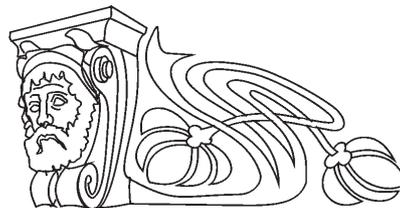




УДК 546.65.07 + 546.65.04:541

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 4-АЦЕТИЛАМИНОБЕНЗОАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Г. Н. Макушова, Т. В. Захарова, М. В. Пожаров

Саратовский государственный университет
E-mail: dm89@yandex.ru

Получены неописанные в литературе соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) с *n*-ацетиламинобензойной кислотой состава $\text{Ln}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er; $n = 3, 4$. Рентгенографически показано, что *n*-ацетиламинобензоаты РЗЭ представляют собой индивидуальные кристаллические вещества. Рассчитаны их межплоскостные расстояния. Методом термографии и термогравиметрии изучена термическая устойчивость полученных соединений. Определены интервалы дегидратации и разложения безводных солей. ИК-спектроскопическое исследование позволило предположить преимущественно ионный характер связи в *n*-ацетиламинобензоатах РЗЭ. Установлено наличие связи металла с карбоксильной группой и отсутствие координации металла с замещенной амино- и амидной группами. Изучена температурная зависимость растворимости всех синтезированных соединений в воде.

Ключевые слова: редкоземельные элементы (РЗЭ), соединения РЗЭ, рентгенография, термогравиметрия, кристаллогидраты, растворимость.

Synthesis and Study of Physical and Chemical Properties of Rare-Earth Metal 4-Acetylaminobenzoates

G. N. Makushova, T. V. Zacharova, M. V. Pozharov

Several new rare-earth metal (REM) 4-acetylaminobenzoates $\text{Ln}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er; $n = 3, 4$) have been synthesized. According to X-ray analysis data, all REM 4-acetylaminobenzoate are individual crystalline substances. Their interplanar distances have been estimated. Thermal stability of synthesized substances have studied by thermographic and thermogravimetric analysis. Temperature intervals of dehydration and anhydrous salt decomposition have been estimated. According in IR analysis data, it can assumed that bonds in REM 4-acetylaminobenzoates have mostly ionic nature. Also, it appears that REM forms a bond with carboxylic group of organic acid and does not coordinate with substituted amino- and amidic groups. The correlation between temperature and solubility in water have been studied for all synthesized compounds.

Key words: rare-earth metal (REM), REM compounds, X-ray analysis, thermogravimetric analysis, crystalline hydrates, solubility.

Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) с органическими кислотами находят широкое практическое применение. Некоторые из них могут быть использованы в качестве промоторов катализаторов нефтехимического синтеза. Большинство из них обладают биологической активностью в отношении различных микроорганизмов и могут быть использованы в качестве лекарственных препаратов.

В настоящей работе впервые получены и выделены в твердом состоянии *n*-ацетиламинобензоаты РЗЭ. Синтез *n*-ацетиламинобензоатов РЗЭ осуществлялся по обменной реакции между растворами хлоридов РЗЭ и *n*-ацетиламинобензоата аммония. При химическом анализе установлен состав полученных воздушно-сухих соединений. Содержание металла определяли гравиметрическим методом. Анализ на кислород и водород проводили методом сжигания в быстром токе кислорода, содержание азота определяли по методу Дюма.

Результаты химического анализа *n*-ацетиламинобензоатов РЗЭ показали, что полученные соединения являются кристаллогидратами состава $\text{Ln}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Данные химического анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1

Данные химического анализа полученных соединений

Соединение	Содержание				
	Ln, %	C, %	H, %	N, %	
$\text{La}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Найдено	19.14	45.17	4.131	5.682
	Вычислено	19.12	44.57	4.090	5.780
$\text{Ce}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Найдено	18.72	43.13	4.290	6.020
	Вычислено	18.77	43.43	4.271	5.632
$\text{Pr}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Найдено	19.02	43.59	4.365	5.712
	Вычислено	18.86	43.38	4.284	5.623
$\text{Nd}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Найдено	19.35	44.62	4.371	5.380
	Вычислено	19.60	44.25	4.421	5.701
$\text{Sm}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Найдено	19.85	44.26	4.360	5.572
	Вычислено	20.00	43.88	4.351	5.691
$\text{Eu}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Найдено	19.92	42.94	4.315	5.623
	Вычислено	20.05	42.75	4.222	5.541
$\text{Gd}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Найдено	21.54	43.83	4.251	6.271
	Вычислено	21.12	43.49	4.032	5.968
$\text{Tb}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Найдено	21.77	43.41	4.471	5.651
	Вычислено	21.27	43.37	4.368	5.622
$\text{Dy}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Найдено	21.98	43.45	4.261	4.921
	Вычислено	21.66	43.20	4.152	4.865
$\text{Ho}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Найдено	22.47	43.44	4.251	6.062
	Вычислено	22.35	43.03	3.982	5.581
$\text{Er}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Найдено	22.12	42.15	4.421	5.751
	Вычислено	21.60	41.86	4.135	5.432



