

**Национальная академия наук Кыргызской Республики
Институт химии и химической технологии**

**Министерство образования и науки Кыргызской Республики
Ошский государственный университет**

Межведомственный диссертационный совет Д.02.07.359

На правах рукописи
УДК 577.164.13:546'47'48'56'71'73'.543.5(043.3)

ИСМАИЛОВА ЧЫНАР ШАЙМЕРДЕНОВНА

**КЛАТРАТНО-КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
МАРГАНЦА, КОБАЛЬТА И ЦИНКА С КАРБАМИДОМ
(СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА)**

**Специальности: 02.00.01 – неорганическая химия
02.00.04 – физическая химия**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Бишкек – 2009

Работа выполнена в лаборатории неорганической химии Института химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики и на кафедре химии Жалал-Абадского государственного университета.

Научные руководители: доктор химических наук, академик НАН КР
Сулайманкулов Какин Сулайманкулович

доктор химических наук
Камалов Жылдызбек Камалович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Алдабергенов Майлиби Капанович

кандидат химических наук, доцент
Десятниченко Любовь Николаевна

Ведущая организация: Институт химических наук им. А.Б. Бектурова
НАН Республики Казахстан (г. Алматы)

Защита диссертации состоится _____ 2009 года в ____ часов на заседании межведомственного диссертационного совета Д.02.07.359 при Институте химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики (соучредитель: Ошский государственный университет Министерства образования и науки Кыргызской Республики) по адресу: г. Бишкек, проспект Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Национальной академии наук Кыргызской Республики по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 265-а.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2009 г.

Ученый секретарь межведомственного
диссертационного совета,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник



Ахматова Ж.Т.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. После освоения технологий промышленного производства синтетического карбамида, интерес к изучению его физико-химических свойств неизмеримо возрос. Эти исследования показали, что диапазон его практического использования с каждым годом все растет. Так, карбамид является наиболее эффективным, концентрированным азотным удобрением, его склонность к образованию клатратных соединений с нормальными углеводородами используется для разделения продуктов переработки нефти. Гидротропные свойства его концентрированных растворов показывают склонность к повышению растворимости сложных сульфатов редкоземельных металлов, комплексообразование карбамида с солями платины, палладия применяют для их разделения от сопутствующих примесей. Замена молекул воды в кристаллогидратах солей металлов, например марганца, на молекулы карбамида приводит к усилению люминесцентных свойств металлов.

Наибольший интерес представляет способность солей металлов к образованию комплексов, «перегруженные» молекулами карбамида, т.е. десятикарбамидных комплексов (К. Сулайманкулов, Б. Мурзубраимов, Н.Н. Рунов и др.), которые, в принципе, можно отнести к клатратным соединениям или соединениям включения. Поэтому поиск и синтез новых классов соединений металлов, содержащих сверхстехиометрическое количество молекул карбамида является актуальной задачей, поскольку подобные образования могут быть использованы в качестве молекулярных сит для тонкой очистки дорогостоящих ценных металлов.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является получение клатратно-координационных карбамидных комплексов металлов, изучение их физико-химических свойств, состава и строения. Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. проведение углубленных исследований гетерогенных водно-солевых систем из галогенидов марганца, цинка, карбамида и продуктов их взаимодействия методом растворимости, термографии, колебательной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа;

2. определение концентрационных пределов образования, характер растворения (конгруэнтность, инконгруэнтность) в воде и оптимальных условий кристаллизации комплексов из равновесных растворов;

3. синтез поликристаллов, установленных в системах координационных соединений, выращивание из них монокристаллов и изучение их физико-химических свойств с целью определения их состава, установления локализации химических связей и выявления геометрического расположения комплексов в пространстве;

4. использование квантово-химических расчетов для ориентировочного предсказания о возможностях образования химических соединений между реагирующими в системах компонентов и для определения корректности ранее вычисленных экспериментальных данных другими методами;

5. определение возможных путей использования полученных научных результатов на практике, в частности, для тонкой очистки металлов и получения новых образцов, обладающих повышенными люминесцентными свойствами.

Связь темы с планом научно – исследовательских работ. Работа выполнена в соответствии с планом НИР лаборатории неорганической химии Институт химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики по проекту «Разработка технологических способов переработки металлических руд, минерального и органического сырья Кыргызской Республики с целью создания новых материалов», № государственной регистрации 0003939 (2006-2011 гг.), а также по теме: «Синтез новых веществ и изучение их физико-химических свойств» (2005-2010 гг.) кафедры химии Жалал-Абадского государственного университета.

Научная новизна. Впервые исследовано взаимодействие иодидов марганца, цинка, бромида марганца с карбамидом и установлено образование десяти координационных соединений – шесть из них получены впервые, а существование остальных четырех комплексов подтверждено при других температурах. На базе синтезированных поликристаллов комплексов $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$, $MnI_2 \cdot 10CON_2H_4$ и $ZnI_2 \cdot 10CON_2H_4$ выращены монокристаллы методом понижения температуры соответствующих насыщенных растворов, содержащих молярные соотношения солей к карбамиду – один к десяти.

Методами дериватографии, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлены способ координации лиганда к комплексообразователю, строение и структура координационных соединений. Полному рентгеноструктурному анализу подвергнуты монокристаллы декакарбамидных комплексов солей марганца, цинка, а также для сравнения известный комплекс $CoI_2 \cdot 10CON_2H_4$. Показано, что декакарбамидные комплексы металлов по многим физико-химическим свойствам сходны с клатратами – соединениями включения.

Практическая ценность работы. Синтезированные новые клатратно-координационные декакарбамидные соединения металлов могут быть использованы для очистки соответствующих элементов. Поскольку в подобных соединениях роль химической связи играет пространственное соответствие между величинами пор, образованных молекулами гексагонального карбамида и размерами внедряемых молекул соли или катиона. Такого рода способы очистки существуют при разделении смесей органических соединений.

Ввиду того, что молекулы карбамида при комплексообразовании способны вытеснять молекулы воды в кристаллогидратах солей, то безводные карбамидные комплексы металлов (в частности марганца) могут быть использованы на практике в качестве образцов с повышенными люминесцентными свойствами. Новые воззрения относительно образования клатратных соединений карбамида с неорганическими солями могут войти в цикл лекций по спец.курсу – «Избранные главы физической химии» для студентов химических факультетов ВУЗов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения водно-солевых систем с участием карбамида, галогенидов марганца, цинка, где установлено образование шести новых комплексов, подтверждено образование четырех известных соединений при другой температуре;
- термографические данные, позволяющие предположить принадлежность декакарбамидных координационных соединений к клатратам;
- данные ИК-спектроскопических исследований, показывающих, что связь в комплексах между металлов и карбамидом осуществляется через атом кислорода карбонильной группы последнего. Согласно этим данным в декакарбамидных комплексах содержатся две структурные разновидности карбамида – тетрагональная и гексагональная;
- установление структур десятикарбамидных комплексов $\text{MeG}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$ методом рентгеноструктурного анализа;
- аргументированное предположение о возможности использования синтезированных координационных соединений для очистки металлов, а также в качестве эффективных люминофоров.

Личный вклад соискателя. Автором собран и критически проанализирован литературный материал, в основном, по галогенидным соединениям карбамида. Экспериментально проведено изучения равновесий в трех физико-химических системах типа галогениды металла – карбамид – вода. Инициативно принимал участие в проведении ИК-спектроскопических и рентгеноструктурных исследований.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: Международной научно-технической конференции «Инновации в образовании, науке и технике», посвященной 100-летию Г.А. Сухомлинова (Бишкек, 2006); Международной научной конференции, посвященной 15-летию Жалал-Абадского государственного университета (Жалал-Абад, 2008); Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы инженерной техники и современных технологий» (Ош, 2008); заседании Малого совета Института химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики (Бишкек, 2009).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 научных статей в изданиях, рекомендуемых НАК Кыргызской Республики.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы. Содержит 36 таблиц, 25 рисунков. Библиографический указатель включает 129 источников отечественных и зарубежных работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы.

