

**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 – 2024**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....</b>	<b>3</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>10</b>
<b>1.1</b> Строение и свойства формамида.....	<b>10</b>
<b>1.2</b> Физико-химические свойства N,N-диметилформамида.....	<b>13</b>
<b>1.3</b> Строение и свойства N,N-диметилацетамида.....	<b>15</b>
<b>1.4</b> Координационные соединения формамида с неорганическими солями.....	<b>16</b>
<b>1.5</b> Координационные соединения N,N-диметилформамида с неорганическими солями.....	<b>28</b>
<b>1.6</b> Координационные соединения N,N-диметилацетамида с неорганическими солями.....	<b>33</b>
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>42</b>
<b>Объект исследования.....</b>	<b>42</b>
<b>Предмет исследования.....</b>	<b>42</b>
<b>2.1</b> Методика исследования тройных водных систем, определение состава жидких и твердых фаз.....	<b>42</b>
<b>2.2</b> Методика определения растворимости в органических растворителях, плотности, удельного и молекулярного объемов кристаллов синтезированных соединений.....	<b>43</b>
<b>2.3</b> Методы и аппаратура для анализа образующихся новых комплексных соединений.....	<b>44</b>
<b>ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ СОБСТВЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ..</b>	<b>48</b>
<b>3.1</b> Фазовые равновесия тройных систем из хлоридов магния, кальция, сульфатов меди, цинка, формамида, N,N- диметилформамида, N,N-диметилацетамида и воды при 25°С.....	<b>48</b>

<b>3.1.1</b>	Система $MgCl_2 - HCONH_2 - H_2O$ при $25^\circ C$ .....	<b>48</b>
<b>3.1.2</b>	Система $MgCl_2 - HCON(CH_3)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$ .....	<b>50</b>
<b>3.1.3</b>	Система $MgCl_2 - CH_3CON(CH_3)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$ .....	<b>52</b>
<b>3.1.4</b>	Система $CaCl_2 - HCONH_2 - H_2O$ при $25^\circ C$ .....	<b>54</b>
<b>3.1.5</b>	Система $CaCl_2 - HCON(CH_3)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$ .....	<b>55</b>
<b>3.1.6</b>	Система $CaCl_2 - CH_3CON(CH_3)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$ .....	<b>57</b>
<b>3.1.7</b>	Система $CuSO_4 - HCONH_2 - H_2O$ при $25^\circ C$ .....	<b>58</b>
<b>3.1.8</b>	Система $CuSO_4 - HCON(CH_3)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$ .....	<b>61</b>
<b>3.1.9</b>	Система $CuSO_4 - CH_3CON(CH_3)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$ .....	<b>62</b>
<b>3.1.10</b>	Система $ZnSO_4 - HCONH_2 - H_2O$ при $25^\circ C$ .....	<b>64</b>
<b>3.1.11</b>	Система $ZnSO_4 - HCON(CH_3)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$ .....	<b>65</b>
<b>3.1.12</b>	Система $ZnSO_4 - CH_3CON(CH_3)_2 - H_2O$ при $25^\circ C$ .....	<b>66</b>
<b>3.2</b>	Физико-химическая характеристика синтезированных соединений.....	<b>69</b>
<b>3.2.1</b>	ИК спектры поглощения.....	<b>71</b>
<b>3.2.2</b>	Дериватографический анализ.....	<b>92</b>
<b>3.2.3</b>	Рентгенографический анализ.....	<b>104</b>
<b>3.2.4</b>	Квантово-химический расчет соединений.....	<b>120</b>
<b>ВЫВОДЫ.....</b>		<b>125</b>
<b>ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ.....</b>		<b>127</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>		<b>128</b>

## 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

АА – ацетамид

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Синтез и изучение координационных соединений для использования их в сельском хозяйстве, ветеринарии и медицине является одним из актуальных направлений современной неорганической химии. Различие свойств органических и неорганических солей и их сочетание в координационных соединениях дают возможность не только получать 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 взаимодействия 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 в определенной степени 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 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 серусодержащими 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.** Целью настоящей работы являлось изучение фазовых равновесий в водных системах из хлоридов магния, кальция, сульфатов меди, цинка, формамида, диметилформамида, диметилацетамида, выявление возможностей образования комплексов, определение концентрационных областей существования, условий синтеза, изучение физико-химических свойств, состава и строения, а также биологической активности синтезированных координационных соединений.

**Задачи исследования:**

1. Систематическое исследование гетерогенных равновесий в тройных водных системах, включающих хлориды магния, кальция, сульфаты меди, цинка, формамида, диметилформамида, диметилацетамида и синтез на их основе новых биологически активных соединений; выявление особенностей взаимодействия амидов с неорганическими солями в водных растворах;

2. Идентификация синтезированных координационных соединений с использованием ИК спектроскопии, денситометрии, рентгенофазового, химического и термогравиметрического методов анализа;

3. Определение геометрических и электронных характеристик формамида, диметилформида, диметилацетамида и их координационных соединений с применением квантово-химических методов расчета;

4. Исследование биологической активности синтезированных комплексов, выявление среди них наиболее эффективных комплексов для получения на их основе новых биологически активных препаратов.

**Научная новизна.** Впервые методом растворимости при 298<sup>0</sup>К проведены систематические исследования двенадцати тройных водно-солевых систем из хлоридов магния, кальция, сульфатов меди, цинка с формамидом, диметилформамидом и диметилацетамидом. Установлено образование и определены оптимальные условия кристаллизации одиннадцати новых комплексов общей формулы:  $MeX_2 \cdot nHCONH_2$ ,  $MeX_2 \cdot nHCON(CH_3)_2 \cdot mH_2O$ ,  $MeX_2 \cdot nCH_3CON(CH_3)_2 \cdot mH_2O$  где  $Me - Mg^{2+}, Ca^{2+}$ , X – кислотный остаток,  $n=2$ , и  $4$ ,  $m=2$ ,  $MeSO_4 \cdot nHCON(CH_3)_2$ ,  $MeSO_4 \cdot nCH_3CON(CH_3)_2$ , где  $Me - Cu^{2+}, Zn^{2+}$ ,  $n = 2$ , и  $4$ . Разграничены концентрационные пределы выделения и определен тип растворимости комплексов. Различными методами физико-химического анализа идентифицирована индивидуальность полученных комплексов. Впервые определены равновесные конфигурации формамида, диметилформида и диметилацетамида и их комплексных соединений с  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , полуэмпирическим квантово-химическим методом. Найдены длины и кратность связей, валентные углы, эффективные заряды атомов в исследуемых комплексах. По совокупности данных ИК-спектроскопии, квантово-химических расчетов установлен способ координации донорных атомов лиганда к металл-ионам и оптимизированы конфигурации полученных соединений. Проведены биологические испытания комплексов хлоридов Mg(II), Ca(II), сульфатов Cu(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 представляет собой несомненный вклад в развитие координационной химии, могут быть использованы в учебных и научных целях – в спецкурсах по координационной химии и при проведении научно-исследовательских работ. Данные квантово-химических исследований амидов и их комплексных соединений необходимы при оценках 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:**

- Установление и синтез одиннадцати новых координационных соединений на основе солей ряда двухвалентных и переходных металлов с формамидом, диметилформамидом, диметилацетамидом в результате систематического изучения гетерогенных равновесий в тройных водных системах.
- Доказательство индивидуальности синтезированных соединений совокупностью современных физико-химических методов: исследования колебательных спектров, термогравиметрического и рентгенофазового анализов синтезированных комплексных соединений.

- Пространственные, электронные характеристики амидов и их комплексов на основе квантово-химических расчетов.
- Возможность использования комплексов на практике в качестве новых биологически активных соединений.

**Личный вклад соискателя.** Автором непосредственно проведен весь химический эксперимент. Впервые экспериментально изучены гетерогенные равновесия в двенадцати тройных водных системах с участием формамида, диметилформида, 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, составляющие 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, посвященной юбилею Иссык-Кульского государственного университета им. К. Тыныстанова, Каракол, 2010г.; «Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых: Молодежь и инновации в области химии, посвященной 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 17 статей в материалах международных конференций и рецензируемых журналах, индексируемых системами РИНЦ, 15

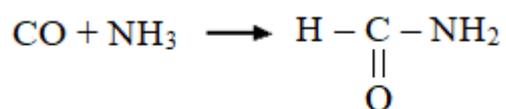
– в рекомендованных изданиях Высшей аттестационной комиссии Кыргызской Республики. Получен патент Кыргызской Республики (Бис-(N,N-диметилформаид).

**Структура и объем и диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, практических рекомендаций, списка используемых источников. Диссертация изложена на 143 страницах компьютерного текста, содержит 59 рисунков, 44 таблиц, список использованных источников включает 139 наименования.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Структура и свойства формамида

Формамид (амид муравьиной кислоты, метанамид) –  $\text{HCONH}_2$  бесцветная, не имеющая запаха, гигроскопическая жидкость. Температура плавления  $2,5-2,6^\circ\text{C}$ , температура кипения  $195^\circ\text{C}$  при 10 мм. рт. ст. Плотность равна  $1,134 \text{ г/см}^3$ , показатель преломления 1,4481, вязкость 3,764 спуаз ( $20^\circ$ ), удельная электропроводность  $1,98 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , диэлектрическая проницаемость 109,5, дипольный момент 3,37 Д. Растворим в воде, низших спиртах и гликолях, не растворим в углеводородах, хлоруглеводороде, эфире и нитробензоле. Является хорошим растворителем казеина, желатина, животного клея и многих солей минеральных кислот. Используется как растворитель, смягчитель для бумаги, а также при изготовлении бальзамирующих мазей [1]. Получают формамид действуя на аммиак окисью углерода в присутствии малых количеств алкоголята натрия



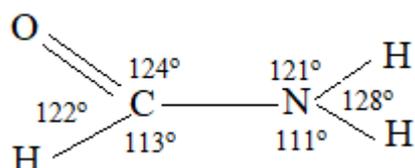
Кристаллическая структура формамида исследована в работе [2]. Кристаллы получены при  $165^\circ\text{C}$  в капиллярах. Формамид кристаллизуется в моноклинной сингонии с четырьмя молекулами в ячейке; Федоровская группа  $\text{P2}_1/\text{C}$ , параметры элементарной решетки равны:  $a = 3,69$ ,  $b = 9,18$ ,  $c = 6,87 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98^\circ$ . Молекулы формамида группируются попарно около центра симметрии. Эти димеры образуют за счет водородных связей  $\text{NH}\dots\text{O}$  с расстоянием  $2,935 \text{ \AA}$ . Каждый димер, кроме того, связан водородными связями ( $2,88 \text{ \AA}$ ) еще четырьмя димерами с образованием неплоских почти параллельных слоев (101). Межатомные расстояния внутри молекулы:  $\text{CO} 1,243 \text{ \AA}$ , а  $\text{C} - \text{N} 1,319 \text{ \AA}$  [3].

Электроннографическое 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 Å, N–C = O – 125 Å, C–N–H (в цис положении C=O) – 118,7 Å и C–N–H (в транс положении C=O) – 119,7 Å.

Как видно, в газообразном состоянии расстояние связи C – N на 0,049Å длиннее, а C = O связи на 0,031Å 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 [4-6] 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, H<sub>2</sub>N – C группа образует тупую пирамиду, а N – CHO группа практически плоская. Результатами ab initio изучения [7, 9] показано, что при димеризации формамида посредством водородной связи наблюдается значительное смещение электронной плотности от C = O связи к C – N связям. Вращение по амидной связи в значительной степени заторможено, имеется энергетический барьер, равный 18,2 ккал/моль, препятствующий вращению вокруг C – N связи, амидной группы. Вследствие этого связь C – N имеет некоторый характер двойной связи.

В литературе имеются сведения о структуре и межмолекулярных взаимодействиях в жидком формамиде [10-18]. 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 C = O 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.

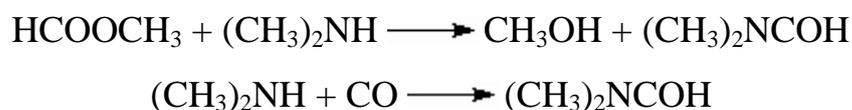
Электронное строение формамида описано в работе [19]. Распределение электронной плотности в амидной группе, включенной в гомо-полипептидную цепь, исследовано методом МО ЛКАО [20]. Наборы эффективных зарядов на атомах формамида и амидной группы представлены в табл.1.1.

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

Атом	Согласно работе [19]		Согласно работе [20]		
			$\sigma$ -заряд	$\pi$ -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 <sub>3</sub>	+0,076	+0,134	-	-	-
N	-0,608	-0,745	-0,342	+0,140	-0,202
H <sub>4</sub>	+0,273	+0,362	-	-	-
H <sub>5</sub>	+0,273	+0,382	+0,204	-	+0,204

## 1.2 Физико-химические свойства N,N-диметилформаида

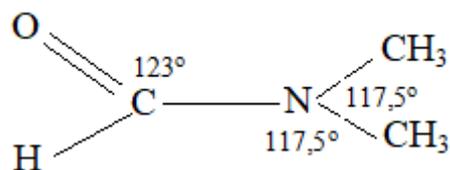
N, N -диметилформаид (ДМФА) – бесцветная подвижная жидкость со слабым специфическим запахом, температура плавления – 6,1°C, кипения 153°C (760 мм. рт. ст.), плотность  $d^{25} = 0,9445 \text{ г/см}^3$ , показатель преломления  $n^{25} = 1,4269$ , вязкость – 0,796 спуаз, диэлектрическая проницаемость – 36,71, удельная электропроводность –  $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1} \cdot \text{ом}^{-1}$  при 25°C, донорное число – 27,0. Он 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. Диметилформаид перегоняется без разложения при обычном давлении, в нормальных условиях не гидролизуется, а в щелочной среде гидролизуется. Получают диметилформаид 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<sub>2</sub> и других кислотных газов, как добавка для ускорения желатинизации, в производстве взрывчатых веществ [21].

Электронографическое исследование строения молекул диметилформаида проведено в работе [24]. Получены следующие межатомные расстояния и углы: (C – H) = 1,09Å; (C– O) 1,20Å; (C– N) = 1,34Å; (C – N) = 1,45Å; ∠ OCN=123°; ∠ CNC=117,5°:

Атомы ОС'NC'' 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-диметилформамида 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.

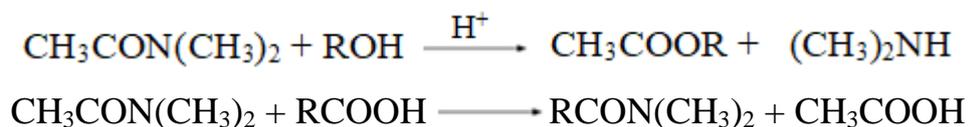
Плотность, температурная зависимость вязкости формамида, диметил- и диэтилформамида были исследованы в работе [24]. Рассматриваемые амиды являются полярными соединениями, характеризующимися определенными значениями энергии ассоциации  $E_a$ . Однако полученные данные свидетельствуют, что энергия взаимодействия между молекулами N,N-диметилформамида существенно меньше, нежели в двух других случаях. Сравнительно небольшая величина энергии межмолекулярной ассоциации, равная 265 ккал/моль, обусловлено, 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.

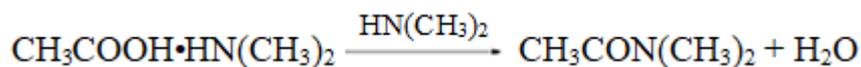
### 1.3 Строение и свойства N,N-диметилацетамида

N,N-диметилацетамид (диметиламид уксусной кислоты)  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ , молекулярная масса 87,12; бесцветная гигроскопическая жидкость; т. пл.  $-20^\circ\text{C}$ , т. кип.  $165,5^\circ\text{C}$ ;  $d_4^{25}$  0,9366;  $n_D^{25}$  1,4356;  $\eta$  0,92 мПа·с;  $\gamma$  32,473 мН/м ( $30^\circ\text{C}$ );  $t_{\text{крит.}}$   $385^\circ\text{C}$ .  $p_{\text{крит.}}$  = 4,02 МПа;  $\Delta H^\circ_{\text{исп.}}$  43,1 кДж/моль,  $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$  = -229,20 кДж/моль;  $C_p^\circ$  175,11 Дж/(моль·°C) для пара 117,611);  $S^\circ_{298}$  3256,8 Дж/(моль·°C);  $\epsilon$  37,8;  $\mu$   $1.64 \cdot 10^{-29}$  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  $20^\circ\text{C}$ ). Основность возрастает в растворе уксусного ангидрида, в котором диметилацетамид количественно титруется 0,1 н раствором  $\text{HClO}_4$  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  $40^\circ\text{C}$  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 аминлизом метилацетата диметиламином при повышенных температуре и давлении; катализатор  $\text{CH}_3\text{ONa}$  или сильноосновные ионообменные смолы. Препаративно диметилацетамид синтезируют ацетилированием диметиламина уксусным ангидридом, ацетилхлоридом или кетеном, а также переацилированием N, N-диметилформамида 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 инкогруэнтно растворимое соединение состава  $\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot\text{HCONH}_2$  [27]. Следовательно, на комплексообразование влияет не только природа катиона, но и аниона, о чем

свидетельствует наличие соединения с нитратом аммония и их отсутствие с другими солями аммония.

