

Synthesis and Powder Diffraction Analysis of Propionamide Oxalic Acid Complex.

Alavi, M., Sadeghi, M.M.

Faculty of Sciences , University
of Isfahan, Isfahan-IRAN

Key Words : *Propionamide Oxalic Acid Complex, Synthesis, Crystal Structure,*

Abstract: A propionamide oxalic acid complex was prepared from propionamide and oxalic acid. It was a bright and hygroscopic compound with very low hardness and was accompanied with deformation in air at room temperature. Its X-ray powder diffraction data were collected by a computer diffractometer and was analyzed by profile analysis techniques.

The compound was crystallized in triclinic system with space group $P\bar{1}$. Lattice parameters were as follows:

$$\begin{aligned} a &= 6.334(4)\text{\AA} & , & & b &= 10.486(6)\text{\AA} & , & & c &= 7.225(4)\text{\AA} \\ \alpha &= 85.55(3)^\circ & , & & \beta &= 82.20(1)^\circ & , & & \gamma &= 80.03(2)^\circ \\ V &= 466.6(5)\text{\AA}^3 & , & & D_x &= 1.16\text{ gcm}^{-3} \end{aligned}$$

پژوهشی

تهیه و شناسایی کمپلکس پروپیون آمید - اکسالیک اسید به روش پراش سنجی پودری پرتو X

مهدی علوی - مجید میرصادقی

دانشکده علوم - دانشگاه اصفهان

چکیده: کمپلکس $(\text{COOH})_2 \text{C}_2\text{H}_5 \text{CONH}_2$ از اکسالیک اسید، $(\text{COOH})_2$ و پروپیون آمید $\text{C}_2\text{H}_5 \text{CONH}_2$ با نسبت مولی ۱:۱ در شرایط ویژه‌ای تهیه، و به روش پراش سنجی پودری پرتو X با طول موج $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5405 \text{ \AA}$ نمونه تهیه شده معمولاً شفاف، با سختی کم، و شدیداً جاذب رطوبت است. این کمپلکس در شرایط معمولی تغییر شکل می‌دهد، به طوری که باید دور از هوا و در دمای پایین نگهداری شود. بلورهای آن، به صورت تک بلور، سه میل (تری کلینیک) با گروه فضایی $P\bar{1}$ متبلور می‌شوند، و پارامترهای شبکه بلور عبارت‌اند از:

$$a = 6.33 \text{ \AA} \quad , \quad b = 10.48 \text{ \AA} \quad , \quad c = 7.22 \text{ \AA} \\ \alpha = 82.2^\circ \quad , \quad \beta = 82.2^\circ \quad , \quad \gamma = 80.3^\circ$$

واژه‌های کلیدی: کمپلکس پروپیون آمید - اکسالیک اسید، تهیه، تشخیص ساختار، ویژگیهای بلور.

مقدمه

در سال ۱۹۷۲ لسل و نادر توانستند کمپلکس استامید - اکسالیک اسید با فرمول شیمیایی $\text{CH}_3\text{CONH}_2(\text{COOH})_2$ را تهیه کنند [۱]. این کمپلکس با پرتو X مورد بررسی قرار گرفته است [۲]، اما هدف اصلی از تعیین ساختار آن، تشخیص موقعیت قرارگیری هیدروژنها در اکسالیک اسید آلفا بود [۳]. قبلاً اکسالیک اسید با فازهای آلفا و بتا به ترتیب با فرمولها $\alpha\text{-C}_2\text{H}_2\text{O}_6$ و $\beta\text{-C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ در سال ۱۹۶۷ توسط ماریون و همکاران با سیستمهای بلوری راستگوشه و تک میل بررسی شده بودند [۴] ولی موقعیت هیدروژن در آن ناشناخته مانده بود. از سال ۱۹۸۳ به بعد به منظور تعیین موقعیت هیدروژن، سعی شد ترکیباتی که با اکسالیک اسید کمپلکس می دهند تهیه و ساختارشان شناسایی شود [۵]. در این زمینه پوتکین و همکاران [۶] در سال ۱۹۸۴ چگونگی آرایش پیوند هیدروژنی در اکسالیک اسید دیتریم دار همراه با دو مولکول آب، $(\text{COOD})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، را به کمک پراش نوترونی بررسی کردند. سال بعد جرج و همکاران [۷] اقدام به شناسایی ساختار ترکیب دی پیریدینیوم اکسالات - اکسالیک اسید کردند و وانگ [۸] در دماهای متفاوت تغییرات پارامتر شبکه در یاخته یک، و نیز تغییرات چگالی الکترونی در اکسالیک اسید همراه با دو مولکول آب مورد بررسی قرار دارد. در سال ۱۹۸۶ نیوکام و جرج [۹] برای اکسالیک اسید ساختار را با آرایش جابه جایی هیدروژن روی دو اکسیژن پیشنهاد کردند. سپس دیور و همکاران [۱۰] به کمک طیف سنجی رامان و فروسرخ به آرایش یابی اکسالیک اسید پرداختند. با وجود بررسیهای متفاوت هنوز آرایش یابی هیدروژن و لایه های پیوند هیدروژنی مورد توجه است. هدف از انجام این پروژه تهیه و بررسی کمپلکس دیگری از پروپیون آمید است که حاوی اکسالیک اسید باشد.

