

УДК: 546.05+546.562

## ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ВОДОРАСТВОРИМЫМ $\beta$ -ФУРФУРОЛОКСИМОМ

**Е.В. Волчкова<sup>@</sup>, доцент, Т.М. Буслаева, профессор,  
И.Е. Сафронова, студент**

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных  
и композиционных материалов им. К.А. Большакова, Москва, 119571 Россия

<sup>@</sup> Автор для переписки, e-mail: [volchkovaev@bk.ru](mailto:volchkovaev@bk.ru)

В работе изучено взаимодействие хлорида меди(II) с водорастворимым  $\beta$ -фурфуроноксимом (*N*-(фуран-2-илметилен)гидроксиламином) в солянокислых растворах. Выявлено, что степень осаждения меди(II) данным реагентом из водных растворов и до достижения кислотности 4 М HCl не превышает 52% даже при использовании избытка осадителя. Полученные зависимости сопоставлены с аналогичными данными для осаждения палладия(II) при прочих равных условиях. Установлено, что при взаимодействии Cu(II) с  $\beta$ -фурфуроноксимом в слабокислых растворах (0.01–0.1 М HCl) получается «зеленый» комплекс состава  $[CuL_4Cl_2]$ , в котором оксим координируется к центральному атому через атом кислорода оксимной группы. В диапазоне кислотности 1–4 М HCl, а также в среде этилового спирта происходит образование так называемого «красного» комплекса состава  $[CuL_2Cl_2]$ , в котором координация молекул лиганда осуществляется через атом кислорода фуранового кольца и кислорода оксимной группы. Реагент *N*-(фуран-2-илметилен)гидроксиламин может быть использован для практически количественного выделения палладия из солянокислых растворов, однако он не обеспечивает разделения меди и палладия при их совместном присутствии.

**Ключевые слова:** медь(II),  $\beta$ -фурфуроноксим, комплексообразование, комплексы палладия(II), солянокислые растворы, бидентатная координация, термическая устойчивость.

## THE FORMATION OF COPPER(II) COMPLEXES WITH WATER SOLUBLE N-(FURAN-2-YLMETHYLIDENE)HYDROXYLAMINE

**E.V. Volchkova<sup>@</sup>, T.M. Buslaeva, I.E. Safronova**

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia

<sup>@</sup> Corresponding author e-mail: [volchkovaev@bk.ru](mailto:volchkovaev@bk.ru)

The paper is devoted to the interaction of copper(II) chloride with water soluble  $\beta$ -furfuraldoxime (*N*-(furan-2-ylmethylidene)hydroxylamine) in hydrochloric solutions. It was been revealed that the degree of copper(II) precipitation from aqueous solutions and hydrochloric solutions with the pH of 4 М HCl by this reagent is not higher than 52% even when the precipitant is used in abundance. These dependencies has been compared to the similar results of palladium(II) precipitation obtained when all other conditions were equal. It has been discovered that various complexes are formed when Cu(II) reacts with a  $\beta$ -furfuraldoxime and that it depends on the acidity of the solution. In weak acid solutions (0.01–0.1 М HCl) the «green» complex of composition  $[CuL_4Cl_2]$  was obtained and in this complex the oxime is coordinated with the central atom by an oxygen atom of the oxime group. The so-called «red» complex of composition  $[CuL_2Cl_2]$  is formed in the pH range of 1–4 М HCl and in ethanol. In this complex the coordination of ligand molecules is realized by the oxygen atom of the furan ring and by the oxygen of the oxime group. Reagent *N*-(furan-2-ylmethylidene)hydroxylamine can be used for practical quantitative release of palladium from hydrochloric solutions. However, it does not provide the separation of copper and palladium in their joint presence.

**Keywords:** copper(II),  $\beta$ -furfuraldoxime, complexation, the palladium(II) complexes, hydrochloric solution, bidentate coordination, thermal stability.

### Введение

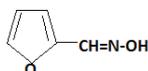
Комплексообразующие свойства реагентов класса оксимов по отношению к переходным металлам привлекли широкое внимание исследователей после опубликования еще в начале XX века работ Л.А. Чугаева [1, 2]. Особое применение данные реагенты нашли в аналитической химии, благодаря высокой избирательности по отношению к ионам никеля(II), палладия(II) и меди(II) [3–5]. Различные  $\beta$ -оксимы являются широко известным классом катионообменных экстрагентов, применяемых в гидрометаллургии меди [6–8]. Оксимный фрагмент – это фармакофорная группировка [2], определяющая биологическую активность содержащих его соединений. Обнаружена цитологическая и каталитическая активность комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II) и Pd(II) с оксимами [2, 9, 10]. Взаимодействием катионных, оксимсодержащих, и анионных металлокомплексов можно получать биметаллические комплексы, как, например,  $[\text{CuL}_2][\text{Cr}(\text{SCN})_2\text{A}]$  (где L –  $\beta$ -фурфулоксим, А – азотсодержащие лиганды) [11]; биметаллические комплексы, содержащие атомы двух металлов, известны для комплексов с диметилглиоксимом (DMG) –  $[\text{NiPd}(\text{DMG})_4]$ ,  $[\text{NiPt}(\text{DMG})_4]$ ,  $[\text{PdPt}(\text{DMG})_4]$  [12] и могут представлять интерес как предшественники биметаллических порошков.