С целью физико-химического обоснования получения жидких удобрений, содержащих формамид, визуально-политермическим методом исследованы системы формамид – карбамид – нитрат аммония – вода и формамид – нитрат аммония – вода [28, 29]. Построены полные политермы растворимости этих систем при температурах от – 51 до 45°C. В системе формамид – нитрат аммония – вода обнаружено ранее описанное в литературе соединение  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{HCONH}_2$ , а в системе формамид – карбамид – нитрат аммония – вода образуется два соединения  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{HCONH}_2$ .

В интервале температур от – 46,8 до 50°C в системе двух замещённый фосфорнокислый аммоний – формамид – вода, гидрофосфат аммония с формамидом не взаимодействует [30].

Авторы работы [31], исследуя фазовые равновесия в системе формамид – сульфат аммония – вода визуально-политермическим методом установили, что взаимодействие между компонентами не происходит.

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  $\pi$ -дублета карбонильной группы.

В целях выяснения влияния природы катиона боратов на процессе 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 термогравиграмм, диффрактограмм 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  $\pi$ -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 усиливаться тенденция к смещению дублета кислорода на вакантную орбиталь металла  $\text{OB}-\ddot{\text{O}}\text{Li}$ . Это уменьшает степень двоевязанности в  $\text{OB}-\text{O}$  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].

Реакция 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 соединения 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.

Югай и другие [41] визуально-политермическим методом изучили растворимость в системе формамид – сульфат магния – вода. В построенном ими политерме от – 59 до 30°C полей кристаллизации новых соединений не обнаружено.

Физико-химическому исследованию взаимодействия формамида с компонентами минеральных удобрений посвящена работа М.Р. Югай [42]. Ею изотермическим (при 50°C) и визуально-политермическим методом растворимости исследованы тринадцать бинарных и тринадцать тройных водных систем, компонентами которых являются формамид и хлориды, сульфаты, нитраты однозамещенные фосфаты калия, аммония, двузамещенный фосфат аммония, карбамид, аммиак, хлориды кальция и магния, сульфат магния в широком температурном и концентрационном интервале. При этом установлено, что системы, включающие формамид, хлориды, сульфаты калия и аммония, нитрат и однозамещенный фосфат калия, являются простого эвтонического типа. Формамид оказывает высаливающее действие на соли калия и аммония. Подтверждено образование соединения нитрата аммония с формамидом состава  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{HCONH}_2$ .

Выделенные соединения идентифицированы различными методами физико-химического анализа.

На основании изучения системы  $\text{HCONH}_2 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCONH}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCONH}_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$  предложен ряд составов амидных удобрений с суммой питательных веществ 26,0-35,0% и температурой кристаллизации от + 10 до – 50°C. На основе формамида, солей калия и магния, мочевино – формальдегидных соединений получены твердые комплексные удобрения, содержащие в своем составе медленнодействующую форму азота и физиологически активное вещество. Определены физико-химические и товарные свойства рекомендуемых удобрений.

Из горячих водно - формамидных растворов выделяются комплексные соединения формамида с солями переходных металлов состава:  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{HCONH}_2$  [43]. Проведено рентгеноструктурное исследование полученных кристаллов. Соединения хлоридов марганца, кобальта с четырьмя молекулами формамида изоструктурны и относятся к

моноклинной сингонии с параметрами решетки:  $a=7,25\text{Å}$ ,  $b=14,13\text{Å}$ ,  $c=14,60\text{Å}$ ,  $\beta=126,5^\circ$  и  $a=7,44\text{Å}$ ,  $b=14,13\text{Å}$ ,  $c=14,64\text{Å}$ ,  $\beta=128,7^\circ$  с числом молекул  $Z=4$  в элементарной ячейке. Все соединения с шестью молекулами лиганда триклинные и образуют изоструктурный ряд.

Как видно из приведенных данных, формамид с хлоридами, марганца, меди, и цинка при повышенной температуре образует безводные соединения с четырьмя или шестью молекулами формамида.

Фазовые равновесия в системах из сульфатов марганца, кобальта, никеля, формамида и воды исследованы методом растворимости Байчаловой С. и Иманакуновым Б. [44]. В условиях равновесия при  $25^\circ\text{C}$  установлено образование соединений с сульфатами марганца и кобальта состава  $\text{MeSO}_4 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeSO}_4 \cdot 3\text{HCONH}_2$ , а сульфат никеля с формамидом образует комплексы состава:  $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$ .

Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях полного равновесия и при температуре  $25^\circ\text{C}$  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.

С целью определения центра координации формамида в соединениях авторами работы [45] исследованы ИК- спектры поглощения и теплоты образования комплексных соединений формамида с хлоридами некоторых переходных металлов. Изучены ИК спектры поглощения комплексов  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$  полученных по несколько иной методике, чем в работе [43] – растворением кристаллогидратов солей в растворе формамида в ацетоне (мольные соотношения 1:10, формамид: ацетон = 1:1 по объему).

Анализ ИК спектров в области  $4000\text{--}700\text{ см}^{-1}$  показал, что в исследуемых комплексах наблюдается понижение частот валентного колебания  $\nu(\text{C}=\text{O})$  на  $25\text{--}67\text{ см}^{-1}$  и повышение частот валентных колебаний  $\nu(\text{C}-\text{N})$  на  $30\text{--}65\text{ см}^{-1}$  по сравнению со свободным формамидом (раствор в  $\text{CHCl}_3$ ). На основании этого

авторы [45] утверждают, что координация формамида осуществляется через кислород карбонильной группы.

По данным работы [42] в комплексах состава  $\text{MeCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$  полосы валентных колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$  и  $\nu(\text{C}-\text{N})$  расщеплены,  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $[1722 \rightarrow 1655 + 1697 \text{ см}^{-1}]$ ,  $\nu(\text{C}-\text{N})$   $[1290 \rightarrow 1332 + 1330 \text{ см}^{-1}]$ , причем интенсивности расщепленных полос одинаковы. Исходя, из этого они предполагают, что четыре координационные связи 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 расщепление 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. [46] взаимодействием водных растворов ацетатов марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия, ртути, с формамидом при повышенной температуре получили комплексы, отвечающие формуле:  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{HCONH}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$ .

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. Молекулярные электропроводности комплексов в водных и спиртовых растворах сильно отличаются между собой. В спиртовых растворах все комплексы не проводят электрический ток, а в водных растворах они, вероятно, диссоциируют, вследствие чего являются проводниками электрического тока.

Нарделли и др. [47] исследовали взаимодействие формамида с галогенидами кадмия и установили образование между ними соединений состава:  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$ ,  $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$ ,  $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$ ,  $\text{CdJ}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ . Рентгеноструктурные исследования кристаллов галогенидов кадмия с двумя молекулами формамида показали, что все эти соединения являются изоструктурными и кристаллизуются в триклинную систему с  $Z=1$  параметры решетки: для  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$   $a=8,35^\circ$ ,  $\alpha=93,36^\circ$ ,  $b=7,26^\circ$ ,  $\beta=108,5^\circ$   $c=3,77^\circ$ ,  $\gamma=114,1^\circ$ , для  $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$   $a=93,36^\circ$ ,  $\alpha=94,2^\circ$ ,  $b=7,32^\circ$ ,  $\beta=107,7^\circ$   $c=3,88^\circ$ ,  $\gamma=113,9^\circ$ .

Структура соединения  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$  ранее была изучена рентгеноструктурным анализом [48] и хорошо согласуется с данными выше указанной работы, где каждый атом кадмия октаэдрически окружен двумя атомами кислорода формамида и четырьмя атомами хлора. Октаэдры между собой соединены при помощи мостиков из хлор-ионов.

Смешением спиртовых (метанольных) растворов роданидов марганца, кобальта, никеля, кадмия и формамида были получены соединения  $\text{Me}(\text{SNC})_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ , ( $\text{Me} - \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ),  $\text{Cd}(\text{SNC})_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$  [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 группы  $\text{SNC}^-$  – 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  $25^\circ\text{C}$ . 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  $25^\circ\text{C}$ . 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, кристаллоптики. 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 девяти 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  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  при 0, 25, 40,  $50^\circ\text{C}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ ,  $\text{K, H} // \text{SO}_4, \text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$ ,  $\text{K, Mg} // \text{SO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$ ,  $\text{K, NH}_4 // \text{NO}_3 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K, NH}_4 // \text{NO}_3, \text{Cl} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  [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  $\text{K, H} // \text{SO}_4, \text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  ограничены области кристаллизации четырех инконгруэнтно растворимых соединений:  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $2\text{KNO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{K, NH}_4 // \text{NO}_3, \text{Cl} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K, NH}_4 // \text{NO}_3 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  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°C. Для двух последних определены только параметры элементарной ячейки и пр. гр. 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,  $V = 981.8(9)$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{выч}} = 2.122$  г/см<sup>3</sup>;  $a = 7.446(1)$ ,  $b = 8.252(1)$ ,  $c = 17.542(2)$  Å;  $V = 1077.8(2)$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{выч}} = 2.222$  г/см<sup>3</sup>;  $a = 7.196(1)$ ,  $b = 7.976(1)$ ,  $c = 17.422(3)$  Å;  $V = 1000.0(3)$  Å<sup>3</sup>;  $a = 7.342(2)$ ,  $b = 8.102(2)$ ,  $c = 17.549(4)$ ;  $V = 1044.0(4)$  Å<sup>3</sup>, 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  $M - O$  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  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--HCONH}_2\text{--H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Определена область образования конгруэнтно растворимого соединения  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{HCONH}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Методами рентгенофазового, дифференциально-термического, кристаллооптического анализа и ИК-спектроскопии изучены свойства выделенного комплекса [59].

В твердом виде синтезированы формамидные комплексы сукцинатов металлов состава  $\text{Fe}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2\cdot 2\text{ФА}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{Fe}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2\cdot 2\text{ФА}$  (II),  $\text{Co}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2\cdot \text{ФА}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (III),  $\text{Co}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2\cdot \text{ФА}$  (IV),  $[\text{Ni}(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2\cdot 2\text{ФА}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (V),  $[\text{Cu}_2(\text{OOC})_2(\text{CH}_2)_2\cdot 2\text{ФА}]$  [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 образующих 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

$[\text{Ln}(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$  и  $\text{Eu}$ ). 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.

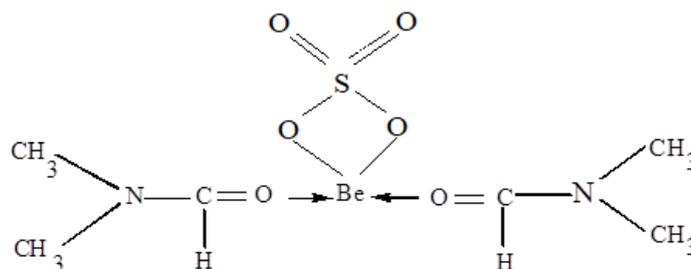
### 1.5 Координационные соединения N,N-диметилформамида с неорганическими солями

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 диметилформамида. 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-диметилформамидом образует соединение только хлорид лития состава  $\text{LiCl}_2 \cdot \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  [32]. Сведения о комплексах диметилформамида 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-диметилформамидом 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  $m(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n(\text{HCONC}_2\text{H}_6) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  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-диметилформамиде 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  $150^\circ\text{C}$  теряет две молекулы диметилформамида [62]; в случае соединения кадмия наблюдается ступенчатое удаление N, N-диметилформамида: при  $176-178^\circ$  – первой молекулы лиганда, а при  $276-278^\circ\text{C}$  – второй [63]. В ИК спектрах этих соединений происходит смещение  $\nu(\text{CO})$  в низкочастотную область по сравнению с частотами не координированного N, N-диметилформамида. 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 диметилформамида в этом соединении также осуществляется через атом кислорода. На основе рентгенографических исследований предложена тетраэдрическая конфигурация.

Роданид цинка образует комплексное соединение с N, N-диметилформамидом состава  $\text{Zn}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , а в случае кадмия – состава  $\text{Cd}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , [65]. На примере этих соединений можно заключить, что природа ацидо – лиганда не влияет на способ координации диметилформамида, однако, как будет показано ниже, существенно влияет на состав и строение образующихся комплексов или аддуктов. Так в случае  $\text{Zn}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  родано – группа координируется через атом азота, а в случае  $\text{Cd}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , является мостиком [65].

Проведено структурное исследование транс-диселеноцианотетрадиметилформамида – 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:

$\text{Ni}[\text{HCON}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{NCSe})_2$	$\text{Co}[\text{HCON}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{NCSe})_2$
$a = 12,69 \text{ \AA}$	$a = 12,83 \text{ \AA}$
$b = 12,380 \text{ \AA}$	$b = 12,30 \text{ \AA}$
$c = 7,364 \text{ \AA}$	$c = 7,40 \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ 6$	$\alpha = 90^\circ$
$\beta = 90^\circ 49$	$\beta = 90^\circ$
$\gamma = 92^\circ 25$	$\gamma = 92^\circ 30$
$d = 1,610$	$d = 1,602$

Селеноцианатные группы в этих соединениях входят во внутреннюю координационную сферу. Молекулы  $\text{M}[\text{HCON}(\text{CH}_3)_2]_4 \cdot (\text{NCSe})_2$  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 диметилформамидом 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  $1100 \text{ см}^{-1}$  и  $626 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащие иону  $\text{ClO}_4^-$  симметрии  $T_d$ . Диметилформамид координирован через атом кислорода. В электронных спектрах найдены максимумы при  $19800$  и  $20620 \text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют спин разрешенному переходу  ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^5\text{T}_{2g}$  для высокоспиновой системы  $d^4$ , что подтверждает октаэдрическую конфигурацию [68].

Тетрахлориды титана, циркония, германия и олова образуют с N,N-диметилформамидом 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-диметилформамид 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  $\text{SnCl}_4$  менее прочная, чем в  $\text{SnBr}_4$  и  $\text{SnI}_4$  и переход из тетраэдрического строения в октаэдрическое осуществляется легче в  $\text{SnCl}_4$  [71].

N,N-диметилформамид являясь хорошим растворителем, образует комплексные соединения с солями редкоземельных элементов [72]. Известны комплексы трихлоридов РЗЭ с диметилформамидом состава  $\text{M} \cdot 2\text{DMFA} \cdot \text{Cl}_3$ , где  $\text{M} - \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$  и  $\text{Nd}$ , которые не растворимы в нитрометане, нитробензоле, ацетоне и ацетонитриле, но растворимы в ДМФА и диметилсульфоксиде. В растворах ДМФА они являются электролитами типа 1:1, в воде разлагаются по схеме  $\text{M} \cdot 2\text{DMFA} \cdot \text{Cl}_3^- \rightarrow \text{M}^{+3} + 2\text{DMFA} + 3\text{Cl}^-$ .

На основе ИК-спектроскопических данных предложено димерное строение с координационным числом металла шесть (6). Перхлораты редкоземельных элементов образуют комплексы более сложного состава. Например, при взаимодействии гидратированных  $\text{M}(\text{ClO}_4)_3$  с ДМФА получается гигроскопичные кристаллы состава  $[\text{M} \cdot (\text{DMFA})_8] (\text{ClO}_4)_3$  [73], где  $\text{M} - \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$ . Они являются электролитами типа 1:3, т.е. перхлорат – ион находится во внешней сфере. Перхлораты этих же металлов образуют комплексы с диметилформамидом состава  $[\text{M} \cdot (\text{DMFA})]_6 (\text{ClO}_4)_3$ . Координационные числа металлов в комплексах диметилформамида и дифенилформамида равны соответственно 8 и 6. Координация лигандов осуществляется через атом кислорода.

Синтезированы комплексы диметилформаида с перренатами РЗЭ состава  $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot n\text{ДМФА}$ , где  $n = 3, 4$  [73]. В результате исследования их КР и ИК – спектров выяснен характер взаимодействия трехвалентных РЗЭ с ионами  $\text{ReO}_4^-$ , а также с ДМФА. Колебаниям перренат – иона соответствует поглощение в интервале  $880 \text{ см}^{-1} - 1000 \text{ см}^{-1}$ . При сравнении интенсивностей полос в ИК и КР – спектрах проведено отнесение колебаний перренат – иона к различным типам симметрии. Предположено, что в изученных соединениях  $\text{ReO}_4^-$  играют роль полидентатных ионов. Молекулы же диметилформаида координированы, как обычно, через атом кислорода.

Из растворов иодидов щелочноземельных металлов в диметилформаида выделены соединения:  $\text{CaI}_2 \cdot 7\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{SrI}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{SrI}_2 \cdot 8\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{BaI}_2 \cdot 8\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ . По данным ИК-спектроскопии в соединениях диметилформамид с металлами связан через кислород [74]. Рентгенографическим методом изучена лишь соль кальция, так как кристаллосольваты Sr и Ba на воздухе быстро разлагаются.

Синтезированы и изучены методами ИК-спектроскопии и РСА новые двойные комплексные соединения состава  $[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{SiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $[\text{Co}(\text{DMFA})_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SiF}_6] \cdot \text{DMFA}$  (II) [75]. Кристаллы I относятся к тригональной сингонии, пр. гр. R3,  $Z = 3$ ,  $a = 11,8232(3)$ ,  $c = 18,4699(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 2235,97(10) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,573 \text{ г/см}^3$ . Кристаллы II триклинной сингонии, пр. гр. P1,  $Z = 2$ ,  $a = 8,6264(4)$ ,  $b = 10,1419(4)$ ,  $c = 13,9657(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 100,847(2)^\circ$ ,  $\beta = 98,549(2)^\circ$ ,  $\gamma = 93,479(2)^\circ$ ,  $V = 1181,71(9) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,539 \text{ г/см}^3$ .

