

**КЫРГЫЗСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ЖУСУПА БАЛАСАГЫНА**

**На правах рукописи
УДК: 544.344: 546(575.2) (04)**

САПАЛОВА САЛТАНАТ АСАНОВНА



**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ,
СОДЕРЖАЩИХ АМИДЫ КИСЛОТ,
СОЛИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.01 - неорганическая химия

**Диссертация
на соискание ученой степени кандидата химических наук**

**Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент**

Байдинов Туратбек Байдинович

БИШКЕК – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1 Строение и свойства формамида.....	11
1.2 Физико-химические свойства N,N-диметилформамида.....	13
1.3 Строение и свойства N,N-диметилацетамида.....	15
1.4 Координационные соединения формамида с неорганическими солями.....	17
1.5 Координационные соединения N,N-диметилформамида с неорганическими солями.....	27
1.6 Координационные соединения N,N-диметилацетамида с неорганическими солями.....	32
ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	41
Объект исследования.....	41
Предмет исследования.....	41
2.1 Методики исследования тройных водных систем, определения состава жидких и твердых фаз.....	41
2.2 Методики определения растворимости в органических растворителях, плотности, удельного и молекулярного объемов кристаллов синтезированных соединений.....	42
2.3 Методы и аппаратура для анализа образующихся новых комплексных соединений.....	43
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ СОБСТВЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	47
3.1 Фазовые равновесия тройных систем из хлоридов магния, кальция, сульфатов меди, цинка, нитрата кадмия, формамида, N,N-диметилформамида, N,N-диметилацетамида и воды при 25°С.....	47

3.1.1	Фазовые равновесия в системе $\text{MgCl}_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	47
3.1.2	Фазовые равновесия в системе $\text{MgCl}_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	49
3.1.3	Фазовые равновесия в системе $\text{MgCl}_2 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	50
3.1.4	Фазовые равновесия в системе $\text{CaCl}_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	52
3.1.5	Фазовые равновесия в системе $\text{CaCl}_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	55
3.1.6	Фазовые равновесия в системе $\text{CaCl}_2 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	56
3.1.7	Фазовые равновесия в системе $\text{CuSO}_4 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	58
3.1.8	Фазовые равновесия в системе $\text{CuSO}_4 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	60
3.1.9	Фазовые равновесия в системе $\text{CuSO}_4 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	62
3.1.10	Фазовые равновесия в системе $\text{ZnSO}_4 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	63
3.1.11	Фазовые равновесия в системе $\text{ZnSO}_4 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	65
3.1.12	Фазовые равновесия в системе $\text{ZnSO}_4 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	66
3.1.13	Фазовые равновесия в системе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	68
3.1.14	Фазовые равновесия в системе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	69
3.2	Физико-химическая характеристика синтезированных	

соединений.....	73
3.2.1 ИК-спектры поглощения амидов и синтезированных металлоамидных соединений	75
3.2.2 Дериватографический анализ.....	96
3.2.3 Рентгенографический анализ комплексных соединений	108
3.2.4 Электронное строение формамидных комплексов магния, кальция, меди, цинка	125
3.2.5 Перспективы и возможности использования синтезированных комплексов в животноводстве и растениеводстве	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	138
ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ	139
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	140

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ФА – формамид

ДМФА – диметилформамид

ДМАА – диметилацетамид

К – кельвин

Å – ангстрем

ИК – инфракрасный

УФ – ультрафиолетовый

ДТА – дифференциальный термический анализ

ТГ – термогравиметрический

ДТГ – дифференциальный термогравиметрический анализ

МАА – метиленацетамид

КР – комбинационное рассеяние

e^- - единица измерения атома

ПМР – прямой магнитный резонанс

РЗЭ – редкоземельные элементы

ЛД – летальная доза

ЕД – эффективная доза

НД – некротическая доза

м/кг – миллиграмм на килограмм

ДЭА – диэтилацетамид

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

hkl – индексы Миллера для плоскости

a, b, c – длины осей

θ – угол между падающим лучом и плоскостью кристалла

d – расстояние между плоскостями в кристалле

λ – длина волны рентгеновского излучения

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Синтез и изучение координационных соединений для использования их в сельском хозяйстве, ветеринарии и медицине являются одним из актуальных направлений современной неорганической химии. Различие свойств органических и неорганических солей и их сочетание в координационных соединениях дают возможность не только получить новые вещества, но и выявить участие комплексных соединений в химико-биологических процессах. Данные по исследованию влияния различных по природе заместителей в молекулах амидов на их взаимодействие с солями «металлов жизни» могут способствовать внесению большой ясности в процесс образования комплексов, представляющих интерес в прикладном отношении. По этой причине исследование процесса комплексообразования ионов металлов с амидами кислот представляет определенный интерес.

К настоящему времени детально исследованы взаимодействия ацетамида и, в определенной степени, формамида с солями металлов. Вместе с тем сведения о комплексных соединениях амидов и их производных являются ограниченными. Исследование процесса комплексообразования солей двухвалентных металлов с формамидом, диметилформамидом, диметилацетамидом позволяет выявить роль алкильного радикала на физико-химические свойства и строение комплексов. Выбор неорганических компонентов обусловлен тем, что соли магния, кальция и переходных металлов играют важную роль в жизнедеятельности растений и животных. В этой связи проведение целенаправленных исследований по синтезу, изучению строения, свойств, поиску практических аспектов применения комплексов амидов с солями двухвалентных металлов, в том числе металлов «жизни», представляет собой актуальную в научном и практическом отношениях задачу.

Связь темы диссертации с приоритетными научными направлениями, научными проектами. Работа выполнена в соответствии с

планом НИР кафедры неорганической химии и химической технологии КНУ им. Ж. Баласагына по теме: «Взаимодействие солей переходных металлов с кислород-, азот- и серосодержащими лигандами» (№ гос. регистрации 79073891), грантами Министерства образования и науки Кыргызской Республики на проекты: «Разработка научных основ синтеза и получения биологически активных соединений с целью создания препаратов пролонгированного действия» (2007-2009 гг., Договор МО ПМБН от 08.01.2007 г.), «Координационные соединения би- и трехвалентных металлов как стимуляторы роста и развития растений и животных» (№ гос. регистрации 0005789, 2010-2012 г.г.), «Исследование процессов комплексообразования солей d- и f-элементов с амидами и их производными с целью получения новых биологически активных веществ» (2013, № гос. регистрации 0007000, 2015 г № гос. регистрации 0007177), «Физико-химические основы синтеза биологически активных соединений на основе амидов и неорганических солей и их свойства» (№ гос. регистрации 0007175, 2016 г).

Цель исследования. Получение новых комплексных соединений солей двухвалентных металлов с амидами кислот, установление их составов, изучение свойств и строения.

Задачи исследования:

1. Методом растворимости изучить взаимодействия хлоридов магния, и кальция, сульфатов меди и цинка, нитрата кадмия с формамидом, диметилформамидом, диметилацетамидом, соответственно. Установить концентрационные пределы образования, характер растворения в воде и оптимальные условия кристаллизации комплексов из насыщенных растворов.

2. Методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа дать характеристику термической устойчивости синтезированных координационных соединений, получить кристаллографические данные новых твердых фаз.

3. При использовании ИК-спектроскопии, квантово-химических расчетных методов определения геометрических и электронных характеристик

новых комплексных соединений (на примере формамида и его координационных соединений) изучить их строение, возможный способ координации лиганда к комплексообразователю.

4. Исследовать биологическую активность синтезированных комплексов для получения на их основе новых биологически активных препаратов.

Научная новизна. Впервые методом растворимости при 25⁰С проведены систематические исследования четырнадцати тройных водно-солевых систем, включающих хлориды магния и кальция, сульфаты меди и цинка, нитрат кадмия, формамид, диметилформамид, диметилацетамид. Установлено образование и определены оптимальные условия кристаллизации тринадцати новых комплексов: $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{L}$, (L – HCONH_2 , $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$); $\text{MeX}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$, (Me – Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ; X – 2Cl^- , SO_4^{2-}); $\text{MeX}_2 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (Me – Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} ; X – 2Cl^- , SO_4^{2-} , 2NO_3^- ; L – $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$). Разграничены концентрационные пределы выделения и определен тип растворимости комплексов. Различными методами физико-химического анализа идентифицирована индивидуальность полученных комплексов. Впервые полуэмпирическим квантово-химическим методом на примере формамида определены равновесные конфигурации его комплексных соединений с Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Найдены длины и кратность связей, валентные углы, эффективные заряды атомов в исследуемых комплексах. По совокупности данных ИК-спектроскопии, квантово-химических расчетов предложен способ координации донорных атомов лиганда с металл-ионами и оптимизированы конфигурации полученных соединений. Проведены биологические испытания комплексов диметилформамида с хлоридами магния и кальция, сульфатом меди (II). Установлено, что данные соединения обладают ростостимулирующими и антигельминтными свойствами.

Практическая значимость полученных результатов. Полученные результаты исследования об условиях образования, синтеза, состава, строения и свойствах комплексных соединений металлов, о характере координации амидов представляют собой несомненный вклад в развитие

координационной химии, могут быть использованы в спецкурсе по координационной химии программы подготовки магистров по направлению «Химия». Данные квантово-химических исследований амидов и их комплексных соединений необходимы при оценке прочности химических связей, свойств, строения координационных соединений металлов с другими амидными лигандами.

На основании изучения биологической активности и токсичности новое соединение $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ рекомендовано как эффективный антигельминтный препарат. На способ применения этого соединения получен патент Кыргызской Республики №1746. Соединения $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ могут быть использованы в качестве эффективных стимуляторов роста и развития пшеницы и сахарной свеклы при предпосевной обработке семян.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- Синтез, определение составов тринадцати новых координационных соединений на основе хлоридов магния и кальция, сульфатов меди и цинка, нитрата кадмия, формамида, N,N-диметилформамида, N,N-диметилацетамида и воды.
- Доказательство индивидуальности синтезированных новых комплексных соединений совокупностью современных физико-химических методов исследования: колебательная спектроскопия, термогравиметрия, рентгенофазовый анализ, метод растворимости.
- Пространственные электронные характеристики формамида и его комплексов на основе квантово-химических расчетов.
- Практическое применение синтезированных комплексных соединений в качестве новых биологически активных препаратов.

Личный вклад соискателя. Автором непосредственно проведен весь химический эксперимент. Впервые экспериментально изучены гетерогенные равновесия в четырнадцати тройных водных системах с участием формамида, диметилформамида, диметилацетамида и неорганических солей. Соискателем

установлены составы комплексных соединений, исследованы их физико-химические свойства с помощью современных методов исследования. Проведен анализ полученных данных, которые были сформулированы в виде основных положений диссертации, составляющих ее новизну и практическую значимость, а также обобщены и опубликованы полученные результаты. Автором проведено испытание биологической активности комплексных соединений.

Апробация результатов исследования. Материалы диссертационной работы докладывались на международных и республиканских конференциях: «Научно-практическая конференция молодых ученых КНУ им. Ж. Баласагына», Бишкек, 2007-2022.; «Республиканская научно-практическая конференция: Проблемы и перспективы», посвященная юбилею Исык-Кульского государственного университета им. К. Тыныстанова, Каракол, 2010; «Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых: Молодежь и инновации в области химии», посвященная Международному году химии, Алматы, 2011; «Международная научно-практическая конференция: Проблемы современной координационной химии», Душанбе, 2011; «Международная научная конференция: Актуальные научные исследования в современном мире», Переяслав-Хмельницкий, Украина, 2018.

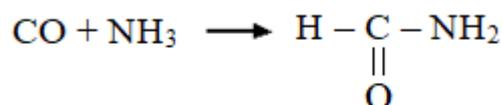
Полнота отражения результатов диссертации в публикациях. По результатам исследований опубликовано 15 статей в материалах международных конференций, в рецензируемых научных журналах, индексируемых системами РИНЦ, из них 13 статей опубликованы в рекомендованных НАК ПКР изданиях. Получен патент Кыргызской Республики.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, практических рекомендаций, списка используемых источников. Диссертация изложена на 157 страницах компьютерного текста, содержит 61 рисунок, 45 таблиц, список использованных источников включает 147 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Строение и свойства формамида

Формамид (амид муравьиной кислоты, метанамид) – HCONH_2 бесцветная, не имеющая запаха, гигроскопическая жидкость. Температура плавления $2,5-2,6^\circ\text{C}$, температура кипения $210,5^\circ\text{C}$, смешивается с водой и спиртами. Применяют в качестве растворителя и исходного вещества в органическом синтезе [1]. Получают формамид, действуя на аммиак окисью углерода в присутствии малых количеств алкоголята натрия

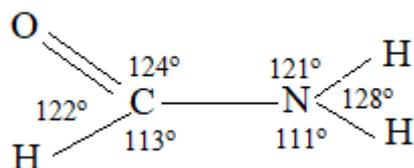


Кристаллическая структура формамида исследована в работе [2]. Формамид (ФА), являясь хорошим растворителем и комплексообразователем, образует многочисленные сольваты и координационные соединения с различными s-, p-, и d-металлами. В литературе описаны различные комплексные соединения формамида с сульфатами, хлоридами и оксалатами металлов. ФА в зависимости от природы металла может координироваться через атом кислорода карбонильной группы [3].

Электронографическое изучение газообразного формамида [4] показало, что межатомное расстояние $\text{C}-\text{N} - 1,368\text{\AA}$; $\text{C}=\text{O} - 1,212\text{\AA}$; $\text{N}-\text{H} - 1,027\text{\AA}$; $\text{C}-\text{H} - 1,125\text{\AA}$, $\text{N}-\text{C}=\text{O} - 125^\circ$, $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ (в цис положении $\text{C}=\text{O}$) – $118,7^\circ$ и $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ (в транс - положении $\text{C}=\text{O}$) – $119,7^\circ$.

Как видно, в газообразном состоянии расстояние связи $\text{C} - \text{N}$ на $0,049\text{\AA}$ длиннее, а $\text{C} = \text{O}$ связи на $0,031\text{\AA}$ короче, чем в кристаллическом состоянии формамида. Это свидетельствует о том, что каждая молекула формамида, выступая в качестве донора и акцептора протонов, может образовать четыре водородные связи с соседними молекулами формамида.

Структурные исследования [5-6] и теоретические расчеты [7] указывают, что формамид имеет резонансно стабильную, планарную структуру со следующими углами:



Согласно Костейну и Даулингу [8], молекула формамида является не совсем плоской, H₂N – С группа образует тупую пирамиду, а N – СНО группа практически плоская. Результатами *ab initio* изучения [7, 9] показано, что при димеризации формамида посредством водородной связи наблюдается значительное смещение электронной плотности от С = О связи к С–N связям. Вращение по амидной связи в значительной степени заторможено, имеется энергетический барьер, равный 18,2 ккал/моль, препятствующий вращению вокруг С–N связи амидной группы. Вследствие этого связь С–N имеет некоторый характер двоевязанности.

В литературе имеются сведения о структуре и межмолекулярных взаимодействиях в жидком формамиде [10-15]. Авторы этих работ утверждают, что формамид представляет собой сильно ассоциированную жидкость, однако мнения относительно состава и формы ассоциатов, системы водородной связи и надмолекулярной структуры расходятся. Так, цис- и транс-протоны молекул формамида (относительно С = О связи) могут участвовать в образовании водородной связи [11]. Молекулы формамида могут быть связаны одной водородной связью, включающей транс-протон, и образовывать линейный комплекс, или двумя водородными связями, включающими цис-протоны в циклическом димере.

Авторы [12, 13] предполагают, что в жидкости наряду с линейно связанными молекулами, образующими плоские сетки, присутствуют и циклические димеры. Согласно [14] система водородных связей имеет трехмерную структуру, содержащую как цепочки водородных Н -связей, так

и замкнутые циклы, среди которых наиболее часто встречаются димеры. По мнению авторов [15] цепочечные ассоциаты преобладают над циклическими димерами. Следует отметить интерпретацию результатов измерения времен релаксации методами ЯМР спектроскопии [10], которые указывают, что жидкий формамид на 95% состоит из молекул, ассоциированных в шестиугольные замкнутые циклы, в них водородные связи образуются только через атомы водорода, находящиеся в транс - положении к кислороду амидной группы. В работе [15] отмечается, что структура жидкого формамида очень схожа со структурой воды, представляя собой сильно разветвленную сплошную сетку водородных связей.

Электронное строение формамида описано в работе [19]. Распределение электронной плотности в амидной группе, включенной в гомо-полипептидную цепь, исследовано методом МО ЛКАО [20]. Наборы эффективных зарядов на атомах формамида и амидной группы представлены в табл.1.1.

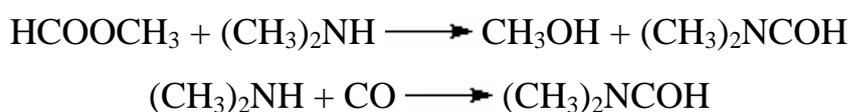
Таблица 1.1 - Заряды на атомах формамида (e^- , ед. измерения,)

Атом	Согласно работе [19]		Согласно работе [20]		
			σ -заряд	π -заряд	Общий заряд
O	-0,403	-0,429	-0,074	-0,348	-0,422
C	+0,389	+0,295	+0,110	+0,208	+0,318
H ₃	+0,076	+0,134	-	-	-
N	-0,608	-0,745	-0,342	+0,140	-0,202
H ₄	+0,273	+0,362	-	-	-
H ₅	+0,273	+0,382	+0,204	-	+0,204

1.2 Физико-химические свойства N,N-диметилформамида

N,N -диметилформамид (ДМФА) – бесцветная подвижная жидкость со слабым специфическим запахом, температура плавления -61°C , кипения 153°C (760 мм. рт. ст.), плотность $d^{25} = 0,9445 \text{ г/см}^3$, показатель преломления $n^{25} = 1,4269$, вязкость – 0,796 спуаз, диэлектрическая проницаемость – 36,71, удельная электропроводность – $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1} \cdot \text{ом}^{-1}$ при 25°C , донорное число –

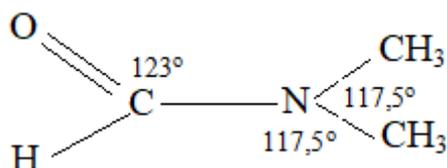
27,0. ДМФА смешивается с водой, спиртом, ацетоном, эфиром, сероуглеродом и галогенсодержащими и ароматическими соединениями. Хорошо растворяет ацетилен и ацетиленовые соединения, винилакриловые смолы, нитроцеллюлозу, многие красители, на холоде растворяет лигнин. Диметилформамид перегоняется без разложения при обычном давлении, в нормальных условиях не гидролизует, а в щелочной среде гидролизует. Получают диметилформамид взаимодействием метилформиата и диметиламина при обычном или несколько повышенном давлении, а также карбоксилированием диметиламина под давлением [21]:



ДМФА применяется в качестве растворителя при получении полиакрилонитрильного волокна, полиуретанов, селективного растворителя вместо ацетона при выделении ацетилена из газовых смесей, для растворения красителей при крашении кожи, бумаги, древесины, вискозы и других; для абсорбции HCl , SO_2 и других кислотных газов, как добавка для ускорения желатинизации, в производстве взрывчатых веществ [21].

Электронографическое исследование строения молекул диметилформамида проведено в работе [24]. Получены следующие межатомные расстояния и углы: $(\text{C} - \text{H}) = 1,09\text{\AA}$; $(\text{C} - \text{O}) = 1,20\text{\AA}$; $(\text{C} - \text{N}) = 1,34\text{\AA}$; $(\text{C} - \text{N}) = 1,45\text{\AA}$; $\angle \text{OCN} = 123^\circ$; $\angle \text{CNC} = 117,5^\circ$:

Атомы $\text{O} - \text{C} - \text{N}$ лежат в одной плоскости



Найденные параметры амидной группы согласуются с данными работы Костейна и Даулинга [8], которые были получены при исследовании микроволновых спектров 10 изотопных молекул формамида. Неплоская

конфигурация связей атома азота в N,N-диметилформамиде близка к аналогичной в формамиде.

Структура N,N-диметилформамида является промежуточной между $O = CH - NC_2H_6$ и $^-O - CH = NC_2H_6$ с большим вкладом полярной формы. Вклад биполярных структур может быть существенным только при условии копланарности, которому отвечают молекулы N,N-диметилформамида. В пользу ионной резонансной формы диметилформамида также сделали заключение и авторы работы [23], на основании данных ЯМР-спектроскопического исследования комплексообразования ряда солей в диметилформамиде.

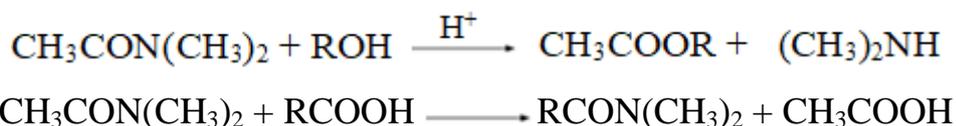
Плотность, температурная зависимость вязкости формамида, диметил- и диэтилформамида были исследованы в работе [24]. Рассматриваемые амиды являются полярными соединениями, характеризующимися определенными значениями энергии ассоциации E_a . Однако полученные данные свидетельствуют, что энергия взаимодействия между молекулами N,N-диметилформамида существенно меньше, чем в двух других случаях. Сравнительно небольшая величина энергии межмолекулярной ассоциации, равная 265 ккал/моль, обусловлена, по мнению авторов, тем, что прочность связи между молекулами диметилформамида определяется, главным образом, ван-дер-ваальсовыми силами. Однако это не согласуется с результатами работы [25], где предполагается наличие между молекулами N,N-диметилформамида водородных связей.

По данным Геллера [24], радиус молекул формамида равен 1,57 Å, а диметилформамида – 1,96 Å. Молекулы N,N-диметилформамида расположены менее плотно по сравнению с формамидом, так как в последнем происходит более интенсивное межмолекулярное взаимодействие за счет водородных связей.

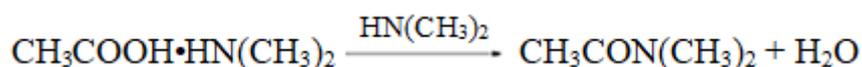
1.3 Строение и свойства N,N-диметилацетамида

N,N-диметилацетамид (диметиламид уксусной кислоты)
 $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, молекулярная масса 87,12; бесцветная гигроскопическая жидкость; т. пл. -20°C , т. кип. $165,5^\circ\text{C}$; d_4^{25} 0,9366; n_D^{25} 1,4356; η 0,92 мПа·с; γ 32,473 мН/м (30°C); $t_{\text{крит.}}$ 385°C . $p_{\text{крит.}}$ = 4,02 МПа; $\Delta H^\circ_{\text{исп.}}$ 43,1 кДж/моль, $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ = -229,20 кДж/моль; C_p° 175,11 Дж/(моль· $^\circ\text{C}$) для пара 117,611); S°_{298} 3256,8 Дж/(моль· $^\circ\text{C}$); ϵ 37,8; μ $1.64 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Смешивается с водой, ароматическими углеводородами и другими органическими растворителями. Хорошо растворяет ненасыщенные алифатические углеводороды и многие неорганические соединения, ограниченно-парафиновые углеводороды. Образует азеотропную смесь с уксусной кислотой (21,7% по массе кислоты, т. кип. $170,8^\circ\text{C}$) [24].

N,N-диметилацетамид – типичный представитель N,N-дизамещенных амидов карбоновых кислот. Очень слабое основание, pK_a 0,19 (вода 20°C). Основность возрастает в растворе уксусного ангидрида, в котором диметилацетамид количественно титруется 0,1 н раствором HClO_4 в ледяной уксусной кислоте. N,N-диметилацетамид гидролизуется в присутствии кислот и щелочей, вступает в реакции алкоголиза и переацилирования:



В промышленности N,N-диметилацетамид получают конденсацией уксусной кислоты с диэтиламином. При проведении реакции в жидкой фазе сначала при 40°C получают ацетат диметиламина $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$, который затем дегидратируют в токе диметиламина при $133-140^\circ\text{C}$:



Диметилацетамид получают также аминоллизом метилацетата диметиламином при повышенных температуре и давлении; катализатор CH_3ONa или сильноосновные ионообменные смолы. Препаративно диметилацетамид синтезируют ацетилизацией диметиламина уксусным ангидридом, ацетилхлоридом или кетоном, а также переацилизацией N,N-

диметиформамида или гексаметилфосфорамида уксусной кислотой, карбонилированием триметиламина или конденсацией его с уксусной кислотой, взаимодействием метанола с ацетонитрилом.

N,N-диметилацетамид – апротонный растворитель, применяемый в производстве синтетических волокон, пленок, полипиромеллитимидов, поли-м-фениленизофталамида и поли-п-фениленизофталамида. Его используют для выделения диеновых углеводородов и стирола из продуктов пиролиза нефтяных фракций, для очистки ацетата гидрокортизона, ароматических ди- и поликарбоновых кислот, как реакционную среду, обладающую каталитическими свойствами при галогенировании, циклизации и других.

1.4 Координационные соединения формамида с неорганическими солями

Формаид, имея в своей молекуле донорные карбонильную и амидную группы, проявляет склонность к комплексообразованию с неорганическими солями. К настоящему времени накопилось достаточное количество сведений об исследовании взаимодействия формамида с солями различных металлов.

Исследованием гетерогенных равновесий в тройных водных системах, включающих формамид и соли аммония установлено, что хлорид, дигидрофосфат и сульфат аммония с формамидом не взаимодействуют, а в системе нитрат аммония – формамид – вода образуется инконгруэнтно растворимое соединение состава $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{HCONH}_2$ [27].

Если мы рассмотрим полученные элементы, строение внешних электронных оболочек элементов II группы магний, кальций ns^2 . Строение внешних электронных оболочек Cu $3d^{10}4s^1$, Zn $3d^{10}4s^2$, Cd $4d^{10}5s^2$ [28]

Металлы Mg, Ca, Cu и Zn, относят к биометаллам. Магний в организме регулирует и управляет превращениями белков. Недостаток кальция вызывает рахит, хрупкость костей, зубов, избыток - отложение в сосудах, атеросклероз. Недостаток меди - нарушение кровообращения, дефекты костей, а избыток меди - ревматоидный артрит [29]. Авторы работы [30],

показали, что кадмий (Cd) – один из наиболее мощных и опасных поллютантов. Воздействие Cd связано с полиорганным повреждением как у животных, так и у человека. Механизм токсичности Cd заключается в нарушении антиоксидантной системы (АОС) организма, что приводит к трансформации функциональной целостности печени.

В работе [31] ИК-спектр поглощения свободной молекулы ацетамида характеризуется несколькими частотами. Из них при 1670 и 1395 см^{-1} наблюдаются полосы, соответствующие валентным колебаниям связей C=O, C-N.

Исследованием фазовых равновесий и физико-химических свойств насыщенных растворов системы $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{HCONH}_2(\text{HCONC}_2\text{H}_6) - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C установлено, что тетраборат аммония с формамидом и диметилформамидом образует фазы переменного состава $m(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{HCONH}_2, (\text{HCONC}_2\text{H}_6) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с предельным соотношением $m:n:x=1:2:3$ [32]. Образование твердых растворов подтверждено денситометрическим, вискозиметрическим и рефрактометрическим методами, а также термогравиметрическим, рентгенофазовым, кристаллооптическим и ИК-спектроскопическими исследованиями.

Изучением растворимости, вязкости, плотности и показателя преломления насыщенных растворов системы $\text{LiBO}_2 - \text{HCONH}_2(\text{HCONC}_2\text{H}_6) - \text{H}_2\text{O}$ показано, что метаборат лития с формамидом, диметилформамидом в водной среде при 25°C образует инконгруэнтно растворимые соединения состава 2:1:2 [33]. На основе данных ИК-спектров поглощения сделано предположение, что донорно-акцепторное взаимодействие в литиевых аддуктах происходит за счет вакантной орбитали атома бора и π -дублета карбонильной группы.

С целью выяснения влияния природы катиона боратов на процесс комплексообразования с алифатическими амидами были исследованы тройные системы из метаборатов натрия, формамида, диметилформамида и воды при 25°C методами растворимости, денситометрии и рефрактометрии

[34]. Установлено, что указанные амиды с борнокислой солью образуют гидратированные кристаллосольваты состава $2\text{NaBO}_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{NaBO}_2 \cdot \text{HCONC}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Индивидуальность двойных соединений подтверждена изучением термограмм, дифрактограмм и ИК-спектров поглощения. Авторами [34] отмечено, что в спектрах натриевых производных изменяется положение только полосы $\nu(\text{CO})$, в случае литиевых производных изменяются полосы $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{BO}_2)$. Ослабление взаимодействия метабората с амидами вследствие замены лития на натрий авторы объясняют тем, что на двоевязанность в $\text{OB}-\ddot{\text{O}}$, помимо взаимодействия π -дублета электронов карбонильной группы, влияет ещё структура самого метабората. Валентные орбитали щелочных металлов не являются вполне чистыми s -орбиталями, вследствие sp -гибридизации, причем доля p -состояния у лития больше, чем у натрия [35]. Отсюда следует, что в метаборате лития должна усилиться тенденция к смещению дублета кислорода на вакантную орбиталь металла $\text{OB}-\ddot{\text{O}}\text{Li}$. Это уменьшает степень двоевязанности в $\text{OB}-\ddot{\text{O}}$ и, следовательно, создает лучшие условия для связывания компонентов.

Изучением системы $\text{KBO}_2 - \text{HCONH}_2 (\text{HCONC}_2\text{H}_6) - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C методами растворимости, измерения плотности и показателя преломления насыщенных растворов выяснено, что в системе не происходит образование новых твердых фаз [36].

Реакции взаимодействия формамида как жидкого азотосодержащего удобрения с солями калия были предметом исследования Беккера [37]. Им изучены системы, состоящие из формамида, хлорида, нитрата, дигидрофосфата калия и воды. Оказалось, что изотермы являются простыми, взаимодействия между компонентами не обнаружено. Как следует из выше приведенных данных, соли калия с формамидом не взаимодействуют.

Гетерогенные равновесия в системе формамид – ацетат натрия – вода изучались при 0 и 20°C методом растворимости [38]. Изотерма тройной системы при 0°C характеризуется образованием соединений состава

$\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot\text{HCONH}_2$, $3\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{HCONH}_2$, $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot\text{HCONH}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
При 20°C в системе образуется два соединения:
 $2\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{HCONH}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $3\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{HCONH}_2$. Определены температуры плавления, кристаллооптические константы, показатели преломления выделенных соединений.

В работах авторов [39, 40] методом растворимости исследовались фазовые равновесия в системе формамид – ацетат натрия – спирт (метиловый, н-пропиловый) при 10 и 25°C , а также при 0 и 25°C для каждой системы, соответственно. В системе формамид – ацетат натрия – метиловый спирт [39] при указанных температурах образуются конгруэнтно растворимые соединения $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{HCONH}_2\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ и $3\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{HCONH}_2$. В системе с пропиловым спиртом [38] образуются тройное соединение – $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot\text{HCONH}_2\cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и формамидное соединение ацетата натрия $2\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{HCONH}_2$.

Исследованы некоторые свойства полученных соединений, такие как температуры плавления, кристаллооптические константы, показатели преломления. Авторами отмечено, что длина углеводородной цепи спирта оказывает некоторое влияние на комплексообразование. При увеличении углеводородной цепи спирта наблюдается уменьшение молекулярного соотношения амида в тройном соединении.

Исследована работа Джуманазаровой З.К.[41], подобная нашей. На основании квантово-химического расчета молекул синтезированных соединений установлена монодентатность аниона нитратовой кислоты, рассчитаны энергетические параметры смешаннолигандных координационных соединений. Также установлено, что геометрия координационного узла всех комплексных соединений имеет конфигурацию искаженного тетраэдра.

Физико-химическому исследованию взаимодействия формамида с компонентами минеральных удобрений посвящена работа М.Р. Югай [42]. В работе (А.С.Тулегенов) с использованием квантово-химических методов был

исследован ряд амидов производных алканов. Были исследованы амиды ряда C_1-C_5 . Полные электронные энергии были оценены на уровне методов ССП, МП2 и ПМ3. Энтальпии образования были оценены на уровне метода ПМ3. Была изучена возможность существования нескольких типов корреляций. Были рассчитаны следующие молекулярные свойства: потенциал ионизации, заряды на атомах азота, энергии протонирования. Было определено несколько линейных корреляционных соотношений: линейная взаимосвязь между экспериментальными энтальпиями и количеством атомов углерода, экспериментальными энтальпиями и полными электронными энергиями ССП, энергиями ССП и МП2, логарифмом потенциала ионизации и энергиями протонирования для серии амидов [43].

Фазовые равновесия в системах из сульфатов марганца, кобальта, никеля, формамида и воды исследованы Байчаловой С. и Иманакуновым Б. методом растворимости [44]. В условиях равновесия при $25^{\circ}C$ установлено образование соединений с сульфатами марганца и кобальта состава $MeSO_4 \cdot HCONH_2 \cdot 2H_2O$, $MeSO_4 \cdot 3HCONH_2$, а сульфат никеля с формамидом образует комплексы состава: $NiSO_4 \cdot 2HCONH_2 \cdot 2H_2O$, $NiSO_4 \cdot 4HCONH_2$.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях полного равновесия и при температуре $25^{\circ}C$ из раствора выделяются соединения различного состава, как гидратные, так и безводные. Это говорит о том, что при образовании соединений формамида с солями определенную роль играют условия синтеза.

По данным работы [42] в комплексах состава $MeCl_2 \cdot 4HCONH_2$ полосы валентных колебаний $\nu(C=O)$ и $\nu(C-N)$ расщеплены, $\nu(C=O)$ [$1722 \rightarrow 1655 + 1697 \text{ см}^{-1}$], $\nu(C-N)$ [$1290 \rightarrow 1332 + 1330 \text{ см}^{-1}$], причем интенсивности расщепленных полос одинаковы. Исходя из этого, они предполагают, что четыре координационные связи являются неравноценными: две молекулы формамида связаны с центральным атомом менее прочно, чем две другие, т.е. центральный атом металла непосредственно координирует только две молекулы формамида, а две

другие молекулы формамида присоединены к координированным посредством водородной связи. В то же время для комплексов с двумя молекулами формамида $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$ такого расщепления полос не наблюдается.

Были определены также теплоты образования комплексов $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$, $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ из безводной соли и формамида (в агрегатных состояниях) по следующей формуле: $Q = Q_1 + 4Q_2 - Q_3$, где Q - теплота образования комплекса, Q_1 - теплота растворения безводной соли, Q_2 - теплота растворения формамида, Q_3 - теплота растворения комплекса. Измеренные теплоты растворения и рассчитанные на их основе теплоты образования мало изменяются в ряду комплексов при переходе от марганца к кобальту и никелю. Представлялось интересным выяснение реакционной способности формамида с ацетатами двухвалентных металлов. При этом ставилась задача установить способ координации как формамида, так и ацетатной группы. Ходжаев О. Ф. и др. [45] взаимодействием водных растворов ацетатов марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия, ртути с формамидом при повышенной температуре получили комплексы, отвечающие формулам: $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$, $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{HCONH}_2$, $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$.

Полученные соединения исследованы методом рентгенофазового, термического анализом, электропроводности и ИК-спектроскопии. Рентгенограммы соединений отличаются между собой, а также от таковых для исходных компонентов. Следовательно, соединения имеют индивидуальную решетку. Данные ИК-спектров поглощения указывают на координацию формамида через атом кислорода. Исходя из анализа ИК-спектров, устанавливалась дентатность ацетатных групп. По заключению авторов [46], в комплексах состава 1:4 ацетатные группы занимают одно координационное место, а в случае комплексов состава 1:2 они бидентатны,

т.е. центральные атомы во всех соединениях имеют октаэдрическое окружение. К такому выводу авторы пришли, исследуя электропроводность комплексов в спиртовых и водных растворах. Структура соединения $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ была изучена Б.С. Намазовой и др. [47]. Исследованием научных основ синтеза найдены межплоскостные расстояния (d , Å): 1,41, 1,57, 1,82, 2,22, и 3,14. Новое соединение $x\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2 \cdot y\text{KCl}$ указывает на присутствие KCl в составе твердого раствора [48].

Установление особенностей строения новых координационных соединений металлов для создания эффективных экологически безопасных регуляторов роста растений, стимуляторов и ингибиторов является весьма актуальным. Комплексное соединение состава 1:4:2 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{ФА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получено синтезированным путем [49]. По данным рентгеноструктурного анализа установлено, что соединения марганца, кобальта, никеля изоструктурны и имеют одинаковое строение. На основании исследования ИК-спектров синтезированных соединений высказано предположение о координации формамида через кислород. Вокруг центральных атомов координируются четыре молекулы формамида и две SNC^- -группы, связанные с металлом через атом азота, а в комплексе $\text{Cd}(\text{SNC})_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$ координационное число 6 реализуется за счет мостиковых роданидных групп.

Взаимодействие сульфатов лития, натрия, бериллия, магния, кальция и хлоридов марганца, кобальта и никеля с формамидом были изучены в работе [50]. Сульфаты лития и натрия с формамидом не образуют соединений. Сульфат бериллия дает безводный комплекс состава $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$, сульфат магния – гидратированное соединение $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{HCONH}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Хлориды марганца, кобальта, никеля с формамидом образуют безводные соединения $\text{MeCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$, $\text{Me} \cdot 4\text{HCONH}_2$, $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$. Индивидуальность соединений подтверждена исследованием их физико-химических свойств методами ИК-спектроскопии, денситометрии, дифференциально-термического анализа.

Выяснено, что на комплексообразующую способность формамида сильно влияет его взаимодействие с водой, что хорошо прослеживается в системе сульфат натрия – формамид – вода.

Методом растворимости исследованы равновесия и твердые фазы в системе хлорид меди – формамид – вода при 25°C. Установлено образование двух соединений состава $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$ и $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$, в которых донором электронов является кислород карбонильной группы формамида [51].

Изучена растворимость и природа твердых фаз в системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C. Выделено новое конгруэнтно растворимое соединение $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HCONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [52, 53]. Определены концентрационные пределы кристаллизации его в системе и исследованы физико-химические свойства твердых фаз методами ДТА, РФА, кристаллооптики. На основании данных ИК- и электронной спектроскопии определен характер координации молекул формамида в комплексном соединении и высказано предположение о его строении. Соединение $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HCONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обладает свойствами стимулятора роста растений [54].

Исследованы фазовые равновесия и природа твердых фаз в следующих тройных, четверных и пятерной системах: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - (\text{CH}_3)_2\text{NCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 - (\text{CH}_3)_2\text{NCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C, $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 0, 25, 40, 50°C, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C, $\text{K, H} // \text{SO}_4, \text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C, $\text{K, Mg} // \text{SO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C, $\text{K, NH}_4 // \text{NO}_3 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K, NH}_4 // \text{NO}_3, \text{Cl} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C [55].

На основании исследования систем установлено образование шести новых соединений: $2\text{KNO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{NCONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{NCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{NCONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{NCONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HCONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Комплексные соединения синтезированы и их индивидуальность подтверждена

химическим, кристаллооптическим, рентгенофазовым, термогравиметрическим методами анализа, ИК- и электронной спектроскопии.

В исследованной четверной взаимной системе $K, H // SO_4, NO_3 - H_2O$ ограничены области кристаллизации четырех инконгруэнтно растворимых соединений: $K_2SO_4 \cdot H_2SO_4$, $4K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4$, $3K_2SO_4 \cdot H_2SO_4$, $2KNO_3 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2SO_4$ и нитрата калия, занимающего значительную площадь диаграммы растворимости, вследствие высаливающего действия серной кислоты. Определены условия конверсии сульфата калия азотной кислотой с получением нитрата калия, характеризующегося достаточно высокой чистотой.

В результате фазовых равновесий в системах $K, NH_4 // NO_3, Cl - CO(NH_2)_2 - H_2O$, $K, NH_4 // NO_3 - CO(NH_2)_2 - H_2O$, $NH_4NO_3 - CO(NH_2)_2 - H_2O$ установлено, что область кристаллизации нитрата калия увеличивается в присутствии в растворах карбамида, играющего роль эффективного высаливателя. Найдены условия конверсии хлорида калия нитратом аммония в присутствии карбамида в водных растворах [55].

