

Глигор Јовановски

БИПИРИДИНСКИ АДУКТИ НА САХАРИНАТИТЕ НА БАКАР, НИКЕЛ И
КОБАЛТ : ИНФРАЦРВЕНИ СПЕКТРИ, ЕКСТРАКЦИЈА И ПРИМЕНА ПРИ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИСКОТО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА САХАРИН

BIPYRIDINE ADDUCTS OF COPPER, NICKEL AND COBALT
SACCHARINATES : INFRARED SPECTRA, EXTRACTION AND APPLICA-
TION FOR THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SACCHARIN

Г. Јовановски, А. Николовски и Б. Шойџрајанов

Хемиски факултет, Универзитет "Кирил и Методиј" - Скопје

ABSTRACT: Synthetized were several bipyridine adducts of metal saccharinates. Those of copper, nickel and cobalt were studied, because of their color, in detail, having in view the possibility of developing a better spectrophotometric method for the determination of saccharin. Because of its satisfactory extraction in chloroform, only the copper complex was found suitable for this purpose. Recorded and interpreted were the infrared spectra of the Cu, Ni and Co complexes and an attempt was made to correlate the structural inferences derived from the analysis of the spectra with the extractability of the complexes.

УВОД

Адуктите на различни комплекси со *N*-донори (пиридин, бипиридин, хинолин, бихинолин и други) биле повеќепати предмет на нашето интересирање, особено во поглед на нивните спектроскопски и структурни карактеристики. Со оглед на фактот што, од друга страна, на нашиот факултет веќе биле предмет на изучување вибрационите спектри на различни метални сахаринати [1-3], а во тек е определувањето и на кристалната структура на некои вакви соединенија [4], изгледаше логично испитувањата да се прошират и на адукти со *N*-донори, па така беа приготвени и пиридински и бипиридински адукти на повеќе метални сахаринати. Пиридински-

те адукти на метални сахаринати веќе биле употребувани во аналитички цели, на пример при екстракционо-спектрофотометриското определување на сахарин [5]. Лесното образување на бипиридински адукти на металните сахаринати, како и отсуството на непријатна миризба кај употребуваниот реагенс нè наведоа на идејата да направиме обид за подобрување на методата за определување на сахарин [5] со тоа што екстракцијата би ја вршеле не во присуство на пиридин, туку на бипиридин.

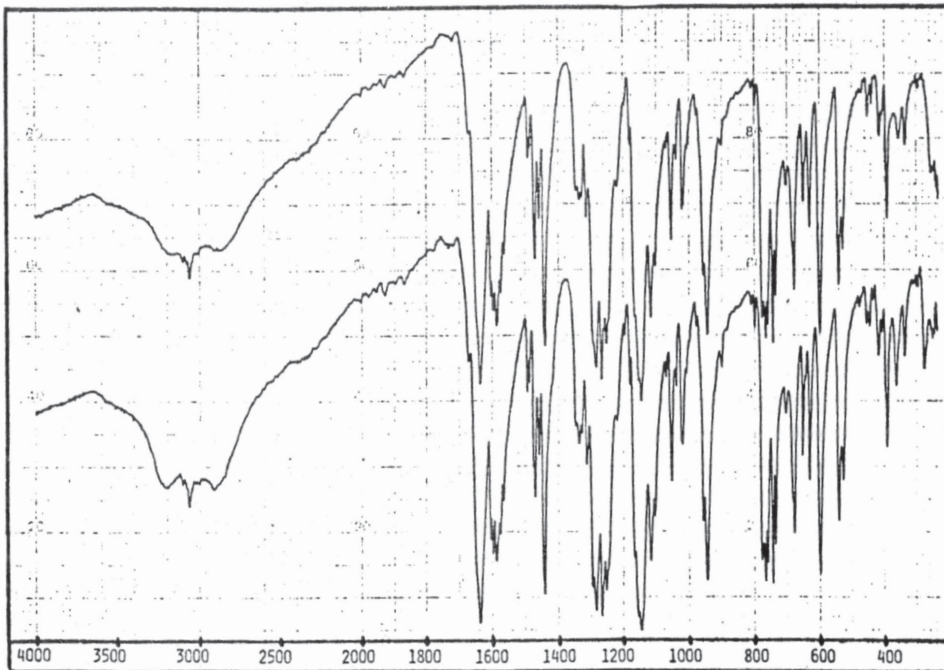
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Испитуваните соединенија беа приготвени со додавање на вишок на раствор од бипиридин кон смеса од водени раствори на соодветните метални сулфати и на натриум сахаринат земени во молски однос 1:2 (по 10 cm^3 од раствори со концентрација $5 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ соодветно). Реакционата смеса се концентрира со загревање за потоа, при ладење, од неа да искристализираат темно сини кристали на бакарната, оранжови од кобалтовата, односно виолетови од никлената сол. Ниеден од трите адукти не се раствора позначително во вода или во CCl_4 , а оние на Co и на Ni не се во задоволителна мерка растворливи ни во хлороформ и етанол - растворувачи во кои бакарната сол е релативно добро растворлива.

