

Ахматова Ж.Т., Шайкиева Н.Т.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОРМИАТА ЦИНКА С БИУРЕТОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 25°C

Zh.T. Akhmatova, N.T. Shaiieva

INTERACTION OF ZINC FORMATE WITH THE BIURET IN WATER AT 25°C

УДК: 541.76/01.5

Изотермическим методом при 25°C изучена растворимость в тройной системе $Zn(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ и построена диаграмма растворимости. При соотношениях компонентов 1:2:1 обнаружено образование соединения $Zn(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$. Изучены ИК-спектры поглощения в области 4000 - 700 см⁻¹. Обсужден вопрос о координации биурета в новой твердой фазе.

The solubility of the ternary $Zn(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ was investigated by isothermal method at 25°C and solubility diagram was built. At ratios of components 1:2:1 the formation of the compound $Zn(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ was established. The IR absorption spectra in the region of 4000-700 cm⁻¹ were studied. The question on the coordination of biuret in new solid phase was discussed.

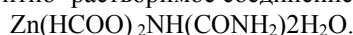
Выбранные нами для исследования вещества играют важную роль в биологических процессах, протекающих в живых организмах. Известна способность переходных металлов (в частности Zn) образовывать координационные соединения [1]. Поэтому соли указанного элемента являются основными объектами в данном исследовании. Экспериментальная часть. Методом растворимости при 25°C изучена тройная система, состоящая из формиата цинка, биурета и воды. Рассчитаны изотермические сечения фазовой диаграммы системы цинк формиат - биурет - вода.

Изучение растворимости в системе $Zn(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ проводили в изотермических условиях в водяном термостате при 25°C. Равновесие в системе при непрерывном перемешивании смесей устанавливалось в течение 7-8 часов. В качестве исходных веществ использовали оксид цинка марки «ч.д.а.» и формиамид марки «х.ч.». Жидкие и твердые фазы анализировали на содержание цинка методом комплексонометрического титрования и на содержа-

ние формиата отгонкой аммиака по методу Кьельдаля. Твердые фазы идентифицировали методом «остатков» Скрейнемакера, а также ИК-спектроскопического анализа.

Результаты и их обсуждение

Изотерма растворимости системы $Zn(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ (рис. 1 и табл. 1) характеризуется тремя ветвями кристаллизации: помимо исходных компонентов в системе кристаллизуется инконгруэнтно-растворимое соединение



Данное соединение кристаллизуется в концентрационных интервалах по формиату марганца 5,79-7,47 масс. % и по биурету 5,31-16,77 масс.%. Химический анализ нового комплекса показал, что его состав соответствует следующему содержанию компонентов:

$Zn(HCOO)_2$ - 47,7%; $NH(CONH_2)_2$ - 48%; H_2O - 4,3%, которое отвечает формуле $Zn(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$.

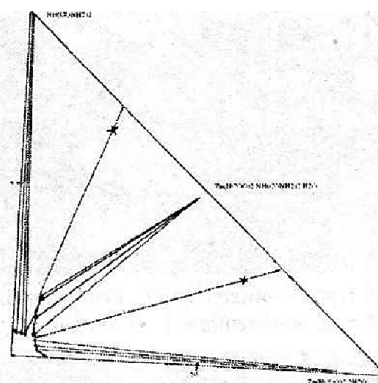


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $Zn(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ при 25 °C.

Таблица 1

Растворимость и состав твердых фаз в системе $Zn(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 - H_2O$ при 25 °C

Состав жидкой фазы		Состав твердой фазы		Кристаллизующаяся фаза
$NH(CONH_2)_2$	$Zn(HCOO)_2$	$NH(CONH_2)_2$	$Zn(HCOO)_2$	$NH(CONH_2)_2$
6,42	1,84	88,12	0,97	« «
5,7	3,20	83,71	1,06	« «
4,57	4,36	97,5	2,25	« «
5,31	6,02	48,49	47,83	$NH(CONH_2)_2 + Zn(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$
7,1	6,2	47,4	47,53	$Zn(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$
16,76	5,79	47,58	47,66	« «
16,77	7,47	40,99	36,45	« «
4,8	6,2	3,0	69,01	$Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O + Zn(HCOO)_2 - NH(CONH_2)_2$
3,2	6,8	1,9	73,43	$Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$
2,01	6,9	1,5	82,3	« «
				« «
				« «

ИК-спектроскопическое исследование проводили с целью определения характера координации молекул биурета металлом - комплексообразователем. ИК-спектры поглощения комплексных соединений снимали на спектрофотометре Nicolett в диапазоне частот 700 – 4000 см⁻¹. Образцы готовили прессованием таблеток с КВг. Выделенные соединения имеют индивидуальные ИК спектры поглощения отличающиеся от ИК спектров как биурета, так и исходных солей марганца. Основные колебательные частоты в ИК спектрах поглощения приведены в табл.2.

Известно о существовании двух модификаций биурета при комнатной температуре: трансформа (а) и цисформа (р) [2]. Их температуры плавления и рентгеновские данные близки, но ИК- спектры отличаются.

