

Кожомуратова Э.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДОВ НЕОДИМА И ГАДОЛИНИЯ С МЕТИЛЕНДИАЦЕТАМИДОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 25°C

Kozhomuratova E.A.

THE RESEARCHED INTERACTION OF CHLORIDES NEODIUM AND GADOLINIUM WITH METHYLENDIACETAMIDE IN WATER MEDIUM AT 25°C

УДК: 546.657[662](575.2)(04)

Методом растворимости при 25°C исследованы тройные водные системы из хлоридов неодима, гадолиния и метиленацетамида. Установлено образование конгруэнтно растворимых в воде двух новых соединений, где донором электронов являются атомы кислорода карбонильных групп.

The triple water systems of chlorides neodymium, gadolinium and methylenediacetamide have been researched at 25°C by method solubility. The establishment formation two congruently solubility in water compounds, where donor of electrons appear atoms of oxygen carbonyl groups.

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 [1,2].

Целью настоящей работы являлась исследование взаимодействия хлоридов неодима и гадолиния с метиленацетамидом (C₅H₁₀O₂N₂) 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.

При анализе литературы не обнаружено данных по синтезу соединений хлоридов неодима и гадолиния с метиленацетамидом.

Экспериментальная часть

Исследование растворимости в системе NdCl₃ – C₅H₁₀O₂N₂ – H₂O, GdCl₃ – C₅H₁₀O₂N₂ – H₂O,

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 [3] и шести водные хлориды неодима и гадолиния марки «х.ч.». Жидкие и твердые фазы анализировали на содержание азота (отгонкой по методу Кьельдаля), ионов неодима и гадолиния (методом комплексно метрического титрования). Твердые фазы идентифицировали методом «остатков» Скрейнемакера, а также ИК спектроскопии. ИК спектры поглощения снимали на спектрометре фирмы «Nicolet» в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹, образцы готовили с KBr. Отнесение частот производили согласно [4, 5].

Результаты и их обсуждение

Изотермы растворимости систем: хлорид гадолиния – метиленацетамид – вода и хлорид неодима-метиленацетамид – вода при 25°C (рис.1, табл.1,2) представлены тремя ветвями кристаллизации. Первые ветви соответствуют выделению в твердую фазу шестиводных хлоридов гадолиния и неодима GdCl₃ · 6H₂O и NdCl₃ · 6H₂O. Кристаллизация их заканчивается в эвтонических точках с содержанием компонентов в жидкой фазе: 45,06% GdCl₃ и 9,29% C₅H₁₀O₂N₂; 44,92% NdCl₃ и 13,89% C₅H₁₀O₂N₂. С повышением концентрации метиленацетамида начинается выделение из равновесных насыщенных водных растворов новых твердых фаз, соответствующие соединениям GdCl₃ · 2C₅H₁₀O₂N₂ · 2H₂O, NdCl₃ · 2C₅H₁₀O₂N₂ · 2H₂O.

Таблица 1

Данные по растворимости в системе NdCl₃- C₅H₁₀O₂N₂- H₂O при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого остатка, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	NdCl ₃	C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂	NdCl ₃	C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂	
1	47,24	-	69,88		NdCl ₃ ·6H ₂ O
2	46,36	3,25	62,23	1,22	
3	45,92	7,16	62,61	2,17	
4	45,28	10,94	62,89	3,00	
5	44,96	13,89	63,46	3,78	
6	44,92	13,89	56,95	22,76	NdCl ₃ ·6H ₂ O+NdCl ₃ ·2C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂ ·2H ₂ O
7	44,92	13,89	45,44	39,92	NdCl ₃ ·2C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂ ·2H ₂ O
8	42,54	15,16	44,92	40,89	
9	38,28	17,73	43,75	40,18	
10	35,89	19,51	42,67	39,56	
11	33,74	21,27	42,38	40,72	
12	30,56	24,16	41,94	42,16	

13	28,12	26,65	40,81	40,00		
14	26,20	28,87	40,15	42,46		
15	24,23	31,59	40,13	43,81		
16	23,07	33,48	39,08	43,62		
17	21,00	36,51	39,37	44,90		
18	19,08	40,17	38,74	45,85		
19	17,26	44,54	39,42	46,93		
20	17,26	44,54	33,38	57,61		NdCl ₃ ·2C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂ ·2H ₂ O+C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂
21	17,26	44,54	8,54	73,34		C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂
22	15,09	43,02	6,88	74,15		
23	13,24	41,96	5,91	75,11		
24	9,01	39,58	3,89	75,52		
25	5,96	37,17	2,38	75,80		
26	3,56	37,00	1,46	76,78		
27	-	35,53	-	-		

