

DOI:10.26104/NNTIK.2022.1.6.023

Намазова Б.С., Байдинов Т.Б., Карымишаква Ж.И.

КОБАЛЬТТЫН, ЖЕЗДИН АЦЕТАТТАРЫ, N, N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД ЖАНА
СУУДАН ТУРГАН СИСТЕМАЛАРДАГЫ 25°С ДАГЫ ГЕТЕРОГЕНДИК ТЕҢ
САЛМАКТУУЛУКТАРДЫ ЖАНА КАТУУ ФАЗАЛАРДЫН КАСИЕТТЕРИН ИЗИЛДӨӨ

Намазова Б.С., Байдинов Т.Б., Карымишаква Ж.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ
И СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ ИЗ АЦЕТАТОВ КОБАЛЬТА,
МЕДИ, N, N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДА И ВОДЫ ПРИ 25°С

B. Namazova, T. Baidinov, Zh. Karymshakova

STUDY OF HETEROGENEOUS EQUILIBRIUMS AND PROPERTIES
OF SOLID PHASES IN SYSTEMS FROM COBALT, COPPER ACETATES,
N, N-DIMETHYLFORMAMIDE AND WATER AT 25°С

УДК: 546.06(575.2) (043.3)

25°Сда $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ жана $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ системаларындагы эригичтик жана катуу фазалар изотермикалык метод боюнча изилденген. Сууда конгруэнттүү эриген $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ жана инконгруэнттүү эриген $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ бирикмелер бөлүнүп алынып, алардын системалардагы кристаллдашуусунун концентрациялык шарттары аныкталган. Бирикмелердин ИК-сиңирүү спектрлери изилденип, анда карбонил тобунун $\nu(\text{CO})$ валенттик термелүү тилкеси 1685 см^{-1} ден 1610 см^{-1} жана 1601 см^{-1} ге чейин узун толкундуу аймакка, ал эми $\nu(\text{C-N})$ тобунун валенттик термелүү тилкеси 1390 см^{-1} ден 1411 см^{-1} жана 1444 см^{-1} ге чейин кыска толкундуу аймакка жылышкандыгы аныкталган. ИК-сиңирүү спектрлериндеги мындай өзгөрүүлөр N,N-диметилформамиддин молекулалары кобальттын жана жездин иондоруна карбонил тобунун кычкылтек атому аркылуу координациялангандыгы жөнүндө маалымдайт. ИК сиңирүү спектрлеринин маалыматтарынын негизинде комплекстик бирикмелердин болжолдуу түзүлүштөрү берилген. HyperChem программасын колдонуу менен кобальттын жана жездин комплекстик бирикмелеринин оптималдаштырылган конфигурациялары аныкталган. Алынган маалыматтар N,N-диметилформамиддин эки молекуласы кобальттын жана жездин атомдоруна карбонил тобунун кычкылтек атому аркылуу монодентаттуу координациялангандыгын көрсөтүп, ИК сиңирүү спектринин маалыматтары менен жакшы шайкеш келе тургандыгы аныкталды.

Негизги сөздөр: кобальттын ацетаты, жездин ацетаты, N, N-диметилформамид, эригичтик, координациялык бирикмелер, кванттык-химиялык эсептөө, комплекстик бирикмелердин оптималдуу конфигурациялары.

Изотермическим методом при 25°С изучены растворимость и твердые фазы в системах $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Выделены конгруэнтно растворимое $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ и инконгруэнтно растворимое $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ соединения, определены концентрационные условия их кристаллизации в системах. Исследованы ИК-спектры поглощения соединений, в которых полоса валентных колебаний карбонильной группы $\nu(\text{CO})$ смещается в длинноволновую область от 1685 см^{-1} до 1610 и 1601 см^{-1} , а полоса валентных колебаний группы $\nu(\text{C-N})$ смещается в коротковолновую область от 1390 см^{-1} до 1411 и 1444 см^{-1} . Такие изменения в ИК-спектрах поглощения свидетельствуют о том, что молекулы N,N-диметилфор-

мамиды координированы с ионами кобальта и меди через атом кислорода карбонильной группы. На основании данных ИК-спектров поглощения приведены предполагаемые строения комплексных соединений. С помощью программы HyperChem определены оптимизированные конфигурации комплексов кобальта и меди. Полученные данные показывают, что две молекулы N,N-диметилформамида монодентатно координируются к атомам кобальта и меди через атом кислорода карбонильной группы, и установлено, что это хорошо согласуется с данными ИК-спектров поглощения.