روش کار

برای تهیه اکسالیک اسید - پروپیون آمید، $\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH}_2(\text{COOH})_2$ از روش آزمایشگاهی تهیه اکسالیک استامید اسید، $\text{CH}_3\text{CONH}_2(\text{COOH})_2$ ، که لسل و نادر ارائه

داده‌اند استفاده شد. نخست کمپلکس $\text{CH}_3 \text{CONH}_2 (\text{COOH})_2$ تهیه، و با استفاده از پراش پرتو X نتایج مشابهی با کارلسلی و نادر به دست آمد. تفاوت بین دو کمپلکس بالا در آن است که بلورهای $\text{CH}_3 \text{CONH}_2 (\text{COOH})_2$ به راحتی شکل می‌گیرند، و جاذب رطوبت نیستند، و از این رو می‌توان تک بلور آن را بدون نقص ساختاری به آسانی تهیه، و به کمک پرتو X مورد بررسی قرار داد. در حالیکه $\text{C}_2\text{H}_5 \text{CONH}_2 (\text{COOH})_2$ در شرایط معمولی پایدار نیست و آب محیط را جذب می‌کند و تغییر شکل می‌دهد. از طرف دیگر، اگر محیط واکنش آبدار باشد، آنگاه ترکیباتی همچون آمونیم تترا اگزالات دی هیدرات [۱۱] و آمونیم هیدروژن اگزالات همی هیدرات [۱۲] تولید می‌شوند (محصولات تولید شده همراه با اکسالیک اسید - پروپیون آمید پیوسته با استفاده از روش پودری اشعه X، و کارتهای ASTM شناسایی و کنترل شدند). بدین قرار برای تهیه پروپیون آمید - اکسالیک اسید، نخست از اکسالیک اسید آب‌گیری شد و برای حصول اطمینان از عدم وجود آب با استفاده از وزن سنجی اکسالیک اسیدی بدون آب به دست آمد. در این مرحله پس از ترکیب آن با پروپیون آمید، با نسبت مولی ۱:۱ و حل این ترکیب در حلالی مناسب (اتیل استات یا اتانول) به محلول تا دمای 65°C گرما داده شد، و سپس با استفاده از حمام روغن دمای آن تا دمای اتاق به آرامی کاهش داده و محلول در محل مناسبی نگهداری شد.

مرحله بعدی استفاده از یک پالایه برای جداسازی بلورها از حلال بود، که پس از جداسازی برای جلوگیری از جذب رطوبت آنها را در لوله‌های شیشه‌ای جا داده و دو سر شیشه‌ها بسته شدند. آنچه مشاهده شد این بود که در غلظتهای بالا و متوسط بلورهای مناسبی به دست نمی‌آید، بلکه تنها در غلظتهای پایین است که تهیه بلورهای سالم امکان‌پذیر است (منظور از غلظت پایین آن است که غلظت پروپیون آمید و اکسالیک اسید با نسبت مولی ۱:۱ در حلال اتانول کم باشد).

