

Аскалиева Н.Р., Сулайманкулов К.С.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ АНТРАНИЛОВАЯ КИСЛОТА – ХЛОРИД ЖЕЛЕЗА (III) ВОДА (СПИРТ) ПРИ 25<sup>0</sup>С**

*Askalieva N.R., Sulaimankulov K.S.*

**REZEARCH OF COMPLEX FORMATION IN THE CYSTEM: ANTHRANILIC ACID IRON FERRUM (III) CHLORIDE – WATER –ALCOHOL AT 25<sup>0</sup>С**

УДК:547.495.5-148:661.8(142.2)(04)

В работе исследованы фазовые равновесия в тройной водно-спиртовой системе, включающей антралиловую кислоту и хлорида железа (III) методом растворимости при 25<sup>0</sup>С. В результате исследования была построена диаграмма растворимости и установлено образование нового комплексного соединения  $FeCl_3 \cdot 3NH_2C_6H_4COOH$ . Соединение выделено в твердом виде, охарактеризовано данными ИК, рентгенофазового и химического анализов.

Research of phase alcohol- equalibria in triple system of anthranilic acid ferrum chloride at the 25<sup>0</sup>С and the synthesis of physiologically active compounds. In the work for the complex formation in triple system. On researches results of one solubility diagram were built, the formation of new compound was established. The compound were isolated, in solid statet at experimental conditions, were identified by chemical analysis,

were characterized by IR, electronic and ESR spectroscopy thermal gravimetrical and X-ray phase analysis.

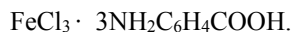
Данная тройная система ранее не изучена. При исследовании взаимодействия антралиловой кислоты с хлоридом железа в водно-спиртовом растворе при 25<sup>0</sup>С применен изотермический метод растворимости [1]. Полученные нами данные по растворимости системы приведены в табл.1, изображены на рис.1. Растворимость антралиловой кислоты в водно-спиртовом растворе при 25<sup>0</sup>С составляет 13,08%. Диаграмма растворимости системы антралиловая кислота – хлорид железа – вода/ спирт состоит из трех ветвей. Первая из них отвечает

Таблица.1

**Экспериментальные данные о растворимости в системе  $FeCl_3 - NH_2C_6H_4COOH - H_2O(C_2H_5OH)$  при 25<sup>0</sup>С**

Состав жидкой фазы, масс %			Состав твердого «остатка», масс %			Твердая фаза
FeCl <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	H <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	FeCl <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	H <sub>2</sub> O-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	
	13,08	86,92	-	100	0	NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH
2,52	12,48	85,00	0,52	70,75	28,73	-II-
6,50	12,48	81,02	1,55	78,53	19,92	-II-
6,50	12,48	81,02	16,63	51,78	31,59	NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH + FeCl <sub>3</sub> · 3NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH
6,50	12,48	81,02	19,48	49,08	31,44	FeCl <sub>3</sub> · 3NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH
9,97	10,25	79,78	21,13	50,18	28,69	-II-
12,67	9,85	77,48	21,49	48,25	30,26	-II-
15,18	9,08	75,82	23,09	49,18	27,73	-II-
18,63	8,97	72,4	24,68	50,23	25,09	-II-
22,69	9,49	67,82	26,02	51,08	22,90	-II-
22,69	9,49	67,82	49,07	41,27	9,66	FeCl <sub>3</sub> · 3NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH + FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O
22,69	9,49	67,82	50,14	33,32	16,54	-II-
22,69	9,49	67,82	60,15	4,92	34,93	FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O
27,52	6,59	65,89	61,08	3,45	35,47	-II-
36,07	3,37	60,56	53,95	2,73	43,32	-II-
51,08	-	48,92	92,07	-	7,93	-II-

кристаллизации антрапиловой кислоты из насыщенных растворов. Точка 3 является узловой и отвечает эвтоническому раствору, содержащему антрапиловой кислоты -12,48 % и хлорида железа - 6,50%. От эвтоники отходит вторая ветвь насыщения равновесных растворов, из которых кристаллизуется новая твердая фаза, отвечающая составу двойного соединения. Содержание твердой антрапиловой кислоты составляет 71,66%, хлорид железа (III) 28,33%. Пересчет найденных количеств на молекулярное соотношение компонентов, хлорида железа и антрапиловой кислоты составило 1:3, что отвечает химической формуле



Состав нового комплексного соединения не только определен теоретически с помощью диаграмм, но и подтвержден неоднократным химическим анализом. Данное соединение выделяется в виде мелкого порошкообразного кристаллического вещества коричневого цвета, устойчивого на воздухе. Третья его ветвь отвечает кристаллизации хлорида железа (III) и растворимость которого, при 25<sup>0</sup>С составляет 51,08%.