Цель настоящей работы – выявление особенностей взаимодействия ионов меди(II) с N-(фуран-2-илметилден)гидроксиламином в солянокислых растворах, установление состава, строения и термической устойчивости образующихся комплексов, сопоставление полученных результатов с аналогичными данными для хлорокомплексов палладия(II). Такое сравнение позволит оценить возможность (или невозможность) разделения ионов меди(II) и палладия(II) в солянокислых растворах, образующихся при переработке различных видов вторичного сырья, в частности, биметаллических катализаторов конверсии CO в CO<sub>2</sub> [13], гидрирования ацетилена [14] и других процессов.

### Экспериментальная часть

В работе использовали гидрат дихлорида меди CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, квалификации «чда», производство Acros Organics BVBA, дихлорид палладия PdCl<sub>2</sub>, квалификации «ч», ТУ–6–09–2025–84 (ОАО «Аурат»).

**N-(Фуран-2-илметилден)гидроксиламин ( $\beta$ -фурфулоксим)\* (L).** Желтовато-белые иголочки. Темпера-



\* Реагент любезно предоставлен к.х.н. Бойко И.Н.

тура плавления 82–85°C. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 3418, 3221, (OH), 3086, 3045, 2924, 2855 (CH), 1647 (C=N), 1570, 1478, 1378 (C=C, колебания кольца), 1325 (OH), 1239 (=C–H<sub>oxim</sub>), 1188, 1147, 1084, 1020 (C–O–C), 973 (N–O), 923, 894, 824, 754 (C–O–C, =C–H), 595, 523 (=C–H). Найдено, %: C 54.4; N 12.4; H 4.50. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N. Рассчитано, %: C 54.1; N 12.6; H 4.50.

Взаимодействие Cu(II) и Pd(II) с реагентом осуществляли при комнатной температуре в водных и/или солянокислых растворах (концентрацию HCl изменяли от 2 до 4 М). Концентрацию металлов в исходных растворах варьировали от 2·10<sup>-2</sup> до 0.1 моль/л, мольное соотношение М:реагент составляло 1:1 ÷ 1:6.

Опыты по выделению меди и палладия из растворов при их совместном присутствии осуществляли внесением лиганда в раствор (10 мл), полученный растворением соответствующих навесок CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и PdCl<sub>2</sub> в 1 М HCl (C<sub>Cu</sub><sup>исх</sup> = C<sub>Pd</sub><sup>исх</sup> = 0.01 моль/л). Варьировали мольное соотношение металл (по сумме молей палладия и меди): лиганд = 1:2 ÷ 1:6. Растворы выдерживали в течение 2 суток, затем осадки отделяли и маточники анализировали на содержание ионов металлов.

**Синтез комплекса Cu(II) («зеленый» комплекс).** Навеску CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (m=0.426 г) растворили в 0.1 М HCl (25 мл), раствор при комнатной температуре постепенно прилили к навеске реагента  $\beta$ -фурфулоксима, мольное соотношение Cu:L=1: 6. При этом наблюдали образование осадка. Через 1 ч осадок отфильтровали, промыли на фильтре дистиллированной водой и высушили до постоянной массы в эксикаторе. Осадок представляет собой темно-зеленые крупные иголочки. Выход составил 41.5%.

Согласно данным элементного химического анализа, найдено, %: N 9.70; C 40.9; H 3.28; Cl 12.1; Cu 11.0; рассчитано на брутто-формулу Cu(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, %: N 9.68; C 41.50; H 3.46; Cl 12.3; Cu 11.0.

**Синтез комплекса Cu(II) («красный» комплекс).** Навеску CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (m=0.426 г) растворили в 4 М HCl (25 мл), раствор при комнатной температуре постепенно прилили к навеске реагента  $\beta$ -фурфулоксима, мольное соотношение Cu:L=1:6. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли на фильтре водой и высушили до постоянной массы в эксикаторе. Осадок имеет кирпично-красный цвет. Выход 51.9%.

Согласно данным элементного химического анализа, найдено, %: N 7.80; C 34.5; H 2.70; Cl 19.3; Cu 17.2; рассчитано на брутто-формулу Cu(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, %: N 7.86; C 33.7; H 2.81; Cl 19.9; Cu 17.8.