Таблица 2

Данные по растворимости в системе GdCl₃-C₅H₁₀O₂N₂- H₂O при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого остатка, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	GdCl ₃	C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂	GdCl ₃	C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂	
1	47,28	-	70,93		GdCl ₃ ·6H ₂ O
2	46,32	2,49	63,39	0,71	
3	45,41	5,94	63,08	1,83	
4	45,06	9,29	62,89	2,91	
5	44,99	9,31	61,26	14,52	GdCl ₃ ·6 H ₂ O+ + GdCl ₃ ·2C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂ · 2H ₂ O
6	45,07	9,26	54,37	24,92	
7	44,98	9,25	46,34	35,57	GdCl ₃ ·2C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂ ·2H ₂ O
8	40,61	12,46	45,18	37,13	
9	36,53	15,90	43,62	36,71	
10	33,56	18,57	42,61	37,52	
11	29,80	22,62	42,48	40,46	
12	27,51	25,11	40,59	39,85	
13	25,29	28,32	40,68	41,44	
14	21,02	34,58	38,76	42,53	
15	19,04	39,92	37,33	44,59	
16	17,47	44,63	38,29	46,25	
17	17,42	44,58	31,55	58,64	GdCl ₃ ·2C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂ ·2H ₂ O ++C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂
18	17,45	44,61	22,84	69,91	
19	17,48	44,64	7,09	77,48	C ₅ H ₁₀ O ₂ N ₂
20	14,71	42,47	6,03	75,97	
21	11,32	40,34	4,12	78,01	
22	6,39	37,85	2,33	78,94	
23	4,08	36,91	1,29	80,86	
24	-	35,53	-	-	

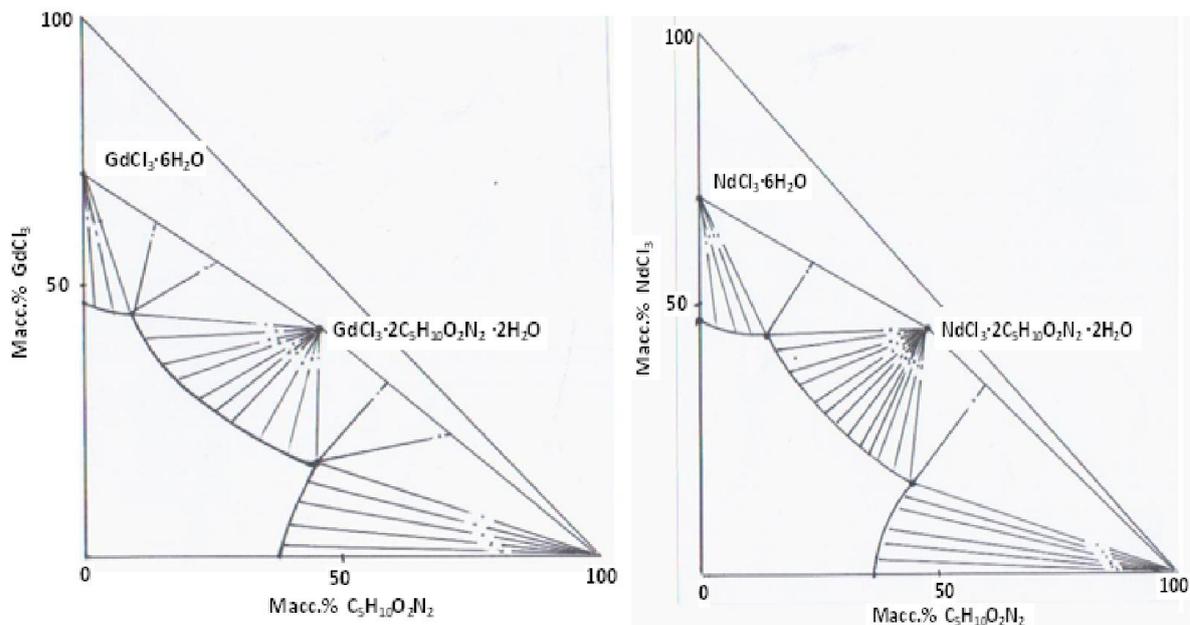


Рис. 1. Изотермы растворимости систем: $GdCl_3 - C_5H_{10}O_2N_2 - H_2O$
 $NdCl_3 - C_5H_{10}O_2N_2 - H_2O$ при $25^\circ C$

Состав новых соединений отчетливо доказывается пересечением прямолинейных лучей на диаграммах в точке, отвечающей составам комплексов.

Следует отметить, что концентрационные пределы кристаллизации новых соединений по метилэтилендиамиду не очень широки: от 9,25% до 44,64%.

