

Кожомуратова Э.А.

СИСТЕМА $\text{SmCl}_3 - \text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 298 К

Е.А. Kojomuratova

THE SYSTEM $\text{SmCl}_3 - \text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ AT 298K

УДК:541.49:546.659:669.866:66.094

Изотермическим методом растворимости при 298 К изучены растворимость и твердые фазы в системе $\text{SmCl}_3 - \text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Установлено конгруэнтно растворимое соединение $\text{SmCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, определены концентрационные условия его кристаллизации в системе. На основании данных ИК спектроскопии определен характер координации молекул ацетамида в комплексном соединении и высказано предположение о его строении.

Solubility and hard phases of the system $\text{SmCl}_3 - \text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ have been researched by methods of isothermal solubility at 298K. The establishment of congruently solubility of compound $\text{SmCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, definite concentrations conditions his crystallization in the system. On the basis of IR spectroscopy express an opinion about his structure.

Интерес к синтезу и исследованию физикохимических свойств координационных соединений неорганических солей с амидами карбоновых кислот вызван наличием у них биологически активных свойств и эффективностью их в качестве стимуляторов роста растений [1,2].

Цель настоящей работы – исследование взаимодействия хлорида самария с ацетамидом (CH_3CONH_2) в водных растворах, определение состава и области кристаллизации образующегося комплексного соединения и изучение его свойств методами физико-химического анализа. Ацетамид является активным органическим лигандом, входящим в состав большого числа комплексных соединений [3].

Данные о взаимодействии хлорида самария с ацетамидом в водной среде в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование растворимости в системе $\text{SmCl}_3 - \text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ проводили в изотермических условиях в водном термостате при 298К. Равновесие в

системе при непрерывном перемешивании смесей устанавливалось в течение 3 суток. В качестве исходных веществ использовали ацетамид и шестиводный хлорид эрбия марки «х.ч.». Жидкие и твердые фазы анализировали на содержание азота (отгонкой по методу Кьельдаля) и самария (методом комплекснометрического титрования). Твердые фазы идентифицировали методом «остатков» Скрейнемакерса, а также ИК спектроскопии. ИК-спектры поглощения снимали на спектрометре фирмы «Nicolet» в диапазоне частот $400-4000 \text{ см}^{-1}$, образцы готовили с КВг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотерма растворимости системы хлорид самария - ацетамид - вода при 298 К (рис.1, табл.1) представлена тремя ветвями кристаллизации. Первая ветвь соответствует выделению в твердую фазу шестиводного хлорида самария $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизация его заканчивается в эвтонической точке с содержанием компонентов в жидкой фазе: 38,20% SmCl_3 и 15,60% CH_3CONH_2 . С повышением концентрации ацетамида начинается выделение из равновесных насыщенных водных растворов новой твердой фазы, соответствующей соединению $\text{SmCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Состав нового соединения доказывается пересечением прямолинейных лучей на диаграмме в точке, отвечающей составу комплекса: 48,55 % SmCl_3 , 44,63 % CH_3CONH_2 , 6,82 % H_2O , что хорошо согласуется с найденным химическим анализом: 48,45% SmCl_3 ; 44,45 % CH_3CONH_2 ; 7,10% H_2O . Соединение растворяется в воде конгруэнтно. Концентрационные пределы выделения соединения по исходным компонентам составляют от 38,25% - 17,00% - хлорида самария и от 15,65% - до 59,25% - ацетамида.

Третья ветвь (точки 19-25) соответствует кристаллизации чистого ацетамида.

Таблица 1

Данные по растворимости в системе $\text{SmCl}_3 - \text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого остатка, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	SmCl_3	CH_3CONH_2	SmCl_3	CH_3CONH_2	
1	39,40	-	70,40	-	$\text{SmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
2	38,75	1,75	64,70	0,25	
3	37,60	9,00	64,20	1,65	
4	37,75	12,25	63,08	2,70	
5	38,20	15,60	62,30	3,95	
6	38,25	15,65	52,67	23,78	$\text{SmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{SmCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7	38,25	15,65	45,25	35,45	$\text{SmCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
8	32,32	20,27	42,40	35,40	
9	28,90	24,77	41,55	37,33	
10	26,35	26,80	41,40	38,75	
11	23,53	30,67	41,35	40,65	
12	23,60	34,23	39,70	41,10	

13	19,43	40,20	39,33	43,38	
14	17,75	46,77	40,60	45,30	
15	16,40	54,30	39,90	47,92	
16	17,00	59,25	35,50	50,70	
17	17,00	59,25	23,00	65,72	SmCl ₃ -4CH ₃ CONH ₂ -2H ₂ O + CH ₃ CONH ₂
18	16,95	59,20	18,00	70,80	
19	16,95	59,20	4,80	88,60	CH ₃ CONH ₂
20	13,05	60,95	3,72	88,90	
21	9,00	63,10	2,30	90,55	
22	6,83	64,60	2,20	88,95	
23	3,55	67,50	0,95	93,00	
24	1,40	69,65	0,50	93,40	
25	-	71,00	-	-	