В работе [56] проведен синтез, рентгеноструктурное исследование комплексов нитратов переходных металлов с формамидом $M(II)(NO_3)_2 \cdot 2HCONH_2 \cdot 2H_2O$ ($M(II) - Cu, Cd, Co, Mn$) путем изотермического испарения при $25^\circ C$. Для двух последних определены только параметры элементарной ячейки. Кристаллы всех соединений изоструктурны, относятся к ромбической сингонии, пр. гр. $P2(1)2(1)2(1)$; $Z = 4$; $MoK\alpha$ -излучение; $a = 7.013(6)$, $b = 7.966(3)$, $c = 17.574(5)$ Å, $V = 981.8(9)$ Å³; $\rho_{\text{выч}} = 2.122$ г/см³; $a = 7.446(1)$, $b = 8.252(1)$, $c = 17.542(2)$ Å; $V = 1077.8(2)$ Å³; $\rho_{\text{выч}} = 2.222$ г/см³; $a = 7.196(1)$, $b = 7.976(1)$, $c = 17.422(3)$ Å; $V = 1000.0(3)$ Å³; $a = 7.342(2)$, $b = 8.102(2)$, $c = 17.549(4)$; $V = 1044.0(4)$ Å³, для I, II, III и IV, соответственно. По данным рентгеноструктурного анализа установлено, что кристаллы соединений построены из нейтральных комплексов $[M(NO_3)_2 \cdot 2HCONH_2 \cdot 2H_2O]$. Атомы металлов имеют несколько искаженную

транс-октаэдрическую координацию с четырьмя атомами кислорода двух молекул формамида и двух молекул воды в экваториальной плоскости и двумя атомами кислорода нитратных групп в аксиальных позициях. Установлено, что аксиальные связи М–О существенно длиннее. Соединения представляют интерес в качестве стимуляторов роста растений.

Изучено взаимодействие нитрата цинка с формамидом в водных растворах при 25°C [57]. Получено соединение $Zn(NO_3)_2 \cdot 2HCONH_2 \cdot 2H_2O$, кристаллизующиеся в широком интервале концентраций компонентов системы. Определен его состав и исследованы физико-химические свойства кристаллооптическим, термогравиметрическим, рентгенофазовым и ИК-спектроскопическими методами анализа.

Изотермическим методом при 25°C изучены растворимость и твердые фазы в системе $Mn(NO_3)_2 - HCONH_2 - H_2O$ [58]. Выделено конгруэнтно растворимое соединение $Mn(NO_3)_2 \cdot 2HCONH_2 \cdot 2H_2O$, определены концентрационные условия его кристаллизации в системе. Исследованы физико-химические свойства твердых фаз системы методами рентгенофазового, дифференциального термического, ИК-спектроскопического и кристаллооптического анализа.

Исследованы растворимость и твердые фазы в системе $Cu(NO_3)_2 - HCONH_2 - H_2O$ при 25°C. Определена область образования конгруэнтно растворимого соединения $Cu(NO_3)_2 \cdot 2HCONH_2 \cdot 2H_2O$. Методами рентгенофазового, дифференциально-термического, кристаллооптического анализа и ИК-спектроскопии изучены свойства выделенного комплекса [59].

В твердом виде синтезированы формамидные комплексы сукцинатов металлов состава $Fe(OOC)_2(CH_2)_2 \cdot 2ФА \cdot 2H_2O$ (I), $Fe(OOC)_2(CH_2)_2 \cdot 2ФА$ (II), $Co(OOC)_2(CH_2)_2 \cdot ФА \cdot 6H_2O$ (III), $Co(OOC)_2(CH_2)_2 \cdot ФА$ (IV), $[Ni(OOC)_2(CH_2)_2 \cdot 2ФА \cdot 4H_2O]$ (V), $[Cu_2(OOC)_2(CH_2)_2 \cdot 2ФА]$ [60]. Исследованы их ИК-спектры и электронные спектры диффузионного отражения (ЭСДО).

На основании ИК-спектроскопических данных сделан вывод о наличии связей между атомами комплексообразователя и донорными атомами от группы молекул воды, формамида и ацидолиганда.

Определены термические характеристики образующихся координационных соединений дериватографическим методом и установлена их термическая устойчивость. Дериватографические исследования формамида и его комплексов показали, что термическое поведение комплексных соединений во многом зависит от природы металла, состава соединения, способа координации сукцинатной группы. Температура начала разложения безводных комплексов увеличивается в ряду: $[\text{Fe}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{ФА}]$, $[(\text{Co}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2)_2 \cdot \text{ФА}]$, $[\text{Cu}_2[(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2]_2 \cdot 2\text{ФА}]$, $[\text{Ni}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{ФА} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$.

Изучена долговременная (более 30 сут) стабильность дисперсий в формамиде слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Gd и Eu), интеркалированных додецилсульфат-анионом [61]. Показано, что слоистые гидроксиды иттрия, гадолиния и европия, интеркалированные додецилсульфат-анионом, взаимодействуют с формамидом с образованием соединений состава $[\text{Ln}(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)]$ (Ln = Y, Gd и Eu). Структура полученных соединений определена методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Полученные данные свидетельствуют о том, что коллоидные растворы квазидвумерных кристаллов слоистых гидроксидов РЗЭ в формамиде остаются стабильными в течение нескольких суток.

1.5 Координационные соединения N,N-диметилформамида с неорганическими солями

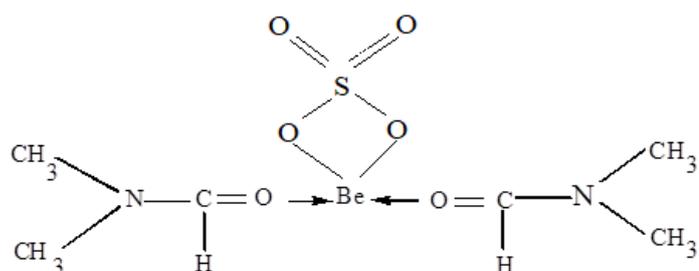
Как уже указывалось в предыдущем параграфе (1.4.) системы $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ [32], $\text{LiBO}_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ [33], $\text{NaBO}_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ [34] и $\text{KBO}_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ [36] были изучены с целью выяснения влияния природы катиона боратов на процесс комплексообразования их с алифатическими амидами. При этом установлено

образование гидратных соединений $2\text{LiBO}_2 \cdot \text{HCONC}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{NaBO}_2 \cdot \text{HCONC}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На основе ИК-спектров сделано предположение, что донорно-акцепторное взаимодействие в аддуктах происходит за счет вакантной орбитали атома бора и n – дублета карбонильной группы диметилформаида. В системе $\text{KBO}_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ взаимодействие между компонентами отсутствует.

Из хлоридов щелочных металлов с N,N -диметилформаидом образует соединение только хлорид лития состава $\text{LiCl}_2 \cdot \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ [32]. Сведения о комплексах диметилформаида с солями калия, рубидия и цезия нами не обнаружены. Как видно из литературы в ряду щелочных металлов наибольшую склонность к образованию соединений с N,N -диметилформаидом проявляют соли натрия и лития.

В системе $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ [32] тетраборат аммония образует с амидом фазы переменного состава $m(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n(\text{HCONC}_2\text{H}_6) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с соотношением $m:n:x = 1:2:4$. Образование их подтверждено многими физико-химическими методами исследования.

Изотермическим испарением насыщенных растворов сульфата бериллия хлористого кадмия в N, N -диметилформаиде выделены соединения состава $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ [62, 63]. Изучением термической устойчивости соединений показано, что соединение сульфата бериллия при 150°C теряет две молекулы диметилформаида [62]; в случае соединения кадмия наблюдается ступенчатое удаление N,N -диметилформаида: при 176 - 178° – первой молекулы лиганда, а при 276 - 278°C – второй [63]. В ИК-спектрах этих соединений происходит смещение $\nu(\text{CO})$ в низкочастотную область по сравнению с частотами некоординированного N,N -диметилформаида. Такое изменение объясняется координацией лиганда через атом кислорода. Для соединения бериллия предложено строение Аналогичным способом выделено соединение $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ [64].



Координация диметилформаида в этом соединении также осуществляется через атом кислорода. На основе рентгенографических исследований предложена тетраэдрическая конфигурация.

Роданид цинка образует комплексное соединение с N,N-диметилформаидом состава $Zn(NCS)_2 \cdot 4HCON(CH_3)_2$, а в случае кадмия - состава $Cd(NCS)_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2$, [65]. На примере этих соединений можно заключить, что природа ацидо-лиганда не влияет на способ координации диметилформаида, однако, как будет показано ниже, она существенно влияет на состав и строение образующихся комплексов или аддуктов. Так в случае $Zn(NCS)_2 \cdot 4HCON(CH_3)_2$ родано-группа координируется через атом азота, а в случае $Cd(NCS)_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2$, является мостиком [65].

Проведено структурное исследование транс-диселеноцианотетрадиметилформаида никеля и кобальта (II) [66, 67]. Оба соединения парамагнитны, эффективный магнитный момент для соединения никеля равен 3,22 мб, а для соединения кобальта – 5,07 мб, что согласуется со значениями высокоспиновых комплексов. Кристаллы обоих соединений изоструктурны и относятся к триклинной сингонии:

$Ni[HCON(CH_3)_2]_4(NCSe)_2$		$Co[HCON(CH_3)_2]_4(NCSe)_2$
$a = 12,69 \text{ \AA}$		$a = 12,83 \text{ \AA}$
$b = 12,380 \text{ \AA}$		$b = 12,30 \text{ \AA}$
$c = 7,364 \text{ \AA}$		$c = 7,40 \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ 6$		$\alpha = 90^\circ$
$\beta = 90^\circ 49$		$\beta = 90^\circ$
$\gamma = 92^\circ 25$		$\gamma = 92^\circ 30$
$d = 1,610$		$d = 1,602$

Селеноцианатные группы в этих соединениях входят во внутреннюю координационную сферу. Молекулы $M[\text{HCON}(\text{CH}_3)_2]_4 \cdot (\text{NCSe})_2$ имеют октаэдрическую транс-конфигурацию. Связь селеноцианатной группы с центральным ионом осуществляется через атом азота. Расстояние $\text{Ni} - \text{X}_{\text{NCSe}}$ равно 2,1-2,2 Å и сопоставимо с длиной связи $\text{Ni}-\text{N}$ в роданидных соединениях. Координация N,N-диметилформаида с атомом никеля и кобальта осуществляется через атом кислорода.

Перхлорат марганца образует с диметилформаидом комплекс состава $[\text{MnL}_6](\text{ClO}_4)_2$ [70], который является электролитом в ацетонитриле и имеет магнитный момент, равный 5,10 мб.

В ИК-спектрах найдены полосы поглощения перхлората при 1100 cm^{-1} и 626 cm^{-1} , принадлежащие иону ClO_4^- симметрии Td. Диметилформаид координирован через атом кислорода. В электронных спектрах найдены максимумы при 19800 и 20620 cm^{-1} , которые соответствуют спин разрешенному переходу ${}^6\text{E}_g \rightarrow {}^8\text{T}_{2g}$ для высокоспиновой системы d^4 , что подтверждает октаэдрическую конфигурацию [68].

Тетрахлориды титана, циркония, германия и олова образуют с N,N-диметилформаидом аддукты различного состава $\text{MX}_4 \cdot n\text{L}$ [69, 70], где $n=1-8$ и во всех аддуктах независимо от природы металла N,N-диметилформаид координируется через атом кислорода.

В работе [71] показано, что тетрагалогениды олова образуют аддукты состава $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. По мнению авторов, длинноволновый сдвиг $\nu(\text{C}=\text{O})$ на ИК-спектрах зависит от акцепторных свойств галогенидов олова и уменьшается в ряду $\text{SnCl}_4 > \text{SnBr}_4 > \text{SnI}_4$. В таком же порядке снижается температура плавления аддуктов, т.е. чем больше сдвиг $\nu(\text{C}=\text{O})$, тем стабильнее аддукт. Связь $d\pi - p\pi$ в SnCl_4 менее прочная, чем в SnBr_4 и SnI_4 , и переход из тетраэдрического строения в октаэдрическое осуществляется легче в SnCl_4 [71].

N,N-диметилформамид, являясь хорошим растворителем, образует комплексные соединения с солями редкоземельных элементов [72]. Известны комплексы C12E010/Cd(NO₃)₂/H₂O состава 50 /40 /10 мас. % соответственно, при 25 °С, а параметры упаковки молекул в мезофазе, где θ – угол рассеивания рентгеновских лучей, q – вектор рассеивания, d – расстояние между плоскостями кристаллической решетки, и a – параметр элементарной ячейки гексагональной фазы. Наблюдаются три брэгговских пика о гексагональной организации, подтверждая исследования, полученные методом ПОМ. Получены параметры элементарной ячейки и межслоевые расстояния исследованных систем, позволившие идентифицировать гексагональную и ламеллярную лиотропные мезофазы [73].

При анализе ИК-спектров соединений ацетата кобальта, меди с ДМФА отмечено смещение по сравнению со спектрами свободного ДМФА полосы поглощения отнесенных к валентным колебаниям (СО) группы в длиноволновую область от 1685см⁻¹ до 1610 и 1601см⁻¹, а С-N группы в коротковолновую область. Такие смещения вызваны координацией ДМФА через атом кислорода карбонильной группы [74].

Синтезированы и изучены методами ИК-спектроскопии и РСА новые двойные комплексные соединения состава [Co(DMSO)₆][SiF₆]·2H₂O (I) и [Co(DMFA)₃(H₂O)₃][SiF₆]·DMFA (II) [75]. Кристаллы I относятся к тригональной сингонии, пр. гр. R3, Z = 3, a = 11.8232(3), c = 18,4699(5) Å, V = 2235,97(10) Å³, ρ_{выч} = 1,573 г/см³. Кристаллы II триклинной сингонии, пр. гр. P1, Z = 2, a = 8,6264(4), b = 10,1419(4), c = 13,9657(6) Å, α = 100,847(2), β = 98,549(2)°, γ = 93,479(2)°, V = 1181,71(9) Å³, ρ_{выч} = 1,539 г/см³.

Изотермическим методом растворимости при 25°С изучено взаимодействие компонентов в двенадцати тройных системах, состоящих, а) из хлоридов (бромидов) марганца, кобальта, никеля, цинка, меди, диметилформамида и воды; б) из α – хлор (йод) ацетамида, хлорида кобальта и воды [76].

Установлено образование и определены концентрационные пределы кристаллизации из насыщенных водных растворов одиннадцати комплексных соединений, содержащих диметилформамид: $MnCl_2 \cdot 2HCONC_2H_6 \cdot 2H_2O$, $MnBr_2 \cdot 2HCONC_2H_6 \cdot 2H_2O$, $CoCl_2 \cdot 2HCONC_2H_6$, $CoBr_2 \cdot 2HCONC_2H_6$, $MnCl_2 \cdot 2HCONC_2H_6 \cdot 2H_2O$, $NiBr_2 \cdot 2HCONC_2H_6 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 2HCONC_2H_6$, $ZnBr_2 \cdot 2HCONC_2H_6$, $CuCl_2 \cdot 2HCONC_2H_6 \cdot H_2O$, $CoBr_2 \cdot 2HCONC_2H_6$, $CoBr_2 \cdot HCONC_2H_6$.

α -хлор- и α -йодацетамиды не взаимодействуют с хлоридом кобальта, что объясняется влиянием отрицательного индукционного эффекта атомов хлора и йода.

Диметилформамидные соединения идентифицированы и изучены с применением различных методов физико-химического анализа: пикнометрии, термографии, ИК-спектроскопии, рентгенографии, методом электропроводности.

1.6 Координационные соединения N,N-диметилацетамида с неорганическими солями

В настоящее время известно применение амидно-солевых растворов в производстве синтетических полимеров. В качестве эффективного растворителя используется раствор хлористого лития в диметилацетамиде. Применение хлористого лития объясняется его высокой растворимостью в N,N-диметилацетамиде (ДМА) по сравнению с другими солями. Имея в виду, что при синтезе ароматических полиамидов поликонденсацией в растворе присутствует вода, авторы работы [77] изучили методом растворимости при 20°C тройную систему $LiCl - CH_3CON(CH_3)_2 - H_2O$. Составы твердых фаз установлены методом Скрейнемакерса. Авторы обнаружили образование кристаллогидрата хлорида лития $LiCl \cdot H_2O$ и четырех соединений хлорида лития с ДМА состава: $4LiCl \cdot DMA$, $1,5LiCl \cdot DMA$, $LiCl \cdot DMA$, $LiCl \cdot 2DMA$. Кроме того, ими рассчитаны дифференциальные теплоты растворения по данным растворимости в ДМА.

В работе [78], показано что система $N,N\text{-CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2\text{-K}_2\text{PtCl}_4\text{-ArI}$ может быть использована для синтеза как симметричных, так и несимметричных, бифенилов. Цель работы - выяснение механизма C-C-сочетания арилиодидов и роль диметилацетамида в этом процессе. Определены температуры плавления комплексов. В ИК-спектрах комплексов установлено наличие сдвигов полос $\nu(\text{C}=\text{O})$ на $27 - 54 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром самого ДМА.

С целью исследования модельной реакции пептидная связь – ион металла изучены системы $\text{MeX} - \text{ДМА}$ и $\text{MeX}_2 - \text{ДМА}$, где ($\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ и $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-$) колориметрическим и спектроскопическими методами [79]. По данным ИК- и ЯМР-спектров доказано существование связи металл – кислород. Энергия взаимодействия ДМА с солями составляет $2,5 - 3,8$ ккал/моль и убывает в ряду $\text{Li}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$. Для доказательства экспериментальных данных авторы [80] провели теоретический расчет. Вычисленные значения энергии взаимодействия и расстояние связи $\text{Me} - \text{O}$ изменяется в следующем порядке $\text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$, что согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, по данным этих авторов при взаимодействии хлоридов, перхлоратов лития, натрия, магния и кальция с ДМА комплексообразующая способность лития оказалась выше, чем кальция и магния.

Из спиртовых растворов CuX_2 ($\text{X} = \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$) и ДМА с последующим осаждением эфиром и непосредственным взаимодействием CuCl_2 с ДМА получены следующие соединения: $\text{CuCl}_2 \cdot \text{ДМА}$; $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{ДМА}$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ДМА}$ [81]. На основе спектральных исследований (ИК- и УФ-спектры) и данных магнитных моментов предложены предполагаемые строения соединений.

Паскаль, Полетт провели рентгеноструктурный анализ соединений $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{ДМА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{ДМА}$ (II) [80, 81]. Кристаллы соединения (I) относятся к триклинной системе, а соединения (II) – к моноклинной. Установлено, что соединение (I) состоит из димерных

центросимметричных комплексов с мостиковыми молекулами ДМА. В мостиковых молекулах ДМА длины связей С – О 1,351 Å, С – N 1,234 Å, а в концевых – С – О 1,243; 1,246 и 1,293 Å; 1,397; 1,317 и 1,246 Å. Из данных видно, что удлинение связи С-О в мостиковых молекулах ДМА сопровождается укорочением связи С-N. Для соединения (II), получены следующие параметры: $a = 13,080 \text{ \AA}$, $b = 10,937 \text{ \AA}$, $c = 9,605 \text{ \AA}$, $\alpha = 109,95^\circ$, $Z = 2$, пространственная группа $P_{21/n}$. Авторы установили, что молекулы ДМА образуют вокруг атома Си квадрат, а слабая координация с ClO_4^- дополняет полиэдр искаженного октаэдра.

Растворением солей в ДМА получены 26 комплексов из галогенидов, нитратов и перхлоратов 14-ти различных металлов [82]. Определены температуры плавления, измерены электропроводность в ДМА, изучены магнитные свойства и ИК-спектры поглощения комплексов. В ИК-спектрах комплексов обнаружено понижение частот $\nu(\text{C}=\text{O})$ до 72 см^{-1} по сравнению со спектром ДМА и сделан вывод, что координация молекул ДМА осуществляется через атом кислорода. По данным электропроводности отмечено, что все перхлоратные комплексы являются сильными электролитами, в то время как галогенсодержащие комплексы – неэлектролиты (хлоридные) или слабые электролиты (бромидные и йодидные): $[\text{Cr}(\text{ДМА})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Cr}(\text{ДМА})_3\text{Cl}_3]$; $[\text{Mn}(\text{ДМА})_4](\text{ClO}_4)_2$; $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{ДМА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co}(\text{ДМА})_6](\text{ClO}_4)_2$; $[\text{Co}(\text{ДМА})_2\text{Cl}_2]$; $[\text{Co}(\text{ДМА})_2\text{Br}_2]$; $[\text{Fe}(\text{ДМА})_6](\text{ClO}_4)_3$; $[\text{Fe}(\text{ДМА})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{FeCl}_4]$; $[\text{Zn}(\text{ДМА})_2\text{Cl}_2]$ и т.д.

На наш взгляд, авторы правильно описывают на основании данных ИК-спектров и электропроводности формулы комплексов, считая, что ClO_4^- ионы находятся во внешней координационной сфере, а галогенид-ионы – во внутренней. Однако они не приводят достаточного обоснования полученным результатам. По-видимому, перхлорат-ионы, имея слабые донорные свойства, не могут конкурировать с молекулами ДМА за место во внутренней координационной сфере. Об этом свидетельствует тот факт, что число молекул ДМА в перхлоратных комплексах равно координационному

числу комплексообразователя. Конкуренция галогенид-ионов с молекулами ДМА наглядно проявляется в вышеприведенных примерах.

В работе [83] изучено влияние природы аниона на состав и свойства комплексов меди с ацетамидом и его производными. Получены следующие комплексы: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{AA}$, $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{AA}$ (AA – ацетамид), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{MAA}$, $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{MAA}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{MAA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MAA – метилацетамид), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$, $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{DMA}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DMA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (DMA – диметилацетамид). В ИК-спектрах всех соединений отмечено смещение $\nu(\text{C}=\text{O})$ в сторону низких частот, что свидетельствует о координации лигандов через атом кислорода, причем способ координации не зависит ни от типа ацидолиганда, ни от строения амидов. Отмечено [84], что $\nu(\text{Cu} \leftarrow \text{O})$ ($430 - 450 \text{ см}^{-1}$) увеличивается при изменении лигандов в ряду $\text{MAA} < \text{AA} < \text{DMA}$ и совпадает с порядком возрастания их донорной способности. В случае комплекса $[\text{Cu}(\text{DMA})_4(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ нитратогруппа является монодентатной, а в случае $[\text{Cu}(\text{DMA})_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ одна группа NO_3 выступает как бидентатный лиганд, вторая связана с атомом меди ионной связью.

На основе изучения электронных спектров и измерения $M_{\text{эфф}}$ предположено [85], что $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{AA}$, $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{DMA}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DMA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ являются полимерами и обладают тетрагонально искаженным октаэдрическим строением, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{MAA}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMA}$ имеют плоскоквадратное строение с мостиковыми ионами хлора.

Исследовались координационные соединения нитратов самария и прозеодима с N,N-диметилацетамидом: $[\text{Pr}(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Sm}(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]$. Синтез соединений осуществлялся путем растворения навесок $\text{PЗЭ}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где PЗЭ = Pr, Sm) в DMAA в мольном соотношении PЗЭ: DMAA = 1:3 [87]. Исследованы ИК-спектры поглощения лантаноидодиметилацетамидных комплексов, наблюдаются полосы поглощения при $\nu(\text{NMe}_2)$ 3412 см^{-1} , $\nu_{\text{as1}}(\text{NO}_3)$ 1310 см^{-1} , $\nu_{\text{as2}}(\text{NO}_3)$ 1404 см^{-1} , $\rho(\text{NMe}_2)$ 1194 см^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ 1028 см^{-1} , $\pi(\text{NO}_3)$ 818 см^{-1} , указывающие на координацию нитрат-иона как бидентатно-хелатирующего лиганда. А полоса

поглощения, соответствующая валентным колебаниям связи C=O $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1605 см^{-1} говорит о монодентатной координации ДМАА через донорный атом кислорода карбонильной группы [88]. Отнесение колебательных частот в ИК-спектрах комплексов проведено на основании сравнения со спектром свободного ДМА с учетом данных теоретического анализа нормальных колебаний координированного ацетамида [89]. Отмечено, что самый значительный сдвиг при комплексообразовании претерпевают полосы $\nu(\text{CO})$. Для неассоциированного газообразного ДМА эта частота имеет значение 1695 см^{-1} [92]. Частоты $\nu(\text{CO})$ координированного ДМА понижены примерно на $75\text{-}80 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с частотами жидкого ДМА. В приведенных комплексах координация ДМА осуществляется через атом кислорода.

В спектрах всех комплексов обнаруживаются интенсивные полосы в области $2090\text{-}2120 \text{ см}^{-1}$, принадлежащие к $\nu(\text{CN})$ XCN групп. Положение этих полос указывает на то, что XCN группы входят во внутреннюю сферу и не образуют мостики. Малоинтенсивные полосы $\nu(\text{CS})$ найдены в области $790\text{--}800 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о координации родано-групп через атом азота.

По мнению авторов [88], при координации SeCN – групп атомы азота $\nu(\text{CSe})$ следует ожидать в области $600\text{--}620 \text{ см}^{-1}$. Однако они не найдены и в спектре тиоцианатоккомплексов, что исключает такое отнесение. С другой стороны, при наличии в комплексах SeCN – групп, координированных через атом селена, должно наблюдаться появление полос $\nu(\text{CSe})$ ниже 550 см^{-1} . Однако они не обнаружены, что исключает наличие в них координированных через атомы селена SeCN – групп и внешнесферных ионов SeCN^- . Авторами сделано допущение, что полосы $\nu(\text{CSe})$ перекрыты полосами координированного ДМА в области $600\text{-}620 \text{ см}^{-1}$. Это указывает на координацию SeCN-групп через атом азота. Полосы $\nu(\text{MO})$ найдены в области $400\text{--}430 \text{ см}^{-1}$.

Результаты изучения ИК- и КР-спектров комплексов $\text{MX}_2 \cdot 2\text{ДМА}$ и $\text{MX}_2 \cdot \text{ДМА}$, где M – Mn, Co, Zn; X – Cl, Br, I обсуждены в работе [89].

Комплексы были получены смешением солей с ДМА в мольных соотношениях 1:4, 1:6 и 1:10.

По мнению авторов, понижение полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ на 20 см^{-1} в комплексах кадмия, по сравнению с другими комплексами $\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) 30 \text{ см}^{-1}$, указывает на относительную слабую связь Cd-O. Авторы предполагают координацию ДМА через атом азота в комплексе $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{ДМА}$, т. к. в ИК- и КР-спектрах этого соединения в области 590 см^{-1} появляется полоса, относящаяся к $\delta(\text{NCO})$ свободного ДМА. Однако отсутствие этих полос в спектрах комплексов $\text{CdCl}_2 \cdot \text{ДМА}$ и $\text{CdBr}_2 \cdot \text{ДМА}$, где понижение $\nu(\text{CO})$ меньше по сравнению со значениями для других комплексов, ставит под сомнение такое предположение. Авторы полагают, что возможно в этих комплексах молекулы ДМА имеют мостиковую функцию.

В области 420 см^{-1} и 500 см^{-1} в спектрах КР всех изученных комплексов найдены по две линии около 490 и 440 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям $\delta(\text{CNC})$ и $\delta(\text{CCN})$. Они повышены примерно на 20 см^{-1} , по сравнению с линиями жидкого ДМА.

Частоты преимущественно валентных колебаний связей металл – хлор, найденные в области $200 - 320 \text{ см}^{-1}$, повышаются в ряду комплексов $\text{Mn} < \text{Ni} < \text{Zn} < \text{Co}$, что по мнению авторов не совсем совпадает с рядом устойчивости Ирвинга-Уильямса. Пониженные значения $\nu(\text{NiCl})$, найденные для комплексов Mn и Ni, характерны для октаэдрических соединений. Значения же $\nu(\text{ZnCl})$, $\nu(\text{CoCl})$ предполагают тетраэдрическое строение комплексов цинка и кобальта. В спектрах КР иодидных комплексов цинка и кадмия $\nu(\text{MeI})$ найдены в области $30 - 195 \text{ см}^{-1}$ [90].

В результате исследования спектров ПМР комплексов галогенидов и перхлоратов In, Zn, Cd и Sn с диметилацетамидом в дейтероацетоне установлено [89], что сдвиг сигналов протонов ДМА в сторону слабого поля зависит от аниона в следующем порядке: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, от катиона – в порядке возрастания заряда: $\text{Sn}^{4+} > \text{In}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. В ИК-спектре в области 1600 см^{-1}

наблюдаются две полосы, обусловленные присутствием в растворе связанного и свободного ДМА в результате диссоциации:



Однако в случае $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{ДМА}$ в твердом состоянии обнаруживаются также две полосы в области поглощения $\nu(\text{CO})$.

В литературе известны также аддукты платиновых металлов с ДМА состава $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{ДМА}$ и $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{ДЭА}$, где М – Pt, Pd; ДЭА – диэтилацетамид [91]. Во всех этих соединениях лиганды координированы через атомы кислорода.

Синтезированы платино-оловянные комплексы с диметилформамидом и диметилацетамидом состава $\text{Pt}[\text{Sn}(\text{DMF})\text{Cl}_2]_5\text{Cl}_2$ и $\text{Pt}[\text{Sn}(\text{ДМА})\text{Cl}_2]_5\text{Cl}_2 \cdot \text{ДМА} \cdot \text{HCl}$ [91]. В ИК-спектрах этих соединений наблюдается понижение $\nu(\text{CO})$ на 25-45 см^{-1} , что свидетельствует о координации амидов через атомы кислорода. Предположением этого является высокочастотный сдвиг $\nu(\text{C} - \text{N})$, а также понижение $\delta(\text{OCN})$ на 35 – 40 см^{-1} в случае комплексов.

Соли лантаноидов образуют различные аддукты с диметилацетамидом [92]. Взаимодействием трихлоридов лантаноидов с избытком кипящего ДМА синтезированы $\text{LnCl}_3 \cdot 3,5\text{ДМА}$, где Ln – Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb и $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{ДМА}$, где Ln – Y, Ho, Er, Tm. Все эти соединения в нитрометане являются неэлектролитами. Координация ДМА осуществляется через атом кислорода. В случае трибромидов и роданидов лантаноидов аддукты отличаются от трихлоридов по составу – $\text{LaBr}_3 \cdot 5\text{ДМА}$ и $\text{La}(\text{NCS})_3 \cdot 5\text{ДМА}$, однако координация ДМА независимо от природы центрального атома и ацидолиганда осуществляется через атом кислорода [92, 93]. Комплексы лантаноидов с ДМА по значениям смещения $\nu(\text{CO})$ располагаются в следующий ряд: $\text{Lu} > \text{Y} \geq \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Ce}; \text{La} > \text{Tm}; \text{Eu} > \text{Dy}$, т.е. лучшим акцептором для диметилацетамида является трибромид лютеция. По значению понижения $\nu(\text{CO})$ амиды можно расположить в ряд $\text{ДМА} > \text{МЭА} > \text{DMFA} > \text{ДЭА}$, т.е. сильным донором является диметилацетамид.

Авторы работы [94] описывают электронное и геометрическое строение модели комплекса $ZnCl_2CH_3CONH_2(CH_3)_2SO$ полуэмпирическим квантово-химическим методом ССП МО ЛКАО в приближении MNDO. Анализ распределения эффективных зарядов свободных лигандов показывает, что связь СО ацетамида увеличивается в комплексе на 0,015 Å, а связь CN укорачивается на 0,08 Å в комплексном соединении. Эффективные заряды свободного ацетамида изменяются при комплексообразовании следующим образом: отрицательный заряд на атоме кислорода незначительно повышается от (-0,336) до (-0,347). Больше изменение претерпевает заряд на атоме азота от (-0,421) до (0,356), также изменяется положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы от (0,339) до (0,413).

На основе детального анализа большого литературного материала по взаимодействию формамида, N,N-диметилформамида и N,N-диметилацетамида (ДМА) с неорганическими солями и изучению свойств амидных комплексов можно сделать следующие выводы, служащие обоснованием к работе:

1. Формамид, N,N-диметилформамид и N,N-диметилацетамид являются довольно активными лигандами, имеющими такие донорные центры, как кислород, азот и π -систему электронов;
2. Систематическое изучение взаимодействия их с неорганическими солями в водной среде в широких концентрационных пределах почти не проводилось;
3. Известное число координационных соединений, содержащих формамид, N,N-диметилформамид и N,N-диметилацетамид были получены, в основном, препаративным методом, причем можно отметить две его разновидности:
 - а) растворение неорганических солей в избытке амидов с последующей его отгонкой;
 - б) смешение неводных растворов амидов и солей.

4. Большинство из описанных работ посвящено исследованию способа координации формамида, диметилформида и диметилацетамида различными физико-химическими методами: ИК-, КР-, ЯМР-, ПМР-, УФ-спектроскопии, рентгенографическим и многими другими.

5. Формамид, диметилформамид и диметилацетамид в соединениях с различными металлами выступают в роли монодентатных лигандов, замещение атома водорода в NH_2 -группе метильными радикалами не влияет на способ координации, а также на комплексообразующие свойства амидов. Состав образующихся комплексов во многом зависит от природы центрального иона и ацидо-лиганда, однако, не влияет на способ координации амидов.

6. Оптимальные условия синтеза амидных комплексов с учетом влияния множества факторов: природы катиона и аниона, среды и температуры, концентрационного соотношения реагирующих компонентов не определены, данные о составах комплексов являются противоречивыми.

7. Не выяснено влияние перекрестной ассоциации амидов с водой и межмолекулярной ассоциации амидов на процесс комплексообразования их с неорганическими солями.

Отметим, что расширение исследований комплексообразования формамида, диметилформида и диметилацетамида необходимо, так как дает возможность выявить селективные растворители и комплексообразователи для очистки и разделения металлов, а также определить некоторые закономерности взаимодействия минеральных солей с амидами.

ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования. Гетерогенные системы, включающие неорганические соли, амиды кислот и продукты их взаимодействия.

Предмет исследования. Фазовые диаграммы, характеризующие возможности комплексообразования в зависимости от фазового состава. Физико-химическая характеристика синтезированных соединений, выделенных в кристаллическом состоянии в ходе исследования систем путем изотермического испарения соответствующих растворов.

2.1 Методики исследования тройных водных систем, определения состава жидких, твердых фаз

Методика исследования тройных водных систем. Количественные методы химических исследований, развивавшиеся Дж. Гиббсом, Г. Розебумом, Ф. Скрейнемакерсом, Р. Скоутом, Е. Иенеке, Я. Вант-Гоффом и многими другими учеными, расширены и обобщены в работах академика Н.С. Курнакова и его школы [95, 96]. Н.С. Курнаков предложил называть метод исследования веществ по изменению любых свойств, образованных ими равновесных химических систем физико-химическим анализом. Основным средством физико-химического анализа является диаграмма, построенная по экспериментальным данным, с помощью которой наглядно устанавливаются искомые соотношения. К физико-химическим диаграммам относятся фазовые диаграммы, характеризующие зависимость фазового состава системы от внешних условий – температуры, давления и др. Одним из методов физико-химического анализа является изотермический метод растворимости.

В настоящей работе был использован изотермический метод растворимости, который имеет ряд преимуществ: одновременно можно получить количественные данные как для жидких, так и для твердых фаз. Этот метод изучения тройных систем является наиболее простым, удобным при синтезе комплексных солей и обеспечивает надежность и

воспроизводимость полученных данных при выделении новых комплексных соединений, особенно инконгруэнтно растворимых соединений, гидратных форм, фаз переменного состава твердых растворов, позволяет определить концентрационные пределы их выделения из растворов, характер растворения в воде.

Системы изучались при 25°C в водяном термостате с точностью поддержания температуры $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Равновесия в системах неорганическая соль – амид – вода устанавливались в течение 10 - 12 часов. О достижении момента равновесия судили по постоянному значению состава жидких фаз, взятых через заданный промежуток времени. В качестве исходных веществ использовались формамид, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид марки «ч», $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.» после их соответствующей перекристаллизации.

Определение состава жидких и твердых фаз. Содержание азота в амидах определялось по методу Кьельдаля [98] - отгонкой азота в виде аммиака с последующим улавливанием титрованной серной кислотой [98-102]. Содержание Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} анализировали трилонометрическим титрованием с применением в качестве индикаторов эриохрома черного и мурексида [103]. Составы экспериментальных точек приведены в массовых процентах, диаграммы растворимости построены в виде прямоугольного треугольника, катеты которого соответствуют содержанию в массовых процентах неорганических солей и амидов кислот. Составы твердых фаз устанавливали графически по методу «остатков» Скрейнемакерса [103].

2.2 Методики определения растворимости в органических растворителях, плотности, удельного и молекулярного объемов кристаллов синтезированных соединений

Для характеристики физико-химических свойств и установления химической индивидуальности синтезированных нами соединений изучались некоторые физико-химические константы, такие как растворимость в

органических растворителях, плотность, рассчитаны удельные и молекулярные объемы.

Для определения относительной плотности кристаллов новых соединений нами производился подбор индифферентного растворителя. В качестве растворителей использовались ацетон, этиловый спирт, бензол, хлороформ и четыреххлористый углерод.

Определение растворимости проводили широко известным методом растворимости – по разности масс [104]. Плотность кристаллов определялась пикнометрическим методом [105] по объему вытесняемой жидкости, в качестве индифферентного растворителя был применен четыреххлористый углерод.

Из полученных значений плотности были рассчитаны молекулярные объемы, которые характеризуют плотность упаковки молекул в данном веществе по уравнению:

$$V_M = \frac{M}{d} \quad (2.1),$$

где V_M – молярный объем, моль/см³

M – молярная масса вещества, г/моль

d – плотность вещества, г/см³.

Удельный объем представляет обратную величину удельной массы и показывает объем, занимаемый единицей массы вещества:

$$V_d = \frac{1}{d} \quad (2.2),$$

где V_d – удельный объем, см³/г

d – плотность вещества, г/см³.

2.3 Методы и аппаратура для анализа образующихся новых комплексных соединений

Для установления природы химических связей в синтезированных соединениях, характеристики термической устойчивости комплексов, определения их кристалличности были использованы методы инфракрасной спектроскопии, дериватографического и рентгенофазового анализов.

ИК-спектроскопия. ИК-спектроскопия является ценным аналитическим методом и служит для исследования строения органических молекул, неорганических и координационных соединений. При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всем спектре падающего излучения, а лишь при определенных длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн или частоты, при которых наблюдается максимальное поглощение инфракрасного излучения, свидетельствуют о наличии в молекуле образца тех или иных функциональных групп. ИК-спектр содержит ряд полос поглощения, по положению и относительной интенсивности которых делается вывод о строении изучаемого образца. Таким образом, метод ИК-спектроскопии основывается на изучении характеристических частот валентных и деформационных колебаний полос поглощения, прежде всего функциональных групп в исследуемом соединении. Методом качественного анализа по инфракрасным спектрам можно установить участие той или иной функциональной группы молекулы лиганда в координации с катионом металла при комплексообразовании. ИК-спектры поглощения ($4000-400\text{ см}^{-1}$) новых координационных соединений записывали на ИК-спектрофотометре «Nikolet-IR-1200» в виде таблеток с бромистым калием.

Метод ДТА. Любые превращения в нагреваемом материале сопровождаются изменением энергии, т.е. тепловыми эффектами. Поэтому о них можно судить по термограмме, полученной методами дифференциально-термического анализа (ДТА), например, с помощью дериватографа.

Метод ДТА является одним из методов идентификации соединений. Термогравиметрическая кривая ТГ показывает убыль массы навески образца в процессе нагревания. Температурная кривая Т – изменение ее температуры.

Кривая ДТА – изменение теплосодержания образца в процессе нагревания. Площади, находящиеся внутри «пиков» этой кривой, характеризуют расходы теплоты на экзо- или эндотермические процессы: испарение, диссоциацию, дегидратацию, полиморфные превращения, химические реакции. ДТГ – деривативная термогравиметрическая кривая показывает скорость изменения убыли массы навески. Изучение термического поведения координационных соединений дает информацию об относительной прочности связи металл-лиганд, реакционной способности координированных лигандов, о месте их расположения во внутренней или во внешней сфере комплексного иона. Дериватограммы соединений снимали в платиновых тиглях на дериватографе фирмы «Paulik» в атмосфере воздуха при $t=20-700^{\circ}\text{C}$ с платино-платинородиевой термопарой. Точность измерения температуры $\pm 5^{\circ}\text{C}$, скорость нагревания $10^{\circ}/\text{мин}$. Навеска исследуемых веществ составляла 10,20 - 28,682 мг: эталонное вещество – прокаленная окись алюминия [106].

Для определения зарегистрированных превращений были использованы температура пика термического эффекта, убыль массы в миллиграммах и в процентах от общей массы образца.

Метод рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ является одним из современных методов, оказывающих неоценимую услугу для идентификации соединений, так как каждое вещество имеет индивидуальную кристаллическую решетку, присущую только ему, с определенными параметрами элементарных ячеек. Кроме того, анализируя дифрактограммы, можно определить фазовый состав компонентов системы. С этой целью были сняты дифрактограммы новых соединений.