Изотермическим методом растворимости при  $25^\circ\text{C}$  изучено взаимодействие компонентов в двенадцати тройных системах, состоящих, а) хлоридов (бромидов) марганца, кобальта, никеля, цинка, меди, диметилформаида и воды; б)  $\alpha$  – хлор (йод) ацетаида, хлорида кобальта и воды [76].

Установлено образование и определены концентрационные пределы кристаллизации из насыщенных водных растворов одиннадцати комплексных соединений, содержащих диметилформаида:  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{HCONC}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{HCONC}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{HCONC}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{HCONC}_2\text{H}_6$ ,

$MiCl_2 \cdot 2HCONC_2H_6 \cdot 2H_2O$ ,       $NiBr_2 \cdot 2HCONC_2H_6 \cdot 2H_2O$ ,       $ZnCl_2 \cdot 2HCONC_2H_6$ ,  
 $ZnBr_2 \cdot 2HCONC_2H_6$ ,       $CuCl_2 \cdot 2HCONC_2H_6 \cdot H_2O$ ,       $CoBr_2 \cdot 2HCONC_2H_6$ ,  
 $CoBr_2 \cdot HCONC_2H_6$ .

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

Диметилформаamidные 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, им рассчитаны дифференциальные теплоты растворения по данным растворимости в ДМА.

В работе [78] что система N,N-диметилформаamid- $K_2PtCl_4$ - ArI может быть использована для синтеза как симметричных, так и несимметричных, бифенилов. Цель работы- выяснение механизма C-C-сочетания арилиодидов и роль диметилформаамида 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  $\text{MeX}$  – ДМА и  $\text{MeX}_2$  – 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, оказалось выше, чем кальция и магния.

Из спиртовых растворов  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$ ) и ДМА с последующим осаждением эфиром и непосредственным взаимодействием  $\text{CuCl}_2$  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.

Паскал, 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 centrosymmetric комплексов с мостиковыми молекулами ДМА. В мостиковых молекулах ДМА длины связей  $\text{C} - \text{O}$  1,351 Å,  $\text{C} - \text{N}$  1,234 Å, а в концевых –  $\text{C} - \text{O}$  1,243; 1,246 и 1,293 Å; 1,397; 1,317 и 1,246 Å. Из данных видно, что удлинение связи  $\text{C} - \text{O}$  в мостиковых молекулах ДМА сопровождается укорочением связи  $\text{C} - \text{N}$ . Для соединения (II), получены следующие параметры:  $a = 13,080$  Å,  $b = 10,937$  Å,  $c = 9,605$  Å,  $\alpha = 109,95^\circ$ ,  $Z = 2$ , пространственная группа  $\text{P}_{21/n}$ . Авторы установили,

что молекулы ДМА образуют вокруг атома Си квадрат, а слабая координация с  $\text{ClO}_4^-$  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  $72 \text{ см}^{-1}$  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 – не электролиты (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  $\text{ClO}_4^-$  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 производных. 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  $\text{М} \text{А} \text{А} < \text{А} \text{А} < \text{Д} \text{М} \text{А}$  и совпадает с порядком возрастания их донорной способности. В случае комплекса  $[\text{Cu}(\text{Д} \text{М} \text{А})_4(\text{N} \text{O}_3)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  нитратогруппа является монодентатной, а в случае  $[\text{Cu}(\text{Д} \text{М} \text{А})_2(\text{N} \text{O}_3)] \text{N} \text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  одна группа  $\text{N} \text{O}_3$  выступает как бидентатный лиганд, вторая связана с атомом меди ионной связью.

На основе изучения электронных спектров и измерения  $M_{\text{эфф}}$  предположено [85], что  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{А} \text{А}$ ,  $\text{CuBr}_2 \cdot 2 \text{Д} \text{М} \text{А}$ ,  $\text{Cu}(\text{N} \text{O}_3)_2 \cdot 2 \text{Д} \text{М} \text{А} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  являются полимерами и обладают тетрагонально искаженным октаэдрическим строением,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{М} \text{А} \text{А}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{Д} \text{М} \text{А}$  имеют плоско-квадратное строение с мостиковыми ионами хлора.

Исследовались координационные соединения галогенидов и перхлоратов кобальта (II) [86]. Соединения  $\text{Co}(\text{Д} \text{М} \text{А})_2 \text{X}_2$ , где  $\text{X} - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  являются не электролитами и имеют тетраэдрическую конфигурацию, тогда как  $[\text{Co}(\text{Д} \text{М} \text{А})_6](\text{ClO}_4)_2$  – электролит типа 1:2 с октаэдрическим строением.

В другой работе [87] синтезировано соединение состава  $[\text{Co}(\text{Д} \text{М} \text{А})_4](\text{ClO}_4)_2$ , которое является тетраэдром. Эффективный магнитный момент для  $[\text{Co}(\text{Д} \text{М} \text{А})_6](\text{ClO}_4)_2$  равен 5,08 мб, а для  $[\text{Co}(\text{Д} \text{М} \text{А})_4](\text{ClO}_4)_2$  – 4,08 мб. Во всех приведенных комплексах кобальта координация ДМА осуществляется через атом кислорода, за исключением  $[\text{Co}(\text{Д} \text{М} \text{А})_4](\text{ClO}_4)_2$ , где предположено одновременная координация ДМА через атомы кислорода и азота.

Исследованы ИК-спектры поглощения смешанных псевдогалогенидодиметилацетамидных комплексов металлов состава  $\text{M}(\text{NCS})_2 \cdot 4 \text{Д} \text{М} \text{А}$ , и  $\text{Ni}(\text{NCS})(\text{NCSe}) \cdot 4 \text{Д} \text{М} \text{А}$ , где  $\text{M} - \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$  [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  $1695 \text{ см}^{-1}$  [92]. Частоты  $\nu(\text{CO})$  координированного ДМА понижены примерно на  $75 - 80 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с частотами жидкого ДМА. В приведенных комплексах координация ДМА осуществляется через атом кислорода.

В спектрах всех комплексов обнаруживаются интенсивные полосы в области  $2090 - 2120 \text{ см}^{-1}$ , 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  $790 - 800 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о координации роданогрупп через атом азота.

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

Результаты изучения ИК- и КР-спектров комплексов  $\text{MX}_2 \cdot 2\text{ДМА}$  и  $\text{MX}_2 \cdot \text{ДМА}$ , где М – 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  $\nu(\text{C=O})$  на  $20 \text{ см}^{-1}$  в комплексах кадмия, по сравнению с другими комплексами  $\Delta\nu(\text{C=O}) 30 \text{ см}^{-1}$ , 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  $590 \text{ см}^{-1}$  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.

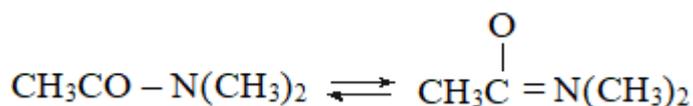
В области  $420 \text{ см}^{-1}$  и  $500 \text{ см}^{-1}$  в спектрах КР всех изученных комплексов найдены по две линии около  $490$  и  $440 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к деформационным колебаниям  $\delta(\text{CNC})$  и  $\delta(\text{CCN})$ . Они повышены примерно на  $20 \text{ см}^{-1}$ , по 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  $\text{Mn}$  и  $\text{Ni}$ , характерны для октаэдрических соединений. Значения же  $\nu(\text{ZnCl})$ ,  $\nu(\text{CoCl})$  предполагают тетраэдрическое строение комплексов цинка и кобальта. В спектрах КР йодидных комплексов цинка и кадмия  $\nu(\text{MI})$  найдены в области  $30 - 195 \text{ см}^{-1}$  [90].

В результате исследования спектров ПМР комплексов галогенидов и перхлоратов  $\text{In}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  и  $\text{Sn}$  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  $1600 \text{ см}^{-1}$  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  $\nu(\text{CO})$ . Предположено, что в основном состоянии в молекуле ДМА преобладает резонансная структура:



В литературе известны также аддукты платиновых металлов с ДМА состава  $MCl_2 \cdot 2DMA$  и  $MCl_2 \cdot 2DЭА$ , где  $M - Pt, Pd$ ; ДЭА – диэтилацетамид [91]. Во всех этих соединениях лиганды координированы через атомы кислорода.

Синтезированы платино-оловянные комплексы с диметилформамидом и диметилацетамидом состава  $Pt[Sn(DMФ)Cl_2]_5Cl_2$  и  $Pt[Sn(DMA)Cl_2]_5Cl_2 \cdot DMA \cdot HCl$  [91]. В ИК-спектрах этих соединений наблюдается понижение  $\nu(CO)$  на  $25 - 45 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о координации амидов через атомы кислорода. Предположением этого является высокочастотный сдвиг  $\nu(C - N)$ , а также понижение  $\delta(OCN)$  на  $35 - 40 \text{ см}^{-1}$  в случае комплексов.

Соли лантаноидов образуют различные аддукты с диметилацетамидом [92]. Взаимодействием трихлоридов лантаноидов с избытком кипящего ДМА синтезированы  $LnCl_3 \cdot 3,5DMA$ , где  $Ln - Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$  и  $LnCl_3 \cdot 3DMA$ , где  $Ln - Y, Ho, Er, Tm$ . Все эти соединения в нитрометане являются не электролитами. Координация ДМА осуществляется через атом кислорода. В случае трибромидов и роданидов лантаноидов аддукты отличаются от трихлоридов по составу –  $LaBr_3 \cdot 5DMA$  и  $La(NCS)_3 \cdot 5DMA$ , однако координация ДМА независимо от природы центрального атома и ацидолиганда осуществляется через атом кислорода [92, 93]. Комплексы лантаноидов с ДМА по значениям смещения  $\nu(CO)$  располагаются в следующий ряд:  $Lu > Y \geq Tb, Gd, Sm, Nd, Pr, Ce$ ;  $La > Tm$ ;  $Eu > Dy$ , т.е. лучшим акцептором для диметилацетамида является трибромид лютеция. По значению понижения  $\nu(CO)$  амиды можно расположить в ряд  $DMA > МАА > ДМФА > ДЭА$ , 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 по в приближении MNDO. Анализ распределения эффективных зарядов свободных лигандов показывает, что связь ацетамида связь  $CO$  ацетамида увеличивается в комплексе  $0,015A$ , а связь  $CN$  укорачивается на  $0,08A$  комплексном соединении. Эффективные заряды

свободного ацетамида изменяются при комплексообразовании следующим: 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, служащее обоснованием к работе:

1. Формамид, N,N – диметилформамид и N,N– диметилацетамид являются довольно активными лигандами, имеющими такие донорные центры, как кислород, азот и  $\pi$ -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, диметилформамида 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  $\text{NH}_2$ -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 диметилацетида 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 по ходу исследования систем путем изотермического испарения соответствующих растворов.

### 2.1 Методика исследования тройных водных систем, определение состава жидких, твердых фаз

**Методика исследования тройных водных систем.** Количественные методы химических исследований, развивавшиеся Дж. Гиббсом, Г. Розебутом, Ф. Скрейнемакерсом, Р. Скоутом, Е. Иенеке, Я. Вант-Гоффом и многими другими учеными расширен и обобщен 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 своей 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, 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 жидких фаз, взятых через заданный промежуток времени. В качестве исходных веществ использовались формамид, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид марки «ч»,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  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 Методика 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 растворителя 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 (уравнение 2.1), которые характеризуют плотность упаковки молекул в данном веществе:

$$V_M = \frac{M}{d} \text{ моль/см}^3 \quad (2.1)$$

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

$$V_d = \frac{1}{d} \text{ см}^3/\text{г} \quad (2.2)$$

### **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 метод 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, свидетельствует 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 ( $400-4000\text{см}^{-1}$ ) 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 – на 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 – прокаленный 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 0,3-0,5мм, 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, кальция, сульфатами меди и цинка определены полуэмпирическим методом РМЗ, входящего 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, формамида, N,N-диметилформамида, N,N-диметилацетамида и воды при 25<sup>0</sup>С

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]. При этом предполагалось, что сложный анион с большим ионным радиусом и сильно подвергающийся принципу поляризации как будет вести себя в процессе комплексообразования с нижеуказанными солями.

#### 3.1.1 Фазовые равновесия в системе $MgCl_2 - HCONH_2 - H_2O$ при 25<sup>0</sup>С.

Фазовые равновесия в системе  $MgCl_2 - HCONH_2 - H_2O$  при 25<sup>0</sup>С изучались впервые [108]. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 3.1 и по ним построена физико-химическая диаграмма с выявлением ветвей кристаллизации рисунок 3.1.

Таблица 3.1 – Данные по исследованию фазовых равновесий в системе  $MgCl_2 - HCONH_2 - H_2O$  при 25<sup>0</sup>С

№	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	-	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
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	$MgCl \cdot 6H_2O + MgCl_2 \cdot 4HCONH_2$

7	33,04	18,81	40,04	27,53	
8	32,25	18,23	33,22	34,36	
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	

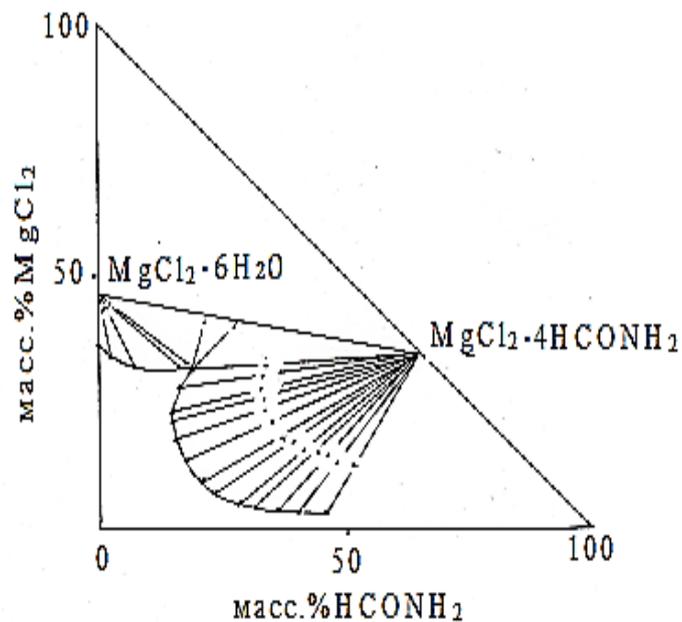


Рисунок 3.1 – Диаграмма растворимости системы  $\text{MgCl}_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

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%  $\text{MgCl}_2$ , 18,64%  $\text{HCONH}_2$ . 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%, что подтверждено химическим анализом:  $\text{MgCl}_2$  – 34,12%,  $\text{HCONH}_2$  – 65,20%.

Это соответствует формуле  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ , соединение является конгруэнтно растворимым в воде.

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

Следует отметить, что концентрационные пределы выделения нового соединения по исходным компонентам очень широки: от 32, 25% до 3,20%  $\text{MgCl}_2$  и от 18, 21% до 45, 65%  $\text{HCONH}_2$ . 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 $\text{MgCl}_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25<sup>0</sup>С

Фазовая диаграмма растворимости данной системы свидетельствует о том, что кривая растворимости представлена двумя ветвями кристаллизации (табл. 3.2, рис. 3.2) [108].

Таблица 3.2 – Данные по исследованию фазовых равновесий в системе  $\text{MgCl}_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  при 25<sup>0</sup>С

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердой фазы, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$\text{MgCl}_2$	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	$\text{MgCl}_2$	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	
1	36,20	-	46,84	-	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
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 <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+ MgCl <sub>2</sub> ·2HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
7	30,91	19,62	32,62	36,70	MgCl <sub>2</sub> ·2HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> 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	

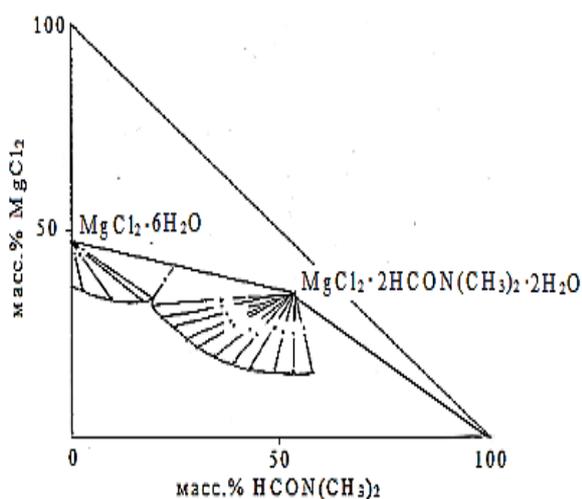


Рисунок 3.2 – Изотерма растворимости системы  
MgCl<sub>2</sub> – HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O при 25<sup>0</sup>C

Первая из них (точки 1-5) соответствует выделению в твердую фазу гексагидрата хлорида магния MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Кристаллизация его заканчивается в эвтонической точке с содержанием компонентов в жидкой фазе 33,62% MgCl<sub>2</sub>, 18,64% HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Точка 6 является эвтонической.

