

Н.Д.Өмірзақ, д.х.н., профессор Р.Ш.Еркасов, к.х.н., доцент

Л.А.Кусепова

Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева

Синтез и свойства комплексных соединений галогенидов меди с протонированным ацетамидом

Одной из важнейших проблем современной химии является исследование условий образования и свойств новых соединений, имеющих научно-практическое значение. Особую актуальность при этом имеют комплексные соединения с органическими лигандами, а среди них продукты взаимодействия солей биометаллов с амидами в кислых средах. Они весьма перспективны в качестве органических и аналитических реагентов, исходных продуктов в химической промышленности, кроме того важна их роль в различных биохимических процессах [1,2].

Помимо биологических и практических аспектов интерес к ним определен и тем, что они являются хорошими объектами для фундаментальных исследований. Теоретический интерес к амидам, в том числе ацетамиду, как объектам фундаментального исследования, вызван, прежде всего, тем, что в их молекулах присутствуют два электронодонорных центра: атомы карбонильного кислорода и аминного азота. Они обеспечивают молекулам амидов значительные дипольные моменты и уникальные физико-химические свойства [3]. От соединений амидов с солями биометаллов и неорганическими кислотами следует ожидать комбинирование свойств исходных компонентов с вновь приобретенными.

В результате исследований процессов и продуктов взаимодействия галогенидов меди с ацетамидом установлено образование в четырехкомпонентной системе: ацетамид–галогенид меди– галогеноводородная кислота – вода новых соединений, обладающих широким спектром полезных качеств, так например, они широко используются в химической

промышленности при разделении редкоземельных элементов, в сельском хозяйстве – в качестве дефолиантов и стимуляторов роста растений, при синтезе лекарственных веществ и лечении различных болезней в медицине и т.д. [2, 4]. 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 [1].

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].

$\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$. В 10 мл концентрированной 16,0 %-ной ($d = 1078 \text{ кг/м}^3$) 0,047 моль хлороводородной кислоты при 30–35 °С растворяли небольшими порциями смесь, содержащую 13,5 г (0,229, моль) ацетамида и 12,9 г (0,096 моль) хлорида меди. При стоянии через сутки из раствора выделили 16,7 г (0,041 моль) пластинчатых светло-голубых кристаллов соединения, что составляет 87,3 % выход от теоретического.

Химическим анализом найдено:

- CuCl_2 – 32,47 %;
- CH_3CONH_2 – 57,58 %;
- HCl – 8,34 %.

Для соединения $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$ вычислено:

- CuCl_2 – 33,05 %;
- CH_3CONH_2 – 57,98 %;
- HCl – 8,97 %.

Плотность и температура плавления синтезированного соединения равны $1780 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и 159°С соответственно.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$. В 10 мл концентрированной 26,0 %-ной ($d = 1129 \text{ кг/м}^3$) 0,080 моль хлороводородной кислоты при 30–35 °С растворяли при

постоянном перемешивании смесь, содержащую 10,3 г (0,175 моль) ацетамида и 12,4 г (0,092 моль) хлорида меди. Через сутки из раствора выделили 19,9 г (0,069 моль) мелкие светло-голубые кристаллы соединения. Его выход составил 86,3 % от теоретического возможного.

Химическим анализом найдено:

- CuCl_2 – 46,26 %;
- CH_3CONH_2 – 40,45 %;
- HCl – 12,25 %.

Для соединения $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$ вычислено:

- CuCl_2 – 46,54 %;
- CH_3CONH_2 – 40,83 %;
- HCl – 12,63 %.

Плотность и температура разложения синтезированного соединения равны $1870 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и 170°C соответственно.

$\text{CuCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$. В 10 мл концентрированной 34,0 %-ной ($d = 1169 \text{ кг/м}^3$) 0,109 моль хлороводородной кислоты при $30\text{--}35^\circ\text{C}$ растворяли смесь ацетамида 10,3 г (0,175 моль) и 17,5 г (0,130 моль) хлорида меди. При этом получили 21,5 г (0,093 моль) светло-голубых кристаллов соединения, что соответствует 85,3 % выход от теоретического.