Для рентгенографического исследования был использован порошковый метод или метод Дебая-Шеррера-Халла [107]. Дифрактограммы снимались на приборе ДРОН-3 на кобальтовом излучении при напряжении 30 кВ и анодном токе 10-20 мА. Скорость сканирования составляла 1 град/мин. Образец готовили в виде тонкого цилиндрика диаметром 0,3-0,5 мм, набивая исследуемый порошок в тонкостенный капилляр из целлулоида, и покрывали

тонким слоем вазелина. Съемку рентгеновских спектров проводили на диаграммной ленте при непрерывной записи в интервале $10-80^{\circ}$ углового положения детектора приемника излучения.

Методика проведения квантово-химических расчетов координационных соединений хлоридов магния, кальция, сульфатов меди и цинка.

Пространственные, электронные характеристики формамида, их комплексов с хлоридами магния и кальция, сульфатами меди и цинка определены полуэмпирическим методом PM3, входящим в комплекс программ Hyper Chem v. 7.0. [137] и полуэмпирическими методами MNDO/d [149].

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ СОБСТВЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1 Фазовые равновесия тройных систем из хлоридов магния, кальция, сульфатов меди, цинка, нитрата кадмия, формамида, N,N-диметилформамида, N,N-диметилацетамида и воды при 25°C

Было выяснено, что хлориды магния и кальция в водной среде вступают во взаимодействие с формамидом, N,N-диметилформамидом, N,N-диметилацетамидом и образуют новые соединения. В связи с этим вызывает интерес исследование фазовых равновесий в системах с участием меди и цинка с высоким поляризующим действием аниона: ионный радиус SO_4^{2-} составляет 2,30 Å, молекулярная рефракция $R=14,84$ [104].

3.1.1 Фазовые равновесия в системе $MgCl_2 - HCONH_2 - H_2O$ при 25°C

Фазовые равновесия в системе $MgCl_2 - HCONH_2 - H_2O$ при 25°C изучались впервые [108]. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 3.1, по ним построена физико-химическая диаграмма с выявлением ветвей кристаллизации (рис. 3.1).

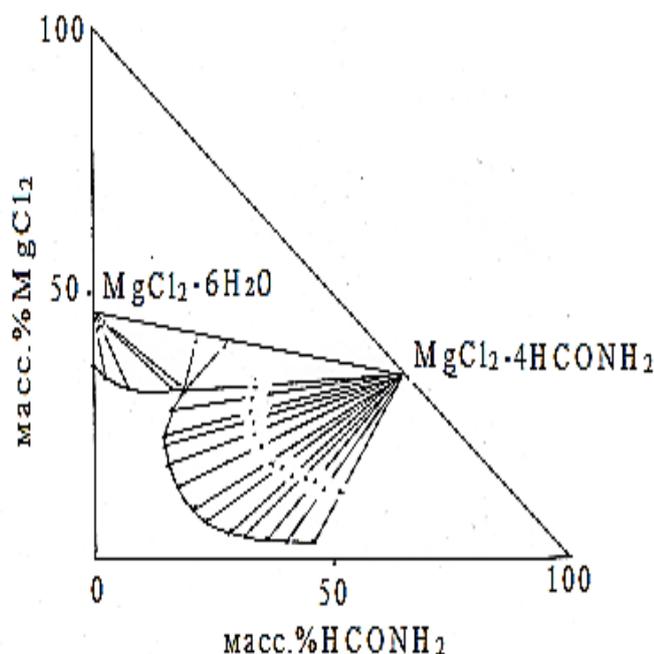


Рисунок 3.1 – Изотерма растворимости системы $MgCl_2 - HCONH_2 - H_2O$ при 25°C

Таблица 3.1 – Данные по исследованию фазовых равновесий в системе
 $\text{MgCl}_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25⁰С

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	MgCl_2	HCONH_2	MgCl_2	HCONH_2	
1	36,20	-	46,84	-	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	34,60	2,65	44,64	0,58	
3	32,38	7,62	44,12	1,52	
4	32,65	16,23	44,85	2,04	
5	33,28	18,21	45,20	2,20	
6	33,62	18,64	42,03	21,43	
7	33,04	18,81	40,04	27,53	
8	32,25	18,23	33,22	34,36	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$
9	30,15	16,65	31,62	34,12	
10	27,70	15,62	30,20	33,12	
11	23,43	14,21	27,60	32,78	
12	20,42	14,39	25,80	33,42	
13	17,62	14,86	24,10	33,87	
14	13,55	18,42	21,20	34,97	
15	8,50	20,72	18,50	37,80	
16	6,48	23,65	17,48	40,13	
17	5,03	28,40	15,40	41,24	
18	3,70	30,89	15,18	43,86	
19	3,10	35,52	14,50	46,10	
20	3,00	39,98	13,40	48,35	
21	3,20	45,65	13,10	51,80	

Первая ветвь (точки 1-5) соответствует кристаллизации в твердую фазу из насыщенных растворов кристаллогидрата хлорида магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизация его заканчивается в эвтонической точке с содержанием компонентов в жидкой фазе 33,62% MgCl_2 , 18,64% HCONH_2 . Точка 6 и 7 являются эвтоническими. Вторая ветвь (точки 8-21) отвечает выделению нового соединения с молекулярным соотношением компонентов 1:4, состав которого характеризуется содержанием хлорида магния 34,58%, формамида 65,42%. Данные химического анализа (MgCl_2 - 34,12%, HCONH_2 - 65,20%)

убедительно указывают на образование конгруэнтно растворимого в воде соединения состава $MgCl_2 \cdot 4HCONH_2$.

Пересечение лучей Скрейнемакера на гипотенузе треугольника в соответствующей точке подтверждает кристаллизацию из водных растворов обнаруженного выше соединения, что подтверждено химическим анализом.

Следует отметить, что концентрационные пределы выделения нового соединения по исходным компонентам очень широки: от 32,25% до 3,20% $MgCl_2$ и от 18,21% до 45,65% $HCONH_2$. Это дает возможность синтезировать соединение в широких пределах концентраций исходных компонентов, не опасаясь нарушить его стехиометрический состав. Формамид как жидкое вещество не имеет ветвь кристаллизации при данной температуре.

3.1.2 Фазовые равновесия в системе $MgCl_2 - HCON(CH_3)_2 - H_2O$ при 25°C

Фазовая диаграмма растворимости данной системы свидетельствует о том, что кривая растворимости представлена двумя ветвями кристаллизации (табл. 3.2, рис. 3.2) [109]. Первая ветвь (точки 1-5) соответствует выделению в твердую фазу гексагидрата хлорида магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Кристаллизация его заканчивается в эвтонической точке с содержанием компонентов в жидкой фазе 33,62% $MgCl_2$, 18,64% $HCON(CH_3)_2$. Точка 6 является эвтонической. Это соответствует формуле $MgCl_2 \cdot 4HCONH_2$, соединение является конгруэнтно растворимым в воде.

Таблица 3.2 – Данные по исследованию фазовых равновесий в системе
 $MgCl_2 - HCON(CH_3)_2 - H_2O$ при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$MgCl_2$	$HCON(CH_3)_2$	$MgCl_2$	$HCON(CH_3)_2$	
1	36,20	-	46,84	-	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
2	34,95	2,85	44,75	0,50	
3	33,10	9,90	44,00	2,20	

4	32,77	16,75	45,35	1,65	
5	33,05	18,10	44,38	3,32	
6	33,10	18,10	37,95	22,85	MgCl ₂ ·6H ₂ O+ MgCl ₂ ·2HCON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O
7	30,91	19,62	32,62	36,70	MgCl ₂ ·2HCON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O
8	28,40	21,60	31,00	35,75	
9	25,55	24,50	29,57	37,55	
10	22,35	28,30	27,20	38,17	
11	20,94	30,35	26,70	40,10	
12	19,00	34,87	27,36	44,47	
13	17,55	38,80	28,63	48,00	
14	16,43	43,55	26,70	48,75	
15	15,78	48,50	25,58	50,77	
16	15,45	53,00	24,90	52,85	
17	15,40	57,25	25,22	54,86	

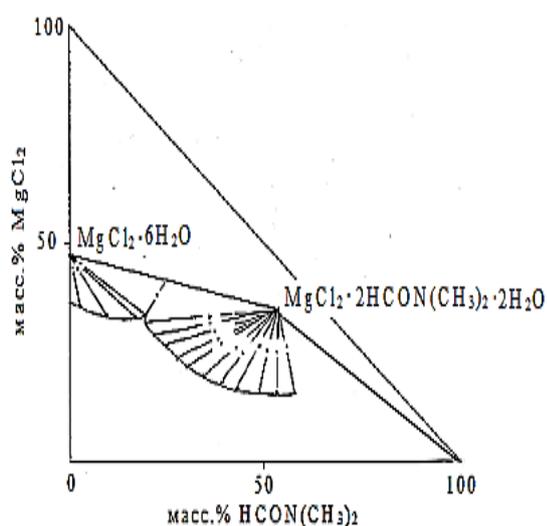


Рисунок 3.2 – Изотерма растворимости системы
MgCl₂ – HCON(CH₃)₂ – H₂O при 25⁰C

Кристаллизация из водных растворов обнаруженного соединения убедительно подтверждается закономерным пересечением лучей Скрейнемакенса на соответствующей точке диаграммы.

3.1.3 Фазовые равновесия в системе MgCl₂ – CH₃CON(CH₃)₂ – H₂O при 25⁰C

В табл. 3.3 приводятся экспериментальные данные по растворимости, на рис. 3.3 представлена диаграмма растворимости системы по методу «остатков» Скрейнемакерса [110].

Таблица 3.3 – Данные по исследованию фазовых равновесий в системе $\text{MgCl}_2 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердой фазы, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	MgCl_2	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	MgCl_2	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	
1	36,20	-	46,84	-	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	36,10	3,35	43,50	1,05	
3	36,50	5,75	43,38	1,95	
4	37,10	8,15	43,35	3,10	
5	37,15	8,20	41,30	12,90	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
6	37,08	8,20	34,20	31,25	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7	30,55	6,25	30,80	30,32	
8	26,80	5,95	28,65	27,60	
9	21,20	6,27	27,30	37,10	
10	17,82	8,40	26,24	38,70	
11	15,40	10,25	25,55	40,05	
12	12,90	13,50	24,30	40,50	
13	10,10	18,52	22,75	41,72	
14	8,55	23,95	22,60	44,40	
15	7,35	29,10	20,90	44,90	
16	6,15	37,08	19,70	47,82	
17	6,00	44,75	19,92	51,55	
18	5,70	53,00	18,15	55,08	

Изотерма растворимости состоит из двух ветвей кристаллизации. Первая ветвь (точки 1-4) соответствует кристаллизации в твердую фазу из насыщенных растворов шестиводного хлорида магния. Точка 5 является эвтонической и характеризуется содержанием в жидкой фазе хлорида магния 37, 15%, N,N-диметилацетамида 8, 20%.

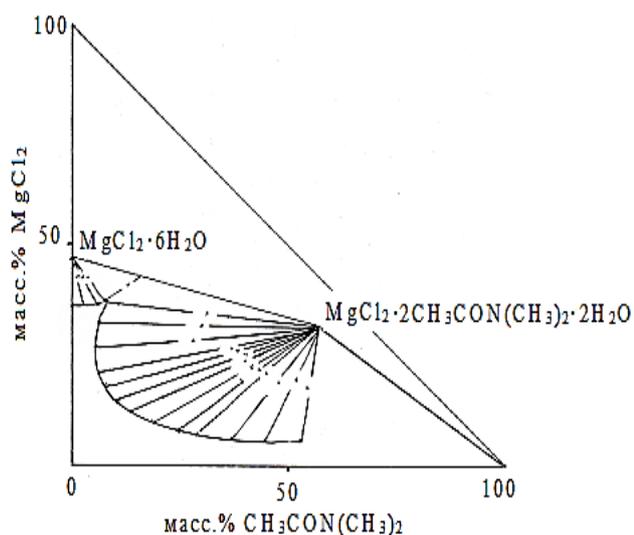


Рисунок 3.3 – Изотерма растворимости системы $\text{MgCl}_2 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Вторая ветвь (точки 6-18) отвечает выделению кристаллов нового комплексного соединения $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Состав соединения $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, найденный экспериментально: $\text{MgCl}_2 - 31,00\%$; $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - 56,42\%$; $\text{H}_2\text{O} - 12,58\%$, очень близок к теоретически рассчитанному составу: $\text{MgCl}_2 - 31,20\%$; $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - 56,50\%$ и $\text{H}_2\text{O} - 12,30\%$. Конгруэнтный характер растворимости соединения подтверждается пересечением линии, соединяющей начало координат и точку, соответствующую составу комплекса, со второй ветвью кристаллизации. Диметилацетамид как жидкое вещество не имеет ветви кристаллизации при данной температуре. Следовательно, при взаимодействии N,N-диметилацетамида с хлоридом магния нами методом растворимости обнаружено и выделено новое соединение состава $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.1.4. Фазовые равновесия в системе $\text{CaCl}_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Исследование фазовых равновесий в системе хлорид кальция – формамид – вода проведено нами впервые [111]. Данные химического

анализа представлены в табл. 3.4 и отображены в виде треугольной диаграммы на рис. 3.4. Диаграмма растворимости характеризуется двумя ветвями кристаллизации.

Таблица 3.4 – Данные по исследованию фазовых равновесий в системе
 $\text{CaCl}_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 25⁰С

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердой фазы, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	CaCl_2	HCONH_2	CaCl_2	HCONH_2	
1	46,08	-	50,67	-	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	43,40	6,40	50,60	0,75	
3	42,80	7,80	50,60	0,80	
4	42,60	8,04	47,60	8,40	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$
5	42,60	8,20	46,60	15,00	
6	40,55	7,80	38,80	44,22	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$
7	36,17	6,80	37,12	46,18	
8	29,40	6,23	34,83	43,85	
9	23,36	7,62	32,97	45,26	
10	18,97	13,04	31,61	47,55	
11	16,45	18,40	31,60	51,87	
12	13,42	24,02	30,60	52,31	
13	11,73	29,05	31,42	53,12	
14	10,78	32,37	31,43	56,08	
15	9,13	39,07	31,35	57,61	
16	7,94	44,13	28,87	57,17	
17	7,23	51,07	28,72	59,16	
18	7,51	57,94	29,17	61,55	

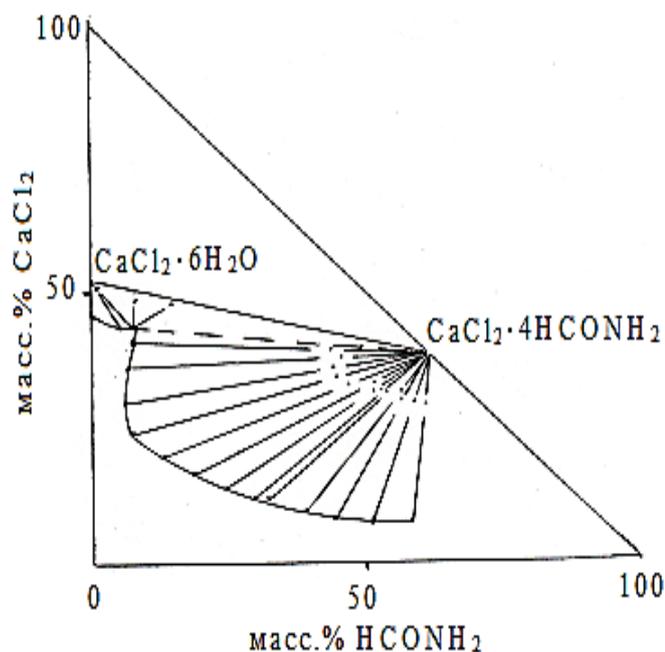


Рисунок 3.4 – Изотерма растворимости системы
 $\text{CaCl}_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Первая ветвь (точки 1-3) соответствует кристаллизации из насыщенных водных растворов гексагидрата хлорида кальция. Кристаллизация гексагидрата хлорида кальция, кроме химического анализа, доказывается пересечением линий Скрейнемакера в точке, соответствующей гексагидрату. Точка 4 является эвтонической и характеризуется содержанием в жидкой фазе хлорида кальция. Между точками 6-18 простирается вторая ветвь кристаллизации. На этом участке кривой растворимости прямолинейные лучи, соединяющие фигуративные точки насыщенных растворов и твердых остатков, пересекаются в одной точке на гипотенузе треугольника и указывают на образование безводного соединения. Состав данного соединения характеризуется содержанием хлорида кальция 38,15%, формамида 61,85% и отвечает мольному соотношению $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$. Данные химического анализа подтверждают указанный состав (масс. %): 38,27% CaCl_2 , HCONH_2 61,15%.

3.1.5. Фазовые равновесия в системе

$\text{CaCl}_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Диаграмма растворимости системы $\text{CaCl}_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C характеризуется двумя ветвями кристаллизации (табл. 3.5, рис. 3.5) [112].

Таблица 3.5 – Данные по исследованию фазовых равновесий в системе $\text{CaCl}_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	CaCl_2	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	CaCl_2	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	
1	46,08	-	50,69	-	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	43,29	6,31	47,56	2,58	
3	42,77	7,98	48,67	2,09	
4	42,80	8,00	44,20	11,40	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5	39,69	7,29	38,65	31,00	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6	38,00	7,82	38,02	25,29	
7	34,51	12,48	36,65	34,93	
8	28,80	22,79	34,29	38,64	
9	26,35	28,56	34,31	42,90	
10	23,41	36,61	33,19	45,37	
11	20,38	44,37	33,60	48,48	
12	16,50	55,58	29,17	52,11	
13	14,62	59,20	29,59	53,14	
14	12,87	67,68	31,26	54,54	

Первая ветвь (точки 1-3) соответствует кристаллизации в твердую фазу из насыщенных растворов гексагидрата хлорида кальция. Точка 4 является эвтонической и характеризуется содержанием в жидкой фазе, соответственно, хлорида кальция 42,80% и N,N-диметилформамида 8,00%. Лучи Скрейнемакерса, исходящие из второй ветви растворимости (точки 5-14), пересекаются внутри треугольника и указывают на образование гидратного соединения.

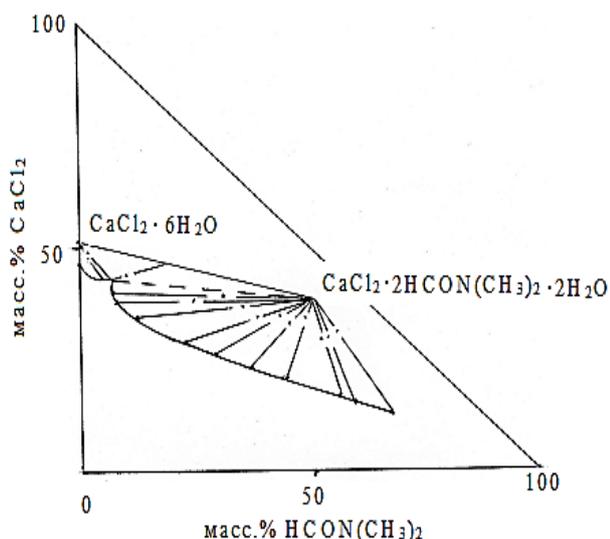


Рисунок 3.5 – Изотерма растворимости системы $\text{CaCl}_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Состав данного соединения характеризуется содержанием хлорида кальция 37,88%, N,N-диметилформамида 49,82% и воды 12,30 % и отвечает мольному соотношению $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.1.6 Фазовые равновесия в системе $\text{CaCl}_2 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Как видно из рис. 3.6, диаграмма растворимости системы характеризуется двумя ветвями кристаллизации, первая из которых отвечает выделению из равновесных растворов шестиводного хлорида кальция, вторая - нового соединения (табл. 3.6) [110].

Таблица 3.6 - Данные по исследованию фазовых равновесий в системе $\text{CaCl}_2 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	CaCl_2	$\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_3)_2$	CaCl_2	$\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_3)_2$	
1	36,20	-	50,67	-	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	36,10	3,35	49,35	0,70	
3	36,50	5,75	49,17	1,72	

4	37,10	8,15	47,80	7,95	CaCl ₂ ·6H ₂ O + CaCl ₂ ·2CH ₃ CON(CH ₃) ₂ ·2 H ₂ O
5	37,15	8,20	36,00	40,10	CaCl ₂ ·2CH ₃ CON(CH ₃) ₂ ·2 H ₂ O
6	35,08	8,20	34,25	42,30	
7	30,55	6,25	32,85	42,68	
8	26,80	5,95	31,80	44,00	
9	21,20	6,27	31,15	45,75	
10	17,82	8,40	30,35	46,27	
11	15,40	10,25	30,08	46,00	
12	12,90	13,50	29,32	43,42	
13	10,10	18,52	27,10	43,00	
14	8,55	23,95	25,38	44,20	

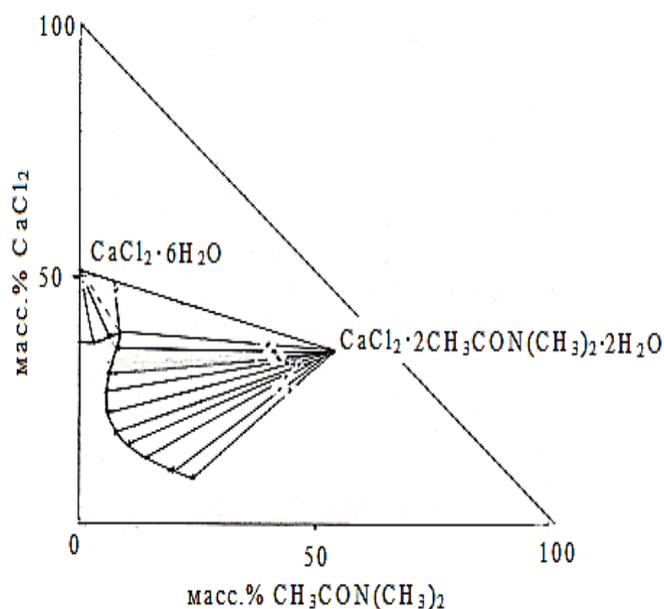


Рисунок 3.6 – Изотерма растворимости системы
CaCl₂ – CH₃CON(CH₃)₂ – H₂O при 25⁰С

Гексагидрат хлорида кальция кристаллизуется из насыщенных растворов при концентрации исходных компонентов 36,20-36,50% CaCl₂ и 0-5,75% CH₃CON(CH₃)₂ (точки 1-3). Эвтонической точке (4) соответствует содержание компонентов 36,50% CaCl₂ и 5,75% CH₃CON(CH₃)₂. Состав

кристаллизующегося соединения отвечает содержанию 34,50% CaCl_2 , 54,20% $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, 11,30% H_2O , что хорошо согласуется с данными химического анализа: 34,35%, CaCl_2 , 54,00% $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, 11,65% H_2O . Соединение конгруэнтно растворяется в воде.

Кристаллизация образующегося соединения 1:2:2 происходит в пределах по исходным компонентам от 37,15% до 8,55% CaCl_2 и от 8,20% до 23,95% $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$.

3.1.7 Фазовые равновесия в системе

$\text{CuSO}_4 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Диаграмма растворимости системы сульфат меди – формамид – вода при 25°C исследована нами впервые [113].

Изотерма растворимости этой тройной системы состоит из трех ветвей кристаллизации (табл. 3.7, рис. 3.7). Пентагидрат сульфата меди выделяется в твердую фазу из области, соответствующей первой ветви системы (точки 1-5). Кристаллизация его заканчивается в эвтонической точке с содержанием компонентов в жидкой фазе: 26,00% CuSO_4 и 14,36% HCONH_2 . Затем начинается выделение из равновесных насыщенных водных растворов новой твердой фазы, соответствующей соединению $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$. Состав нового соединения доказывается пересечением прямолинейных лучей на диаграмме в точке, отвечающей составу комплекса: 36,00% HCONH_2 , 64,00% CuSO_4 , что хорошо согласуется с составом, найденным химическим анализом: HCONH_2 - 35,72% и CuSO_4 - 63,75%. Пересчет массовых процентов компонентов на молярное соотношение указывает на формулу $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$. Характер растворимости в воде указанного выше комплекса является конгруэнтным. Границы выделения соединения по исходным компонентам составляют 25,88 – 27,39% - сульфата меди и 15,00% - 37,38% - формамида.

Таблица 3.7 – Данные по исследованию фазовых равновесий в системе
 $\text{CuSO}_4 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	CuSO_4	HCONH_2	CuSO_4	HCONH_2	
1	18,64	-	63,95	-	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
2	20,00	4,40	56,58	0,59	
3	21,78	8,39	55,42	1,80	
4	24,35	12,00	54,61	2,88	
5	26,00	14,36	54,22	3,79	
6	26,00	14,40	53,51	14,44	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} +$ $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$,
7	26,00	14,50	51,62	22,80	
8	25,88	15,00	50,32	28,59	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$
9	25,20	19,02	50,62	30,00	
10	25,00	22,00	51,16	31,26	
11	24,74	24,00	50,44	31,81	
12	25,00	27,34	51,55	33,24	
13	25,58	31,00	50,58	34,16	
14	26,40	34,41	50,54	35,24	
15	27,39	37,38	49,38	36,37	
16	27,39	37,40	45,24	44,60	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2 +$ $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$
17	27,39	37,40	42,85	49,37	$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$
18	23,27	39,28	42,00	49,66	
19	21,20	40,39	42,60	50,38	
20	17,59	42,20	42,58	50,94	
21	14,38	45,00	41,69	51,19	
22	11,60	48,00	43,09	51,78	
23	10,00	50,39	38,49	52,00	
24	7,78	55,51	44,23	52,61	
25	6,52	63,18	43,36	53,38	
26	6,60	68,37	43,58	53,96	
27	7,58	74,40	43,22	54,20	

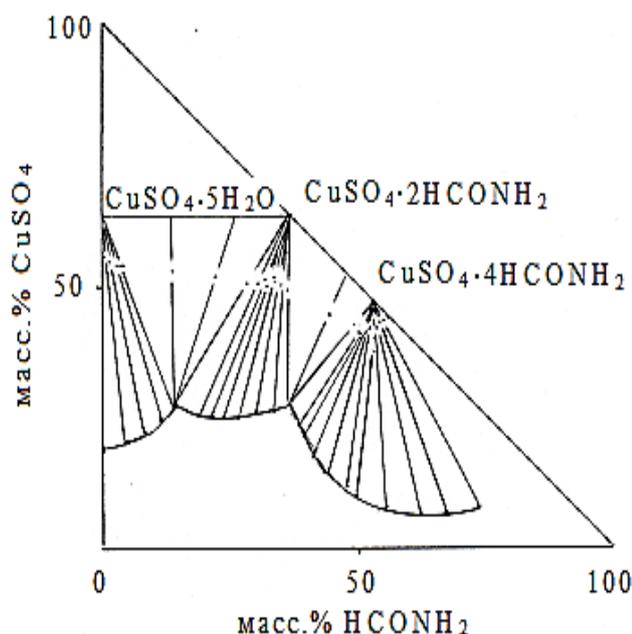


Рисунок 3.7 – Изотерма растворимости системы
 $\text{CuSO}_4 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Точка 16 является переходной точкой. За ней в пределах третьей ветви (точки 17-27) в твердую фазу выделяется второе соединение состава $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$. Это соединение кристаллизуется в концентрационных пределах по исходным компонентам от 27,39% до 7,58% CuSO_4 и от 37,40% до 74,40% HCONH_2 . Соединение растворяется в воде инконгруэнтно. Состав нового соединения подтверждается пересечением прямолинейных лучей на диаграмме в точке, отвечающей составу комплекса: 47,05% CuSO_4 , 52,95% HCONH_2 . Данные химического анализа подтверждают указанный состав (масс. %): 47,05% CuSO_4 , 53,00% HCONH_2

3.1.8 Фазовые равновесия в системе $\text{CuSO}_4 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Диаграмма растворимости системы сульфат меди – N,N-диметилформамид – вода при 25°C состоит из двух ветвей кристаллизации, (табл. 3.8, рис. 3.8) отвечающих, соответственно, твердым фазам кристаллогидрата сульфата меди и нового соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ [113].

Таблица 3.8 – Данные по исследованию фазовых равновесий в системе
 $\text{CuSO}_4 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердой фазы, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	CuSO_4	HCONH_2	CuSO_4	HCONH_2	
1	18,64	-	63,95	-	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
2	14,60	4,60	50,68	1,21	
3	13,02	6,79	52,71	1,58	
4	12,21	8,00	50,55	2,11	
5	12,21	8,00	52,00	20,54	
6	12,21	8,00	46,43	43,22	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$
7	10,40	11,19	41,77	45,00	
8	8,21	15,73	43,00	45,58	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$
9	6,33	21,04	46,40	45,87	
10	4,82	32,00	46,00	43,81	
11	4,57	39,22	42,02	46,38	
12	4,40	45,07	41,23	46,60	
13	4,57	57,11	42,08	50,00	
14	5,10	70,00	42,10	53,69	
15	5,31	75,34	41,34	55,29	

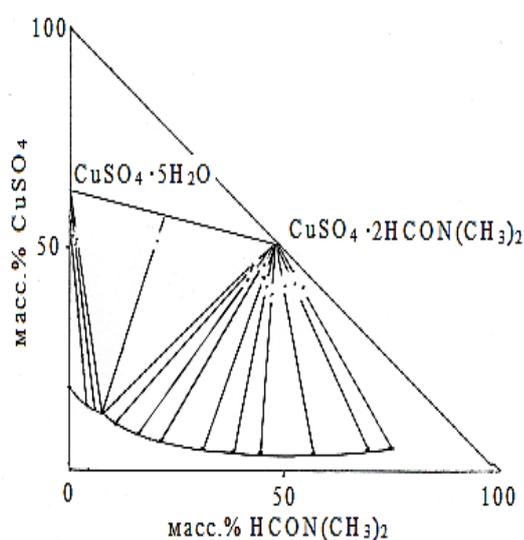


Рисунок 3.8 – Изотерма растворимости системы
 $\text{CuSO}_4 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Соединение $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ растворяется в воде конгруэнтно. Концентрационные пределы выделения этого соединения по исходным компонентам составляют от 10,40% до 5,31% сульфата меди и от 11,19% до 75,34% N,N-диметилформамида. Состав нового соединения подтверждается пересечением прямолинейных лучей на диаграмме в точке, отвечающей составу комплекса: 52,28% CuSO_4 , 47,71% $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. Данные химического анализа подтверждают указанный состав (масс. %): 52,12% CuSO_4 , 47,40% $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. Соединение растворяется в воде конгруэнтно.

3.1.9 Фазовые равновесия в системе $\text{CuSO}_4 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Диаграмма растворимости данной тройной системы состоит из двух ветвей кристаллизации (табл. 3.9, рис. 3.9) [113].

Таблица 3.9 – Данные по исследованию фазовых равновесий в системе
 $\text{CuSO}_4 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	CuSO_4	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	CuSO_4	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	
1	18,64	-	63,95	-	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
2	16,64	2,58	53,08	0,62	
3	14,30	6,40	49,31	2,01	
4	12,12	11,00	51,27	2,74	
5	8,44	19,38	45,00	6,68	
6	6,51	25,55	46,45	7,79	
7	5,99	33,89	48,61	9,00	
8	6,00	43,41	49,08	11,26	
9	8,60	53,00	49,34	14,17	
10	8,60	53,00	45,02	37,32	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} +$ $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$
11	8,60	53,00	40,40	49,09	

12	6,59	58,40	40,16	50,49	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$
13	4,20	67,38	42,08	52,00	
14	3,46	74,19	40,47	55,68	
15	3,89	82,48	39,60	57,51	
16	4,62	88,00	41,26	57,21	

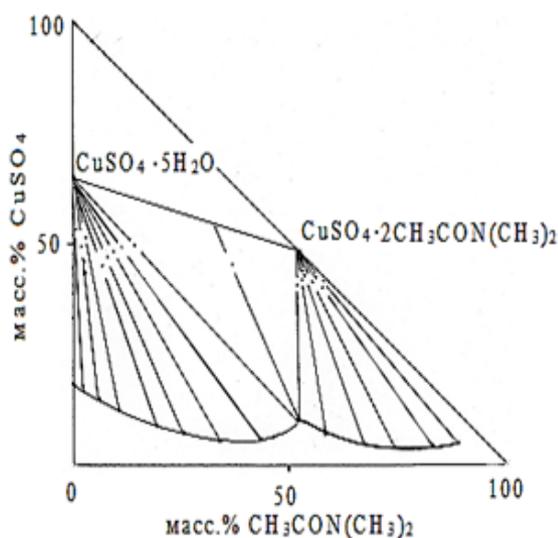


Рисунок 3.9 – Изотерма растворимости системы
 $\text{CuSO}_4 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Из равновесных растворов при концентрации исходных компонентов 18,64% - 12,21% CuSO_4 и 0-53,00% $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ выделяется пятиводный сульфат меди. Состав раствора 8,00% CuSO_4 и 53,00% $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ является начальной концентрацией кристаллизации соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, образованию которого отвечает вторая ветвь на диаграмме (точки 11-16).

Состав нового соединения доказывается пересечением прямолинейных лучей на диаграмме в точке, отвечающей составу комплекса: 47,90% CuSO_4 , 52,09% $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$. Данные химического анализа подтверждают указанный состав (масс.%): 47,15% CuSO_4 , 51,60% $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$. Соединение $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ растворяется в воде инконгруэнтно.

3.1.10 Фазовые равновесия в системе

$\text{ZnSO}_4 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Диаграмма растворимости системы $ZnSO_4 - HCONH_2 - H_2O$ при $25^\circ C$ состоит из двух ветвей кристаллизации, разделенных переходной точкой с содержанием сульфата цинка -15,74%, формамида-60,00% (рис. 3.10, табл. 3.10) [114].

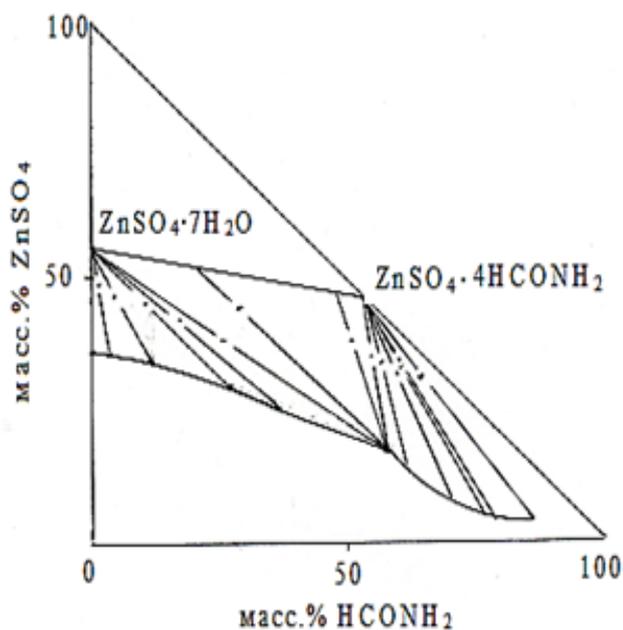


Рисунок 3.10 – Изотерма растворимости системы $ZnSO_4 - HCONH_2 - H_2O$ при $25^\circ C$

Таблица 3.10 – Данные по исследованию фазовых равновесий в системе $ZnSO_4 - HCONH_2 - H_2O$ при $25^\circ C$

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	ZnSO ₄	HCONH ₂	ZnSO ₄	HCONH ₂	
1	36,60	-	56,09	-	ZnSO ₄ ·7H ₂ O
2	36,03	3,86	49,28	1,42	
3	34,65	11,59	47,36	4,70	
4	30,00	28,40	45,86	11,09	
5	25,63	38,00	42,56	16,74	
6	15,74	59,50	38,60	25,80	

7	15,74	59,45	44,80	29,10	ZnSO ₄ ·7H ₂ O+
8	15,80	60,00	39,00	51,60	ZnSO ₄ ·4HCONH ₂ ,
9	15,80	60,00	36,05	55,16	ZnSO ₄ ·4HCONH ₂
10	13,66	62,22	32,48	56,89	
11	8,07	71,00	31,90	60,00	
12	4,81	77,04	34,50	60,03	
13	4,00	78,59	33,87	60,65	
14	4,82	86,00	30,60	64,59	

Первая ветвь растворимости отвечает кристаллизации из насыщенных растворов семиводного сульфата цинка. Вторая ветвь кристаллизации соответствует выделению из равновесных растворов в твердую фазу нового, инконгруэнтно растворимого в воде, соединения состава ZnSO₄·4HCONH₂.

Концентрационные пределы образования этого соединения по исходным компонентам составляют от 15,80% до 4,82% сульфата цинка и от 60,00% до 86,00% формамида. Доказательством образования этого соединения является закономерное пересечение на диаграмме прямолинейных лучей, соединяющих фигуративные точки раствора и твердых остатков. Кристаллизация заканчивается, когда концентрация сульфата меди в растворе составляет 4,82%. Затем твердая фаза растворяется.

3.1.11 Фазовые равновесия в системе

ZnSO₄ – HCON(CH₃)₂ – H₂O при 25⁰C

Диаграмма растворимости системы ZnSO₄ – HCON(CH₃)₂ – H₂O при 25⁰C состоит из одной ветви кристаллизации (табл. 3.11, рис. 3.11) [114].

Единственная ветвь растворимости, соответствующая кристаллизации исходной соли ZnSO₄·7H₂O, указывает на понижении ее растворимости с 36,60% до 6,28% с увеличением концентрации. В системе отсутствует комплексообразование между компонентами.

Таблица 3.11 – Данные по исследованию фазовых равновесий в системе
 $ZnSO_4 - HCON(CH_3)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$ZnSO_4$	$HCON(CH_3)_2$	$ZnSO_4$	$HCON(CH_3)_2$	
1	36,60	-	56,09	-	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
2	32,00	4,50	54,58	0,41	
3	27,20	9,31	53,87	0,72	
4	23,42	13,66	53,33	1,18	
5	19,88	18,00	52,09	2,08	
6	17,11	21,87	51,60	2,50	
7	10,04	35,54	52,38	3,01	
8	6,28	49,55	52,00	5,18	

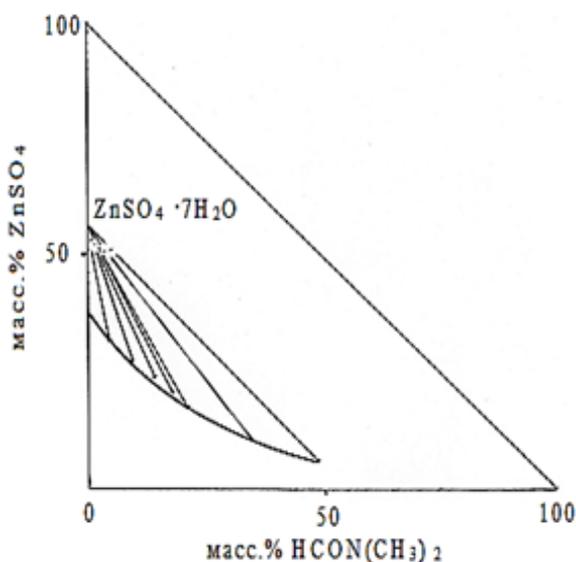


Рисунок 3.11 – Изотерма растворимости системы
 $ZnSO_4 - HCON(CH_3)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$

3.1.12 Фазовые равновесия в системе $ZnSO_4 - CH_3CON(CH_3)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$

Фазовые равновесия в тройной системе из сульфата цинка, N,N-диметилацетамида и воды изучены впервые [115]. Экспериментальные

данные по составу жидких и твердых фаз приведены в табл. 3.12 и представлены на рис. 3.12.

Таблица 3.12 – Данные по исследованию фазовых равновесий в системе $ZnSO_4 - CH_3CON(CH_3)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$ZnSO_4$	$CH_3CON(CH_3)_2$	$ZnSO_4$	$CH_3CON(CH_3)_2$	
1	36,60	-	56,09	-	ZnSO ₄ ·7H ₂ O
2	34,11	3,40	52,04	1,02	
3	26,84	9,14	49,23	5,50	
4	24,16	14,23	48,84	6,72	
5	18,75	19,00	47,12	8,90	
6	16,24	24,32	48,10	10,83	
7	12,04	32,08	48,06	12,04	
8	8,73	40,12	47,74	12,32	
9	5,62	48,54	48,24	14,00	

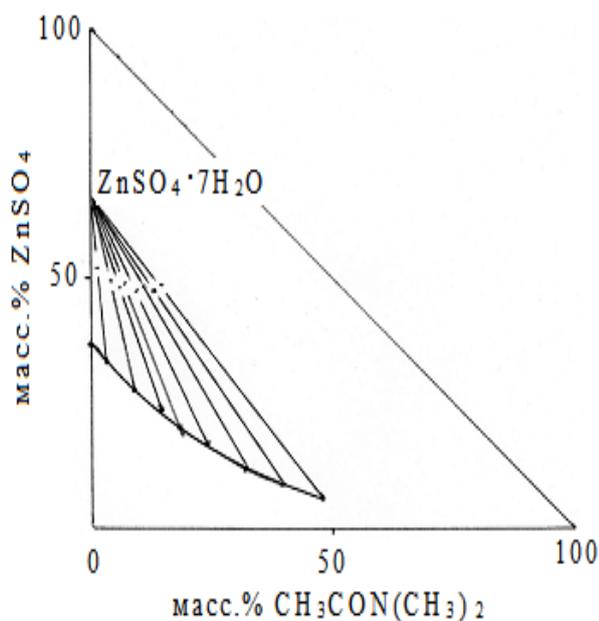


Рисунок 3.12 – Изотерма растворимости системы $ZnSO_4 - CH_3CON(CH_3)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$

Система относится к простому типу, в твердую фазу кристаллизуется семиводный сульфат цинка. Взаимодействие компонентов с увеличением содержания диметилацетамида приводит к уменьшению растворимости соли с 36,60% до 5,62%. N,N-диметилацетамид как жидкое вещество не имеет ветви кристаллизации при данной температуре.