Во введении обоснована актуальность предполагаемых исследований, изложены цель и задачи, положения выносимые на защиту, практическая значимость и структура работы.

В первой главе приведен обзор литературных данных по свойствам и структуре кристаллического карбамида, а также известных его координационных соединений с металлами. Ввиду того, что в литературе химии карбамидных комплексов посвящено очень большое количество опубликованных статей, мы ограничились рассмотрением публикаций, относящихся к ди-, тетра-, гекса- и декакарбамидных координационных соединений металлов, поскольку объектом наших исследований в основном являются комплексы содержащие две, четыре, шесть и десять молекул карбамида. В обзоре очень мало сведений относительно существования, так называемых «сверхстехиометрических» соединений или декакарбамидных комплексов. По нашему мнению, как раз они вызывают наибольший интерес, так как, по некоторым физико-химическим свойствам их можно отнести к классу соединений включения или клатратам. Поэтому в наших исследованиях декакарбамидным комплексам обращено особое внимание.

Во второй главе изложена методика эксперимента, результаты изучения равновесия в трех гетерогенных системах типа галогениды металла – карбамид – вода, а также экспериментальные данные, полученные при изучении кристаллов новых координационных соединений методами дериватографии, колебательной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Равновесие в тройных системах устанавливалось в течение 16-20 часов при зафиксированной температуре и постоянном перемешивании растворов в сосудах, помещенных в стандартных водяных термостатах. После достижения равновесия проводились химические анализы составов жидких и твердых фаз. Полученные экспериментальные данные, выраженные в массовых % наносились на диаграммы по совмещенному методу Гиббса-Розебума, содержание марганца, цинка находили тригонометрически. Количество азота в

амидах определяли по известному методу Кьельдаля, улавливанием выделяющегося аммиака серной кислотой известной концентрации.

При выполнении рентгеноструктурного анализа, параметры элементарной ячейки кристалла кобальта определены и уточнены на дифрактометре CCD Xcalibur (Oxford Diffraction), а параметры элементарной ячейки кристаллов марганца определены и уточнены на дифрактометре Stoe Stodi-4 (T=300K, графитовый монохроматор).

Кривые нагревания образцов были сняты одновременно на настольном пирометре Н.С. Курнакова типа ФПК-59 и на дериватографе венгерского производства System L. Erdey, причем условия опыта на этих двух приборах были тождественными: так навеска была в пределах 0,3-0,5 гр., время экспозиции 90-100 мин.

Для получения ИК-спектров карбамидных соединений использовалась в основном взвесь этих комплексов в вазелиновом масле, часть спектров получена в виде таблеток из бромистого калия. Спектры регистрировались на инфракрасном спектрофотометре UR-20. Частота приводится с точностью до 5 см^{-1} .

В третьей главе рассматриваются квантово-химические расчеты, осуществленные с использованием полуэмпирических методов MNDO, PM3 и ZINDO/1. Построение Z-матрицы и визуализация полученных результатов проводились с помощью графического отображения программных пакетов HyperChem 7.5.

Выращивание монокристаллов декакарбамидных комплексов марганца и кобальта предназначенных для рентгеноструктурного анализа проводились путем изотермического испарения соответствующих.

Статистическая обработка данных проводилась по методу вариационной статистики с применением стандартной статистической программы Microsoft Excel. При нормальном распределении выборки для парных сравнений использовался t – критерий Стьюдента, с поправкой Бонферрони для нивелирования эффекта множественных сравнений. Расчеты по уточнению структур выполнены по программе SHELXL-97. Все не водородные атомы уточнены методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении. Положения атомов Н в структурах этих кристаллов установлены геометрически и уточнены с фиксированными параметрами изотропного смещения $U_{\text{iso}}=nU_{\text{eq}}$, где $n=1,2$ для всех атомов Н, а U_{eq} – эквивалентный изотропный параметр смещения соответствующих атомов углерода. Молекулярная графика осуществлялась программой XP и SHELXTL-Plus. Электронный корреляционный анализ проводился неограниченным методом Хартри-Фока (UHF), сравнивая расчетную величину $\langle S^2 \rangle$ с номинальной, равной $S(S+1)$.

Результаты исследования

1. Фазовые равновесия в системах типа галогениды переходных металлов – карбамид – вода

1.1. Система $MnBr_2-CON_2H_4-H_2O$ при $37^{\circ}C$

Методом растворимости изучена трехкомпонентная система $MnBr_2-CON_2H_4-H_2O$ при $37^{\circ}C$. Изучение данной системы при указанной температуре обусловлено тем, что многие лекарственные препараты на основе солей металлов и органических компонентов используются для лечения болезней теплокровных животных и человека. Кривая растворимости системы (рис.1.) состоит из шести ветвей кристаллизации, разделенных пятью нонвариантными точками. После выделения в твердую фазу карбамида в области высокой концентрации его наблюдается образование соединения, содержащего наибольшее количество молекул карбамида – $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$. Третья ветвь соответствует кристаллизации шестикарбамидного комплекса бромид марганца – $MnBr_2 \cdot 6CON_2H_4$. Следующая ветвь кривой растворимости принадлежит насыщенным растворам, из которых кристаллизуется соединение состава $MnBr_2 \cdot 4CON_2H_4$. Пятая ветвь отвечает выделению в твердую фазу комплекса $MnBr_2 \cdot 2CON_2H_4$. Последний участок кривой растворимости соответствует кристаллизации исходного дигидрата бромид марганца.

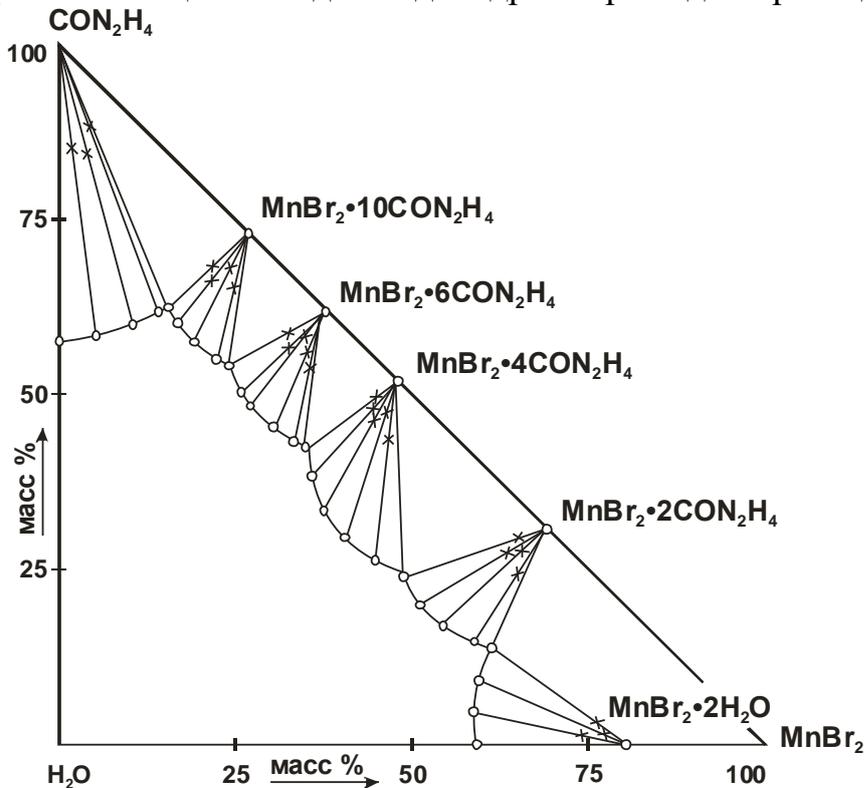


Рис.1. Кривая растворимости системы $MnBr_2-CON_2H_4-H_2O$ при $37^{\circ}C$

Обращает внимание тот факт, что все четыре соединения являются не гидратированными и растворяются в воде без разложения, что, в определенной степени, облегчает их синтез в чистом кристаллическом состоянии путем изотермического испарения соответствующих растворов.