نتیجه و بحث

از پراش سنجی پودری پرتو X از پروپیون آمید اکسالیک اسید ارقامی برای زوایای براگ،

فاصله‌های شبکه‌ای، و شدت خطوط پراش به دست آمدند که در جدول ۱ فهرست شده‌اند. با توجه به تمایل شدیدی که بلورها به جذب آب دارند ناپایداری آنها تغییر شکل آنها در شرایط معمولی به طور ماکروسکوپی دیده می‌شود. در روش پودر چون عمل گذراندن از صافی به لوله‌های سربسته سریع انجام گرفت، و این خود امکان جذب آب را به حداقل رسانید، خطوط طیفی پراش با شدت نسبتاً خوبی به دست آمدند (شکل ۱). چون کمپلکس اکسالیک - اسید پروپیون آمید برای اولین بار تهیه شده است لذا مجموعه خطوط طیفی آن در کارتهای ASTM وجود ندارند، و در نتیجه ارقام خطوط پراش برای ماده تهیه شده در جدولهای ASTM می‌توانند ارقام جدیدی باشند. با توجه به آنکه مجموعه خطوط طیفی کمپلکس تهیه شده با هیچکدام از مواد اولیه و یا موادی که احیاناً همراه با آنها ساخته می‌شوند تطبیق ندارند و مستقل‌اند، و این مجموعه در فایل‌های پراش سنجی پودری دیده نمی‌شوند، تأییدی بر وجود کمپلکس تهیه شده است. تک بلور $C_2H_5CONH_2(COOH)_2$ در شرایط معمولی با وجودی که در لوله‌های سربسته محافظت و تحت تابش پرتو X قرار گرفت. معذالک تعداد بازتاب‌های مطالعه بلورشناسی از تک بلور کافی به نظر نمی‌رسد و مطالعه از تک بلور را دشوار می‌سازد و لذا نمی‌توان از روش‌هایی نظیر روش مستقیم، روش تفاضلی فوری، و غیره، ساختار این کمپلکس تهیه شده را تعیین کرد. با این وجود محاسبه پارامتر شبکه، زوایا و سیستم بلوری به شرح زیر انجام گرفت:

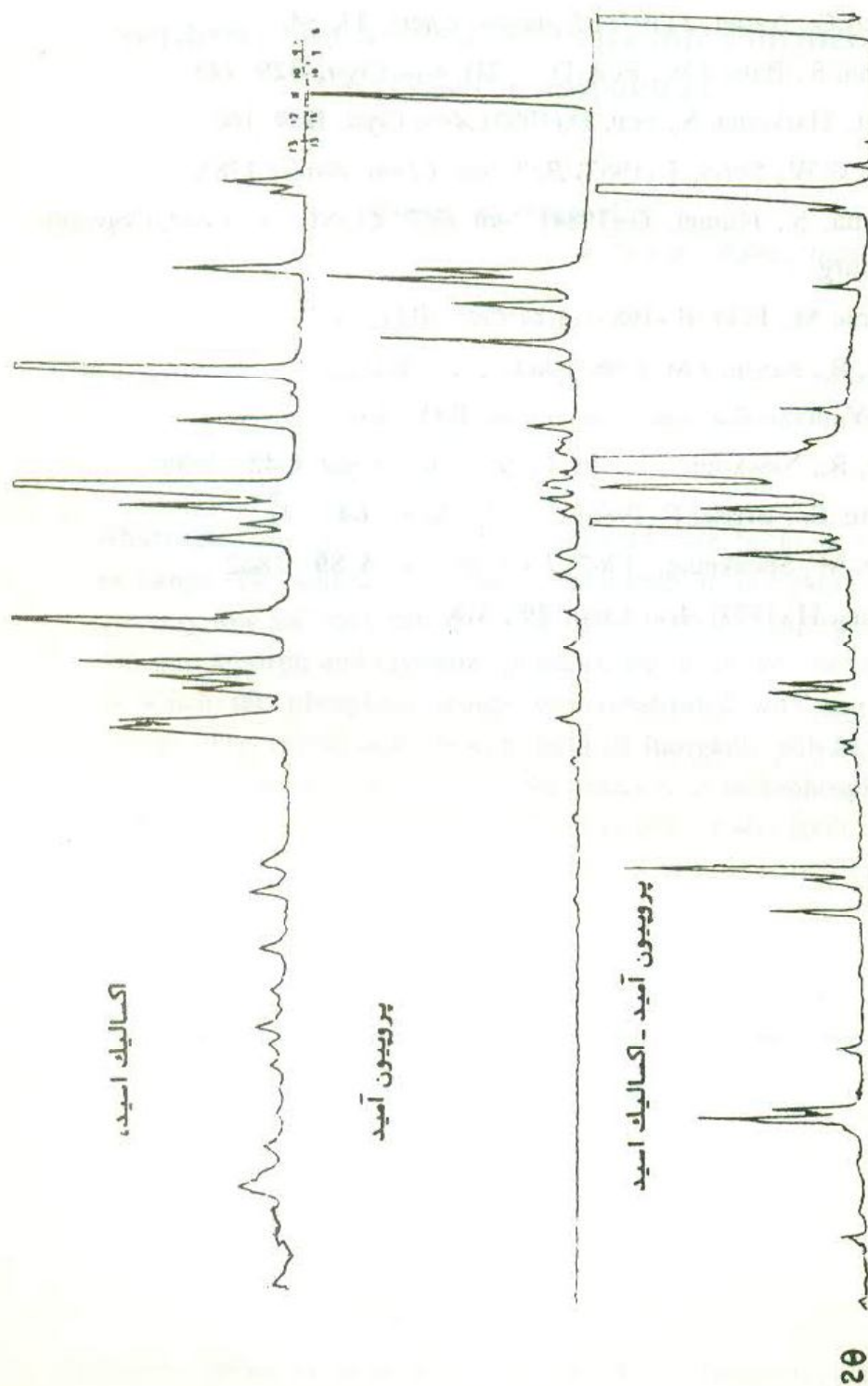
سیستم، سه میل، گروه فضایی $P\bar{1}$ ، پارامترهای شبکه‌ای:

