

Абакирова А.Б., Байдинов Т.Б., Намазова Б.С.

СИСТЕМА НИТРАТ КОБАЛЬТА - МЕТИЛЕНДИАЦЕТАМИД - ВОДА ПРИ 298 К

A.B. Abakirova, T.B. Baydinov, B.S. Namazova

SYSTEM NITRATE COBALT - METHYLENDIACETAMIDE-WATER AT 298 K

УДК: 541.123.3

Методами розчинимості, ДТА, ІК спектроскопії досліджено рівноваги та тверді фази в системі нітрат кобальта - метиленацетамід - вода при 298К. Установлено утворення конгруентно розчинюваного сполучення $Co(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$, в якому донором електронів слугує атом кисню карбонільної групи метиленацетаміду.

The equilibriums and hard phases of the system nitrate cobalt - methylenediacetamide - water in 298K has been researched by methods of solubility, DTA and IR spectroscopy. The establishment of formation congruently solubility of compound $Co(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$, in which donor of electrons appeared oxygen's atom of carbonyl group methylenediacetamide

Интерес к синтезу и исследованию физико-химических свойств координационных соединений неорганических солей с амидами карбоновых кислот вызван наличием у них биологически активных свойств. Они используются в качестве стимуляторов роста и развития растений [1,2].

Целью настоящей работы являлась исследование взаимодействия нитрата кобальта с метиленацетамидом ($C_5H_{10}O_2N_2$) в водных растворах, определение состава и области кристаллизации комплекса на изотерме растворимости и изучение его свойств методами физико-химического анализа. Метиленацетамид является активным органическим лигандом, содержит две пептидные фрагменты и может образовывать координационные соединения различного состава и строения.

Данные о взаимодействии нитрата кобальта с метиленацетамидом в водной среде в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование растворимости в системе $Co(NO_3)_2 - C_5H_{10}N_2O_2 - H_2O$ проводили в изотермических условиях в водном термостате при 298К. Равновесие в системе при непрерывном перемешивании смесей устанавливалось в течение 4 сут. В качестве исходных веществ использовали синтезированный нами по методике [3] метиленацетамид и гексагидрат нитрата кобальта марки «х.ч.». Жидкие и твердые фазы анализировали на содержание азота (отгонкой по методу Кьельдаля) и кобальта (методом комплекснометрического титрования). Твердые фазы идентифицировали методом «остатков» Скрейнемакера, а также методами ИК спектроскопии и дифференциально-термического анализа. ИК-спектры поглощения снимали на спектрометре UR-20 в диапазоне частот $400-4000\text{ см}^{-1}$, образцы готовили прессованием с КВг.

Термографические исследования проведены на дериватографе Q-1500D системы Ф.Паулик, И.Паулик, Л. Эрдей с платино-платинородиевой термопарой от 20°C до 1000°C со скоростью нагрева 107мин, с постоянным сопротивлением в цепи ДТА-1/10 и ДТГ-1/10; в керамических тиглях, в атмосфере воздуха. Навеска исследуемого соединения составляла 200 мг. Эталонное вещество - прокаленная окись алюминия.

Для определения зарегистрированных превращений были использованы следующие характеристики: температура термического эффекта, убыль массы в миллиграммах и в процентах от общей массы образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данная система методом растворимости изучена нами впервые при 298К. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 1 и представлены на рис. 1.

Изотерма растворимости системы $Co(NO_3)_2 - C_5H_{10}N_2O_2 - H_2O$ при 298 К характеризуется тремя ветвями кристаллизации. Из равновесных растворов системы кристаллизуется, кроме исходных компонентов одно соединение. Нитрат кобальта из растворов выделяется в виде гексагидрата. Когда концентрация метиленацетаміду достигает 17,08%, начинается выделение соединения $Co(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$.

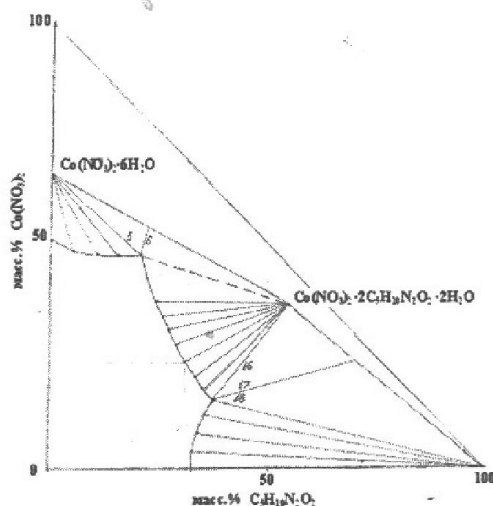


Рис.1. Изотерма растворимости системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 298 К

Концентрационные пределы растворов из которых кристаллизуется соединение $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответственно составляют: по нитрату кобальта – от 46,32% до 18,49%, а по метилendiацетамиду – от 17,08% до 39,80%. Как видно из этих данных, при получении указанного соединения можно готовить различные растворы, которые в конечном счете позволяют получать заданное соединение с соотношением 1:2:2.

