

**DOI:10.26104/NNTIK.2023.78.96.003**

*Кожомуратова Э.А., Байдинов Т.Б., Эрматова Г.Б.*

**ЛАНТАН ХЛОРИДИ (LaCl<sub>3</sub>)-МЕТИЛЕНДИАЦЕТАМИД (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)-СУУ (H<sub>2</sub>O)  
СИСТЕМАСЫ 298 (К) КЕЛВИНДЕ**

*Кожомуратова Э.А., Байдинов Т.Б., Эрматова Г.Б.*

**СИСТЕМА ХЛОРИД ЛАНТАНА (LaCl<sub>3</sub>) – МЕТИЛЕНДИАЦЕТАМИД  
(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)– ВОДА (H<sub>2</sub>O) ПРИ 298 (К) КЕЛЬВИНЕ**

*E. Kojomuratova, T. Baidinov, G. Ermatova*

**THE SYSTEM OF LANTANUM CHLORIDE (LaCl<sub>3</sub>) – METHYLENDIACETAMIDE  
(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) – WATER (H<sub>2</sub>O) AT 298 (K) KELVIN**

УДК: 548.3(575.2) (04)

298K де LaCl<sub>3</sub> – C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O системасындагы эригичтик жана катуу фазалар изотермикалык метод боюнча изилденген. Сууда конгруэнттүү эриген LaCl<sub>3</sub>•2C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O бирикмесинин пайда болгондугу табылып, жаңы бирикменин системадагы кристаллдашуусунун концентрациялык чектери аныкталды. Бирикменин ИК-сиңирүү спектрлери изилденип, анда карбонил тобунун ν(CO) валенттик термелүүү тилкеси 1700, 1678 см<sup>-1</sup> ден 1650 жана 1643 см<sup>-1</sup> ге чейин узун толкундуу аймакка, ал эми ν(C-N) тобунун валенттик термелүүү тилкеси 1379 см<sup>-1</sup> ден 1434 см<sup>-1</sup> ге чейин кыска толкундуу аймакка жылышкандыгы аныкталган. ИК-сиңирүү спектрлериндеги мындай өзгөрүүлөр метилендиацетамиддин молекулалары лантандын ионуна карбонил топторунун кычкылтек атомдору аркылуу координациялангандыгы жөнүндө маалымдайт. ИК-сиңирүү спектрлеринин маалыматтарынын негизинде комплекстик бирикмелердин болжолдуу түзүлүшү берилген. Рентгенограмманын маалыматтары боюнча чагылдырылган сызыктардын интенсивдүүлүгү, тегиздиктердин ортосундагы аралыктар, элементардык ячейкалардын параметрлери, кристаллдардын рентген боюнча тыгыздыгы эсептелди жана бирикменин кристаллдык торчосу моноклиндик сингонияга тиешелүү экендиги аныкталды.

**Негизги сөздөр:** лантандын хлориди, метилендиацетамид, эригичтик ыкмасы, комплекстик бирикме, ИК-спектр, рентгенфазалык анализ.

Изотермическим методом изучены растворимость и твердые фазы в системе LaCl<sub>3</sub> – C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O при 298K. Установлено, что образуется соединение LaCl<sub>3</sub>•2C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O, конгруэнтно растворяющееся в воде, и определены концентрационные пределы кристаллизации нового соединения в системе. Исследованы ИК-спектры поглощения соединения, в которых полоса валентных колебаний карбонильной группы ν(CO) смещается в длинноволновую область от 1700, 1678 см<sup>-1</sup> до 1650 и 1643 см<sup>-1</sup>, а полоса валентных колебаний ν(C-N) группы сместилась в коротковолновую область от 1379 см<sup>-1</sup> до 1434 см<sup>-1</sup>. Такие изменения в ИК-спектрах поглощения свидетельствуют о координации молекул метилендиацетамида с ионом лантана через атомы кислорода карбонильных групп. На основании данных ИК-спектров поглощения приведено примерное строение комплексного соединения. По рентгенограммам рассчитаны интенсивность отраженных линий, межплоскостные расстояния атомов, параметры элементарных ячеек, рентгеновская плотность кристаллов и определено, что

кристаллическая решетка соединения принадлежит к моноклинной сингонии.