$$\gamma = 80.3^\circ, \beta = 82.2^\circ, \alpha = 85.5^\circ, c = 7.22 \text{ \AA}, b = 10.48, a = 6.33$$

اندازه‌گیری شدند. بلورهای پروپیون آمید - اکسالیک اسید شفاف‌اند، سختی آنها کم است، و در زیر میکروسکوپ به صورت ساختار لایه‌ای ملاحظه می‌شوند. سختی کم بلورهای تهیه شده را می‌توان به علت یک نوع پیوند ضعیف هیدروژنی که موجب اتصال لایه‌ها می‌شود دانست. به این منظور لازم است در زمینه فراهم ساختن شرایط ویژه تهیه بلورهای با ساختار بدون نقص مطالعه و بررسی شود تا با استفاده از ساختار شناخته شده، موقعیتهای هیدروژنها و پیوند هیدروژنی مورد بررسی قرار گیرد.

جدول ۱ - خطوط پراش پرتو X حاصل از پراش سنجی پودری از کمپلکس پروپیون آمید - اکسالیکت اسید.

I	d	θ	I	d	θ
۶۰۳	۲٫۲۵۲۵	۳۹٫۹۹۲	۴۶۶	۱٫۴۱۹۰۰	۶٫۲۲۳
۳۸۰	۲٫۲۱۲۰	۴۰٫۷۵۵	۵۳۵	۱٫۲۹۸۰۷	۶٫۸۰۴
۳۰۹	۲٫۱۹۲۴	۴۱٫۱۳۷	۹۹۱۶۹	۱٫۱۷۵۶۱	۷٫۵۱۳
۴۰۲	۲٫۱۶۴۵	۴۱٫۶۹۲	۱۱۴	۱٫۰۹۴۳۱	۸٫۰۷۲
۳۱۵	۲٫۱۴۸۷	۴۲٫۰۱۴	۶۳	۱٫۰۷۱۲۶	۱۰٫۱۴۴
۲۸۹	۲٫۱۳۶۷	۴۲٫۲۶۰	۶۸	۱٫۰۷۹۷۵	۱۱٫۰۸۱
۲۶۱	۲٫۱۱۶۱	۴۲٫۶۹۲	۲۲۳	۱٫۰۶۷۷۴	۱۲٫۳۳۹
۲۷۸	۲٫۱۰۰۶	۴۳٫۰۲۲	۵۱۲	۱٫۰۵۸۵۳	۱۳٫۲۳۴
۲۵۳	۲٫۰۷۰۷	۴۳٫۶۷۵	۸۳۸۱۶	۱٫۰۵۱۹	۱۴٫۸۷۱
۲۸۶	۲٫۰۵۱۴	۴۴٫۱۰۷	۱۱۳۶	۱٫۰۴۵۹۱	۱۵٫۳۷۲
۴۰۳۹	۲٫۰۰۲۷	۴۵٫۲۴۰	۲۱۶	۱٫۰۴۰۷	۱۷٫۲۳۵
۱۱۰۲	۱٫۹۸۲۲	۴۵٫۷۳۴	۲۱۵	۱٫۰۳۹۹	۱۷٫۵۴۷
۲۵۶	۱٫۹۴۹۶	۴۶٫۵۴۳	۴۲۸	۱٫۰۳۵۹۶	۱۸٫۶۲۶
۱۷۳۴	۱٫۹۲۵۲	۴۷٫۱۴۱	۱۰۲۹	۱٫۰۳۱۰۱	۱۸٫۸۲۴
۲۲۷	۱٫۸۹۷۳	۴۷٫۹۰۵	۳۱۲	۱٫۰۲۷۳۱	۱۹٫۳۹۳
۲۲۶	۱٫۸۸۳۹	۴۸٫۲۶۷	۳۶۹	۱٫۰۲۵۲۷	۱۹٫۹۱۴