Выделение диметилендиацетамида нитрата кобальта убедительно подтверждается пересечением прямолинейных лучей, связывающих составы жидких и твердых фаз в точках на диаграмме, соответствующих составу нового соединения. Кристаллизация метилendiацетамида из раствора начинается, когда концентрация нитрата кобальта уменьшается до 18,49%.

Таблица 1

Данные по растворимости в системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 298К

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	
1	50,60	-	62,89	-	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	48,93	3,70	61,44	0,97	
3	48,32	7,23	59,90	0,68	
4	48,35	11,62	59,80	2,46	
5	48,93	16,74	59,72	3,80	
6	48,92	16,74	53,31	17,28	
7	46,32	17,08	-	-	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
8	43,17	18,54	-	-	
9	40,78	20,20	38,81	47,11	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
10	36,41	24,62	37,33	45,90	
11	30,40	28,00	36,55	49,01	
12	26,71	30,62	36,00	50,00	
13	22,00	35,00	35,60	51,00	
14	19,54	38,37	35,00	51,55	
15	18,49	39,80	34,64	51,64	
16	18,49	39,80	24,20	63,27	
17	18,49	39,80	4,81	84,80	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$
18	16,50	38,27	5,09	80,50	
19	10,77	36,00	3,80	77,32	
20	4,82	35,84	1,47	81,19	
21	-	35,68	-	-	

Термограмма метилendiацетамида $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ изучалась ранее [4].

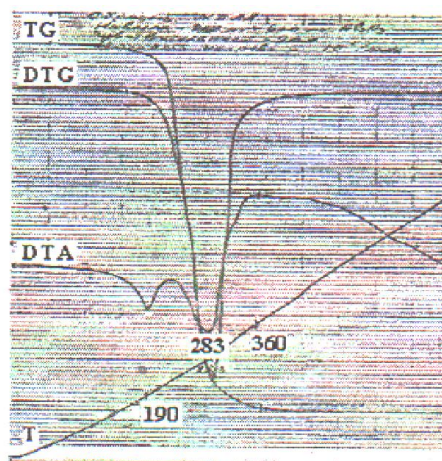


Рис.2. Дериватограмма $C_5H_{10}N_2O_2$

Она характеризуется эндотермическими эффектами при 190, 283 и 360°C. Начальный эндотермический эффект при 190°C проявляется без потери массы и отнесен к плавлению метилendiацетамида. При следующем термическом эффекте (283°C) происходит разложение метилendiацетамида. Убыль массы при этом составляет 168 мг или 84,0%. При дальнейшем увеличении температуры от 283°C происходит дальнейшее разложение метилendiацетамида, которое заканчивается при термическом эффекте 360°C.

Термограмма соединения $Co(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$ характеризуется наличием нескольких эндотермических и одного экзотермического эффектов. При 121°C происходит дегидратация соединения. Эффекты при 195, 315, 375°C соответствуют дальнейшему разложению. Общая убыль массы по кривой термогравиметрии (ТГ) составляет 123,46 мг, что согласуется с теоретическим содержанием (123,61 мг) двух молекул воды и двух молекул метилendiацетамида в данном соединении. Дальнейшее повышение температуры приводит к окислению нитрата кобальта, который проявляется экзотермическим эффектом при 580°C. Остатком продукта разложения является окись кобальта.

Таблица 2

Данные термического анализа комплексного соединения нитрата кобальта с метилendiацетамидом

№	Соединение	Навеска образца, мг	Термо-эффект, °C	Убыль массы, мг	Общая убыль массы, %	Процессы, происходящие в веществе при нагревании
11	$C_5H_{10}N_2O_2$	200	190	-	-	Плавление метилendiацетамида
			283	162,0	84,0	Дальнейшее разложение метилendiацетамида
			360	32,0	100	Конец разложения
22	$Co(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$	200	121	15	7,5	Дегидратация
			195			Разложение с отщеплением молекул метилendiацетамида
			315	108	61,5	
			375			
			580	45	84,0	Окисление нитрата кобальта. Остаток CoO