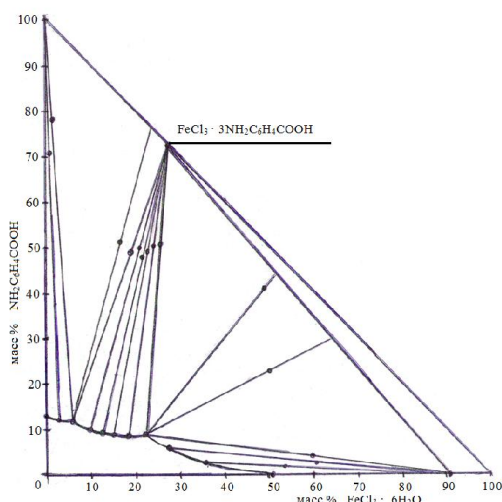


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы :  
FeCl<sub>3</sub> – NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH –H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОНпри 25<sup>0</sup>С

Образовавшееся соединение выделено в кристаллическом виде. Данные химического анализа показывают (табл.2.), что состав нового соединения хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными на диаграмме. Элементный состав этого полученного соединения определяли с помощью метода микроанализа органических веществ [2]. Для идентификации и характеристики соединений определены растворимость комплексов в органических жидкостях. Пикнометрическим методом была определена относительная плотность нового соединения [3].

Таблица 2

Результаты элементного анализа соединения  
FeCl<sub>3</sub> · 3NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH

Теоретический результат				Экспериментальный результат			
C%	H%	N%	Fe%	C%	H%	N%	Fe%
43,91	3,66	7,32	9,76	42,26	3,56	6,16	9,19

Таблица 3

Удельная масса, молекулярные и удельные объёмы исходной антрапиловой кислоты и нового соединения.

№	Название	d, г/см <sup>3</sup>	V <sub>m</sub> , $\frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	V <sub>d</sub> , $\frac{\text{см}^3}{\text{г}}$
1	FeCl <sub>3</sub> · 3NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	1,1707	489,71	0,8542
2	NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	0,999	137,27	1,00