Из сравнения составов выделенных координационных соединений создается впечатление, что декакарбамидный комплекс $\text{MnBr}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$, формируется на основе гексакарбамидного соединения, к которому присоединяются сверх стехиометрии еще четыре молекулы карбамида.

Такая же картина вырисовывается при образовании гексакарбамидного комплекса $\text{MnBr}_2 \cdot 6\text{CON}_2\text{H}_4$. Он, вероятно, образуется на базе дикарбамидного комплекса $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{CON}_2\text{H}_4$ путем присоединения к нему еще четырех молекул карбамида, вследствие повышения концентрации последнего в растворе. Интересен также факт, что две молекулы воды в кристаллогидрате бромид марганца замещаются на такое же количество молекул карбамида, указывая на идентичность величин координационной емкости координируемых молекул.

В процессе исследования обнаружены некоторые отклонения от классического воззрения на теорию строения координационных соединений. Прежде всего выглядит несколько странным состав декакарбамидного комплекса $\text{MnBr}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$. Известно, что максимальное координационное число иона марганца равно шести. Этот факт реализован в случае образования гексакарбамидного комплекса $\text{MnBr}_2 \cdot 6\text{CON}_2\text{H}_4$, а причина образования сверхстехиометрического, «перегруженного» молекулами карбамида комплекса в полной мере до сих пор не выяснена. Кроме того, измерение температур плавления соединений подобных комплексу $\text{MnBr}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$ показывает, что они равны 132-133°C, т.е. они соответствуют температуре перехода кристаллического карбамида в жидкое состояние. Другими словами, образование самого комплекса энергетически как бы не оправдывается.

Из вышеизложенного вытекает, что комплексы иона марганца, содержащие две, четыре, шесть и наконец, десять молекул карбамида являются объектом большого самостоятельного изучения, как с точки зрения теоретической квантовой химии, так и экспериментальных исследований.

1.2. Система $\text{ZnI}_2\text{-CON}_2\text{H}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 30°C

Исследованием равновесий в системе йодид цинка – карбамид-вода при 30°C установлено образование двух негидратированных координационных соединений $\text{ZnI}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$ и $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{CON}_2\text{H}_4$ конгруэнтно растворимых в воде. При концентрации 52,52% карбамида и 21,52% йодида цинка в системе образуется комплекс состава $\text{ZnI}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$. Ветвь кристаллизации данного комплекса простирается от 52% до 45% карбамида и от 21,5% до 40,14% йодида цинка. При содержании в растворе 39% карбамида и 41,5% йодида

цинка в системе формируется соединение $ZnI_2 \cdot 2CON_2H_4$. Оба комплекса растворяются в воде без разложения, что облегчает синтез этих соединений при изотермическом испарении соответствующих растворов.

1.3. Система $MnI_2-CON_2H_4-H_2O$ при $\theta^\circ C$

Результаты выполненных исследований этой системы показывают, что в системе наблюдается образование одного гидратированного соединения состава $MnI_2 \cdot CON_2H_4 \cdot H_2O$ и трех безводных комплексов $MnI_2 \cdot 10CON_2H_4$, $MnI_2 \cdot 6CON_2H_4$, $MnI_2 \cdot 4CON_2H_4$. Все комплексы растворяются в воде конгруэнтно и получены в свободном кристаллическом состоянии из водных растворов. Таким образом, диаграмма растворимости состоит из пяти ветвей кристаллизации, ограниченные четырьмя инвариантными точками.

Обращает внимание тот факт, что во всех трех системах образуются декакарбамидные комплексы типа $MnI_2 \cdot 10CON_2H_4$ температуры их плавления составляет $130^\circ C$, т.е. совпадают с точкой перехода тетрагонального карбамида в жидкое состояние. По этим признакам декакарбамидные комплексы йодида цинка и бромиды, йодида марганца можно отнести к клатратным (канальным) соединениям, которые, как правило, не могут существовать выше точки плавления кристаллического карбамида.

2. Синтез установленных в системах координационных соединений и выращивание из них монокристаллов из водных растворов

При исследовании систем $MnBr_2-CON_2H_4-H_2O$, $ZnI_2-CON_2H_4-H_2O$ и $MnI_2-CON_2H_4-H_2O$ нами было установлено образование комплексов марганца и цинка содержащих от двух до десяти молекул карбамида. Поскольку наибольший интерес представляют, так называемые сверхстехиометрические комплексы состава $MeX_2 \cdot 10 Urea$ (где $Me-Zn, Mn$; $X-I, Br$; $Urea$ -карбамид), то нами были предприняты попытки вырастить из них монокристаллы для рентгеноструктурного анализа, а для исследования других физико-химических свойств кристаллов, например термической устойчивости, ИК-спектров, пригодными являются и поликристаллы комплексов.

Методом понижения температуры насыщенных растворов, содержащих продукты взаимодействия карбамида и бромиды (йодида) марганца (цинка), выращены новые монокристаллы состава $MnI_2 \cdot 10CON_2H_4$, $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$ и $ZnI_2 \cdot 10CON_2H_4$ со средним размером $20 \times 25 \times 30$ мм³. Кристаллы достаточно устойчивы на воздухе и сохраняются длительное время.

Принцип выращивания монокристаллов заключается в том, что к раствору карбамида при 35° (т.е. выше комнатной температуры) постепенно

добавляются иодиды цинка, марганца, или бромид марганца, перемешиванием достигается равновесие при молярном соотношении соли к карбамиду 1:10 с образованием в растворе $ZnI_2 \cdot 10CON_2H_4$ и $MnI_2(Br_2) \cdot 10CON_2H_4$. После фильтрования раствор заливается в кристаллизатор, температура которого на 2-3⁰С выше намеченной температуры кристаллизации. Если же во время роста кристаллов наблюдается процесс гидролиза, то для подавления добавляется в раствор небольшое количество бромистой или йодистой кислоты.

Выращивание монокристаллов осуществляется на затравках из поликристаллов соответствующих комплексов методом снижения температуры со средней скоростью охлаждения 0,2 град/сут., линейная скорость роста при этом составляла 1 мм/сут. по верхней части кристалла. Выращивание монокристаллов можно осуществлять при постоянной температуре в герметичных сосудах, путем отбора конденсата (воды). Путем проведения первого варианта операции были получены небольшого размера хорошо ограниченные кристаллы всех трех декакарбамидных комплексов и подвергнуты рентгеноструктурному анализу.

3. Термолиз синтезированных комплексов

Для проведения термографических исследований были синтезированы в чистом кристаллическом состоянии комплексы $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$, $MnBr_2 \cdot 6CON_2H_4$, $MnBr_2 \cdot 4CON_2H_4$, $MnBr_2 \cdot 2CON_2H_4$, как характерные представители целого набора соединений, установленных нами на диаграммах растворимости соответствующих физико-химических систем.

На рис.2. представлена дериватограмма соединения $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$, как одного из образцов семейства декакарбамидных комплексов металлов, т.е. соединений «перегруженных» молекулами карбамида.