۲۲۳	۱٫۸۶۱۹	۴۸٫۸۷۳	۳۷۲	۱٫۰۲۳۱۷	۲۰٫۲۹۶
۲۹۱	۱٫۸۲۵۰	۴۹٫۹۲۹	۳۸۲	۱٫۰۲۱۷۲	۲۰٫۵۵۵
۲۳۸	۱٫۷۹۳۷	۵۰٫۸۶۱	۴۲۶	۱٫۰۱۶۰۰	۲۱٫۳۴۱
۲۳۲	۱٫۷۷۹۶	۵۱٫۲۹۴	۴۲۳	۱٫۰۱۰۸۰	۲۱٫۶۱۴
۲۵۲	۱٫۷۷۰۴	۵۱٫۵۸۰	۴۸۲	۱٫۰۱۲۰	۲۲٫۱۳۸
۲۳۱	۱٫۷۵۳۰	۵۲٫۱۲۹۰	۴۹۱	۱٫۰۱۶۰۰	۲۳٫۰۳۱
۳۹۴	۱٫۷۳۷۵	۵۲٫۶۳۰	۴۴۶	۱٫۰۱۱۴۵	۲۳٫۲۹۹
۶۴۷	۱٫۷۱۷۷	۵۳٫۲۸۲	۴۶۲	۱٫۰۰۷۵۵۶	۲۳٫۶۷۰
۲۷۱	۱٫۶۹۹۹	۵۳٫۸۸۸	۱۴۴۰	۱٫۰۰۶۲۶۰	۲۴٫۵۲۹
۳۲۳	۱٫۶۶۸۱	۵۵٫۰۰۱	۶۰۲	۱٫۰۰۴۵۳	۲۵٫۰۸۹
۳۲۰	۱٫۶۶۱۹	۵۵٫۲۲۳	۶۶۶	۱٫۰۰۴۹۲۴	۲۵٫۲۶۸
۱۶۷۶	۱٫۶۴۲۵	۵۵٫۹۳۱	۱۱۹۴	۱٫۰۰۴۲۵۹	۲۵٫۹۸۶
۲۹۰۷	۱٫۶۳۱۷	۵۶٫۳۳۶	۱۴۶۷۱۸	۱٫۰۰۳۷۶۹	۲۷٫۱۸۹
۴۳۰	۱٫۶۱۷۰	۵۶٫۸۹۲	۶۳۲۹	۱٫۰۰۳۵۹۸	۲۸٫۲۱۸
۳۵۲	۱٫۵۸۰۴	۵۸٫۳۳۷	۲۸۷۷	۱٫۰۰۳۶۷۱	۲۹٫۰۸۹
۳۰۱	۱٫۵۷۲۷	۵۸٫۶۴۹	۱۲۹۸۲	۱٫۰۰۳۹۶۸	۲۹٫۷۸۷
۲۶۶	۱٫۵۶۷۴	۵۸٫۸۶۹	۹۰۰	۱٫۰۰۳۳۰۶	۳۰٫۲۷۶
۲۳۷	۱٫۵۵۴۰	۵۹٫۲۲۶	۲۵۸۹	۱٫۰۰۲۸۴۴	۳۱٫۰۸۷
۲۳۸	۱٫۵۴۰۱	۶۰٫۰۱۷	۵۰۵	۱٫۰۰۲۷۴۹۶	۳۲٫۵۳۶
۳۰۹	۱٫۵۳۶۱	۶۰٫۱۹۰	۴۶۹	۱٫۰۰۲۷۰۵۵	۳۳٫۰۸۲
۳۴۰	۱٫۵۲۸۵	۶۰٫۵۱۹	۴۰۵	۱٫۰۰۲۶۶۲۴	۳۳٫۶۳۲
۵۹۸	۱٫۵۰۳۶	۶۱٫۶۲۹	۵۱۲	۱٫۰۰۲۶۱۸۷	۳۴٫۲۱۲
۳۷۶	۱٫۵۰۰۱	۶۱٫۷۹۲	۴۷۰	۱٫۰۰۲۵۹۳۵	۳۴٫۵۵۴
۲۶۳	۱٫۴۸۵۲	۶۲٫۴۶۷	۵۲۴	۱٫۰۰۲۵۵۷۴	۳۵٫۰۵۸
۲۰۶	۱٫۴۷۳۷	۶۳٫۰۲۰	۳۹۲	۱٫۰۰۲۵۰۳۸	۳۵٫۸۳۳
۲۰۷	۱٫۴۶۶۴	۶۳٫۳۷۲	۴۴۰	۱٫۰۰۲۴۶۸۳	۳۶٫۳۶۷
۲۰۱	۱٫۴۵۳۹	۶۳٫۹۸۱	۱۵۹۲	۱٫۰۰۲۴۲۵۰	۳۷٫۰۳۹
۳۵۰	۱٫۴۴۵۹	۶۴٫۳۷۹	۱۸۱۲	۱٫۰۰۲۳۹۹۸	۳۷٫۴۴۳
۱۸۷	۱٫۴۲۹۰	۶۵٫۲۳۴	۱۰۴۵	۱٫۰۰۲۳۶۰۵	۳۸٫۰۸۹
۱۶۸	۱٫۴۱۶۸	۶۵٫۸۶۶	۳۲۲	۱٫۰۰۲۳۲۹۵	۳۸٫۶۱۶
۱۸۰	۱٫۴۰۱۵	۶۶٫۶۷۶	۳۶۸	۱٫۰۰۲۲۹۰۸	۳۹٫۲۹۶
۱۶۵	۱٫۳۹۱۴	۶۷٫۲۲۳	۵۷۰	۱٫۰۰۲۲۷۳۴	۳۹٫۶۰۸
۱۹۱	۱٫۳۸۸۱	۶۷٫۴۰۸			



