

Синтез и строение координационного соединения $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$

Среди микроэлементов большое значение для животных как регуляторов обмена имеет кобальт, и регулирующее действие оказывает через желудочно-кишечный тракт. Микроорганизмы, находящиеся в желудочно-кишечном тракте, используют его для синтеза витамина В₁₂. Кобальтовая недостаточность означает недостаточность витамина В₁₂, который входит в структуру определенных ферментов. Кобальт активирует переваримость клетчатки растительных кормов [1]. Следовательно, синтез координационных соединений кобальта с азот содержащими лигандами представляет практический интерес.

Взаимодействие ацетата кобальта с ацетамидом в водной среде изучалась при 30°C изотермическим методом растворимости авторами работы [1]. При добавлении ацетамида к насыщенному раствору ацетата кобальта и никеля уменьшается растворимость исходных веществ, т.е. в системе наблюдается взаимное высаливающее действие реагирующих веществ, что косвенно указывает на отсутствие химического взаимодействия. Авторы работы [1] пришли к выводу, что все ацетаты переходных металлов в насыщенных *водных растворах* не образуют новых соединений с ацетамидом.

Изучение системы ацетата кобальта, ацетамида в спиртовой среде $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 25°C изотермическим методом растворимости проводились нами впервые.

Результаты изотермических данных тройной системы $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ приведены в таблице 1. и рис.1.

Изотерма растворимости системы состоит из трех ветвей кристаллизации. Растворимость $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в этиловом спирте составляет 5,20%, а твердая фаза составляет 65,70% $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 34,30% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Это соответствует выделению из насыщенных растворов кристаллосольфата состава $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. При добавлении ацетамида растворимость ацетата кобальта повышается от 5,20% до 15,4 %. Дальнейшее увеличение концентрации ацетамида в насыщенном растворе не приводит к образованию твердой фазы. Увеличение концентрации ацетамида в растворе ведет к растворению твердого остатка, раствор становится вязким.

При содержании компонентов в растворе соответствующего состава $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - 15,50% и CH_3CONH_2 - 10,80% в растворе наблюдается кристаллизация соединения состава $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$.

Концентрационные пределы выделение из насыщенного раствора нового соединения $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$ составляет по $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ от 15,50% до 4,12% по CH_3CONH_2 от 10,80% до 40,80%. Точка 12 (рис.1) является эвтонической. Далее начинается кристаллизация чистого ацетамида.

Состав соединения $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$, найденный по диаграмме, хорошо согласуется с данными химического и элементного анализа (табл.2).

Найдено: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – 59,90%, CH_3CONH_2 – 40,10%

Вычислено: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – 59,97% CH_3CONH_2 – 40,024%

Результаты элементного анализа комплекса $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$

таблица 2

Экспериментально найдено:	С, %	Н, %	О, %	Co, %
1.	31.16	5.05	9.14	18.98
2.	31.35	5.14	9,28	19.61

Теоретически рассчитано:	32.56	5.46	9.49	19.97
-------------------------------------	--------------	-------------	-------------	--------------

Полученные кристаллы розового цвета. Хорошо растворяется в воде и в этиловом спирте и частично растворяется в ацетоне. В бензоле, толуоле и четырех хлористом углероде не растворяется.

Результаты исследований ИК - спектров поглощения синтезированных комплексов, показывают, что частоты валентных связей NH (табл.3) практически не изменяется по сравнению с не координированной молекулой ацетамида. Характеристическая частота преимущественного валентного колебания связи C=O понижается при координации на 60см^{-1} в комплексе. Такое смещение $\nu(\text{CO})$ обусловлено образованием координационной связи $\text{Me} \leftarrow \text{O}$. Образование координационной связи приводит к упрочнению связи CN ацетамида, которая в комплексном соединении ацетата кобальта с ацетамидом повышается $\nu(\text{CN})$.

Таблица 1

Данные по системе $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 25°C

№	Твердая фаза			Жидкая фаза			Состав кристалл. твердых фаз
	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	CH_3CONH_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	CH_3CONH_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
1.	5,20	-	94,80	65,70	-	34,30	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
2.	7,81	5,6	87,59	61,40	0,45	38,15	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
3.	12,53	8,13	79,34	60,40	0,85	38,75	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
4.	15,24	10,60	74,16	61,00	1,02	37,98	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
5.	15,45	10,50	74,05	59,20	14,24	26,56	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 22\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + [\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$
6.	15,51	10,80	73,74	48,50	32,30	19,20	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$
7.	10,55	14,71	74,79	49,48	35,20	15,32	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$
8.	7,43	18,42	74,15	53,25	37,45	9,30	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$
9.	6,05	24,50	69,45	55,00	39,01	5,99	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$
10.	5,45	26,61	67,94	54,05	39,60	6,35	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$
11.	5,48	31,80	61,72	53,83	39,25	6,93	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$
12.	5,20	34,60	60,20	48,15	38,20	13,65	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$
13.	5,00	39,50	56,50	49,80	40,60	9,60	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$
14.	4,12	46,80	49,08	44,81	48,80	6,39	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$
15.	3,45	45,50	51,05	24,62	73,41	2,97	$\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$
16.	2,23	46,20	51,57	1,02	85,21	13,77	CH_3CONH_2
17.	1,40	46,60	52,00	0,45	92,00	7,65	CH_3CONH_2
18.	-	47,30	52,70	-	100	-	CH_3CONH_2