Эндотермический эффект при 130⁰С соответствует конгруэнтному плавлению соединения. Как видно из дериватограммы, в пределах этой температуры потеря в весе не наблюдается. Эффект, наблюдаемый, при 242⁰С на дериватограмме, вероятно, принадлежит аллофанамиду, образующемуся в результате разложения карбамида, содержащегося в составе комплекса. Термический эффект при 325⁰С возможно обусловлен превращением меламина ($C_6H_6N_6$) – одного из продуктов распада аллофанамиды, температура плавления которого составляет около 355⁰С. Конечными продуктами пиролиза, по-видимому, являются сложные оксиды марганца.

Своеобразна дериватограмма декакарбамида бромида марганца, она указывает на то, что температура конгруэнтного плавления равна 130⁰С, т.е. совпадает с температурой перехода в жидкое состояние, как чистого

кристаллического карбамида, так и его сверхстехиометрических комплексов с металлами (декакарбамидные).

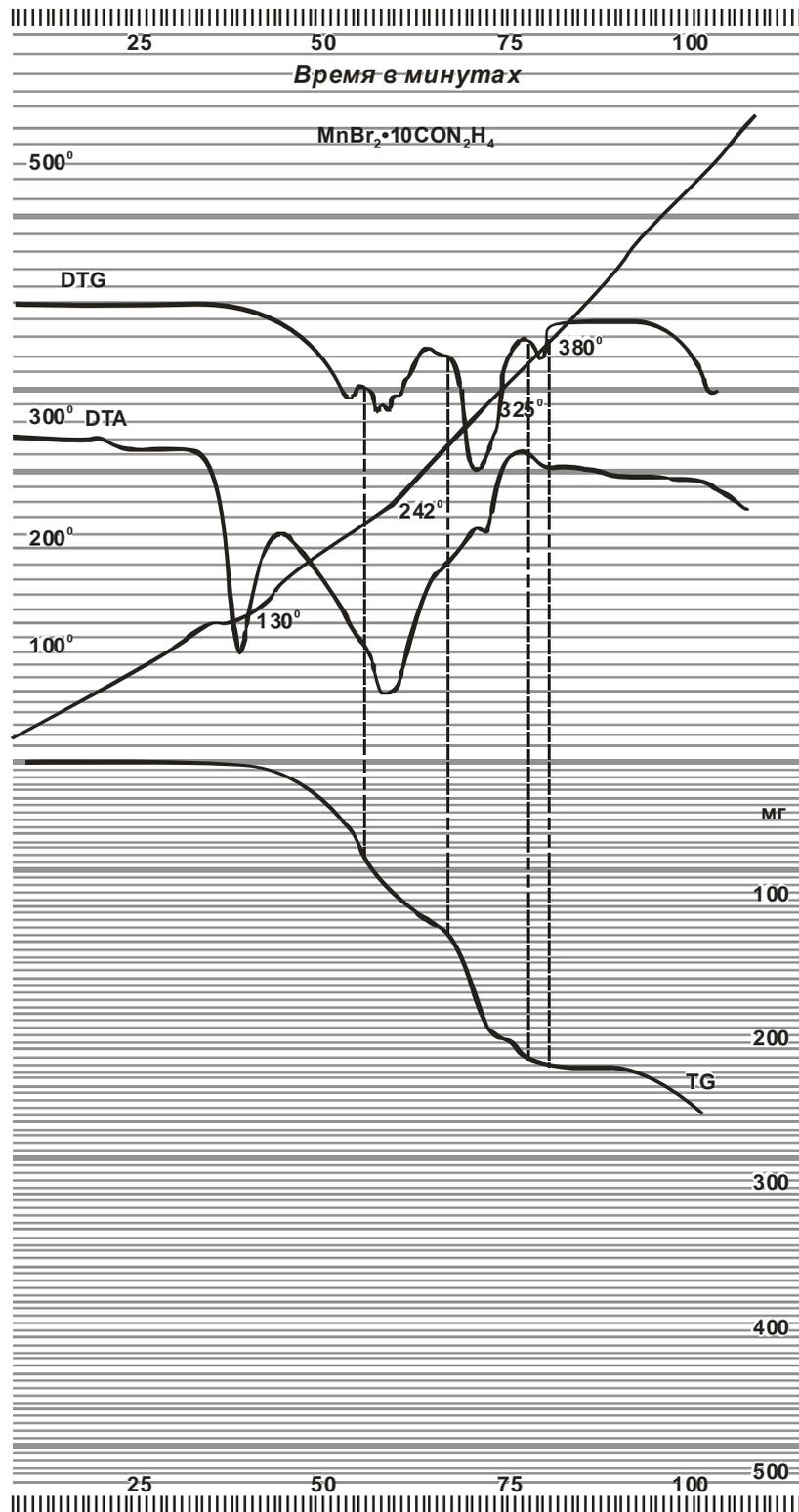


Рис.2. Дериwатограмма $\text{MnBr}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$

Таким образом, анализ экспериментальных данных по исследованию термической устойчивости синтезированных декакарбамидных комплексов показывает, что все они плавятся конгруэнтно в пределах температур 130-133°C, что указывает на некоторую однородность природы химической связи в них. Интересно отметить, что в ряду декакарбамидных комплексов температура их плавления не зависит от природы ни катиона, ни аниона с которыми карбамид в соединении. Так, визуальное наблюдение в пробирках за точкой плавления $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$, $ZnI_2 \cdot 10CON_2H_4$ и $MnI_2 \cdot 10CON_2H_4$ при помощи термометра показывает, что все эти кристаллы плавятся в гомогенную жидкость в интервале 130-133°C т.е. при точке перехода кристаллов чистого карбамида в жидкое состояние. Этот факт может служить серьезным аргументом в пользу принадлежности десятикарбамидных комплексов металлов к клатратным соединениям, поскольку они не могут плавиться выше точки плавления окружающего каркаса, образованного молекулами карбамида.

4. Колебательная (ИК) спектроскопия комплексов

ИК - спектры $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$. Обычно прессование в вакууме с бромистым калием не проходит для изучаемого соединения бесследно. По-видимому, растирание кристалла с бромидом калия и дальнейшее прессование может привести к изменению состава соединений. Поэтому для сопоставления, спектры исследованных соединений получены на образцах прессованных в бромистом калие (рис.3.) и виде взятых в виде эмульсии во фторированном вазелиновом масле (рис.4., табл.1.).

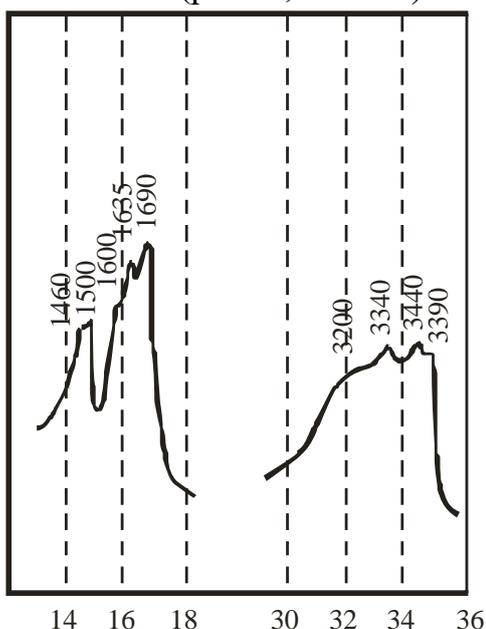


Рис.3. Инфракрасный спектр соединения $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$ с бромистым калием