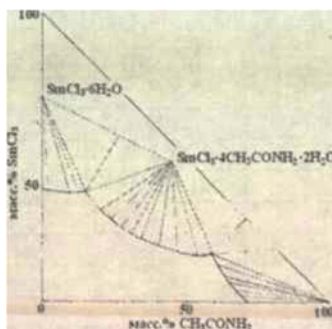


Рис.1. Изотерма растворимости системы SmCl₃ - CH₃CONH₂ - H₂O при 25°C

целью установления место локализации химической связи в новом соединении были исследованы его ИК-спектры поглощения. ИК - спектры в области 400 - 4000 см⁻¹ были сняты с использованием обычной методики растирания образцов с бромидом калия и прессованием. Координация аце тамид в комплексе хлорида самария устанавливалась путем сравнения ИК - спектров свободного ацетамида со спектром поглощения соединения.

Таблица 2

Колебательные частоты (см⁻¹) на ИК-спектах ацетамида и их отнесение

Отнесение	CH ₃ CONH ₂ газообразный	CH ₃ CONH ₂ жидкий	CH ₃ CONH ₂ кристалл
$\nu_{as}(NH_2)$	3550	3528, 3499, 3414	3336
$\nu_s(NH_2)$	3450	3340	3179
$\nu_{as}(CH)$	2997	-	2932
$\nu_{as}(CH)$	2860	2820	2815, 2545
$\nu(C=O)$	1733	1675	1684
$\delta(NH_2)$	1600	1592	1595
$\delta_{as}(CH_3)$	1470	1457	1461
$\delta(CH_3)$	1457	1404	1402
$\delta_s(CH_3)$	1385	1360	1363
$\nu_s(CN/CC)$	1319	1152	1338
$\delta(CNH)(OCN)$	1134	1047	-
$\rho(CH_3)$	1040	1005	1052
$\rho(CH_3)$	-	-	1006
$\rho(NH_2)$	-	-	965
$\nu(CC)\nu(CN)$	858	874	814
$\tau(NH_2), \tau(CO)$	720	591	554
$\delta(OCN), \delta(CCO)$	625	-	507
$\delta(OCN), \delta(CCO)$	534	-	434
$\tau(NH_2)$	443	464	423

Исследование колебательных спектров свободного ацетамида проводилось рядом ученых [3-5]. Отнесение колебательных частот свободного ацетамида проведено согласно [3,5]. На ИК - спектре ацетамида проявляются 17 полос (табл. 2), которые можно отнести к следующим нормальным колебаниям. Полосы, относящиеся к $\nu_{as}(NH_2)$ и $\nu_s(NH_2)$ в спектре аце-

тамида проявляются около 3336 и 3179 см⁻¹. В области 2932, 2815, 1461 см⁻¹ обнаружены полосы, относящиеся к валентным колебаниям $\nu_{as}(CH_2)$ и $\nu_s(CH_2)$, а деформационные колебания $\delta(CH)$ 1402, 1363, 1220, 976, 957 см⁻¹.

Полоса «амид I» [$\nu(C=O)$] наиболее интенсивна и проявляется около 1684 см⁻¹. Деформационные ко-

лебания $\delta(\text{NH}_2)$ около 1597 см^{-1} , полоса ν (C-N) преимущественно валентного колебания связи углерод-азот («амид III») проявляется в спектре около 1380 см^{-1} . Колебание «амид IV», в которое основной вклад вносит деформация угла, δ (OCN) имеет частоту около 550 см^{-1} .

В молекуле ацетамида имеются электронные пары у атома азота и кислорода. Это дает возможность ацетамиду образовать координационную, связь

как через атом азота, так и через атом кислорода.

Если химическая связь образуется через атом кислорода, то на ИК-спектре соединения должно наблюдаться понижение частот валентного колебания ν (C=O). При координации ацетамида через атом азота эти изменения должны быть противоположными, т.е. должно наблюдаться повышение частот валентного колебания ν (C-N).