Из анализа диаграмм растворимости следует, что сульфат цинка образует соединение только с формамидом $ZnSO_4 \cdot 4HCONH_2$, а в случае N,N-диметилформамида и N,N-диметилацетамида не происходит кристаллизации новых соединений. Влияние компонентов сказывается лишь на уменьшение растворимости исходной соли с увеличением концентрации лиганда.

3.1.13 Фазовые равновесия в системе $Cd(NO_3)_2 - HCON(CH_3)_2 - H_2O$ при 25°C

В табл. 3.13 представлены результаты изотермического исследования растворимости твердых фаз в данной системе. В системе, наряду с кристаллизацией исходных веществ, т.е. четырехводного кристаллогидрата нитрата кадмия и ДМФА, наблюдается выделение в твердую фазу нового комплексного соединения состава $Cd(NO_3)_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ (рис. 3.13). Таким образом, в системе нитрат кадмия – диметилформамид – вода при 25°C образуется новое конгруэнтно растворимое соединение с соотношением компонентов 1:2:2

Таблица 3.13 - Данные по исследованию фазовых равновесий в системе $Cd(NO_3)_2 - HCON(CH_3)_2 - H_2O$ при 25°C [116]

№	Жидкая фаза		Твердая фаза		Кристаллизующаяся фаза
	$Cd(NO_3)_2$	C_3H_7NO	$Cd(NO_3)_2$	C_3H_7NO	
1	61,3	-	-	-	
2	59,4	3,2	76,02	1,43	
3	58,3	5,4	69,7	3,16	

4	57,61	9,98	74,07	4,11	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
5	56,92	12,32	75,35	6,45	
6	57,53	17,18	78,47	4,88	
7	52,06	10,98	-	-	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
8	49,92	11,4	56,05	29,76	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
9	46,49	13	51,38	22,39	
10	43,42	14,82	44,97	15,82	
11	40,08	17,5	23,2	47	
12	39	19,63	53	30	
13	34,58	27,7	49,75	29,89	
14	32,22	32,67	47,02	32,55	
15	40,77	33,59	54,48	33,74	
16	45,56	33,68	39,84	42,79	
17	36,98	49	48,67	39,82	

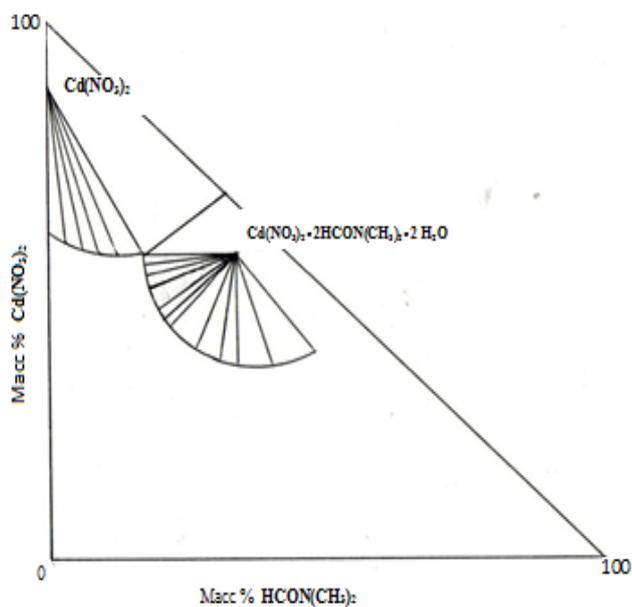


Рисунок 3.13 – Изотерма растворимости системы $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

3.1.14 Фазовые равновесия в системе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Экспериментальные данные приведены в табл. 3.14. Из диаграммы на рис. 3.14 видно, что кривая растворимости данной системы состоит из двух ветвей.

Таблица 3.14 - Данные по исследованию фазовых равновесий в системе
 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C [116]

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого остатка, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	
1	61,3	-	-	-	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2	60,78	1,15	66	1	
3	60,25	2,8	68	2	
4	59,6	5,4	68	3,8	
5	59,1	7,2	67,2	5,2	
6	58,7	9,1	69,3	5,8	
7	58,4	10,6	69	18	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} +$ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$
8	55,1	12	53,6	26,1	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
9	51,5	13,9	52	27,6	
10	47,1	18	50,2	28,9	
11	41,9	22,5	48,3	32,4	
12	40,3	24,9	47,8	33,6	
13	38,8	27,4	47,6	34,8	
14	37,4	30,4	47,5	36,3	
15	36	34,9	44,4	37	
16	34,5	42,2	42,2	40,8	

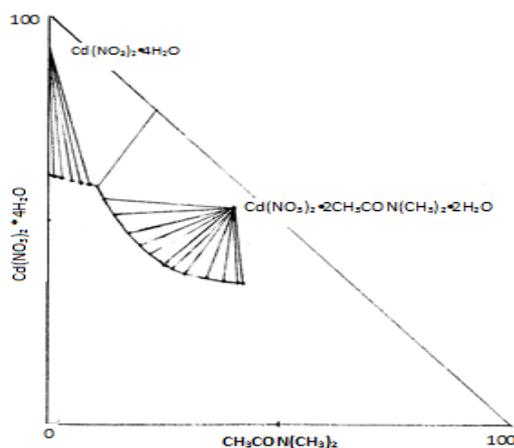


Рисунок 3.14. Изотерма растворимости системы



Первая ветвь отвечает кристаллизации нитрата кадмия, указывает на выделение в твердую фазу из насыщенных равновесных растворов четырехводного нитрата кадмия, при данной температуре растворимость равна 58,43% $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и 10,6 % $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$. Затем начинается выделение из равновесных насыщенных водных растворов новой твердой фазы, соответствующей новому соединению. Соотношению компонентов 1:2:2 - $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отвечает вторая ветвь [116].

Таким образом, в результате изучения фазовых равновесий в тройных водных системах, включающих хлориды магния и кальция, сульфаты меди и цинка, нитрат кадмия, формамид, N,N-диметилформаид и N,N-диметилацетамид, [108-116] установлено образование и определены оптимальные условия кристаллизации тринадцати новых комплексов: $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Разграничены концентрационные пределы выделения и определен характер растворимости комплексов в воде. Установленные соединения были выделены в кристаллическом виде, затем производился их химический анализ

на содержание амидов по азоту и соответствующих катионов металлов методом титриметрического анализа. В табл. 3.15. представлены результаты анализа состава соединений.

Таблица 3.15 - Составы новых координационных соединений хлоридов магния, кальция и сульфатов меди, цинка, нитрата кадмия с формамидом, N,N-диметилформамидом и N,N-диметилацетамидом [108-116]

Химическая формула комплексов	Состав, установленный по диаграмме, масс. %			Состав, найденный химическим анализом, масс. %		
$MgCl_2 \cdot 4HCONH_2$	MgCl ₂ 34,58	HCON H ₂ 65,42	H ₂ O -	MgCl ₂ 34,12	HCONH ₂ 65,20	H ₂ O -
$MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$	MgCl ₂ 34,29	C ₃ H ₇ NO 52,70	H ₂ O 13,01	MgCl ₂ 34,13	C ₃ H ₇ NO 52,35	H ₂ O 13,52
$MgCl_2 \cdot 2CH_3CON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$	MgCl ₂ 31,00	C ₄ H ₉ NO 56,42	H ₂ O 12,58	MgCl ₂ 31,20	C ₄ H ₉ NO 56,50	H ₂ O 12,30
$CaCl_2 \cdot 4HCONH_2$	CaCl ₂ 38,15	CH ₃ N 61,85	H ₂ O -	CaCl ₂ 38,27	CH ₃ NO 61,15	H ₂ O -
$CaCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$	CaCl ₂ 37,88	C ₃ H ₇ NO 49,82	H ₂ O 12,30	CaCl ₂ 36,88	C ₃ H ₇ NO 50,12	H ₂ O 13
$CaCl_2 \cdot 2CH_3CON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$	CaCl ₂ 34,50	C ₄ H ₉ NO 54,20	H ₂ O 11,30	CaCl ₂ 34,35	C ₄ H ₉ NO 54,00	H ₂ O 11,65
$CuSO_4 \cdot 2HCONH_2$	CuSO ₄ 64,00	CH ₃ NO 36,00	H ₂ O -	CuSO ₄ 63,75	CH ₃ NO 35,72	H ₂ O -
$CuSO_4 \cdot 4HCONH_2$	CuSO ₄ 52,95	CH ₃ NO 47,05	H ₂ O -	CuSO ₄ 47,05	CH ₃ NO 53,00	H ₂ O -
$CuSO_4 \cdot 2HCON(CH_3)_2$	CuSO ₄ 52,28	C ₃ H ₇ NO 47,71	H ₂ O -	CuSO ₄ 52,12	C ₃ H ₇ NO 47,40	H ₂ O -
$CuSO_4 \cdot 2CH_3CON(CH_3)_2$	CuSO ₄ 47,90	C ₄ H ₉ NO 52,09	H ₂ O -	CuSO ₄ 47,15	C ₄ H ₉ NO 51,60	H ₂ O -

ZnSO ₄ ·4HCONH ₂	ZnSO ₄ 47,21	CH ₃ NO 52,78	H ₂ O -	ZnSO ₄ 47,10	CH ₃ NO 52,64	H ₂ O -
Cd(NO ₃) ₂ ·2HCON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O	Cd(NO ₃) ₂ 56,5	C ₃ H ₇ NO 34,89	H ₂ O 8,6	Cd(NO ₃) ₂ 56,81	C ₃ H ₇ NO 35,42	H ₂ O 8,7
Cd(NO ₃) ₂ ·2CH ₃ CON(CH ₃) ₂ · 2H ₂ O	Cd(NO ₃) ₂ 52,9	C ₄ H ₉ NO 38,97	H ₂ O 8,06	Cd(NO ₃) ₂ 53,4	C ₄ H ₉ NO 42,6	H ₂ O 8,1

3.2. Физико-химическая характеристика синтезированных соединений

Растворимость соединений в органических растворителях.

Экспериментальные данные по изучению физико-химической характеристики выделенных нами из насыщенных водных растворов новых амидных комплексов металлов представлены в таблице 3.16. Результаты исследований показывают, что соединения характеризуется индивидуальными значениями плотности, удельного и молекулярного объемов. Данные по определению растворимости в органических растворителях показывают, что формамидные, диметилформамидные и диметилацетамидные соединения металлов хорошо растворяются в спирте, мало в ацетоне, хлороформе, а в бензоле, четыреххлористом углероде, практически не растворяются. Анализ экспериментальных данных по растворимости позволяет констатировать, что растворимость новых формамидных, N,N-диметилформамидных, диметилацетамидных соединений металлов связана с полярностью молекул растворителей, так как в неполярных растворителях они практически нерастворимы, а в полярных – растворимы.

Таблица 3.16 – Физико-химические свойства исходных и синтезированных соединений

Соединение	Молекулярная масса, г/моль	Удельная масса, г/см ³	Молекулярный объем, см ³ /моль	Удельный объем, см ³ /г	Растворимость новых соединений в органических растворителях, %				
					CCl ₄	C ₆ H ₆	CH ₃ Cl	CH ₃ COCH ₃	C ₂ H ₅ OH
HCONH ₂	45,04	1,134	39,71	0,88	р	р	р	р	р.
HCON(CH ₃) ₂	73,09	0,9445	77,38	1,05	р	р	р	р	р.
CH ₃ CON(CH ₃) ₂	87,1	0,9366	92,99	1,06	р	р	р	р	р
MgCl ₂ ·6H ₂ O	203,31	2,32	87,63	0,43	н.р.	н.р.	н.р.	2,62	6,54
MgCl ₂ ·4HCONH ₂	275,37	2,29	120,24	0,43	н.р.	н.р.	м.р.	1,46	4,35
MgCl ₂ ·2HCON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O	277,39	1,38	201,00	0,72	н.р.	н.р.	м.р.	1,9	6,39
MgCl ₂ ·2CH ₃ CON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O	305,41	1,97	155,03	0,50	н.р.	н.р.	м.р.	0,78	7,28
CaCl ₂ ·6H ₂ O	219,07	1,71	128,11	0,58	н.р.	н.р.	н.р.	1,54	6,54
CaCl ₂ ·4HCONH ₂	291,14	1,81	121,07	0,55	н.р.	н.р.	м.р.	1,34	8,62
CaCl ₂ ·2HCON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O	293,16	1,77	165,62	0,56	н.р.	н.р.	м.р.	2,41	7,28
CaCl ₂ ·2CH ₃ CON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O.	321,18	1,63	197,04	0,61	н.р.	н.р.	м.р.	2,41	4,87
CuSO ₄ ·5H ₂ O	249,7	2,30	108,56	0,43	н.р.	н.р.	н.р.	1,28	7,44
CuSO ₄ ·2HCONH ₂	249,61	2,38	109,47	0,42	н.р.	н.р.	м.р.	2,21	8,74
CuSO ₄ ·4HCONH ₂	339,61	2,69	126,24	0,37	н.р.	н.р.	м.р.	3,08	8,70
CuSO ₄ ·2HCON(CH ₃) ₂	305,79	1,97	155,22	0,50	н.р.	н.р.	м.р.	2,41	8,58
CuSO ₄ ·2CH ₃ CON(CH ₃) ₂	333,81	1,75	190,74	0,57	н.р.	н.р.	м.р.	1,87	8,71
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	287,54	1,97	145,95	0,50	н.р.	н.р.	м.р.	1,2	1,38
ZnSO ₄ ·4HCONH ₂	341,47	2,20	155,21	0,45	н.р.	н.р.	м.р.	2,36	6,51

3.2.1 ИК-спектры поглощения амидов и синтезированных металлоамидных соединений

Одной из задач наших исследований являлось изучение ИК-спектров поглощения соединений, которое позволило бы выяснить природу химической связи.

С целью выяснения наличия связи металл - лиганд и за счет каких функциональных групп она осуществляется, нами были сняты ИК-спектры исходных амидов и полученных координационных соединений в области 400-4000 см⁻¹.

ИК-спектры поглощения комплексов металлов с формамидом

Прежде чем обсудить ИК-спектры соединений, остановимся на колебательных спектрах свободного формамида HCONH₂.

Таблица 3.17 – ИК- спектры поглощения газообразного, жидкого формамида и его растворов, отнесение по Эвансу [117]

Отнесение	Интенсивность	Формамид		Формамид раствор	
		газообразный	жидкий	CHCl ₃	CH ₃ CN
$\nu_{as}(\text{NH})$	ср. сильная	3545	3350	3524	3471
$\nu_s(\text{NH})$	ср. сильная	3450	3207	3403	3357
$\nu(\text{CH})$	ср. сильная (средняя)	2852	2801	2754 2863	-
$\nu(\text{CO})$	оч. сильная	1740	1681	1686 1709	1709
$\delta(\text{NH})$	средняя	1572	1611	1583 1612	-
$\delta(\text{CH})$	оч. слабая (сильная)	1378	1391	1395	-
$\nu(\text{CN})$	сильная	1253	1309	1299	1280
$\delta(\text{NH}_2)$	средняя оч.(слабая)	1160	1190	-	1160
$\delta(\text{NH}_2)$	слабая	1060	1087	-	-
$\delta(\text{CH})$	слабая	1030	1050	1044	-
$\delta(\text{NH}_2)$	средняя	765	-	-	-
$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{N})$	средняя	660	595	-	-

Колебательные спектры свободного формамида неоднократно исследовались разными авторами [118-119]. Эванс, исследуя ИК-спектры поглощения жидкого, газообразного формамида и его растворов в хлороформе, ацетонитриле, воде, тяжелой воде (D_2O) в области $650-3800\text{cm}^{-1}$, установил 12 полос, которые можно отнести к следующим нормальным колебаниям (табл. 3.17). Из приведенных данных следует, что положение полос валентных колебаний $\nu(NH)$ и $\nu(CO)$ в ИК-спектре формамида в большей степени зависит от ассоциации формамида (рис. 3.15). Поэтому сравнение надо производить относительно положений полос в ИК-спектре раствора, т.к. в этом случае формамид мономеризуется, и значения частот соответствуют колебаниям неассоциированных групп NH и CO .

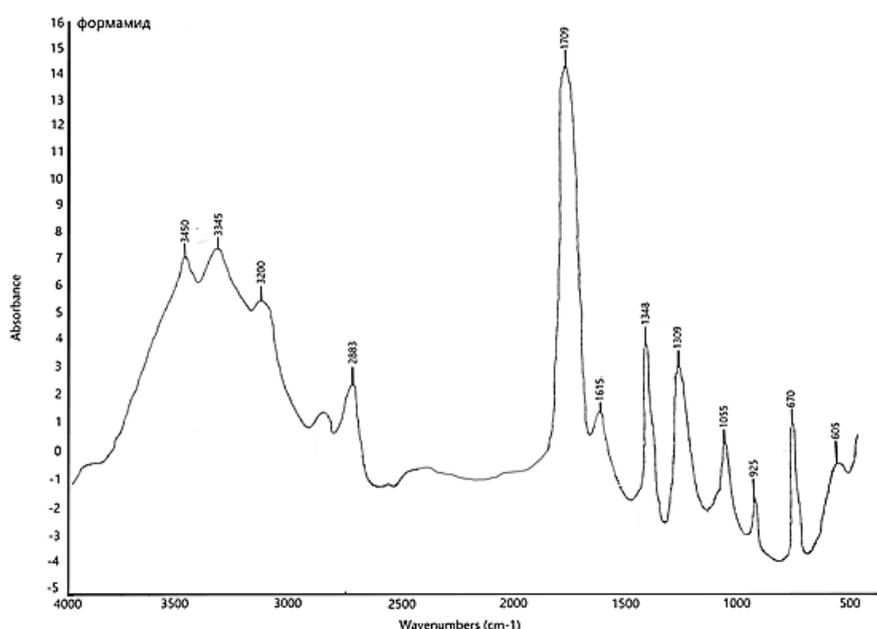


Рисунок 3.15 - ИК-спектры поглощения формамида $HCONH_2$

Выводы о координации обычно делаются на основании анализа характера смещения в ИК-спектрах полос поглощения формамида при возникновении координационной связи.

Если координация осуществляется через атом кислорода, происходит понижение частот $\nu(CO)$ и повышение $\nu(CN)$ без заметного изменения частот валентных колебаний $\nu(NH)$, если, конечно, одновременно не возникают

более или менее прочные водородные связи. Если же координация осуществляется через атом азота, то, как обычно, возможно даже небольшое возрастание частот преимущественно валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и уменьшение частот преимущественно валентных колебаний $\nu(\text{CN})$.

Сопоставляя ИК-спектры комплексов с детально проанализированными спектрами формамида, можно выяснить способ координации формамида.

Данные ИК-спектров поглощения формамида и полученных соединений приведены в табл. 3.18 и представлены на рис. 3.16 – 3.20.

Таблица 3.18 – Основные колебательные частоты в ИК-спектрах комплексных соединений формамида и их отнесение

HCONH_2 , (L)	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{L}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{L}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{L}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{L}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{L}$	Отнесение
605	-	592	618	617	619	$\delta(\text{OCN})$, $\delta(\text{SO}_4^{2-})$
670	789	633	-	-	-	$\delta(\text{NH}_2)$
925	1055	1054	982	981	982, 835	$\delta(\text{CH})$, $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$
1055	1081	1085	1092	1090	1117	$\delta(\text{NH}_2)$, $\nu_2(\text{SO}_4^{2-})$
-	-	-	1144, 1133	1142	1131	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$
1309	1384, 1365	1392	1429	1436	1394	$\nu(\text{CN})$
1398	1384	1392	1583	1558	1394	$\delta(\text{CH})$
1615	1600	1578	1663	1653	1616	$\delta(\text{NH})$
1710	1691	1663	1687,	1687,	1685	$\nu(\text{CO})$
2883	2928	2917	2878	2913	2850	$\nu(\text{CH})$
3200	3407	3426	3256	-	-	$\nu_s(\text{NH})$
3345 3450	3313 3407	3313 3426	3360, 3256	3345	3451	$\nu_{as}(\text{NH})$

Общий характер ИК-спектров формаamidсодержащих соединений, как полученных нами, [121] так и описанных в литературе [122], как правило, одинаков: наблюдается сходство спектров, независимо от числа координированных молекул формамида.

Все обсуждаемые спектры в области $\approx 1600 - 1710 \text{ см}^{-1}$ не имеют частот, превышающих частоту $\nu(\text{CO}) 1710 \text{ см}^{-1}$ свободного формамида.

Смещение полосы $\nu(\text{CO})$ в область низких частот ($1710 \rightarrow 1691 \rightarrow 1663 \text{ см}^{-1}$ на $19-47 \text{ см}^{-1}$ и смещение полос преимущественно валентных колебаний связей $\nu(\text{CN})$ в высокочастотную область на $75, 85, 127 \text{ см}^{-1}$ ($1309 \rightarrow 1384, 1394, 1436 \text{ см}^{-1}$) позволяет сделать вывод о координации формамида через атом кислорода карбонильной группы [129, 120, 121].

Полученные спектральные данные позволяют сделать выводы и о характере координации ацидогруппы. Так рассмотрение ИК-спектров сульфатных комплексов меди и цинка $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$ показывает, что обнаруживаются несколько полос в области $1144-617 \text{ см}^{-1}$, которые отсутствуют в спектре свободного формамида.

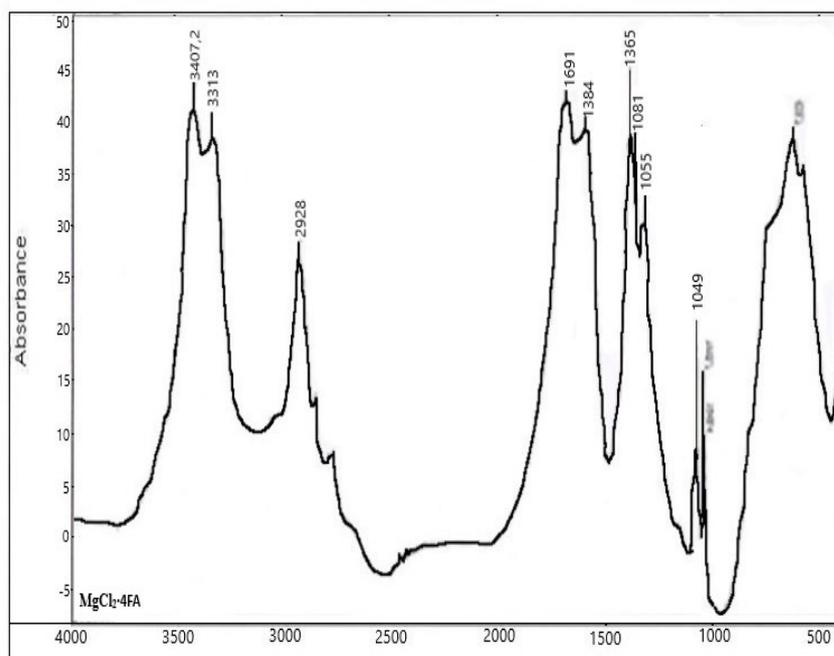


Рисунок 3.16 - ИК-спектры поглощения соединения $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$

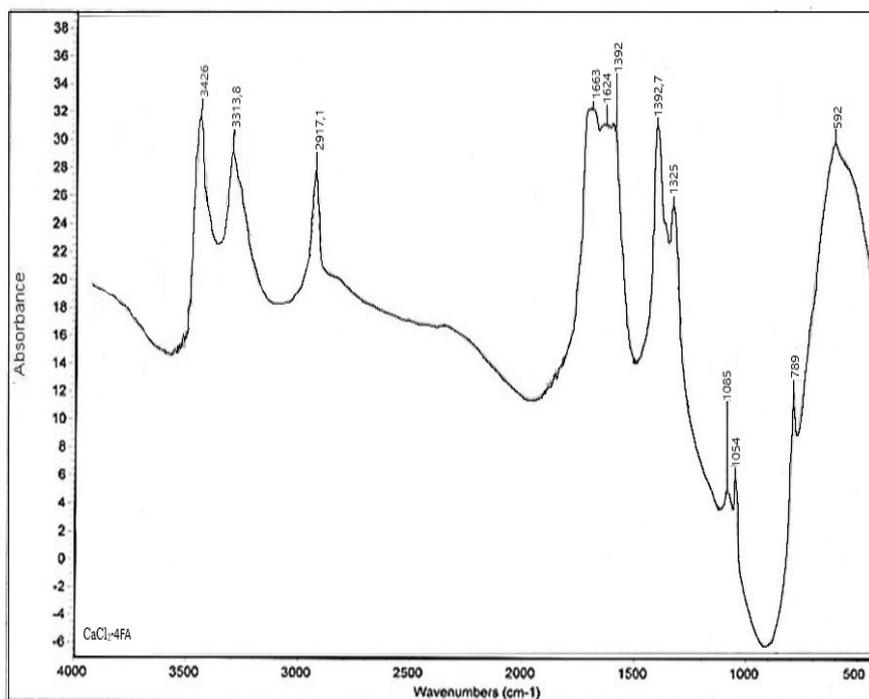


Рисунок 3.17 - ИК-спектры поглощения соединения CaCl₂·4HCONH₂

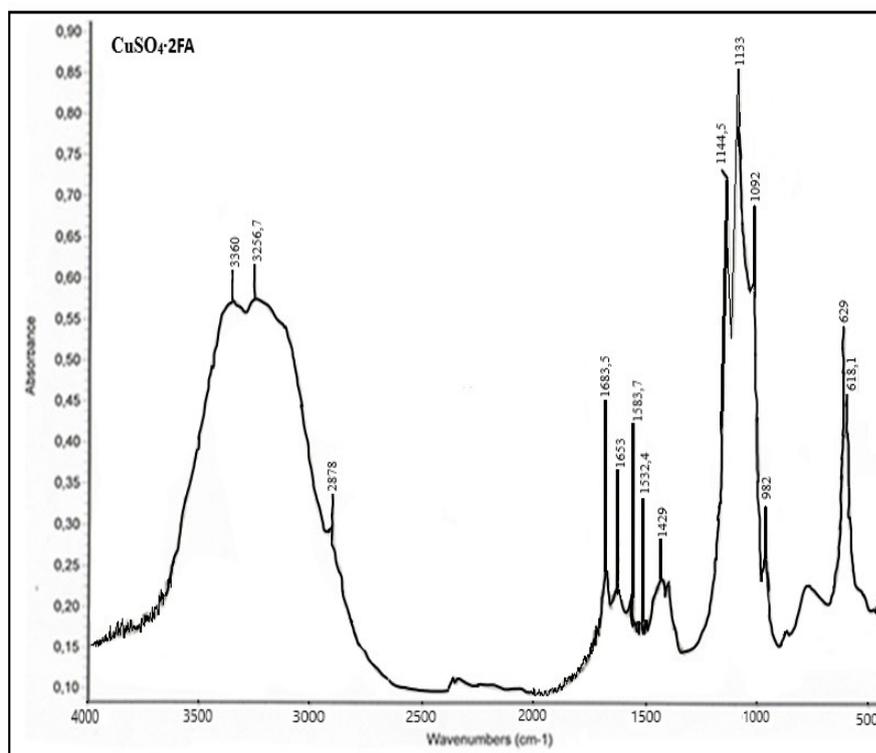


Рисунок 3.18 - ИК-спектры поглощения соединения CuSO₄·2HCONH₂

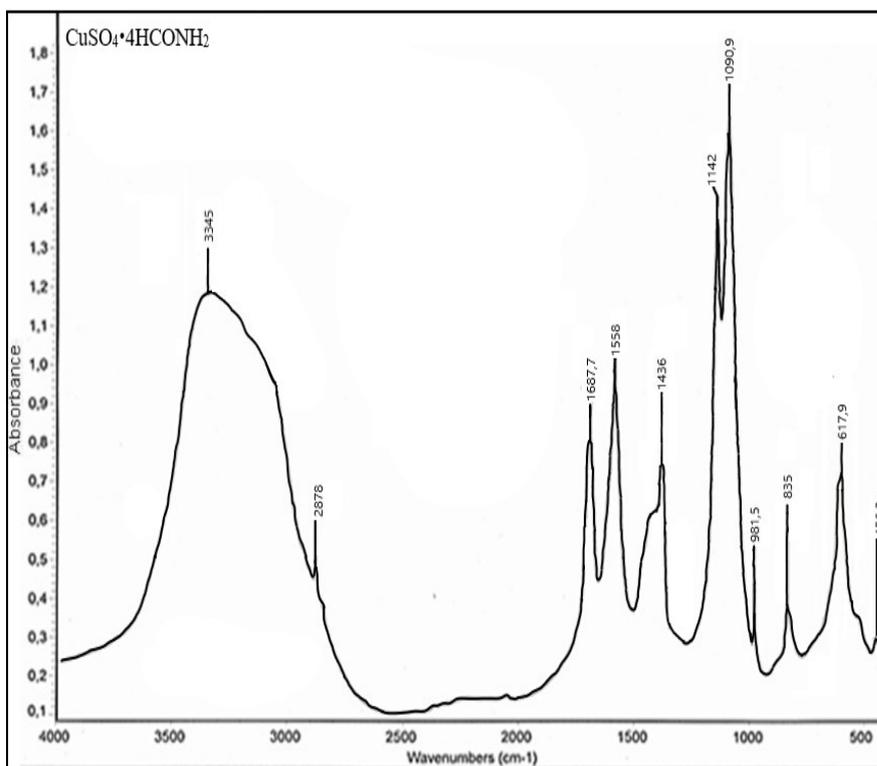


Рисунок 3.19 - ИК-спектры поглощения соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$

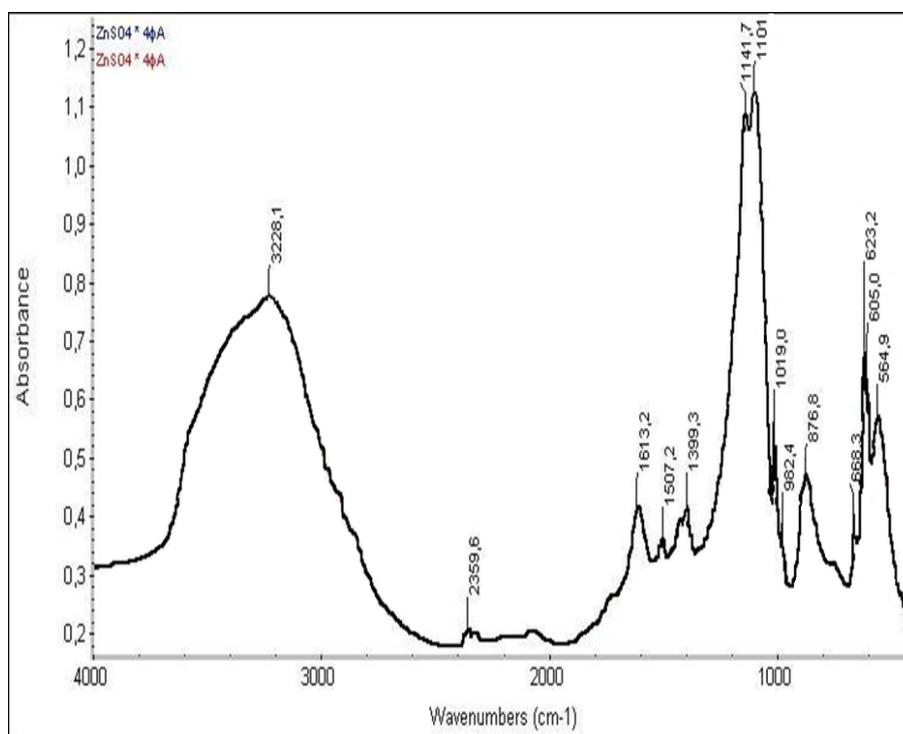


Рисунок 3.20 - ИК-спектры поглощения соединения $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$

Эти полосы можно отнести к колебаниям сульфат-иона SO_4^{2-} [121]. В ИК-спектрах наблюдается расщепление полос поглощения, соответствующих частотам ν_3 и ν_4 сульфат иона; полоса ν_1 сульфат-иона проявляется в области $981\text{-}988\text{ см}^{-1}$, ν_2 не наблюдается у обсуждаемых комплексов. Этот результат свидетельствует о том, что симметрия сульфат-иона сильно понижена, а сам анион, очевидно, выполняет роль монодентатного и бидентатного лиганда.

Как известно, понижение симметрии сульфат-иона, происходящее при его моно- и бидентатной координации, различно, различен и характер расщепления полос в ИК-спектрах комплексов. В случае монодентатной координации SO_4^{2-} -иона частоты ν_3 и ν_4 теоретически должны расщепиться на два компонента. В спектрах комплексов меди и цинка частоты ν_3 и ν_4 расщепляются на две частоты, а частота ν_1 ($981, 988\text{ см}^{-1}$) имеет среднюю интенсивность. В спектрах комплексов меди наблюдается расщепление полос поглощения, которое свидетельствует о том, что SO_4^{2-} -ион в амидных комплексах состава 1:2 непосредственно координирован к атому меди, т.е. находится во внутренней сфере комплекса, выполняя роль бидентатного лиганда. В случае соединений $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$ сульфат-ион SO_4^{2-} , видимо, находится во внешней сфере [123]. Это хорошо согласуется с данными [124] для типичных сульфатных комплексов.

Таким образом, анализ ИК-спектров соединений формамида с хлоридами магния и кальция, сульфатами меди и цинка показал, что координирование его к ионам металлов осуществляется по атому кислорода карбонильной группы. В случае соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$ сульфат-ион входит во внутреннюю сферу в качестве бидентатного лиганда.

Исходя из вышеизложенного, для комплексов состава $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$, $\text{MeX}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ (Me - Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) ($\text{X} = 2\text{Cl}^-$, SO_4^{2-}) можно предположить следующее строение:

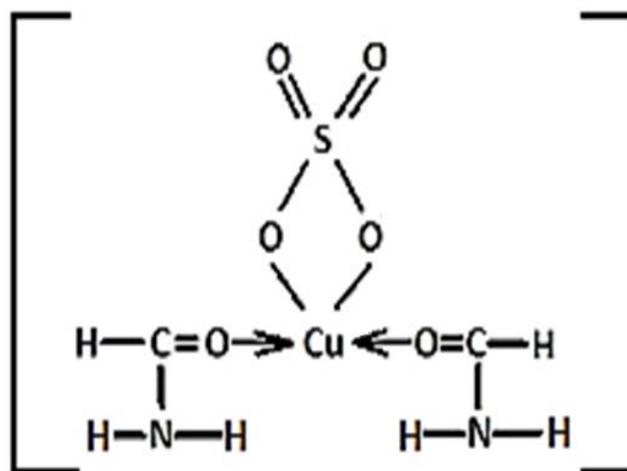


Рисунок 3.21 - Предполагаемая структура комплекса $[\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2]$.

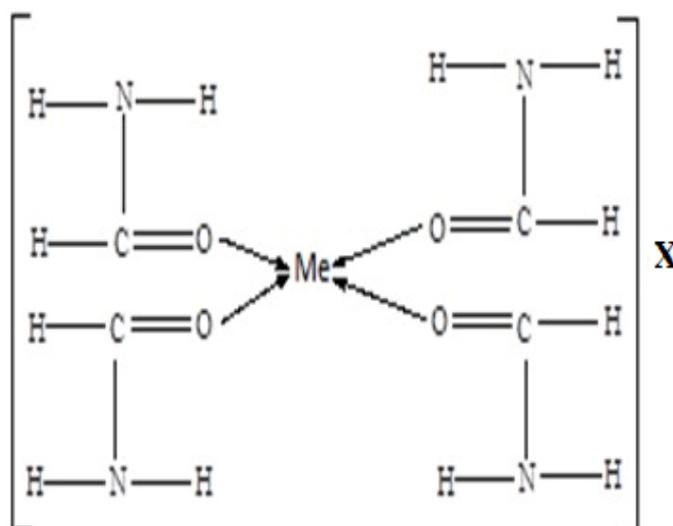


Рисунок 3.22 - Предполагаемая структура комплексов типа $\text{MeX} \cdot 4\text{HCONH}_2$, ($\text{Me} - \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$; $\text{X} - 2\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$)

ИК-спектры поглощения комплексов металлов с N,N-диметилформамидом

Согласно литературным данным, исследованию ИК-спектров N,N-диметилформамида посвящен ряд работ [120, 123, 124 - 126], однако в них приводятся разноречивые данные. Были исследованы ИК-спектры в области $250\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ как жидкого, так и газообразного N,N-диметилформамида [125, 126]. Спектры отличаются только положением полосы карбонильной группы,

которая располагается при 1685 см^{-1} для жидкого диметилформаида и при 1715 см^{-1} – для газообразного.

Основные колебательные частоты на ИК-спектре N,N-диметилформаида, полученные экспериментально, представлены в табл. 3.19. Для сравнения здесь же приведены литературные данные. Отнесение частот в ИК-спектре поглощения жидкого N,N-диметилформаида, приведенного на рис. 3.21, сделано на основании работ [122, 124, 125].

Таблица 3.19 – Основные колебательные частоты N,N-диметилформаида

Частота, см^{-1}		Отнесение частот
Полученная экспериментально	По литературным данным [119] [120]	
2930, 2847	2940, 2860, 2928	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3), \nu_{\text{s}}(\text{CH}_3), \nu(\text{CH})$
1667	1679, 1685	$\nu(\text{CO}), \nu(\text{CN}), \delta(\text{CH})$
-	1512	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \nu(\text{CN}),$ $r(\text{CH}_3)$
1497	1460	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1439	1450	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1389	1389, 1395	$\nu(\text{CN}), \nu_{\text{s}}(\text{NC})$
1256	1250, 1268	$\nu_{\text{as}}(\text{C}'\text{N})$
-	1150	$r(\text{CH}_3)$
1096	1095, 1099	$r(\text{CH}_3), \nu(\text{CN})$
1063	1067	$r(\text{CH}_3)$
865	866, 870	$\nu_{\text{s}}(\text{C}'\text{N})$
661	660	$\delta(\text{OCN})$

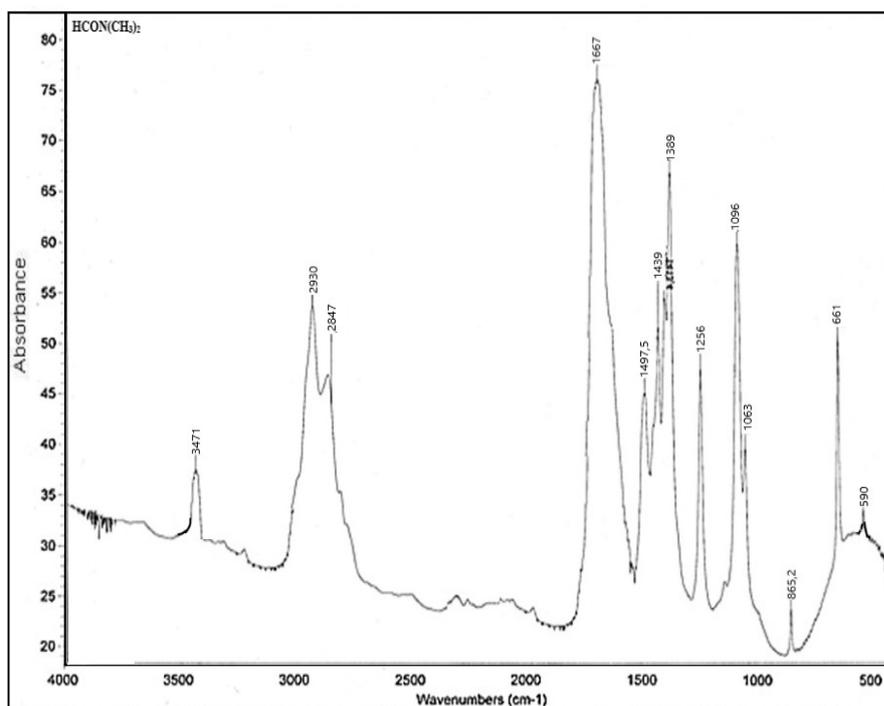


Рисунок 3.23 – ИК-спектры поглощения N,N-диметилформаида

На ИК-спектре N,N-диметилформаида полоса при 2930, 2847 cm^{-1} относится к $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH})$ колебаниям. Полосу поглощения при 1685 cm^{-1} большинство исследователей относят к $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{CH})$ колебаниям. Авторы работы [125] определили вклад колебания каждой группы в возникновении этой полосы: $\nu(\text{CO})$ – 59%, $\nu(\text{CN})$ – 23%, $\delta(\text{CH})$ – 17%. Частота при 1512 cm^{-1} вызвана колебаниями $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ – 23%, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ – 21%, $\nu(\text{CN})$ – 18%, $\tau(\text{CH}_3)$ – 17%. В спектре обнаружены полосы деформационных колебаний N-метильных групп $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{N}$ около 1497-1500 cm^{-1} , в спектрах соединений проявляются в области 1437-1522 cm^{-1} , и подвергаются определенным изменениям.