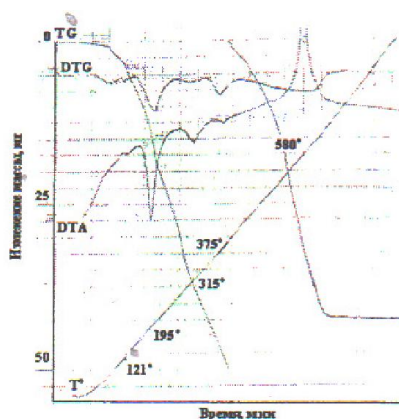


Рис.3. Дериватограмма $Co(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$

С целью определения места локализации химической связи были исследованы ИК-спектры поглощения соединения в области 400-4000 см⁻¹. Значения характеристических частот поглощения сведены в таблицу 3. Отнесение частот проведено с учетом литературных данных [5,6].

Таблица 3

Колебательные частоты (см⁻¹), найденные на ИК-спектрах поглощений метиленацетамида, нового соединения и их отнесение

Отнесение	CH ₃ CONHCH ₂ HNOCCCH ₃ (C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂)	Co(NO ₃) ₂ ·2C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ ·2H ₂ O
V _{as} (NH) +	3415	3340
V _{as} (OH)	3351	3392
V _s (NH) +	3190	3250
V _s (OH)		
V (CH ₂) +	2890	2885
V _{as} (CH)		
V (CO)	1700	1675
δ(H ₂ O)	-	
δ(NH ₂)	1595	1594
V (CN)	1379	1418
J _s (CH ₃)	1320	1315
δ(CCN) (CN)	1280	
V (CN) δ(NH)	1150	1140
p(CH ₃)	1065	1050
p(NH ₂)	1015,1025	-
V (CCN) V (CC)	925 897	892
V (CCN) δ(NCO)	605	650
δ(CCN) (CCO), (OCN)	435	460

При сравнении ИК-спектров соединения Co(NO₃)₂·2C₅H₁₀N₂O₂·2H₂O и свободного метиленацетамида наблюдаются следующие различия: полоса поглощения валентного колебания карбонильной группы V (CO) смещена в низкочастотную область от 1700 см⁻¹ до 1675 см⁻¹, что свидетельствует об ослаблении связи C=O, т.е. о координации лиганда ионом кобальта через атом кислорода карбонильной группы. Этот вывод подтверждается упрочнением связи C-N, так как полоса поглощения, соответствующая валентному колебанию V (CN), смещена в коротковолновую область в спектре комплексного соединения (1418 см⁻¹) по сравнению со спектром некоординированного метиленацетамида (1379 см⁻¹). Изменения происходят и с деформационными колебаниями δ (OCN) амида. В спектре комплекса наблюдается высокочастотное смещение этой полосы (650 см⁻¹) по сравнению со спектром свободного метиленацетамида (605 см⁻¹), что указывает на образование координационной связи его с металлом.

Литература:

1. А.с. №843913 СССР. Стимулятор роста хлопчатника. /Б.И. Иманакунов, С.И.Чертков, Б.Т. Байдинов, С.А. Казыбаев, П.Т. Юн, А. Бердиев, В.М.Черткова; Ин-т неорганической и физической химии АН Кирг. ССР. -№2892210; Заявл. 07.03.80. Бюлл. №25 -4 с.
2. А.с. №869735 СССР. МКЛ³ А 01N 59116. Стимулятор роста хлопчатника. / Б.И. Иманакунов, С.И.Чертков, Намазова Б.С., С.А. Казыбаев, П.Т. Юн, Б.Т. Байдинов, А. Бердиев, В.М.Черткова; Ин-т неорганической и физической химии АН Кирг. ССР. -№2887539/30-15; Заявл. 26.02.80. Опубл.07.10.81. Бюлл. №37 -4 с.
3. Уокер Дж. Ф. Формальдегид. -М.: Госхимиздат, 1957. -С.326.
4. Байдинов Т.Б., Намазова Б.С., Алмакучукова Г.М., Кожомуратова Э.А. Исследование физико-химических свойств метиленацетамида. //Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. Вып. 4.Естественные и технические науки. Бишкек, 2011. -С.7-12.
5. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. -596 с.
6. Цинцадзе М.Г., Харитонов Ю.Я., Цивадзе А.Ю., Кузнецов С.Л., Церетели К.Н. Расчет и интерпретация колебательных спектров формамида, N,N-диметилформамида, ацетамида, N,N-диметилацетамида и комплексов иодида цинка на их основе. //Координационная химия, Т.22. №7. 1996, -С.524-533

Рецензент: к.хим.н., доцент Субанкулова Д.А.