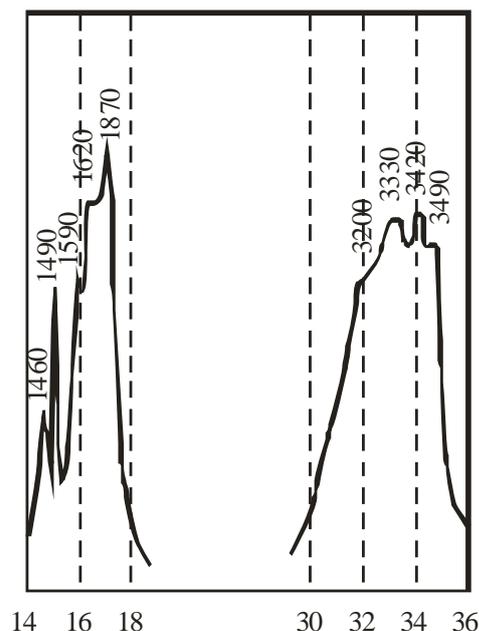


Рис.4. Инфракрасный спектр соединения $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$ в вазелиновом масле

Таблица 1

Спектры карбамида и его комплексов, взятых в виде эмульсии

Карбамид				частота в спектрах комплексов			
обозначения	Интерпретация частот	Симметрия колебаний	частота	MnBr ₂ ·6CON ₂ H ₄	MnBr ₂ ·10CON ₂ H ₄	MnBr ₂ ·4CON ₂ H ₄	MnBr ₂ ·2CON ₂ H ₄
γ ₁₂	τ(NH ₂)	A ₂	520 ср	530 ср	540 ср	540 ср	545 ср
ν ₇	δ(CH)	A ₁	557 са	560 сл	—	—	555 сл
ν ₁₈	w(NH ₂)	A ₂	572 ср	590 ср	615 ср	615 ср	635 ср
ν ₁₁	w(NH ₂)	B ₁	717 сл	720 сл	—	—	—
ν ₁₀	β(OCN)		789 ср	785 сл	770 сл	770 сл	770 сл
ν ₆	ν(CN)	A ₁	1005 сл	1028 сл	1040 ср	1040 с	1040 с
ν ₁₇		B ₁	1064 ср	965 сл	—	1000 сл	—
ν ₅	ρ(NH ₂)	A ₁ и B ₂	1153 с	1170 с	1170 с	1170 с	1175 с
ν ₁₆	ν(CN)	B ₂	1468 с	1480 с	1510 с	1510 с	1512 с
ν ₄	ν(CO)	A ₁	1606 с	1580 с	1565 с	1569 с	1555 с
ν ₁₅	δ(NH ₂)	B ₂	1631 с	1640 с	1580 с	1580 с	1580 с
ν ₃	δ(NH ₂),	A ₁	1686 с	1680 с	1640 с	1640 с	1640 с
	ν(CO)	A ₁	2019	2040	1660 сл	1660 сл	—
		B ₂	2062	2085	2080		
	ν ₁₆ +ν ₇	A ₁ и B ₂	2177	2180	2110		
	ν ₆ +ν ₁₇	A ₁ и B ₂	2212	2200	2190		
	ν ₅ +ν ₆	A ₁	2317	2315	2240	Частоты	
	ν ₅ +ν ₁₇	B ₂	2452	2490	2310	не	
	ν ₁₁ +ν ₄	B ₂	2632	2650	2540	измеря-	
	ν ₁₆ +ν ₆	A ₁	2700	2700	2600	лись	
	ν ₆ +ν ₁₅	A ₁ и B ₂	2805	2800	2700		
	ν ₃ +ν ₆		3263	3230	2790		
ν ₁ и ν ₂	ν ₁₅ +ν ₅	A ₁ и B ₂	3333	3350	3200	3210	3200
ν ₁₃ и ν ₁₄	ν ₃ +ν ₁₅	A ₁ и B ₂	3436	3480	3360	3360	3340
	ν(NH ₂)				3465	3460	3465
	ν(NH ₂)						

Несмотря на такие предосторожности, полоса, обусловленная антисимметричным колебанием ν NCN, оказывается двойной. Компоненты имеют примерно равную интенсивность. Низкочастотная из компонент совпадает с соответствующей полосой тетраэдрического карбамида.

Что касается высокочастотной компоненты (1510 см^{-1}), то она в определенной мере свидетельствует о взаимодействии с кислородом карбамида, причем взаимодействие более сильное, чем в тетрагональном карбамиде. Таким партнером может быть только металл (марганец). Понижение частоты $\nu\text{ C=O}$ до 1565 см^{-1} еще одно свидетельство. С другой стороны, мы видим высокочастотное плечо в области колебаний $\nu\text{ NH}_2$ у 3465 см^{-1} которое нужно связывать с почти свободной молекулой карбамида.

Таким образом, дублетная полоса $\nu\text{ NCN}$, длинноволновый сдвиг и высокочастотная компонента $\nu\text{ NH}_2$ - все это дает основание утверждать о том, что в изучаемом кристалле имеются два сорта карбамида. Один сорт составляют те молекулы, которые связаны с марганцем через кислород, другой – представляют молекулы, образующие внешнюю сферу, и, возможно, связанные через NH_2 группы с анионами.

В комплексе $\text{MnBr}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$ (рис.4.) соотношение интенсивности компонент дублета здесь примерно 4:6 или 3:7. Поскольку большей является высокочастотная компонента, то очевидно, что большая часть молекул связана прочно. Трудно представить, чтобы все десять молекул карбамида связаны с марганцем, максимальное координационное число которого равно шести. С другой стороны, по крайней мере некоторые из них находятся в обособленном состоянии. Это должно означать, по-видимому, то, что они образуют нечто вроде клатратного соединения с бромидом марганца. При этом, карбамид играет роль «хозяина», а металл (или соль)- «гостя».

Во всех этих комплексах – химическая связь осуществляется между кислородом карбонильной группы карбамида и металлом, а также обнаруживается наличие водородных связей между внешнесферными молекулами карбамида и октаэдрическим ионом.

5. Рентгеноструктурный анализ кристаллов клатратно – координационных соединений $\text{MnBr}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$, $\text{MnI}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$, $\text{ZnI}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$ и $\text{CoI}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$

Для расширения правомерности предположения о клатратно-координационном строении комплексов: $\text{MnBr}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$, $\text{MnI}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$, $\text{ZnI}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$, а также известный комплекс $\text{CoI}_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$ были подвергнуты рентгеноструктурному анализу.

В предварительном этапе РСА-определение параметров элементарной ячейки и пространственной группы кристаллов было замечено, что эти комплексы кристаллизуются в одной пространственной группе $P2_1/c$ ($Z=2$) и имеют приблизительно одинаковые параметры элементарной ячейки. Это можно заметить по данным табл.2., где приведены параметры элементарной

ячейки указанных кристаллов, полученные на рентгеновском дифрактометре. Наблюдаемые небольшие отличия в параметрах ячейки связаны с размерами заменяемых гостевых молекул – ионов металла и галогенов в клатрате.