**Ключевые слова:** хлорид лантана, метилендиацетамид, метод растворимости, комплексное соединение, ИК-спектр, рентгенофазовый анализ.

The solubility and solid phases in the LaCl<sub>3</sub> – C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O system at 298K were studied by the isothermal method. It is established that the compound LaCl<sub>3</sub>•2C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O is formed, which dissolves congruently in water, and the concentration limits of crystallization of the new compound in the system are determined. The IR absorption spectra of the compound in which the band of stretching vibrations of the carbonyl group ν(CO) is shifted to the long-wave region from 1700, 1678 cm<sup>-1</sup> to 1650 and 1643 cm<sup>-1</sup>, and the band of stretching vibrations of the ν(C-N) group shifted to the short-wave region from 1379 cm<sup>-1</sup> to 1434 cm<sup>-1</sup>. Such changes in the IR absorption spectra indicate the coordination of methylenediacetamide molecules with the lanthanum ion through the oxygen atoms of the carbonyl groups. Based on the data of IR absorption spectra, the approximate structure of the complex compound is given. According to X-ray patterns, the intensity of reflected lines, interplanar distances of atoms, unit cell parameters, and X-ray density of crystals are calculated, and it is determined that the crystal lattice of the compound belongs to the monoclinic system.

**Key words:** lanthanum chloride, methylenediacetamide, solubility method, complex compound, IR spectrum, X-ray phase analysis.

**Введение.** Координационные соединения редкоземельных элементов со многими органическими лигандами представляют собой научный и практический интерес и находят широкое применение в различных областях науки, техники и производства [1,2].

Комплексные соединения редкоземельных элементов с метилендиацетамидом систематически не изучались. Поэтому целью настоящей работы является - исследование взаимодействия хлорида лантана с метилендиацетамидом в водных растворах при 298 К, определение области кристаллизации и состава образующегося нового комплексного соединения, изучение его свойств методами физико-химического анализа. Метилендиацетамид является активным органическим лигандом [3], содержащим два пептидных фрагмента и может образовывать координационные

соединения с неорганическими солями различного состава и строения.

**Экспериментальная часть.** Тройная система, состоящая из хлорида лантана (III), метилendiацетамида и воды изучалась при 298 К методом растворимости. В работе использовали хлорид лантана квалификации «х.ч.» и метилendiацетамид. Равновесие в системах устанавливалось в течение 36 ч, а в переходных точках 36-48 ч. Пробы жидких фаз и «остатков» анализировали на содержание хлорида лантана комплексонометрическим титрованием в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого [4], метилendiацетамид – по методу Кьельдаля [5]. Идентификацию твердых фаз проводили методом «остатков» Скрейнемакерса [6],

ИК – спектроскопии и рентгенофазового анализа [7-9]. ИК-спектры исходных компонентов и полученных соединений записаны на спектрометре «Nicolette Avatar» в диапазоне частот 400- 4000 см<sup>-1</sup> с использованием методики растирания и прессования таблеток с КВг. Дифрактограмма соединения была получена на дифрактометре ДРОН - 3.0 (CuKα - излучение).

**Результаты и их обсуждение.** Изотерма растворимости тройной системы LaCl<sub>3</sub> – C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O при 298К состоит из трёх ветвей кристаллизации (рис.1, табл.1).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 47,85%, 6,46 очень близок к теоретически рассчитанному составу: LaCl<sub>3</sub> 45,31%, 48,03 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> и 6,66% H<sub>2</sub>O.

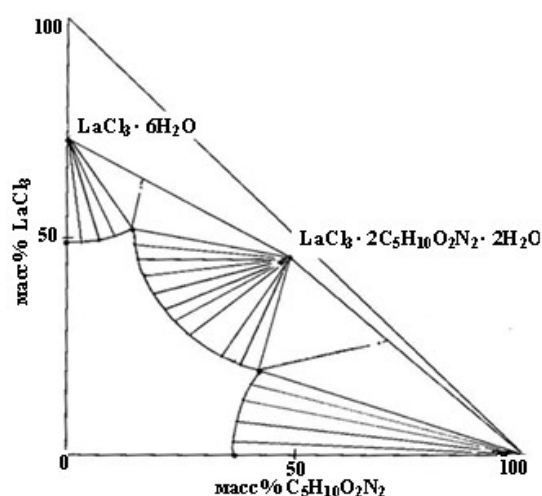


Рис. 1. Изотерма растворимости системы LaCl<sub>3</sub> – C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O при 298К.

