

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДОВ САМАРИЯ И
ДИСПРОЗИЯ С МЕТИЛЕНДИАЦЕТАМИДОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 298К**
Кожомуратова Э.А. Email: Kojomuratov17108@scientifictext.ru

*Кожомуратова Эльнура Айтпаевна – преподаватель,
кафедра неорганической химии и химической технологии,
Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына, г. Бишкек, Кыргызская Республика*

Аннотация: изотермическим методом растворимости при 298К изучены растворимости и твердые фазы в системах $\text{SmCl}_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{DyCl}_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Установлено образование конгруэнтно растворимых в воде соединений с соотношением реагирующих компонентов $\text{SmCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{DyCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Определены концентрационные пределы их кристаллизации в системах. Оба соединения выделены в кристаллическом виде и идентифицированы изучением ряда физико-химических свойств: растворимости в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью, плотности, по данным которых рассчитаны удельные и молекулярные объемы, а также ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа. На основе данных ИК спектроскопии сделан вывод о том, что координационная связь между лигандами и ионами самария, диспрозия осуществляется через атомы кислорода карбонильных групп метиленацетамида. Предложены предполагаемые строения соединений. Рассчитаны интенсивности линий и межплоскостные расстояния, параметры элементарной ячейки, значение рентгеновской плотности кристаллов и установлено, что кристаллическая решетка исследуемых соединений относится к моноклинной сингонии.

Ключевые слова: хлориды самария, диспрозия, метиленацетамид, соединения, физико-химические свойства.

**THE RESEARCHED INTERACTION OF CHLORIDES SAMARIUM AND
DISPROSIUM WITH METHYLENDIACETAMIDE IN WATER
MEDIUM AT 298K**
Kojomuratova E.A.

*Kojomuratova Elnura Aitpaevna – Lecturer,
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY,
KYRGYZ NATIONAL UNIVERSITY NAMED BY J. BALASAGYN,
BISHKEK, REPUBLIC OF KYRGYZSTAN*

Abstract: isothermal solubility by at 298 K and studied solubility in solid phase systems $\text{SmCl}_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{DyCl}_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$. The formation congruently soluble compounds with a ratio of reacting components $\text{SmCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{DyCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The concentration limits their crystallization systems. Both compounds are isolated in crystalline form and study identified a number of physicochemical properties: solubility in solvents with varying dielectric constant, density, calculated according to which the specific volume and molecular as well as infrared spectroscopy and X-ray analysis. On the basis of IR spectroscopy data concluded that the coordination bond between the ligand and the ions of samarium, dysprosium via the oxygen atoms of the carbonyl groups methylenacetamide. Proposed structure of the expected compounds. Calculated line intensities and interplanar distance, unit cell parameters, the value of the X-ray density of the crystals and found that the crystal lattices of the test compounds are monoclinic.

Keywords: samarium and holmium chlorides, methylenacetamide, compounds of physico-chemical properties.

УДК 541.49:546.659:669:547.79.866:66.094

Введение

Интерес к синтезу и исследованию физико-химических свойств координационных соединений неорганических солей с амидами карбоновых кислот вызван наличием у них биологически активных свойств. Они используются в качестве стимуляторов роста и развития растений.

Целью настоящей работы являлась исследование взаимодействия хлоридов самария и диспрозия с метиленацетамидом ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$) в водных растворах, определение состава и области кристаллизации комплексов на изотерме растворимости и изучение их свойств. Метиленацетамид является активным органическим лигандом, содержит две пептидные фрагменты и может образовывать координационные соединения различного состава и строения.

Экспериментальная часть

Исследование растворимости в системе $\text{SmCl}_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{DyCl}_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$, проводили в изотермических условиях в водном термостате при 25°C. Равновесие в системе при

непрерывном перемешивании смесей устанавливалось в течение 3 суток. В качестве исходных веществ использовали синтезированный метиленацетамид по и шестиводные хлориды самария и диспрозия марки «х.ч.». Жидкие и твердые фазы анализировали на содержание азота (отгонкой по методу Кьельдаля), ионов самария и диспрозия (методом комплекснометрического титрования). Твердые фазы идентифицировали методом «остатков» Скрейнемакера, а также ИК спектроскопии.

