

roxide or sodium methoxide with formation of unsaturated bromcontaining tertiary amines with various functional groups.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кочарян С. Т., Оганджян С. М., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 1, с. 42.
2. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Оганджян С. М., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 421.
3. Кочарян С. Т., Оганджян С. М., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1982, т. 18, № 9, с. 1861.
4. Кочарян С. Т., Григорян В. В., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 576.
5. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Разина Т. Л., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1985, т. 21, № 9, с. 1881.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3 стр. 30—35 (1994 г.)

УДК 543.42+546.562+547.288.4

ОКСИМЫ 3-ДИАЛКИЛАМИНОГЕКСЕН-5-ОНОВ-2 В КАЧЕСТВЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

С. В. ВАРТАНЯН, Т. Л. РАЗИНА, М. Г. ГРИГОРЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН,
С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Ереванский государственный университет
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 30 IV 1994

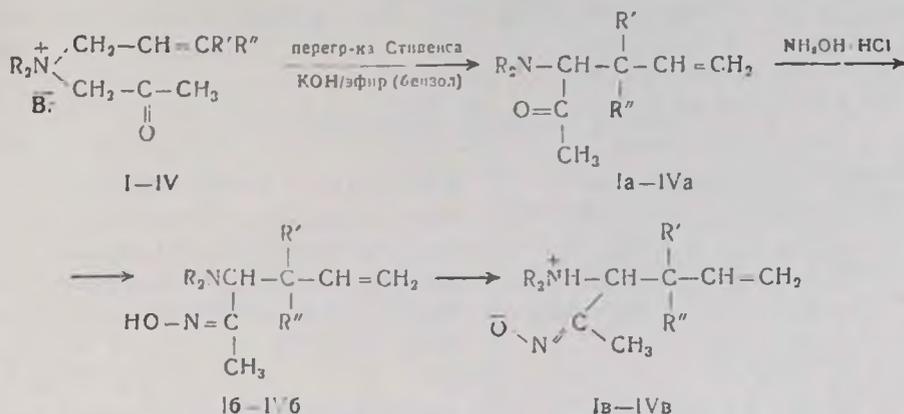
Исследовано взаимодействие меди (II) с оксимами 3-диметиламиногексен-5-онов-2. Выявлены оптимальные условия взаимодействия: концентрация реагентов и pH среды, пределы концентрации меди (II), молярные соотношения реагирующих компонентов, влияние некоторых сопутствующих ионов на избирательность реагентов. Разработана методика фотометрического определения меди (II).

Табл. 4. библиограф. ссылок 2.

Для фотометрического определения меди (II) широко применяются органические соединения, в состав которых входит оксимная группа [1]. В предыдущем сообщении [2] было показано, что синтезированные нами оксимы 3-диметиламино-4-арилбутан-2-она могут применяться как фотометрические реагенты на медь (II). Настоящая работа является продолжением исследований взаимодействия меди (II) с оксимами 3-диметиламиногексен-5-онов-2 с целью выявления более подходящих и аналитически ценных реагентов для фотометрического определения меди в сплавах.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

α -Диалкиламиноксими синтезированы взаимодействием ранее полученных продуктов перегруппировки аммониевых солей I—IV с солянокислым гидроксиламином в присутствии пиридина (табл. 1).



I, Ia, Ib. R=CH₃; R'=R''=H; II, IIa, IIb. R=R'=R''=CH₃
 III, IIIa, IIIb. R₂=(CH₂)₃; R'=R''=H IV, IVa, IVb. R₂=(CH₂CH₂)₂O; R'=R''=H

Полученные аминоксими сразу переходят во внутренние соли Iв—IVв [2]. Физико-химические характеристики соединений Iв—IVв приведены в табл. 1, а ИК и ПМР спектры—в табл. 2.