شکل ۱ مقایسه خطوط طیفی پروتون X الف - از اکسالیک اسید ب - پروپیون آمید ج - کمپلکس پروپیون آمید - اکسالیک اسید (کمپلکس در شرایط ویژه‌ای از غلظت، دما، سرعت سرد کردن، تهیه و در لوله سربسته و دور از هوا نگهداری شد). خطوط پراش پودری از اکسالیک اسید و پروپیون آمید و کمپلکس تهیه شده توسط دستگاه فلیپس با مولد ۴۰ کیلوولت و ۳۰ میلی آمپر گرفته شده است.

مراجع

- 1 – Leslie, A.G., Nader, J.(1972) *J. Angew. Chem.* **11**, 84.
- 2 – Harkema, S., Bats, J.W., Feil, D.(1973) *Acta Cryst.* **B29**, 143.
- 3 – Dam, O., Harkema, S., Feil, D.(1983) *Acta Cryst.* **B39**, 160.
- 4 – Marion, G.W., Sorel, T.(1967) *Bull. Soc. Chem. France*.1788.
- 5 – Harkema, S., Humel, G.(1984) *14th INT. CONG. of Crystallography.*
Hamburg.
- 6 – Putkonen, M., Feld, R.(1985) *Acta Cryst.* **B41**, 11.
- 7 – George, R., Kevin, J.M. (1985) *Acta Cryst.* **B41**, 131.
- 8 – Wang, Y., Tsai, C.J.(1985) *Acta Cryst.* **B41** , 131.
- 9 – George, R., Newkome , Kevin, J.(1986) *Acta Cryst.* **C42** , 1539.
- 10 – Deguire, S. , Brisse, F.(1986) *Can. J. Chem* . **64** , 142.
- 11 – Currie, M., Speakman, (1967) *J. Chem. Soc. A* **89** , 1862.
- 12 – Kupners, H.(1973) *Acta Cryst.* **29** , 318.