Результаты и их обсуждение

Изотермы растворимости систем: хлорид самария – метиленацетамид – вода и хлорид диспрозия–метиленацетамид–вода при 25⁰С (рис.1) представлены тремя ветвями кристаллизации. Первые ветви соответствуют выделению в твердую фазу шестиводных хлоридов самария и диспрозия $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизация их заканчивается в эвтонических точках с содержанием компонентов в жидкой фазе: 45,81% SmCl_3 и 10,79 % $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$; 46,59%, 46,65% DyCl_3 и 13,02%, 13,08% $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. С повышением концентрации метиленацетамида начинается выделение из равновесных насыщенных водных растворов новых твердых фаз, соответствующие соединениям $\text{SmCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{DyCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Вторые ветви кривой растворимости отвечают выделению в твердую фазу соединений $\text{SmCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{DyCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Третьи ветви кристаллизации отвечают выделению в твердую фазу чистого метиленацетамида.

Состав новых соединений отчетливо доказывается пересечением прямолинейных лучей на диаграммах в точке, отвечающей составам комплексов. Следует отметить, что концентрационные пределы кристаллизации новых соединений по метиленацетамиду не очень широки: от 9,25% до 44,64%.

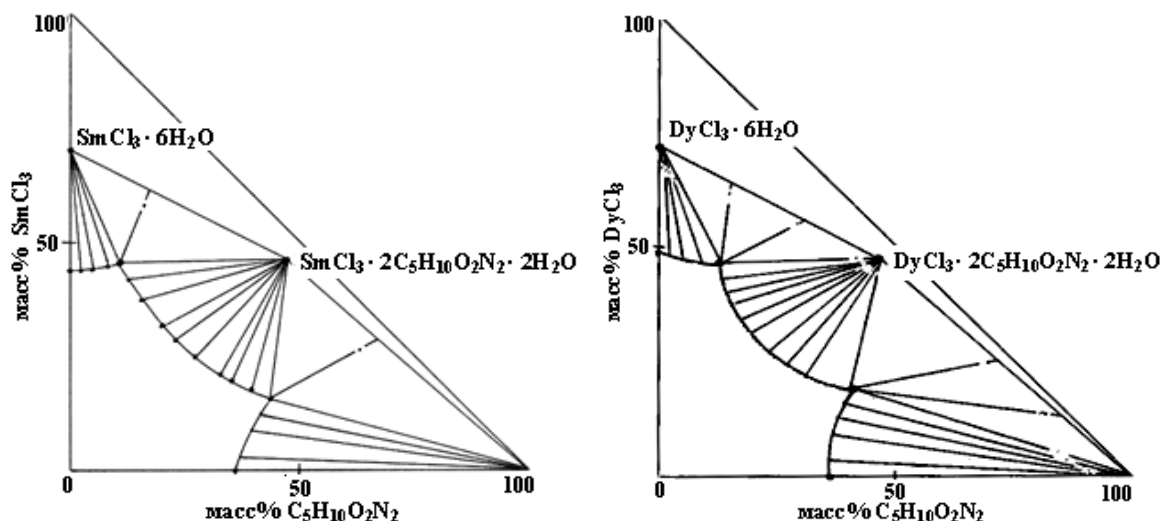


Рис.1. Изотермы растворимости систем, $\text{SmCl}_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{DyCl}_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 298К

Соединения были выделены в кристаллическом виде и исследованы методом ИК спектроскопии с целью определения характера координации молекул метиленацетамида металло-комплексобразователем.

Таблица 1. Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК – спектрах поглощения метиленацетамида и комплексного соединения и их отнесение

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$	$\text{DyCl}_3 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SmCl}_3 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Отнесение
3415, 3351	3747	3247	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}) + \nu_{\text{as}}(\text{OH})$
3190	3249	-	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}) + \nu_{\text{s}}(\text{OH})$
2890	2229	-	$\nu(\text{CH}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{CH})$
1700, 1678	1624	1620	$\nu(\text{CO}), \delta(\text{OH})$
1595	1562	1562	$\delta(\text{NH}_2)$
1379	1432	1431	$\nu(\text{CN})$
1320	1366	1364, 1388	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1280	1302	1302	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{CN})$
1150	1118	1117	$\nu(\text{CN}), \delta(\text{NH})$
1065	1093, 1044	1092, 1041	$\rho(\text{CH}_3)$
1015, 1025	1008	1006	$\rho(\text{NH}_2)$

925,897	850, 767	849, 764	ν (CCN), ν (CC)
605	601	600	δ (NCO)
435	463	462, 408	δ (CCN), (CCO),(OCN)

