

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ ОКСИМА 3-ФЕНИЛ-5,5-ПЕНТАМЕТИЛЕН-4-ИЗОКСАЗОЛОНА К КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ

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

Изучена возможность и границы реакции комплексообразования нитрата никеля (II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилден-4-изоксазолон в этаноле спектрофотометрическим методом. Экспериментально доказано, что в этиловом спирте комплекс образуется только при добавлении концентрированного раствора аммиака.

ВВЕДЕНИЕ

Присутствие слабоосновного атома азота и слабокислых гидроксильных групп объясняет наличие амфотерных свойств оксимов, которые способны образовывать комплексы различного состава с переходными металлами (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Co^{2+} и Co^{3+}). Устойчивые комплексы оксимов используются в промышленности для различных целей: как окислительные реагенты, как дополнительные материалы для улучшения качества пигментов, эпоксидных смол, каучуков и др.[1].

Цель работы – установление возможности и границы реакции комплексообразования нитрата никеля (II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилден-4-изоксазолон в качестве лиганда в этаноле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использованы: оксим, полученный по методике [2]; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, квалификации “хч”; этанол 96%; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (концентрированный). Электронные спектры поглощения комплекса Ni (II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметилден-4-изоксазолон (далее оксим) в качестве лиганда в этаноле снимали на фотометре КФК в видимой области спектра в интервале 310-400 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Снята зависимость оптической плотности от концентрации оксима при $\lambda=325$ нм (которая является максимальным значением для оксима в этаноле) (рисунок 1, кривая 4) для определения области концентраций, в которой выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера, и сделан выбор концентрации с оптимальными значениями оптической плотности.

Для исследований использовали растворы с концентрацией оксима, не превы-

шающей 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 [3].

На рисунке 2 представлена калибровочная кривая для спиртового раствора оксима в интервале 0,1 -2,0 мг/мл, в котором наблюдаются небольшие отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера. В экспериментах использовали растворы оксима с концентрацией 4мг/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. Для определения возможности образования комплекса никеля с оксимом сняты электронные спектры поглощения растворов (таблица 1).

Спектры поглощения растворов 1-6 приведены на рисунке 1.

Так как комплексообразование соли никеля (II) с оксимом в качестве лиганда возможно только в присутствии аммиака, также сняты спектры поглощения раствора соли никеля (II) (раствор 6, таблица 1) и раствора соли никеля (II) с добавлением концентрированного раствора аммиака (раствор 5, таблица 1). Раствор с осадком, образующемся при добавлении аммиака к спиртовому раствору соли никеля, выдерживали сутки, осадок отфильтровывали, снимали спектры поглощения растворов 5 и 6. Максимум поглощения никеля находится левее 310 нм, причем кривая 5 (рисунок 1) располагается выше, чем кривая 6, хотя содержание никеля в растворе 5 меньше, чем в растворе 6.

На кривой поглощения раствора 4, содержащего только оксим наблюдается максимум поглощения при длине волны 325 нм. Добавление соли никеля к раствору оксима (раствор 4) ничего не меняет в поглощение электромагнитного излучения и кривая поглощения раствора 3, содержащего оксим и никель практически накладывается на кривую

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ ОКСИМА 3-ФЕНИЛ-5,5-ПЕНТАМЕТИЛЕН-4-ИЗОКСАЗОЛОНА К КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ

4. Это свидетельствует о том, что без добавления раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ комплекс оксима с солью никеля не образуется.

Таблица 1

Характеристики изучаемых растворов

Опыт	С (оксима), мг/мл	С (соли Ni^{2+}), мг/мл	Количество капель $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Раствор сравнения	λ_{max}	Е 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

Добавление к смеси растворов оксима и никеля нескольких капель концентрированного раствора аммиака (раствор 1, таблица 1)

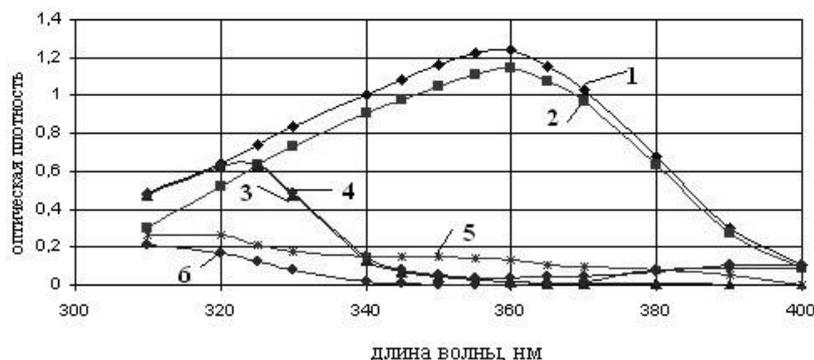


Рисунок 1. Спектры поглощения растворов 1-6. Номер кривой соответствует номеру раствора в таблице 1

В случае взаимодействия нитрата никеля (II) с оксимом в присутствии концентрированного раствора аммиака наблюдается такой же эффект. Растворы 3 и 4 (таблица 1) имеют максимумы поглощения при 325 нм, оптическая плотность при этом составляет 0.630. Раствор 1 имеет максимум поглощения при 360 нм и оптическую плотность, равную 1.240. Исходя из экспериментальных данных можно сделать вывод, что соль никеля (II) образует комплекс с оксимом. Повышение температуры реакции до 60 °С 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

смещает максимум поглощения в сторону более длинных волн (кривая 1, $\lambda_{\text{max}}=360$ нм) и приводит к резкому увеличению интенсивности поглощения электромагнитного излучения.