Ключевые слова: ацетат кобальта, ацетат меди, N, N-диметилформамид, растворимость, координационные соединения, ИК-спектры, оптимальные конфигурации комплексов.

Solubility and solid phases in the systems $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ were studied by isothermal method at 25°С. The congruently soluble $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ and incongruently soluble $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ compounds were isolated, and the concentration conditions for their crystallization in the systems were determined. The IR absorption spectra of compounds in which the $\nu(\text{CO})$ carbonyl group stretching vibration band shifts to the long wavelength region from 1685 cm^{-1} to 1610 and 1601 cm^{-1} , and the $\nu(\text{C-N})$ group stretching vibration band shifts to the short wavelength region from 1390 cm^{-1} to 1411 and 1444 cm^{-1} . Such changes in the IR absorption spectra indicate that N, N-dimethylformamide molecules are coordinated with cobalt and copper ions through the oxygen atom of the carbonyl group. Based on the data of IR absorption spectra, the proposed structures of the complex compounds are given. Using the HyperChem program, optimized configurations of cobalt and copper complexes were determined. The data obtained show that two molecules of N, N-dimethylformamide are monodentately coordinated to the cobalt and copper atoms through the oxygen atom of the carbonyl group, and it was found that this is in good agreement with the data of the IR absorption spectra.

Key words: cobalt acetate, copper acetate, N, N-dimethylformamide, solubility, coordination compounds, IR-spectra, optimal configurations of complexes.

К настоящему времени детально исследованы реакции ацетамида и формамида с солями металлов [1, 2]. Вместе с тем недостаточно изучены взаимодействия с неорганическими солями производных формамида, в частности, N, N-диметилформамида.

Производные амидов интересны тем, что при замещении атомов водорода в N-положении на алкильные группы усиливается их биологическая активность [3]. Все это естественно, вызывает повышенный интерес и обуславливает необходимость детального изучения взаимодействия N, N-диметилформамида с неорганическими солями.

Катионы кобальта и меди входят в состав структурных элементов клеток и тканей, играют важную роль в биологических и физиологических процессах, протекающих в живых организмах и растений. Кобальт активизирует процессы кроветворения, ускоряет функциональную деятельность щитовидной железы и формирование белков мышечной ткани, стимулирует рост и развитие растений [4]. Медь – один из незаменимых важнейших микроэлементов, необходимых для жизнедеятельности человека, животных и растений. Она участвует в биохимических процессах как составная часть электронпереносящих белков, осуществляющих реакции окисления органических субстратов молекулярным кислородом [4].

В литературе имеются сведения о комплексных соединениях кобальта и меди с N,N-диметилформамидом [2, 5]. Данные о взаимной растворимости N,N-диметилформамида и ацетатов кобальта и меди в водных растворах отсутствуют.

Экспериментальная часть. Методы исследования системы описаны ранее [6]. В работе использовали перекристаллизованные ацетаты кобальта и меди квалификации «х.ч.» и формамид марки «ч». Равновесие в системах устанавливалось в течение 24 ч. Пробы жидких фаз и «остатков» анализировали на содержание кобальта и меди комплексонометрическим титрованием, N, N-диметилформамида – по методу Кьельдаля. Идентификацию твердых фаз проводили методом «остатков» Скрейнемакера и ИК-спектроскопии. Спектры исходных компонентов и полученных соединений записаны на спектрометре «Nicolette Avatar» в диапазоне частот 400-4000 см⁻¹ с использованием методики растирания и прессования таблеток с KBr.