Данные по растворимости в системе LaCl<sub>3</sub> – C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O при 298К

Таблица 1

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого остатка, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	LaCl <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	LaCl <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	
1.	49,28	-	66,47	-	LaCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O
2.	49,08	3,06	65,17	0,13	
3.	49,52	6,81	64,28	0,91	
4.	50,55	10,33	63,81	1,58	
5.	51,94	14,08	62,43	3,79	
6.	51,98	14,11	62,56	15,22	LaCl <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O+LaCl <sub>3</sub> ·2C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
7.	51,90	14,17	58,34	44,11	LaCl <sub>3</sub> ·2C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
8.	49,04	14,38	45,22	46,09	
9.	45,36	15,34	45,09	46,75	
10.	41,58	46,69	44,78	45,62	
11.	37,61	18,37	44,81	46,79	
12.	34,35	20,44	44,75	47,05	
13.	31,52	22,63	44,28	46,68	
14.	28,08	26,06	44,34	47,15	
15.	22,81	30,18	44,39	47,60	

16.	22,11	34,36	44,52	47,56	
17.	20,01	41,07	44,21	48,03	
18.	19,97	39,95	25,90	68,02	LaCl <sub>3</sub> ·2C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
19.	20,04	39,98	3,29	90,81	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
20.	16,48	38,36	2,61	91,17	
21.	12,92	37,89	2,01	90,17	
22.	8,10	35,42	1,17	91,86	
23.	3,08	34,21	0,79	91,21	
24.	-	35,53	-	-	

Среди них первая ветвь соответствует выделению в твердую фазу гексагидрата хлорида лантана LaCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Кристаллизация его оканчивается в эвтонической точке 6, при следующих количествах компонентов в жидкой фазе: 51,98% LaCl<sub>3</sub> и 14,11 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

Вторая ветвь (точки 7-17) отвечает выделению в твердую фазу нового соединения LaCl<sub>3</sub>·2C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Новое соединение начинает выделяться при концентрации исходных компонентов: 51,90% - хлорида лантана и 14,17% метиленацетамида. Молекулярный состав соединения, конгруэнтно растворяющегося в воде, подтверждается пересечением лучей Скрейнемакера, связывающих составы жидких и твердых фаз в соответствующей точке диаграммы. Состав соединения LaCl<sub>3</sub>·2C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O найденное экспериментально 44,95% LaCl<sub>3</sub>,

При нахождении формулы соединения из этих процентных содержаний получается соединение с молекулярным соотношением 1:2:2, т.е.

LaCl<sub>3</sub>·2C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.

В нашу задачу исследований также входило – определение места локализации химической связи. Для этого нами исследованы ИК-спектры поглощения выделенного нового комплекса и метиленацетамида.

Значения характеристических частот поглощения на ИК-спектрах метиленацетамида и координационного соединения хлорида лантана сведены в таблицу 2 и представлены на рисунке 2. Отнесение частот проведено с учетом литературных данных [7,8]. При анализе ИК-спектров поглощения соединения LaCl<sub>3</sub>·2C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O полосы поглощения, отнесенных к валентным колебаниям карбонильной группы ν(CO) смещаются в длинноволновую область от 1700, 1678 см<sup>-1</sup> до 1650 и 1643 см<sup>-1</sup>, а полоса валентных колебаний ν(C-N) группы сместилась в коротковолновую область от 1379 см<sup>-1</sup> до 1434 см<sup>-1</sup>. Такие изменения в ИК-спектрах поглощения свидетельствуют о координации молекул метиленацетамида к иону лантана через атомы кислорода карбонильных групп.