Полученные вещества нерастворимы в воде, ацетоне, 2 М HCl. Заметим, что при обработке 2 М HCl или диметилловым эфиром зеленый осадок ста-

новится красно-коричневым. Оба вещества медленно растворяются в этиловом спирте, хорошо растворимы в аммиаке, причем образующиеся аммиачные растворы имеют ярко-синий цвет, характерный для аммиакатов меди(II).

**Синтез комплекса Pd(II).** К солянокислому раствору PdCl<sub>2</sub> в 1 М HCl ( $m_{\text{PdCl}_2}$ =0.035 г) объемом 10 мл при комнатной температуре и перемешивании добавляли в сухом виде реагент β-фурфулолуксим ( $m_L$ =0.044 г), взятый из расчета мольного соотношения 1:2. При этом сразу наблюдается образование осадка. Через сутки образовавшийся осадок отфильтровали, промыли на фильтре дистиллированной водой и высушили до постоянной массы в эксикаторе. Осадок кристаллизуется в виде тонких игл желтого цвета.

Согласно данным элементного химического анализа, найдено, %: N 7.00; C 30.2; H 2.30; Pd 27.4; рассчитано на брутто-формулу [Pd(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], %: N 7.01; C 30.0; H 2.50; Pd 26.6.

Комплекс палладия не растворяется в воде и в концентрированной соляной кислоте, растворяется в этиловом спирте.

Анализ комплексов и растворов на содержание ионов металлов проводили по известным спектрофотометрическим методикам: на медь – с диэтилдитиокарбаматом натрия [4], на палладий – с дихлоридом олова [5]. Выделенные комплексы и растворы перед анализом кипятили с «царской водкой» и упаривали 2–3 раза с концентрированной соляной кислотой.

Степень извлечения металлов в осадок (%) при взаимодействии с оксимом рассчитывали как отношение массы металла в осадке к исходной массе.

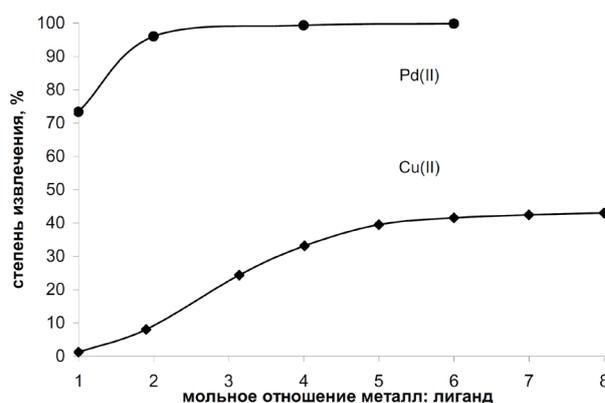
Элементный анализ комплексов на C, H, N, Cl проводили на элементном анализаторе EA 112 производства фирмы "TermoFinigan", Италия (погрешность анализа составляет 0.2–0.5% абс.).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали на спектрофотометре SPECORD UV-Visible «Helios» в интервале длин волн 200–1000 нм в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см. ИК-спектры поглощения записывали на ИК-Фурье-спектрометре Eq.55 фирмы Bruker в диапазоне частот 400–4000 см<sup>-1</sup>. Термограммы снимали на дериватографе Q–1500 D со скоростью нагрева 10 град/мин при одновременной записи кривых нагревания (Т и ДТА) и убыли массы (TG) в кварцевых тиглях на воздухе. Навески образцов составляли 30–70 мг (погрешность взвешивания ±0.4 мг). Температуру измеряли термопарой платинородий-платиновая (ПП-1) с погрешностью ±2°C в интервале температур от 20 до 1000°C.

### Результаты и их обсуждение

Нами обнаружено, что при взаимодействии водного медьсодержащего раствора ( $C_{\text{Cu}}^{\text{исх}} = 0.1$  моль/л)

с реагентом сразу происходит образование осадка в виде темно-зеленых крупных иголок. Если  $C_{\text{Cu}}^{\text{исх}} < 0.1$  моль/л, образования осадка не происходит. Установлено, что с ростом мольного отношения Cu : L от 1 : 1 до 1 : 4 степень извлечения меди(II) в осадок увеличивается, дальнейшее увеличение мольного соотношения не приводит к существенному росту извлечения меди(II) (рис. 1). Это может свидетельствовать о том, что во взаимодействии с ионами Cu(II) участвует 4 молекулы лиганда.



**Рис. 1.** Зависимость степени извлечения (%) Cu(II) и Pd(II) в твердую фазу от мольного отношения M:L при 20°C ( $C_{\text{Cu}}^{\text{исх}} = 0.1$  моль/л, водный раствор;  $C_{\text{Pd}}^{\text{исх}} = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 1 М HCl).