Результаты исследования и их обсуждение.
Система $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C. Изотерма растворимости системы $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C состоит из двух ветвей кристаллизации (табл. 1, рис. 1). Первая ветвь соответствует кристаллизации в твердую фазу из насыщенных растворов четырехводного ацетата кобальта. Тетрагидрат ацетата кобальта выделяется из

растворов с содержанием компонентов в жидкой фазе 23,88% ацетата кобальта и 6,64% N,N-диметилформамида.

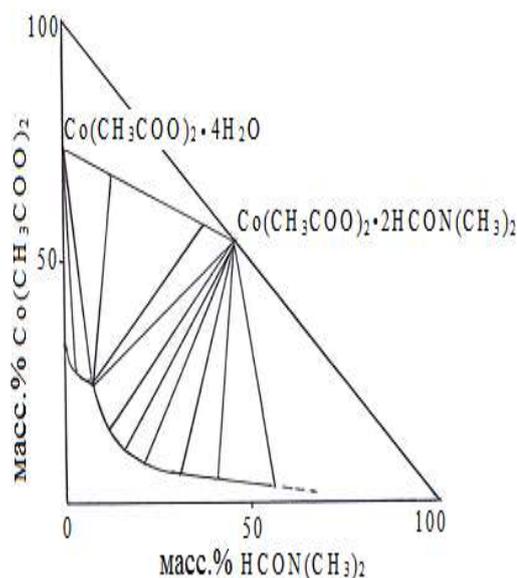


Рис. 1. Изотерма растворимости системы системы $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Вторая ветвь растворимости отвечает выделению в твердую фазу нового соединения $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. Новое соединение начинает выделяться при концентрации исходных компонентов: 19,98% - ацетата кобальта и 8,37% N,N-диметилформамида. Стехиометрический состав соединения, конгруэнтно растворяющегося в воде, подтверждается пересечением прямолинейных лучей, связывающих составы жидких и твердых фаз в соответствующей точке диаграммы. Состав соединения $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ найденное экспериментально 54,39% $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 44,75% $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ очень близок к теоретически рассчитанному составу: 54,79% $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 45,21% $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$.

Концентрационные пределы выделения соединения $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ по исходным компонентам составляет от 19,98% до 2,97% ацетата кобальта и от 8,37% до 53,54% N,N-диметилформамида.

N, N-диметилформамид как жидкое вещество не имеет ветвь кристаллизации при данной температуре.

Таблица 1

Данные по растворимости в системе $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердой фазы, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	ДМФА	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	ДМФА	
1.	33,80	-	72,20	-	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2.	27,56	3,01	58,02	0,45	
3.	23,88	6,64	60,72	0,54	
4.	23,93	7,02	45,38	10,08	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$
5.	22,66	6,59	53,88	37,59	
6.	19,98	8,37	52,09	42,44	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$
7.	15,26	11,57	50,23	41,17	
8.	11,94	14,96	52,99	44,44	
9.	8,37	20,52	50,18	43,14	
10.	6,81	30,11	41,35	41,27	
11.	4,18	40,05	41,17	43,88	
12.	2,97	53,54	33,41	47,95	

Где ДМФА – $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

Система $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C.

Изотерма растворимости системы $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C имеет две ветви кристаллизации – исходного $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и инконгруэнтно растворимого соединения $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$.

Новое соединение начинает выделяется при концентрации исходных компонентов: 16,80% - ацетата

меди и 14,03% N,N-диметилформамида. Молекулярный состав соединения, инконгруэнтно растворяющегося в воде, подтверждается пересечением лучей Скрейнемакерса, связывающих составы жидких и твердых фаз в соответствующей точке диаграммы. Состав соединения $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ найденное экспериментально 54,59% $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 44,65% $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ очень близок к теоретически рассчитанному составу: 55,43% $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 44,57 $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$.