Для подтверждения индивидуальности полученных соединений проведен рентгенографический анализ. Съемку дифрактограмм осуществляли на дифрактометре ДРОН-20 в лаборатории рентгенофазового анализа. В качестве источника рентгеновского излучения

служила трубка БСВ-6 с медным анодом. При расчете межплоскостных расстояний использовали табличные данные [1]. В табл. 2 приведены межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов *n*-ацетиламинобензоатов РЗЭ и аммония.

Таблица 2

Значения межплоскостных расстояний и интенсивности рефлексов *n*-ацетиламинобензоатов РЗЭ

La		Ce		Pr		Nd		Sm		Eu	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн.} , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн.} , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн.} , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн.} , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн.} , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн.} , %
–	–	10.78	100	–	–	–	–	–	–	–	–
7.31	93	7.31	74	7.43	100	7.34	91	7.31	100	7.31	100
6.06	39	6.00	61	6.10	50	–	–	6.02	44	6.08	55
5.68	65	5.68	57	5.71	64	5.64	53	5.60	59	5.60	60
5.15	100	5.15	73	5.15	79	5.12	100	5.12	76	5.20	75
4.42	53	4.42	42	4.42	82	4.40	62	4.42	65	4.42	81
3.93	30	3.83	23	4.08	39	3.86	44	3.80	32	4.01	37
3.66	46	3.66	31	–	–	3.66	56	–	–	–	–
3.48	60	3.48	51	3.50	46	3.45	72	3.43	32	3.43	43
3.24	39	3.30	39	3.21	50	3.28	53	3.16	32	3.19	50
2.91	39	2.91	23	2.91	39	2.90	53	2.88	35	2.90	39
2.42	21	–	–	2.42	25	2.59	50	2.60	32	2.42	23
Gd		Tb		Dy		Ho		Er			
<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн.} , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн.} , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн.} , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн.} , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн.} , %		
–	–	–	–	–	–	–	–	10.53	88		
–	–	9.61	83	9.31	86	9.61	47	–	–		
7.31	100	7.69	63	–	–	7.83	100	–	–		
7.06	36	6.81	29	6.86	88	–	–	6.92	98		
–	–	6.46	38	6.52	100	6.44	37	6.58	100		
6.15	25	6.07	73	6.19	68	6.03	41	6.25	86		
5.54	37	5.47	52	5.64	59	5.54	35	5.72	70		
–	–	5.23	100	5.01	21	4.92	27	4.98	22		
3.71	58	3.71	48	3.71	45	3.71	21	3.79	33		
2.85	32	2.80	40	2.87	23	2.84	21	2.88	22		
2.08	71	2.06	58	2.13	34	2.13	59	2.13	23		
1.90	23	1.75	40	1.86	34	1.85	29	1.82	29		

Сравнение межплоскостных расстояний *n*-ацетиламинобензоатов РЗЭ, аммония и хлоридов РЗЭ [2] показало, что полученные соединения являются индивидуальными кристаллическими веществами.

Термическую устойчивость *n*-ацетиламинобензоатов РЗЭ изучали на дериватографе марки ОД-103. В табл. 3 приведены данные термического и термогравиметрического анализов *n*-ацетиламинобензоатов РЗЭ.

