

*Химия*

УДК 535.343

Լ. Գ. МЕЛИК-ՕԳԱՆԺՅԱՆԻ, ԺՅ. Գ. ՇՄԱՐԻՅԱՆ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАТИОНОВ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ С АКРИЛАМИДОМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Исследованы ИК-спектры поглощения акриламида в присутствии хлоридов лития и меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ), а также перхлората и нитрата лития в ацетонитриле. Показано, что сольватация катионов происходит за счет их взаимодействия как с кислородом карбонильной группы, так и с азотом амидной группы. Причем это взаимодействие в значительной степени носит донорно-акцепторный характер.

**Введение.** Изучение взаимодействия акриламида с солями металлов в значительной степени вызвано тем, что амидная группа  $\text{O}=\text{C}-\text{N}$  входит в качестве основного структурного элемента в состав большинства используемых в различных отраслях производства природных и синтетических соединений, а также таких важных для жизнедеятельности живых организмов веществ, как пептиды, протеины, некоторые ферменты, для которых амидное звено является характерным и во многих отношениях определяет их свойства. С другой стороны, в литературе почти отсутствуют данные по изучению характера взаимодействия акриламида (АА) с указанными солями. Известны лишь работы по использованию некоторых солей при радикальной полимеризации АА [1, 2].

**Методы исследования и обсуждение результатов.** В настоящей работе приводятся результаты исследования методом ИК-спектроскопии взаимодействия солей лития и меди (II) с молекулами АА в среде ацетонитрила.

Изучались изменения в полосах поглощения валентных колебаний групп  $\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{N}$  молекул АА в ацетонитриле и при растворении в них  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$  и  $\text{CuCl}_2$ . Использование ацетонитрила в качестве среды преследовало цель разрыва водородных связей между молекулами амида, а также способствовало растворимости в нем как соли, так и амида.

ИК-спектры исследуемых образцов снимали на спектрофотометре SPECORD 75 IR в интервале волновых чисел  $3600-3000\text{см}^{-1}$  и  $1800-1200\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре ( $20^\circ\text{C}$ ).

АА, ацетонитрил и соли тщательно очищали и сушили по методикам, описанным в [3–5]. Концентрации солей в растворах варьировали в пределах 0,008–0,1 моль/л, а концентрация АА составляла 8%.

Образцы растворов АА с солями вводились в неразборные кюветы определенной толщины, эталоном для сравнения служил ацетонитрил.

Следует отметить, что в спектре АА в вазелиновом масле в области полос поглощения валентных колебаний  $\text{NH}_2$  групп наблюдались две полосы поглощения при  $3360$  и  $3183\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям связанных антисимметричных и симметричных  $\text{NH}_2$  групп. Полоса поглощения  $\text{C}=\text{O}$  группы проявлялась при  $1672\text{см}^{-1}$ , а валентное колебание  $\text{CN}$  – при  $1281\text{см}^{-1}$ . В спектре же 8%-го раствора АА в ацетонитриле в области полос поглощения  $\text{NH}_2$  групп наблюдались уже не две, а четыре полосы поглощения: две из них –  $3566$  и  $3440\text{см}^{-1}$  – соответствуют валентным колебаниям свободных антисимметричных и симметричных  $\text{NH}_2$  групп, а  $3340$  и  $3195\text{см}^{-1}$  – валентным колебаниям связанных антисимметричных и симметричных  $\text{NH}_2$  групп. Это свидетельствует о разрыве водородных связей в молекулах АА. Следует отметить, что полоса поглощения валентных колебаний карбонильной группы наблюдалась при  $1678\text{см}^{-1}$ , а валентное колебание  $\text{CN}$  – при  $1268\text{см}^{-1}$ . При добавлении же  $\text{LiClO}_4$  в раствор АА с увеличением концентрации соли наблюдалось смещение полос поглощения карбонильной и амидной групп в низкочастотную область, а валентных колебаний  $\text{CN}$  – в высокочастотную область. Необходимо отметить также, что полоса поглощения валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$  группы АА в ацетонитриле наблюдалась при  $1600\text{см}^{-1}$  и не изменялась в присутствии соли.