Показано, что степень извлечения меди(II) из водного раствора и до pH 1 находится на уровне 30–33% (табл. 1), однако дальнейшее повышение кислотности приводит к росту извлечения. Из растворов с концентрацией соляной кислоты 2–4 М степень извлечения находится на уровне 48–52%. При этом обнаруживается интересный факт: зеленые игольчатые осадки образуются в слабокислых (0.01–0.1 М HCl) растворах, а с увеличением концентрации соляной кислоты ( $C_{\text{HCl}} = 1–4$  М) выпадают осадки кирпично-красного цвета. Отсюда можно заключить, что характер взаимодействия хлорокомплексов меди(II) с β-фурфулолуксимоном зависит от концентрации HCl.

При взаимодействии Pd(II) с тем же органическим реагентом в кислых растворах наблюдается образование желтых осадков. Происходит количественное осаждение ионов палладия(II) из солянокислых растворов вплоть до достижения кислотности 4 М. Так, степень осаждения Pd(II) даже при мольном отношении Pd:L=1: 2 ( $C_{\text{Pd}}^{\text{исх}} = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л) из кислых растворов составляет 97.5–99.9% (табл. 1, рис. 1).

Заметим, что в случае совместного присутствия в растворе ионов Pd(II) и Cu(II) внесение навески β-фурфулолуксима сопровождается выпадением желтых осадков, и степень осаждения ионов Cu(II) зависит от количества лиганда, но не превышает 42% даже в случае его избытка, в то время как для Pd(II) осаждение является количественным (табл. 2).

**Таблица 1.** Степень извлечения меди(II) и палладия(II) (%) в твердую фазу в зависимости от кислотности исходного раствора

Условия осаждения	Концентрация кислоты					
	pH 7	pH 2	pH 1	1 M HCl	2 M HCl	4 M HCl
( $C_{Cu}^{исх} = 0.1$ моль/л; соотношение Cu : L = 1: 4)	32.2	30.3	32.3	37.6	48.6	51.9
( $C_{Pd}^{исх} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; соотношение Pd : L = 1: 2)	-	-	97.5	99.9	>99.9	>99.9

**Таблица 2.** Степень извлечения Cu(II) и Pd(II) (%) в твердую фазу при совместном присутствии в зависимости от исходного мольного отношения металл : лиганд ( $C_{Cu}^{исх} = C_{Pd}^{исх} = 0.01$  моль/л;  $C_{HCl} = 1$  M)

Степень извлечения, %	Мольное соотношение $\Sigma M:L$		
	1:2	1:4	1:6
Cu	25.8	38.2	42.0
Pd	99.5	>99.9	>99.9

*Электронные спектры поглощения растворов.* В ЭСП водного раствора лиганда отмечено сильное поглощение в дальней УФ-области (220–245 нм), обусловленное  $\pi$ - $\pi^*$ -переходами в сопряженных двойных связях фуранового кольца [15], а полоса поглощения при 307 нм связана с наличием хромофорной C=N-группы. В видимой области спектра полосы поглощения отсутствуют.

В ЭСП растворов выделенных комплексов Cu(II) в этиловом спирте в ближней ИК-области наблюдается широкая полоса поглощения d–d-перехода при 820–857 нм, характерная для искаженного октаэдрического окружения иона Cu(II), образованного молекулами лиганда и растворителя [16, 17]. ЭСП растворов, полученных растворением веществ в 6 M HCl, идентичны. В спектрах наблюдаются полосы поглощения при  $\lambda = 380$  нм ( $\epsilon = 26$  моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>), 567 нм ( $\epsilon = 41$  моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) и 800 нм ( $\epsilon = 40$  моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). Известно [17], что ион меди(II) в конфигурации d<sup>9</sup> является типичным представителем стереохимически подвижного иона, поэтому природа лиганда и окружения очень сильно влияет на положение полос поглощения в ЭСП. Указанное обстоятельство делает определение геометрии иона в растворе по положению полос крайне затруднительным и неоднозначным. ЭСП полученного раствора отличается от ЭСП раствора [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> в 6 M HCl, в котором в видимой области присутствуют полосы поглощения при 440 нм ( $\epsilon = 51$  моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) и 880 ( $\epsilon = 66$  моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). Указанный факт свидетельствует о присутствии в растворе комплексных форм меди(II) с  $\beta$ -фурфуролюксимом.

*ИК-спектры выделенных комплексов.* Об участии функциональных групп лиганда в комплексообразовании с ионами меди(II) судили на основании анализа ИК-спектров (табл. 3). Комплексообразующие свойства  $\beta$ -фурфуролюксима (N-(фуран-2-ил-

метилиден)гидроксиламина L) обусловлены тремя электронодонорными атомами: атом кислорода фуранового кольца, атомы азота и кислорода оксимной группы. Поэтому следует ожидать, что основные изменения будут касаться полос поглощения, отвечающих за колебания OH, C=N и N–OH групп.