Таблица 1

Физико-химические характеристики соединений Iв—IVв

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
Iв	72	145—146	61,31	10,07	18,28	61,54	10,25	17,95
IIв	85	136—137	65,34	10,81	15,35	65,22	10,87	15,22
IIIв	97	186—198	67,87	10,43	14,17	67,35	10,20	14,28
IVв	93	182—183 с разлж.	60,08	10,10	14,32	60,61	9,09	14,14

Раствор меди (II) готовили из точной навески перекристаллизованного медного купороса (CuSO₄·5H₂O). Растворением точных навесок препаратов в дистиллированной воде получены растворы, устойчивые около одного месяца. При смешивании раствора меди (II) и реагентов в присутствии NH₄OH или NaOH появляется желто-зеленое окрашивание. Оптическая плотность раствора меди (10⁻⁴M) в исследуемых диапазонах волн практически равна нулю. Продукты реакции с реагентами I и II имеют максимальное светопоглощение при $\lambda=370$, а с III и IV— $\lambda=380$ нм и во всех случаях появляется второй незначительный максимум при $\lambda=620-650$ нм. Светопоглощение реагентов, начиная с $\lambda=$

=320—340 нм, практически равняется нулю. Из полученных спектров следует, что при взаимодействии меди (II) и реагентов образуется новое химическое соединение, а совпадение λ_{max} свидетельствует, что при этом участвует один и тот же реакционноспособный центр. В дальнейшем измерения ОП продуктов реакции проведены при $\lambda=370$ для I и II и при $\lambda=380$ нм для III и IV относительно дистиллированной воды.

Таблица 2

ИК и ПМР спектры соединений Iв—IVв

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д. (в D_2O , DMSO)
Iв*	920, 965, 1640, 3060 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1660 (C=N), 935 ($\text{N}-\text{O}^-$), 2600—2750 $\left(\text{>}\overset{+}{\text{N}}-\text{H}\right)$	1,71 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2,78 с (6H, NCH_3), 2,44—3,0 м (2H, CH_2), 3,78 д д (1H, NCH , $J_1=10,66$, $J_2=5,33$ Гц), 4,78—5,79 м (3', $-\text{CH}=\text{CH}_2$)
IIв*	920, 968, 1640, 3035 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1660 (C=N), 935 ($\text{N}-\text{O}^-$), 2600—2750 $\left(\text{>}\overset{+}{\text{N}}-\text{H}\right)$	1,06 с и 1,11 с (6H, CH_3C), 1,92 с (3H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 2,69 с (3H, NCH_3), 3,36 с (1H, NCH), 4,98—5,67 м (2H, $\text{CH}_2=\text{}$), 6, 5 д д (1H, $\text{CH}=\text{}$, $J_1=10,67$, $J_2=16,67$)
IIIв	920, 965, 1640, 3080 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1660 (C=N), 935 ($\text{N}-\text{O}^-$), 2600—2750 $\left(\text{>}\overset{+}{\text{N}}-\text{H}\right)$	1,72 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2,30—2,78 м (2H, CH_2), 3,04—3,44 м (4H, NCH_2), 3,69— 4,0 м (5H, NCH , $\text{CH}_2=\text{}$), ~1,79—5,77 м (3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$)
IVв	920, 965, 1640, 3080 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1660 (C=N), 935 ($\text{N}-\text{O}^-$), 2560—2700 $\left(\text{>}\overset{+}{\text{N}}-\text{H}\right)$	~1,3—1,8 м (6H, CH_2-CH_2-), 1,70 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2,44—3,04 м (2H, $-\text{CH}_2-$), 2,84—3,29 м (4H, $\alpha-\text{CH}_2-$), 3,73 г (1H, NCH , $J=9,3$ Гц), 4,75—3,76 м (3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$)

* ПМР спектры сняты в DMSO.

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

Выяснено, что максимальное и постоянное значение ОП наблюдается, начиная с двукратного избытка реагентов, после чего остается постоянным.

Взаимодействие происходит в присутствии NH_4OH или NaOH при $\text{pH}=8,3-10$ для I, $6,0-10$ для II, $9,0-11,9$ для III, $9,7-11$ для IV.

Таблица 3

Избирательность фотометрического определения меди II с реагентами I-IV

$$[Cu(II)] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/мл}$$

Реагенты	Ион	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)	Fe(III)	Cd(II)	Pb(II)	Ag(I)
I	$\frac{\text{ион}}{\text{Cu(II)}}$	1200	150	50	150	20	10	25
II	$\frac{\text{ион}}{\text{Cu(II)}}$	н. м.	170	60	н. м.*	30	15	30
III	$\frac{\text{ион}}{\text{Cu(II)}}$	750	250	50	70	25	100	40
IV	$\frac{\text{ион}}{\text{Cu(II)}}$	650	н. м.	300	250**	н. м.	200	50

* В присутствии NH_4Cl ; ** в присутствии NaF .

