

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНОМЕРНОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА

Хамдамова Феруза Амиркуловна

ассистент, Ташкентский химико-технологический институт Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail:

Максумова Ойтура Ситдиқовна

доктор химических наук, профессор, Ташкентский химико-технологический институт Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: omaksumovas@mail.ru

Аннотация

Синтезированы мономерные комплексные соединения на основе акриламида и хлоридов меди. Реакция взаимодействия акриламида с хлоридом меди проводилась при нагревании в растворах с последующим промыванием и высушиванием выпавших кристаллических осадков мономерных солей. Установлено, что мономерные комплексные соли образуются в мольном соотношении металл-акриламид 1:4. Строение и состав синтезированных кристаллических мономерных солей исследованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, рентгеноструктурным и элементными анализами. Содержание меди в полученных комплексных соединениях составило 18,11%. Показано, что комплексное соединение на основе акриламида и меди обладает высокой степени кристалличности, состоит из 12,63% аморфного и 87,37% кристаллического строения. Идентифицирована тетрадентатная координация меди акриламидом и О-хелатирование за счет донорно-акцепторных связей карбонильной группы - $[C_{12}H_{24}N_4O_4Zn]$. В ИК-спектрах синтезированных мономерных комплексных солей проявляются полосы поглощения, характерные для связей Cu-O и смещение максимумов функциональных групп акриламида.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF A MONOMERIC COMPLEX COMPOUND BASED ON ACRYLAMIDE

Abstract

Monomeric complex compounds based on acrylamide and copper chlorides have been synthesized. The reaction of interaction of acrylamide with copper chloride was carried out by heating in solutions, followed by washing and drying of the precipitated

crystalline precipitates of monomeric salts. It has been established that monomeric complex salts are formed in a metal-acrylamide molar ratio of 1:4.

The structure and composition of the synthesized crystalline monomeric salts were studied by IR and NMR spectroscopy, X-ray diffraction and elemental analyses. The copper content in the resulting complex compounds was 12,5-14,0%. It is shown that the complex compound based on acrylamide and copper has a high degree of crystallinity, consists of 12,63% amorphous and 87,37% crystalline structure. Tetradentate coordination of copper with acrylamide and O-chelation due to donor-acceptor bonds of the carboxyl group - $[C_{12}H_{24}N_4O_4Zn]$ were identified. In the IR spectra of the synthesized monomeric complex salts, absorption bands characteristic of Cu-O bonds and a shift in the maxima of the functional groups of acrylamide appear.

Ключевые слова: мономер, акриламид, хлорид меди, комплексные соли, координация, карбонильная группа.

Keywords: monomer, acrylamide, copper chloride, complex salts, coordination, carbonyl group.

Введение

Металлсодержащие полимеры и сополимеры обладают целым рядом уникальных свойств: биологической и каталитической активностью, биоцидными, электрофизическими и магнитными свойствами и др. [1,2].

В данное время в литературе описаны три основных способа получения металлсодержащих полимера: 1) взаимодействие линейных полимеров с металлами; 2) реакция поликонденсации соответствующих перекурсоров с встраиванием иона металла в основную цепь; 3) реакции (со)полимеризации металлсодержащих мономеров [2]. Каждый из указанных методов имеет свои преимущества и недостатки. Однако, одним из перспективных методов в данной области является третий, т.е. синтез металлсодержащих мономеров, которые являются удобными системами для изучения закономерностей процесса радикальной полимеризации, так как они содержат в своем составе химически связанный атом металла, способный к координационному взаимодействию с макрорадикалом и другими компонентами реакционной системы.

Результаты синтеза и исследования металлсодержащих мономеров и их полимеризация отражены в многочисленных работах Помогайло А.Д., Джардималиевой Г.И., Савостьянова В.С. и др. [3-12]. В работе рассмотрены способы синтеза металлсодержащих мономеров, различающихся типом связи металла с органической частью молекулы, приведена классификация этих мономеров. Изучено влияние природы металла на процесс полимеризации и свойства образующихся продуктов, области применения металлсодержащих

полимеров, а также технологические аспекты синтеза металлсодержащих мономеров. Классификация металлсодержащих мономеров учитывает тип связи металла с органической частью мономера. Исходя из этого металлсодержащие мономеры могут быть разделены на следующие основные типы: мономеры с ковалентной, ионной, донорно-акцепторной и π -связью [3-5].

В качестве базового соединения для получения металлсодержащих мономеров авторами были выбраны непредельные дикарбоновые кислоты. [6]. Ими синтезированы малеинаты, фумараты и итуконаты Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) Fe (II), Fe (III), Cr (III) с выходом до 95 %. Другими авторами проведен синтез карбоксилатов железа (III) с акриловой, кротоновой, линолевой, метакриловой, олеиновой и сорбиновой кислот [7]. В работе приведены обобщенные данные о синтезе и реакционной способности металлсодержащих мономеров на основе моно- и дикарбоновых непредельных кислот, выявлении кинетических закономерностей их полимеризационных и термических превращений, а также в изучении основных свойств получаемых продуктов [8].