$$C_{\text{соли}}=0,1\text{ моль/л}, C_{\text{АА}}=8\%$$

Соль	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{O}=\text{CH}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$					
	частоты, $\text{см}^{-1}$					
	$\nu_{\text{NH}_2}$ своб		$\nu_{\text{C}=\text{O}}$		$\nu_{\text{C}-\text{N}}$	
	$\nu$	$\Delta \nu$	$\nu$	$\Delta \nu$	$\nu$	$\Delta \nu$
–	3440	–	1678	–	1268	–
$\text{LiClO}_4$	3437	–3	1664	–14	1269	+1
$\text{LiNO}_3$	3437	–3	1664	–14	1269	+1
$\text{LiCl}$	3437	–3	1664	–14	1269	+1
$\text{CuCl}_2$	3420	–20	1653	–25	1273	+5

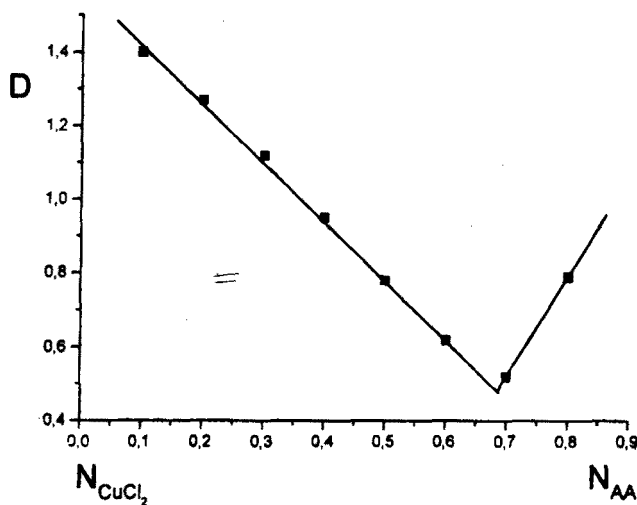
В таблице приведены значения волновых чисел  $\nu$  ( $\text{см}^{-1}$ ) основных полос поглощения молекул АА в среде ацетонитрила и их изменения под влиянием растворения солей, из которых следует, что величины смещений существенно зависят от природы катиона, а не аниона растворенной соли. Например, для всех солей лития наблюдается одинаковый сдвиг полосы поглощения свободно симметричных  $\text{NH}_2$  групп в низкочастотную область на  $3\text{см}^{-1}$ , а для карбонильной группы – на  $14\text{см}^{-1}$ .

В присутствии же соли  $\text{CuCl}_2$  эти сдвиги составляют соответственно  $20\text{см}^{-1}$  для полосы поглощения свободно симметричных  $\text{NH}_2$  и  $25\text{см}^{-1}$  – для полосы поглощения карбонильной группы. Из полученных результатов можно заключить, что координация катиона металла осуществляется не только через атом кислорода карбонильной группы, но и через атом азота амидной группы донорно-акцепторным механизмом. Аналогичные выводы сделаны и авторами работ [6–9], исследовавшими взаимодействие первичных и вторичных амидов с солями одно- и двухвалентных металлов.

Кроме того, судя по величине сдвига карбонильной группы, можно заключить, что катион  $\text{Cu}^{2+}$  образует более прочный комплекс с АА, чем катион лития.

Далее методом УФ-спектроскопии нами исследовано взаимодействие АА с  $\text{CuCl}_2$  в ацетонитриле.

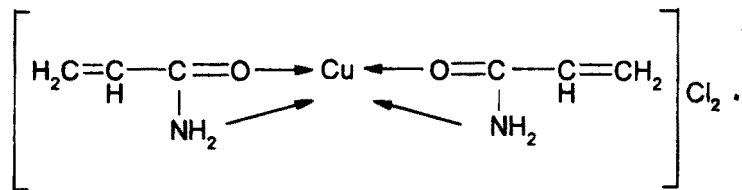
Исследования проводились на приборе SPECORD-40. Для определения состава комплекса пользовались методом изомолярных серий Остроумьского–Жоба. Концентрацию АА и соли меняли так, чтобы их суммарная концентрация в растворе сохранялась постоянной, равной  $0,0006\text{моль/л}$ . Измерения проводились при  $20^\circ\text{C}$ , в кварцевых кюветах толщиной в  $0,1\text{см}$ , а эталоном сравнения служил ацетонитрил.