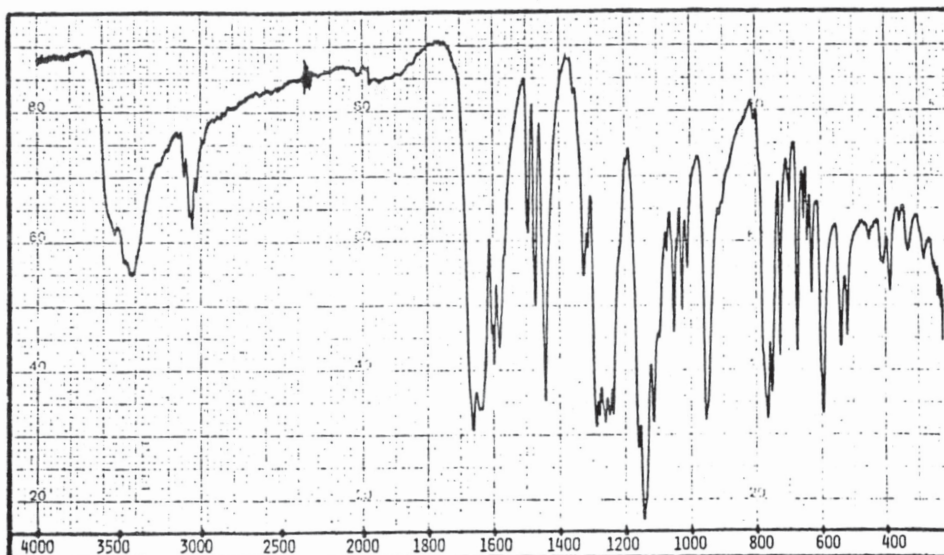
Инфрацрвените спектри беа снимени на инструментот Perkin-Elmer 580, а UV-VIS спектрите на инструментот Perkin-Elmer 127UV. Спектрофотометриските определувања беа вршени со мерење на апсорбанцијата на хлороформните екстракти на бипиридинскиот адукт на бакарниот сахаринат на 370 nm со помош на спектрофотометарот Beckman DU-2. Беше работено при pH 4 откако претходно беше утврдено дека екстрактите се стабилни во кисела средина.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Инфрацрвените спектри на трите адукта се покажани на Сл. 1 и Сл. 2 за комплексите на Co и Ni и за оној на Cu соодветно.



Сл. 1. Инфрацрвени спектри на бипиридинските адукти на сахаринатите на кобалт и никел



Сл. 2. Инфрацрвен спектар на бипиридинскиот адукт на бакарниот сахаринат

Споредувањето на спектрите покажани на овие две слики овозможува веднаш да се забележи големата меѓусебна сличност на спектрите на адуктите на кобалт и никел сахаринат (Сл. 1) и постоењето на разлики во однос на спектарот на адуктот на бакарниот сахаринат (Сл. 2). Макар што е очигледно дека сите три комплекси се хидрати, разликите се особено забележливи токму во областа на валентните вибрации на водата. Додека, имено, кај соединението на бакар овие вибрации даваат ленти (ги има барем четири) што лежат над 3400 cm^{-1} , кај адуктите на сахаринатите на кобалт и никел водата дава (в. Сл. 1) комплекс од широки ленти со максимуми околу 3150 , 2900 и 2400 cm^{-1} . Така, очигледно, кај комплексите на кобалт и на никел се работи за вода што образува силни водородни врски, додека оние образувани кај бакарното соединение се значително послаби. На разлики во начинот на сврзување на водата секако се должи и разликата во стабилноста на трите комплекса : додека, имено, оние на кобалт и на никел и по повеќе од една година даваат идентични спектри, комплексот на бакар со стоење губи вода. Разликите во растворливоста што порано беа спомнати би можело да имаат потекло што, пак, е во врска со начинот на сврзување на водата.