Таблица 2

Данные по растворимости в системе $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердой фазы, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	ДМФА	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	ДМФА	
1.	16,60	-	90,98	-	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2.	16,00	2,19	74,65	0,58	
3.	15,92	5,60	73,77	1,37	
4.	15,03	7,59	72,49	1,99	
5.	16,41	11,38	72,08	3,00	
6.	16,78	13,77	70,82	3,68	
7.	16,71	14,00	58,90	20,56	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$
8.	16,80	14,03	48,75	39,29	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$
9.	14,55	20,00	48,69	40,48	
10.	12,09	27,99	48,00	41,80	
11.	10,81	32,80	46,72	42,39	
12.	9,74	36,77	45,89	43,01	
13.	8,69	40,81	46,04	43,94	
14.	7,58	46,33	44,71	45,09	
15.	6,79	49,81	43,99	46,02	
16.	6,00	54,22	43,53	47,00	
17.	5,01	59,34	43,38	48,18	
18.	4,23	64,19	43,79	49,15	
19.	3,02	70,01	42,37	51,06	
20.	2,27	77,08	41,00	53,58	

Где ДМФА – $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

Концентрационные пределы выделения соединения $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ по исходным компонентам составляет от 16,80% до 2,27% $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и от 14,03% до 77,08% $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$.

N, N-диметилформамид как жидкое вещество не имеет ветвь кристаллизации.

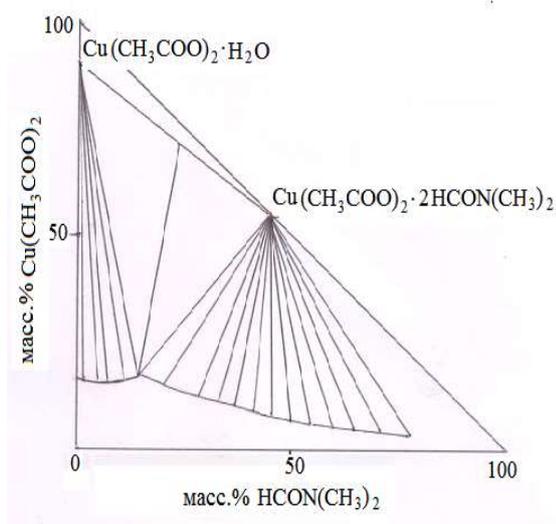


Рис. 2. Изотерма растворимости системы системы $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ - H_2O при 25°C.

ИК-спектроскопическое исследование проводили с целью определения характера координации молекул N, N-диметилформаида металлами-комплексобразователями. Значения характеристических частот поглощения на ИК спектрах N, N-диметилформаида и координационных соединений ацетатов кобальта и меди с диметилформаидом сведены в таблицу 3 и представлены на рисунках 3-5. Отнесение частот проведено с учетом литературных данных [2, 5,7,8].

При анализе ИК-спектров соединений $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ отмечено смещение по сравнению со спектром свободного N,N-диметилформаида полосы поглощения отнесенных к валентным колебаниям $\nu(\text{CO})$ группы в длинноволновую область от 1685 cm^{-1} до 1610 и 1601 cm^{-1} , а C-N группы в коротковолновую область от 1389 cm^{-1} до 1411 и 1444 cm^{-1} . Такие смещения вызваны координацией N,N-диметилформаида через атом кислорода карбонильной группы.

Существенные изменения при комплексообразовании претерпевают деформационные колебания $\delta(\text{OCN})$. В ИК-спектрах соединений наблюдается смещение полосы поглощения $\delta(\text{OCN})$ в высокочастотную область от 660 до 680 и 691 cm^{-1} по сравнению со свободным лигандом.