В ИК-спектрах «зеленого» комплекса в диапазоне 3230–3100 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{OH}$ ) и 1329–1320 см<sup>-1</sup> ( $\delta_{OH}$ ) полосы поглощения колебаний гидроксильных групп оксима сохраняются. Широкие полосы валентных колебаний OH-групп свидетельствуют о наличии водородных связей [15]. Полоса валентного колебания  $\nu_{C=N}$  в ИК-спектре «зеленого» комплекса в результате комплексообразования претерпевает сдвиг в коротковолновую область на 13 см<sup>-1</sup> (1660 см<sup>-1</sup>). Если к центральному атому координируется атом азота оксима, то, как правило, наблюдается сдвиг в длинноволновую область за счет удлинения связи C=N [18–20]. Так, например, в комплексе палладия(II) с  $\beta$ -фурфуролюксимом полоса  $\nu_{C=N}$  сдвигается на 85 см<sup>-1</sup> в длинноволновую область (табл. 3) [21]. Наблюдается сдвиг полосы поглощения, отнесенной нами к валентному колебанию группы N–O, от 973 до 988 см<sup>-1</sup> (+15 см<sup>-1</sup>). Существенные изменения происходят в ИК-спектре комплекса в диапазоне 500–750 см<sup>-1</sup>. В этой области проявляются деформационные колебания связей =C–N (610 пл. см<sup>-1</sup> и сильная полоса при 595 см<sup>-1</sup>). В области скелетных колебаний фуранового кольца (1570–1378 см<sup>-1</sup>) и колебаний связи C–O–C (1190–990 см<sup>-1</sup>) не происходит существенных изменений. В спектре «зеленого» комплекса наблюдаются две пары полос: при 707, 670 см<sup>-1</sup> и 629 и 594 см<sup>-1</sup>, отвечающие, по нашему мнению, валентным колебаниям связи металл – кислород оксимной группы [22–24].

Совокупность полученных данных свидетельствует о координации лиганда в комплексах Cu(II) через атом кислорода оксимной группы. В интервале от 400 до 500 см<sup>-1</sup> нет полос поглощения, а именно в этой области, как правило, проявляются колебания связи Cu–N [22–24]. Согласно элементному анализу, мольное отношение Cu:L в выделенном соединении равно 1 : 4. Следует подчеркнуть, что в комплексах с мольным соотношением M:реагент, равным 1:4, состава [ML<sub>4</sub>X<sub>2</sub>] (где M – ионы Co(II) и Ni(II), X – Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>), полученных взаимодействием стехиометрических количеств  $\beta$ -фурфуролюксима с солями метал-

Таблица 3. Положение полос поглощения в ИК-спектрах оксима (L), комплексов меди(II) и палладия(II) (см<sup>-1</sup>) и их отнесение

Отнесение	Оксим	«Зеленый» комплекс Cu(II)	«Красный» комплекс Cu(II)	Комплекс [PdL <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>
$\nu_{O-H}$	3423 пл., 3287, 3221, 3086, 3045 ш. неразрешенная полоса с несколькими максимумами	3440 пл, 3231, 3154, 3086 ш. неразрешенная полоса с несколькими максимумами	3254 оч.с.ш., 3169, 3141, 3119, 3057 неразрешенная полоса с несколькими максимумами	3205 [21]
$\nu_{C-H}$	2925 с., 2855 с.	2922 сл., 2871 ср.	2963 - 2857 сл. полосы	2853 ср., 2810 сл.
$\nu_{C=N}, \delta_{H_2O}$	1647 с.	1660 ср.	1653 ср., 1608 ш.сл.	1562 [21]
$\nu_{C=C}$ , колебания скелета фуранового кольца	1570 ср., 1478 с., 1448 пл., 1379 с.	1569 ср, 1475 с., 1448 пл., 1384 с.	1570 ср., 1477 оч.с., 1441 с., 1385 с.	1564 ср., 1472 о.с., 1433 с., 1382 с.
$\delta_{O-H}$	1325 ср.	1329 ср.	1320 ср.	1329 ср.
$\nu_{C-O-C}$	1239 с., 1188 с., 1147 с., 1087 с., 1020 оч. с.	1289 ш. сл., 1243 ш.ср, 1194 ш.сл, 1147 ш.сл., 1089 ср., 1023 ср.	1291 сл., 1257 сл., 1192 сл., 1155 сл., 1089 ср., 1035 и 1021 ш. с. полоса с двумя максимумами	1254 ср., 1199, ср., 1154 ср., 1088 ср, 1031 ср.
$\nu_{N-O}$	973 оч.с.	988 оч.с.	986 оч.с.	1008 с.
$\gamma_{C-O-C}, \delta_{C-H}$	923 с., 895 с., 879 пл., 824 ш.оч.с., 754 оч.с., 595 с., 523 ср	939 ш.сл., 916 ш.сл., 886 ш.сл., 829 с., 761 ш.с., 707 ш.сл., 707 ш. сл., 594	942 ср., 911 ср., 887 ср., 830 с., 801 сл., 761 с., 593 с., 506 сл	943 сл., 905 ср., 889 ср, 831 с., 766 о.с., 593 с.
$\nu_{Cu-O(ox)}$		670 ш. ср., 629 ш.ср,	656 ш. ср., 638 ш. ср.	
$\nu_{Pd-N}$				566 [21]
$\nu_{M-O(ring)}$			561 ш.с	512 [21]