Таблица 4

Результаты определения меди в стандартных образцах

Реагент	№ стандартного образца	Содержание меди, %	Получено меди, %	Абсолютная ошибка, %	Относит. ошибка, %
I	C-4—4—4 M 253	87,75	88,00	+0,25	+0,28
	бронц 8—4	81,10	81,00	-0,1	-0,12
II	C-4—4—4 M 253	87,75	87,70	-0,05	-0,057
	бронц 8—4	81,10	81,15	+0,05	+0,06
I	831	65,55	65,40	-0,15	-0,23
	1021	82,20	82,55	+0,35	+0,43
IV	831	65,55	65,45	-0,1	-0,15
	1021	82,20	82,60	+0,4	+0,49

3-ԳԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈՂԵՔՍԵՆ-5-ՈՆ-2-Ի ՕՔՍԻՄԵՆՐԸ ՈՐՊԵՍ ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐ ՊԵՂՁԻ ՖՈՏՈՄԵՏՐԱԿԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Տ. Լ. ՌԱԶԻՆԱ, Մ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ,
Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պղինձ (II)-ի փոխազդեցությունը մեր կողմից սինթեզված 3-դիմեթիլամինոհեքսեն-5-ոն-2-ի օքսիմների (I-IV) հետ: Փոխազդեցության արդյունքում առաջանում է դեղնա-կանաչ գույնի միացություն, $m_{\text{max}} = 370-380$ նմ: Օպտիկական խտության բարձրագույն և հաստատուն արժեքներ տտացվում են ռեագենտների պղինձ (II)-ի հանդեպ կրկնակի ավելցուկի առկայությամբ: Փոխազդեցությունը ընթանում է հիմ-

նային միջավայրում (NH_4OH կամ NaOH), I ռեագենտի դեպքում $\text{pH} = 8,8-10$, II-ի դեպքում $\text{pH} = 6-10$, III-ի դեպքում $\text{pH} = 9,9-11,9$ և IV դեպքում $\text{pH} = 9,7-11$ ։ Հիմքը պետք է ավելացնել ռեագենտը տալուց հետո։ Սնթարկումը ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին նկատվում է I ռեագենտի դեպքում 4—50 II-ի դեպքում՝ 4—60, III-ի դեպքում 5—60 և IV դեպքում՝ 5—63 մկգ/մլ Cu(II) -ի դեպքում։ Առաջացած միացությունները լուծահանվում են քլորոֆորմ։ 1,1, 2,2-տետրաքլորէթան-3 : 1 հարաբերությամբ խառնուրդով միանվազ լուծահանմամբ կես ռոպի թափահարումով։ Պղինձ (II)-ը փոխազդում է ռեագենտների հետ 1 : 2 մոլային հարաբերությամբ։ Մշակված է համաձուլվածքներում պղնձի ֆոտոմետրական որոշման մեթոդիկա։

3-DIMETHYLAMINOHEXEN-5-ON-2 OXIMES AS ANALYTIC REAGENTS FOR PHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER

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

The interaction of Cu(II) with four derivatives of 3-dimethylamino-hexen-5-on-2 oximes (I—IV) has been investigated. It has been established that these compounds interact with Cu(II) . The product is a yellow-green complex compound ($\lambda_{\text{max}} = 370-330 \text{ nm}$). Interaction takes place in the presence of NH_4OH or NaOH , which must be added after introduction of the reagents (pH range is 8,3—10 for I, 6—10 for II, 9,0—10,0 for III and 9,7—11 for IV). The studied systems obey the fundamental light absorption law within concentration ranges from 4 to 50 mcg/ml for I, from 4 to 60 mcg/ml for II, from 5 to 60 mcg/ml for III and from 5 to 63 mcg/ml Cu(II) for IV. Cu(II) interacts with all four reagents in a molar ratio 1 : 2. A photometric method for copper determination in alloys has been worked out.

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. Вартанян С. В., Разина Т. Л., Карапетян В. Е., Григорян В. В., Кочарян С. Г., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 4, с. 202.