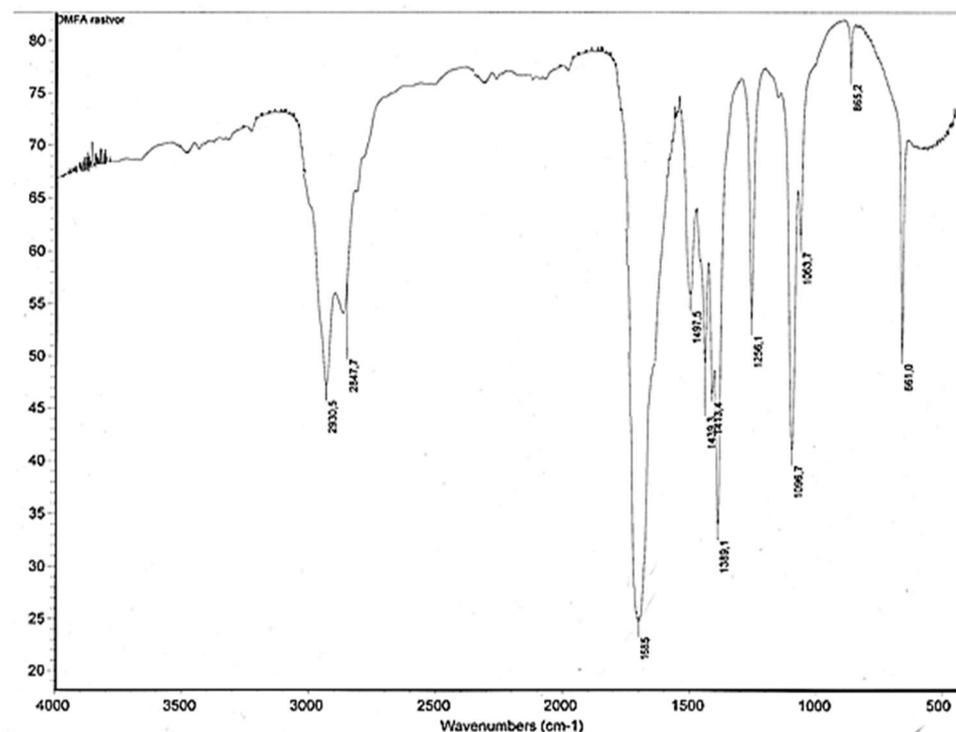


Рис. 3. ИК-спектры поглощения N, N-диметилформаида $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$.

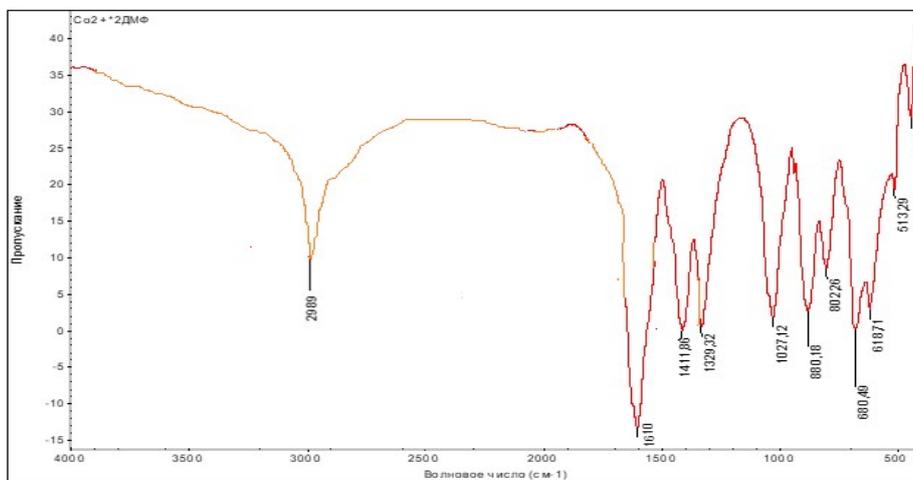


Рис. 4. ИК-спектры поглощения соединения $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

