

Нигметова А.Б., Еркасов Р.Ш.

Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Казахстан

Синтез и свойства комплексных соединений галогенидов кобальта с протонированным ацетамидом

Проблема синтеза и изучение строения, свойств новых соединений является одной из актуальных задач химии и химической технологии. Немаловажная роль при этом принадлежит химии комплексных соединений с органическими лигандами, в том числе с ацетамидом, который обладает p , π – сопряженной системой имеющей неподелённую пару электронов азота делокализованную на π -связи карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$. Свободная пара электронов азота, с точки зрения электронных представлений, сдвинута к атому углерода, а электроны, образующие связь $\text{C}=\text{O}$, – к кислороду. Этот эффект приводит к тому, что связь $\text{C}(\text{O})-\text{N}$ до некоторой степени имеет свойства двойной связи (кратность связи в амидах =1,5), что определяет с теоретической точки зрения определенный интерес к ацетамиду в качестве лиганда [1].

Общеизвестно, что амиды являясь биологически активными соединениями играют важную роль в механизме протекания многих химических реакций в растворах, а также в проведении целенаправленного синтеза [2].

Исследование процессов и продуктов взаимодействия трёх важных классов химических соединений: амидов, неорганических кислот, солей d -металлов является весьма актуальным, так как связано с возможностью получения нового класса комплексных соединений, играющих важную роль в различных биохимических процессах, перспективных в качестве аналитических реагентов, исходных продуктов в химической промышленности [3,4].

Изучение растворимости в системах галогенид кобальта - ацетамид-галогеноводородная кислота - вода при 25° позволило установить концентрационные границы образования новых соединений галогенидов кобальта с протонированным ацетамидом. Анализ изотерм растворимости данных систем позволил разработать методики синтеза ряда комплексных соединений, для

которых определены некоторые физико-химические свойства. Химический анализ синтезированных соединений проводили по ранее описанным методикам [3].

Плотность полученных соединений измеряли в стеклянных пикнометрах объемом 10 мл по методике, в которой индифферентной жидкостью служил толуол [5]. Для каждого соединения проводили 3–4 измерения. Температуру плавления соединений определяли в блоке Кофлера капиллярным методом [6].

$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$. В 10 мл концентрированный 16%-ной хлороводородной кислоты ($d=1078 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$) при 25–30°C небольшими порциями растворяли смесь, содержащую 5,3 г (0,041 моль) хлорида кобальта и 11,6 г (0,198 моль) ацетамида. Через сутки из раствора выделили 14,2 г (0,035 моль) светло-розовых кристаллов соединения. Выход соединения соответствует 85,4% от теоретически возможного.

Химическим анализом найдено, %: CoCl_2 – 32,05; CH_3CONH_2 – 58,20; HCl – 8,75.

Для соединения $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$ вычислено, %: CoCl_2 – 32,35; CH_3CONH_2 – 58,80; HCl – 8,85.

Плотность и температура разложения синтезированного соединения равны 1680 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$ и 190°C соответственно.

$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$. В 10 мл концентрированной 26%-ной хлороводородной кислоты ($d=1129 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$) при непрерывном перемешивании растворяли при 25–30°C смесь содержащую 9,7 г (0,075 моль) хлорида кобальта и 9,7 г (0,162 моль) ацетамида. При стоянии через сутки из раствора выделили 18,6 г (0,065 моль) светло-розовых игольчатых кристаллов соединения. Его выход составляет 86,7% от теоретического.

Химическим анализом найдено, %: CoCl_2 – 45,27; CH_3CONH_2 – 41,26; HCl – 12,27.

Для соединения $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$ вычислено, %: CoCl_2 – 45,82; CH_3CONH_2 – 41,64; HCl – 12,54.

Плотность и температура плавления синтезированного соединения равны 1695 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$ и 210°C соответственно.

$\text{CoCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$. В 10 мл концентрированной 36%-ной хлороводородной кислоты ($d=1180 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$) небольшими порциями при 25-30°C растворяли смесь содержащую 13,4 г (0,103 моль) хлорида кобальта и 6,9 г (0,115 моль) ацетамида. Через сутки из раствора выделили 19,9 г (0,088 моль) розовых пластинчатых кристаллов соединения. Выход соединения соответствует 85,4% от теоретически возможного.

Химическим анализом найдено, %: CoCl_2 – 57,65; CH_3CONH_2 – 26,16; HCl – 15,27.

Для соединения $\text{CoCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$ вычислено, %: CoCl_2 – 57,87; CH_3CONH_2 – 26,30; HBr – 15,83.

Плотность и температура плавления синтезированного соединения равны 1720 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$ и 225°C соответственно.

$\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$. В 10 мл концентрированной 42%-ной ($d = 1409 \text{ кг}/\text{м}^3$) бромоводородной кислоты при непрерывном перемешивании растворяли небольшими порциями 21,5 г смеси, состоящей из бромида кобальта и ацетамида в соотношении 1:4. При стоянии через сутки из раствора выделили 21,9 г светло-розовых кристаллов нового соединения. Выход соединения составил 83,5, % от теоретического.

Химическим анализом найдено, %: CoBr_2 – 40,87; CH_3CONH_2 – 42,96; HBr – 14,87.

Для соединения $\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$ вычислено, %: CoBr_2 – 41,07; CH_3CONH_2 – 43,87; HBr – 15,06. Плотность синтезированного соединения равна 1875 $\text{кг}/\text{м}^3$, температура разложения - 186°C.