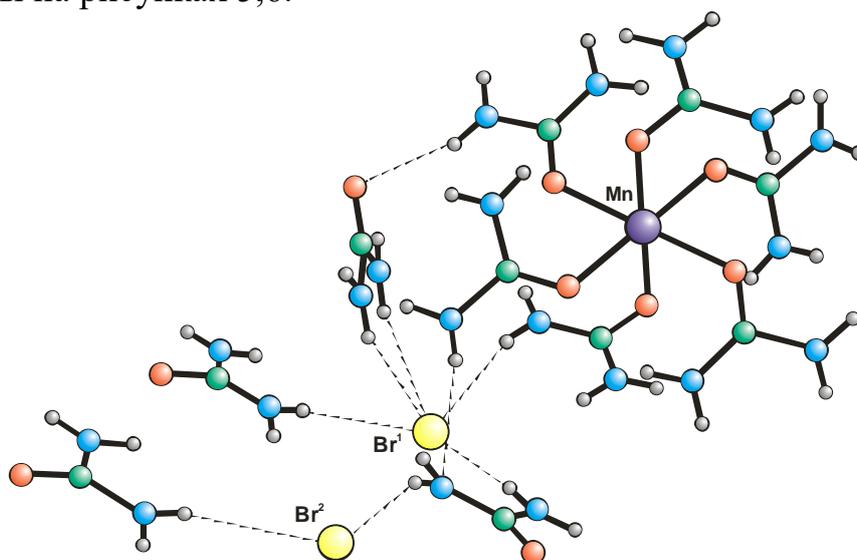
Таблица 2

**Кристаллографические данные комплексов
 $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$, $MnJ_2 \cdot 10CON_2H_4$, $ZnI_2 \cdot 10CON_2H_4$ и $CoI_2 \cdot 10CON_2H_4$**

Мол. фор.	$MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$	$MnJ_2 \cdot 10CON_2H_4$	$ZnI_2 \cdot 10CON_2H_4$	$CoI_2 \cdot 10CON_2H_4$
$a, \text{Å}$	9.76 (1)	9.75 (2)	9.82 (4)	9.83 (2)
$b, \text{Å}$	7.24 (2)	7.22 (2)	7.27 (3)	7.27 (2)
$c, \text{Å}$	23.84 (3)	23.76 (7)	23.93 (10)	24.09 (4)
α	90.0	90.0	90.0	90.0
β	96.0	95.8 (2)	96.1 (3)	98.06 (3)
γ	90.0	90.0	90.0	90.0
$V, \text{Å}^3$	1675 (5)	1664 (8)	1698 (13)	1723.5 (6)

На основании данных табл.2. можно утверждать о изоструктурности всех кристаллов. Это означает, что замена комплексообразующих металлов М(II), или замена галогена на другой галоген приводит лишь к небольшой деформации кристаллической решетки с сохранением в целостности всех основных звеньев структуры и системы Н-связей.

Однако, как видно из данных табл.2., параметры кристалла $CoI_2 \cdot 10CON_2H_4$ заметно различаются от наблюдаемых в остальных кристаллах. По этой причине и с целью подтверждения изоструктурности кристаллов проведен полный РСА комплексов марганца и кобальта. Пространственное строение комплекса в кристаллах $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$ и $CoI_2 \cdot 10CON_2H_4$ по данным РСА показаны на рисунках 5,6.

Рис.5. Пространственное строение комплекса $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$

В кристалле с бромидом марганца атом Mn находится в частной позиции, следовательно в независимой части ячейки еще находятся 5 молекул карбамида и ион Br. Таким образом три из пяти симметрически независимых молекул карбамида являются «внутрисферными», а две остальные – «внешнесферными» по отношению к атомам марганца. В комплексе, благодаря центра симметрии, шесть молекул карбамида внутрисферного координируются с металлом через атомы кислорода. Октаэдрическая координация Mn искажена незначительно.

Расстояния Mn-O отвечают длине обычной координационной связи в октаэдрических комплексах Mn(II) (табл.3).

Таблица 3

Длины связей и валентные углы октаэдрических комплексов марганца

Связи	Длины связей, в ангст.	Углы	Валентные углы, в градусах
Mn-O ¹	2,10(1)	O ¹ -Mn-O ²	86,1(6)
Mn-O ²	2,11(1)	O ¹ -Mn-O ³	88,1(6)
Mn-O ³	2,12(1)	O ² -Mn-O ³	92,0(6)

Октаэдрические комплексы располагаются в структуре MnBr₂·10CON₂H₄ колонками вдоль оси, подобно наблюдаемому в CoBr₂·10CON₂H₄.

Анализ кристаллической структуры CoI₂·10CON₂H₄ показал изоструктурность ее с кристаллами марганца. В кристалле с кобальтом атом Co также находится в частной позиции, следовательно в независимой части ячейки еще имеются 5 молекул карбамида и ион иода. В этом комплексе, подобно структуре MnBr₂·10CON₂H₄ шесть молекул карбамида «внутрисферного» типа координируется с металлом через атомы кислорода, а четыре остальные - являются «внешнесферными» по отношению к атомам кобальта.

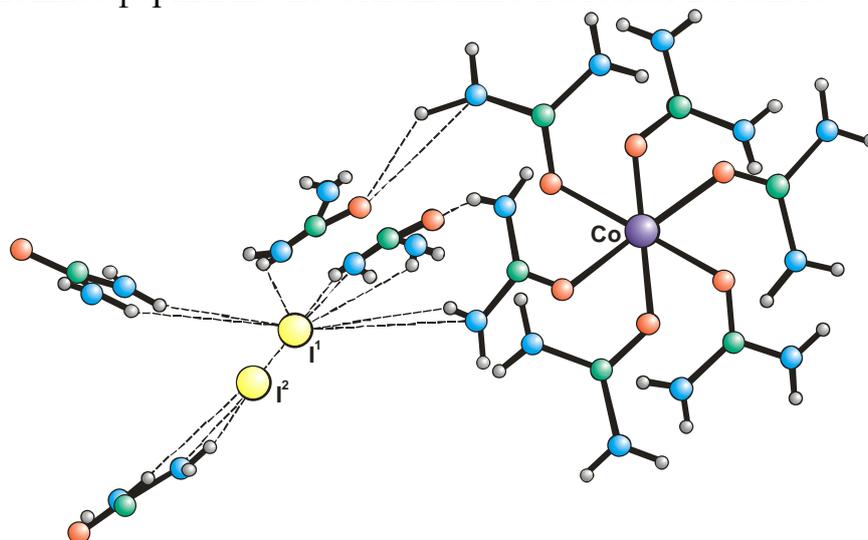


Рис.6. Пространственное строение комплекса CoI₂·10CON₂H₄

Октаэдрическая координация кобальта искажена незначительно. Расстояния Co-O отвечают длине обычной координационной связи в октаэдрических комплексах Co(II).

В общей системе водородных связей, пронизывающих структур кристаллов с марганцем и кобальтом, в первую очередь можно выделить ленты состоящих из карбамида, являющиеся стержневыми колоннами, к которым на разных высотах подвешиваются как ряды комплексов, так и зигзагообразные цепи иона галогена. Молекулы другого карбамида создают дополнительные поперечные крепления между комплексами, ионами галогена и лентами молекул карбамида. Вышеотмеченное с равным основанием относится ко всем кристаллам состава $M(\text{Hal})_2 \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$.

Таким образом, можно утверждать, что комплексы $M(\text{X}_2) \cdot 10\text{CON}_2\text{H}_4$, где X-галогены, образуют изоструктурные кристаллические серии клатратно-координационного строения.

6. Квантово-химические исследования комплексов цинка и марганца.

6.1. Дикарбамидные комплексы цинка $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{CON}_2\text{H}_4$ и $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{CON}_2\text{H}_4$.

Проведен сравнительный анализ структуры рассчитанного дикарбамидного комплекса цинка с известным из рентгеноструктурного анализа монокристалла комплекса. Установлено, что координация карбамида к центральному иону комплексообразователя осуществляется через атом кислорода карбонильной группы.

Равновесная конфигурация комплекса типа $[\text{Zn}\Gamma_2 \cdot 2\text{CON}_2\text{H}_4]$ где ($\Gamma = \text{Cl}, \text{I}$), определенная расчетным методом, представлена на рис.7. Карбамид, координируясь к центральному иону, сохраняет свое плоское строение. В целом пространственное строение комплексов – тетраэдрическое. Тетраэдрические углы ClZnCl равен 123° , ClZnO равен 105° и угол OZnO равен 98° , что типично для описания тетраэдрического строения комплекса.