Вторая ветвь (точки 7-17) отвечает выделению в твердую фазу конгруэнтно растворимого соединения с молекулярным соотношением компонентов

$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Состав соединения, найденного экспериментально:  $\text{MgCl}_2$  - 34,13%;  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  - 52,35%,  $\text{H}_2\text{O}$  - 13,52% очень близок к теоретически рассчитанному:  $\text{MgCl}_2$ -34,29%,  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  52,70%,  $\text{H}_2\text{O}$ -13,01%.

N,N-диметилформаид как жидкое вещество не имеет ветви кристаллизации при данной температуре.

### 3.1.3 Фазовые равновесия в система $\text{MgCl}_2 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25<sup>0</sup>С

Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 3.3 и по ним построена изотерма растворимости данной системы по методу «остатков» Скрейнемакерса рисунок 3.3 [109, 110].

Как видно из диаграммы, изотерма растворимости характеризуются двумя ветвями 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%.

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<sup>0</sup>С

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$\text{MgCl}_2$	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$\text{MgCl}_2$	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	
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

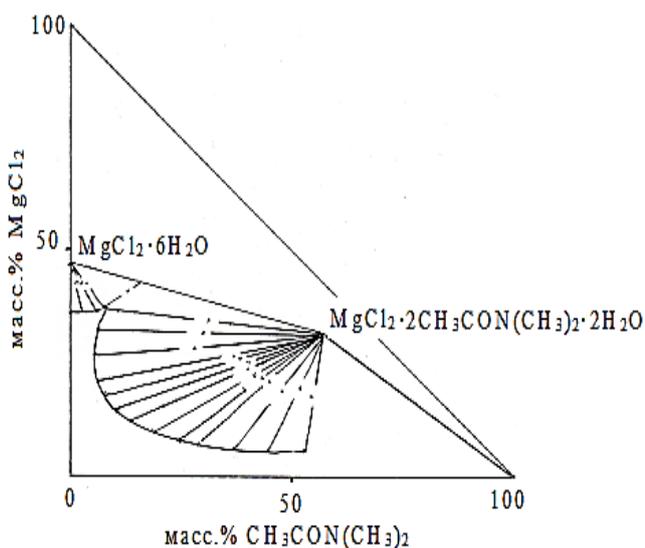


Рисунок 3.3 – Изотерма растворимости системы  $\text{MgCl}_2 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Вторая ветвь (точки 6-18) отвечает выделению в твердую фазу конгруэнтно растворимого в воде соединения состава  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Состав соединения  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , найденного 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  $\text{H}_2\text{O} - 12,30\%$ . Линия, соединяющая точку, соответствующую составу комплекса, с началом координат, пересекает его ветвь кристаллизации, указывая тем самым на его конгруэнтное растворение в воде. N,N-диметилацетамид как жидкое вещество не имеет ветви кристаллизации при данной температуре.

Таким образом, при изучении взаимодействия N,N- диметилацетамида с хлоридом магния методом растворимости нами обнаружено и выделено новое соединение состава  $MgCl_2 \cdot 2CH_3CON(CH_3)_2 \cdot H_2O$ .

### 3.1.4. Фазовые равновесия в система $CaCl_2 - HCONH_2 - H_2O$ при $25^{\circ}C$

Исследование фазовых равновесий в системе хлорид кальция – формамид – вода проведено нами впервые [111]. Данные химического анализа представлены в таблице 3.4 и по ним построена физико-химическая диаграмма рисунок 3.4. Диаграмма растворимости характеризуется двумя ветвями кристаллизации.

Таблица 3.4 – Данные по исследованию фазовых равновесий в системе  $CaCl_2 - HCONH_2 - H_2O$   $25^{\circ}C$

№	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	-	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$
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	$CaCl_2 \cdot 6H_2O + CaCl_2 \cdot 4HCONH_2$
5	42,60	8,20	46,60	15,00	
6	40,55	7,80	38,80	44,22	$CaCl_2 \cdot 4HCONH_2$
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	

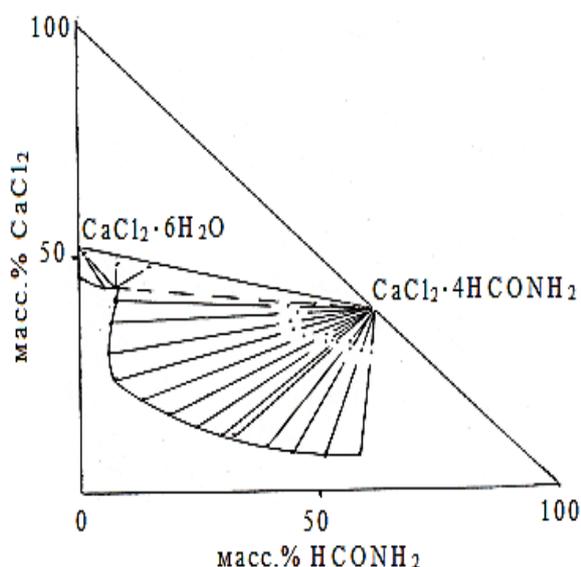


Рисунок 3.4 – Диаграмма растворимости системы  
 $\text{CaCl}_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Первая ветвь (точки 1-3) соответствует кристаллизации из насыщенных водных растворов гексагидрата хлорида кальция. Кристаллизация гексагидрата хлорида кальция, кроме химического анализа, доказывается пересечением линий Скрейнемакенса в точке, соответствующей гексагидрату. Точка 4 является эвтонической и характеризуется содержанием в жидкой фазе соответственно хлорида кальция 42,60 % и формамида 8,20%. Вторая ветвь располагается между точками 6-18. 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%  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{HCONH}_2$  61,15%.

### 3.1.5. Фазовые равновесия в системе $\text{CaCl}_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при $25^\circ\text{C}$

Диаграмма растворимости системы  $\text{CaCl}_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

характеризуется двумя ветвями кристаллизации таблица 3.5, рисунок 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  $25^\circ\text{C}$

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$\text{CaCl}_2$	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	
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	

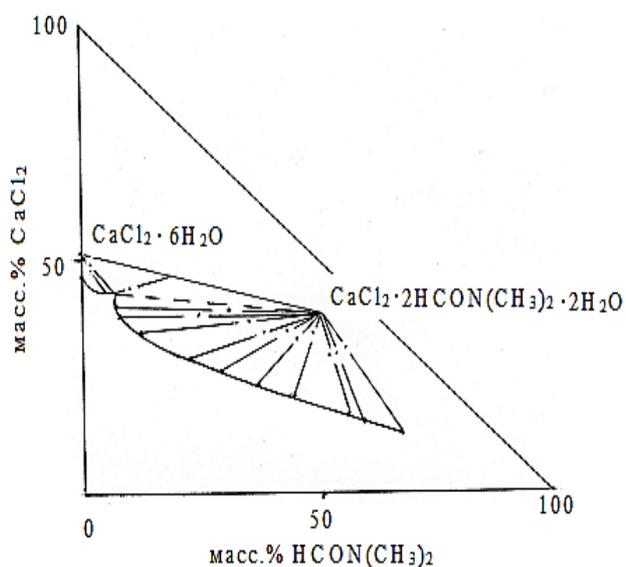


Рисунок 3.5 – Изотерма растворимости системы  $\text{CaCl}_2 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

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%. Вторая ветвь располагается между точками 5-14. На этом участке кривой растворимости прямолинейные лучи, соединяющие фигуративные точки насыщенных растворов и твердых остатков пересекаются в одной точке внутри треугольника и указывают на образование гидратного соединения. 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<sup>0</sup>С

Как видно из диаграммы, изотерма растворимости системы состоит из двух ветвей кристаллизации, отвечающих кристаллизации из равновесных растворов хлорида кальция с шестью молекулами воды и нового соединения таблица 3.6, рисунок 3.6 [113].

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<sup>0</sup>С

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердой фазы, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$\text{CaCl}_2$	$\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_3)_2$	
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	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5	37,15	8,20	36,00	40,10	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
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	

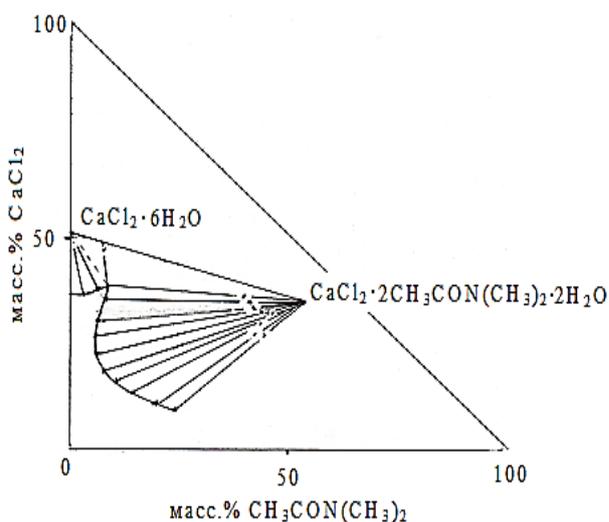


Рисунок 3.6 – Диаграмма растворимости системы  
 $\text{CaCl}_2 - \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Из насыщенных растворов при концентрации исходных компонентов 36,20 -36,50%  $\text{CaCl}_2$  и 0-5,75%  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$  (точки 1-3) выделяется хлорид кальция в виде гексагидрата. Кристаллизация его заканчивается в эвтонической точке (4) с содержанием компонентов в жидкой фазе 36,50%  $\text{CaCl}_2$  и 5,75%  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ . Состав кристаллизующегося соединения отвечает содержанию 34,50%  $\text{CaCl}_2$ , 54,20%  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ , 11,30%  $\text{H}_2\text{O}$ , что хорошо согласуется с найденным химическим анализом: 34,35%,  $\text{CaCl}_2$ , 54,00%  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ , 11,65%  $\text{H}_2\text{O}$ . Соединение конгруэнтно растворяется в воде.

Концентрационные пределы выделения соединения по исходным компонентам составляют от 37,15% до 8,55%  $\text{CaCl}_2$  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 $25^\circ\text{C}$

Изотерма растворимости системы сульфат меди – формамид – вода при  $25^\circ\text{C}$

исследована нами впервые [114]. Диаграмма этой тройной системы представлена тремя ветвями кристаллизации таблица 3.7, рисунок 3.7.

Первая ветвь соответствует выделению в твердую фазу пятиводного сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллизация его заканчивается в эвтонической точке с содержанием компонентов в жидкой фазе: 26,00%  $\text{CuSO}_4$  и 14,36%  $\text{HCONH}_2$ . Затем начинается выделение из равновесных насыщенных водных растворов новой твердой фазы, соответствующей соединению  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$ .

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

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$\text{CuSO}_4$	$\text{HCONH}_2$	$\text{CuSO}_4$	$\text{HCONH}_2$	
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	

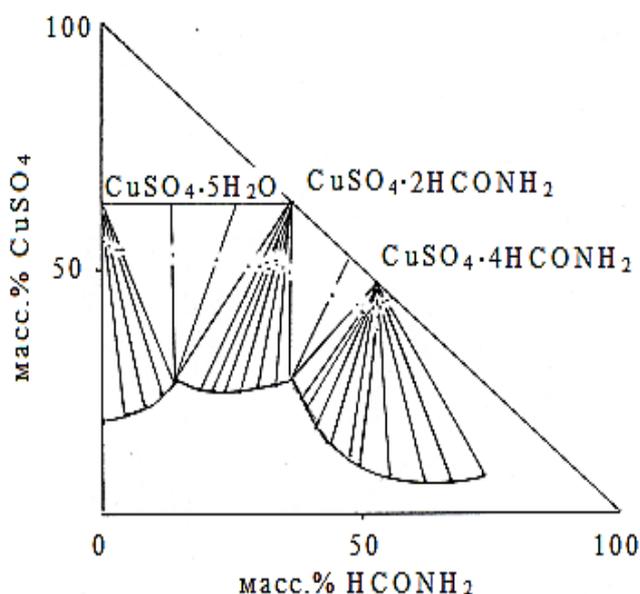


Рисунок 3.7 – Диаграмма растворимости системы  
 $\text{CuSO}_4 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Состав нового соединения доказывается пересечением прямолинейных лучей на диаграмме в точке, отвечающей составу комплекса: 36,00%  $\text{HCONH}_2$ , 64,00%  $\text{CuSO}_4$ , что хорошо согласуется с найденным химическим анализом: 35,72%  $\text{HCONH}_2$  и 63,75%  $\text{CuSO}_4$ . Соединение растворяется в воде конгруэнтно. Концентрационные пределы выделения соединения по исходным компонентам составляют 25,88 – 27,39% - сульфата меди и 15,00% - 37,38% - формамида.

Точка 16 является переходной точкой. За ней в пределах третьей ветви (точки 17-27) в твердую фазу выделяется второе соединение состава  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$ . Концентрационные пределы выделения этого соединения по исходным компонентам составляют от 27,39% до 7,58%  $\text{CuSO}_4$  и от 37,40% до 74,40%  $\text{HCONH}_2$ . Соединение растворяется в воде инконгруэнтно. Состав нового соединения подтверждается пересечением прямолинейных лучей на

диаграмме в точке, отвечающей составу комплекса: 47,05%  $\text{CuSO}_4$ , 52,95%  $\text{HCONH}_2$ . Данные химического анализа подтверждают указанный состав (масс. %): 47,05%  $\text{CuSO}_4$ , 53,00%  $\text{HCONH}_2$

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

Диаграмма растворимости системы сульфат меди – N,N-диметилформамид – вода при  $25^\circ\text{C}$  состоит из двух ветвей кристаллизации таблица 3.8, рисунок 3.8, соответствующих выделению в твердую фазу кристаллогидрата сульфата меди и нового соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  [114].

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  $25^\circ\text{C}$

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$\text{CuSO}_4$	$\text{HCONH}_2$	$\text{CuSO}_4$	$\text{HCONH}_2$	
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	

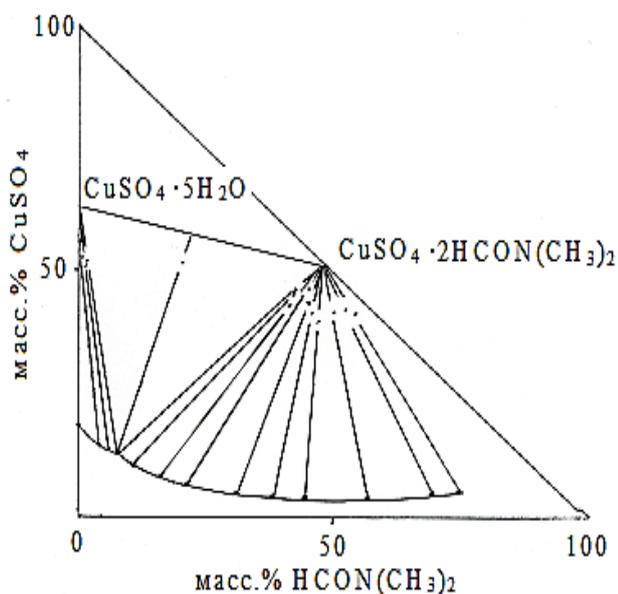


Рисунок 3.8 – Изотерма растворимости системы  
 $\text{CuSO}_4 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Соединение  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  растворяется в воде конгруэнтно. Концентрационные пределы выделения этого соединения по исходным компонентам составляет 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%  $\text{CuSO}_4$ , 47,71%  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ . Данные химического анализа подтверждают указанный состав (масс. %): 52,12%  $\text{CuSO}_4$ , 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 $25^\circ\text{C}$

Диаграмма растворимости данной тройной системы состоит из двух ветвей кристаллизации таблица 3.9, рисунок 3.9 [114].

Из насыщенных растворов при концентрации исходных компонентов 18,64% - 12,21%  $\text{CuSO}_4$  и 0-53,00%  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$  выделяется пятиводный сульфат меди. Состав раствора 8,00%  $\text{CuSO}_4$  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).

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  $25^\circ\text{C}$

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$\text{CuSO}_4$	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CuSO}_4$	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	
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	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$
12	6,59	58,40	40,16	50,49	
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	

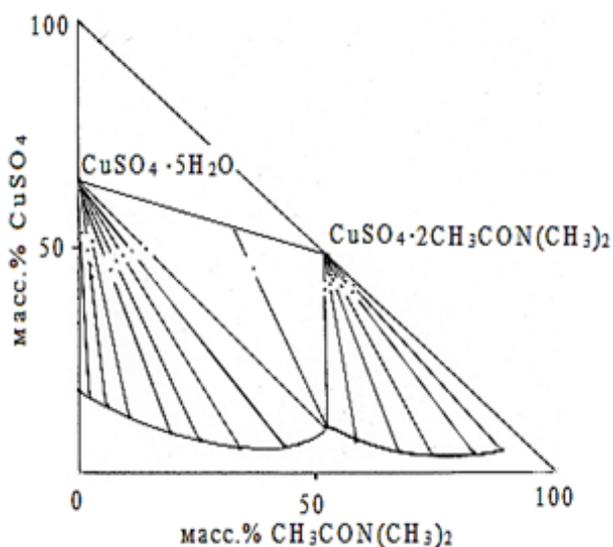


Рисунок 3.9 – Изотерма растворимости системы



Состав нового соединения доказывается пересечением прямолинейных лучей на диаграмме в точке, отвечающей составу комплекса: 47,90%  $\text{CuSO}_4$ , 52,09%  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ .