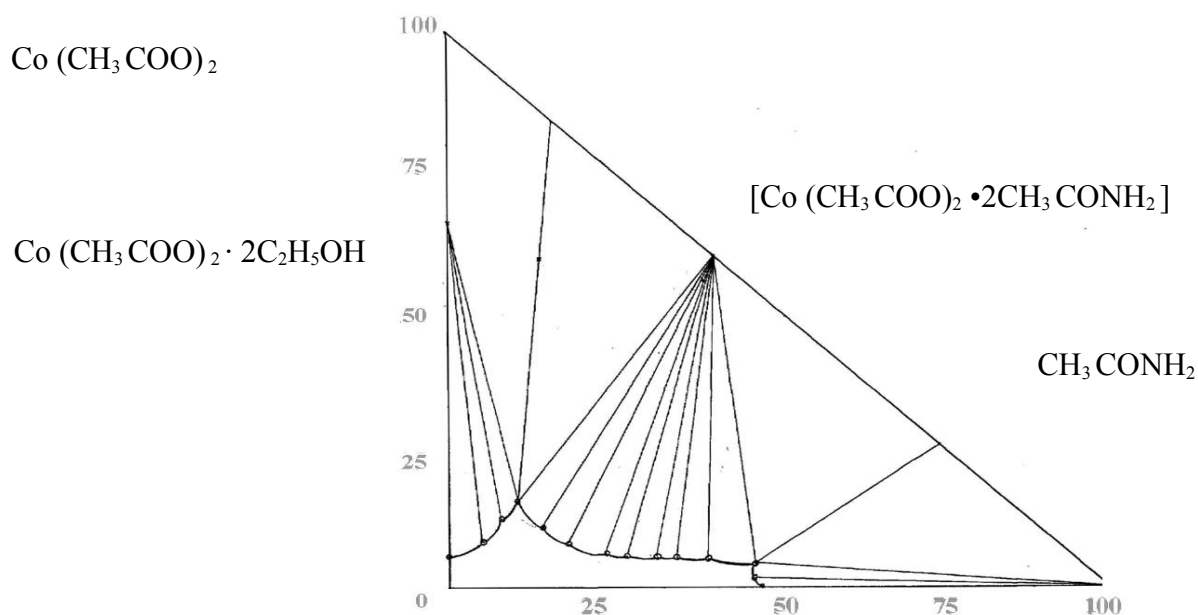


Рис.1. Диаграмма комплекса системы $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 25°C

Действительно, полосы $\nu(\text{CN})$, лежащие в спектре в свободном ацетамиде при 1316 см^{-1} смещается на 78 см^{-1} в высоко частотную область в спектрах комплексов.

Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК - спектрах комплексных соединений ацетата кобальта с ацетамидом и их отнесения

таблица 3

Соединения	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$,	Соединения	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2]$,
Отнесения		Отнесения	
$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	3390, 3348	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1558
$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	3210	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1448
$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$	3330	$\nu(\text{CN})$	1394
$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$	2950	$\delta(\text{CH}_3)$	1330
$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$	2630	$\rho(\text{CH}_3)$	-
$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	1668	$\rho(\text{NH}_2)$	1026
$\delta(\text{HOH}), \nu_{\text{as}}(\text{CO})$	1689		

Таким образом, по экспериментальное исследование ИК – спектров соединений, дает возможность заключить, что в изученных координационных соединениях ацетамид координируется к центральному атому комплексообразователя монодентатно, через атом кислорода карбонильной группы.

Литература

1. Таранов М.Т. Биохимия и продуктивность животных. Москва: Химия, 1976. -с. 92-93
2. Тройные системы содержащие ацетаты некоторых переходных металлов и ацетамида в водной среде при 30°C . / Д. Эргешбаев, Б. Мурзуibraимов, К. Сулайманкулов, К. Адамкулов // Труды Киргизского Госуниверситета, сер. хим. наук. – Фрунзе, 1975, вып. 3.4. I, С.117-122.