пл. – плечо;  
ш.с. – широкая сильная;  
с. – сильная; ср. – средняя;  
сл. – слабая; оч. с. – очень сильная;  
 $\nu_{Cu-O(ox)}$  – связь с кислородом оксима;  
 $\nu_{Cu-O(ring)}$  – связь с кислородом фуранового кольца

лов в среде этанола или метанола при 4°C [11], наблюдается монодентатная координация лиганда, при этом координация происходит через атом кислорода оксимной группы.

В ИК-спектре «красного» комплекса полосы поглощения валентных и деформационных колебания ОН-групп оксимного фрагмента сохраняются, но в отличие от ИК-спектра «зеленого» соединения, валентному колебанию отвечает сильная узкая полоса при 3246 см<sup>-1</sup>. Полосы валентных колебаний  $\nu_{C=N}$  (1653 см<sup>-1</sup>) и  $\nu_{N-O}$  (986 см<sup>-1</sup>) (лиганд) в ИК-спектре «красного» комплекса, как и спектре «зеленого», сдвигаются в коротковолновую область на 6 и 12 см<sup>-1</sup>, соответственно. В области колебаний связи С–О–С (1190–990 см<sup>-1</sup>) фуранового кольца наблюдается расщепление полосы лиганда при 1019 см<sup>-1</sup> на дублет 1035 см<sup>-1</sup> и 1020 см<sup>-1</sup>, возможно, вследствие вовлечения кислорода фуранового кольца во взаимодействие с ионом меди(II). Наблюдаются изменения в ИК-спектре комплекса по сравнению с лигандом и в диапазоне 750–500 см<sup>-1</sup> ( $\delta_{C-H}$ ): появляются новые полосы поглощения при 656, 638 см<sup>-1</sup>, отнесенные нами к валентным колебаниям связи Cu–O оксима.

Широкая, средняя по интенсивности, полоса поглощения при 561 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к валентному колебанию связи Cu–O фуранового кольца [17].

Полученные данные свидетельствуют о бидентатной координации молекул лиганда к центральному атому меди в «красном» комплексе через атомы кислорода оксимной группы и фуранового кольца. Согласно элементному анализу, данный комплекс содержит 2 молекулы оксима.

С целью сопоставления состава образующихся осадков Cu(II) в солянокислых растворах с описанными в литературе комплексами Cu(II) с β-фуруролоксимом [11], полученными в среде этанола, воспроизведены синтезы комплексов меди(II) с β-фуруролоксимом в этиловом спирте при разных температурах: 4°C и 80°C. В [11] указано, что взаимодействие стехиометрических количеств β-фуруролоксима с солями металлов в среде этанола или метанола приводит к образованию комплексов состава  $[M(L)_n X_m]$ , где M – катионы Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Ag(II), Pt(II), X – галогенид-ион; n = 1, 2, 3, 4; m = 1 или 2. Состав комплексов, по литературным данным, существенно

зависит от температуры синтеза: так, при 80°C во внутреннюю сферу комплексов входит две молекулы лиганда, а при 4°C – четыре.

Полученные при разных температурах синтеза соединения Cu(II) имеют красно-коричневый цвет. Согласно данным элементного химического анализа, найдено, %:

– для соединения, выделенного при 4°C: N 7.45; C 33.9; H 2.87;

– для соединения, выделенного при 80°C: N 7.80; C 33.9; H 2.17.

рассчитано на брутто-формулу  $Cu(C_5H_5O_2N)_2Cl_2$ , %: N 7.86; C 33.7; H 2.81; Cu 17.8. Это соответствует мольному отношению Cu : L в выделенных соединениях, равному 1 : 2, независимо от температуры синтеза.

Сопоставление ИК-спектров «красного» комплекса, полученного при синтезе в 4 М HCl, и комплексов меди(II), выделенных из среды этанола при разных температурах, показало, что они идентичны. Это свидетельствует об одинаковом строении данных веществ.