Данные химического анализа подтверждают указанный состав (масс.%): 47,15%  $\text{CuSO}_4$ , 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 $25^\circ\text{C}$

Диаграмма растворимости системы  $\text{ZnSO}_4 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  состоит из двух ветвей кристаллизации, разделенных переходной точкой с содержанием сульфата цинка -15,74%, формамида-60,00% таблица 3.10, рисунок 3.10 [115].

Таблица 3.10 – Данные по исследованию фазовых равновесий в системе  $\text{ZnSO}_4 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы
	$\text{ZnSO}_4$	$\text{HCONH}_2$	$\text{ZnSO}_4$	$\text{HCONH}_2$	
1	36,60	-	56,09	-	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
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	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$ ,
8	15,80	60,00	39,00	51,60	
9	15,80	60,00	36,05	55,16	$\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$
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	

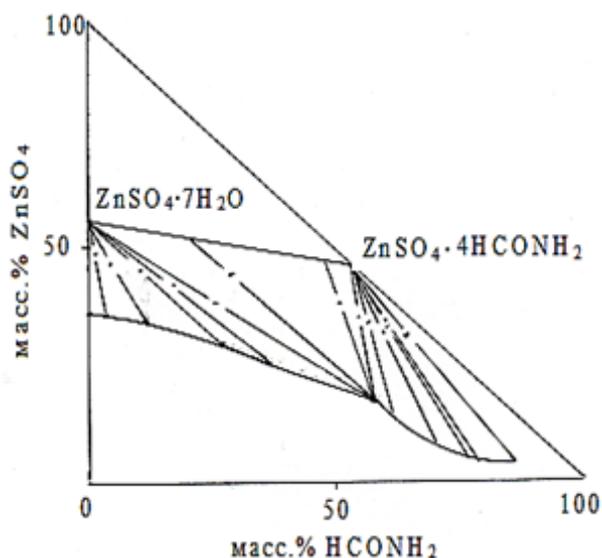


Рисунок 3.10 – Диаграмма растворимости системы  $\text{ZnSO}_4 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

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  $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$ .

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

### 3.1.11 Фазовые равновесия в системе $\text{ZnSO}_4 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при $25^\circ\text{C}$

Диаграмма растворимости системы  $\text{ZnSO}_4 - \text{HCON}(\text{CH}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  состоит из одной ветви кристаллизации таблица 3.11, рисунок 3.11 [115].

Единственная ветвь растворимости, соответствующая кристаллизации исходной соли  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  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	

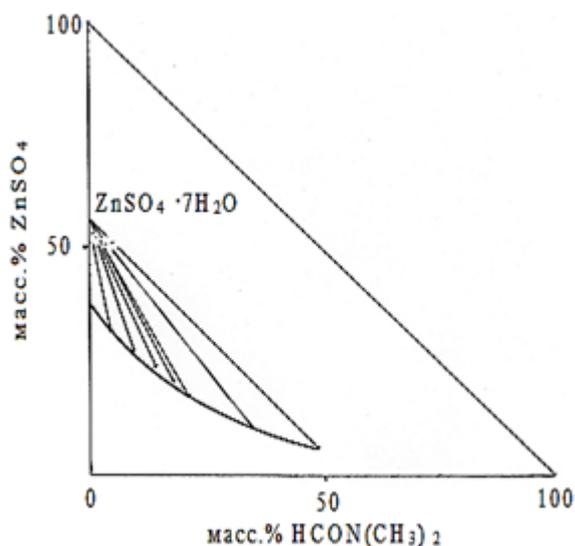


Рисунок 3.11 – Диаграмма растворимости системы  $ZnSO_4 - HCON(CH_3)_2 - H_2O$  при  $25^{\circ}C$

### 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 изучена впервые [115]. Экспериментальные данные

по составу жидких и твердых фаз приведены в таблице 3.12 и представлены на рисунке 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	-	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
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	

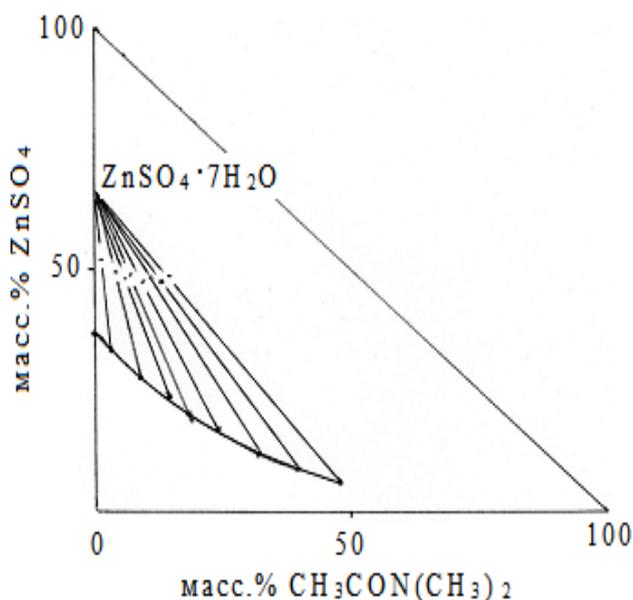


Рисунок 3.12 – Диаграмма растворимости системы  
 $ZnSO_4 - H_3CON(CH_3)_2 - H_2O$  при  $25^\circ C$

Система относится к простому типу, в твердую фазу кристаллизуется семиводный сульфат цинка. Взаимодействие компонентов приводит к

уменьшению растворимости соли с увеличением содержания диметилацетамида с 36,60% до 5,62% N,N-диметилацетамид как жидкое вещество, не имеет ветвь 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. Таким образом, в результате изучения фазовых равновесий в тройных водных системах, включающих хлориды магния, кальция, сульфаты меди, цинка, формамида, N,N-диметилформамида и N,N-диметилацетамида установлено образование и определены оптимальные условия кристаллизации одиннадцати новых комплексов:  $MgCl_2 \cdot 4HCONH_2$ ,  $CaCl_2 \cdot 4HCONH_2$ ,  $CuSO_4 \cdot 2HCONH_2$ ,  $CuSO_4 \cdot 4HCONH_2$ ,  $ZnSO_4 \cdot 4HCONH_2$ ,  $MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CaCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 2HCON(CH_3)_2$ ,  $MgCl_2 \cdot 2CH_3CON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CaCl_2 \cdot 2CH_3CON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 2CH_3CON(CH_3)_2$ .

Разграничены концентрационные пределы выделения и определены характер растворимости комплексов в воде. Установленные соединения выделены в кристаллическом виде, а затем производился их химический анализ на содержание формамида, диметилформамида, диметилацетамида и соответствующих катионов металлов. Составы соединений представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 - Составы новых координационных соединений хлоридов магния, кальция и сульфатов меди, цинка с формамидом, N,N-диметилформамидом и N,N-диметилацетамидом

Химическая формула комплексов	Состав, установленный по диаграмме, масс. %			Состав, найденный химическим анализом, масс. %		
	$MgCl_2$	$HCONH_2$	$H_2O$	$MgCl_2$	$HCONH_2$	$H_2O$
$MgCl_2 \cdot 4HCONH_2$	34,58	65,42	-	34,12	65,20	-

$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2$ 34,29	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ 52,70	$\text{H}_2\text{O}$ 13,01	$\text{MgCl}_2$ 34,13	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ 52,35	$\text{H}_2\text{O}$ 13,52
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2$ 31,00	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ 56,42	$\text{H}_2\text{O}$ 12,58	$\text{MgCl}_2$ 31,20	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ 56,50	$\text{H}_2\text{O}$ 12,30
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$	$\text{CaCl}_2$ 38,15	$\text{CH}_3\text{N}$ 61,85	$\text{H}_2\text{O}$ -	$\text{CaCl}_2$ 38,27	$\text{CH}_3\text{NO}$ 61,15	$\text{H}_2\text{O}$ -
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2$ 37,88	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ 49,82	$\text{H}_2\text{O}$ 12,30	$\text{CaCl}_2$ 36,88	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ 50,12	$\text{H}_2\text{O}$ 13
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2$ 34,50	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ 54,20	$\text{H}_2\text{O}$ 11,30	$\text{CaCl}_2$ 34,35	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ 54,00	$\text{H}_2\text{O}$ 11,65
$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$	$\text{CuSO}_4$ 64,00	$\text{CH}_3\text{NO}$ 36,00	$\text{H}_2\text{O}$ -	$\text{CuSO}_4$ 63,75	$\text{CH}_3\text{NO}$ 35,72	$\text{H}_2\text{O}$ -
$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$	$\text{CuSO}_4$ 52,95	$\text{CH}_3\text{NO}$ 47,05	$\text{H}_2\text{O}$ -	$\text{CuSO}_4$ 47,05	$\text{CH}_3\text{NO}$ 53,00	$\text{H}_2\text{O}$ -
$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CuSO}_4$ 2,28	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ 47,71	$\text{H}_2\text{O}$ -	$\text{CuSO}_4$ 52,12	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ 47,40	$\text{H}_2\text{O}$ -
$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CuSO}_4$ 47,90	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ 52,09	$\text{H}_2\text{O}$ -	$\text{CuSO}_4$ 47,15	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ 51,60	$\text{H}_2\text{O}$ -
$\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$	$\text{ZnSO}_4$ 7,21	$\text{CH}_3\text{NO}$ 52,78	$\text{H}_2\text{O}$ -	$\text{ZnSO}_4$ 47,10	$\text{CH}_3\text{NO}$ 52,64	$\text{H}_2\text{O}$ -

### 3.2. Физико-химическая характеристика синтезированных соединений

**Растворимость соединений в органических растворителях.** В таблице 3.14 приведены средние значения относительной плотности кристаллов соединений из трех определений, а также представлены для сравнения некоторые физико-химические характеристики исходных компонентов, взятые из литературы. Из экспериментальных данных следует, что каждое соединение имеет определенные значения плотности, удельного и молекулярного объемов, которые характеризуют его индивидуальность. Из полученных результатов можно заметить, что формамидные, N,N-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 не растворимы, а в полярных- растворимы.

Таблица 3.14 – Физико-химические свойства исходных и синтезированных соединений

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

Изучение колебательных спектров соединений позволяет выяснить вопрос о способе координации лигандов к центральному атому, структуру, а также локализацию химической связи, что входило в задачу наших исследований.

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

#### ИК- спектры поглощения комплексов металлов с формамидом

Прежде чем обсудить ИК- спектры соединений остановимся на колебательных спектрах свободного формамида HCONH<sub>2</sub>. Колебательные спектры свободного формамида неоднократно исследовались разными авторами [116-119]. Эванс [116], исследуя ИК- спектры поглощения жидкого, газообразного формамида и его растворов в хлороформе, ацетонитриле, воде, тяжелой воде (D<sub>2</sub>O) в области 650-3800 см<sup>-1</sup>, установил 12 полос, которые можно отнести к следующим нормальным колебаниям таблица 3.15.

Таблица 3.15 – ИК- спектры поглощения газообразного, жидкого формамида и его растворов, отнесение по Эвансу [116]

Отнесение	Интенсивность	Формамид		Формамид раствор	
		газообразный	жидкий	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> 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	-	-

Из приведенных данных следует, что положение полос валентных колебаний  $\nu(\text{NH})$  и  $\nu(\text{CO})$  в ИК- спектре формамида в большой степени зависит от ассоциации формамида, представленные на рисунке 3.13. Поэтому сравнение надо производить относительно положений полос в ИК спектре раствора, т.к. в этом случае формамид мономеризуется и значение частот соответствуют колебаниям неассоциированных групп NH и CO.

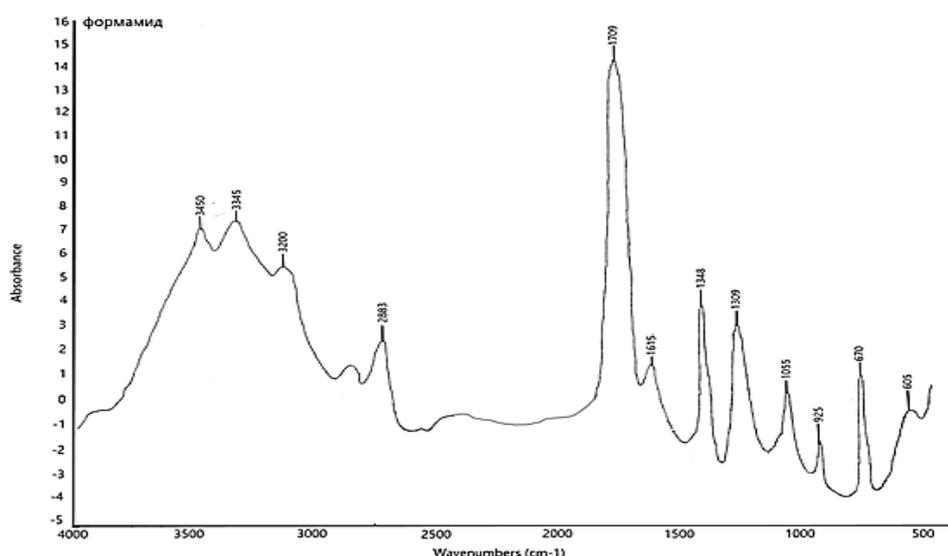


Рис.3.13 - ИК-спектры поглощения формамида  $\text{HCONH}_2$

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  $\nu(\text{CO})$  и повышение  $\nu(\text{CN})$  без заметного изменения частот валентных колебаний  $\nu(\text{NH})$ , 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. Общий характер ИК-спектров формамидсодержащих соединений, как полученных нами, [120] так и описанных в литературе, [121] 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 [118, 119, 120].

Данные ИК-спектров поглощения формамида и полученных соединений приведены в таблице 3.16 и представлены на рисунках 3.14 – 3.18.

Таблица 3.16 – Основные колебательные частоты в ИК-спектрах комплексных соединений, формамида и их отнесение

$\text{HCONH}_2$ , (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	$\delta(\text{OCN}), 4(\text{SO}_4^{2-})$
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	$\nu_{as}(\text{NH})$

Полученные спектральные данные позволяет 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  $1144\text{-}617 \text{ см}^{-1}$ , которые отсутствуют в спектре свободного формамида.

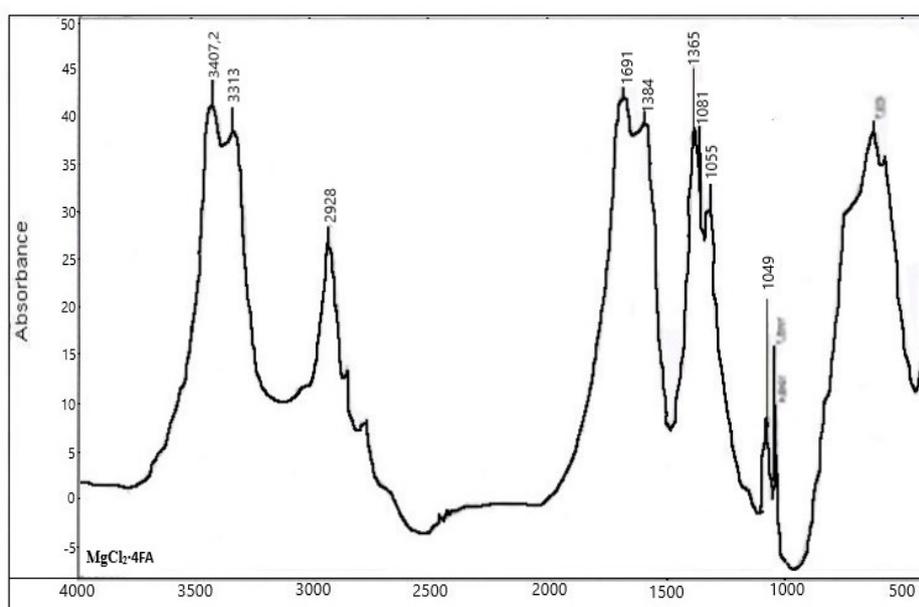


Рисунок 3.14 - ИК-спектры поглощения соединения  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$

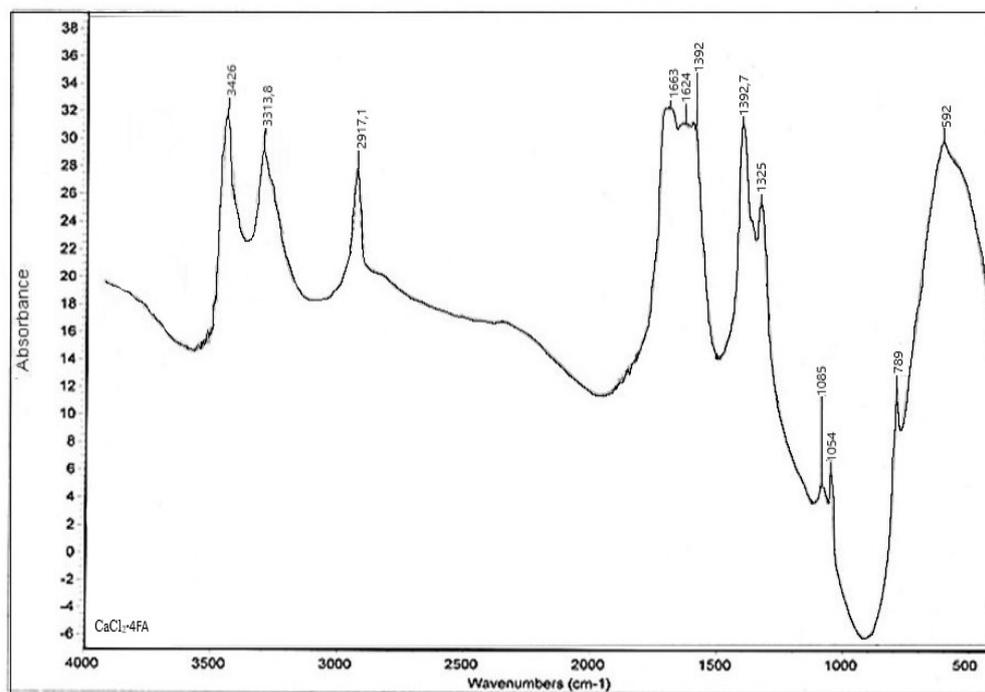


Рисунок 3.15 - ИК-спектры поглощения соединения  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$