Частоты $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{NC})$ колебаний проявляются интенсивной полосой при 1389 cm^{-1} , а при 1256 cm^{-1} вызвана антисимметричными валентными колебаниями связи $\nu_{\text{as}}(\text{C}'\text{N})$. Верным колебаниям метильной группы соответствуют полосы при 1096 и 1063 cm^{-1} . Частота при 865 cm^{-1} относится к симметричным колебаниям связи $\nu_{\text{s}}(\text{C}'\text{N})$. К деформационным колебаниям

группы $\delta_s(\text{OCN})$, симметричным колебаниям $\nu_s(\text{CN})$, антисимметричным колебаниям $\nu_{as}(\text{CN})$ относится интенсивная полоса при 661 см^{-1} .

Данные ИК-спектров поглощения N,N-диметилформаида и полученных нами соединений приведены в табл. 3.20 и представлены на рис. 3.22 -3.24.

Таблица 3.20 – Колебательные частоты (см^{-1}), найденные в ИК-спектрах поглощения N,N-диметилформаида, его соединений и их отнесение

$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (ДМФА)	MgCl_2 $\cdot 2\text{ДМФА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaCl_2 $\cdot 2\text{ДМФА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CuSO_4 $\cdot 2\text{ДМФА}$	Отнесение
3471	3402	3416	-	$\nu(\text{OH})$
2930, 2847	2965	2936	2938	$\nu(\text{CH})$
1667	1623	1642	1636	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{H}_2\text{O})$
1497	1501	1498	1544	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1439	1439	1441	1437	$\delta_s(\text{CH}_3), \nu(\text{CN})$
1389	1390	1390	1398	$\nu(\text{CN}), \nu(\text{NC})$
1256	1254	1252	1371	$\delta_s[(\text{CH}_3\text{N})], \delta_s(\text{CNC})$
-	-	-	1198, 1151	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$
1096	1114	1111,4	1044	$r(\text{CH}_3\text{C}), r(\text{CH}_3\text{N})$
1063	1063	1061	-	$r(\text{CH}_3\text{C}), r(\text{CH}_3\text{N})$
-	-	-	986	$\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$
865	-	860	1092	$r(\text{CH}_3\text{N}), \nu_s(\text{CNC})$
661	690	676	-	$\delta_s(\text{OCN}),$
-	-	-	603, 583	$\delta(\text{C}_1\text{O}), \nu_4(\text{SO}_4^{2-})$
405	421	420	456	$\rho_w(\text{H}_2\text{O})$

Полоса «амид I» в ИК-спектре N,N-диметилформаида обнаружена в области 1685 см^{-1} , которая смещается в низкочастотную область при комплексообразовании. В случае комплекса хлорида магния понижение составляет примерно 44 см^{-1} , а в случае же комплекса хлорида кальция – 21 см^{-1} , что позволяет уверенно судить о координации N,N-диметилформаида к ионам комплексообразователя через атом кислорода карбонильной группы.

Следует отметить, что колебания $\nu(\text{CO})$ N,N-диметилформаида зависят, главным образом, от изменения связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{N}$, тогда как

колебания первичных и вторичных амидов – от деформации связей N–H. Следовательно, для дизамещенных амидов, в отличие от первичных, полосы $\nu(\text{CO})$ наиболее характерны относительно изменения связи C=O.

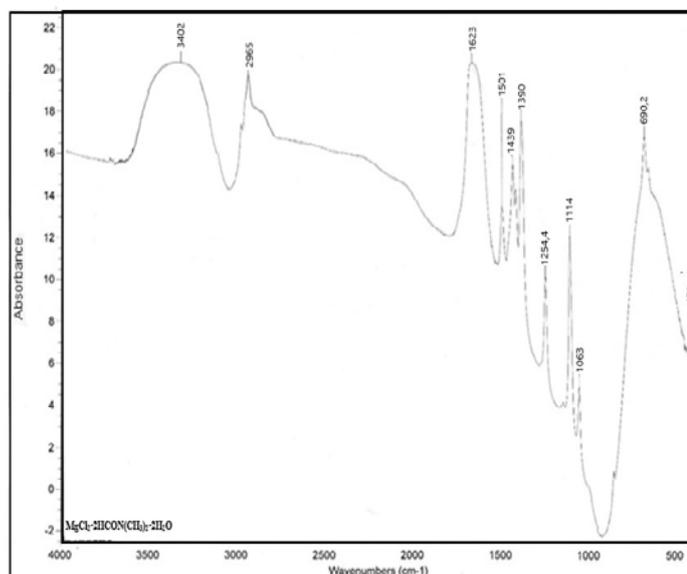


Рисунок 3.24 – ИК-спектры поглощения соединения $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

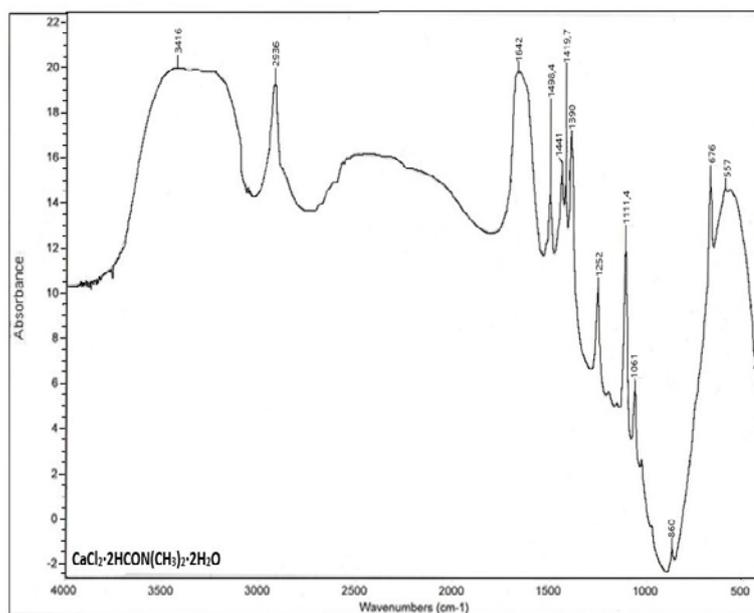


Рисунок 3.25 – ИК-спектры поглощения соединения $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

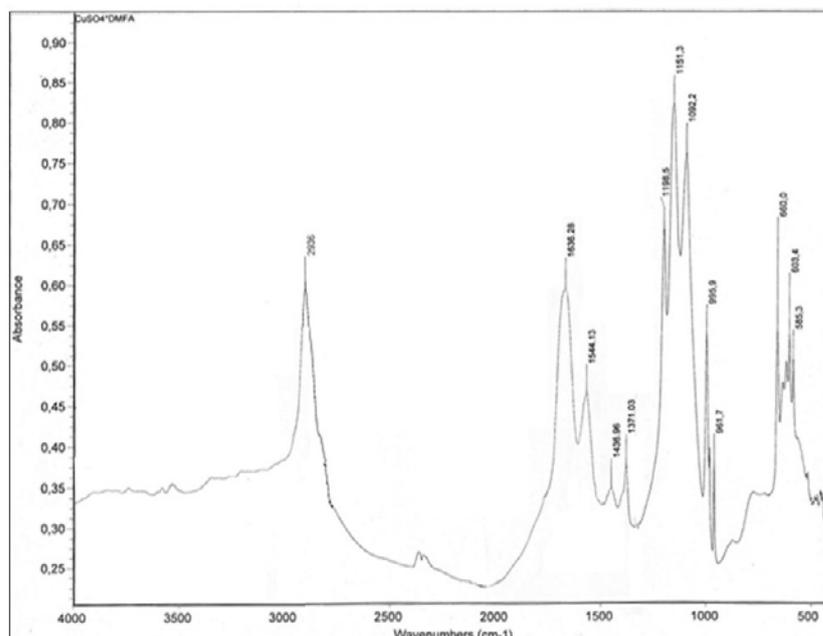


Рисунок 3.26 – ИК-спектры поглощения соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

На ИК-спектрах комплексов хлоридов магния и кальция найдены полосы около 690 и 675 см^{-1} . Они относятся к деформационному колебанию угла OCN и повышены примерно на $14\text{-}29 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром свободного N,N -диметилформамида. Смещение в высокочастотную область $\delta_s(\text{OCN})$, может быть вызвано координацией через атом кислорода карбонильной группы.

На ИК-спектрах соединений хлоридов магния и кальция проявляются полосы поглощения валентных колебаний воды $\nu(\text{OH})$, а полоса деформационных колебаний $\delta(\text{H}_2\text{O})$ накладывается с полосами карбонильной группы, вследствие чего не проявляется отдельной полосой. Тем не менее, проявление частот в области валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ при 3402 и 3416 см^{-1} и веерных колебаний $\rho_w(\text{H}_2\text{O})$ при 421 и 418 см^{-1} позволяет предположить о наличии координированной воды в составе соединений. Пониженные значения $\nu(\text{OH})$ ($\approx 3452 \rightarrow 3402, 3416 \text{ см}^{-1}$) в комплексах не исключают возможной координации молекул воды с центральным атомом металла комплексообразователя. Молекулы воды, по-видимому, находятся во внутренней координационной сфере. В случае комплекса

$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ обнаруживаются несколько полос в области 583, 603, 660, 995, 1151, 1198 cm^{-1} , которые отсутствуют в спектре свободного диметилформамида. Эти полосы можно отнести к колебаниям сульфат-иона $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$, $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ [124].

При координации сульфат-иона металлом происходит понижение симметрии и наблюдается расщепление частот ν_3 и ν_4 . Характер расщепления полос ИК-спектров комплексов при моно- и бидентатной координации различен.

В ИК-спектре соединения бис-(N,N-диметилформамид) сульфата меди (II) наблюдается расщепление полос поглощения, соответствующих частотам ν_3 и ν_4 сульфат-иона. Этот результат свидетельствует о том, что симметрия сульфат-иона сильно понижена, а сам анион, очевидно, выполняет роль бидентатного лиганда.

Исходя из этого, предполагаемое строение комплексных соединений можно представить в виде следующих схем на рис. 3.27 – 3.28.

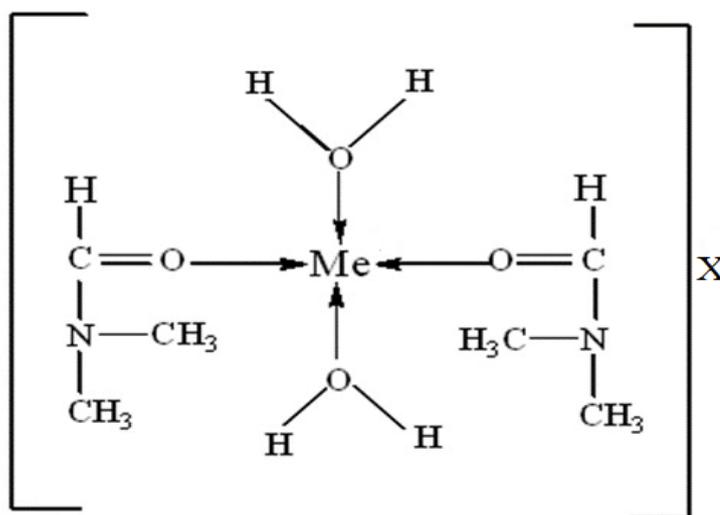


Рисунок 3.27 - Предполагаемая структура комплексов типа $\text{MeX} \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ($\text{Me} - \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$; $\text{X} - 2\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$)

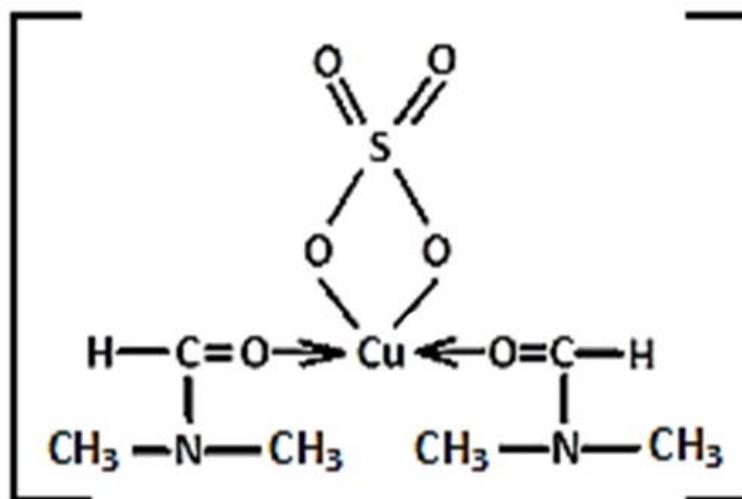


Рисунок 3.28 - Предполагаемая структура комплекса $[\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2]$

ИК-спектры поглощения комплексов металлов с N,N-диметилацетамидом

Авторы работ [127, 128] приводят данные по исследованию ИК-спектров поглощения N-алкилзамещенных ацетамидов (R – CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 и др.) и алкил- α -X-замещенных ацетамидов (X – F, Cl, Br, O) в растворах CCl_4 . Показано, что полосы $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$ обнаруживаются в спектрах всех изученных соединений. Наблюдаемые изменения колебаний частот выше указанных полос свидетельствуют о наличии слабой внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) между протоном NH-группы и атомом X. Наличие ВМВС затрудняет внутреннее вращение и обуславливает существование только одного поворотного изомера.

Как известно, все амиды и их производные ассоциированы. На основе изучения ИК-спектров поглощения N-метилацетамида (МАА) в различных растворителях и при различных температурах установлено [129], что межмолекулярной связи N–H...O соответствуют частоты 3371, 3303, 3092 cm^{-1} , валентным колебаниям свободной NH-группы 3472 и 3465 cm^{-1} .

Для определения места локализации химической связи были исследованы ИК-спектры поглощения $\text{MeCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (где Me – Mg^{2+} , Ca^{2+}) в области 400-4000 cm^{-1} (рис. 3.27 – 3.29).

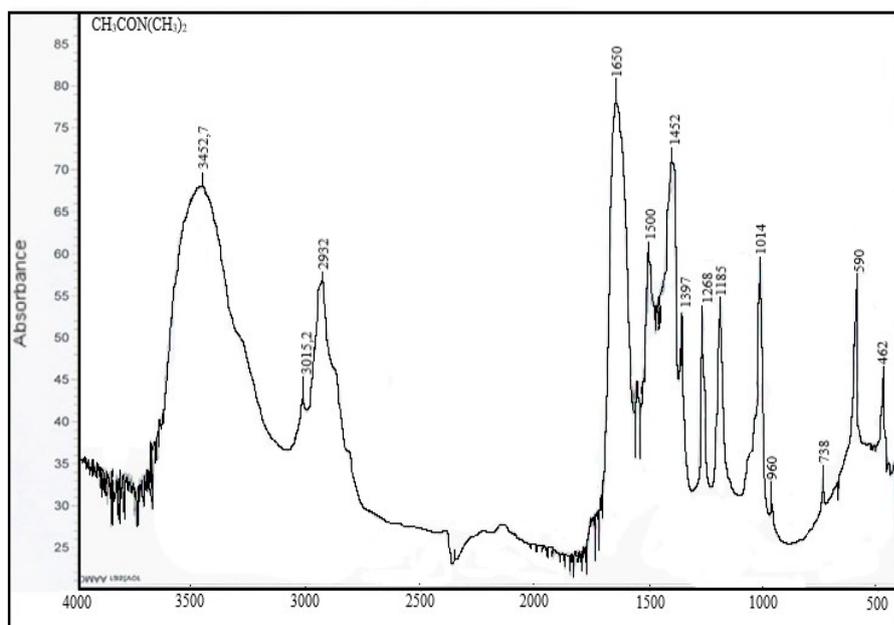


Рисунок 3.29 – ИК-спектры поглощения $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$

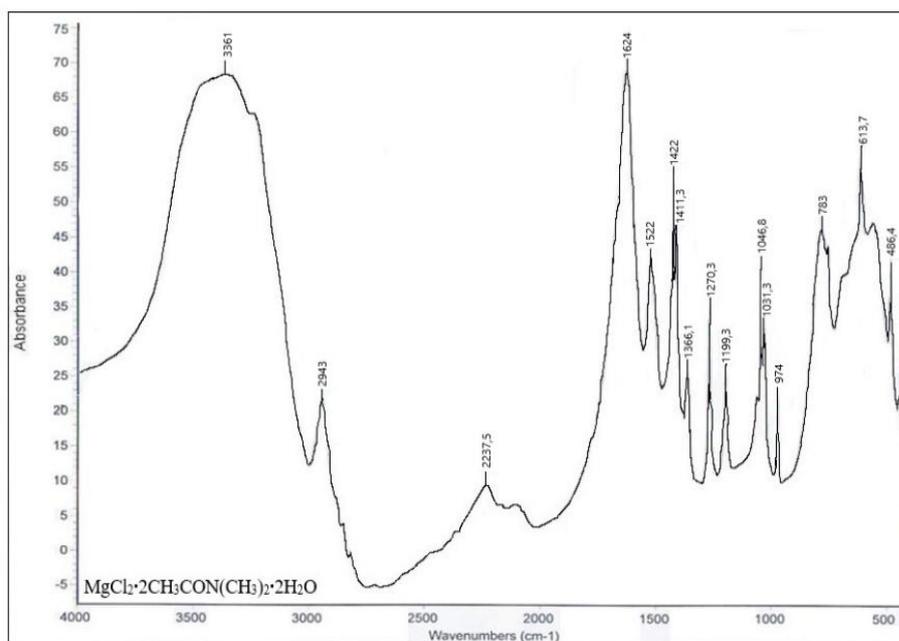


Рисунок 3.30 – ИК-спектры поглощения соединения
 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Исследованию колебательных спектров диметилацетамида посвящено несколько работ [128-130], в которых проведено обстоятельное отнесение полос нормальных колебаний. Полоса поглощения 3452 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{N}$.

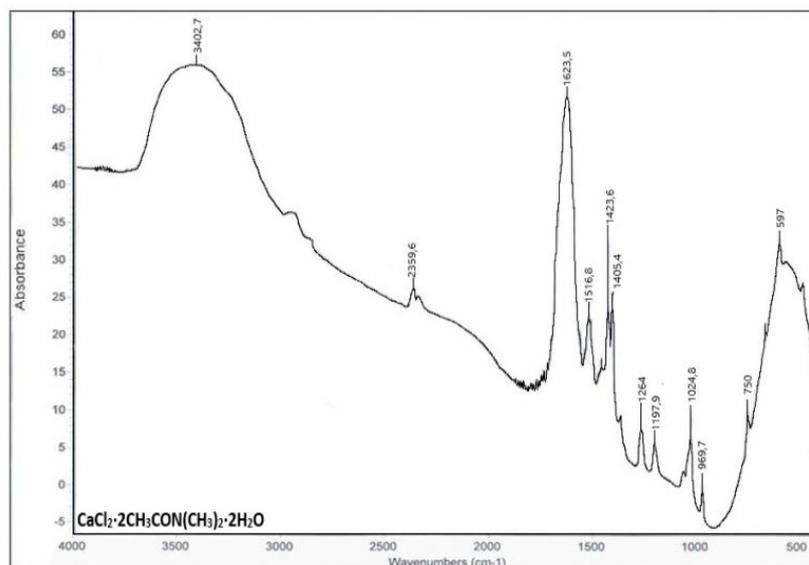


Рисунок 3.31 – ИК-спектры поглощения $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В области обнаружена полоса 2932 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям $\nu_s(\text{CH}_3)\text{N}$. Полоса «амид I» [$\nu(\text{CO})$] наиболее интенсивна и проявляется в области 1650 см^{-1} . Полосы около 1500 и 1452 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям $\delta_s[(\text{CH}_3)\text{N}]$. В области 1256 см^{-1} проявляются деформационные колебания. Полоса средней интенсивности при 1268 см^{-1} относится к асимметричному валентному колебанию $\nu_{as}[(\text{CNC})]$ и $\nu_s(\text{CNC})$. Значения $\nu(\text{CO})$ в спектрах комплексов понижены на $27\text{-}24 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с частотами жидкого диметилацетамида. Такое изменение $\nu(\text{CO})$ свидетельствует о координации лиганда ионами металлов через кислород карбонильной группы. С таким предположением согласуется и тот факт, что частоты $\nu_{as}[(\text{CNC})]$, наблюдаемые около 1268 см^{-1} , не понижены, а напротив, несколько повышены по сравнению со значениями для некоординированного диметилацетамида. В спектрах поглощений соединений наблюдается смещение полосы поглощения $\delta(\text{OCN})$ в высокочастотную область от 590 см^{-1} до $613\text{-}698 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с некоординированным лигандом. Таким образом, в соединениях связь металл-лиганд осуществляется через кислород карбонильной группы амидов. Колебательные частоты диметилацетамидных соединений приведены табл.3.21.

Таблица 3.21 – Колебательные частоты (см^{-1}), найденные в ИК-спектрах поглощения N,N-диметилацетамида, его соединений и их отнесение

Отнесение	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{DMA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{DMA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{DMA}$
$\nu_{\text{as}} [(\text{CH}_3)\text{N}], \nu(\text{OH})$	3452	3361	3402	3339
$\nu_{\text{s}} (\text{CH}_3)\text{C}$	3015	-	-	-
$\nu_{\text{s}} (\text{CH}_3)\text{N}$	2932	2943	2359	2915
$\nu (\text{CO}), \delta (\text{H}_2\text{O})$	1650	1624	1623	1622
$\delta [(\text{CH}_3)\text{N}]$	1500	1522	1516	-
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{N}$	1452	1422, 1411	1423	1386
$\delta (\text{CH}_3)\text{N}$	1397	1366	1405	1418
$\nu_{\text{as}} [(\text{CNC})], \nu_{\text{s}}(\text{CNC})$	1268	1270	1284	1386
$\nu (\text{CN})+\nu(\text{NC})$	1268	1270	1264	1318
$\rho [(\text{CH}_3)\text{N}]$	1185	1199	1197	-
$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$	1105	-	-	1173, 1185
$\rho [(\text{CH}_3)\text{N}]$	1014	1046, 1031	1024	1020
$\nu_{\text{as}} (\text{CC}), \nu_{\text{s}} (\text{CNC})$	960	974	969	-
$\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$	-	-	-	983
$\nu_{\text{s}} (\text{CC}), \nu_{\text{s}}(\text{CNC})$	738	783	750	777
$\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$	-	-	-	645, 618
$\delta (\text{OCN})$	590	613	597	-
$\delta (\text{CNC})$	462	486, 418	452	456

Значения $\nu(\text{CO})$ в спектрах комплексов понижены на 27-24 см^{-1} по сравнению с частотами жидкого диметилацетамида. Такое изменение $\nu(\text{CO})$ свидетельствует о координации лиганда ионами металлов через кислород карбонильной группы. С таким предположением согласуется и тот факт, что частоты $\nu_{\text{as}} [(\text{CNC})]$, наблюдаемые около 1268 см^{-1} , не понижены, а напротив,

несколько повышены по сравнению со значениями для некоординированного диметилацетамида. Это исключает возможность координации через атом азота. На ИК-спектрах соединений хлоридов магния и кальция происходит наложение полос поглощения валентных и деформационных колебаний воды $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{OH})$ с полосами карбонильной и амидной групп, вследствие чего они не проявляются отдельной полосой. Тем не менее, проявление частот в области валентных колебаний $\nu_{\text{as}} [(\text{CH}_3)\text{N}]$ и $\nu(\text{OH})$ позволяет предположить наличие связанной воды в составе соединений. Молекулы воды, по-видимому, находятся во внутренней координационной сфере [131].

Полосы около 1185, 1014, 960 cm^{-1} диметилацетамида относятся к крутильным колебаниям $\rho[(\text{CH}_3)\text{N}]$ и валентным колебаниям $\nu(\text{CC})$, $\nu_s(\text{CNC})$, соответственно. Полоса $\nu(\text{CC})$, $\nu_s(\text{CNC})$ проявляется в области 738 cm^{-1} .

Колебание «амид II», в которое основной вклад вносит деформация угла $\delta(\text{OCN})$, имеет частоту 590 cm^{-1} , а $\delta(\text{CNC})$ – 462 cm^{-1} . Для соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ также наблюдается смещение основных полос, характерных при координации лиганда ионом меди через кислород карбонильной группы, $\nu(\text{CO})$ смещается в низкочастотную область на 28 cm^{-1} , а полоса валентных колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{CNC})$ – в высокочастотную область с 1268 cm^{-1} до 1318 cm^{-1} . Частоты колебаний свободного SO_4^{2-} -иона проявляются при 611 и 1105 cm^{-1} (рис. 3.32).

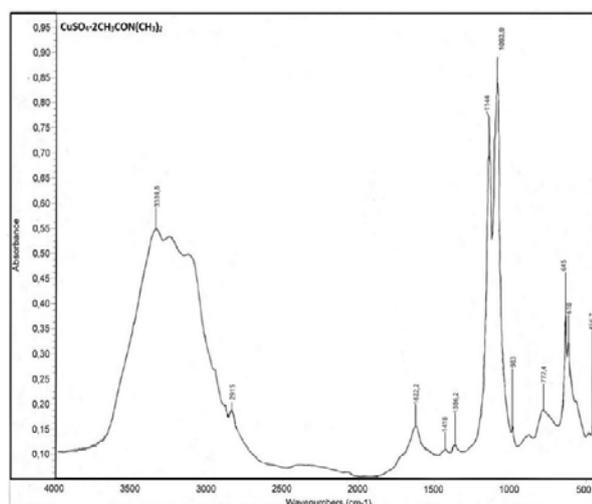


Рисунок 3.32 – ИК-спектры поглощения соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$

Исходя из этого, и, учитывая координационное число комплексообразователей, предполагаемое строение комплексных соединений, можно представить в виде следующей схемы, приведенной на рис.3.33.

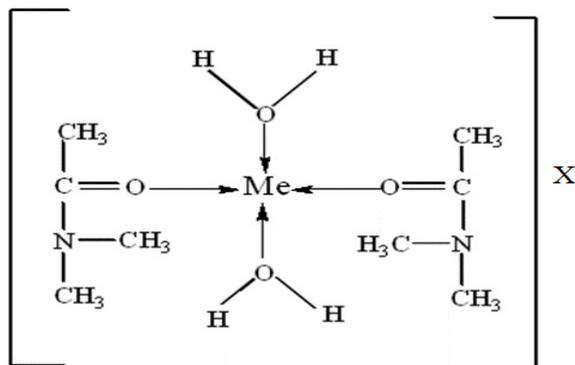


Рисунок 3.33 - Предполагаемая структура комплексов типа $\text{MeX} \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ($\text{Me} - \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$; $\text{X} - 2\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$)

В случае соединения они претерпевают значительные изменения, что свидетельствует о понижении координации с катионом металла. Полоса $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ при координировании расщепляется на 1144, 1094 cm^{-1} , что характерно для бидентантного аниона. Частота $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ при 618, 645 cm^{-1} также расщепляется на несколько полос. Такое расщепление вызвано понижением симметрии аниона SO_4^{2-} и бидентатным характером координации к иону металла. В данном случае SO_4^{2-} -ион выполняет роль бидентантного лиганда. Для соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ предложена следующая схема:

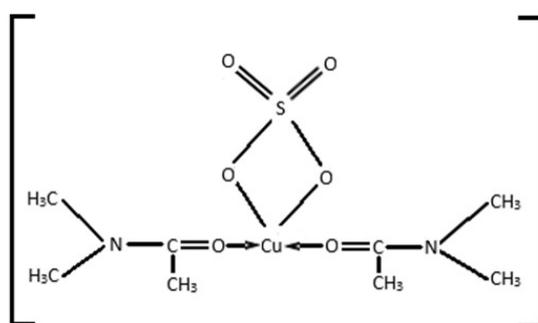


Рисунок 3.34 - Предполагаемая структура комплекса $[\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$

Таблица 3.22 - Экспериментально полученные частоты валентных и деформационных колебаний формамида, N,N-диметилформида, N,N-диметилацетамида и их соединений

Отнесение	ФА	MgCl ₂ ·4ФА	CaCl ₂ ·4ФА	CuSO ₄ ·2ФА	CuSO ₄ ·4ФА	ZnSO ₄ ·4ФА	ДМФА	MgCl ₂ ·2ДМФА·2H ₂ O	CaCl ₂ ·2ДМФА·2H ₂ O	CuSO ₄ ·2ДМФА	ДМАА	MgCl ₂ ·2ДМАА·2H ₂ O	CaCl ₂ ·2ДМАА·2H ₂ O	CuSO ₄ ·ДМАА
$\nu_{as}[(CH_3)N]$, $\nu(OH)$	3345 3450	3313 3407	3313, 3426	3360, 3256	3345	3451	3471	3402	3416	-	3452 3015	3361	3402	3339
$\nu_s(CH_3)$	2883	2928	2917	2878	2878	2850	2930, 2847	2965	2936	2938	2932	2943, 2237	2359	2915
$\nu(CO) + \delta(H_2O)$	1710	1691	1663	1683, 1653	1687	1685	1667	1623	1642	1636	1650	1624	1623	1622
$\delta_s[(CH_3)N]$	1615	1384	1392	1583	1558	1616	1497	1501	1498	1544	1500	1522	1516	
$\nu(CN)$	1309	1365	1392	1429	1436	1394	1389	1390	1390	1398	1397	1366	1405	1418
$\delta_s(CH_3) + \nu(CN)$	670	789	633	-	-	-	1439	1439	1441	1544	1452	1422, 1411	1423	1386
$\delta_s[(CH_3)N]$, $\nu_s(CNC)$	925	1081	1054				1256	1254	1252	1371	1268	1270	1264	1318
$\nu_3(SO_4^{2-})$	-	-	-	1144, 1133	1142	1131	-	-	-	1198, 1151				1144, 1094
$r(CH_3)C$, $r(CH_3)N$							1096	1114	1111,4	1044	1185	1199	1197	-
$r(CH_3)C$, $r(CH_3)N$	-	-	789				1063	1063	1061	1198, 1151	1014	1046, 1031	1024	1020
$\nu_1(SO_4^{2-})$				982	981	835,982	-	-	-	986	-	-	-	983
$r(CH_3)N$, $\nu_s(CNC)$	1055	1055	1085	1092	1090	1117	865	-	860	1092	960	974	969	1198
$\delta(OCN)$	605		592	618	617	619	661	690	676	-	738	783	750	777
$\delta(C_1O)$							590	-	557	-	590	613	597	
$\nu(MO)$, $\delta[(CH_3-N-CH_3)]$	-	-	-	-	-	456	405	421	420	456	462	486, 418	452	456
$\nu_4(SO_4^{2-})$	-	-	-	618, 629	-	623	-	-	-	603, 583				645, 618

3.2.2 Дериватографический анализ

Соединения состава $MeCl_2 \cdot mL \cdot nH_2O$ (где Me - Mg, Ca; L - $HCONH_2$, $HCON(CH_3)_2$, $CH_3CON(CH_3)_2$; $m = 2$; $n = 2$); $MeSO_4 \cdot mL$ (где Me - Cu, Zn; L - $HCONH_2$, $HCON(CH_3)_2$, $CH_3CON(CH_3)_2$; $m = 2, 4$) были выделены при изучении фазовых равновесий в тройных водных системах из неорганических солей и соответствующих амидов. Каждое химическое соединение характеризуется индивидуальной термической устойчивостью, характерными лишь для данного вещества термическими (эндотермическими и экзотермическими) эффектами. Дериватограммы формамида и полученных комплексов описаны и представлены в табл. 3.21. и на рис. 3.35 -3.45. Дериватограмма формамида характеризуется одним термоэффектом при $190^\circ C$, который соответствует кипению формамида с разложением и удалением продуктов распада [132].

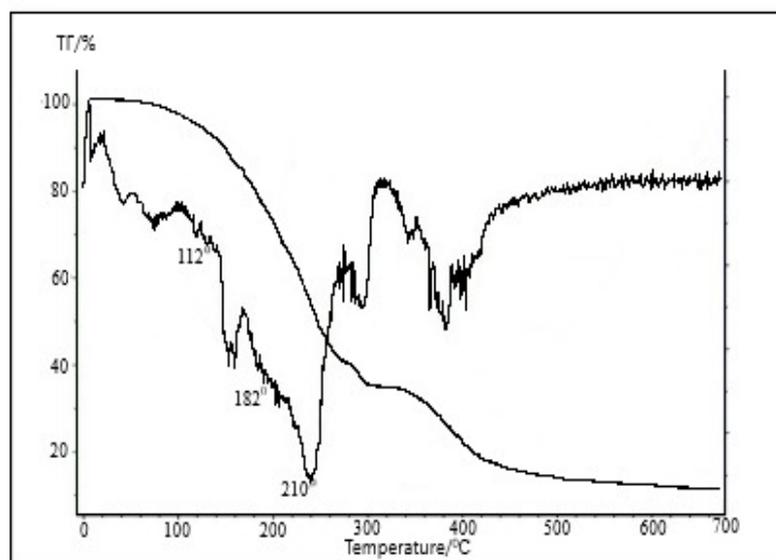


Рисунок 3.35 - Дериватограмма соединения $MgCl_2 \cdot 4HCONH_2$

На термогравиметрической кривой комплексного соединения $MgCl_2 \cdot 4HCONH_2$ проявляются несколько эндотермических и экзотермических эффектов. Эндотермический эффект при $80^\circ C$ протекает без изменения массы и отвечает плавлению комплекса. При эндотермическом эффекте при $112^\circ C$ соединение начинает разлагаться.

Таблица 3.23 - Данные термического анализа комплексных соединений двухвалентных металлов с амидами карбоновых кислот

№	Соединение	Навеска образца	Термический эффект, °С	Убыль массы, мг	Общая убыль массы, %	Процессы, происходящие в веществе при нагревании
1	$MgCl_2 \cdot 4HCONH_2$		80	-	-	Плавление соединения
			112			Частичное разложение соединения
			210			Разложение органической части соединения
			320			
			360			
			382			
420	Разложение $MgCl_2$ Остаток MgO					
480						
2	$CaCl_2 \cdot 4HCONH_2$		65			Плавление соединения
			82			Начало разложения соединения
			185			Удаление молекул формамида
			221			
			239,8			Удаление молекул формамида
			300			
	Остаток $CaCl_2$					
3	$CuSO_4 \cdot 2HCONH_2$	18,00	100,4	3,235	17,97	Плавление и удаление одной молекулы формамида
			125,6	3,240	18,03	Удаление второй молекулы формамида
			385	3,960 7,565	22,0 42,0	Неполное окисление Остаток $CuSO_4 \cdot CuO$

Продолжение таблицы 3.23

4	$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$	17,840	93,9	2,408	13,5	Плавление и удаление одной молекулы формамида
			144,1 170,0 186,5	4,619	25,89	Удаление двух молекул формамида
			370	2,316	12,98	Удаление одной молекулы формамида
				8,497	47,63	Остаток CuSO_4
5	$\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$	24,962	120,3	1,862	7,46	
			190,0 196,0 340,0	1,785 2,152 7,279	7,15 8,32 29,16	Удаление четырех молекул формамида
				11,884	47,91	Остаток ZnSO_4
6	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15,622	62,1	-	-	Плавление соединения
			154,2 279,7 300,0	8,725 1,586	55,85 10,15	Дегидратация и удаление лиганда
			400	-	-	Полиморфное превращение MgCl_2
			Выше 500	2,809	17,98	Остаток MgO
7	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28,682	55	-	-	Плавление соединения
			110,5	3,442	12,0	Дегидратация
			129,2	-	-	Плавление $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$
			163,9 300,8	14,341	50,0	Удаление диметилформамида
			Выше 330	10,899	38,0	Остаток CaCl_2

Продолжение таблицы 3.23

8	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	17,350	84,3	1,518	8,75	Разложение с отщеплением одной молекулы диметилформамида
			121,7	2,642	15,23	
			240,9	4,115	23,72	Удаление второй молекулы диметилформамида
			Выше 500°	6,799	39,19	Частичное окисление. Остаток $\text{CuSO}_4 + \text{CuO}$
9	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26,446	125,9	6,500	24,58	Плавление и дегидратация
			173,8	3,084	11,66	Дальнейшее разложение соединения, с отщеплением лиганда.
			304,9	5,927	22,41	
			345,8	2,711	10,25	
			345,8	4,731	17,89	MgCl_2
500,0						
			Выше 500	3,493	13,21	MgO
10	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,200	50	0,126	1,24	Удаление адсорбированной влаги
			143,6	1,122	11,0	Дегидратация соединения
			312,6	5,549	54,4	Удаление двух молекул диметилацетамида
				3,403	33,36	Остаток CaCl_2
11	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	16,545	76,7	0,496	3,0	Плавление и отщепление двух молекул диметилацетамида
			118,0	5,119	30,94	
			235,6	3,141	18,98	
			500-700	7,789	47,08	Окисление CuSO_4 . Остаток CuO .
				3,882	23,46	

Термические эффекты, проявленные в виде плеча при 182,0°C и глубокий отчетливый при 210,0°C обусловлены частичным ступенчатым удалением формамида. Убыль массы составляет 15,71% и 17,24% от искомой навески, соответственно. В последующих явно выраженных экзотермических эффектах при 320, 360, 382°C происходит дальнейшее разложение органической части соединения. Потеря массы при этих термических эффектах составляет 20,0%, 10,71% и 2,85%, соответственно, а общая убыль массы 66,51% и отвечает удалению четырех молекул формамида (теоретическая 65,45%). При дальнейшем повышении температуры наблюдаются экзотермические эффекты при 420 и 480°C, которые отвечают окислению продуктов распада и разложению хлорида магния, сопровождающиеся уменьшением массы на 18,53%. Конечным продуктом термоллиза является оксид магния. Следует отметить, что органическая часть соединений отщепляется как с разложением, так и без разложения формамида.

На дериватограмме формамидного комплекса хлорида кальция 1:4 наблюдаются эндо- и экзотермические эффекты при 65°, 82°, 185°, 221°, 238°, 300° и 420°C (рис. 3.36).

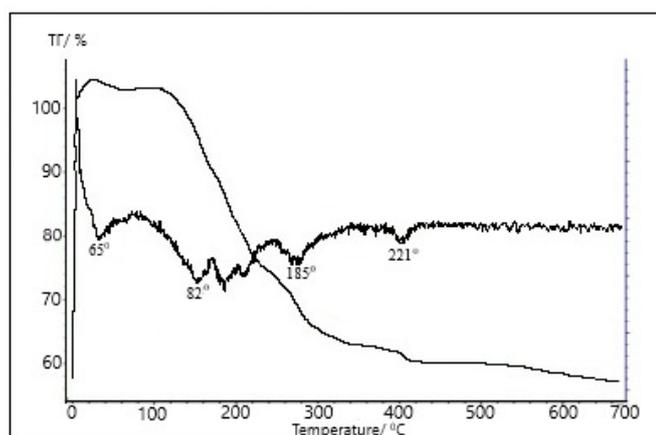


Рисунок 3.36 - Дериватограмма соединения $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$

Первый отчетливо выраженный термический эффект при 65°C, проявляющийся без потери массы, отвечает плавлению соединения.

Термический эффект при 82°C в виде плеча указывает на начало разложения соединения. В следующих термических эффектах при 185 и 221°C происходит отщепление формамида. Убыль массы при этом в соответствующих температурах составляет 15,46% и 15,59% от искомой навески. При дальнейшем повышении температуры (239,8 и 300°C) из состава соединения отщепляется оставшееся количество формамида, потеря массы составляет 32,5%. Найденная общая убыль массы 63,55% соответствует четырем молекулам формамида и хорошо согласуется с теоретически рассчитанным значением 61,86%. Остаточным продуктом разложения является CaCl₂.