Как видно из табл. 3, термолиз *n*-ацетиламинобензоатов РЗЭ протекает однотипно и включает две стадии – дегидратацию и разложение

безводных солей с одновременным выгоранием углеродного остатка и формированием оксида. Полученные соединения устойчивы до 40–60 °С. В интервале температур 40–240 °С происходит дегидратация солей, этому процессу на кривых ДТА соответствуют эндотермические эффекты в области 100–200 °С. Расчет по ТГ показал, что в данном температурном интервале удаляется вся кристаллизационная вода. В интервале температур 140–350 °С наблюдается существование безводных солей, о чем свидетельствуют горизонтальные площадки на кривых ТГ. Дальнейшее повышение температуры ведет



к началу разложения безводных солей, о чем свидетельствует резкое отклонение кривых ТГ от горизонтального положения. На кривых ДТА этому процессу соответствуют сложные экзотермические процессы в области 360–690 °С, являющиеся наложением эндотермического процесса разложения и экзотермического процесса окисления летучих продуктов разложения. Последний на данном этапе является преобладаю-

щим. Разложение безводных солей заканчивается в области температур 740–920 °С, о чем свидетельствуют горизонтальные площадки на кривых ТГ. Расчет на конечные продукты разложения Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$), CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 подтвердил предполагаемый состав полученных соединений. Состав конечных продуктов разложения был идентифицирован с помощью американской картотеки [2].

Таблица 3

Основные термические и термогравиметрические данные процесса термического разложения *n*-ацетиламинобензоатов РЗЭ

Соединения	I стадия – дегидратация						Темп. интервал суш-ия безв. соли, °С	II стадия – разложение соли				
	Темп. интервал, °С	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$		Убыль массы, % к исходной навеске				Темп. интервал, °С	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$		Остаток оксида, %	
		ДТГ	ДТА	По ТГ	Расчет	$\text{В.мол. H}_2\text{O}$			ДТГ	ДТА	По ТГ	Расчет
$\text{LaR}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	60–220	190	200	16.0	16.0	3	220–300	300–800	360	370; 630	46.0	45.7
$\text{CeR}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60–240	160	170	18.0	18.1	4	240–310	310–820	390	360; 580	46.0	46.1
$\text{PrR}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50–200	140	160	19.0	19.3	4	200–320	320–840	350	360; 690	46.0	45.6
$\text{NdR}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	50–190	150	160	15.0	14.7	3	190–310	310–800	350	360; 550	46.0	45.9
$\text{SmR}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	60–200	120	130	16.0	15.9	3	200–320	320–780	380	440; 520	48.0	47.3
$\text{EuR}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	40–140	90	110	20.0	19.8	4	140–320	320–740	360	440; 570	42.0	42.2
$\text{GdR}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	60–160	100	120	15.0	14.5	3	160–340	340–760	360	370; 620	48.0	48.7
$\text{TbR}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	60–190	120	130	15.0	14.6	3	190–290	290–920	370; 500	310; 400	50.0	50.2
$\text{DyR}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	60–180	100; 160	100; 180	14.0	14.2	3	180–280	280–640	325; 490	280; 560	50.0	49.8
$\text{HoR}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	60–180	80; 160	100; 160	14.0	14.2	3	180–340	340–600	360; 440; 550	360; 590	50.0	50.2
$\text{ErR}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60–180	100	110	19.0	18.6	4	180–270	270–850	330; 520	300; 390	49.0	49.6

С целью выявления характера связи металла с кислородом проведено ИК-спектроскопическое исследование полученных соединений. ИК спектры были сняты на спекорде М-80 в области 400–3800 cm^{-1} . Образцы готовились в виде пасты в вазелиновом масле. В области 1300–1500 cm^{-1} , где вазелиновое масло дает полосы поглощения, образцы снимались в виде суспензии в гексахлорбутadiене. Для расшифровки ИК спектров *n*-ацетиламинобензойной кислоты и ее соединений с РЗЭ и калием были использованы литературные данные [3]. Частоты максимумов основных полос поглощения *n*-ацетиламинобензойной кислоты и *n*-ацетиламинобензоатов РЗЭ и калия представлены в табл. 4.

Видно, что имеется ряд полос, которые присутствуют как в спектре кислоты, так и в спектрах солей. Полосы с максимумами 845–868 cm^{-1} отвечают деформационным колебаниям группы С–Н ароматического кольца. К валентным колебаниям бензольного кольца относятся полосы 1608–1624 cm^{-1} . Полоса в области 1650–1672 cm^{-1} относится к валентным колебаниям амидной группы С=О. К валентным колебаниям замещенной

аминогруппы относится полоса в области 3305–3327 cm^{-1} , деформационные колебания этой группы наблюдаются в области 1648–1637 cm^{-1} . Присутствие этих полос в спектре кислоты и солей позволяет сделать вывод об отсутствии координации металла с замещенной амина- и амидной группами.