Таблица 2

Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК спектрах биурета и его комплекса с формиатом цинка

Литературные данные		Экспериментальные данные	Отнесение
Цис - транс	Транс - транс		
3465		3390	vas(NH ₂) vs(NH) vs(NH ₂)
3400	3402		
3220	3250		
3020			
1740	1725	1667	vs(C = O)
1710	1683	1575	v3s(C = O)
1600	1622	1544	6(NH ₂)
1510	1515	1528	v(C - N) + 5(C-NH ₂)
1411	1422	1450	v(C - N) + 5(NH ₂)
1356	1326	1393	8(NH ₂)
1124	1132	1076	Pr(NH ₂) v(C - N) + v(C-NH ₂)
1090	1077		
952	945		
800	795		
	775	834	
765	764	758	p«(NH ₂)
738	714		
706			

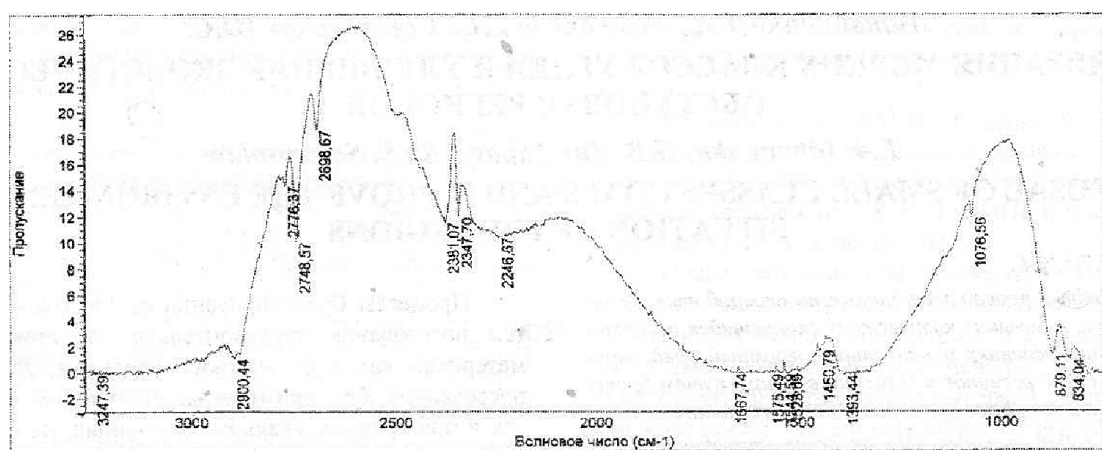


Рис. 2. ИК спектры поглощения соединения Zn(HCOO)₂ · NH(CONH₂)₂ · H₂O

Сравнение рассчитанных частот свободной молекулы и полос комплексов показывает, что полосы около 3390 см⁻¹ и 3247 см⁻¹ относятся к колебаниям свободных NH связей (Амид - А), а другие полосы в области (3200-3500) см⁻¹ относятся к колебаниям Н-связанных NH-групп. Явно выраженные пики (2900, 2776 и 2748) см⁻¹ относятся к валентным колебаниям vCH - групп, а также 5CH в области 1393 см⁻¹ [3]. Полосы поглощения в области «Амид I», отвечающей валентным колебаниям карбонильной группы в некоординированном биурете V_{g/a}

C=O) 1723 - 1686 см⁻¹, смещаются при координации в область меньших частот до значения v (0=0) 1667 - 1575 см⁻¹, в этой же области проявляются в виде плеч 5(NH₂). Интенсивные полосы в области 1422 и 1326 см⁻¹ соответствуют валентному колебанию v(C-N), деформационному колебанию S(NH₂) («II амидная полоса») и колебанию цепи целой молекулы [4], в спектрах новых соединений эти полосы смещены в длинноволновую область до 1450 - 1393 см⁻¹. Сдвиг частот валентных колебаний C=O в сторону меньших значений (1725 → 1667), а

валентных колебаний C-N в сторону больших значений (1422 → 1450) указывает, что координация биурета с цинком осуществляется через атом кислорода биурета. В области «Амид III» в спектре кристаллического чистого биурета имеется две интенсивные полосы 1132 и 1077 см⁻¹, в комплексах эти полосы наблюдаются в области 1076 см⁻¹. Полоса 758 см⁻¹, наблюдаемая в экспериментальном ИК спектре комплексов, относится к колебанию «Амид V», соответствующему транс- транс CONHCO - алифатической диацетиламинной группе. В комплексах полоса 879 см⁻¹ относится к N - C - N скелетному колебанию.

В результате проведенного исследования выделено и охарактеризовано новое соединение $Zn(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ и определены области его кристаллизации при 25 °С. Сопоставление ИК спектров таутомеров биурета и синтезированного комплекса показало, что в комплексе

$Zn(HCOO)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ биурет имеет транс-транс конфигурацию, и молекулы биурета координируются ионом цинка через атом кислорода карбонильной группы.

Литература:

1. Алексеенко В.А., Алещукин Л.В., Беспалько Л.Е. И др. Цинк и кадмий в окружающей среде. М.: Наука, 1992. 201 с.
2. Aido Koyo. Infrared absorption spectra of biuret and interaetall complexes// J. inorg. nucl. chem. - 1961. - Vol.23, - № 1.-P. 155-156.
3. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений: учебное пособие (для студентов, обучающихся по специальности «химия»).-Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009. С. 47- 49
4. М.Д. Давранов., В.Г. Артеменко, Н.Шыйтыева. Фазовые равновесия в водных системах из биурета, карбамида, ацетамида, нитрата аммония и солей ряда двухвалентных металлов. - Бишкек, 1992. - С. 104.

Рецензент: к.х.н. Пулатова З.М.