Таким образом, нами показано, что в этанольных растворах, независимо от температуры синтеза, либо в солянокислом растворе в диапазоне 1–4 М HCl получается соединение меди состава  $[CuL_2Cl_2]$ .

**Термическая устойчивость комплексов.** Изучена термическая устойчивость полученных комплексов меди и палладия с β-фуруролоксимом\*.

По данным термогравиметрического анализа (рис. 2), «зеленый» комплекс устойчив до температуры 86°C, разрушение комплекса описывается рядом трудноразделимых стадий. В интервале температур 86–156°C происходит основная потеря массы образца, составляющая 49.1%, процесс сопровождается экзоэффектом с максимумом при 145°C. Следует отметить, что в ИК-спектре образца, полученного изотермической выдержкой при 150°C в течение 20 ч, появляется слабая полоса поглощения при 2220  $cm^{-1}$ , отнесенная нами к валентному колебанию  $\nu_{C=N}$  и свидетельствующая о том, что промежуточным продуктом разложения являются нитрилы меди. Дальнейшее повышение температуры до 488°C приводит к медленной потере массы еще на 27.0%. Суммарная потеря массы составила 76.1%. Рассчитанное значение потери массы при условии удаления 4-х молекул лиганда составляет 76.8%. При этом в диапазоне температур 473–523°C наблюдается экзоэффект с

\*Следует отметить, что термическое разложение самого N-(фуран-2-илметилден)гидроксиламина происходит в одну стадию. Начало разложения 65°C, конец 196°C. Реагент полностью разлагается с образованием летучих продуктов. Процесс сопровождается двумя узкими эндоэффектами при 75–105°C (максимум при 87°C), связанный с плавлением вещества, и 157–206° (186°C) – с разрушением вещества.

максимумом на кривой ДТА при 506°C, вызванный, по-видимому, выгоранием углеродного остатка – продукта разложения органической части комплекса.

Дальнейшее нагревание образца до 600°C сопровождается потерей массы на 12.4%, что может быть связано с удалением хлорид-ионов (теоретическая потеря массы составляет 12.3%). Суммарная потеря массы образца составила 88.7%. Масса остатка 11.3% (рассчитано на оксид меди 13.8%). Следует отметить, что соединение обладает летучестью, о чем свидетельствует окрашивание верхнего слоя реперного вещества – оксида алюминия в голубой цвет.

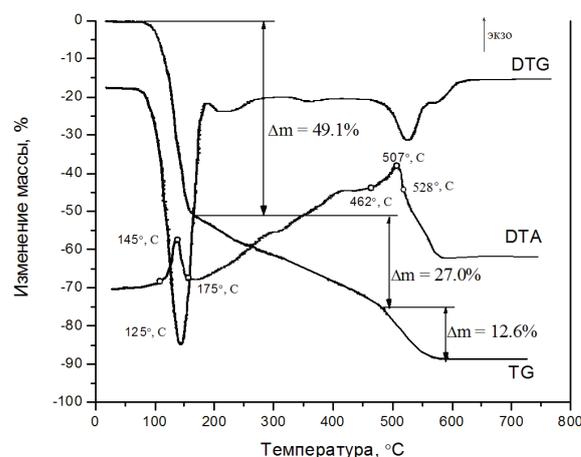


Рис. 2. Термограмма «зеленого» комплекса Cu(II) на воздухе.

«Красный» комплекс, в отличие от «зеленого», термически устойчив до 140°C. Затем до температуры 164°C идет резкая потеря массы – на 37.8%. Процесс сопровождается экзоэффектом в широком интервале температур (143–180°C) с максимумом при 156°C. По-видимому, на данном этапе происходит термодеструкция двух координированных оксимов с образованием в качестве промежуточных соединений нитрильных комплексов. Высказанное предположение подтверждается появлением в ИК-спектре образца, подверженного изотермической выдержке при температуре 150°C в течение суток, валентного колебания связи  $\nu_{C=N}$  при 2236  $cm^{-1}$ . Дальнейшее разложение идет без выраженных термических эффектов, хотя в диапазоне температур 594–648°C имеет место широкий слабый экзоэффект, по-видимому, связанный с выгоранием углеродного остатка. Полученная масса остатка –19.2% от общей массы образца ниже ожидаемой в расчете на оксид меди(II) – 24.0%, что также обусловлено некоторой летучестью промежуточных медьсодержащих продуктов термолиты.

Термическое разложение комплекса Pd(II) также протекает в ряд трудноразделимых стадий. Начало разложения 170°C. Процесс сопровождается двумя сильными экзоэффектами при 200–225°C (макси-

мум при 210°C) и 331–436°C (максимум при 380°C), обусловленными разрушением комплекса и окислением органической части лиганда. Конец разложения 404°C. Конечная масса палладия составляет 26.7% (расч. на брутто-формулу  $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cl}_2]$  – 26.6%). Полученный черный осадок, согласно данным рентгенофазового анализа, представляет собой металлический Pd.