В растворе 1, как и в растворе 5 добавление концентрированного аммиака приводит к образованию гидроксида никеля, который через сутки отфильтровывали, а для фильтрата снимали кривую поглощения (кривая 1, рисунок 1).

Кривая 2 (рисунок 1) 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. Согласно [4, 5] 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.

соотношении 1:1 дает примерно такую же картину (таблица 2).

В опытах 1-6 (таблица 1) 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 сняты спектры поглощения систем, приведенных в таблице 3. Спектры поглощения представлены на рисунке 3. В качестве раствора сравнения использовали этанол. При сливании растворов оксима (4 мг/мл) и соли никеля (4,7 мг/мл) и добавлении концентрированного раствора аммиака осадок не образуется (объем смеси довели до 10 мл этанолом) (таблица 3).

Таблица 2
Спектры поглощения изучаемых растворов в водном растворе спирта

Опыт	С (оксима), мг/мл	С (соли Ni ²⁺), мг/мл	Количество капель NH ₃ · H ₂ O	Раствор сравнения	λ _{max}	Е при λ _{max}
7	2,0	11,75	5	этанол+H ₂ O	355	1,200
8	2,0	11,75	5	раствор 10	350	1,005
9	1,3 3	-	-	этанол+H ₂ O	320	0,538
10	-	11,75	5	этанол+H ₂ O	370	0,239

Из таблицы 3 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. Можно заключить,

что на величину оптической плотности комплекса соотношение оксим:никель не оказывает сильного влияния (таблицы 1 и 3, рисунок 3).

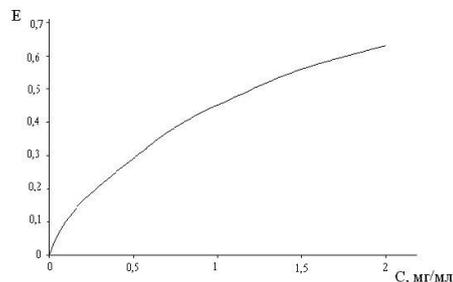


Рисунок 2. Выбор концентрации с оптимальным значением оптической плотности

Таблица 3
Характеристика изучаемых растворов

Опыт	Соотношение оксим:соли	С (оксима), мг/мл	С (соли Ni ²⁺), мг/мл	Количество капель NH ₃ · H ₂ O	λ _{max}	Е 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

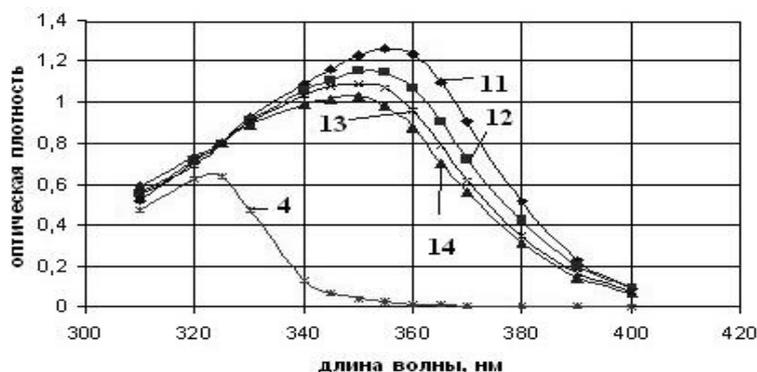


Рисунок 3. Спектры поглощения растворов 11-14. Номер кривой соответствует номеру раствора в таблице 3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным экспериментальным данным можно сделать вывод о том, что комплекс Ni (II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолон в качестве лиганда в этаноле образуется только в присутствии концентрированного раствора аммиака.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Devenci P., Özcan E., Taner B. synthesis and characterization of new (E,E)-dioximes and their divalent metal complexes // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 12. С. 938-942.
2. 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.

3. Курчи Г.А., Зимина Л.М. Самоассоциация оксимов и структура полосы υ(OH...) в ИК-спектрах // Журн. структурн. химии. 1988. Т. 29. №4. С. 70-74.
4. Гельфман М.И., Кирсанова Н.В. Комплексы платины (II) с метиловым оранжевым. // Журнал неорганической химии. 1996. Т. 41. №1. С. 108.
5. Гельфман М.И., Кирсанова Н.В. Комплексы платины (II) с метиловым красным. // Журнал неорганической химии. 1996. Т. 41. № 7. С. 1138.