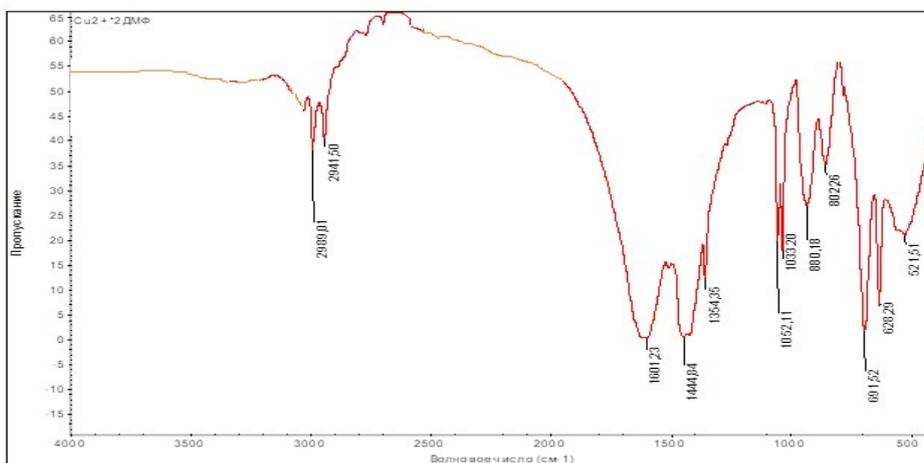


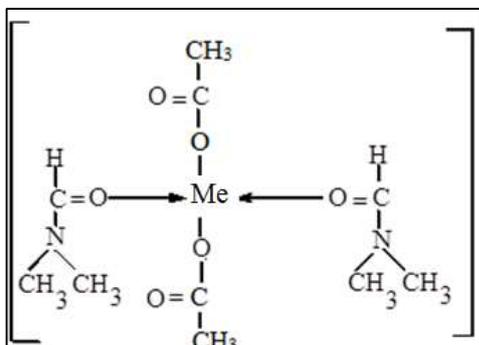
Рис. 5. ИК-спектры поглощения соединения $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

Таблица 3

Колебательные частоты (cm^{-1}) в ИК – спектрах поглощения комплексных соединений, N, N – диметилформамида и их отнесение

$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (ДМФА)	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$	Отнесение
2892, 2942	2989	2989, 2941	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH})$
1685	1610	1601	$\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{CH})$,
1497	-	-	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1439	-	-	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1389	1411	1444	$\nu(\text{CN})$
1256	1329	1364	$\nu_{\text{as}}(\text{C}'\text{N})$
1099	-	1052	$r(\text{CH}_3)$
1070	1027	1030	$r(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CN})$,
870	880, 802	880, 802	$\nu_{\text{s}}(\text{C}'\text{N})$, $\delta(\text{COO})$
660	680	691	$\delta(\text{OCN})$
-	618	628	$\delta(\text{COO})$

Таким образом, в соединении связь металл-лиганд осуществляется через карбонильный кислород. Исходя из этого, предполагаемое строение комплексных соединений можно представить в виде следующей схемы:



Где, Me = Co, Cu.

Представляет интерес проследить и за изменениями геометрических параметров N,N - диметилформамида при координации центральному атому и поэтому нами проведена квантово-химическая оптимизация структур комплексов ацетатов кобальта и меди с N,N-диметилформамидом программой HyperChem, методом PM3 [9]. Результаты оптимизации показывают (несмотря на их оценочный характер), что координационные соединения $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ имеют устойчивые структуры (рис. 6 и 7), когда молекулы N,N-диметилформамида монодентатно координируются к металлам-комплексобразователям через атом кислорода карбонильной группы, и это хорошо согласуется с данными ИК-спектров поглощения.