По термической устойчивости соединения палладия(II) и меди(II) располагаются в следующий ряд: комплекс Pd(II) > «красный» комплекс Cu(II) > «зеленый» комплекс Cu(II), что может свидетельствовать об ослаблении связи металл–лиганд в указанном ряду. Близость температур разложения «красного» комплекса меди(II) и комплекса палладия(II) подтверждает вывод о бидентатной координации лиганда.

### Заключение

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что при взаимодействии Cu(II) с β-фуруролоксимом (N-(фуран-2-илметилен)гидроксиламином) в зависимости от кислотности раствора образуются различные комплексы. В слабокислых растворах (0.01–0.1 М HCl) получен «зеленый» комплекс состава  $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$ , в котором оксим координируется к центральному атому через атом кислорода оксимной группы. В диапазоне кислотности 1–4 М HCl, а также в среде этилового спирта происходит образование так называемого «красного» комплекса состава  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ , в котором координация молекул лиганда осуществляется через атом кислорода фуранового кольца и кислорода оксимной группы.

Реагент N-(фуран-2-илметилен)гидроксиламин может быть использован для практически количественного выделения палладия из солянокислых растворов, однако он не обеспечивает разделения меди и палладия при их совместном присутствии.

### Список литературы:

1. Чугаев Л.А. // Журнал Русского физико-химического общества. 1905. Т. 37. № 2. С. 243–245.
2. Михалева А.И., Зайцев А.Б., Трофимов Б.А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 9. С. 884–909.
3. Balakrishna V.V., Hussain R.C. and N. Appala Raju // Proc. Indian Acad. Sci. 1978. V. 87A (Chemical Sciences-4). № 8. P. 291–294.
4. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. Медь / под ред. И.В. Пятницкого. Москва: Наука, 1990. 279 с.
5. Гинзбург С.И., Езерская Н.А. Аналитическая

химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. 614 с.

6. Szymanowski J. // J. Radioanalyt. and Chemistry. 1996. V. 208. № 1. P. 183–194.
7. Anh Son Hoang, Thi Huong Tran, Hong Nhung Nguyen, Hong Son Vu, Thanh Phong Vo, Chi Phan, and Thanh Vinh Nguyen // Korean J. Chem. Eng. 2015. V. 32(8). P. 15981605.
8. Asghari H., Safarzadeh M.S., Asghari G., Moradkham D. // Rus. J. Non-Ferrous Metals. 2009. V. 50. № 2. P. 89–96.
9. Potkin V.I., Bumagin N.A., Zelenkovskii V.M., Petkevich S.K., Livantsov M.V., Golantsov N.E. // Rus. J. General Chem. 2014. V. 84. № 9. P. 1782–1792.
10. Singh B.K., Jetley U.K., Sharma R.K., Garg B.S. // Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2007, doi: 10.1016/j.saa.2006. 11. 001
11. Bouet G.M., Dugue Bouet J. // Transition Met. Chem. 1990. No.15. P. 257–263.
12. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. М.: Мир, 1978. 366 с.
13. Тимашова Е.А., Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Ошанина И.В. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 57–63.
14. Alan J. McCue, James A. Anderson McCue, Alan J. // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. № 9 (2). P. 142–153.
15. Преч Э. Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Пер. с англ. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 468 с.
16. Bipin B. Mahapatra, Debendra Panda and Surendra K. Pujari Bipin, B. Mahapatra // Transition Met. Chem. 1983. V. 8. P. 119–121.
17. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Ч. 2. 443 с.
18. Kilic A., Tas E., Gumgum B., Yilmaz I. // Transition Metal Chemistry. 2006. № 31. P. 645–652.
19. Karaböcek N., Armutcu A., Karaböcek S. // Transition Metal Chemistry. 2006. № 31. P. 938–942.
20. Gur'eva Ya.A., Zalevskaya O.A., Frolova L.L., Alekseev I.N., Slepukhin P.A., Kuchin A.V. // Rus. J. General Chem. 2014. V. 84. № 1. P. 137–142.
21. Singh S.G, Mehta B.H. // Oriental J. Chem. 2008. V. 24. No. 3. P. 995–999.
22. Dong W.-K., Gong Sh.-Sh., Sun Y.-X., Tong, J.-F. // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. № 5. P. 1018–1024.
23. Латыпова Д.Р., Байбулатова Н.З., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И., Докичев В.А. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 6. С. 1038–1041.
24. Кокина Т.Е., Ткачев А.В., Мячина Л.И., Бизяев С.Н. [и др.] // Журн. общей химии. 2013. Т. 83. № 2. С. 282–293.