Третьи ветви кристаллизации соответствуют кристаллизации из растворов метилэтилендиацетамида.

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

Молекула метилэтилендиацетамида 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.

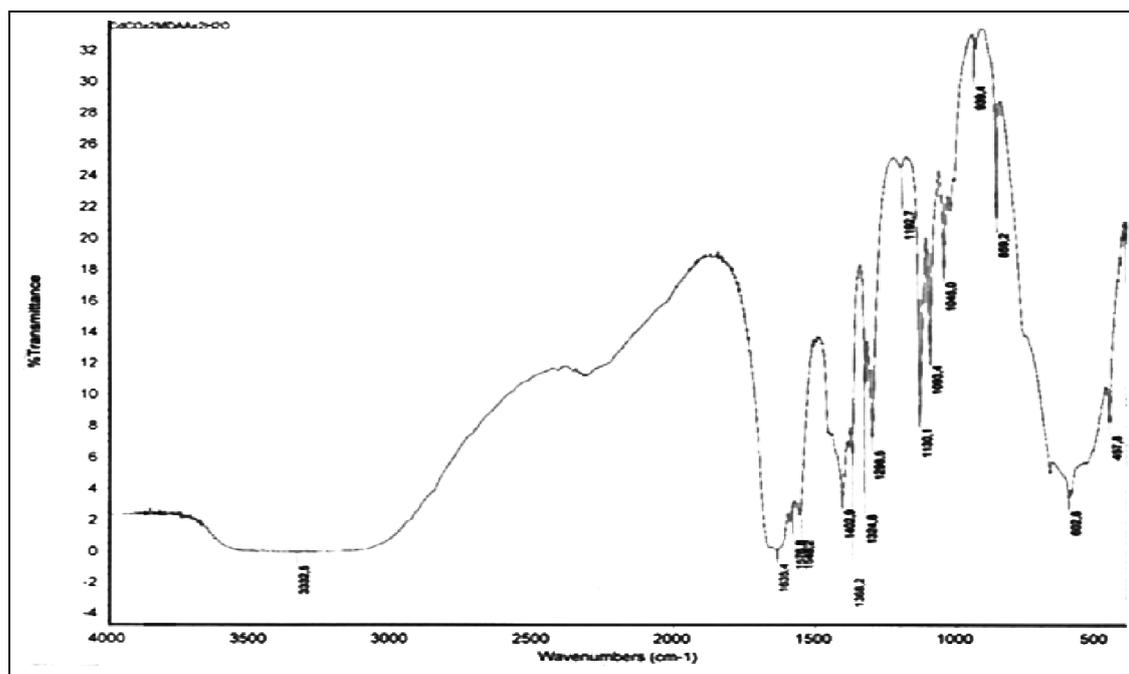


Рис.2. ИК-спектры поглощения соединения $GdCl_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$