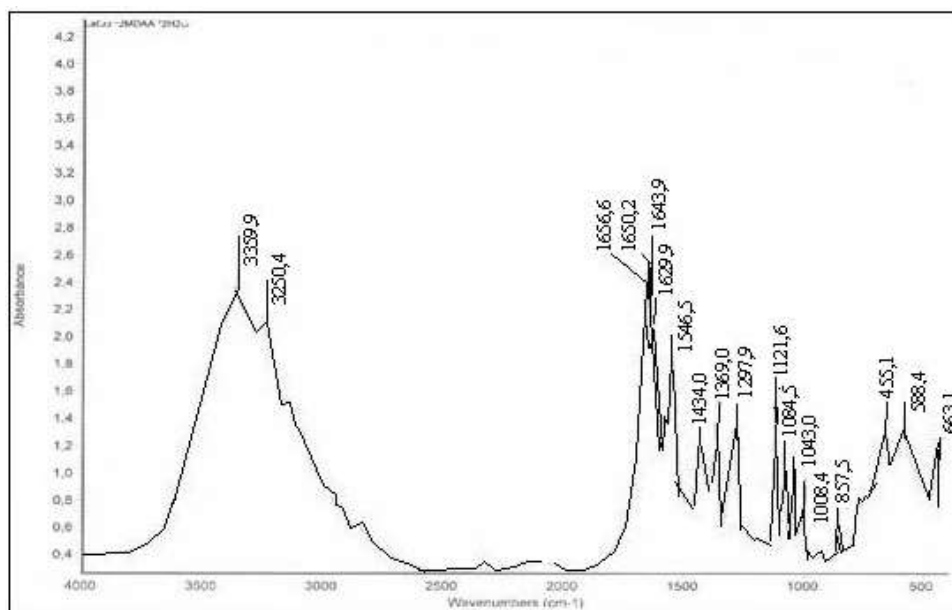


Рис. 2. ИК-спектры поглощения соединения LaCl<sub>3</sub>·2C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

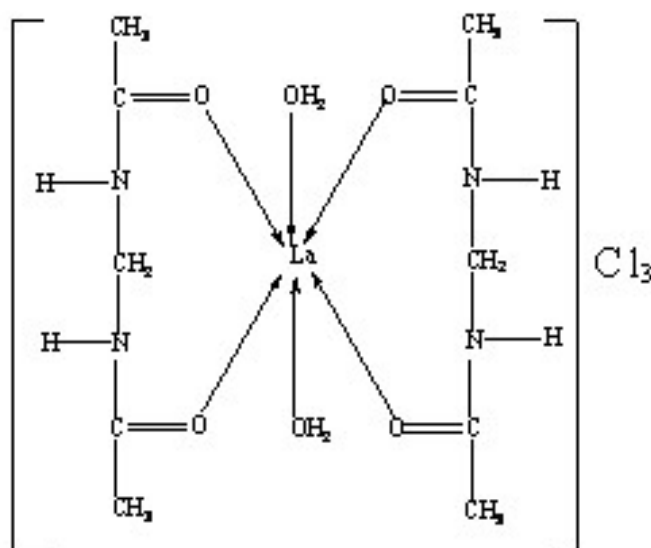
Таблица 2

Основные колебательные частоты (см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах поглощения метиленацетамида, комплексного соединения и их отнесение

C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	LaCl <sub>3</sub> · 2C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Отнесение
3415, 3351	3359	$\nu_{as}(\text{NH}) + \nu_{as}(\text{OH})$
3190	3250	$\nu_s(\text{NH}) + \nu_s(\text{OH})$
2890	2359	$\nu(\text{CH}_2) + \nu_{as}(\text{CH})$
1700, 1678	1650, 1643	$\nu(\text{CO}), \delta(\text{OH})$
1595	1546	$\delta(\text{NH}_2)$
1379	1434	$\nu(\text{CN})$
1320	1369	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1280	1297	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{CN})$
1150	1121	$\nu(\text{CN}), \delta(\text{NH})$
1065	1084	$\rho(\text{CH}_3)$
1015, 1025	1043, 1008	$\rho(\text{NH}_2)$
925, 897	935, 857	$\nu(\text{CCN}), \nu(\text{CC})$
605	663, 588	$\delta(\text{NCO})$
435	455	$\delta(\text{CCN}), (\text{CCO}), (\text{OCN})$

Существенные изменения при комплексообразовании претерпевают валентные  $\nu_{as}(\text{OH})$ ,  $\nu_s(\text{OH})$  и деформационные колебания  $\delta(\text{OH})$  молекул воды, на которые накладываются валентные колебания  $\nu_{as}(\text{NH})$ ,  $\nu_s(\text{NH})$  и  $\nu(\text{CO})$ , поэтому они не проявляются отдельной полосой.