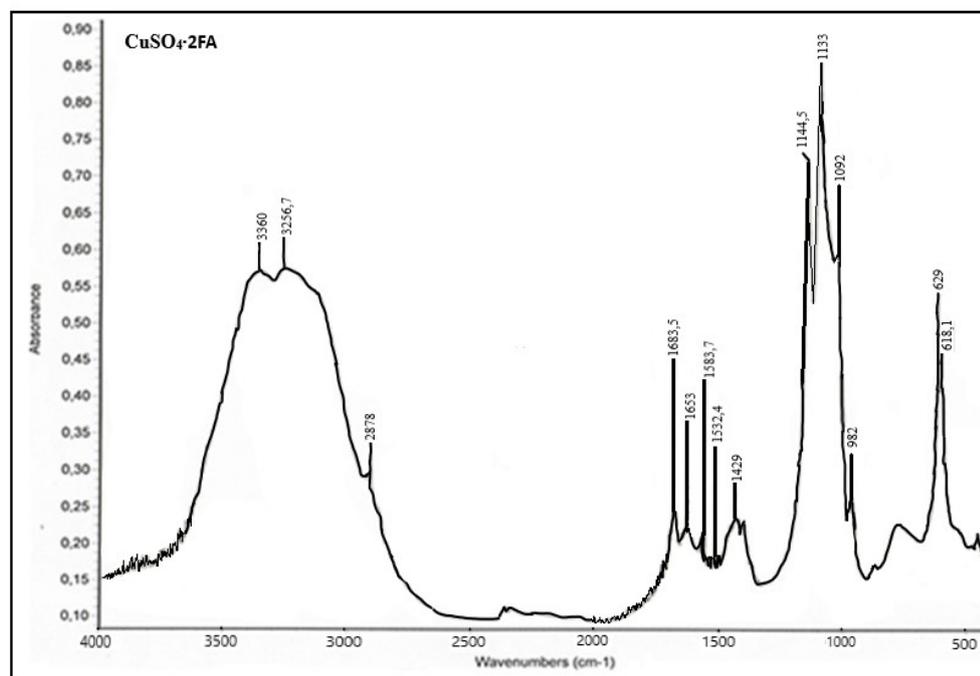


Рисунок 3.16 - ИК-спектры поглощения соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$

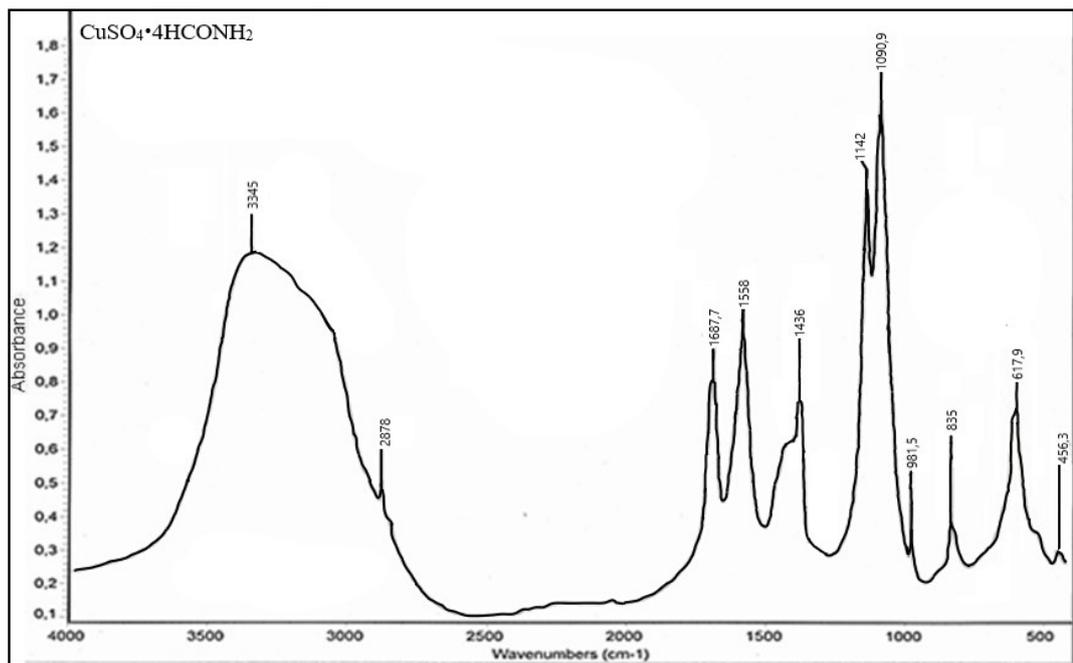


Рисунок 3.17 - ИК-спектры поглощения соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$

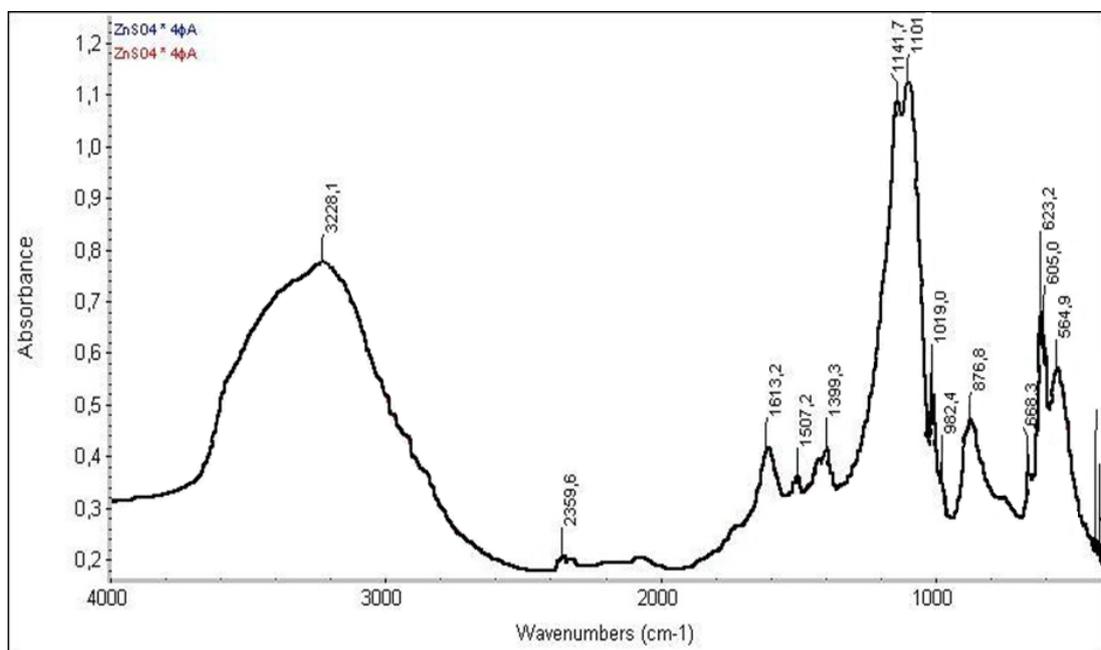


Рисунок 3.18 - ИК-спектры поглощения соединения  $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$

Эти полосы можно отнести к колебаниям сульфат-иона  $\text{SO}_4^{2-}$  [120]. В ИК-спектрах наблюдается расщепление полос поглощения, соответствующих

частотам  $\nu_3$  и  $\nu_4$  сульфат иона; полоса  $\nu_1$  сульфат-иона проявляется в области 981-988  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu_2$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  иона частоты  $\nu_3$  и  $\nu_4$  теоретически должны расщепиться на два компонента. В спектрах комплексов меди и цинка частоты  $\nu_3$  и  $\nu_4$  расщепляются на две частоты, а частота  $\nu_1$  (981, 988  $\text{см}^{-1}$ ) имеют среднюю интенсивность. В спектрах комплексов меди наблюдается расщепление полос поглощения, которое свидетельствует о том, что  $\text{SO}_4^{2-}$  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  $\text{SO}_4^{2-}$ , видимо, находится во внешней сфере [122]. Это хорошо согласуется с данными [123] для типичных сульфатных комплексов.

Таким образом, анализ ИК-спектров соединений формамида с хлоридами магния, кальция и сульфатами меди, 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  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$ ,  $\text{MeX}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$  ( $\text{Me} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) ( $\text{X} = \text{Cl}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) можно предположить следующее строение:

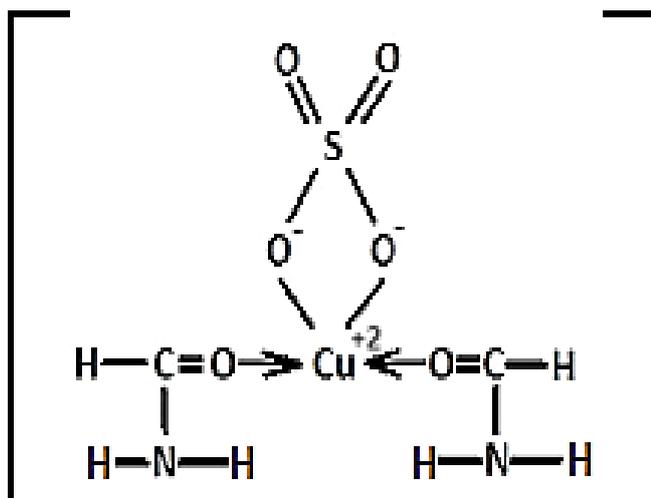


Рисунок 3.19 - Предполагаемая структура комплекса  $[\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2]$ .

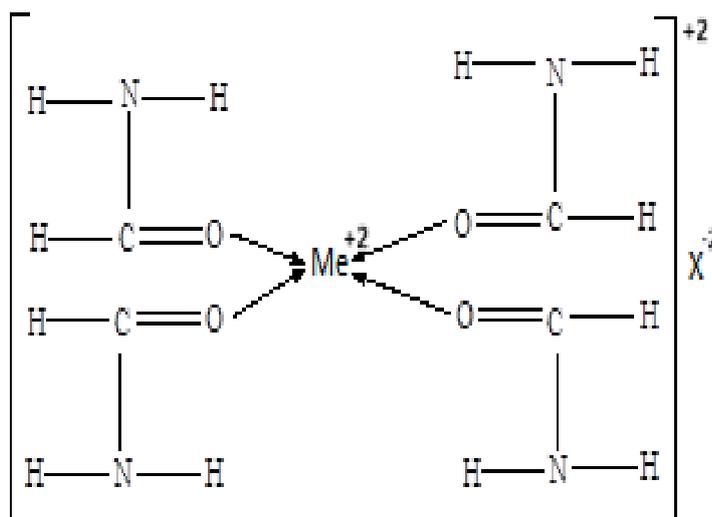


Рисунок 3.20 - Предполагаемая структура комплексов типа  $\text{MeX}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$ , ( $\text{Me} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ), ( $\text{X} = 2\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ )

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

Согласно литературным данным, исследованию ИК спектров N,N-диметилформамида посвящен ряд работ [119, 122 - 125], однако в них

приводятся разноречивые данные. Были исследованы ИК-спектры в области 250-400  $\text{см}^{-1}$  как жидкого, так и газообразного N,N-диметилформаида [124, 125]. Спектры отличаются только положением полосы карбонильной группы, которая располагается при 1685  $\text{см}^{-1}$  для жидкого диметилформаида и при 1715  $\text{см}^{-1}$  для газообразного.

Основные колебательные частоты на ИК-спектре N,N-диметилформаида, полученные экспериментально представлены в таблице 3.17. Для сравнения здесь же приведены литературные данные. Отнесение частот в ИК-спектре поглощения жидкого N,N-диметилформаида приведенного на рисунке 3.21 сделано на основании работ [122, 124, 125].

Таблица 3.17 – Основные колебательные частоты N,N-диметилформаида

Частота, $\text{см}^{-1}$		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,	$\delta(\text{OCN})$

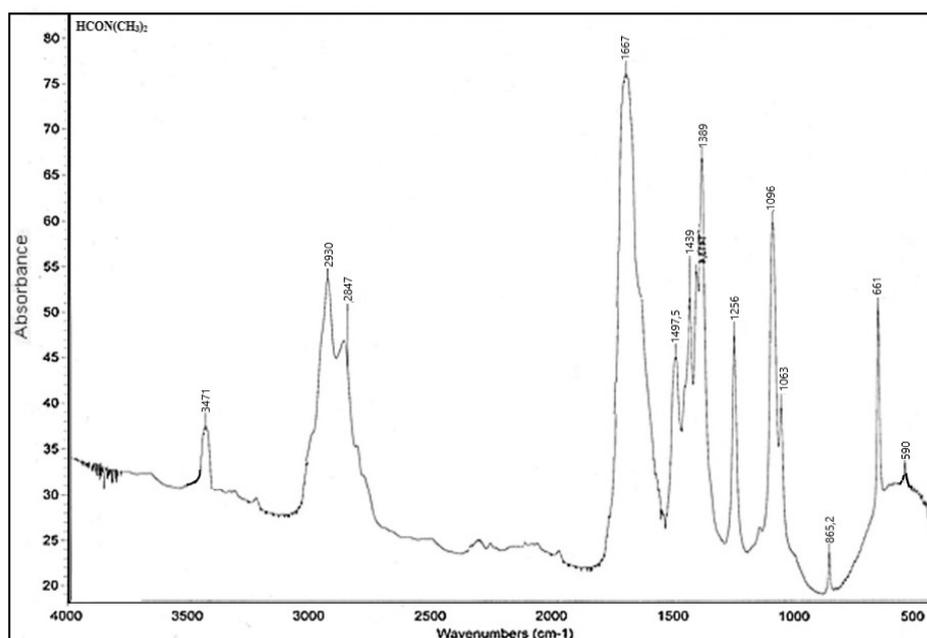


Рисунок 3.21 - ИК-спектры поглощения N, N-диметилформаида  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

На ИК-спектре N, N-диметилформаида полоса при 2930, 2847  $\text{cm}^{-1}$  относятся к  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ,  $\nu(\text{CH})$  колебаниям. Полосу поглощения при 1685  $\text{cm}^{-1}$  большинство исследователей относят к  $\nu(\text{CO})$ ,  $\nu(\text{CN})$ ,  $\delta(\text{CH})$  колебаниям. Авторы работы [124] определили вклад колебания каждой группы в возникновении этой полосы:  $\nu(\text{CO})$  – 59%,  $\nu(\text{CN})$  – 23%,  $\delta(\text{CH})$  – 17%. Частота при 1512  $\text{cm}^{-1}$  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: при 1497  $\text{cm}^{-1}$ , 1439  $\text{cm}^{-1}$  которые могут быть отнесены к  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  и  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ .

Интенсивная полоса при 1389  $\text{cm}^{-1}$  относится к  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{NC})$  колебаниям, а частота при 1256  $\text{cm}^{-1}$  вызвана антисимметричными валентными колебаниями связи  $\nu_{\text{as}}(\text{C}'\text{N})$ . Верным колебаниям метильной группы соответствуют полосы при 1096 и 1063  $\text{cm}^{-1}$ . Частота при 865  $\text{cm}^{-1}$  относится симметричным колебаниям связи  $\nu_{\text{s}}(\text{C}'\text{N})$ . Интенсивная полоса при 661  $\text{cm}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям группы  $\delta_{\text{s}}(\text{OCN})$ , симметричным колебаниям  $\nu_{\text{s}}(\text{CN})$ , антисимметричным колебаниям  $\nu_{\text{as}}(\text{C}'\text{N})$ .

Данные ИК спектров поглощения N, N-диметилформаида и полученных нами соединений приведены в таблице 3.18 и представлены на рисунках 3.22 - 3.24.