При координации карбамида к металлу происходит изменение длины связей молекулы по сравнению со свободной молекулой: связь CO удлиняется от $1,235\text{\AA}$ до $1,248\text{\AA}$ в комплексе, а связь CN укорачивается от $1,393\text{\AA}$ до $1,331\text{\AA}$.

Вычисленные значения порядков связей показывают, что они у свободного и координационного карбамида изменяются следующим образом: порядок связи CO карбамида уменьшается от $1,713\text{\AA}$ до $1,597\text{\AA}$ при комплексообразовании, а порядок связей CN , NH незначительно повышается от $1,030\text{\AA}$ до $1,077\text{\AA}$ и от $0,919\text{\AA}$ до $0,940\text{\AA}$ соответственно.

Если проследить за тенденцией изменения длин и порядков связей при переходе от лиганда к комплексу, то можно заметить, что комплексообразование приводит к ослаблению связей CO и упрочнению связей CN и NH лиганда. Расхождение расчетных данных от полученных рентгеноструктурным анализом составляет менее $0,1\text{\AA}$ длин связей и примерно

4° для валентных углов, что находится в пределах допустимой ошибки метода исследования.

6.2. Тетра- и гесакарбамидные комплексы марганца $MnBr_2 \cdot 4CON_2H_4$ и $MnBr_2 \cdot 6CON_2H_4$

Квантово-химическая оптимизация всех геометрических параметров с целью достижения энергетического минимума, отвечающего за устойчивые равновесные конформации соединений марганца с карбамидом дала удовлетворительное описание электронного и пространственного строения следующих моделей соединения $MnBr_2 \cdot 4CON_2H_4$ и комплексного иона $[Mn \cdot 6CON_2H_4]^{2+}$.

Структуру октаэдрического комплекса $MnBr_2 \cdot 4CON_2H_4$ составляет четыре молекулы карбамида, связанные с центральным атомом через атомы кислорода и два атома брома непосредственно связанные с атомом металла (рис.8.).

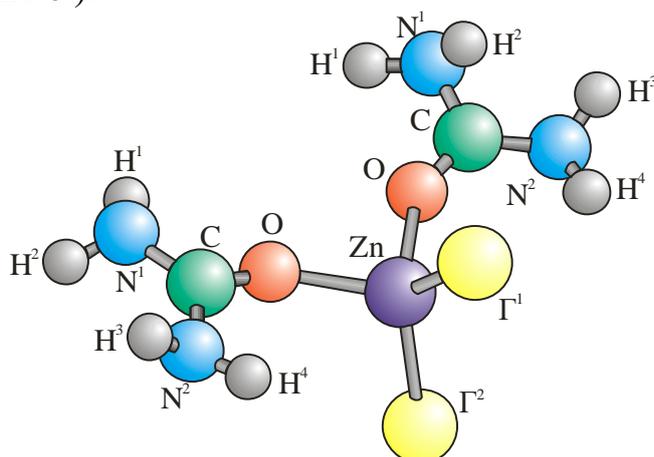


Рис.7. Пространственное строение дикарбамидных комплексов $[Zn\Gamma_2 \cdot 2CON_2H_4]$ где (Γ -Cl, I)

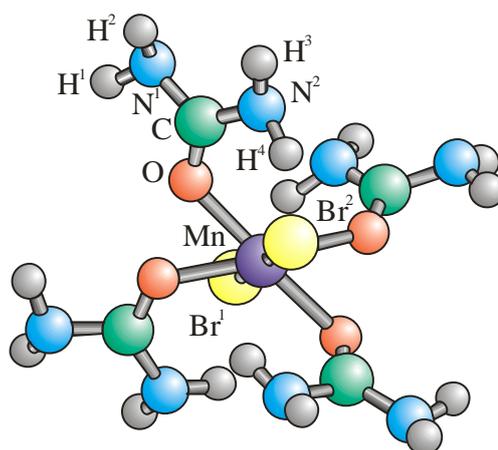


Рис.8. Пространственное строение комплекса $MnBr_2 \cdot 4CON_2H_4$

Квантово-химический расчет комплексного катиона $[Mn \cdot 6CON_2H_4]^{2+}$ показал, что в структуре его центральный ион (марганец) октаэдрически координирован шестью молекулами карбамида через атомы кислорода (рис.9.). Длины связей металл-карбамид отвечает длинам координационной связи и составляет $\sim 2 \text{ \AA}$.

Геометрические параметры в рассмотренных соединениях практически одинаковые. Отрицательные заряды на атомах кислорода и азота карбамида и положительные заряды также имеют незначительные различия, вычисленные порядки связей для молекул карбамида в различных комплексных соединениях марганца остаются практически неизменными.

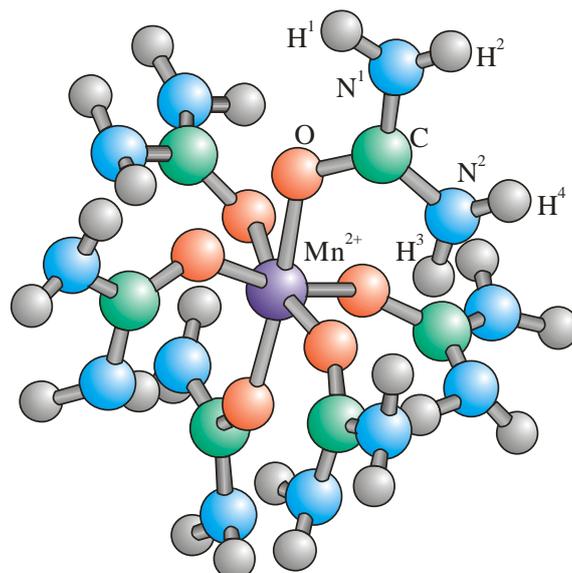


Рис.9. Пространственное строение комплексного иона $[Mn \cdot 6CON_2H_4]^{2+}$

Таким образом, анализ рассчитанных квантово-химических данных структур различного состава соединений марганца с карбамидом дает возможность заключить, что в соединениях содержащих октаэдрические комплексные иона $[Mn \cdot 6CON_2H_4]^{2+}$, где молекула карбамида монодентатно связана с атомом металла через кислород, становится предпочтительней по сравнению с другими строениями комплексов.

Следует отметить, что в работе также приведена сравнительная характеристика электронных и пространственных строений чистого формамида, карбамида, бензамида и комплексов некоторых переходных металлов с последним. Эти данные свидетельствуют о том, что наибольшую склонность к комплексообразованию среди этих лигандов проявляет карбамид. Поэтому более углубленное изучение комплексных соединений на основе формамида, бензамида и солей металлов, не вошло в объект настоящего исследования.

Выводы

1. Синтезированы комплексы состава: $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$, $MnBr_2 \cdot 6CON_2H_4$, $MnBr_2 \cdot 4CON_2H_4$, $MnBr_2 \cdot 2CON_2H_4$, $MnI_2 \cdot 10CON_2H_4$, $MnI_2 \cdot 6CON_2H_4$, $MnI_2 \cdot 4CON_2H_4$, $ZnI_2 \cdot 10CON_2H_4$ и $ZnI_2 \cdot 2CON_2H_4$, установленные при исследовании соответствующих водно-солевых систем методом растворимости. Выращены монокристаллы декакарбамидных соединений марганца и цинка.
2. Показано, что температура плавления декакарбамидных комплексов марганца, цинка равна 132° , что совпадает, как с температурой перехода

кристаллического карбамида в жидкое состояние, так и его клатратных соединений с парафинами.

3. Выяснено, что комплексы металлов содержащих две, четыре и шесть молекул карбамида относятся к типичным координационным соединениям и связь осуществляется по типу $Me \rightarrow O$. В сверхстехиометрических т.е. декакарбамидных комплексах обнаружены две разновидности форм карбамида – тетрагональная и гексагональная, что является косвенным признаком принадлежности десятикарбамидных комплексов к клатратам.