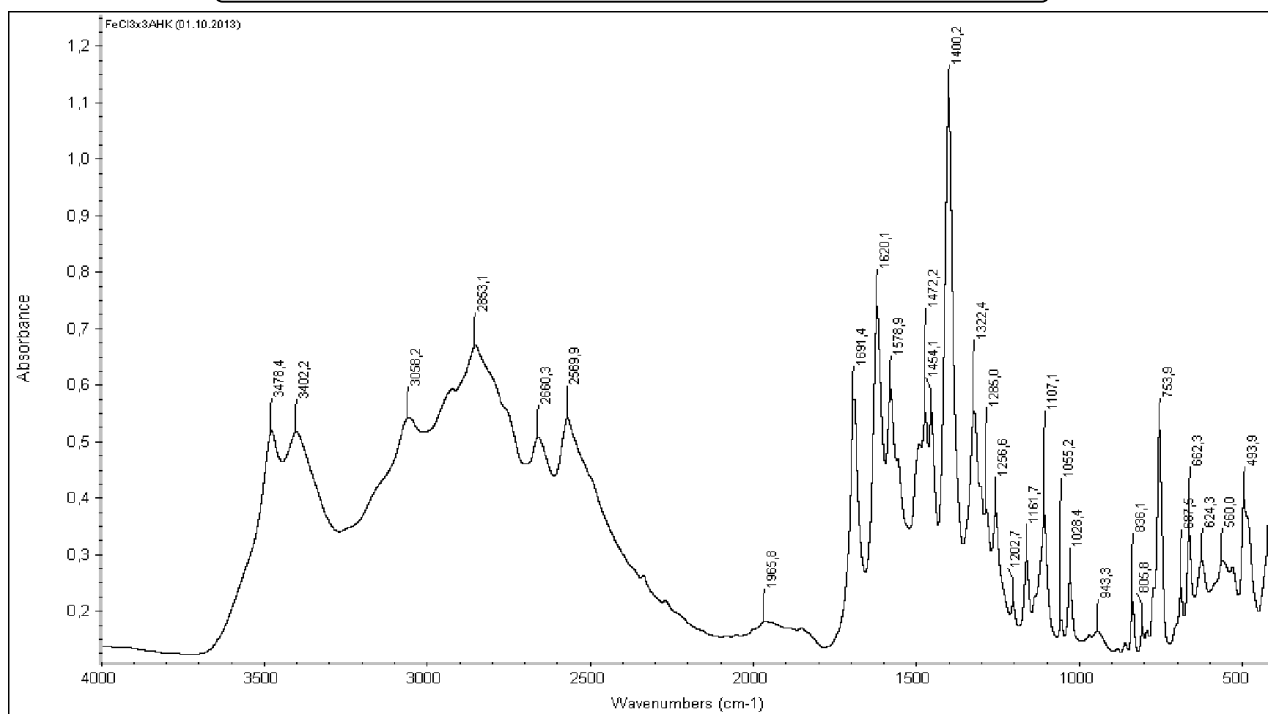


Рис. 2. ИК - спектр  $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$

ИК-спектры соединений сняты в области  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре Nicollet Impact 420 в таблетках с KBr [4] и представлены на рис.2. Известно [5], что, ароматические карбоновые кислоты дают интенсивное поглощение валентного колебания карбонильной группы в спектральном интервале  $1700 - 1680 \text{ см}^{-1}$ , а если молекула имеет внутримолекулярную водородную связь, то  $\text{C}=\text{O}$  группа поглощает в интервале  $1670-1650 \text{ см}^{-1}$ . Вследствие присутствия вантраниловой кислоты внутримолекулярной водородной связи  $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}-\text{N}$  валентное колебание карбонильной группы проявляется интенсивной полосой с максимумом поглощения при  $1671 \text{ см}^{-1}$ .

При образовании соединения внутри молекулярная водородная связь, имевшаяся в антраниловой кислоте, рвется и валентное колебание  $\text{C}=\text{O}$  группы смещается к  $1692 \text{ см}^{-1}$ . В спектре (рис.2.) полученного соединения в области валентных колебаний  $\text{N}-\text{H}$  связей появляется ряд новых поглощений обусловленных изменением электронной плотности в аминогруппе. Появляется полоса  $2930 \text{ см}^{-1}$  с выступом около  $2854 \text{ см}^{-1}$ , полоса  $3120 \text{ см}^{-1}$ , широкое дублетное поглощение с максимумами при  $3058$  и  $2853 \text{ см}^{-1}$  и полоса  $2569 \text{ см}^{-1}$ . Эти изменения обусловлены включением аминогруппы в образова-

ние координационной связи с катионом железа за счет передачи части электронной плотности с неподеленной пары электронов атома азота и появления положительного заряда на нем.

Исходя из полученных спектральных данных можно заключить, что в образовании комплексного соединения антраниловой кислоты с катионом железа принимают участие депротонированная связь  $\text{C}-\text{O}-$  гидроксильной группы и атом азота аминогруппы посредством своей неподеленной пары электронов.

#### Литература:

1. Курнаков Н.В. Введение в физико-химический анализ. – М – Л: Издательство АН СССР, 1940. – С.77-241.
2. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ.- М.:Химия, 1973. –С.630-632.
3. Климова В.И. Основные микрометоды анализа органических соединений. - М.: Химия, 1975.– С.21-39.
4. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1966. – С.210-220.
5. Большаков Г.Ф., Глебовская Е.А., Каплан З.Г. Инфракрасные спектры и рентгенограмма гетероорганических соединений. «Химия», Ленинградское отделение, 1967.

Рецензент: д.х.н., профессор Сатывалдиев А. С.