Химическим анализом найдено:

- CuCl_2 – 58,24 %;
- CH_3CONH_2 – 25,08 %;
- HCl – 15,24 %.

Для соединения $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$ вычислено:

- CuCl_2 – 58,48 %;
- CH_3CONH_2 – 25,65 %;
- HCl – 15,87 %.

Плотность и температура разложения синтезированного соединения равны $1945 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и 185°C соответственно.

$\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$. В 10 мл концентрированной 18%-ной ($d = 1140 \text{ кг/м}^3$) 0,025 моль бромоводородной кислоты при непрерывном перемешивании растворяли небольшими порциями смесь ацетамида 9,7 г (0,034 моль) и 14,7 г (0,164 моль) бромида меди. При стоянии через сутки из раствора выделили 13,3 г (0,022 моль) светло-коричневых кристаллов нового соединения. Выход соединения составил 88,0 % от теоретического.

Химическим анализом найдено, %:

- CuBr_2 – 47,47;
- CH_3CONH_2 – 38,86;
- HBr – 13,07.

Для соединения $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$ вычислено, %:

- CuBr_2 – 47,51;
- CH_3CONH_2 – 39,07;
- HBr – 13,42.

Плотность синтезированного соединения равна 2275 кг/м^3 , температура разложения - 186°C .

$\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$. В 10 мл концентрированной 35%-ной ($d = 1315 \text{ кг/м}^3$) 0,046 моль бромоводородной кислоты при постоянном перемешивании растворяли при $25 - 30^\circ\text{C}$ смесь ацетамида 10,3 г (0,175 моль) и 13,5 г (0,047 моль) бромида меди. Через сутки из раствора выделили 19,4 г светло-розовых кристаллов нового соединения. Выход соединения составил 86,8 % от теоретически возможного.

Химическим анализом найдено, %:

- CuBr_2 – 58,74;
- CH_3CONH_2 – 23,89;
- HBr – 16,44.

Для соединения $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$ вычислено, %:

- CuBr_2 – 59,05;
- CH_3CONH_2 – 24,28;

- HBr – 16,67.

Плотность синтезированного соединения равна 2530 кг/м³, температура разложения - 205°C

CuBr₂ · CH₃CONH₂ · HBr. В 10 мл концентрированной 50-%-ной (d = 1517 кг/м³) 0,076 моль бромоводородной кислоты при интенсивном перемешивании растворяли смесь ацетамида 10,3 г (0,175 моль) и 17,5 г (0,161 моль) бромид меди. При стоянии через сутки из раствора выделили 27,7 г кристаллов нового соединения. Выход соединения составил 85,4 % от теоретического.

Химическим анализом найдено, %:

- CuBr₂ – 66,95;
- CH₃CONH₂ – 13,45;
- HBr – 18,62.

Для соединения CuBr₂ · CH₃CONH₂ · HBr вычислено, %:

- CuBr₂ – 67,21;
- CH₃CONH₂ – 13,81;
- HBr – 18,98.

Плотность синтезированного соединения равна 2951 кг/м³, температура плавления - 230°C.

Соединения галогенидов меди с протонированным ацетамидом в основном плавятся или разлагаются до плавления при температурах значительно ниже температур плавления исходных солей, но выше температуры плавления ацетамида.

Пикнометрические плотности тройных соединений имеют меньшие значения, чем исходные соли меди, но большие по сравнению с ацетамидом.

Литература

1. Еркасов Р.Ш., Рыскалиева Р.Г., Унербаев Б.А., Кусепова Л. А. Биологически активные координационные соединения солей s- и d- металлов с

протонированными карбамидом и ацетамидом // Проблемы химии Центрального Казахстана. Сб. трудов. Караганда, 1998.- С. 182-187

2. Еркасов Р.Ш. Координационные соединения солей металлов с протонированным карбамидом. Кокшетау: Изд. КГУ. 2016.-394 с.

3. Чаллис Б.С., Чаллис Д.А. Амиды и родственные соединения. – М.: Химия. –1965. –Т.2. 442 с.

4. 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

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.