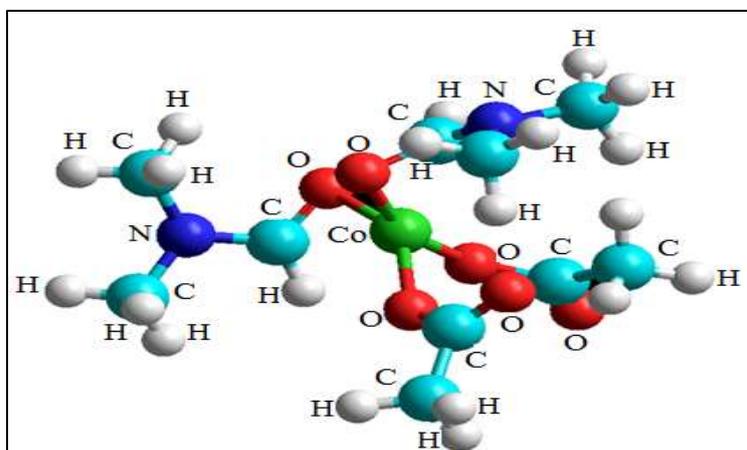


Рис. 6. Оптимизированная конфигурация соединения $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$.

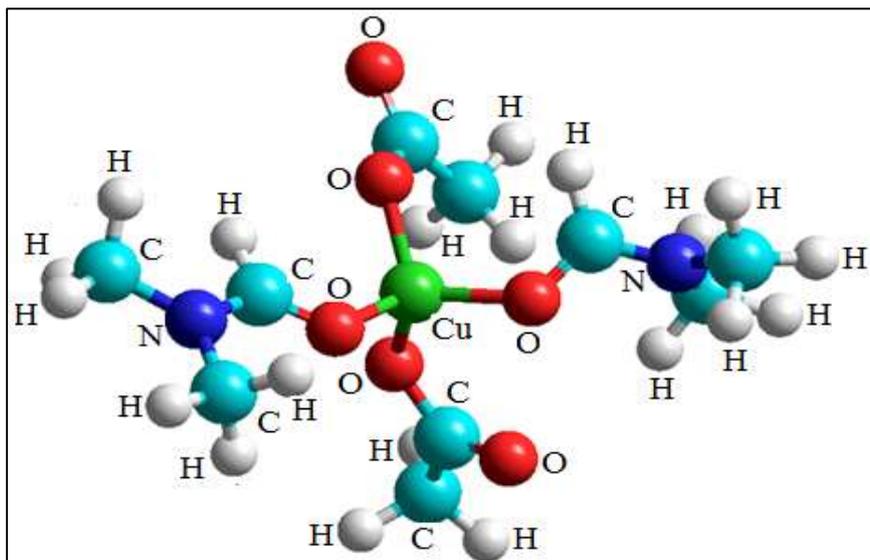


Рис. 7. Оптимизированная конфигурация соединения $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$.

Литература:

1. Иманакунов Б.И. Взаимодействие ацетамида с неограниченными солями. – Фрунзе: Илим, 1976. - 159 с.
2. Иманакунов Б.И., Ким Т.П., Байдинов Т.Б. Реакции формамида и диметилформида с неорганическими солями. -Фрунзе: Илим, 1986. - 160 с.
3. Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. - М.: Госхимиздат, 1962. - 151 с.
4. Школьник М.Я. Микроэлементы в жизни растений. - Л.: Наука, 1974. - С. 84-95.
5. Парпиев Н.А., Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я. и др. Координационные соединения металлов с формамидом. - Ташкент. ФАН, 1980. - 113 с.
6. Байдинов Т.Б., Сапалова С.А., Намазова Б.С., Иманакунов Б.И. Взаимодействие сульфата цинка с формамидом, N, N- диметилформамидом, N, N-диметилацетамидом в водной среде при 25°C. Актуальные научные исследования в современном мире. Переяслав-Хмельницкий, 2018. Сб. научных трудов. - Вып. 3(35) - Ч.7. -С. 50-60.
7. Цинцадзе М.Г., Харитонов Ю.Я., Цивадзе А.Ю., Кузнецов С.Л., Церетели К.Н. Расчет и интерпретация колебательных спектров формамида, N, N-диметилформида, ацетамида, N, N-диметилацетамида и комплексов иодида цинка на их основе. / Координационная химия. - 1996. - Т. 22. - №2. - С. 524-533.
8. Накамото К. Инфракрасные спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М., 1991. - С. 536 с., ил.
9. HyperChem, version 7.0. Copyright 2005, HyperCube, Inc.