4. Проведен рентгеноструктурный анализ соединений $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$, $MnI_2 \cdot 10CON_2H_4$ и $ZnI_2 \cdot 10CON_2H_4$. На базе этих данных, а также основываясь на результатах дериватографии, ИК-спектроскопии, сделано заключение о принадлежности перечисленных комплексов к клатратно-координационным соединениям.

5. Показана перспективность использования квантово-химических расчетов для предсказания о возможности образования координационных соединений, а также для определения корректности ранее выполненных экспериментальных исследований в области структурной химии.

6. Высказано аргументированное предположение о перспективности применения процессов образования клатратно-координационных соединений при тонкой очистке металлов от примесей, а также для получения новых образцов, проявляющих повышенные люминесцентные свойства.

Основные результаты исследований отражены в следующих публикациях:

1. Геометрическая оптимизация молекул формамида и бензамида // Вестник ЖАГУ. – 2006. – №1. – С. 152-154.
2. Электронное и пространственное строение бензамидных комплексов переходных металлов // Известия КГТУ им. И. Раззакова. – 2006. – №9. – С. 21-24 (соавт.: Туленбаева М.А., Байдинов Т.М.).
3. Координационные соединения солей металлов, «перегруженные» молекулами карбамида // Химический журнал Казахстана. – Алматы, 2007. – №3. – С. 232-234 (соавт.: Сулайманкулов К.С., Камалов Ж.К.).
4. Квантово-химический расчет комплексного соединения хлорида цинка с карбамидом $[ZnCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2]$ // Вестник ЖАГУ. – 2008. – №1. – С. 148-151.
5. Электронное и пространственное строение карбамидных комплексов цинка и кадмия // Вестник ЖАГУ. – 2008. – №1. – С. 156-158.
6. Синтез ди-, тетра-, гекса-, декакарбамидных комплексов бромид марганца // Известия ОшТУ. – 2008. – №1. – С. 154-156 (соавт.: Сулайманкулов К.С., Камалов Ж.К.).

7. Синтез йодидных комплексов цинка и марганца с карбамидом // Известия НАН КР. – 2008. – №3. – С. 47-49 (соавт.: Сулайманкулов К.С., Камалов Ж.К.).
8. Квантово-химическое исследование комплексных соединений марганца с карбамидом // Известия НАН КР. – 2008. – № 4. – С. 65-68.

КОРУТУНДУ

Исмаилова Чынар Шаймерденовнанын «Марганецтин, кобальттын жана цинктин карбамид менен түзгөн клатраттык-координациялык бирикмелери (синтези, структурасы, касиеттери)» деген темадагы 02.00.01-органикалык эмес химия жана 02.00.04-физикалык химия адистиктери боюнча химия илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасына сунуш кылынган диссертациясына берилди

Негизги сөздөр: карбамид, галогениддер, декакарбамиддер, тең салмактуулук, клатраттар, бирикмелер, комплекс пайда кылуучу, лиганд, октаэдр.

Изилдөөнүн объектиси: карбамид, марганецтин галогениддери жана алардын киргизилүүчү бирикмелери (клатраттары).

Иштин максаты: марганецтин, цинктин клатраттык координациялык бирикмелерин синтездөө, изилдөө. Монокристаллдарды өстүрүү жана алардын структураларын рентгеноструктуралык анализ менен изилдөө. Алынган жаңы координациялык бирикмелерди практика жүзүндө пайдалануу жолдорун табуу.

Изилдөө ыкмалары: химиялык, физико-химиялык анализ, изотермикалык буулантуу, ИК-спектроскопия, дериватографиялык анализ, рентгеноструктуралык анализ жана кванттык-химиялык эсептөө.

Изилдөө жабдуулары: термостат, спектрофотометр UR-20, дифрактометр CCD Xcalibur (Oxford Diffraction), дифрактометр Stoe Stodi-4 (T=300K, графиттен жасалган монохроматор), дериватограф System L. Erdey;

Изилдөөнүн натыйжасында он комплекстин пайда болушу аныкталды. Алардын бардыгы поликристаллдык абалда синтезделген. Он карбамиддүү кошулмалардан монокристаллдар өстүрүлгөн. Алардын термикалык касиеттери изилденген, химиялык байланыштын локализацияланган орду аныкталган. Дериватографиялык, термелүү спектроскопиялык жана рентгеноструктуралык анализдөө усулдары менен декакарбамиддик комплекстердин клатраттык-координациялык бирикмелерге тиешелүү экендиги далилденген.

Колдонуу аймагы: металлургия, люминофордук өндүрүш.

РЕЗЮМЕ

диссертации Исмаиловой Чынар Шаймерденовной на тему: «Клатратно-координационные соединения марганца, кобальта и цинка с карбамидом (синтез, структура, свойства)» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.04 – физическая химия

Ключевые слова: карбамид, галогениды, декакарбамиды, равновесие, клатраты, соединения, комплексообразование, лиганд, октаэдр.

Объект исследования: карбамид, галогениды марганца и их соединения включения (клатраты).

Цель работы: синтез, исследование клатратно-координационных соединений марганца, цинка. Выращивание монокристаллов и изучение их структуры рентгеноструктурным анализом. Изыскание путей практического использования полученных новых координационных соединений.

Методы исследования: химический, физико-химический анализ, изотермического испарения, ИК-спектроскопия, дериватографический анализ, рентгеноструктурный анализ и квантово-химический расчет.

Исследовательское оборудование: термостат, спектрофотометр UR-20, дифрактометр CCD Xcalibur (Oxford Diffraction), дифрактометр Stoe Stodi-4 (T=300K, графитовый монохроматор), дериватограф System L. Erdey;

В результате исследования установлено образование десяти комплексов. Все они синтезированы в поликристаллическом состоянии. Из десятикарбамидных соединений выращены монокристаллы. Изучены термические свойства их, определено место локализации химической связи. Методами дериватографии, колебательной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа доказана принадлежность декакарбамидных комплексов к клатратно-координационным соединениям.

Область применения: металлургия, люминофорная промышленность.

RESUME

of the dissertation of Ismailova Chinar Shaymerdenovna on the theme “clathrate-coordination compounds of manganese, cobalt and zinc with carbamide (syntheses, structure, characteristic)” presented for candidate of chemical science degree on specialty 02.00.01 – inorganic chemistry and 02.00.04 – physical chemistry.

Key words: carbamide, halogenide, dekarbamides, equilibrium, clathrate, compound, complexing, ligand, octahedron.

Object of research: carbamide, halogenide of manganese and their inclusion complex (clathrates).

Purpose of research: synthesis, research of clathrate-coordination compounds of manganese and zinc. Single crystal growing and research their structures with X-ray analysis. Prospecting the ways of the practical use got new complex coordination compound.

Method of investigation: chemical, physicochemical analysis, isothermal fume, infrared-spectroscopy, derivatographycal analyses, X-ray analyses and quantum-chemical accounts.

Research equipment: thermostat, spectrophotometer UR-20, diffractometer CCD Xcalibur (Oxford Diffraction), diffractometer Stoe Stodi-4 (T=300K, graphitic monochromator), derivatograph System L. Erdey;

Formation ten complexes is installed as a result of research. All of these synthesized in polycrystalline condition. From dekacarbamides of the join grow a single crystal. The studied thermal characteristic them, is determined place to localizations chemical relationship. The methods of derivatography, oscillatory spectroscopy and X-ray of the analysis is proved attribute dekacarbamide complex to clathrate-coordination compounds.

Field of using: metallurgy, luminiferous industry.

Yucufz