Преостанатите ленти во инфрацрвените спектри може задоволително да се интерпретираат како резултат на вибрации локализирани главно во сахаринатните јони, координираните молекули на бипиридин или координираните молекули вода*, но ние, во оваа прилика, нема да завлегуваме во подробна анализа на инфрацрвените спектри.

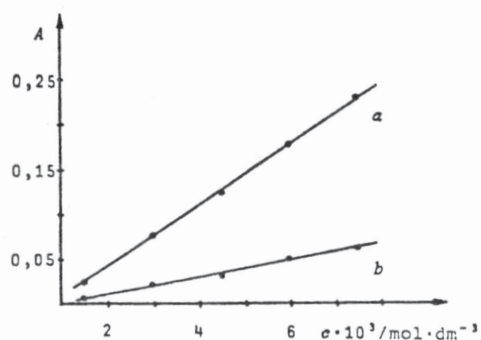
Макар што сите три спомнати комплекси се интензивно обоени (заради тоа тие и беа одбрани за поподробно испитување,

* Молекулите вода кај бакарното соединение може и да не се координирани за металот.

макар што, всушност, беа приготвени адукти и на други метални сахаринати), само бакарното соединение – единственото што е растворливо во хлороформ – е погодно за примена при разработката на екстракционо-спектрофотометриска метода за определување на сахарин. Така, сите понатамошни испитувања беа вршени употребувајќи го токму комплексот на бакар.

При определувањето на сахарин, со помош на раствор на бипиридин во хлороформ ($c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) беше вршена екстракција од воден раствор што содржеше сахарин (или натриум сахаринат) и Cu^{2+} јони. По разделувањето на слоевите, органскиот слој беше одделен и дополнет до определен волумен со хлороформ, па на вака добиениот раствор му беше мерена апсорбанцијата. Варирајќи ја концентрацијата на сахарин

беше добиена калибрационата крива *a* покажана на Сл. 3. Паралелно беше вршена екстракција и со хороформен раствор на пиридин [5] со резултати што се покажани со кривата *b* на Сл. 3. Може да се види дека во обата случаја во испитуваното концентрационо подрачје се добива мошне убаво линеарна зависност на апсорбанцијата од концентрацијата, но дека калибрационата крива добиена со употреба на бипиридин има многу



Сл. 3. Калибрациони криви за определување на сахарин со употреба на раствор на бипиридин (*a*) и пиридин (*b*) во хлороформ

поголем наклон и, според тоа, овозможува поголема прецизност

при определувањата. Според тоа, дури и само од оваа гледна точка, изгледа оправдана употребата на бипиридин (наместо пиридин) при определувањето на сахарин.

Користејќи ги добиените калибрациони криви, вршехме определување на содржината на сахарин (поточно речено – на натриум сахаринат) во неколку комерцијални препарати за вештачко засладување. Резултатите што ги добивме беа во релативно добра согласност со декларираната содржина на натриум сахаринат во овие препарати. Подобра согласност беше добиена при употребата на раствор од бипиридин при екстракцијата што му претходеше на спектрофотометриското мерење.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Стафилов, И. Петров, 6. *Jugoslavansko posvetovanje iz splošne in uporabne spektroskopije, Povzetki, IR 9, Bled, 1976.*
2. Т. Стафилов, *Магистерска работа, Скопје, 1977.*
3. И. Петров, Т. Стафилов, 7. *Југословенско савешовање "Општа и применена спектроскопија", Изводи, 4.13, Ниш, 1978.*
4. Г. Jovanovski, *Disertacija, Sveučilište u Zagrebu (во изработка).*
5. E. Flotow, *Pharm. Zentrach. 88, 198 (1949).*