$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$. В 10 мл концентрированной 51%-ной ($d = 1516 \text{ кг}/\text{м}^3$) бромоводородной кислоты при постоянном перемешивании растворяли при 25 – 30 °C 22,6 г смеси, состоящей из бромида кобальта и ацетамида в соотношении 1:2. Через сутки из раствора выделили 22,8 г светло-розовых кристаллов нового соединения. Выход соединения составил 83,2 % от теоретически возможного.

Химическим анализом найдено, %: CoBr_2 – 52,14; CH_3CONH_2 – 27,89; HBr – 18,84.

Для соединения $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$ вычислено, %: CoBr_2 – 52,62; CH_3CONH_2 – 28,09; HBr – 19,29. Плотность синтезированного соединения равна 2230 кг/м³, температура разложения - 205°C

$\text{CoBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$. В 10 мл концентрированной 56-%-ной ($d = 1597$ кг/м³) бромоводородной кислоты при интенсивном перемешивании растворяли 23,4 г смеси, состоящей из бромида кобальта и ацетамида в равных соотношениях. При стоянии через сутки из раствора выделили 24,7 г кристаллов нового соединения. Выход соединения составил 81,9 % от теоретического.

Химическим анализом найдено, %: CoBr_2 – 60,75; CH_3CONH_2 – 15,75; HBr – 22,02.

Для соединения $\text{CoBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$ вычислено, %: CoBr_2 – 61,22; CH_3CONH_2 – 16,34; HBr – 22,44. Плотность синтезированного соединения равна 2320 кг/м³, температура плавления - 230°C.

$\text{CoI}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HI}$. В 10 мл концентрированной 36-%-ной ($d = 1338$ кг/м³) свежеперегнанной йодоводородной кислоты при 25 – 30 °C небольшими порциями растворяли 18,7 г смеси, состоящей из йодида кобальта и ацетамида в соотношении 1:4. Через сутки из раствора выделили 18,4 г светло-желтых кристаллов нового соединения. Выход соединения составил 80,8 % от теоретически возможного.

Химическим анализом найдено, %: CoI_2 – 45,89; CH_3CONH_2 – 34,04; HI – 18,02.

Для соединения $\text{CoI}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HI}$ вычислено, %: CoI_2 – 46,23; CH_3CONH_2 – 34,86; HI – 18,91. Плотность синтезированного соединения равна 2100 кг/м³, температура разложения - 176°C.

$\text{CoI}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HI}$. В 10 мл концентрированной 46-%-ной ($d = 1478$ кг/м³) свежеперегнанной йодоводородной кислоты при непрерывном перемешивании растворяли 20,5 г смеси, состоящей из йодида кобальта и ацетамида в соотношении 1:2. При стоянии через сутки из раствора выделили 21,9 г кристаллов нового соединения. Выход составил 84,1 % от теоретического.

Химическим анализом найдено, %: CoI_2 – 55,10; CH_3CONH_2 – 20,74; HI – 22,01.

Для соединения $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HI}$ вычислено, %: CoI_2 – 55,99; CH_3CONH_2 – 21,11; HI – 22,90. Плотность синтезированного соединения равна $2340 \text{ кг}/\text{м}^3$, температура разложения – 196°C .

$\text{CoI}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HI}$. В 10 мл концентрированной 58-%-ной ($d = 1665 \text{ кг}/\text{м}^3$) свежеперегнанной йодоводородной кислоты при интенсивном перемешивании растворяли 22,9 г смеси, состоящей из йодида кобальта и ацетамида в соотношении 1:1. Через сутки из раствора выделили 21,9 г нового соединения, что соответствует 83,9 % от теоретически возможного.

Химическим анализом найдено, %: CoI_2 – 61,87; CH_3CONH_2 – 11,10; HI – 24,95.

Для соединения $\text{CoI}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HI}$ вычислено, %: CoI_2 – 62,60; CH_3CONH_2 – 11,80; HI – 25,60. Плотность синтезированного соединения равна $2420 \text{ кг}/\text{м}^3$, температура плавления – 221°C .

Таким образом, синтезированные соединения галогенидов кобальта с протонированным ацетамидом плавятся или разлагаются ниже температур плавления исходных солей, но выше температуры плавления ацетамида.

Пикнометрические плотности тройных соединений имеют значения меньшие, чем исходные галогениды кобальта, но большие по сравнению с ацетамидом. Они увеличиваются с ростом молярной массы тройных соединений.

Литература

1. Чаллisis Б.С., Чаллис Д.А. Амиды и родственные соединения. – М.: Химия. –1965. –Т.2. 442 с.
2. Еркасов Р.Ш. Координационные соединения солей металлов с протонированным карбамидом. Кокшетау: Изд. КГУ. 2016.-394 с.
3. Еркасов Р.Ш., Масакбаева С.Р., Рыскалиева Р.Г. Растворимость в системе $\text{CoBr}_2 - \text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{HBr} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C // Вестник ЕНУ им.Л.Н.Гумилева.- 2007.-№6(60).-С.148-151
4. Еркасов Р.Ш., Абдуллина Г.Г., Колпек А., Масакбаева С.Р. Синтез координационных соединений бромида марганца (кобальта) и перхлората кобальта с протонированными амидами в кислых средах// Вестник ПГУ. Сер. Химико-биологическая. –2012. –В.2 . –С.38–40
5. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз. 1959.- 191 с.
6. Практикум по органической химии /Теренин В.И. и др. под редакцией академика РАН Н.С.Зефирова.-М.: БИНОМ, Лаборатория знаний.- 2010.-568 с.