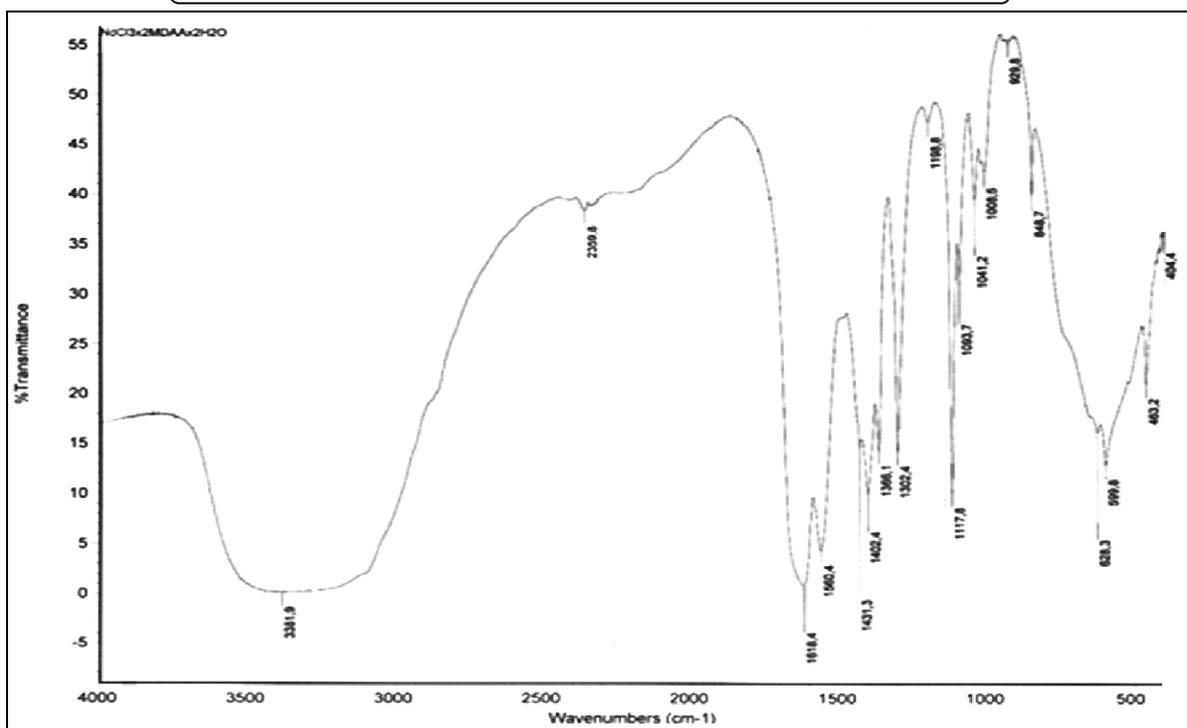


Рис.3.ИК-спектры поглощения соединения $NdCl_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$

При анализе ИК спектров соединений отмечено смещение по сравнению со спектрами свободных амидов полосы поглощения отнесенных к валентным колебаниям ν (CO) группы в длинноволновую область от 1695 до 1675 cm^{-1} , что свидетельствует об ослаблении связи C = O, т.е. координации лигандов ионами металлов через кислород карбонильной группы.

Таблица 3

Основные колебательные частоты (cm^{-1}) в ИК спектрах метиленацетамида и комплексных соединений и их отнесение

$C_5H_{10}O_2N_2$	$NdCl_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$	$GdCl_3 \cdot 2C_5H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2O$	Отнесение
3415 3351	3381	3332	$\nu_{as}(NH) + \nu_{as}(OH)$
3190	3262	3125	$\nu_s(NH) + \nu_s(OH)$
2890	2828	2820	$\nu(CH_2) + \nu_{as}(CH)$
1700, 1678	1618	1635	$\nu(CO)$
1595	1560	1548	$\delta(NH_2)$
1379	1431, 1402	1402	$\nu(CN)$
1320	1366	1368	$\delta_s(CH_3)$
1280	1302	1324, 1298	$\delta(CCN), \delta(CN)$
1150	1117	1192	$\nu(CN), \delta(NH)$
1065	1093	1093	$\rho(CH_3)$
1015, 1025	1041	1045	$\rho(NH_2)$
925, 897	929, 848	939, 859	$\nu(CCN), \nu(CC)$
605	599	603	$\delta(NCO)$
435	463	458	$\delta(CCN), \delta(CCO), \delta(OCN)$

Это также подтверждается упрочнением связи (C-N). Полосы, поглощения, соответствующие валентному колебанию $\nu(C-N)$ смещаются в коротковолновую область от 1379 cm^{-1} в чистом метиленацетамиде до 1402 cm^{-1} в комплексе. Изменения углов HNH, а также связи CO могут вызвать смещение частоты $\delta(NH_2)$ при координации через атом кислорода. Действительно, полоса «амид II» $\delta(NH_2)$ при координировании меняется и смещается в низкочастотную область от 1595 cm^{-1} до 1560 и 1548 cm^{-1} , что также находится в согласии с координацией через атом кислорода.

Литература

1. А.с.№475138 СССР. МКЛ А01п 9/00. Стимулятор роста и развития хлопчатника. Иманакунов Б.И., Юн П.Т., Алтыбаева Д.Т., Макаров И.П., Черткова В.М., Юсупова Д. Заявл. 08.02.73; Оpubл.07.03.75. Бюлл. № - 4 с.
2. А.с. №869735 СССР. МКЛ³ Стимулятор роста хлопчатника./Б.И.Иманакунов, С.И.Чертков, Б.С. Намазова, С.А.Казыбаев, П.Т. Юн, Т.Байдинов, А. Бердиев, В.М.Черткова. Заявл. 26.02.80; Оpubл. 07.10.81. Бюлл.№37. -4 с.
3. Уокер Дж.Ф. Формальдегид. -М.: Госхимиздат, 1957. – С.326.
4. Расчет и интерпретация колебательных спектров формамида, N,N-диметилформамида, ацетамида, N,N-диметилацетамида и комплексов иодида цинка на их основе./Цинцадзе М.Г., Харитонов Ю.Я., Цивадзе А.Ю. и др./Координационная химия, 1996. –Т.22 -№7. –С. 524-533.
5. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.–М.: Мир, 1991.–536 с.

Рецензент: к.х.н., доцент Дубанаева К.