В спектре кислоты присутствует полоса с максимумом 1772 cm^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям карбонила карбоксильной группы. При переходе к солям вместо карбонильной группы появляются две новые полосы с максимумами 1537–1543 cm^{-1} и 1384–1380 cm^{-1} , относящиеся соответственно к ассиметричным и симметричным колебаниям карбоксильной группы, что свидетельствует о замещении водорода карбоксильной группы на металл. С помощью ИК-спектроскопического исследования нам не удалось установить наличие связи металла с кислородом карбоксильной группы, так как эти полосы поглощения лежат в области низких значений частот поглощения. Поэтому нами был проведен квантово-механический расчет с помощью программы GAMESS, который показал наличие этой связи в области 300 cm^{-1} .



Таблица 4

Частоты максимумов основных полос поглощения *n*-ацетиламинобензойной кислоты и *n*-аминобензоатов калия, лантана, церия, гадолиния, диспрозия и эрбия, см⁻¹

C ₉ H ₉ NO ₃	KC ₉ H ₈ NO ₃	La(C ₉ H ₈ NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	Ce(C ₉ H ₈ NO ₃) ₃ ·4H ₂ O	Gd(C ₉ H ₈ NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	Dy(C ₉ H ₈ NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	Er(C ₉ H ₈ NO ₃) ₃ ·4H ₂ O	Отнесение частот
–	3200–3300	3300–3500	3300–3600	3200–3400	3100–3600	3100–3600	ν H ₂ O
3305	3298	3321	3322	3325	3327	3326	ν NH
3038	3076	3075	3075	3050	3086	3086	ν CH _{аром.}
2723–2550	–	–	–	–	–	–	ν OH в COOH
1772	–	–	–	–	–	–	ν C=O карб.
1672	1683	1672	1672	1650	1657	1658	ν C=O амид.
1648	1648	1645	1645	1635	1640	1637	δ NH
1608	1608	1606	1606	1624	1620	1618	ν C–C _{аром.}
1596	1591	1591	1591	1585	1579	1579	δ H ₂ O
–	1541	1542	1542	1543	1537	1537	ν ^{ас} COO [–]
–	1384	1371	1371	1380	1380	1380	ν ^с COO [–]
1182	1180	1184	1180	1194	1196	1197	δ CH _{аром.}
1130	1130	1107	1107	1132	1131	1131	
1013	1016	1106	1016	1020	1025	1027	
937	–	–	–	–	–	–	δ OH в COOH
868	863	864	865	848	845	846	δ CH _{аром.}

Мерой ковалентности предложено считать $\Delta\nu = \nu^{ас} - \nu^с$. Если $\Delta\nu \geq 225 \text{ см}^{-1}$, то связь металла с кислородом является преимущественно ковалентной, если $\Delta\nu < 225 \text{ см}^{-1}$, то связь – преимущественно ионная. В нашем случае $\Delta\nu = 157 \text{ см}^{-1}$ (для калия и эрбия) и $\Delta\nu = 171 \text{ см}^{-1}$ (для лантана и церия), что позволяет предполо-

жить, что тип связи в полученных соединениях преимущественно ионный.

Изучена температурная зависимость растворимости всех синтезированных соединений в воде. Растворимость изучалась при 20, 40 и 60 °С. В табл. 5 представлены результаты определения растворимости *n*-ацетиламинобензоатов РЗЭ.

Таблица 5

Температурная зависимость растворимости *n*-ацетиламинобензоатов РЗЭ в воде, г/100 г воды

РЗЭ <i>t</i> , °С	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
20	0,39	0,41	0,33	0,50	0,51	0,40	0,62	0,71	0,85	0,89	1,02
40	0,39	0,40	0,34	0,53	0,49	0,39	0,63	0,72	0,88	0,92	1,01
60	0,47	0,41	0,42	0,61	0,55	0,44	0,73	0,82	0,88	0,98	1,13

Проведенное исследование показало, что *n*-ацетилбензоаты РЗЭ обладают небольшой растворимостью в воде. Величина растворимости увеличивается от лантана к эрбии и не изменяется с повышением температуры. Сравнивая наши данные с литературными [4], можно сказать, что замещение атома водорода в аминогруппе аминобензоатов на ацетильную повышает растворимость солей на порядок.

Список литературы

1. Гиллер Я.Я. Таблицы межплоскостных расстояний. М., 1966. 61 с.
2. JCPDS–ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-2 Database – 1997.
3. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М., 1971. 490 с.
4. Ефремова Г. И., Лапцкая А. В., Пиркес С. Б. *n*-Аминобензоаты редкоземельных элементов // Журн. неорганической химии. 1977. Т. 22, вып. 4. С. 948–953.