Таблица 3.18 – Колебательные частоты (см<sup>-1</sup>) найденные в ИК-спектрах поглощения N, N-диметилформаида, его соединений и их отнесение

HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (ДМФА)	MgCl <sub>2</sub> ·2ДМФА·2H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> ·2ДМФА·2H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> ·2ДМФА	Отнесение
3471	3402	3416	-	ν(OH)
2930, 2847	2965	2936	2938	ν(CH)
1667	1623	1642	1636	ν(CO)+δ(H <sub>2</sub> O)
1497	1501	1498	1544	δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )
1439	1439	1441	1437	δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> ), ν(CN)
1389	1390	1390	1398	ν(CN), ν(NC)
1256	1254	1252	1371	δ <sub>s</sub> [(CH <sub>3</sub> N)], δ <sub>s</sub> (CNC)
-	-	-	1198, 1151	ν <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
1096	1114	1111,4	1044	r(CH <sub>3</sub> C)], r(CH <sub>3</sub> N)
1063	1063	1061	-	r(CH <sub>3</sub> C)], r(CH <sub>3</sub> N)
-	-	-	986	ν <sub>1</sub> (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
865	-	860	1092	r(CH <sub>3</sub> N), ν <sub>s</sub> (CNC)
661	690	676	-	δ <sub>s</sub> (OCN),
-	-	-	603, 583	δ(C <sub>1</sub> O), ν <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
405	421	420	456	ρ <sub>w</sub> (H <sub>2</sub> O)

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

Следует отметить, что колебания ν(CO) N,N-диметилформаида зависит главным образом от изменения связей C=O и C - 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  $\text{C}=\text{O}$ .

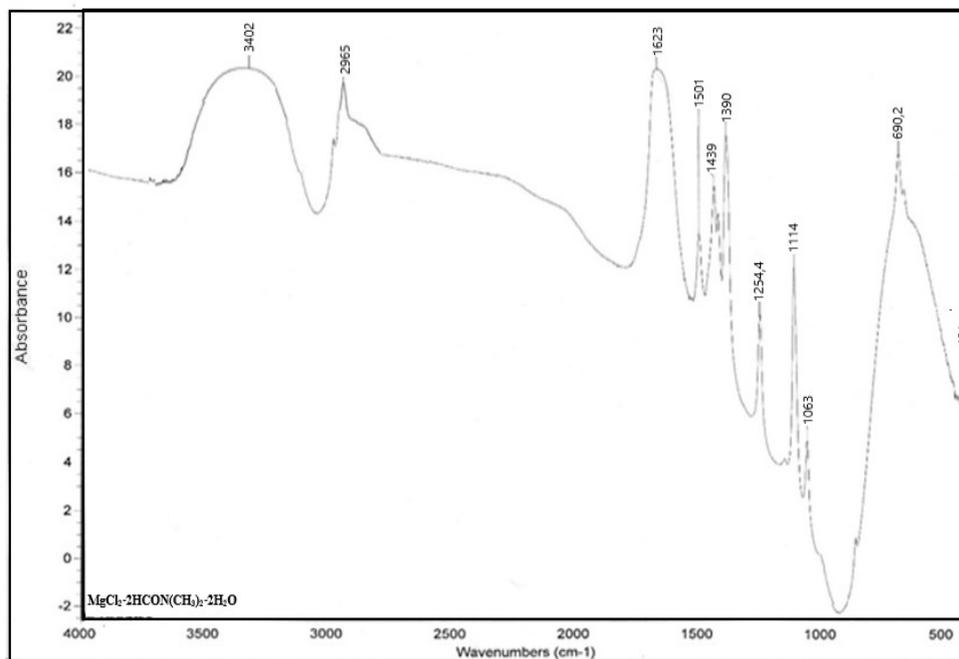


Рисунок 3.22 - ИК-спектры поглощения соединения  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

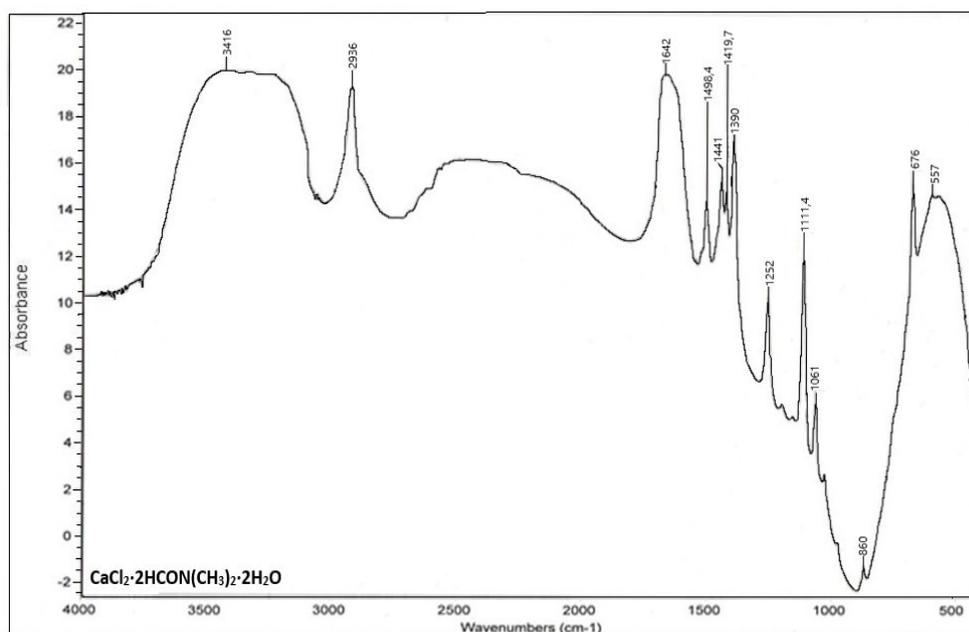


Рисунок 3.23 - ИК-спектры поглощения соединения  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

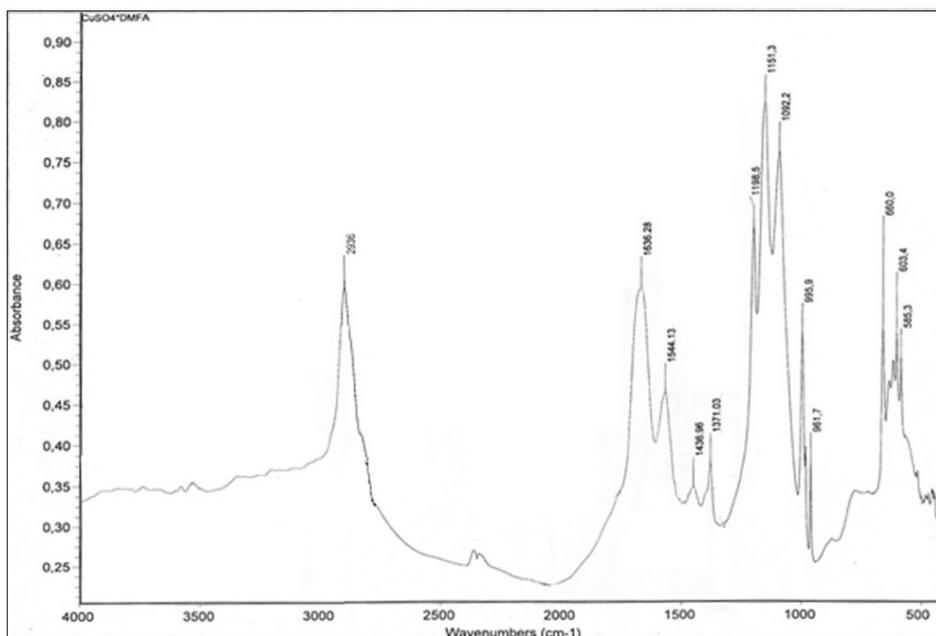


Рисунок 3.24 - ИК-спектры поглощения соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

На ИК-спектрах комплексов хлоридов магния и кальция найдены полосы около  $690$  и  $675 \text{ см}^{-1}$ . Они относятся к деформационному колебанию угла  $\text{OCN}$  и она повышена примерно на  $14\text{-}29 \text{ см}^{-1}$  по сравнению со спектром свободного  $\text{N,N}$ -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  $3416 \text{ см}^{-1}$  и вращательных колебаний  $\rho_w(\text{H}_2\text{O})$  при  $421$  и  $418 \text{ см}^{-1}$  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 исключает 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  $\text{cm}^{-1}$ , которые отсутствуют в спектре свободного диметилформаида. Эти полосы можно отнести к колебаниям сульфат-иона  $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$  [123].

Свободный сульфат ион относится к точечной группе высшей симметрии.  $T_d$  из четырех фундаментальных колебаний в ИК спектре активно только  $\nu_3$  ( $1140\text{cm}^{-1}$ ) и  $\nu_4$  ( $613\text{cm}^{-1}$ ). Если при образовании комплекса симметрия иона понижается, то происходит расщепление выраженных колебаний, а колебания которые были активны только в спектре комбинационного рассеяния (КР), становятся активными и в ИК-спектре (Накамото К. ИК- спектр и спектры КР неорганических и координационных соединений.-М.:Мир, 1991.-С.275-279). В ИК-спектре соединения бис-(N,N диметилформаид) сульфата меди (II) наблюдается расщепление полос поглощения, соответствующих частотам  $\nu_3$  и  $\nu_4$  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, рисунок 3.25 – 3.26.

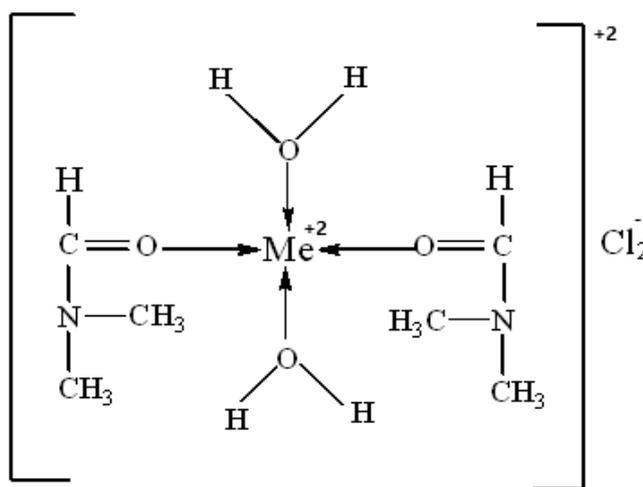


Рисунок 3.25 - Предполагаемая структура комплексов типа  $\text{MeCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (Me – Mg, Ca)

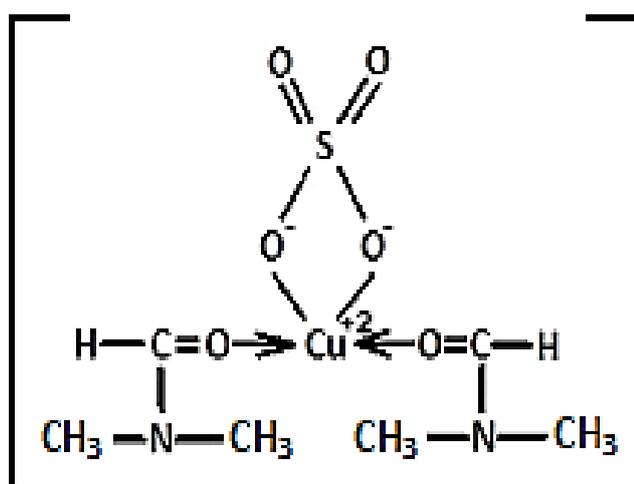


Рисунок 3.26 - Предполагаемая структура комплекса  $[CuSO_4 \cdot 2HCON(CH_3)_2]$

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

Исследованию колебательных спектров диметилацетамида посвящено несколько работ [126, 127]. Изучены ИК-спектры поглощения N-алкил ацетамидов ( $R - CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$  и др.) и алкил  $\alpha$ -X-замещенных ацетамидов ( $X - F, Cl, Br, O$ ) в растворах  $CCl_4$  [126]. Показано, что в спектрах всех исследованных соединений наблюдаются полосы  $\nu(NH)$  и  $\nu(C=O)$ . Полученные данные объясняются тем, что структуры соединений соответствуют транс конфигурации со слабой внутримолекулярной водородной связью (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 [128], что межмолекулярной связи  $N - H \dots O$  соответствуют частотам 3371, 3303 и 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  $\text{Me} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ) в области  $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$  рисунок 3.27 – 3.28.

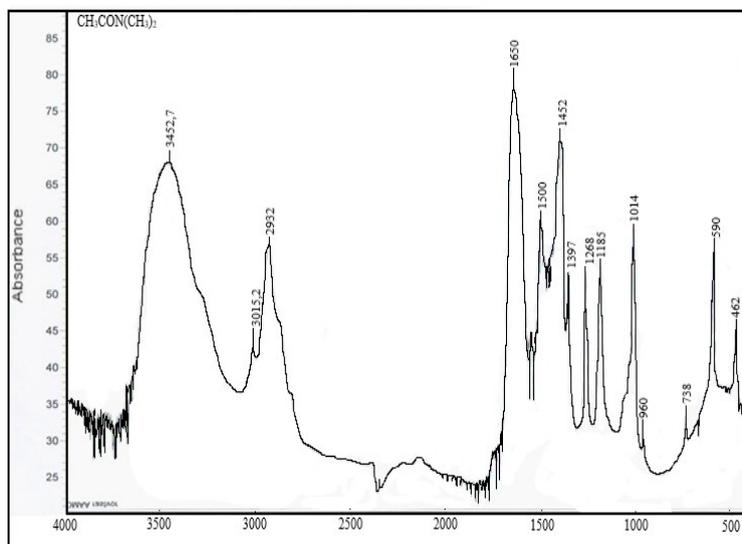


Рисунок 3.27 - ИК-спектры поглощения  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$

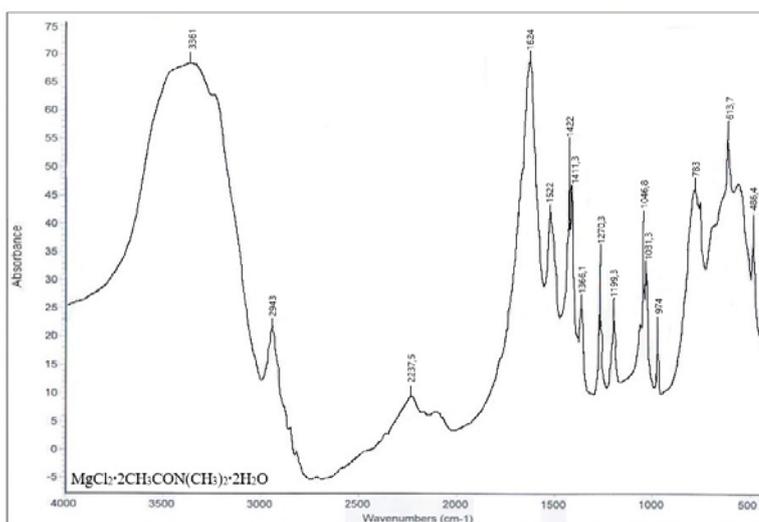


Рисунок 3.28 - ИК-спектры поглощения соединения  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Исследованию колебательных спектров диметилацетамида посвящено несколько работ, [127-129] в которых проведено обстоятельное отнесение полос нормальных колебаний. Полоса поглощения  $3452\text{cm}^{-1}$  отнесена к валентным колебаниям  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{N}$ .

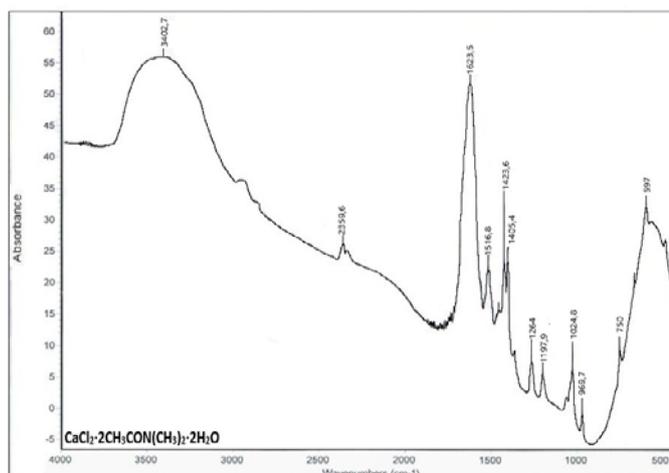


Рисунок 3.29 - ИК спектры поглощения  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В области обнаружена полоса  $2932\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям  $\nu_s(\text{CH}_3)\text{N}$ . Полоса «амид I»  $[\nu(\text{CO})]$  наиболее интенсивна и проявляется в области  $1650\text{cm}^{-1}$ . Полосы около  $1500$  и  $1452\text{cm}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям  $\delta_s[(\text{CH}_3)\text{N}]$ . В области  $1256\text{cm}^{-1}$  проявляется деформационным колебания. Полоса средней интенсивности при  $1268\text{cm}^{-1}$  относится к асимметричному валентному колебанию  $\nu_{as}[(\text{CNC})]$  и  $\nu_s(\text{CNC})$ .

Инфракрасные спектры диметилацетамидных соединений приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Колебательные частоты ( $\text{cm}^{-1}$ ) найденные в ИК – спектрах поглощения N, N – диметилацетамида, его соединений и их отнесение

Отнесение	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{DMA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{DMA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{DMA}$
$\nu_{as}[(\text{CH}_3)\text{N}], \nu(\text{OH})$	3452	3361	3402	3339
$\nu_s(\text{CH}_3)\text{C}$	3015	-	-	-
$\nu_s(\text{CH}_3)\text{N}$	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	-
$\delta_s(\text{CH}_3)\text{N}$	1452	1422, 1411	1423	1386
$\delta(\text{CH}_3)\text{N}$	1397	1366	1405	1418
$\nu_{as}[(\text{CNC})], \nu_s(\text{CNC})$	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	-	-	1173,11 85,
$\rho[(\text{CH}_3)\text{N}]$	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  $\text{см}^{-1}$  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  $\nu_{\text{as}}[(\text{CNC})]$ , наблюдаемые около  $1268\text{см}^{-1}$ , не понижены, а напротив, несколько повышены по сравнению со значениями для не координированного диметилацетамида. Это исключает возможность координации через атом азота.