Таким образом, в соединении связь металл-лиганд осуществляется через карбонильные кислороды метиленацетамида. Исходя из этого, предполагаемое строение комплексного соединения можно представить в виде следующей схемы:



Проведено рентгенофазовое исследование соединения LaCl<sub>3</sub> · 2C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O. При идентификации дифрактограммы нового соединения были определены интенсивности линии отражения, межплоскостные расстояния, индексы (hkl) интерференции [9]. Рассчитаны параметры элементарных ячеек, рентгеновская плотность и установлено, что кристаллическая решетка полученного соединения LaCl<sub>3</sub> · 2C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O. имеет моноклинную сингонию.

Таблица 3

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

$\theta$	I	$d(\text{Å})_{\text{экс.}}$	$d(\text{Å})_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
10,25	64	4,3272	4,3378	1	0	3	Моноклинная a = 10,0607 b = 11,9175 c = 12,4589 $\cos\beta = 108^{\circ}02$ $\sin\beta = 90^{\circ}02$ Z=2
10,91	61	4,0683	4,0659	1	1	3	
11,29	55	3,9331	3,9253	0	1	3	
11,86	50	3,7166	3,7086	1	3	0	
12,11	52	3,6703	3,6806	2	2	2	
12,92	54	3,4438	3,4399	3	0	2	
13,45	100	3,3104	3,3162	3	1	2	
13,97	41	3,1895	3,1798	2	3	1	
14,14	40	3,1519	3,1491	2	2	3	
14,95	46	2,9847	2,9794	0	4	0	
15,05	47	2,9654	2,9635	3	2	2	
15,62	44	2,8597	2,8583	1	4	0	
16,42	52	2,7239	2,7251	3	0	4	
16,48	55	2,7143	2,6989	0	4	2	
17,49	39	2,5620	2,5632	3	3	0	
18,62	36	2,4116	2,4091	4	2	2	
19,42	39	2,3158	2,3199	1	5	0	
20,33	34	2,2163	2,2206	0	5	2	
22,72	29	1,9936	1,9886	5	1	0	
24,52	25	1,8554	1,8491	4	4	4	

**Заключение.** Изотермическим методом растворимости при 298К изучено гетерогенные равновесия в системе хлорид лантана–метилендиацетамид-вода.

Выяснено, что метилендиацетамид с хлоридом лантана в водной среде образует конгруэнтно растворимое в воде соединения с соотношением компонентов 1:2:2 т.е.  $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

На основании изучения ИК-спектров поглощения соединения и свободного метилендиацетамида в области частот 400-4000 $\text{см}^{-1}$  выяснено, что молекулы метилендиацетамида координированы к иону лантана через кислород карбонильных групп.

Установлено, что соединение имеет индивидуальную кристаллическую решетку и относится к моноклинной сингонии.

**Литература:**

- Орозбаева Н.О., Осмонова С.С., Дубанаева К.Дж. Исследование системы хлорид самария-глицин-вода при 25 $^{\circ}\text{C}$  методом растворимости. / Известия НАН Кыргызской Республики. – Бишкек, 2018. – №5. – С. 100-105.
- Боркоев Б.М., Орозбаева Н.О., Осмонова С.С., Байдинов Т.Б. Гетерогенные равновесия в тройных системах из хло-

ридов лантана, тулия, никотинамида и воды при 30 $^{\circ}\text{C}$ . / Международный журнал экспериментального образования. - Москва, 2012. – №6. – С. 125-128.

- Байдинов Т.Б., Намазова Б.С., Алмакучукова Г.М., Кожомуратова Э.А. Исследование физико-химических свойств метилендиацетамида. / Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. – Бишкек, 2011. - Вып. 4. - С. 7-12.
- Шварценбах Г., Флашка М. Комплексометрическое титрование. /Учебное пособие для вузов. - М.: Химия, 1970. – 360 с.
- Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 221 с.
- Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. - М.: Наука, 1976. – С. 504
- Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений: учебное пособие – М.: Издательство Московского университета, 1977. – 87 с.
- Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. –М.: Мир, 1991, 536 с. ил.
- Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. – М.: Недра, 1966. - Т.2. - С. 93-180.
- Байдинов Т.Е., Абакирова А.Б., Намазова Б.С. Система нитрат никеля - метилендиацетамид - вода при 298 е. / Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. 2012. №. 6. С. 110-112.