25 мл.

и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 370$ нм по сравнению с дистиллированной водой. Количество меди находят по калибровочному графику (табл. 4).

Таблица 4

Результаты определения меди в стандартных образцах реагентом V.I

№ стандартного образца	Содержание меди, %	Получено меди, %	Абсолютная ошибка, %	Относительная ошибка, %
831	65,55	65,75	+0,2	+0,3
C-4--4-4	87,75	87,90	+0,15	+0,17
M 253 Бронц 8-4	81,10	81,05	-0,05	-0,06

Примечание. Относительная ошибка определения не превышает 0,3%.

Аминокетоны IV—VI синтезированы нами ранее [9, 10], а оксимы—по прописи [11]. Физико-химические характеристики внутренних солей оксимов VIIa—IXa приведены в табл. 1 и 2.

3-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈ-4-ԱՐԻԼԲՈՒՏԱՆ-2-ՈՆԻ ՕՔՍԻՄՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՈՒՍԳԵՆՏՆԵՐԸ ՊԴՆՁԻ ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ, Տ. Լ. ՌԱԶԻՆԱ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏԻԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ,
Ս. Տ. ԲՈՉԱՐԻԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պղինձ (II)-ի փոխազդեցությունը մեր կողմից սինթեզված 3-դիմեթիլամինո-4-արիլբուտան-2-ոնի օքսիմների հետ: Փոխազդեցության արդյունքում առաջանում է դեղնա-կանաչ գույնի կոմպլեքս միացություն, $\lambda_{\text{max}} = 370$ նմ: Օպտիկական խտության բարձրագույն և հաստատուն արժեքներ ստացվում են ռեագենտների $1,2 \cdot 10^{-3}$ — $5,0 \cdot 10^{-3}$ Մ կոնցենտրացիաների դեպքում: Փոխազդեցությունը տեղի է ունենում NH_4OH -ի կամ NaOH -ի ներկայությամբ, որոնք պետք է ավելացնել ռեագենտ տալուց հետո, ռեագենտ VII-ի դեպքում $\text{pH} = 9,0$ — $10,8$; VIII-ի դեպքում՝ $\text{pH} = 9,8$ — $10,2$; IX-ի դեպքում՝ $\text{pH} = 10,6$ — $11,4$: Ենթադրվում է բերի օրենքին նկատվում է ռեագենտ VII-ի դեպքում $2,5$ — $37,5$ մկգ/մլ, VIII-ի դեպքում՝ $2,5$ — $25,0$ մկգ/մլ, IX-ի դեպքում՝ $2,0$ — $50,0$ մկգ/մլ պղինձ (II)-ի դեպքում: Առաջացած միացությունը լուծահանվում է քլորոֆորմ- $1,1,2$ -տետրաբրոմիդի 3:8 հարաբերությամբ խարմիրգույն: Երեք ռեագենտների հետ էլ պղինձ (II)-ը փոխազդում է 2:1 մոլային հարաբերությամբ: Մշակված է համաձուլվածքներում պղնձի ֆոտոմետրիկ որոշման մեթոդիկա:

3-DIMETHYLAMINO-4-ARYLBUTAN-2-ONE OXIMES AS ANALYTICAL REAGENTS FOR PHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER

S. V. VARTANIAN, T. L. RAZINA, V. E. KARAPETIAN, V. V. GRIGORIAN,
S. T. KOCHARIAN and A. T. BABAYAN

The interaction of Cu(II) with three derivatives of 3-dimethylamino-4-arylbutan-2-one oximes (VII, VIII, IX) has been investigated. It has

been found that these compounds interact with Cu(II), resulting in the formation of yellow-green complex compound ($\lambda_{\max} = 3370 \text{ nm}$). The highest and constant values of optical density have been obtained in $1,2 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ concentration range of solutions of reagents. Interaction takes place in the presence of NH_4OH or NaOH , which ought to be added after introduction of the reagents (pH interval is 9,0—10,8 for VII, 9,8—10,2 for VIII and 10,6—11,4 for IX). It has been noticed that a submission fundamental law of light absorbtion is observed within concentration range of 2,5 to 37,5 mcg/ml for VII, from 2,5 to 25,0 mcg/ml for VIII and from 2,0 to 50,0 mcg/ml Cu (II) for IX. Cu (II) interacts with all three reagents in a molar ratio of 1:2. The complex compounds have been extracted with mixture of cloroform and 1,1,2,2-tetrachlorethane in ratio of 3:1. The method photometric determination for copper in alloys has been developed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кульберг Л. М. — Органические реактивы в аналитической химии. М., Госхимиздат, 1950, с. 70.
2. Rohde R. K. — Z Anal. Chem., 1966, Bd. 38, s. 911.
3. Gagliardi E., Prezinger P. — Mikrochim. Acta, 1965, № 5—6, p. 1047.
4. Zindsay J. W., Plock C. E. — Talanta, 1969, v. 16, p. 414.
5. Ахмедов С. А., Татаев О. А. — Сб. науч. сообщ. Дагестанского ун-та, 1969, № 5, с. 48.
6. Гершунс А. Л., Коваль В. Л. — Вестн. Харьковского ун-та, сер. хим., 1970, т. 46, № 1, с. 69.
7. Альбота М. А., Сердюк Л. С., Заверич М. М. — ЖАХ, 1974, т. 29, № 3, с. 590.
8. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. — Начала органической химии. М., Химия, 1969, т. 1, с. 621.
9. Восканян В. С., Кочарян С. Т., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 4, с. 327.
- 10 С. Т. Кочарян, В. Е. Карапетян, Т. Л. Разина, А. Т. Бабалян — ЖОХ, 1990, т. 60, вып. 11, с. 2543.
- 11, Bachmann W. E., Barton M. X. — J. Org. Chem., 1939, v. 3, p. 300.

Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 209—218 (1991 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194+542.925+547.12/333/381/415:3/657

СИНТЕЗ ЕНАМИНОВ И ИМИНОВ ПО РЕАКЦИИ «ПЕРЕГРУППИРОВКА-РАСЩЕПЛЕНИЕ» А. Т. БАБАЯН

Дж. В. ГРИГОРЯН и Н. Р. ОГАНЕСЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 5 VI 1991

В работе обобщены результаты, полученные при использовании реакции «перегруппировка-расщепление» в синтезе енаминов и иминов.