Авторами синтезированы соли никеля(II) с ненасыщенными монокарбоновыми кислотами: акриловой, метакриловой, сорбиновой, 4-пентиновой, пропиоловой, кротоновой, линолевой, олеиновой кислот, исследованы их термические свойства и путем контролируемого термоллиза полученных карбоксилатов синтезированы никельсодержащие наноккомпозиты [9-15]. Также синтезированы винилпорфириновые комплексы палладия и кобальта [16].

В последние годы внимание многих исследователей привлекают металлохелатные мономеры (МХМ), характерными признаками которых являются наличие ненасыщенных связей и металлохелатного цикла для получения полимеров и сополимеров с заданными свойствами [17-19].

В работе в этанольном растворе получены хлорсодержащие соединения антраниламида с кобальтом, никелем и медью [20]. С помощью элементного анализа, колебательных и электронных спектров показано, что синтезированные твердые соединения имеют октаэдрическую структуру.

Авторами синтезированы металлические комплексы хлоридов марганца(II), железа(II) и никеля(II) с акриламидом [21]. Показано, что во всех трех комплексах координационные геометрии металлических центров включают тетрагонально искаженные октаэдрические структуры с четырьмя О-донорными атомами акриламида, связанными в экваториальных и двумя хлоридными лигандами. В работе представлен обзор литературы по координационной химии акриламида с различными переходными металлами [22]. Обсуждаются общий обзор структуры и возможных способов координации акриламида и приводятся данные по синтезу и строению нитратных и хлоридных комплексов акриламида

координирующих исключительно через карбонильный кислород
 $[\text{Co}(\text{AAm})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}(\text{AAm})_4(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Co}(\text{AAm})_4\text{Cl}_2]$ и
 $[\text{Co}(\text{AAm})_6][\text{CoCl}_4]$.

Авторами синтезированы акриламидные комплексы кобальта: синий дихлортетраakis(акриламид)кобальта(II) (1) и розовый (акриламид) кобальта(II) тетрахлокобалтате (2) [23]. Ими установлено, что координация CoII в 1 включает тетрагонально искаженную октаэдрическую структуру с четырьмя О-донорными атомами акриламида в экваториальных положениях и двумя хлорид ионами в апикальных положениях. Второй комплекс 2 в ионной форме содержит Co^{+2} катионы, окруженные октаэдрическим массивом О-координированных акриламидных лигандов. В других работах авторов представлены результаты синтеза, спектроскопии и монокристаллической рентгеноструктуры акриламидного лиганда N-пиразолилпропанамида и его комплексов с хлоридами меди (II) и кобальта (II) [24]. В работе представлены сравнительные данные кристаллической структуры акриламида и комплексов акриламида с металлами образованных с хлоридами двухвалентных переходных металлов [25]. Также, авторами определена структура синтезированных акриламидных комплексов нитратов металлов с помощью монокристаллического рентгеноструктурного анализа [26]. Установлено, что все синтезированные комплексы кристаллизуются в триклинной пространственной группе.

Как видно, акриламид отличается высокой комплексообразующей способностью и является интересным видом лиганда, содержащий три донорных атомов: атом азота амидной группы, двойная связь между атомами углерода и кислородом карбоксильной группы.

Целью данной работы заключается в направленном синтезе и изучении состава и строения металлсодержащего мономера без хлорид ионов с МО-связью донорно-акцепторного типа на основе акриламида с медью.

Экспериментальная часть

Акриламид (2-пропенамид) $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2$ - [амид акриловой кислоты](#), представляет собой бесцветные кристаллы с $T_{\text{пл.}}=84,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}=215^\circ\text{C}$, плотностью $1,122 \text{ г/см}^3$. Растворяется в воде, этаноле, [ацетоне](#). Этанол (этиловый спирт, метилкарбинол) - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ - одноатомный алифатический спирт, бесцветная легкоподвижная жидкость с характерным запахом. $T_{\text{пл.}}=-114,15^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}=78,39^\circ\text{C}$, плотность $0,7893 \text{ г/см}^3$. Его абсолютировали обезвоживанием оксидом кальция, затем перегоняли и отбирали фракцию с $T_{\text{кип.}} = 78^\circ\text{C}$. Хлорид меди - CuCl_2 представляет собой голубовато-зеленые кристаллы без запаха с $T_{\text{пл.}}=498^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип.}}=993^\circ\text{C}$; плотность $3,386 \text{ г/см}^3$.

ИК-спектры исходных реагентов и синтезированных мономеров снимались на ИК-Фурье-спектрофотометре IRTaser-100 - разработка компании SHIMADZU (Япония) в диапазоне волновых чисел $400-4000\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr. ПМР-спектры исходных реагентов и синтезированных