На дериватограмме CuSO₄·2HCONH₂ (рис. 3.37) обнаружены эндотермические эффекты при 100,4°, 125,6° и 385°C. По характеру кривых ДТА и ТГ наблюдается ступенчатое удаление лиганда, сопровождаемое одновременно процессом плавления.

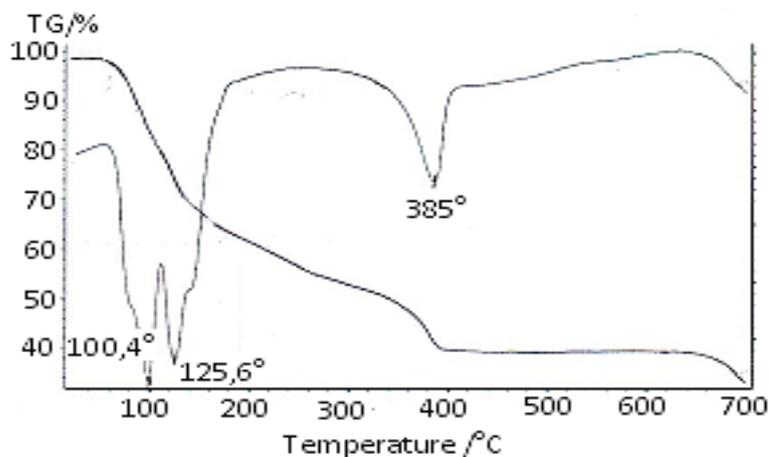


Рисунок 3.37 - Дериватограмма соединения CuSO₄·2HCONH₂

При этом потери массы по кривой термогравиметрии составляют 17,9% (100,4°C) и 18,03% (125,6°C), которые соответствуют двум молекулам формамида в составе соединения. С повышением температуры, по-видимому, происходит неполное окисление оставшейся неорганической соли.

На кривых нагревания соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$, представленных на рис. 3.38, наблюдается эндотермический эффект при $93,9^\circ\text{C}$, который указывает на плавление соединения с частичным удалением лиганда.

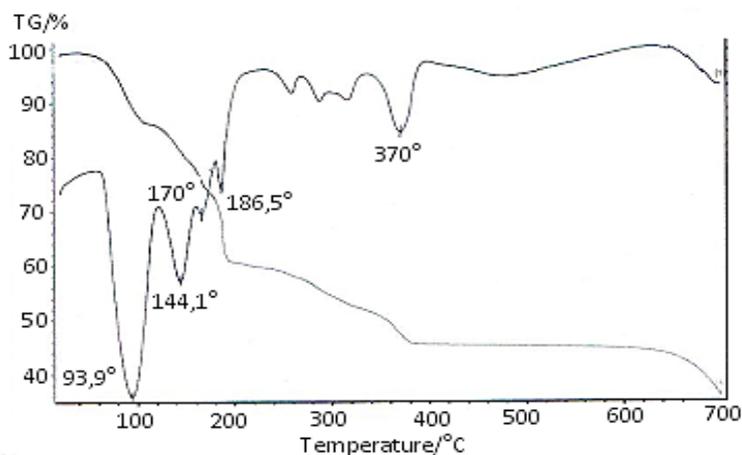


Рисунок 3.38 - Дериwатограмма соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$

Убыль массы по кривой термогравиметрии составляет 13,5% от исходной навески. При эндотермических эффектах $144,1^\circ$; 170° ; $186,5^\circ\text{C}$ масса исходной навески уменьшается еще на 25,89%. Дальнейшая убыль массы органической части, которая составляет 12,98%, проявляется при эндотермическом эффекте 370°C . Экспериментально найденная общая убыль массы равна 52,37% и очень близка к теоретически рассчитанной - 53,00%, что соответствует четырем молекулам формамида. Остаточным продуктом термолиза при 400°C является CuSO_4 , который доказывается количеством остатка, равным 47,63%, теоретически рассчитано - 47,00%.

На кривых нагревания $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$ (рис. 3.39) наблюдаются эндотермические эффекты при $120,3^\circ$, 190° , 196° и 340°C . Судя по характеру кривых ДТА и ТГ, первый эндотермический эффект при $120,3^\circ$, указывает на плавление с частичным разложением. В первом и втором эндотермическом эффектах потери массы составляют 7,46% ($120,3^\circ\text{C}$) и 7,15% (190°C) от искомой навески. Дальнейшее увеличение температуры до 196° и 340°C приводит к полному удалению органической части из соединения, которое составляет 8,32% и 29,16%, соответственно [115].

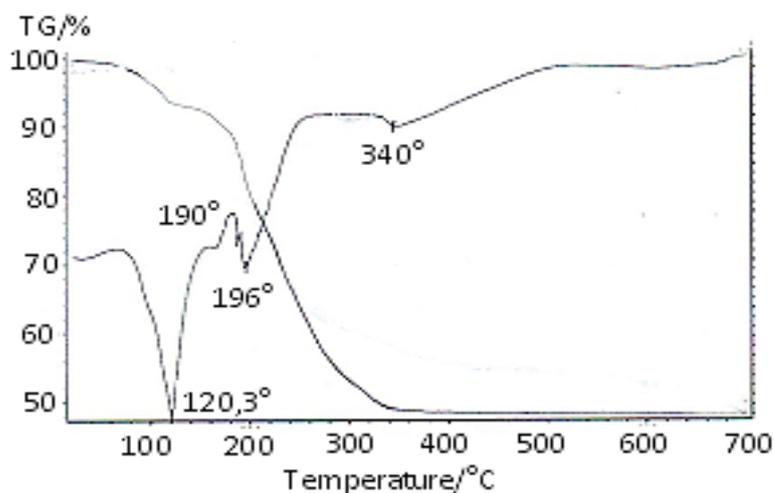


Рисунок 3.39 - Дериватограмма соединения $ZnSO_4 \cdot 4HCONH_2$

Общая экспериментально найденная убыль массы равна 52,09%, что соответствует четырем молекулам формамида и хорошо согласуется с теоретически рассчитанным количеством 52,72%. Остаточным веществом является $ZnSO_4$.

В термограмме $MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ (рис. 3.40) выявлены ярко выраженные эндотермические эффекты при 62,1°, 154,2°, 330°, 400°С и экзотермический эффект при 279,7°С [124].

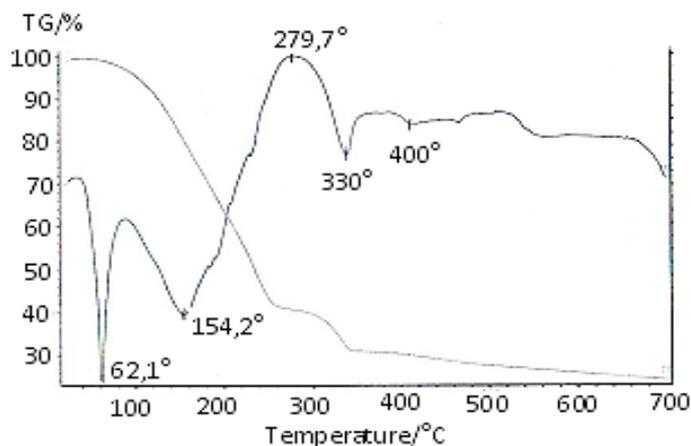


Рисунок 3.40 - Дериватограмма соединения $MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$

По характеру кривых ДТА и ТГ первый эндотермический эффект, протекающий без изменения массы, указывает на плавление соединения. С повышением температуры происходит дегидратация и ступенчатое удаление лиганда, что проявляется термическими эффектами при 154,2°, 330°С. При

температуре 279,7° С, по-видимому, протекает процесс горения продуктов распада. Общая убыль массы при этом составляет 66,0%.

После отщепления органической части соединения в хлориде магния, вероятно, происходит перестройка кристаллической решетки при температуре 400°С, которая не сопровождается потерей массы. Далее выше 500°С под действием продуктов распада органической части хлористый магний переходит в оксид магния, который является остаточным продуктом. Подтверждением этого является количественный анализ убыли массы, которая равна 17,98%.

В термограмме $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.41), судя по характеру кривых ТГ и ДТА, термический эффект при 55°С соответствует плавлению соединения [124]. С повышением температуры (110,5°С) наблюдается процесс дегидратации, который сопровождается убылью массы, равной 12,00% от исходной навески. Потери массы указывают на отщепление двух молекул воды.

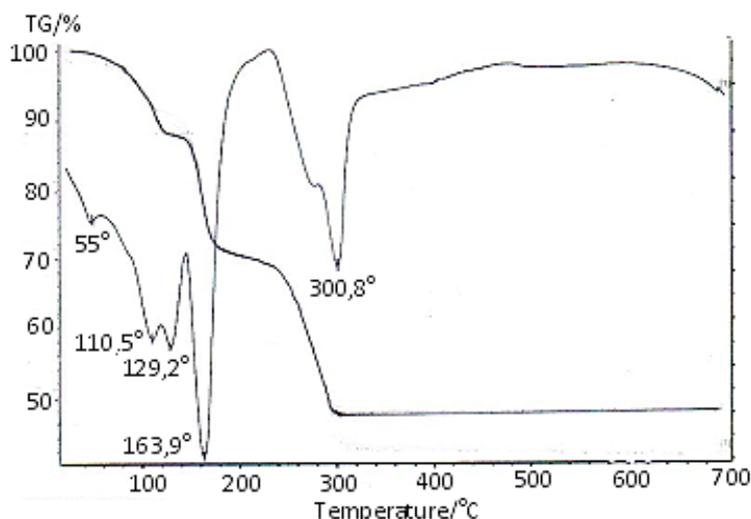


Рисунок 3.41 - Дериwаtоrаmма соединения $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

При эндотермическом эффекте при 129,2°С, который проявляется без изменения массы, по-видимому, происходит плавление безводной соли $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. Эндотермические эффекты при 163,9°С и 300,8°С характеризуют удаление органической части соединения. Судя по убыли массы при этих эндоэффектах, происходит ступенчатое удаление

диметилформаида. Общая потеря массы от первоначальной навески составила 62,02%, что соответствует двум молекулам воды и двум молекулам лиганда. Конечным продуктом является хлористый кальций CaCl_2 .

На термограмме бис(N,N-диметилформаид) сульфата меди (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (рис. 3.42) обнаружены явно выраженные эндотермические эффекты при 84,3°, 121,7° и 240,9°С.

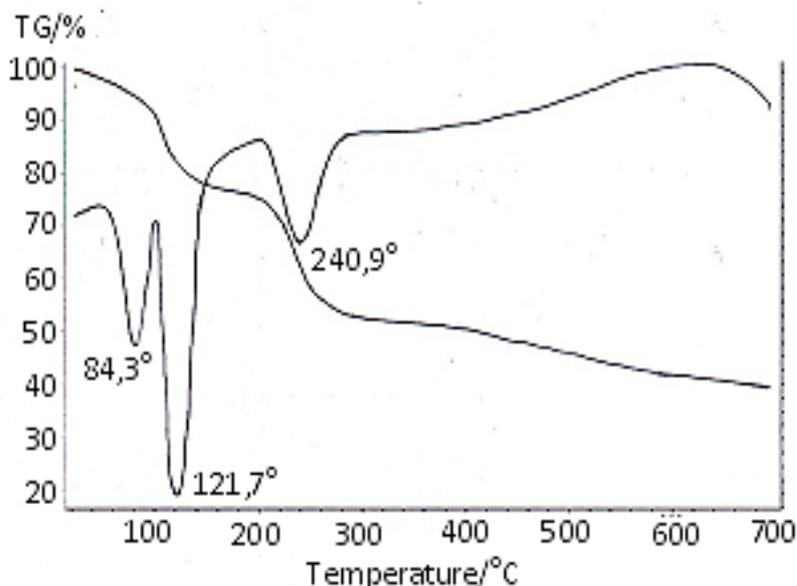


Рисунок 3.42 - Дериватограмма соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

По характеру кривых ДТА и ТГ процесс разложения соединения протекает ступенчато без предварительного плавления. Потери массы, соответствующие эндотермическим эффектам, равны 8,75%, 15,23 и 23,72%, что в сумме составляет 47,7% и указывает на отщепление двух молекул диметилформаида из состава соединения. При дальнейшем повышении температуры, по-видимому, происходит частичное окисление оставшегося сульфата меди с образованием $\text{CuSO}_4 + \text{CuO}$ [133].

В термограмме $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.43) эндотермический эффект при 125,9°С указывает на плавление соединения с частичным разложением. Потеря массы при этом составляет 24,58% [124].

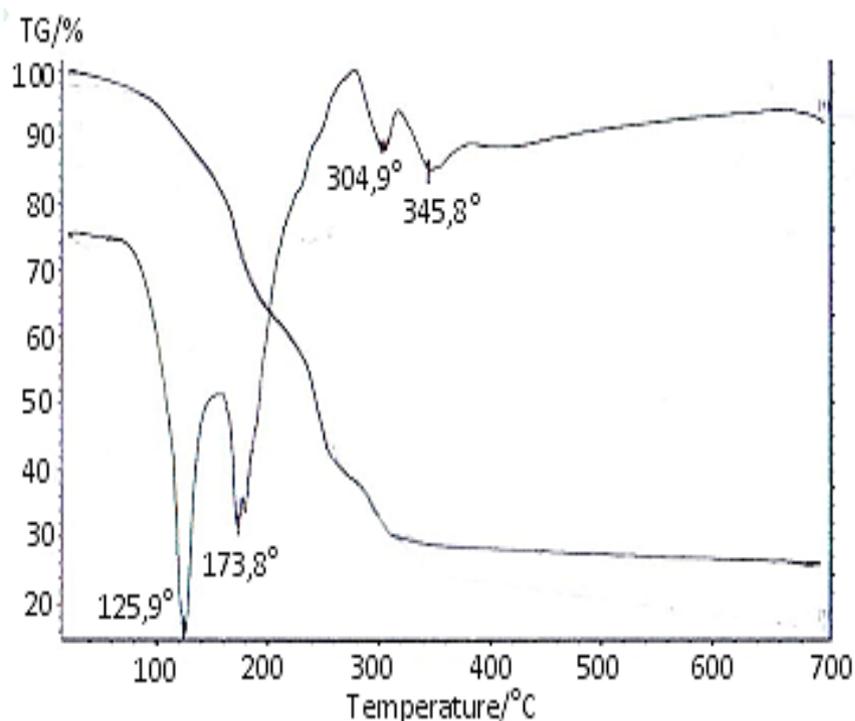


Рисунок 3.43 - Дериватограмма соединения $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Последующие эндотермические эффекты ($173,8^\circ$, $304,9^\circ$, $345,8^\circ\text{C}$) обусловлены ступенчатым распадом и удалением органической части соединения, которая имеет следующие потери масс: 11,66%; 22,41%; 10,25%, соответственно. Экспериментально найденная общая потеря массы составляет 68,9% и хорошо согласуется с теоретически рассчитанной – 68,99% и соответствует двум молекулам диметилацетамида и двум молекулам воды в составе соединения. Конечным продуктом распада указанного соединения является оксид магния.

Дериватограмма $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.44) характеризуется четко выраженными эндотермическими эффектами при 50° , $243,6^\circ$ и $312,6^\circ\text{C}$ [124]. Первый эндотермический эффект при 50°C с потерей массы 1,24% указывает на удаление адсорбированной влаги. Процесс, протекающий с поглощением тепла при $243,6^\circ\text{C}$ обусловлен отщеплением координационно-связанной воды. Убыль массы по кривой термогравиметрии равна 11,00% и соответствует двум молекулам воды.

Эндотермический эффект при 312,6°С указывает на разложение лиганда.

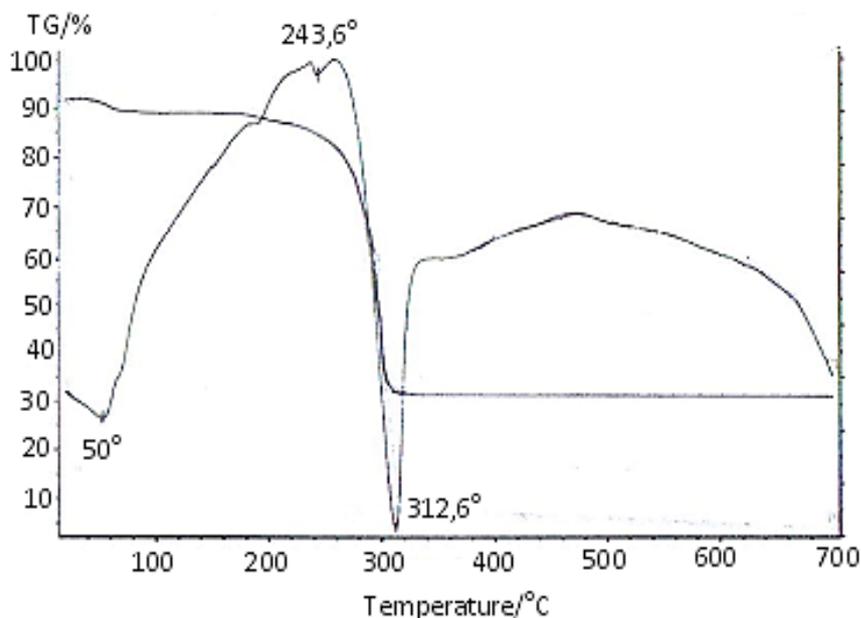


Рисунок 3.44 - Дериватограмма соединения $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Потеря массы составляет 54,4% от взятой навески и соответствует двум молекулам диметилацетамида. Остаточным продуктом разложения вышеуказанного соединения является CaCl_2 . Достоверность конечного продукта подтверждается количественным содержанием остатка- 32,36% и хорошо согласуется с теоретически рассчитанным количеством – 34,50%.

Термограмма бис(N,N-диметилацетамид) сульфата меди (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, представленная на рис. 3.45, по характеру кривых дифференциальной термогравиметрии характеризуется ярко выраженными эндотермическими эффектами при 76,7°, 118°, 235,6°С.

В первом эндотермическом эффекте, по-видимому, происходит одновременное плавление и разложение соединения. На кривой термогравиметрии обнаруживается ступенчатое отщепление лиганда. Согласно ДТА и ТГ происходит убыль массы, которая равна: 3,0% (при 76,7°С); 30,94% (при 118°С); 18,98% (при 235,6°С). Экспериментально найденная общая потеря массы составляет 52,92%, которая очень близка к

теоретически рассчитанной - 52,09%, и соответствует двум молекулам диметилацетамида в составе соединения.

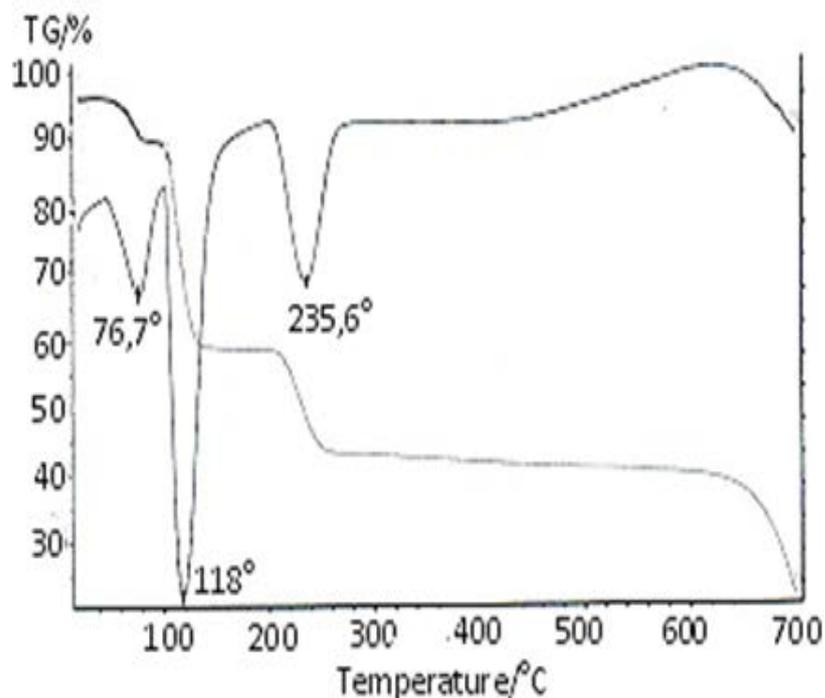


Рисунок 3.45 - Дериватограмма соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$

С повышением температуры оставшийся сульфат меди разлагается до CuO и является конечным продуктом процесса термолитиза указанного соединения [133].

3.2.3 Рентгенографический анализ комплексных соединений

Данные рентгенографического анализа соединений приведены в табл. 3.24-3.34. Дифрактограммы поликристаллических образцов синтезированных нами комплексных соединений позволили определить углы отражения ϑ , относительные интенсивности линий (I/I_0) и рассчитать межплоскостные расстояния, используя известную формулу Брэгга-Вульфа: $n\lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \vartheta$ (1), где $\lambda = 1,79021 \text{ \AA}$ (кобальтовое излучение).

Таблица 3.24 - Данные рентгенографического анализа для $MgCl_2 \cdot 4FA$

θ	I%	$d(A^\circ)_{\text{экс.}}$	$d(A^\circ)_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
10,05	80	4,425	4,424	1	1	1	МОНОКЛИННАЯ $a = 5,89$ $b = 7,572$ $c = 8,194$ $\cos\beta = 102,36^\circ$ $\sin\beta = 90,64^\circ$ $Z=2$
11,2	79	4,04	4,039	0	0	2	
11,41	92	3,904	3,87	0	2	0	
12,37	82	3,605	3,61	0	1	2	
12,78	100	3,489	3,48	1	1	3	
13,83	78	3,23	3,2	1	2	0	
14,44	80	3,097	3,08	1	0	2	
14,67	82	3,046	3,05	1	2	1	
15,17	75	2,951	2,95	2	0	0	
16,33	73	2,748	2,752	2	1	0	
17,12	67	2,622	2,599	2	0	1	
17,52	70	2,566	2,55	0	3	0	
19,13	65	2,356	2,34	1	3	0	
19,85	68	2,418	2,4	1	2	2	
20,63	68	2,14	2,14	1	3	1	
22,39	64	2,03	2,04	0	0	4	
23,15	67	1,965	1,963	3	0	0	
23,62	64	1,93	1,925	2	3	0	
24,63	66	1,86	1,83	3	0	1	
25,47	65	1,79	1,8	1	4	0	
25,94	65	1,77	1,77	3	1	1	
26,2	52	1,75	1,75	3	2	0	
27,26	83	1,686	1,69	1	4	1	
28,23	78	1,63	1,63	0	0	5	
30,03	73	1,543	1,541	0	5	0	

Таблица 3.25 - Данные рентгенографического анализа для $MgCl_2 \cdot 2DMFA \cdot 2H_2O$

θ	I%	$d(A^\circ)_{\text{экс.}}$	$d(A^\circ)_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
10,51	95	4,23	4,23	0	0	1	МОНОКЛИННАЯ $a = 7,864$ $b = 8,977$ $c = 9,672$ $\cos\beta = 93,36^\circ$
11,89	97	3,74	3,74	0	1	1	
13,49	100	3,315	3,32	1	0	0	
14,02	90	3,185	3,18	1	1	0	
14,63	85	3,058	3,058	0	3	0	

15,91	91	2,818	2,82	0	1	3	$\sin\beta = 106,24^{\circ}$ $Z=2$
17,78	80	2,518	2,51	1	0	1	
18,1	83	2,427	2,43	1	1	1	
18,93	86	2,38	2,3	1	3	0	
19,53	83	2,43	2,42	0	3	1	
20,01	77	2,258	2,25	0	4	0	
21,78	85	2,09	2,0	0	0	2	
22,73	88	1,99	1,99	0	1	2	
27,1	81	1,91	1,9	1	1	2	
27,83	82	1,654	1,65	2	0	0	
28,34	85	1,606	1,61	2	1	0	
30,31	90	1,53	2,51	2	0	1	

Таблица 3.26 - Данные рентгенографического анализа для
 $MgCl_2 \cdot 2DMAA \cdot 2H_2O$

θ	I%	$d(A^{\circ})_{\text{экс.}}$	$d(A^{\circ})_{\text{теор.}}$	h	k	l	СИНГОНΙΑ
10,12	12	4,395	4,39	1	1	1	МОНОКЛИННАЯ $a = 7,3566$ $b = 8,212$ $c = 9,366$ $\cos\beta = 108,24^{\circ}$ $\sin\beta = 93,46^{\circ}$ $Z=2$
10,98	100	4,054	4,05	0	2	0	
11	89	4,043	4,04	0	1	2	
11,6	14	3,842	3,77	0	2	1	
12,49	17	3,575	3,57	1	2	0	
12,5	17	3,566	3,56	1	0	2	
13,38	11	3,343	3,342	2	1	0	
13,79	13	3,238	3,24	1	2	1	
14,38	33	3,108	3,11	2	0	1	
14,81	20	3,023	3,02	0	2	2	
15	9	2,987	2,98	2	1	1	
15,84	10	2,828	2,83	0	0	3	
16,49	12	2,719	2,72	0	3	0	
17,47	8	2,574	2,57	1	3	0	
17,85	44	2,519	2,52	2	0	2	
18,48	9	2,436	2,43	1	3	1	
18,73	10	2,406	2,406	2	1	2	
19,16	10	2,354	2,35	1	1	3	
21,17	9	2,139	2,14	1	3	2	

21,75	8	2,084	2,083	0	0	4
22,24	19	2,04	2,04	0	4	0
22,92	9	1,983	1,98	1	4	0
23,33	18	1,955	1,95	2	2	1
23,5	8	1,937	1,93	1	4	1
25,46	17	1,795	1,795	4	1	0
25,53	12	1,792	1,793	2	4	0
28,07	34	1,643	1,643	0	5	0

Таблица 3.27 - Данные рентгенографического анализа
для $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ [111]

ϑ	I%	$d(\text{A}^\circ)_{\text{экс.}}$	$d(\text{A}^\circ)_{\text{теор.}}$	h	k	l	СИНГОНИЯ
10,12	66	4,4	4,4	1	0	2	МОНОКЛИННАЯ a = 8,664 b = 9,271 c = 10,228 $\cos\beta = 98,14^\circ$ $\sin\beta = 98,42^\circ$ Z=3
10,58	67	4,208	4,2	1	2	0	
11,04	63	4,033	4,04	2	1	0	
11,56	70	3,861	3,86	1	1	2	
12,01	60	3,713	3,7	1	2	1	
12,98	65	3,539	3,54	2	1	1	
13	68	3,439	3,44	0	2	2	
13,98	58	3,197	3,194	0	1	3	
14,4	77	3,108	3,1	0	3	0	
14,88	75	3,01	3,01	2	2	1	
15,48	55	2,892	2,88	3	0	0	
15,8	76	2,834	2,9	1	3	0	
16,44	100	2,728	2,7	3	1	0	
17,37	56	2,587	2,582	3	1	1	
17,65	53	2,548	2,54	0	0	4	
18,05	53	2,432	2,432	1	0	4	
18,72	51	2,406	2,406	3	0	2	
19	54	2,372	2,3	1	1	4	
19,56	48	2,309	2,309	0	4	0	
20,1	65	2,248	2,24	1	4	0	
20,75	56	2,181	2,18	4	0	0	
21,41	51	2,116	2,12	2	1	2	
21,76	55	2,084	2,08	4	0	1	
22,28	60	2,037	2,03	4	1	1	
22,88	53	1,977	1,976	4	2	0	

26,7	78	1,72	1,72	5	0	0	
28,61	44	1,614	1,61	0	0	5	

Таблица 3.28 - Данные рентгенографического анализа для
CaCl₂·2ДМФА·2Н₂О

θ	I%	d(A°) _{экс.}	d(A°) _{теор.}	h	k	l	СИНГОНИЯ
10,39	61	4,278	4,3	0	0	2	МОНОКЛИННАЯ a = 7,767 b = 8,171 c = 8,623 cosβ = 96,24° sinβ = 94,12° Z=2
10,92	67	4,085	4,1	1	2	1	
11,49	78	3,88	3,84	2	0	0	
11,93	74	3,739	3,8	0	1	2	
12,37	47	3,608	3,606	1	0	2	
12,77	54	3,494	3,494	2	1	0	
13,05	56	3,424	3,39	2	0	1	
13,93	45	3,211	3,2	1	1	2	
14,15	69	3,158	3,16	2	1	1	
14,59	65	3,07	3,07	1	2	2	
15,86	100	2,83	2,82	0	0	3	
16,17	49	2,77	2,72	2	0	2	
16,68	44	2,69	2,7	0	3	0	
17,27	48	2,604	2,6	0	3	1	
17,92	52	2,51	2,5	3	0	0	
18,47	65	2,439	2,439	3	1	0	
18,5	44	2,436	2,43	0	2	0	
19,25	52	2,343	2,3	3	0	1	
20,95	44	2,16	2,15	0	0	4	
21,21	51	2,136	2,12	3	0	2	
21,63	47	2,095	2,08	0	1	4	
22,14	45	2,051	2,05	3	1	2	
22,92	40	1,985	1,98	0	3	3	
23,03	35	1,975	1,96	1	1	4	
24	64	1,899	1,92	4	0	0	
25,16	44	1,817	1,8	2	4	0	
28,43	42	1,622	1,62	0	0	5	
29,89	42	1,55	1,55	5	0	0	
30,11	36	1,53	1,51	5	1	0	

Таблица 3.29 - Данные рентгенографического анализа для



θ	I%	d(A°) _{экс.}	d(A°) _{теор.}	h	k	l	СИНГОНИЯ
10,15	38	4,387	4,4	0	2	0	МОНОКЛИННАЯ a = 7,947 b = 8,833 c = 9,554 cosβ = 102,32° sinβ = 112,14° Z=2
10,71	34	4,152	4,1	0	1	2	
11,2	66	3,98	3,9	2	0	0	
11,9	36	3,748	3,6	0	1	1	
12,44	65	3,591	3,5	2	1	0	
13,05	30	3,425	3,42	1	2	1	
13,79	48	3,238	3,238	2	0	1	
14,1	38	3,171	3,18	0	0	3	
14,57	38	3,07	3,0	0	1	3	
15,31	100	2,925	2,91	2	2	0	
15,93	28	2,813	2,81	0	3	1	
16,39	28	2,74	2,74	1	0	3	
16,62	26	2,7	2,7	2	0	2	
17,28	32	2,6	2,6	0	3	0	
17,76	32	2,53	2,54	2	1	2	
18,38	33	2,45	2,47	3	1	0	
18,81	29	2,394	2,39	0	0	4	
19,15	29	2,354	2,35	3	0	1	
19,7	40	2,29	2,29	1	3	2	
20,46	40	2,2	2,2	0	3	3	
20,53	32	2,203	2,204	0	4	0	
21,05	27	2,15	2,15	2	1	3	
21,5	24	2,1	2,1	3	2	1	
22,31	26	2,03	2,00	1	3	3	
23,64	29	1,93	1,93	3	3	0	
24,14	24	1,88	1,88	1	4	2	
24,98	23	1,83	1,83	3	0	2	
25,04	27	1,82	1,82	0	1	5	
25,83	26	1,77	1,77	0	5	0	
28,05	29	1,64	1,64	4	3	0	
28,52	26	1,61	1,61	4	2	1	
29,84	26	1,55	1,55	3	1	3	

Таблица 3.30 - Данные рентгенографического анализа для $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{FA}$

θ	I%	$d(\text{A}^\circ)_{\text{экс.}}$	$d(\text{A}^\circ)_{\text{теор}}$	h	k	l	сингония
10,63	100	4,185	4,18	0	2	2	триклинная a=7,242 b=9,52 c=10,64 $\cos\alpha=107,32^\circ$ $\cos\beta=96,34^\circ$ $\cos\gamma=100,02^\circ$ Z=3
11,88	82	3,76	3,76	3	1	0	
12,01	63	3,71	3,71	0	1	3	
12,63	61	3,534	3,53	1	0	0	
13,18	61	3,387	3,38	1	0	3	
13,53	41	3,3	3,3	0	3	1	
14,45	53	3,09	3,1	1	3	0	
14,67	73	3,05	3,04	1	1	1	
15,46	49	2,897	2,9	2	1	1	
15,85	61	2,828	2,82	0	1	4	
16,06	56	2,793	2,795	3	1	1	
16,77	56	2,677	2,67	0	0	4	
17,47	49	2,57	2,57	1	1	3	
17,87	65	2,515	2,515	2	1	2	
18,49	65	2,44	2,46	0	4	2	
18,7	56	2,39	2,38	0	4	0	
19,38	57	2,33	2,34	3	2	1	
19,7	57	2,29	2,29	2	0	4	
20,46	82	2,209	2,2	1	3	2	
21,72	78	2,087	2,13	0	0	5	
22,2	61	2,045	2,05	2	3	1	
22,79	82	1,99	1,98	2	2	1	
23,84	82	1,91	1,91	0	5	0	
25,3	86	1,808	1,81	4	0	0	
25,93	70	1,767	1,77	4	0	2	
27,83	84	1,655	1,66	4	1	1	
29,34	82	1,577	1,59	1	4	0	

Таблица 3.31 - Данные рентгенографического анализа для $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{FA}$

θ	I	$d(\text{A}^\circ)_{\text{экс.}}$	$d(\text{A}^\circ)_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
10,71	100	4,16	4,2	0	1	2	триклинная a=6,082 b=7,007 c=9,887 $\cos\alpha=98,64^\circ$
11,49	35	3,93	3,92	0	1	0	
11,92	45	3,739	3,74	1	1	1	
12,62	54	3,53	3,51	0	2	0	
13,16	57	3,34	3,32	1	2	0	

13,97	40	3,197	3,2	0	1	3	$\cos\beta = 94,02^\circ$ $\cos\gamma = 100,48^\circ$ $Z=2$
14,04	72	3,18	3,1	1	1	2	
14,74	52	3,034	3,043	2	0	0	
15,04	38	2,97	2,96	2	0	1	
16,57	47	2,709	2,7	2	0	2	
17,09	90	2,631	2,62	1	2	1	
17,83	39	2,523	2,5	2	0	3	
18,46	60	2,44	2,45	1	1	3	
18,71	50	2,4	2,4	0	3	0	
19,47	41	2,319	2,33	0	3	1	
19,52	35	2,57	2,5	0	0	4	
20,39	41	2,28	2,2	1	3	0	
21,5	38	2,107	2,1	3	1	0	
22,43	54	2,024	2,024	3	0	1	
22,99	58	1,98	1,97	1	3	1	
23,82	45	1,93	1,93	3	2	0	
25,5	79	1,79	1,77	0	4	1	
26,06	50	1,75	1,75	0	4	0	
27,89	41	1,643	1,64	2	3	1	
29	43	1,593	1,591	3	2	1	
30,35	46	1,529	1,525	4	0	0	

Таблица 3.32 - Данные рентгенографического анализа для $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{ДМФА}$

θ	I	$d(\text{Å}^\circ)_{\text{экс.}}$	$d(\text{Å}^\circ)_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
10,26	9	4,33	4,3	0	1	2	триклинная $a=5,5267$ $b=9,463$ $c=10,467$ $\cos\alpha = 100,08^\circ$ $\cos\beta = 100,16^\circ$ $\cos\gamma = 92,23^\circ$ $Z=2$
11,19	9	3,98	3,98	1	1	1	
11,55	7	3,86	3,89	0	2	2	
12,37	8	3,59	3,53	0	0	3	
12,71	6	3,51	3,51	0	1	3	
13,91	9	3,21	3,2	0	3	1	
14,2	11	3,152	3,16	0	3	0	
14,99	9	2,98	3,01	1	2	1	
15,07	13	2,97	2,95	0	3	2	
16,09	12	2,8	2,8	1	3	0	
16,9	9	2,66	2,65	1	2	2	
17,04	9	2,635	2,64	2	0	2	
17,59	8	2,557	2,557	1	1	3	

18,06	11	2,49	2,4	2	0	3
18,64	100	2,41	2,42	2	2	0
19,44	11	2,322	2,3	0	4	0
19,97	13	2,26	2,26	1	4	0
20	12	2,258	2,25	1	2	3
20,56	9	2,2	2,2	2	2	1
21,4	11	2,118	2,12	2	1	2
21,58	16	2,1	2,1	2	3	0
23,79	15	1,91	1,91	2	1	3
24,28	12	1,87	1,87	3	0	1
25,33	14	1,81	1,81	3	1	0
26,48	16	1,73	1,73	3	2	0
28,26	28	1,63	1,63	3	2	1
28,59	30	1,61	1,61	3	3	0

Таблица 3.33 - Данные рентгенографического анализа для $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{ДМАА}$

θ	I	$d(\text{Å})_{\text{экс.}}$	$d(\text{Å})_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
10,16	100	4,387	4,385	1	2	2	триклинная a=8,8664 b=9,767 c=11,53 $\cos\alpha=91,00^\circ$ $\cos\beta=107,41^\circ$ $\cos\gamma=112,98^\circ$ Z=3
10,66	30	4,185	4,188	2	0	2	
11,33	41	3,96	3,95	0	0	3	
12,31	69	3,76	3,8	0	2	2	
12,51	39	3,62	3,62	0	1	3	
13,12	58	3,59	3,59	2	0	3	
13,79	86	3,43	3,43	2	1	1	
14,1	51	3,286	3,26	0	3	0	
15,12	41	3,17	3,16	0	3	1	
15,95	62	2,96	2,96	3	0	0	
16	51	2,81	2,84	0	3	2	
16,79	42	2,8	2,8	0	1	4	
17,99	29	2,7	2,7	2	2	0	
17,49	22	2,57	2,6	1	4	0	
18,07	67	2,48	2,48	3	2	0	
18,58	31	2,42	2,42	1	0	5	
19,23	39	2,34	2,34	4	1	0	
19,86	66	2,27	2,3	0	0	5	
20,46	36	2,206	2,206	4	0	0	

22,43	31	2,03	2,08	1	5	0
23,43	40	1,955	1,954	0	5	0
23,87	40	1,9	1,9	2	2	1
24,43	38	1,86	1,86	5	1	0
24,94	41	1,83	1,84	5	0	1
25,56	39	1,78	1,78	5	0	0
28,46	46	1,62	1,62	0	6	0
28,49	55	1,61	1,61	0	6	1

Таблица 3.34 - Данные рентгенографического анализа для $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$

θ	I%	$d(A^\circ)_{\text{экс.}}$	$d(A^\circ)_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
10,83	39	4,2	4,22	0	1	2	МОНОКЛИННАЯ $a = 6,456$ $b = 7,97$ $c = 9,957$ $\cos\beta = 92,34^\circ$ $\sin\beta = 104,14^\circ$ $Z=2$
11,96	46	3,73	3,7	0	2	1	
12,03	50	3,67	3,6	1	1	2	
12,67	31	3,5	3,53	1	2	0	
13,7	49	3,3	3,31	1	2	1	
14,07	33	3,2	3,17	2	0	0	
14,84	72	3	3	2	0	1	
15	37	2,9	2,9	2	1	0	
15,99	42	2,8	2,8	2	1	1	
16,15	67	2,77	2,7	2	0	2	
16,76	40	2,843	3,846	1	1	2	
17,99	74	2,503	2,5	2	2	0	
18	83	2,49	2,5	1	3	0	
18,53	58	2,41	2,42	0	0	4	
19,44	59	2,34	2,34	0	3	2	
19,51	52	2,305	2,31	0	1	4	
20,45	42	2,23	2,26	1	0	4	
20,9	67	2,17	2,17	1	1	4	
21,17	51	2,14	2,13	3	0	0	
21,69	64	2,03	2,04	2	3	0	
22,32	63	1,98	2	2	0	3	
22,94	59	1,95	1,96	0	4	1	
23,27	71	1,9	1,92	1	4	0	
23,98	71	1,89	1,89	1	4	1	
26,59	78	1,68	1,69	2	4	0	

27,55	100	1,62	1,6	0	5	0	
28,57	90	1,608	1,602	4	0	0	
29,25	99	1,59	1,58	0	3	1	
29,95	97	1,56	1,56	4	1	0	

Достоверность экспериментальных значений межплоскостных расстояний подтверждена совпадением с теоретическими расчетами. Подставляя полученные значения индексов hkl и межплоскостные расстояния в основные формулы кристаллографии для разных сингоний, идентифицировали и индицировали решётки Браве [134]. В процессе исследования рентгенограмм экспериментально определили число формульных единиц Z . Рассчитав параметры кристаллических решеток на основе экспериментальных значений I/I_0 и 2θ , построены штрих-диаграммы соединений $MeX_2 \cdot nL \cdot mH_2O$ (рис. 3.46-3.56). После определения межплоскостных расстояний проводили индицирование рентгенограмм. Под индицированием линий рентгенограмм понимают операцию определения индексов Миллера (hkl), характеризующих ориентацию атомных плоскостей относительно координатных осей кристаллических рёбер элементарной ячейки. Методом «проб» определяли индексы интерференции для разных сингоний [135].

