

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №1-2, 2002 Химический журнал Армении

УДК 543742 + 546.562 + 547.288.4

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕДИ С НЕКОТОРЫМИ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ
ДИАЛКИЛАМИНООКСИМАМИ**

**Ս. Վ. ՎԱՐՏԱՆՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ն. Ս. ԿՈՐԿԻՆԱ,
Փ. Տ. ԿԻՈՅԱՆ և Տ. ԿՈՇԱՐՅԱՆ**

Երևանский государственный университет
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 29 XII 1997

Методами УФ и ИК спектроскопии доказано образование комплексов меди (II) с оксимами. Методами ионообменной хроматографии и электрофореза установлено, что комплексы не заряжены. Два из исследуемых комплексов предложены как индикаторы при титровании слабых кислот слабыми основаниями.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Ранее было показано, что синтезированные нами оксимы ненасыщенных диалкиламинокетонов являются ценными реагентами для фотометрического определения меди [1,2]. Выяснилось, что некоторые из них отличаются избирательностью по отношению к меди и позволяют определить ее в присутствии большого количества сопутствующих элементов. Во всех случаях взаимодействие происходит в слабощелочной среде с образованием комплексных соединений желто-зеленого цвета с мольным соотношением Cu (II): R=1:2. На электронных спектрах поглощения максимумы светопоглощения находятся при 370-380 нм.

Настоящая работа посвящена выявлению степени окисления меди в комплексах, т.к. возможно предварительное восстановление меди (II) оксимами; определению заряда образовавшихся комплексов для представления вида связи и типа комплексных соединений; определению возможности применения этих комплексов как кислотно-основных индикаторов.

Экспериментальная часть

Методики синтеза оксимов приведены в предыдущих сообщениях [1,2].

Для выяснения представленных задач использованы оксимы 3-диметиламино-5-гексен-, 3-(N-пиперидил)-5-гексен-, 3-(N-морфолил)-5-гексен- и 3-диметиламино-4-фенилбутан-2-онов.

а) Определение степени окисления меди в комплексах. В литературе имеются примеры, когда до комплексообразования идет окисление или восстановление металл-иона реагентом, после чего происходит образование комплекса [3]. Комплексы были получены следующим образом: к 2,0 мл 10^{-2} М раствора Cu (II) добавлено по 5,0 мл 10^{-2} М растворов реагентов, 0,5 мл 10% раствора NH_4OH ; после разбавления водой до 25 мл комплексы экстрагированы хлороформом. После выпаривания экстрагента сухие остатки растворены в воде (зеленые растворы). После разложения комплексов серной кислотой в растворе проведены качественные реакции обнаружения Cu (II) и Cu (I). Для обнаружения Cu (II) к аликвотной части раствора добавлен KI, через 5 мин центрифугированием отделен осадок, который после промывания водой стал белым (CuI), в растворе крахмалом был обнаружен I_2 . Полученные данные свидетельствуют о присутствии в растворе Cu (II).

В другой части раствора капельным методом проведено обнаружение Cu (I). Для этого на фильтровальной бумаге исследовано взаимодействие раствора с AgNO_3 . Отсутствие черного пятна на бумаге свидетельствует о том, что ионов Cu (I) в растворе нет.

Таким образом, в исследуемых комплексах медь находится в степени окисления +2.

б) Определение заряда образовавшихся комплексов проведено методами ионообменной хроматографии и электрофореза.

При хроматографическом методе применены катионит КУ-2 (в Н-форме) и анионит АВ-17 (в ОН-форме). Водные растворы комплексов получены как описано выше. Полученные водные растворы разделены на 2 части и пропущены через катионит и анионит. В обоих случаях окрашенные комплексы полностью переходили в раствор. Это дает право предположить, что комплексы являются электронейтральными. Электрофорез проведен на приборе Чайковского. После помещения водных растворов в прибор и включения тока в течение 30 мин граница раздела комплекс-побочный раствор не передвигалась, что еще раз подтверждает нейтральность комплексов.

Для определения характера взаимодействия Cu (II) с исследуемыми оксимами были сняты УФ и ИК спектры реагентов и полученных соединений. Соединения получены двумя способами. В первом случае к 5 мл 10^{-2} М раствора Cu (II) добавлено по 10,0 мл 10^{-2} М растворов реагентов и 0,5 мл 10% NH_4OH . Полученные растворы объединены и высушены на

водяной бане. Во втором случае комплексы получены добавлением к 5 мл 10^{-2} М раствора Cu (II) по 15,0 мл 10^{-2} М растворов реагентов, 0,5 мл 10% NH_4OH и экстрагированы хлороформом. В обоих случаях для каждого реагента поставлено параллельно 5-6 опытов. После объединения экстрактов растворитель удален при комнатной температуре. Для сухих остатков (0,1-0,12 г) сняты УФ и ИК спектры. Полученные данные приведены в таблице.