Молекула метиленацетамида имеет четыре активных центра, через которые может осуществляться связь с металлом: через атомы кислорода карбонильных групп или атомы азота амидных групп, при этом возможно также образование водородных связей с NH_2 -группами. Это также подтверждается упрочнением связи (C-N). Полосы, поглощения, соответствующие валентному колебанию $\nu(\text{C-N})$ смещаются в коротковолновую область от 1379 см^{-1} в чистом метиленацетамида до 1432 и 1431 см^{-1} в комплексах. Изменения углов HNH, а также связи CO могут вызвать смещение частоты $\delta(\text{NH}_2)$ при координации через атом кислорода. Действительно, полоса «амид II» $\delta(\text{NH}_2)$ при координировании меняется и смещается в низкочастотную область от 1595 см^{-1} до 1562 см^{-1} , что также находится в согласии с координацией через атом кислорода.

Изучением рентгенограммы соединений (табл. 2,3) установлено, что они относятся к моноклинной сингонии.

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа соединения $\text{SmCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

θ	I	$d(\text{Å})_{\text{экс.}}$	$d(\text{Å})_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
5,49	34	9,3581	9,3581	1	0	0	Моноклинная a = 9,3581 b = 10,5696 c = 11,8772 $\cos\beta = 118^{\circ}02$ $\sin\beta = 90^{\circ}02$ Z=2
5,56	50	9,2421	9,2418	1	0	1	
6,49	59	7,9177	7,9107	0	1	1	
7,04	50	7,3039	7,3017	1	1	1	
7,69	91	6,6898	6,6742	1	0	2	
8,76	37	5,8772	5,8748	0	0	2	
9,24	41	5,5752	5,5718	1	1	2	
9,75	47	5,2855	5,2852	0	2	0	
10,96	62	4,7086	4,7096	2	1	1	
11,49	47	4,4934	4,4991	1	0	3	
12,44	78	4,1555	4,1559	2	0	3	
13,49	53	3,8371	3,8271	2	2	1	
14,63	56	3,5435	3,5428	0	3	0	
15,76	75	3,2956	3,2969	1	3	0	
19,11	100	2,7339	2,7332	1	3	3	
20,34	41	2,5751	2,5794	0	4	1	
21,59	37	2,4326	2,4302	3	3	3	
22,94	37	2,2966	2,3008	2	4	0	

Таблица 3. Данные рентгенофазового анализа соединения $\text{DyCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

θ	I	$d(\text{Å})_{\text{экс.}}$	$d(\text{Å})_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
10,22	82	4,3398	4,3316	1	2	2	Моноклинная a = 10,0902 b = 11,7231 c = 13,0028 $\cos\beta = 108^{\circ}02$ $\sin\beta = 90^{\circ}02$ Z=2
10,76	89	4,1243	4,1282	1	1	3	
11,35	98	3,9125	3,9253	2	2	1	
11,40	100	3,8956	3,8977	0	3	0	
11,41	99	3,8922	3,8903	2	1	3	
11,44	92	3,8822	3,8855	0	1	3	
11,80	92	3,7653	3,7603	1	3	1	
12,19	82	3,6466	3,6442	1	3	0	
12,93	98	3,4411	3,4565	3	0	2	
12,97	94	3,4307	3,4297	3	1	1	
13,49	90	3,3008	3,3031	2	3	1	
13,83	68	3,2211	3,2211	2	0	4	
14,61	89	3,0526	3,0543	3	1	3	
15,05	77	2,9654	2,9665	1	3	3	
16,34	76	2,7369	2,7318	1	0	5	

16,90	93	2,6487	2,6443	4	0	2	
17,5	89	2,5606	2,5633	2	4	1	
18,3	84	2,4522	2,4581	4	2	2	
18,52	72	2,4242	2,4198	4	2	2	
21,04	80	2,1447	2,1432	2	5	1	

Список литературы / References

1. Кожомуратова Э.А., Байдинов Т.Б. Системы $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 298К. // Проблемы современной науки и образования. М., 2016. № 17 (59). С. 27-32.
2. Партиева Н.А., Цинцадзе М.Г., Харитонов Ю.Я., Ходжаев О.Ф., Цивадзе А.Ю. Координационные соединения металлов с формамидом. Ташкент: ФАН, 1980. С. 39-63.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М: Химия, 1970. 360 с.
4. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1999.