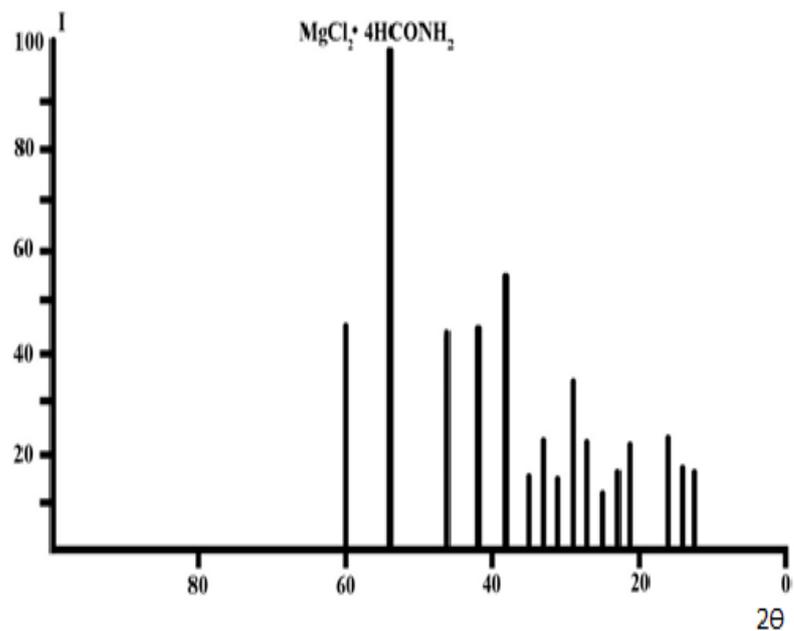


Рисунок 3.46 – Штрих-рентгенограмма соединения $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$

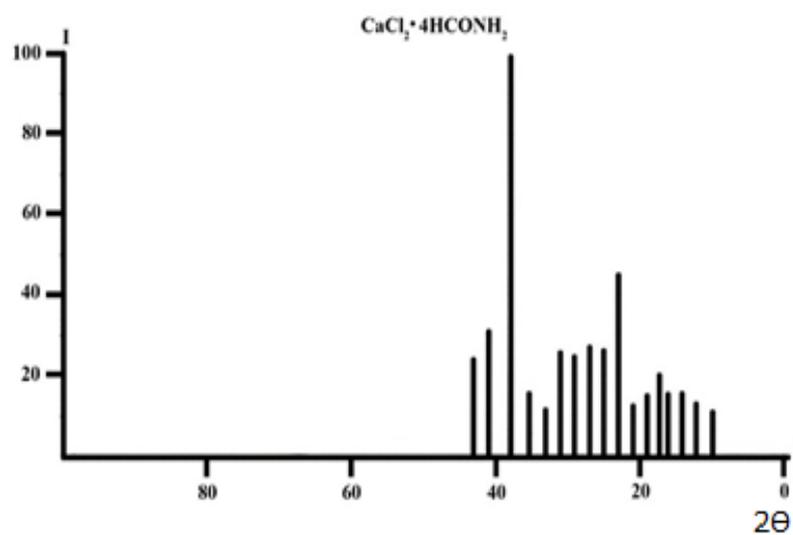


Рисунок 3.47 – Штрих-рентгенограмма соединения $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$

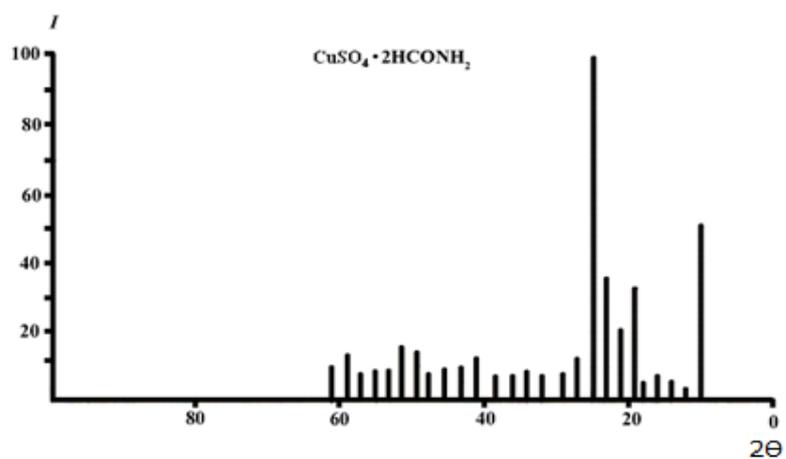


Рисунок 3.48 – Штрих-рентгенограмма соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$

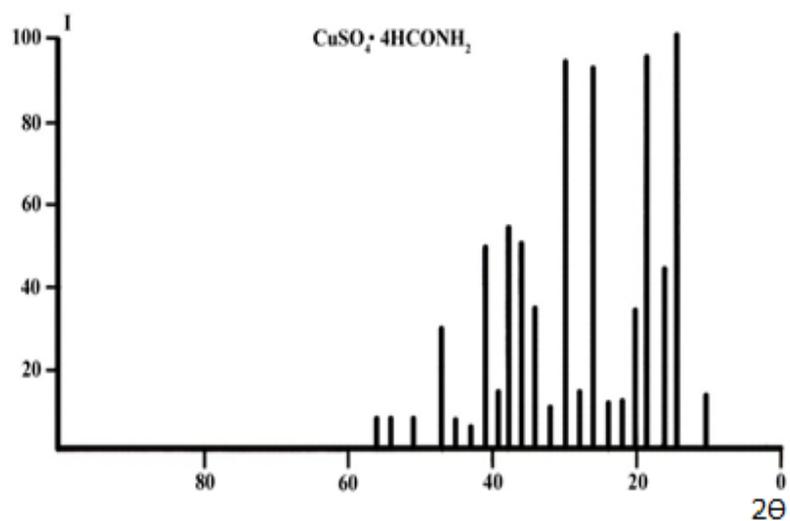


Рисунок 3.49 – Штрих-рентгенограмма соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$

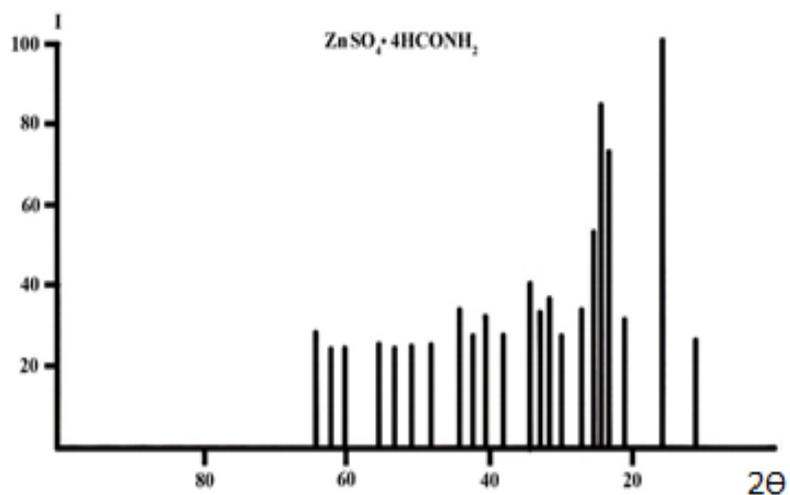


Рисунок 3.50 – Штрих-рентгенограмма соединения $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$

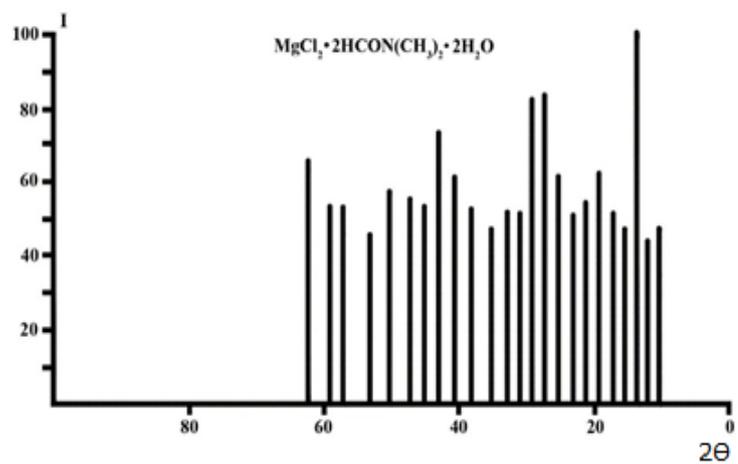


Рисунок 3.51 – Штрих-рентгенограмма соединения

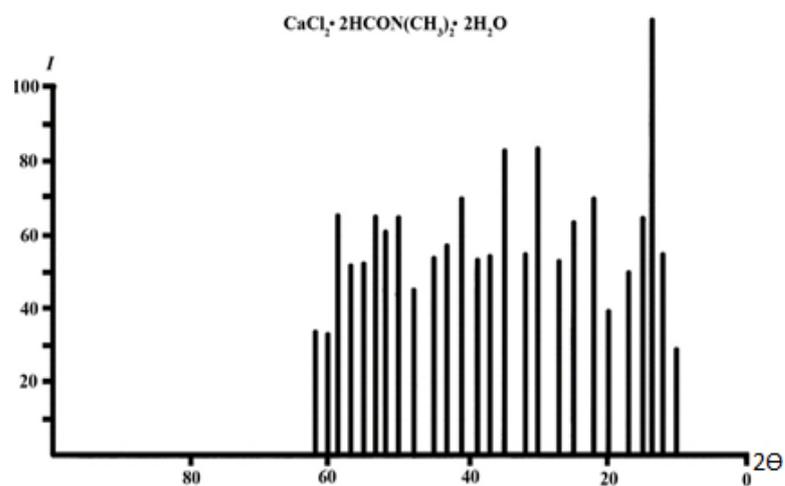


Рисунок 3.52 – Штрих-рентгенограмма соединения

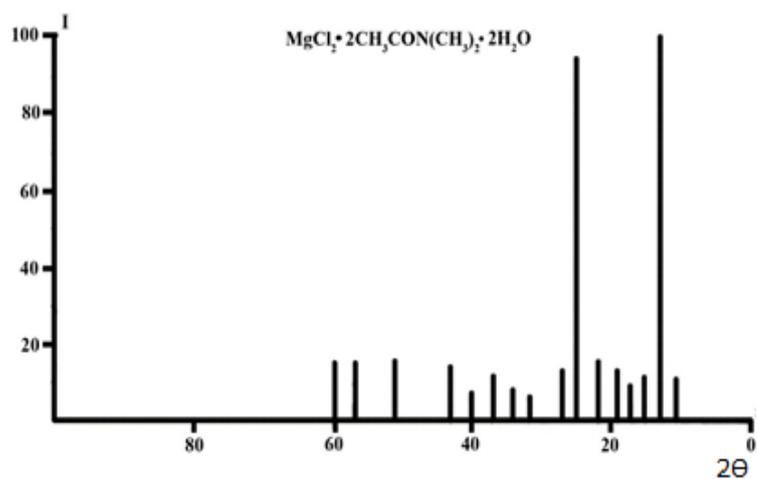


Рисунок 3.53 – Штрих-рентгенограмма соединения



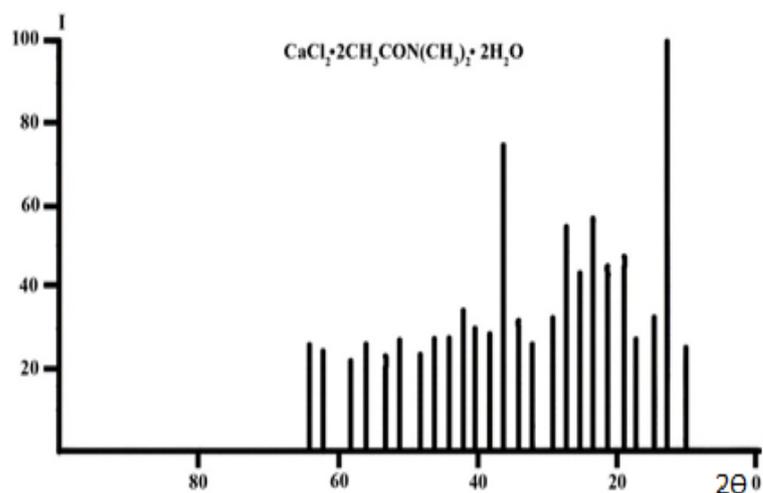


Рисунок 3.54 – Штрих-рентгенограмма соединения $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

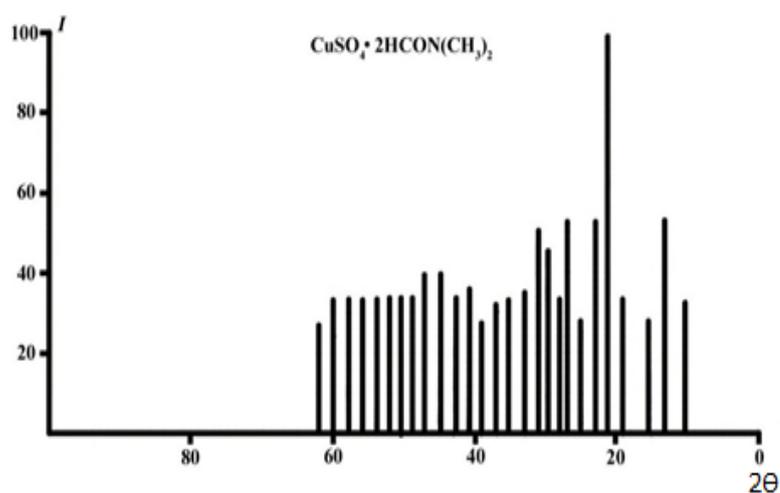


Рисунок 3.55 – Штрих-рентгенограмма соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

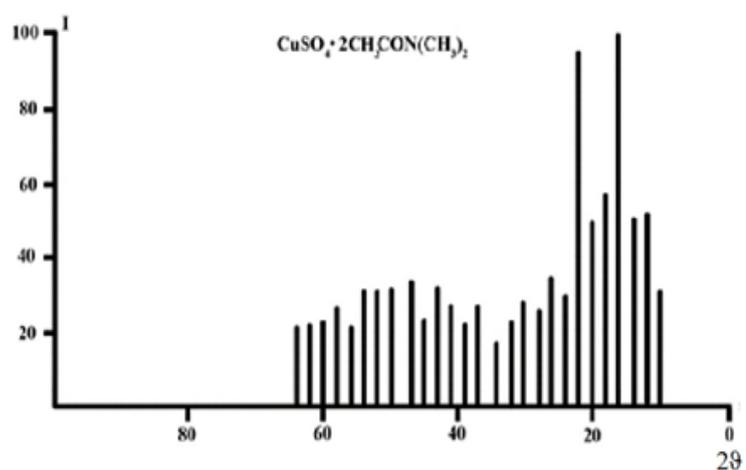


Рисунок 3.56 – Штрих-рентгенограмма соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$

Расчет массы элементарной ячейки вычисляли по уравнению:

$$P = V \cdot \rho \quad (3.1),$$

где V - объем ячейки в Å ($V \cdot 10^{-24}$ – в см³), ρ - плотность кристалла в г/см³.

Используя произведение молекулярной массы молекулы M на число формульных единиц Z , также рассчитывали массу той же ячейки:

$$P = M \cdot m \cdot Z \quad (3.2),$$

где m -масса атома водорода, равная $1,64 \cdot 10^{-24}$ г.

Таким образом,

$$V \cdot \rho = M \cdot m \cdot Z \quad (3.3)$$

Отсюда

$$Z = V \cdot \rho / M \cdot 1,64 \cdot 10^{-24} \quad (3.4) [136]$$

В ходе эксперимента определяли пикнометрические плотности и рассчитывали рентгенографические значения плотностей синтезированных соединений. Значения указанных плотностей совпадают с разницей в знаках после запятой, что означает наличие дефектов кристаллических решеток синтезированных соединений.

Рентгеновской плотностью называется величина

$$\rho_{\text{рент.}} = Z \cdot M \cdot m / V \quad (3.5),$$

где Z - число формульных единиц в элементарной ячейке; M - молярная масса вещества; V - объем элементарной ячейки, см³; m - атомная единица массы ($1,64 \cdot 10^{-24}$ г).

При совпадении рентгеновской плотности ($\rho_{\text{рент}}$) с плотностью кристаллов ρ , найденной пикнометрическим методом можно заключить, что вещество не имеет дефектов кристаллической решетки [137]. Рентгенографические исследования показали, что соединения магния, кальция, цинка с формамидом, диметилформамидом, диметилацетамидом относятся к моноклинной сингонии. В случае комплексов сульфата меди с вышеуказанными лигандами образуются кристаллы, относящиеся к триклинной сингонии

Таблица 3.35 – Параметры элементарных ячеек и типы кристаллических решёток соединений

№	Соединение	Тип решётки	Параметры элементарной ячейки, Å			Объем рент. ячейки V (Å ³)	Число форм. единиц Z	РФ плотность, г/см ³ ρ (рент.)	Эксп. плотность, г/см ³ ρ (эксп.)
			a	b	c				
1	MgCl ₂ ·4HCONH ₂	моноклинная	5,89	7,572	8,194	176,7	1	2,26	2,29
2	MgCl ₂ ·2HCON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O	моноклинная	7,864	8,977	9,672	641,8	2	1,34	1,38
3	MgCl ₂ ·2CH ₃ CON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O	моноклинная	7,356	8,212	9,366	316,88	2	1,68	1,73
4	CaCl ₂ ·4HCONH ₂	моноклинная	8,664	9,271	10,228	321,35	3	1,76	1,86
5	CaCl ₂ ·2HCON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O	моноклинная	7,767	8,171	8,623	182,23	2	1,72	1,77
6	CaCl ₂ ·2CH ₃ CON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O	моноклинная	7,947	8,833	9,554	358,8	2	1,58	1,63
7	CuSO ₄ ·2HCONH ₂	триклинная	7,242	9,52	10,64	733,6	4	2,38	2,58
8	CuSO ₄ ·4HCONH ₂	триклинная	6,082	7,007	9,887	420,9	2	2,69	2,76
9	CuSO ₄ ·2HCON(CH ₃) ₂	триклинная	5,527	9,463	10,47	547,05	2	1,94	1,97
10	CuSO ₄ ·2CH ₃ CON(CH ₃) ₂	триклинная	8,886	9,767	11,53	999,68	3	1,70	1,75
11	ZnSO ₄ ·4HCONH ₂	моноклинная	6,456	7,97	9,957	153,7	2	2,14	2,20

3.2.4 Электронное строение формамидных комплексов

магния, кальция, меди, цинка

Проведение квантово-химических расчетов формамида и координационных соединений хлоридов магния и кальция, сульфатов меди и цинка представляет большой интерес, поскольку позволяет провести анализ в изменениях пространственного и электронного строения исследуемых соединений [138].

Из рассмотрения молекулярной геометрии формамида можно отметить, что в молекуле формамида атомы углерода, азота и кислорода практически лежат на одной плоскости (рис. 3.57).

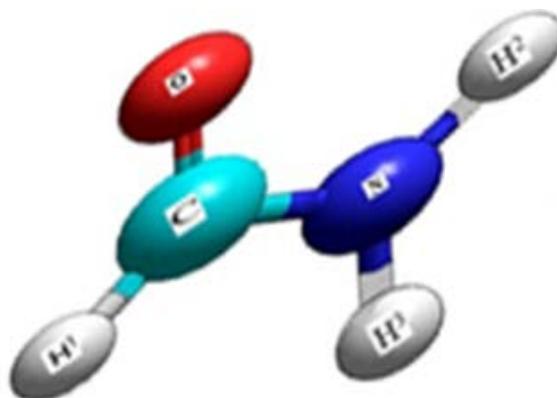


Рисунок 3.57 - Оптимизированная конфигурация HCONH₂

Как видно из табл. 3.36, атомы кислорода и азота несут значения отрицательных зарядов во всех комплексах ниже, чем в чистом формамиде. Можно заметить, что отрицательный заряд на атоме кислорода в комплексе сульфата меди увеличивается относительно других комплексов. Заряды атома азота возрастают в соединениях в отличие от чистого формамида.

Если рассмотреть распределение отрицательных зарядов на атомах азота и кислорода формамида, то атом кислорода отрицательней, чем атом азота ($-0,395e^-$ и $-0,313e^-$, соответственно). По-видимому, для связывания с центральным атомом в комплексных соединениях металлов будет конкуренция между атомами кислорода и азота.

Таблица 3.36 – Эффективные заряды на атомах молекул формамида и его комплексов $[\text{Mg}(\text{HCONH}_2)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Ca}(\text{HCONH}_2)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{HCONH}_2)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Zn}(\text{HCONH}_2)_4]\text{SO}_4$

Ком-плексы	HCONH_2	$[\text{Mg}(\text{HCONH}_2)_4]\text{Cl}_2$	$[\text{Ca}(\text{HCONH}_2)_4]\text{Cl}_2$	$[\text{Cu}(\text{HCONH}_2)_4]\text{SO}_4$	$[\text{Zn}(\text{HCONH}_2)_4]\text{SO}_4$
Атом	Эффективные заряды				
O^1	-0,395	-0,361	-0,317	-0,382	-0,324
N^1	-0,038	-0,278	-0,265	-0,282	-0,267
C^1	0,221	0,284	0,278	0,296	0,285
H^1	0,081	0,224	0,036	0,026	0,038
H^2	0,073	0,183	0,207	0,168	0,132
H^3	0,057	0,155	0,122	0,124	0,156
Me		0,472	0,440	0,654	0,376

Однако известно, что амидные атомы азота ввиду стерических факторов менее склонны к образованию прочных координационных связей с металлами. Сопоставление значений отрицательных зарядов на атомах азота и кислорода показывает, что во всех случаях наблюдается увеличение рассчитанных эффективных зарядов на атоме кислорода. Вследствие этого, вытекает, что молекула формамида связывается с атомом комплексообразователя, в первую очередь, через атом кислорода. Эти предположения подтверждаются и при расчете геометрической структуры комплексов хлоридов магния и кальция, сульфатов меди и цинка с формамидом.

Молекулярное строение комплексов $[\text{Mg}(\text{HCONH}_2)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Ca}(\text{HCONH}_2)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{HCONH}_2)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Zn}(\text{HCONH}_2)_4]\text{SO}_4$ нами исследовано впервые. На основании данных ИК-спектров и термогравиметрических исследований нами выше были предложены предполагаемые структуры синтезированных комплексов.

Представляет интерес проследить за изменениями геометрических параметров формамида при координации к центральному атому. Поэтому нами проведена квантово-химическая оптимизация структур комплексов хлоридов магния, кальция и сульфатов меди, цинка с формамидом методом ZINDO/1 [139]. Равновесные конфигурации комплексов показаны на рис. 3.58 - 3.61.

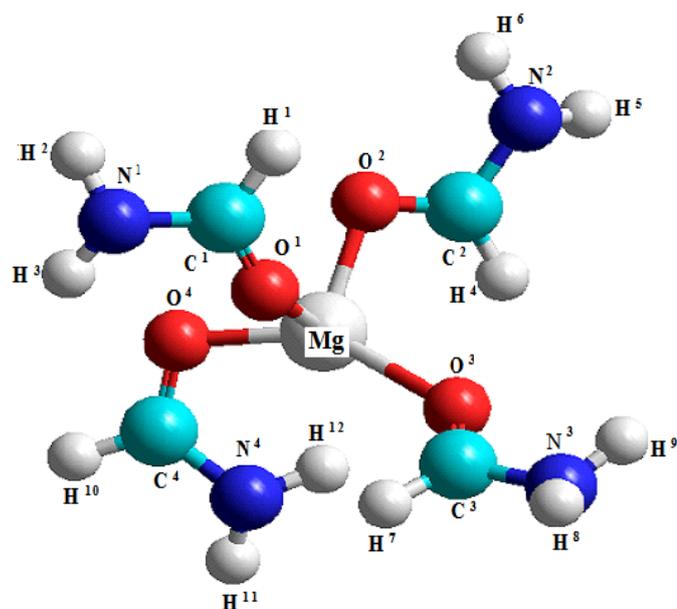


Рисунок 3.58 - Оптимизированная конфигурация комплексного катиона $[\text{Mg}(\text{HCONH}_2)_4]^{2+}$

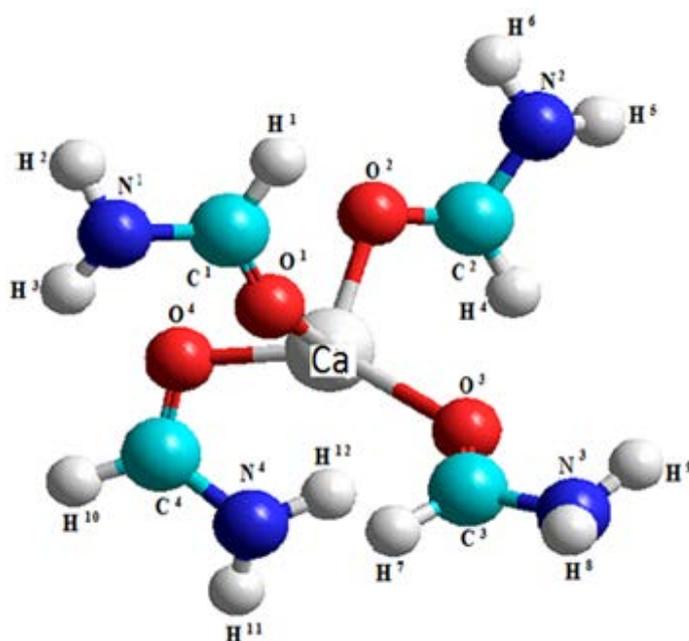


Рисунок 3.59 - Оптимизированная конфигурация комплексного катиона $[\text{Ca}(\text{HCONH}_2)_4]^{2+}$

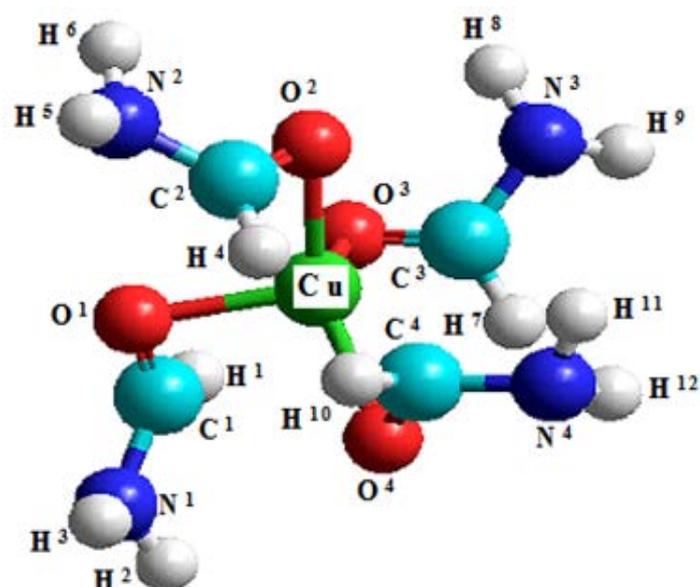


Рисунок 3.60 - Оптимизированная конфигурация комплексного катиона
 $[\text{Cu}(\text{HCONH}_2)_4]^{2+}$

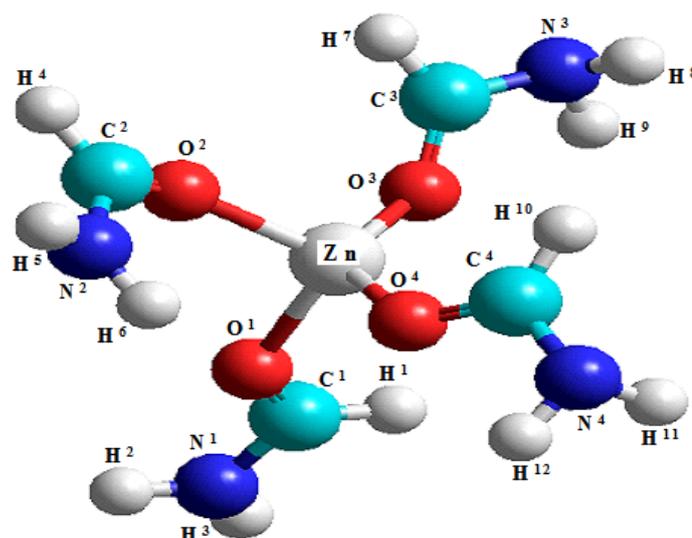


Рисунок 3.61 - Оптимизированная конфигурация комплексного катиона
 $[\text{Zn}(\text{HCONH}_2)_4]^{2+}$

Как видно из табл. 3.35, если сравнить рассчитанные в одном приближении геометрические параметры свободной и координированной молекулы формамида, то следует отметить, что молекулы формамида сохраняют свое плоское строение и в координационных соединениях.

В соединениях $[\text{Mg}(\text{HCONH}_2)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Ca}(\text{HCONH}_2)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{HCONH}_2)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Zn}(\text{HCONH}_2)_4]\text{SO}_4$ при координации удлиняются длины связей CN на 0,037Å, 0,058Å, 0,052Å и 0,048Å. Незначительные изменения претерпевают длины связей CH и NH.

Также изменениям подвергаются валентные углы, образованные связью CO. Валентные углы NCO уменьшаются от 117° до 112°, 108°, 113°, 109° в координационных соединениях. Угол HCN уменьшается от 117° до 114° в соединении $[\text{Mg}(\text{HCONH}_2)_4]\text{Cl}_2$, а в соединении $[\text{Ca}(\text{HCONH}_2)_4]\text{Cl}_2$ до 115°. В формамидных соединениях с сульфатами цинка и меди $[\text{Zn}(\text{HCONH}_2)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}(\text{HCONH}_2)_4]\text{SO}_4$ угол HCN увеличивается от 117° до 119°. Молекулы формамида координируются монодентатно к центральному атому металлов через атом кислорода карбонильных групп. Таким образом, рассчитанные результаты показывают (несмотря на их оценочный характер), когда молекула формамида координируется к металлу-комплексобразователю через атомы кислорода карбонильных групп. Комплексообразование приводит к ослаблению связи CO и упрочнению связи CN формамида.

Таблица 3.37 – Рассчитанные геометрические параметры комплексов
 $[\text{Mg}(\text{HCONH}_2)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Ca}(\text{HCONH}_2)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{HCONH}_2)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Zn}(\text{HCONH}_2)_4]\text{SO}_4$

Комплексы		HCONH_2		$[\text{Mg}(\text{HCONH}_2)_4]\text{Cl}_2$		$[\text{Ca}(\text{HCONH}_2)_4]\text{Cl}_2$		$[\text{Cu}(\text{HCONH}_2)_4]\text{SO}_4$		$[\text{Zn}(\text{HCONH}_2)_4]\text{SO}_4$	
Углы, градусы	Связи	\angle	г, Å	\angle	г, Å	\angle	г, Å	\angle	г, Å	\angle	г, Å
$\angle \text{O}^1\text{C}^1\text{N}^1$	OC	117,705	1,0969	112,623	1,1022	108,708	1,1087	113,644	1,1185	109,10	1,1189
$\angle \text{H}^1\text{C}^1\text{N}^1$	H^1C	117,981	1,0886	114,108	1,0887	114,567	1,4464	119,223	1,4462	115,346	1,4766
$\angle \text{O}^1\text{C}^1\text{H}^1$	CN	124,314	1,246	111,143	1,209	115,181	1,188	114,102	1,194	113,943	1,198
$\angle \text{C}^1\text{N}^1\text{H}^2$	NH^2	121,591	1,5183	114,235	1,5186	101,549	1,4867	110,698	1,4871	108,052	1,4149
$\angle \text{C}^1\text{N}^1\text{H}^3$	NH^3	120,596	1,099	114,444	1,0995	114,875	1,0876	112,514	1,0875	109,471	1,0976
$\angle \text{H}^2\text{N}^1\text{H}^3$	-	117,812	-	103,464	-	101,219	-	108,078	-	108,083	-
$\angle \text{CO}^1\text{Me}$	Me O	-	-	111,165	1,0719	114,479	1,0884	109,840	1,0883	109,475	1,0987

3.2.5 Перспективы и возможности использования синтезированных комплексов в животноводстве и растениеводстве

Диметилформамид хлорида магния и кальция в качестве стимулятора роста и развития растений

Исследования новых синтетических стимуляторов роста и развития растений является актуальной задачей. Нами были проведены испытания по выявлению новых стимуляторов роста и развития пшеницы и сахарной свеклы. Проведенные на кафедре физиологии растений биологического факультета КНУ имени Ж. Баласагына исследования совместно с к.б.н., доцентом Мамбеткуловым Ш.М. свидетельствуют о том, что препараты 1:2:2 способствуют увеличению энергии прорастания и всхожести семян пшеницы. Влияние их на энергию прорастания и всхожесть семян определяли по лабораторной методике, ГОСТ 12038-84 [140, 141]. Для проведения опыта брали семена, проверенные на всхожесть семенной станцией. Обработку проводили путем замачивания семян пшеницы 0,01, 0,05, 0,1% растворами соединений. Определение всхожести проводили в четырехкратной повторности. Одна повторность включает пробу на 100 семян. Для проращивания использовали ложе из фильтровальной бумаги, температура $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}$, освещенность - темнота. Энергию прорастания определяли через трое суток, а всхожесть - через 7 суток. За результат анализа принимали среднее арифметическое значение результатов определения всхожести семян по четырем пробам. Наилучшие результаты получены при обработке 0,01%-ными растворами соединений (табл. 3.38, 3.39) [141].

Таблица 3.38 - Влияние комплексного соединения $MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$
на энергию прорастания семян пшеницы

№ варианта	Соединение	Энергия прорастания семян, %	% к контролю
1	Контроль, H_2O	84	100,0
2	$MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ 0,01%-ный раствор	93	110,0
3	$MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ 0,05%-ный раствор	87	107,5
4	$MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ 0,1%-ный раствор	86	100,3

Таблица 3.39 - Влияние комплексных соединений на всхожесть семян
пшеницы

№	Соединение	Всхожесть %	Длина стебелька		Длина корешка	
			мм	% к контролю	мм	% к контролю
1	$MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ 0,01%-ный раствор	97	7,5	122,2	42	110,5
2	$CaCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ 0,01%-ный раствор	98	7,0	116,4	42,5	111,4
3	Контроль, H_2O	90	6,0	-	38	-

Результаты испытаний (табл. 3.40, 3.41) свидетельствуют о положительном влиянии препаратов на энергию прорастания семян, которая увеличивается на 10-15,5%, а всхожесть семян - на 7,6-10,5%, по сравнению с контролем, которым служила вода.

Таблица 3.40 - Влияние комплексного соединения $MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$
на энергию прорастания семян сахарной свеклы

№ варианта	Соединение	Энергия прорастания семян, %	% к контролю
1	Контроль, H ₂ O	85	100,0
2	MgCl ₂ ·2HCON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O 0,01%-ный раствор	94	112,5
3	MgCl ₂ ·2HCON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O 0,05%-ный раствор	89	105,5
4	MgCl ₂ ·2HCON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O 0,1%-ный раствор	87	100,5

Таблица 3.41 - Влияние комплексных соединений на всхожесть семян сахарной свеклы

№	Соединение	Всхожесть %	Длина стебелька, мм	Длина корешка, мм
1	MgCl ₂ ·2HCON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O 0,01%-ный раствор	96	70,5	90,7
2	CaCl ₂ ·2HCON(CH ₃) ₂ ·2H ₂ O 0,01%-ный раствор	96	64	82
3	Контроль, H ₂ O	90	54	68

Соединение MgCl₂·2HCON(CH₃)₂·2H₂O оказалось эффективным стимулятором роста и развития сахарной свеклы. Проведенные деляночные опыты в Ботаническом саду КНУ им. Ж. Баласагына свидетельствуют о том, что этот препарат способствует увеличению урожая и сахаристости сахарной свеклы. Замачивание проводили 0,01, 0,05, 0,1%-ными растворами MgCl₂·2HCON(CH₃)₂·2H₂O. Влияние его на энергию прорастания и всхожесть семян определяли по лабораторной методике [140, 141]. Для проведения опыта брали семена сорта «Кыргызская» машинно-испытательной станции. Повторность опытов в каждом варианте трехкратная.

Наилучшие результаты получены при замачивании семян 0,01%-ным раствором MgCl₂·2HCON(CH₃)₂·2H₂O. При этом энергия прорастания семян

увеличивается на 10,5%, всхожесть семян - на 9,0 %, по сравнению с контролем, которым служила вода.

Таблица 3.42 - Влияние $MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ на всхожесть, урожайность и сахаристость сахарной свеклы (2007 г.)

Варианты опытов	Концентрация препарата, %	Всхожесть семян, %	Урожайность, ц/га	Сахаристость %
Контроль	H ₂ O	90,0	340,0	14,80
$MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$	0,01	99,0	380,0	16,50
$MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$	0,05	98,0	360,0	16,15
$MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$	0,1	97,0	344,0	15,70

Результаты испытаний (табл. 3.42, 3.43) свидетельствуют о положительном влиянии препарата на всхожесть, урожайность и сахаристость сахарной свеклы.

Таблица 3.43 - Влияние $MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ на всхожесть, урожайность и сахаристость сахарной свеклы (2008 г.)

Варианты опытов	Концентрация препарата, %	Всхожесть семян, %	Урожайность, ц/га	Сахаристость %
Контроль	H ₂ O	90,0	400,0	14,6
$MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$	0,01	99,0	439,0	16,1
$MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$	0,05	98,0	435,0	15,7
$MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$	0,1	97,0	412,0	15,1

Как видно из результатов испытаний (табл. 3.44) $MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ стимулирует энергию прорастания, ростовые процессы свеклы и продуктивность растений. Наилучшие результаты получены в полевых опытах при замачивании семян свеклы 0,01%-ным раствором $MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Таблица 3.44 - Влияние замачивания семян в растворах $MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ на продуктивность и сахаристость сахарной свеклы

Варианты опытов	Сред. вес корней, г	Изм-ние веса к контролю, %	Сахаристость, %	Содер. сахара в корнях, г	Измние к контролю, %	Конция препарата, %
Контроль (H_2O)	1060	100,0	14,6	156,2	100,0	-
$MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$	1143	106,0	16,1	184,2	117,7	0,01
$MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$	1132	105,4	15,7	176,6	112,9	0,5
$MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$	1066	99,5	15,1	158,8	103,0	0,1

Таким образом, соединение $MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ стимулирует развитие и продуктивность растений за счет повышения сахаристости и веса корнеплодов, при этом сахарная продуктивность повышается на 17,8% по сравнению с контролем.

Установлено, что соединения $MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ являются эффективными стимуляторами роста и развития растений.

Бис-(N,N-диметилформаид) сульфат меди (II), обладающий антигельминтной активностью

В последнее время все больше синтезируются комплексные соединения на основе амидов металлов, обладающих физиологическим действием на живые организмы. Однако изучение их токсичности, биологической активности требует дальнейших исследований.

Общая биологическая активность вещества, как правило, тесно связана со степенью токсичности [142]. Поэтому изучение токсикологических свойств синтезированных соединений необходимо начинать с определения параметров острой токсичности [143, 144]. Эти показатели необходимы для

установления степени опасности химического вещества, а также для дальнейших исследований, где требуется знание степени острой токсичности.

В связи с этим, нами изучались токсикологические свойства и биологическая активность диметилформаидных комплексов меди. Положительные результаты по тестированию комплексного соединения бис-(N,N-диметилформаид) сульфата меди (II) на антигельминтную активность в опытах *in vitro*. Эти исследования проводили на экспериментальных моделях цестодозов в лабораторных условиях [145]

Опыты по испытанию антигельминтной активности бис-(N,N-диметилформаид) сульфата меди (II) проводили на 24 гименолепидозных белых мышах. Вещество вводили опытным мышам перорально в виде водной суспензии в дозе 150 мг/кг, а сульфат меди – 50 мг/кг, однократно [145, 146].

Проведенные испытания показали, что комплексное соединение $CuSO_4 \cdot 2HCON(CH_3)_2$ проявляет умеренную токсичность для организма теплокровных животных. Результаты исследований приводятся в табл. 3.45.

Таблица 3.45 - Параметры острой токсичности бис-(N,N-диметилформаид) сульфата меди (II) для белых мышей при пероральном введении [147]

Доза, мг/кг	Кол-во мышей, гол	Результаты		Параметры острой токсичности, мг/кг
		пало	выжило	
400	6	0	6	ЛД ₀ =400
600	6	1	5	ЛД ₁₆ =680,4
800	6	2	4	ЛД ₅₀ =804,5(696,2÷945,6)
1000	6	4	2	ЛД ₈₄ = 968,3
1200	6	5	1	ЛД ₁₀₀ =1200
Контроль	6	0	6	

Его коэффициент токсичности равен 5,3. Это свидетельствует о высоком показателе безопасности соединения для организма животных [147].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено образование тринадцати новых комплексных соединений щелочноземельных и d-металлов с формамидом, диметилформамидом, диметилацетамидом трех типов: $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{L}$ (L – HCONH_2 , $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$); $\text{MeX}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ (Me – Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ; X – 2Cl^- , SO_4^{2-}); $\text{MeX}_2 \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Me – Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} ; L – $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$; X – 2Cl^- , SO_4^{2-} ; 2NO_3^-). Определены концентрационные границы образования, характер растворимости комплексов в насыщенных водных растворах и выделены новые соединения в виде устойчивых кристаллов.