Таблица 3

Колебательные частоты (см^{-1}), найденные на ИК - спектрах поглощения соединения, ацетамида и их отнесение

Отнесение	CH_3CONH_2	$\text{SmCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\nu_{\text{AS}}(\text{NH}_2) + \nu(\text{OH})$	3336	3354
$\nu_{\text{S}}(\text{NH}_2) + \nu(\text{OH})$	3179	3204
$\nu_{\text{AS}}(\text{CH})$	2932	-
$\nu_{\text{AS}}(\text{CH})$	2815, 2545	-
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1684	1656
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	-	1627
$\delta(\text{NH}_2)$,	1595	1513
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1461	1466
$\delta(\text{CH}_3)$	1402	1396
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1363	-
$\delta(\text{CNHMOCN})$	-	-
P(CH3)	1052	1045
P(CH3)	1006	1004
P(NH2)	965	-
$\nu(\text{CC}) \nu(\text{CN})$	814	884
t(NHj), t(CO),	554	593
$\delta(\text{OCN}), \delta(\text{CCO})$	507	563
$\delta(\text{OCN}), \delta(\text{CCO})$	434	458
t(NH2),	423	418

Как видно из таблицы 3 на ИК- спектре соединения $\text{SmCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{COMH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ частоты валентного колебания карбонильной группы $\nu(\text{C}=\text{O})$ смещены в сторону длинноволновой области от 1684 см^{-1} до 1656 см^{-1} , указывая на ослабление связи (C=O). Это подтверждается упрочнением связи (C-N). Полосы поглощения, соответствующие валентному колебанию ν (C-N) смещаются в коротковолновую область от 1338 см^{-1} в чистом ацетамиде до 1359 см^{-1} в комплексе. Такое изменение $\nu(\text{C}=\text{O})$ свидетельствует о координации ацетамида к иону самария через кислород. Изменения углов HNH, а также связи CO могут вызвать смещение частоты $\delta(\text{NH}_2)$ при координации через атом кислорода. Действительно, полоса «амид II» $\delta(\text{NH}_2)$ при координировании меняется и смещается в низкочастотную область от 1595 см^{-1} до 1513 см^{-1} , что также находится в согласии с координацией через атом кислорода. При этом существенные изменения претерпевают деформационные колебания $\delta(\text{OCN})$ амида: в спектре комплекса наблюдается высокочастотное смещение этой

полосы (563 см^{-1}) по сравнению со свободным ацетамидом (507 см^{-1}), что также указывает на образование координационной связи его с металлом. Небольшой высокочастотный сдвиг полосы $\nu(\text{NH})$ свидетельствует о том, что атом азота группы NH_2 не связан непосредственно с центральным атомом. Вероятно, такое смещение можно объяснить разрывом водородных связей амидных групп ацетамида.

Для выяснения положения молекул воды в комплексе необходимо проследить за изменениями валентного $\nu(\text{OH})$ и деформационного $\delta(\text{H}_2\text{O})$ колебаний воды, но валентное колебание воды перекрываются полосами поглощения ацетамида. Однако деформационное колебание воды проявляется при 1627 см^{-1} , что указывает на вхождение молекул воды во внутреннюю сферу.

На основании вышесказанного можно сделать вывод о строении комплексного соединения, в котором ион Sm^{+3} имеет октаэдрическое окружение из четырех молекул ацетамида, двух молекул воды $[\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$.

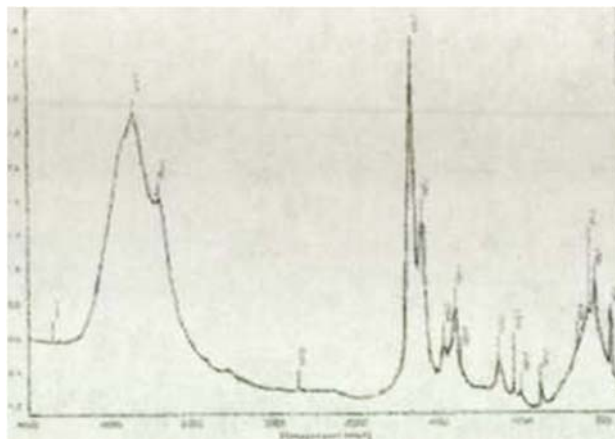


Рис. 2. ИК-спектры поглощения соединения $\text{SmCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{COONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Литература:

1. Орлова В.Т., Колокольцева И.И., Костерина В.И. и др. А.с. 1639452 //Б.И. 1991. №13. С 5.
2. Орлова В.Т., Колокольцева И.И., Костерина В.И. и др. А.с. 1639453 //Б.И. 1991. №13. С 5.
3. Иманакунов Б. Взаимодействие ацетамида с неорганическими солями. - Фрунзе: Илим. - 168 с.
4. Парпиев Н.А., Цинцадзе М.Г., Харитонов Ю.Я., Ходжаев О.Ф., Цивадзе А.Ю. Координационные соединения металлов с формамидом. - Ташкент: ФАН, 1980. - С.39-63.
5. М.Г. Цинцадзе, Ю.Я. Харитонов, А.Ю. Цивадзе, С.Л. Кузнецов, К.Н. Церетели. Расчет и интерпретация колебательных спектров формамида, N,N-диметилформамида, ацетамида N,N-диметилацетамида и комплексов иодида цинка на их основе.//Координационная химия.-1996, Т.22. -№7. -С. 524-533.

Рецензент: к.х.н., профессор Молдобаев С.М.