Зависимость оптической плотности от молярной доли АА  
 $C_{\text{сумм}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  $\lambda = 334 \text{ нм}$ .

Система АА– $\text{CuCl}_2$ –ацетонитрил дает интенсивное поглощение в коротковолновой области ( $\lambda_{\text{max}} = 334 \text{ нм}$ ), а растворы чистых АА и  $\text{CuCl}_2$  в этой области не поглощают.

На основании полученных данных построен график зависимости оптической плотности от молярной доли АА (см. рисунок), откуда следует, что в ацетонитриле образуется комплекс состава  $2\text{AA}:\text{CuCl}_2$ , который можно представить в виде



Таким образом, показано, что действительно АА с хлоридом меди образует комплекс, в котором катион меди связывается с акриламидом как через атом кислорода карбонильной группы, так и через атом азота амидной группы.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 19.09.2003

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Громов В.Ф. – Успехи химии, 1995, т. 64, №1, с. 93–102.
2. Yoav D., Livney, Irina Portnaya, Benjamin Faupin, Ory Ramon, Yachin Cohen, Uri Cogan, Shimon Mizrahi – Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2003, v. 41, p. 08–519.
3. Карякин Ю.В., Ангелов И.Н. Чистые химические реактивы. М.: Химия, 1974, с. 407.
4. Акопян С.Х., Соловьева Л.А. – Ж. физ. химии, 1982, т. 56, № 9, с.23–24.
5. Cahen J.M., Handy P.R., Roach E.T., Popov A.I. – J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 80.
6. Irish D.E., Tang S.Y., Talts H., Petrucci S. – J. Phys. Chem., 1979, v. 83, № 25, p. 3268.
7. Shohreh Nafisi, Delaram Sadraei Shamloo, Nasser Mohajerani, Akram Omidi – J. Molecular structure, 2002, v. 608, p. 1–7.
8. Перельгин И.С., Изосимова С.В. и Кесслер Ю.М. – Ж. структурной химии, 1968, т. 9, № 3.
9. Перельгин И.С., Осипов В.С. – Ж. физ. химии, 1983, т. 57, № 1, с. 106.

#### Լ. Գ. ՄԵԼԻԶ-ՕՂԱՆՁԱՆՅԱՆ, Ջ. Հ. ՃՇՄԱՐԻՏՅԱՆ

#### ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՀԵՏ ՈՐՈՇ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԱՂԵՐԻ ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ՓՈՆԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻԿ-ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

#### Ամփոփում

Ուսումնասիրվել են ակրիլամիդի (ԱԱ) կլանման ԻԿ-սպեկտրները լիթիումի և պղնձի ( $\text{Cu}^{2+}$ ) քլորիդների, ինչպես նաև լիթիումի պերքորատի և միտրատի ներկայությամբ ացետոնիտրիլում:

Ցույց է տրվել, որ կատիոնների սովատացիան ընթանում է ինչպես նրանց կարբոնիլային խմբի թթվածնի, այնպես էլ ամիդային խմբի ազոտի հետ փոխազդեցության հաշվին: Ընդ որում, այդ փոխազդեցությունը զգալի չափով կրում է դոնորաակցեպտորային բնույթ:

L. G. MELIK-OHANJANYAN, J. H. CHSHMARITYAN

INVESTIGATION OF INTERACTION BETWEEN SOME METAL  
SALTS CATIONS AND ACRYLAMIDE BY IR-SPECTROSCOPY

Summary

IR-spectra of acrylamide are investigated at the presence of lithium and copper ( $\text{Cu}^{2+}$ ) chlorides, and also lithium perchlorate and nitrate in acetonitrile. It has been shown, that solvation of cations occurs due to their interaction both with oxygen of a carbonyl group, and with nitrogen of amide group. And this interaction substantially has donor-acceptor character.