2. Показано, что все комплексные соединения формамида, диметилформамида, диметилацетида с солями двухвалентных металлов плавятся с разложением. Процесс разложения сопровождается поглощением тепла и характеризуется определенными значениями убыли массы веществ, подтверждающей состав соединений. При этом, рентгенографический анализ однозначно подтвердил кристалличность и индивидуальность синтезированных новых координационных соединений, которые характеризуются менее плотной упаковкой кристаллов, чем исходные соли и растворяются в жидкостях с большой диэлектрической проницаемостью.

3. По данным ИК–спектров, квантово-химических расчетов комплексных соединений исследуемых солей двухвалентных ионов с формамидом, диметилформамидом, диметилацетамидом показана возможность образования связи металл-лиганд через атом кислорода карбонильной группы амидов.

4. Результаты испытаний показали, что амидные комплексы $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ являются биоактивными веществами. Они положительно влияют на энергию прорастания и всхожесть семян пшеницы. Соединение $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является эффективным и удобным в применении средством повышения сахаристости и урожайности корнеплодов сахарной

свеклы. Новое комплексное соединение бис-(N,N-диметилформамид) сульфата меди (II) обладает высокой антигельминтной активностью (100%), умеренной токсичностью ($LD_{50}=804,5$ мг/кг) и рекомендовано для применения как препарат «Дифомед».

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Синтезированные металлоамидные комплексы были испытаны в качестве биологически активных веществ в лабораторных и полевых условиях. Установлено, что $MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ являются стимуляторами роста пшеницы и сахарной свеклы.

Исследование нового комплексного соединения бис-(N,N-диметилформамид) сульфата меди (II) показало, что максимально переносимая доза для белых мышей при пероральном введении составляет 400 мг/кг, средняя смертельная доза $LD_{50}=804,5(696,2 \div 945,6)$ мг/кг и абсолютно смертельная доза (LD_{100}) равнялась 1200 мг/кг живой массы животных. По классификации токсичности химических веществ данное соединение соответствует классу малотоксичных соединений. Комплексное соединение обладает высокой антигельминтной активностью (100%) и умеренной токсичностью. Патент зарегистрирован в Государственном реестре изобретений КР.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. **Нейланд, О.Я.** Органическая химия [Текст] / О.Я. Нейланд. – М.: Высшая школа, 1990. – 750 с.
2. **Несмеянов, А.Н.** Начало органической химии [Текст] / А.Н. Несмеянов, - 2-е изд. - М.: Химия, 2018. – Кн. 2. - 626 с.
3. Исследование координационные соединения Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) сукцинатов с формамидом [Text] / [Г.Ж. Мукумова, Н.Б. Чориева, Р.Ш. Зарипова и др.] // Международный научный журнал. - 2018. - №5 (47) - С. 259-261.
4. **Kitano, N.** Molecular structure of formamide as studied by gas electron diffraction [Text] / N. Kitano, K. Kuchitsu // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1974. – Vol. 47. – P. 67–72.
5. **Suhai, S.** Structure and bonding in the formamide crystal [Text] / S. Suhai // The Journal Chemical Physics Acta Crystallogr. – 1995. – Vol 103. – Issue 16. – P. 7030–7039.
6. **Drakenberg, T.** The barrier to internal rotation in amides [Text] / T. Drakenberg, S. Forsen // J. Phys. Chem. – 2002. – Vol.74, N 1. – P. 1–7.
7. **Ottersen, T.A.** Comparative ab initio study of some molecular systems based on hydrazine and formamide [Text] / T. A. Ottersen // J. Mol. Struct. – 1975. – Vol. 26. – P. 355–363.
8. **Costain, C.C.** Microwave spectrum and molecular structure of formamide [Text] / C. C. Costain, J. M. Dowling // J. Chem. Phys. – 1960. – Vol. 32, N 1. – P. 158–165.
9. **Lawrence, B.** The generalized valence bond description of the valence state of formamide [Text] / B. Lawrence, A. Harding, W.A. Goddard // J. of the Amer. Chem. Soc. – 1975. – Vol. 82, N 24. – P. 6300–6305.
10. **Ludwig, R.** Experimental and theoretical studies of hydrogen bonding in heat, liquid formamide [Text] / R. Ludwig, F. Weinhold, T.C. Farrar // J. Chem. Phys. – 1995. – Vol. 102, N13. – P. 1518–1523.

11. **Фурьер, В.Л.** Расчет ИК-спектров ассоциатов молекул формамида [Текст] / В.Л. Фурьер, Т.А. Пантелеев // Структура и динамика молекулярных систем. Тез. докл. VII Всерос. конф. - М., 2005. -С. 35-37.
12. **Пуховский, Ю.П.** Молекулярно-динамическое моделирование жидкого формамида и диметилформамида с новым квантово-механическим потенциалом [Текст] / Ю. П. Пуховский, Д. В. Сахаров, Л. П. Сафонова // Журн. физ. химии. – 1985. – Т. 76, № 11. – С. 1930–1939.
13. **Бушуев, Ю.Г.** Структурные свойства жидкого формамида [Текст] / Ю. Г. Бушуев, А. М. Зайчиков // Изв. АН. Сер. Химия. – 1998. – № 8. – С. 1911–1917.
14. **Дорош, А.К.** Структура конденсированных систем [Текст] / А. К. Дорош. – Львов: Вища шк., 1981. – 175 с.
15. **Галиярова, Н.М.** Диэлектрическая радиоспектроскопия N,N-диметилформамида и диметилсульфоксида [Текст] / Н. М. Галиярова, М. И. Шахпоронов // Физика и физико-химия жидкостей. – М., 1980. – Вып. 4. – С. 57–74.
16. **Ohtaki, H.** The Structure of Liquid Formamide Studied by Means of X-ray Diffraction and ab initio LCGO-MO-SCF Calculations [Text] / H. Ohtaki, A. Funaki, B.M. Rode, G.J. Reibnegger // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1983. – Vol. 56, N 7. – P. 2116–2121.
17. **Suhai, S.** Density Functional Theory of Molecular Solids: Local Versus Periodic Effects in the Two-Dimensional Infinite Hydrogen-Bonded Sheet of Formamide [Text] / S. Suhai // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100. – P. 3950–3958.
18. **Florian, J.** Structure, Energy, and Force Fields of the Cyclic Formamide Dimer: MP2, Hartree-Fock, and Density Functional Study [Text] / J. Florian, B.J. Johnson // J. Phys. Chem. – 1995. – Vol. 99. – P. 5899–5908.

19. **Kurland, R.J.** Microwave spectrum, structure, dipole moment, and quadruple coupling of formamide [Text] / R. J. Kurland, E. B. Wilson // J. Chem. Phys. – 1957. – Vol. 27. – P. 585.
20. **Poland, D.** Energy parameters in polypeptides. 1. Charge distributions and the hydrogen bond [Text] / D. Poland, H. A. Scheraga // Biochem. – 1967. – Vol. 6. – P. 3791.
21. **Кнунянц, И.Л.** Краткая химическая энциклопедия [Текст]: в 5-ти т. / отв. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. энцикл., 1961. – Т. 1: А-Е. – 1262 стб.
22. **Вилков, Л.В.** Электронографическое исследование строения молекул соединений трехвалентного азота: диметилформаида и N-метилпиррола [Текст] / Л. В. Вилков, П. А. Акишин, В. М. Преснякова // Журн. структур. химии. – 1962. – Т. 3. – С. 5–9.
23. **Fратиелло, А.** An N.M.R study of N, N-dimethylformamide complexes [Text] / A. Fratiello, R. Schuster, D.P. Miller // Molec. Phys. 1966. – Vol. 11, N 6. – P. 597–598.
24. **Геллер, Б.Э.** О некоторых физико-химических свойствах диметилформаида [Текст] / Б.Э. Геллер // Журн. физ. химии. – 1961. – Т. 55, № 9/10. – С. 2210–2216.
25. **Kaufmann, G.** Spectres de vibrations et analyse en coordonnees normales du N,N-dimethylformamide and N, N-dimethylthioformamide [Text] / G. Kaufmann, H. J. E. Leroy // Bull. Soc. Chim. France. – 1967. – N 2. – P. 402–406.
26. **Кнунянц, И.Л.** Химическая энциклопедия [Текст] в 5-и т. / ред. кол.: Кнунянц И. Л. (гл.ред.) – М.: Сов. энцикл., 1990. – Т. 2 – 671 с.:ил.
27. **Kummel, R.** Loslichkeitsisotermen von Ammonium Salzen in Formamide – Wasser [Text] / R. Kummel, M. Inge // Z. Chem. – 1972. – Vol. 12, N 7. – S. 270–271.
28. **Карапетьянц, М.Х.** Общая и неорганическая химия [Текст] / М.Х.

Карапетьянц, С.И. Дракин. - М.: Ленанд, 2015. - 592 с.

29. **Добрынина, Н.А.** Бионеорганическая химия [Текст] / Н.А. Добрынина - М.: МГУ. –2007. – 36 с.
30. **Смолянкин, Д. А.** Исследование воздействия хлорида кадмия на некоторые маркерные ферменты печени экспериментальных животных [Текст] / [Д.А. Смолянкин, Я.В. Валова, Д.О. Каримов и др.] Уфа: Juvenis Scientia, 2023.– Т. 9, № 6. С. 30-41.
31. **Туракулов, Ж.У.** Синтез и исследование координационных соединений ацетата кальция с ацетамидом [Текст] / Ж.У. Туракулов, Т.А. Азизов // Международный научный журнал. – 2018. – № 9(51). – С. 18–23.
32. Фазовые равновесия в системе $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{HCONH}_2 (\text{HCONC}_2\text{H}_6) - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C [Текст] / [В.Г. Скворцов, А.К. Молодкин, Ш. В. Садетдинов и др.] // Журн. неорган. химии. –1980. – Т. 25, № 2. – С. 553–557.
33. Системы $\text{LiBO}_2 - \text{HCONH}_2 (\text{HCONH}_2\text{H}_6) - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C [Текст] / [В. Г. Скворцов, Р.С. Цеханский, А.К. Молодкин и др.] // Журн. неорган. химии. –1979. – Т. 24, № 8. – С. 2239–2243.
34. Взаимодействие метабората натрия с водными растворами формамида и диметилформида [Текст] / [В. Г. Скворцов, А. К. Молодкин, В. М. Акимов и др.] // Журн. неорган. химии. – 1981. – Т. 26, № 3. – С. 809–815.
35. **Faulkner, J.E.** SCF LCAO MO Study Li_2 [Text] / J. E. Faulkner // J. Chem. Phys. – 1957. – Vol. 27. – P. 369–373.
36. **Скворцов, В.Г.** Фазовые равновесия в системе $\text{KBO}_2 - \text{HCONH}_2 (\text{HCONC}_2\text{H}_6) - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C [Текст] / В. Г. Скворцов, А. К. Молодкин, О. В. Петрова // Журн. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, № 3. – С. 871–874.

37. **Becker, B.** The Systems Potassium chloride – Formamide – Water, Potassium Nitrate – Formamide – Water, and Monopotassium phosphate – Formamide – Water [Text] / B. Becker // J. Chem. and Engin. Data. – 1969. – Vol.14, N 4. – P. 431–433.
38. **Ковалева, А.Г.** Система формамид – ацетат натрия– вода при 0 и 20°C [Текст] / А. Г. Ковалева, В. И. Михеева // Деп. в ВИНТИИ. – 1977. – № 2298-77. – С. 9.
39. **Ковалева, А.Г.** Система ацетат натрия – формамид – метиловый спирт при 10 и 25°C [Текст] / А. Г. Ковалева, В. И. Михеева // Журн. неорган. химии. – 1975. – Т. 20, № 3. – С. 806–809.
40. **Ковалева, А.Г.** Система ацетат натрия – формамид – н-пропиловый спирт при 0 и 25°C [Текст] / А. Г. Ковалева, В. И. Михеева // Журн. неорган. химии. – 1976. – Т. 21, № 9. – С. 2573–2576.
41. **Джуманазарова, З.К.** Комплексные соединения нитрата кальция с двумя амидами [Текст] / Э.К. Джуманазарова, Ш.Т. Калмуратова, Г.Н. Бекимбетова // Международный научный журнал. – 2022. – № 4(97). – С. 39–43.
42. **Югай, М.Р.** Физико-химическое исследование взаимодействия формамида с компонентами минеральных удобрений [Текст]: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.01 / М. Р. Югай. –Ташкент, 1981. – 22 с.
43. Корреляционные модели в исследовании структуры и свойства амидов [Text] / [А.С. Тулегенов, Г.В. Абрамова, К. Акчурин и др.] КНУ имени аль-Фараби Вестник КазНУ. – Алматы, 2012. - №2 (66) С. 164-170
44. **Иманакунов, Б.И.** Гетерогенные равновесия ацетамида и формамида с солями кобальта, никеля, марганца в водной среде при 25°C [Текст] / Б. И. Иманакунов, С. Байчалова // Изв. АН Кирг. ССР. – 1970. – № 6. – С. 48–51.

45. **Иманакунов, Б.И.** Реакция формамида и диметилформамида с неорганическими солями [Текст] / Б. И. Иманакунов, Т.П. Ким, Т. Байдинов. – Ф.: Илим, 1986. – 177 с.
46. **Барвинок, М.С.** ИК-спектры поглощения и теплоты образования комплексных соединений формамида с хлоридами некоторых переходных металлов [Текст] / М. С. Барвинок, Л. И. Машков, Л. А. Обозова // Журн. неорган. химии. – 1975. – Т. 20, № 2. – С. 429–431.
47. **Намазова, Б.С.** Система $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$ при 25°C и свойства твердых фаз [Текст] / Б.С. Намазова, Т.Б. Байдинов // Наука новых технологии и инновации Кыргызстана. – 2022. – № 6. – С. 114–119.
48. **Хазиханова, Б.Х.** Метафосфат калия на основе хлорида калия и соли Грема в системе $\text{K, Na // Cl, PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [Текст] Б.Х. Хазиханова / Вестник Каз НУ. Серия химическая № 4(64). 2011 – С. 209- 212.
49. **Дусматова, А.Д.** Формамидные координационные соединения ацетата кальция [Текст] / А.Д. Дусматова, Х.Н. Бахронова, З.Ф. Бекнозарова // Молодой ученый. – 2015. –№ 6 (86). – С. 244–247.
50. **Байдинов, Т.Б.** Синтез и изучение свойств соединений формамида с неорганическими солями [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Т. Б. Байдинов. – Фрунзе, 1981. – 173 с.
51. **Байдинов, Т.Б.** Координационные соединения меди (II) с формамидом [Текст] / Т.Б. Байдинов, С. Байчалова, Б.И. Иманакунов // Журн. неорган. химии. – 1985. – Т.30, № 8. – С. 1184–1886.
52. **Константинова, Е. Я.** О взаимодействии в системе $\text{Co(NO}_3)_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [Текст] / Е.А. Константинова, Е.Я. Макеева, В.Т. Орлова, И.Н. Лепешков // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т.36, № 7. – С.1881–1886.
53. **Константинова, Е.А.** О взаимодействии в системе $\text{Co(NO}_3)_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [Текст] / Е.А. Константинова, В.Т. Орлова, И.Н.

- Лепешков // Неорган. материалы. – 1992. – Т. 28, № 6. – С.1225–1229.
54. **А.с. 1561859 СССР А 01 С 1/100, А 01 59/16.** Способ предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур [Текст] / [Е.Я. Макеева, В.Т. Орлова, С.М. Живечков и др.] / Мордов. гос. ун-т им. Н. П. Огарева. – № 4359404/31-15, заявл. 05.01.88, опубл. 07.05.90, Бюл. № 17. – 4 с.
55. **Константинова, Е.А.** Фазовые равновесия в водных системах из солей калия, аммония, магния, марганца (II), кобальта (II), некоторых амидов и получение бесхлорных удобрений и стимуляторов роста растений [Текст]: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Е. А. Константинова. – М., 1991. –21 с.
56. **Палкина, К.К.** Координационные соединения нитратов переходных металлов с формамидом $M(II)(NO_3)_2 \cdot 2HCONH_2 \cdot 2H_2O$ (M^{II} – Cu, Cd, Co, Mn) [Текст] / К. К. Палкина, В. Т. Орлова, А. Ю. Смоленцев, Е. А. Фролова // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 48, № 2. – С. 202–207.
57. **Фролова, Е.А.** Изотерма растворимости системы $Zn(NO_3)_2 - HCONH_2 - H_2O$ при 25°C [Текст] / Е. А. Фролова, В. П. Данилов // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 11. – С. 1907–1909.
58. **Фролова, Е.А.** Взаимодействие в системе $Mn(NO_3)_2 - HCONH_2 - H_2O$ [Текст] / Е. А. Фролова, В.Т. Орлова, В. П. Данилов // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53, № 6. – С. 1017–1019.
59. **Фролова, Е.А.** Система нитрат меди – формамид – вода при 25°C [Текст] / Е. А. Фролова, В. Т. Орлова, В. П. Данилов // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 11. – С. 1895–1898.
60. Исследование координационных соединений Fe(II), Co (II), Ni (II) и Cu (II) сукцинатов с формамидом [Электронный ресурс] / [Г. Ж. Мукумова, Н. Б. Чориева, Р. Ш. Зарипова и др.]. Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. – 2018. – № 5 (47). – Режим доступа: URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/5848>. – Загл. с

[экрана.](#) – (Дата обращения: 17.09.2021).

61. Взаимодействие слоистых гидроксидов редкоземельных элементов с формамидом с образованием $[Ln(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$ [Текст] / А.А. Родина, А.Д. Япрынцев, А.В. Чураков, А.Е. Баранчиков // Журн. неорганической химии. – 2021. – Т. 66, № 2. – С. 119–127.
62. **Спиридонов, Ф.П.** Исследование растворимости сульфата бериллия в диметилформамиде и продуктов их взаимодействия [Текст] / Ф.П. Спиридонов, Е.Е. Елькина // Журн. неорганической химии. – 1975. – Т.20, № 11 – С. 2897–2890.
63. Физико-химическое изучение неорганических соединений [Текст] / отв. ред. В. Н. Тихонов. – Чебоксары [б.и.], 1976. – Вып. 3. – 147 с.
64. **Хоцяновский, О.И.** Бромидные комплексы цинка в диметилформамиде [Текст] / О. И. Хоцяновский, В. Ш. Теплякова // Журн. неорганической химии. – 1971. – Т.16, № 1 – С. 61–63.
65. **Цинцадзе, Г.В.** Координационные соединения некоторых металлов с N,N-диметилформамидом и диметилсульфоксидом [Текст] / [Г.В. Цинцадзе, Э.А. Квезерели, Э.П. Доскопуло и др.] // Тр. грузинского политехнического института. - 1972. – № 1 (149). – С. 5-8.
66. **Лукачинец, Л.Ю.** Антибактериальная активность комплексных веществ нитрата кадмия (II) с 3-,4-нитробензгидразидами (II) [Текст] / Л.Ю. Лукачинец, С.Ю. Чундак, Н.В. Бойко // Мікробіологія і біотехнологія. У.: Ужгородський національний університет. – 2008. - № 3. – С. 75-81.
67. **Цинцадзе, Г.В.** О структуре транс-диселеноцианотетрадиметилформамид никеля (II) и транс-диселеноцианотетрадиметилформамид кобальта (II) [Текст] / Г. В. Цинцадзе, М.А. Порай-Кошиц, А.С. Анцышкіна // Журн. структурной химии. – 1964. – Т. 5, № 5. – С. 796–801.
68. **Prabhakaran, S.P.** Dimethylsulphoxide and dimethylformamide

- complexes of Mn (II) perchlorate [Text] / C. P. Prabhakaran, C. C. Patel, J. Inorg // Nucl. Chem. – 1968. – Vol. 30. – P. 867–869.
- 69. Randall, E.W.** The role of $\nu(\text{C-N})$ as evidens for the mode of binding of amides to Lewis acids [Text] / E. W. Randall, C. M. Yoder Silcox, J. J. Zucherman // Inorgan. Chem. – 1966. – Vol. 5. – P. 2240–2242.
- 70. Archambault, J.** Donor acceptor reactions of titanium tetrachloride with formamide and N, N-dimethylformamide [Text] / J. Archambault, R. Rivest // Canad. J. Chem. – 1958. – Vol. 36. – P. 1461–1466.
- 71 Aggarwal, R.C.** Molecular addition compounds of tin (IV) halides. Vi. Preparation and infrared spectra of the complexes of tin (IV) bromide and iodide with certain amides [Text] / R. C. Aggarwal, P. P. Singh // J. Inorg Nucl. Chem. – 1966. – Vol. 28. – P. 1655–1658.
- 72. Krichnamurthy, S.S.** Dimethylformamide (DMF) complexes of lanthanide chlorides [Text] / S.S. Krichnamurthy, S. Soundararajan // Current. Sci. (India). – 1969. – Vol. 38. – P. 16–18.
- 73. Нассар, И.М.** Структура и свойства жидких кристаллов на основе нитрата кадмия и неионовых ПАВ [Текст] / И.М. Нассар, Н.М. Селиванова, Ю.Г. Галяметдинов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – ИГУ : 2010. Вып. 3 (33). С. 27–31.
- 74. Намазова, Б.С.** Исследование гетерогенных равновесий и свойств твердых фаз в системах из ацетатов кобальта, меди N,N-диметилформамида и воды при 25°C [Текст] / Б.С. Намазова, Т.Б. Байдинов, Ж.И. Карымшакова // Наука новых технологии и инновации Кыргызстана. – 2022. – № 6. – С. 120-126.
- 75.** Гексафторосиликаты комплексов кобальта (II) с диметилсульфоксидом и диметилформамидом [Текст] / [Т. Г. Черкасов, И. Ю. Багрянская, Н. В. Первухина и др.] // Журн. неорган. химии. – 2021. – Т. 62, № 2 – С. 776–781.
- 76. Ким, Т.П.** Соединение N,N-диметилформамида с галогенидами

- переходных металлов [Текст]: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Т. П. Ким. – Фрунзе, 1983. – 17 с.
- 77. Лестева, Т.М.** Изучение растворимости в бинарной и тройной системе хлорид лития – диметилацетамид – вода [Текст] / Т. М. Лестева, В. И. Черная // Журн. неорганической химии. – 1978. – Т. 23, № 9. – С. 2556–2558.
- 78. Безбожная, Т.В.** Роль диметилформаида в генерировании активной формы платины в системе ДМФА-- K_2PtCl_4 - ArI [Текст] / Т. В. Безбожная // Вестн. Новгород. Гос. ун-та им. Я. Мудрого. – 2017. – № 5 (103). – С. 61–64.
- 79. Balasubramanian, D.** Effects of metal ions on the structure and spectra of the peptide group [Text] / D. Balasubramanian, B.C. Misra // Biopolimers. – 1975. – Vol. 14, N 5. – P. 1019–1026.
- 80. Arshad, A.** Studies on coordination compounds. Part VI. Amide complexes of copper [Text] / A. Arshad, M. Beg, M.A. Hashmi // Pakistan J. Sci. and Ind. Res. – 1971. – Vol. 14, N 6. – P. 458–462.
- 81. Pascale, L.** Structure de bis [μ -(N, N-dimethylacetamide)] – bis [aquatris (N, N-dimethylacetamide) diperchloratobarium] at 143K [Text] / L. Pascale, H. Paulette // Acta Crystallogr. – 1980. – B. 36, N 11. – P. 2608–2062.
- 82. Pascale, L.** Structure de tetrakis (N,N-dimethylacetamide) diperchloratocopper (II) at 143K [Text] / L. Pascale, H. Paulette // Acta Crystallogr. – 1980. – B. 36, N11. – P. 2772–2774.
- 83. Bull, W.E.** Amides as ligands. I. Metallic complexes of N,N – dimethylacetamide [Text] / W.E. Bull, S. K. Madan, J.E. Willis // Inorg. Chem. – 1963. – Vol. 2, N 2. – P. 303–306.
- 84. Madan, S.K.** Amides as ligands V. Spectrochemical studies of N, N-dimethylacetamide cobalt (II) complexes [Text] / S.K. Madan, A.M. Donohue // J. Inorg and Nuclear Chem. – 1966. – Vol. 28, N 8. – P. 1617–1623.

85. **Wayland, B.B.** Investigation of the cobalt (II) complexes of N, N-dimethylacetamide [Text] / B. B. Wayland, J. R. Fitzgerald, C. C. Drago // J. Amer. Chem. Soc. – 1966. – Vol. 88, N 20. – P. 4600–4604.
86. **Цинцадзе, Г.В.** Инфракрасные спектры поглощения смешанных псевдогалогенидодиметилацетамидных комплексов некоторых металлов [Текст] / Г.В. Цинцадзе, А.Ю. Цивадзе, И.Г. Хугашвили, А.Н. Смирнов // Сообщ. АН ГрузССР. – 1974. – Т. 25. – С. 337.
87. **Полухин, М.С.** Кристаллизация и исследование новых координационных соединений нитратов празеодима и самария с N,N-диметилацетамидом – прекурсоров для получения мелкодисперсных оксидов [Текст] / М.С. Полухин, И.А. Караваев, Е.В. Савинкина и др. // Сборник материалов XIX Российской конференции, посвященной 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН. 2023. – С.525-529
88. **Полухин, М.С.** Координационные соединения нитратов лантаноидов с N,N-диметилацетамидом: синтез, структура, свойства [Текст] / М.С. Полухин, И.А. Караваев, Е.В. Савинкина и др. // Материалы XX Международной конференции г. Туапс, 2024. – 95с.
89. **Цивадзе, А.Ю.** Колебательные спектры комплексов металлов с диметилацетамидом [Текст] / А.Ю. Цивадзе, Г.В. Цинцадзе, И.Г. Хугашвили, Ю.Я. Харитонов // Координац. химия. – 1977. – Т. 3. – С. 1839–1845.
90. **Gioria, J.M.** Etude des composés d'addition des acides de Lewis. XXXV. Note sur les composés d'addition entre amides et respectivement PdCl₂ et PtCl₂ [Text] / J. M. Gioria, B. P. Susz // Helv. Chim. Acta. – 1971. – Vol. 54, N 7. – P. 2251–2256.
91. **Антонов, П.Г.** Платино-оловянные комплексы с N,N-диметилформамидом, и N,N-диметилацетамидом [Текст] / П.Г. Антонов, Ю.Н. Кукушкин, А.Н. Шанько // Журн. общей химии. – 1977.

- Т.47, № 2. – С. 450–453.
92. **Vicentini, G.** Addition compounds between Lanthanide bromides and N, N – dimethylacetamide [Text] / G. Vicentini, C. Airoidi // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. – Vol. 33. – P. 1733.
 93. **Vicentini, G.** N,N-dimethylacetamide adducts of the Lanthanide isothiocyanates [Text] / G. Vicentini, R. Najjar, C. Airoidi // An. Acad. Brasil. Ciene. – 1969. – Vol. 41. – P. 375.
 94. **Туленбаева, М.** Электронное и геометрическое строение модели комплекса $ZnCl_2 \cdot CH_2CONH_2(CH_3)_2SO_4$ [Текст] / М. Туленбаева, Ж.К. Камалов, Б.М. Боркочев, Т. Батыров, К. Салиева // Вестн. Кырг. ЖАГУ 2003. – Вып. 1: Естественные науки. – С. 53–56.
 95. **Курнаков, Н.С.** Введение в физико-химический анализ [Текст] / Н.С. Курнаков. – М.: Наука, 1949. – 562 с
 96. **Аносов, В.Я.** Основы физико-химического анализа [Текст] / В. Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
 97. **Климова, В.И.** Основные микрометоды анализа органических соединений [Текст] / В. И. Климова. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
 98. **Новоселова, А.В.** Методы исследования гетерогенных равновесий [Текст] / А. В. Новоселова. – М.: Высш. шк., 1980. – 166 с.
 99. **Шварценбах, Г.** Комплексонометрическое титрование [Текст] / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 255 с.
 100. **Пршибил, Р.** Комплексоны в химическом анализе [Текст] / Р. Пршибил. – М.: Мир, 1975. – 486 с.
 101. **Лепешков, Ю.С.** Физико-химические методы анализа [Текст] / Ю.С. Лепешков - М.: Химия, 1964. – 164-167 с.
 102. **Гиллебранц, В.Ф.** Практическое руководство по неорганическому анализу [Текст] / В.Ф. Гиллебранц, Б.Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д.И. Гофман. – М.: ГХИ, 1960. – 1112 с.
 103. **Аносов, В.Я.** Начертательная геометрия в применении к химическим

- диаграммам тройных и четверных систем [Текст] / В. Я. Аносов. – М.; Л.: Изд. АН СССР, 1949. – 176 с.
- 104. Бонштедт-Куплетская, Э.М.** Определение удельного веса минералов [Текст] / Э.М. Бонштедт-Куплетская. – М.: АН СССР, 1951. – 126 с.
- 105. Воскресенский, П.И.** Техника лабораторных работ [Текст] / П.И. Воскресенский. – М.: Химия, 1973. – 415 с.
- 106. Берг, Л.Г.** Введение в термографию [Текст] / Л.Г. Берг. – М.: Наука, 1963. – 396 с.
- 107. Липсон, Г.** Интерпретация порошковых рентгенограмм [Текст] / Г. Липсон, Г. Стипл. – М.: Мир, 1972. – 384 с.
- 108. Сапалова, С.А.** Исследование взаимодействия хлорида магния с амидом муравьиной кислоты [Текст] / С.А. Сапалова, А.А. Абдрасулова, Б.С. Намазова, Т.Б. Байдинов, Б.И. Иманакунов // Известия ВУЗов. – 2014. – № 5. – С.70–72.
- 109. Махмадназарова, Н.Д.** Системы хлорид (сульфат) магния - N,N-диметилформаид - вода при 25⁰С [Текст] / Н.Д. Махмадназарова, Т.Б. Байдинов, Б.С. Намазова, О.С. Сатывалдиев, С.А. Сапалова // Вестник Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына. – 2007. - Серия 5. – Выпуск 1. – С. 250–251.
- 110. Мураталиева, А.Д.** Тройные системы из хлоридов магния, кальция, N,N-диметилацетамида и воды при 25⁰С [Текст] / А.Д. Мураталиева, Т.Б. Байдинов, Б.С. Намазова, А.К. Садыкова, С.А. Сапалова // Вестник Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына. – 2007. - Серия 5. – Выпуск 1. – С. 265–269.
- 111. Сапалова, С.А.** Исследование взаимодействия хлорида кальция с амидом муравьиной кислоты в водной среде при 298К [Текст] / С.А. Сапалова, Т.Б. Байдинов, Б.С. Намазова, Б.И. Иманакунов // Вестник Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына. – 2015. – Спец. выпуск. – С. 223–227.

- 112. Сапалова, С.А.** Взаимодействие солей двухвалентных металлов с некоторыми амидами в водной среде [Текст] / С.А. Сапалова, Т.Б. Байдинов, Б.С. Намазова, Н.Д. Махмадназарова, Б.И. Иманакунов // Вестник Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына. – 2008. - Серия 5. – Выпуск 1. – С. 87–89.
- 113. Сапалова, С.А.** Взаимодействие сульфата меди с амидами [Текст] / С. А. Сапалова // Вестник Иссык-Кульского университета. – 2010. – № 26. – С. 212–217.
- 114. Сапалова, С.А.** Исследование взаимодействия сульфата цинка с формамидом и N,N-диметилформамидом [Текст] / С.А. Сапалова, Н. Акынбекова, Т.Б. Байдинов, Б.С. Намазова, Н.О. Орозбаева // Вестник Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына. – 2008. - Серия 5. – Выпуск 1. – С. 86–87.
- 115. Байдинов, Т.Б.** Взаимодействие сульфата цинка с формамидом, N,N-диметилформамидом и N,N-диметилацетамидом в водной среде при 25°C [Текст] / Т.Б. Байдинов, С.А. Сапалова, Б.С. Намазова, Б.И. Иманакунов // Актуальные научные исследования в современном мире: сб. науч. тр. – Переяслав-Хмельницкий, 2018. – Выпуск 3 (35). - Ч. 7. – С. 50–60.
- 116 Сапалова, С. А.** Исследование взаимодействия нитрата кадмия с N,N-диметилформамидом и N,N-диметилацетамидом в водной среде при 25°C [Текст] / С.А. Сапалова, Ж. Чыныбек кызы, Т.Б. Байдинов // Известия ВУЗов Кыргызстана. – 2021. – № 1. – С.19-21.
- 117. Evans, J.C.** Infrared Spectrum and thermodynamic function of Formamide [Text] / J. C. Evans // J. Chem. Phys. – 1954. – Vol. 22, N 7. – P. 1228–1234.
- 118. Suzuki, I.** Infrared Spectrum and normal vibrations of Formamide: HCONH₂, HCOND₂, DCONH₂, DCOND₂ [Text] / I. Suzuki // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1960. – Vol. 23, N 4. – P. 1359–1365.

119. **Puranik, R.G.** Infrared and Raman Spectroscopy Studies of the association of Formamide [Text] / R.G. Puranik, K. Venkata // J. Mol. Spectroscopy. – 1959. – N 4. – P. 486–492.
120. **Титов, Е.В.** Изучение самоассоциации и поворотной изомерии, первичных амидов карбоновых кислот методом ИК-спектроскопии [Текст] / Е.В. Титов, В.М. Белобров, А.Н. Гончаров // Вопросы стереохимии. – Киев, 1973. – Вып. 3. – С. 20–26.
121. **Байдинов, Т.Б.** ИК-спектроскопические исследования соединений формамида с солями двухвалентных металлов divalents [Текст] / Т.Б. Байдинов, С.А. Сапалова, Б.С. Намазова // Проблемы современной науки и образования. – 2016. – № 19 (61). – С. 17–20.
122. Расчет и интерпретация колебательных спектров формамида, N,N-диметилформамида, ацетамида, N,N-диметилацетамида и комплексов иодида цинка на их основе [Текст] / [М.Г. Цинцадзе, Ю.Я. Харитонов, А.Ю. Цивадзе и др.] // Координац. химия. – 1996. – Т. 22, № 2. – С. 524–533.
123. **Jos, T.C.** The vibrational spectra of amides – dimethylformamide [Text] / T. C. Jos, I. Scott, D. Steele // J. Molec. Spectrosc. – 1982. – Vol. 92, N 1. – P.1–17.
124. **Байдинов, Т.Б.** ИК-спектроскопическое и термографическое исследование комплексов хлоридов магния, кальция с N,N-диметилформамидом и N,N-диметилацетамидом [Текст] / Т.Б. Байдинов, С.А. Сапалова, Б.С. Намазова, Б.И. Иманакунов // East European Science Journal. – 2018. – Vol. 1. № 6(34). – P.56–61.
125. **Durgaprasad, G.** Infrared spectra and normal vibration of N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylthioformamide [Text] / G. Durgaprasad, D.N. Sathyanarayand, C.C. Patel // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1971. – Vol. 44. – P. 316–322.
126. **Kaufman, G.** Spectres de vibration et analyse en coordonnees normales du

- N, N-dimethylformamide [Text] / G. Kaufman, V. J. E. Leroy // Bull. Soc. Chim. France. – 1967. – N 2. – P. 402–406.
- 127. Nyquist, R.A.** The structural configuration of some secondary acetamides in dilute CCl₄ solution [Text] / R.A. Nyquist // Spectrochim. Acta. – 1963. – Vol.19. – P. 509.
- 128. Suzuki, I.** Solvent effect on the infrared absorptions of N-methylacetamide in the region of the NH stretching frequency [Text] / I. Suzuki // J. Chim.Phys. – 1960. – Vol .32. – P.1263.
- 129. Garrigou-Lagrange Chantal De Lose.** Spektras de vibration du N, N-dimethylacetamide et de ses derives deuteries [Text] / Garrigou-Lagrange Chantal De Lose, and others // J. Chim. Phys. – 1970. – Vol .67. – P. 1936.
- 130. Цивадзе, А.Ю.** Колебательные спектры комплексов металлов с диметилацетамидом [Текст] / А. Ю. Цивадзе, Г. В. Цинзадзе, И. Г. Хугашвили Ю. Я. Харитонов // Координац. химия. – 1977. – Т .3. – С.1893.
- 131. Сапалова, С.А.** Колебательные спектры комплексов хлоридов магния и кальция с диметилформамидом и диметилацетамидом [Текст] / С.А. Сапалова // Издeниc Поиск. – 2013. – № 3(1). – С. 5–11.
- 132. Страшко, А.Н.** Термический анализ [Текст]: метод. указания к выполнению лаб. работ по курсу: «Физико-хим. методы анализа» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240501 «Хим. технология материалов современной энергетики» / А. Н. Страшко. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2014. – 16 с.
- 133. Сапалова, С.А.** Дифференциально-термический анализ металлоамидных комплексов двухвалентных металлов [Текст] / С.А. Сапалова, Т.Б. Байдинов, Б.С. Намазова // Интернет-журнал ВАК КР. – 2012. – № 3. – С. 12–20.
- 134. Ковба, Л.М.** Рентгенофазовый анализ [Текст] / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: Наука,1976. – 238 с.

135. **Гиллер, П.Л.** Таблицы межплоскостных расстояний [Текст]: в 2-х т. / П.Л. Гиллер. – М.: Недра, 1966. – Т. 1: Ванадиевый, хромовый, железный и кобальтовый аноды. – 264 с.
136. **Горелик, С.С.** Рентгенографический и электроннооптический анализ [Текст] / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Metallurgy, 1970. – 370 с.
137. **Егоров-Тисменко, Ю.К.** Кристаллография и кристаллохимия [Текст] / Ю. К. Егоров-Тисменко. – М.: КДУ, 2014. – 588 с.
138. **Юдин, А.Л.** Лабораторный практикум: Квантово-химическое моделирование соединений в пакете Hyper Chem. [Текст] / А.Л. Юдин Учебно-методическое пособие – Кемерово, 2013. - 175 с.
139. **Камалов, Ж.К.** Электронное строение и колебательные спектры металло(тио)семикарбазидных комплексов [Текст]: автореф. дис. ... д-ра. хим. наук: 02.00.01 / Ж.К. Камалов. – Бишкек, 2004. - 38 с.
140. **ГОСТ 12038-84.** Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. –М.: Изд-во стандартов. - 1985. – 57 с.
141. **Гриценко, В.В.** Семеноведение полевых культур [Текст] / В.В. Гриценко, З.М. Калошина. – М.: Колос, - 1984. - С. 232-240.
142. **Баренбойм, Г.М.** Биологические активные вещества [Текст] / Г.М. Баренбойм, А.Г. Маленков. - М.: Наука,- 1986. – 284 с.
143. **Першин, Г.Н.** Методы химиотерапии [Текст] / Г. Н. Першин. - М.: 1970. - С. 513-515.
144. **Беленький, М.Л.** Элементы количественной оценки фармакологического эффекта [Текст] / М.Л. Беленький. - Л.: Медгиз, 1963. - С. 43-45.
145. **Арзыбаев, М.А.** Антигельминтная активность бис-(N,N-диметилформамид) сульфата меди (II) [Текст] / М.А. Арзыбаев, М.А. Исаев, А.Т. Аламанов, К.Р. Тоимбетова, Т.Б. Байдинов, С.А. Сапалова // Вестник национального аграрного университета им. К.И. Скрябина.

– 2015. – № 2 (34). – С. 27–30.

- 146.** Пат. 1746. Кыргызская Республика. МПК C07F 1/08 (2015/1). Бис-(N,N-диметилформаид) сульфат меди (II), обладающий антигельминтной активностью [Текст] / М.А. Арзыбаев, Т.Б. Байдинов, С.А. Сапалова, Б.С. Намазова, М.А. Исаев, Н. Ажибеков; Бишкек. Кыргызский национальный аграрный университет. – № 20140048.1 заяв. 07.05.2014, опубл. 31.06.2015. Интеллектуальная собственность. Официальный бюллетень № 6. – 12 с.
- 147.** Арзыбаев, М.А. Острая токсичность бис-(N,N-диметилформаид) сульфата меди (II) [Текст] / М.А. Арзыбаев, Т.Б. Байдинов, М.А. Исаев, А.Т. Аламанов, С.А. Сапалова // Вестник Кыргызского национального аграрного университета им. К.И. Скрябина. – 2015. – № 1(33). – С. 42–44.