Таблица

Данные УФ и ИК спектров реагентов и полученных соединений

Формула реагента	λ_{max} реагента, <i>нм</i>	λ_{max} полученных соединений, <i>нм</i>	ИК спектры реагентов, <i>см</i> ¹	ИК спектры полученных соединений, <i>см</i> ¹
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCH}-\text{C}=\text{NOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	204	205, 225 275, 360	905, 995 1640, 3080 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1660($\text{C}=\text{N}$) 3200–3500 (OH), 930 ($\text{N}-\text{O}$)	900, 990, 1635, 3085 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1650($\text{C}=\text{N}$) 950 ($\text{N}-\text{O}$), 630 ($\text{Me}-\text{O}$)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCH}-\text{C}=\text{NOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	204	205, 228, 288, 370	710, 770, 1610, 1875 1950, 3030 3065 (C_6H_5), 1660 ($\text{C}=\text{N}$), 3200–3500 (OH), 930 ($\text{N}-\text{O}$)	705, 760, 1600, 1870, 1955, 3030, 3060 (C_6H_5), 1650 ($\text{C}=\text{N}$), 950 ($\text{N}-\text{O}$), 630 ($\text{Me}-\text{O}$)

Как видно из таблицы, в УФ спектрах соединений появляются новые максимумы при 225, 275-288, 360-370 *нм*, свидетельствующие об образовании новых соединений – комплексов. При сравнении ИК спектров видно, что в них исчезает полоса поглощения OH-группы при 3200-3500 *см*¹, вместо которой появляется новая полоса поглощения при 630 *см*¹, характерная для MeO-группы. На основании этого можно сделать вывод, что при взаимодействии Cu (II) с исследуемыми оксимами происходит обмен водородов OH-группы на Cu (II) [4,5].

Исходя из вышеизложенного образовавшиеся комплексы можно представить следующей общей формулой:

**ՊՂԻՆՁ(II)-Ի ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՉՀԱԳԵՑԱԾ α -ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՕՔՍԻՄՆԵՐԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ**

**Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ն. Պ. ՉՈՒՐԿԻՆԱ,
Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ս. Տ. ԲՈՉԱՐՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել են Cu(II) -ի ու մի քանի չհագեցած α -դիալկիլամինօքսիմների փոխազդեցության հետ կապված որոշ տեսական հարցեր: Ելնելով ՈւՄ և ԻԿ սպեկտրներից եղրակացվել է, որ փոխազդեցության արդյունքում առաջանում են կոմպլեքսներ, որոնցում N-OH խմբի ջրածինը փոխանակված է Cu(II) -ով: Իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիական և էլեկտրոֆորեզի եղանակներով հաստատվել է, որ առաջացած կոմպլեքսները լիցք չեն կրում: Համապատասխան որակական փորձերով որոշվել է, որ կոմպլեքսի բաղադրության մեջ մտնող պղինձը գտնվում է Cu^{2+} -ի վիճակում: Այս բոլորի հիման վրա առաջարկվել է առաջացած կոմպլեքսների համար ընդհանուր բանաձև: Ուսումնասիրվող կոմպլեքսներից երկուսը առաջարկվել են որպես ինդիկատոր ջրային միջավայրում թույլ թթուն թույլ հիմքով տիտրելու համար (կոմպլեքսները հիմնային միջավայրում դեղնականաչ են, թթվայինում անգույն և անցումը մի ձևից մյուսին դարձելի պրոցես է): Տիտրման հարաբերական սխալը $\pm 1,7\%$ է:

**THE INTERACTION OF COPPER (II) WITH SOME UNSATURATED
 α -DIALKYLAMINOXIMES**

**S. V. VARTANYAN, V. E. KARAPETYAN, N. P. CHURKINA,
F. S. KINOYAN and S. T. KOCHARYAN**

It has been shown by the UV and YR spektroskopical methods that copper (II) forms with some unsaturated α -dialkylaminooximes the complexes. The interactions runs because of the hydroxy group hydrogen by copper (II).

It has been found by the ionexchange chromatography and electrophoreze methods that the obtained complexes are chargeless. Two of the investigated complexes have been proposed as indicators in time of titration of the weak acids by the weak bases.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Вартанян С.В., Разина Т.Л., Карапетян В.Е., Григорян В.В., Кочарян С.Т., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, №4, с. 202.
- [2] *Вартанян С.В., Разина Т.Л., Григорян В.В., Карапетян В.Е., Кочарян С.Т., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1994, т. 47, №1-3, с. 30.
- [3] *Алексеев В.Н.* Курс качественного химического полумикроанализа. М., Химия, 1973, с. 346.
- [4] *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., Мир, 1965.
- [5] *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1996, с. 289, 294.
- [6] *Алексеев В.Н.* Количественный анализ. М., Химия, 1972, с. 271, 368.