В спектрах поглощений соединений наблюдается смещение полосы поглощения  $\delta(\text{OCN})$  в высокочастотную область от  $590\text{см}^{-1}$  до  $613\text{-}698\text{см}^{-1}$  по сравнению с не координированным лигандом. Таким образом, в соединениях связь металл-лиганд осуществляется через кислород карбонильной группы амидов.

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  $\nu(\text{OH})$  позволяют предположить о наличии связанной воды в составе соединений. Молекулы, по-видимому, находятся во внутренней координационной сфере [130].

Полосы около 1185, 1014, 960  $\text{см}^{-1}$  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  $\text{см}^{-1}$ .

Колебания «амид II», в которое основной вклад вносит деформация угла  $\delta(\text{OCN})$ , имеет частоту 590  $\text{см}^{-1}$ , а  $\delta(\text{CNC})$  462  $\text{см}^{-1}$ . 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  $\text{см}^{-1}$ , а полоса валентных колебаний  $\nu_{\text{as}}(\text{CNC})$  – в высокочастотную область с 1268  $\text{см}^{-1}$  до 1318  $\text{см}^{-1}$ . Частоты колебаний свободного  $\text{SO}_4^{2-}$  иона проявляются при 611 и 1105  $\text{см}^{-1}$ .

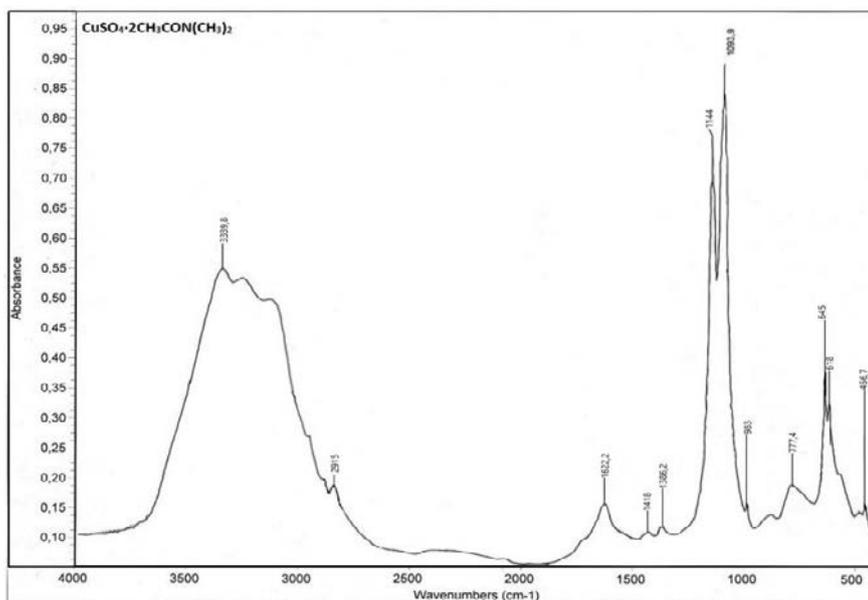


Рисунок 3.32 - ИК-спектры поглощения соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$

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

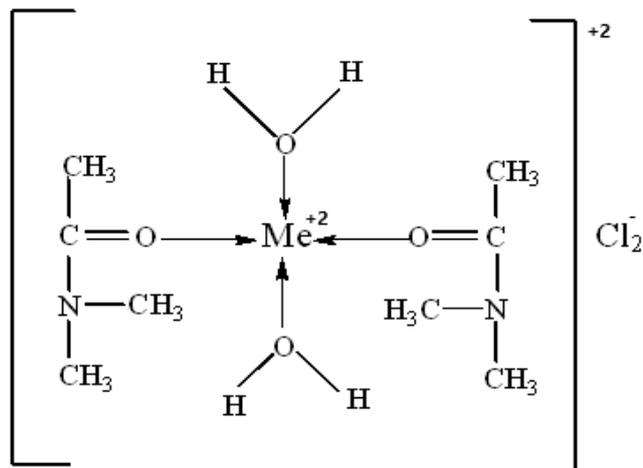


Рисунок 3.33 - Предполагаемая структура комплексов типа  $\text{MeCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (Me – Mg, Ca)

В случае соединения они претерпевают значительные изменения, что свидетельствует об понижении о координации с катионом металла. Полоса  $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$  при координировании на  $1173,1185 \text{ см}^{-1}$ , что характерно для бидентантного аниона. Частота  $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$  при  $611 \text{ см}^{-1}$  также расщепляется на несколько полос. Такое расщепление вызвано понижением симметрии аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  и бидентатным характером координации к иону металла. В данном случае  $\text{SO}_4^{2-}$  -ион выполняет роль бидентантного лиганда. Для соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$  предложено следующая схем:

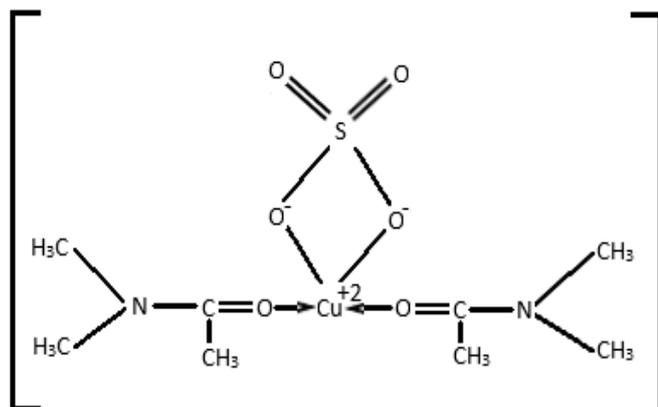


Рисунок 3.34 - Предполагаемая структура комплекса  $[\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$

Таблица 3.20 - Экспериментально полученные частоты валентных и деформационных колебаний формамида, N, N-диметилформида, N, N-диметилацетамида и соединений

Отнесение	ФА	MgCl <sub>2</sub> · 4ФА	CaCl <sub>2</sub> · 4ФА	CuSO <sub>4</sub> · 2ФА	CuSO <sub>4</sub> · 4ФА	ZnSO <sub>4</sub> · 4ФА	ДМФА	MgCl <sub>2</sub> · 2ДМФА· 2H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> · 2ДМФА· 2H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> · 2ДМФА	ДМАА	MgCl <sub>2</sub> · 2ДМАА· 2H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> · 2ДМАА· 2H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> · 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  $MCl_2 \cdot mL \cdot nH_2O$  (где  $M = Mg, Ca, L = HCONH_2; HCON(CH_3)_2; CH_3CON(CH_3)_2; m = 2; n = 2$ )  $MSO_4 \cdot mL$  (где  $M = Cu, Zn; L = HCONH_2; HCON(CH_3)_2; CH_3CON(CH_3)_2; m = 2, 4$ ) 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 таблице 3.21. и на рисунках 3.35 - 3.45.

Дериватограмма формамида характеризуется одним термоэффектом при  $190^\circ C$ , который соответствует кипению формамида с разложением и удалением продуктов распада [131].

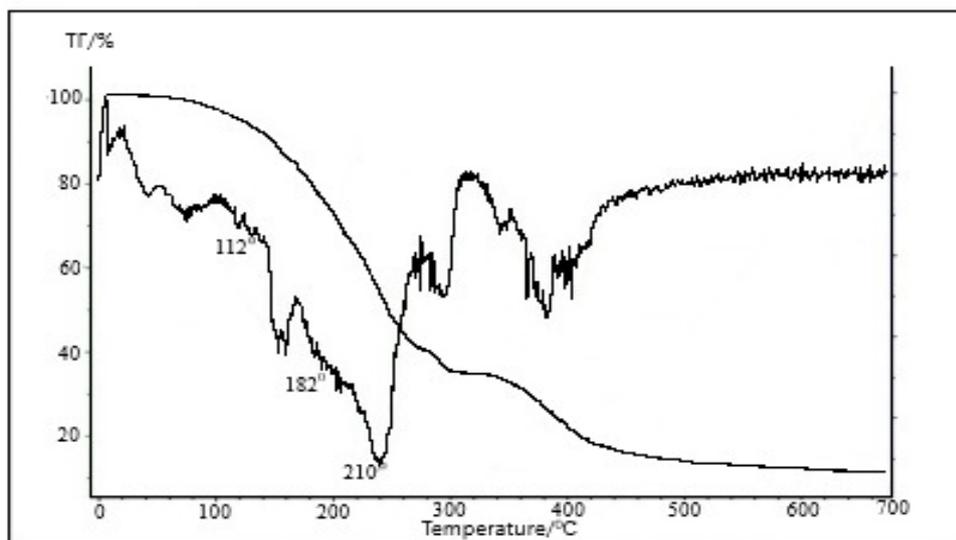


Рисунок 3.35 - Дериватограмма соединения  $MgCl_2 \cdot 4HCONH_2$

На термогравиграмме 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 3.21 - 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	22,0	Неполное окисление
			7,565	42,0	Остаток $CuSO_4 \cdot CuO$	

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 $\text{CuSO}_4$
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 $\text{ZnSO}_4$
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 $\text{MgCl}_2$
			Выше 500	2,809	17,98	Остаток $\text{MgO}$
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 $\text{CaCl}_2$

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 диметилформаида
			121,7	2,642	15,23	
			240,9	4,115	23,72	Удаление второй молекулы диметилформаида
			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	$\text{MgCl}_2$
500,0						
			Выше 500	3,493	13,21	$\text{MgO}$
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 диметилацетаида
				3,403	33,36	Остаток $\text{CaCl}_2$
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 диметилацетаида
			118,0	5,119	30,94	
			235,6	3,141	18,98	
			500-700	7,789	47,08	Окисление $\text{CuSO}_4$ . Остаток $\text{CuO}$ .
	3,882	23,46				

Термические эффекты, проявленные в виде плеча при 182,0°С и глубокий отчетливый при 210,0°С 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°С 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°С которые отвечают окислению продуктов распада, и разложению хлорида магния, сопровождающиеся с уменьшением массы на 18,53%. Конечным продуктом термолиза является оксид магния. Следует отметить, что по характеру кривых ТГ, ДТГ и ДТА отщепление молекул формамида от комплексообразователя происходит в молекулярном виде, а также с разложением лиганда.

На термограмме соединения  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$  выявлены эндотермические и экзотермические эффекты при 65°, 82°, 185°, 221°, 238°, 300° и 420°С соответственно рисунок 3.36.

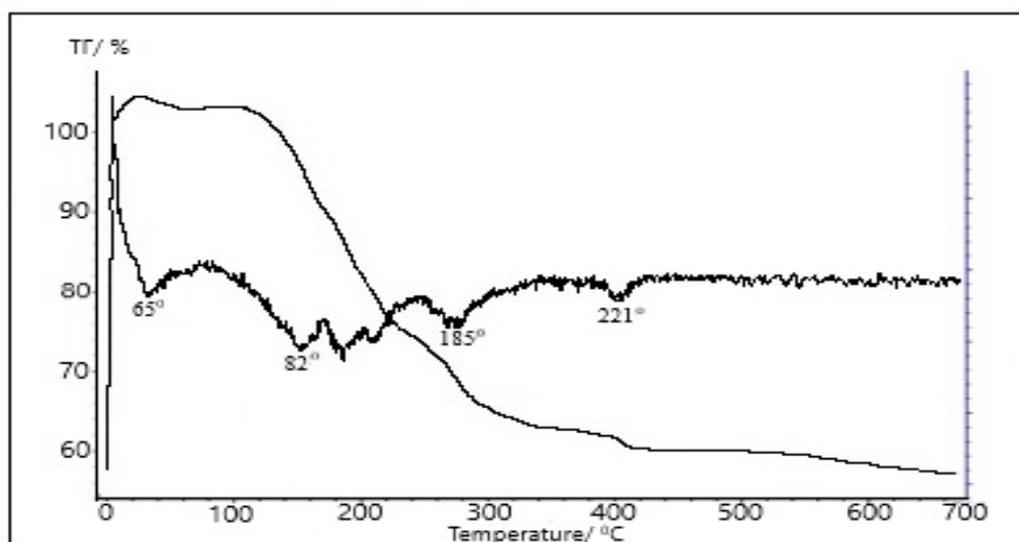


Рисунок 3.36 - Дериватограмма соединения  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$

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 составляют 15,46% и 15,59% от искомой навески. При дальнейшем повышении температуры (239,8 и 300°C) из состава соединения отщепляется оставшееся количество формамида, потери массы составляет 32,5%. Найденная общая убыль массы 63,55% соответствует четырем молекулам формамида и хорошо согласуется теоретически рассчитанным данным 61,86%. Остаточным продуктом разложения является  $\text{CaCl}_2$ .

На дериватограмме  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$  рисунок 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.

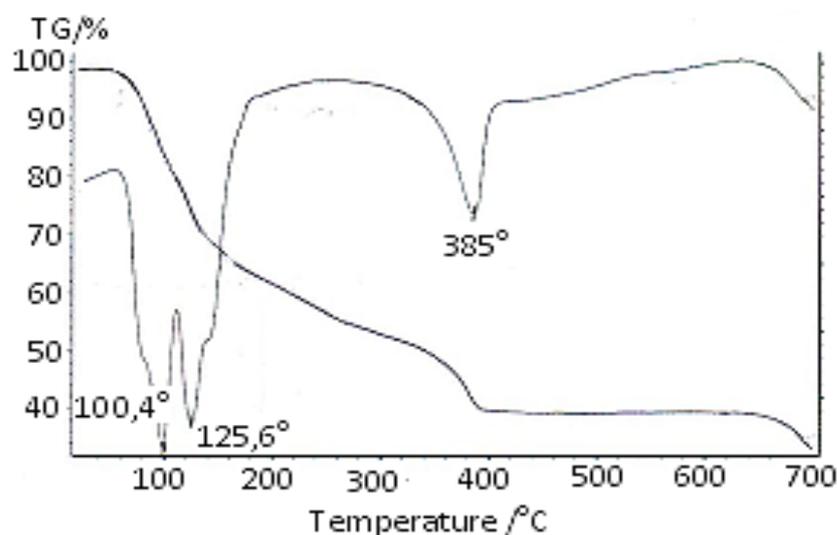


Рисунок 3.37 - Дериватограмма соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$

При этом потери массы по кривой термогравиметрии составляет 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 рисунке 3.38 наблюдается эндотермический эффект при  $93,9^\circ\text{C}$ , который указывает на плавление соединения с частичным удалением лиганда.

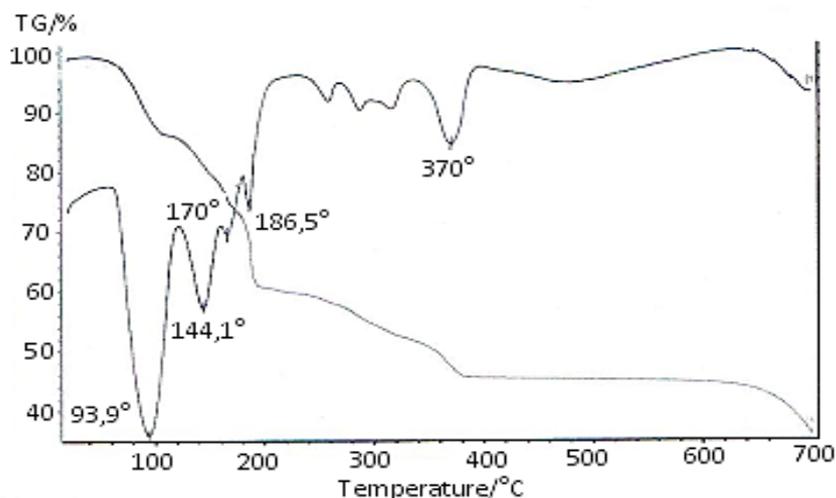


Рисунок 3.38 - Дериватограмма соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$

Убыль массы по кривой термогравиметрии составляет 13,5% от исходной навески. При эндотермических эффектах  $144,1^\circ$ ;  $170^\circ$ ;  $186,5^\circ\text{C}$  масса исходной навески уменьшается еще на 25,89%. Дальнейшая убыль массы органической части проявляется при эндотермическом эффекте  $370^\circ\text{C}$ , которая составляет 12,98%. Экспериментально найденная общая убыль массы равна 52,37% и очень близка к теоретически рассчитанной-53,00%, что соответствует четырем молекулам формамида. Остаточным продуктом термоллиза при  $400^\circ\text{C}$  является  $\text{CuSO}_4$ , который доказывается количеством остатка равным 47,63%, теоретически рассчитано-47,00%.

На рисунке 3.39 кривая нагревания  $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$  наблюдаются эндотермические эффекты при  $120,3^\circ$ ,  $190^\circ$ ,  $196^\circ$  и  $340^\circ\text{C}$ . 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 составляет 7,46% ( $120,3^\circ\text{C}$ ) и 7,15% ( $190^\circ\text{C}$ ) от искомой навески. Дальнейшее увеличение температуры до  $196^\circ$  и  $340^\circ\text{C}$  приводит к полному удалению органической части от состава соединения, которое составляет 8,32% и 29,16% соответственно.

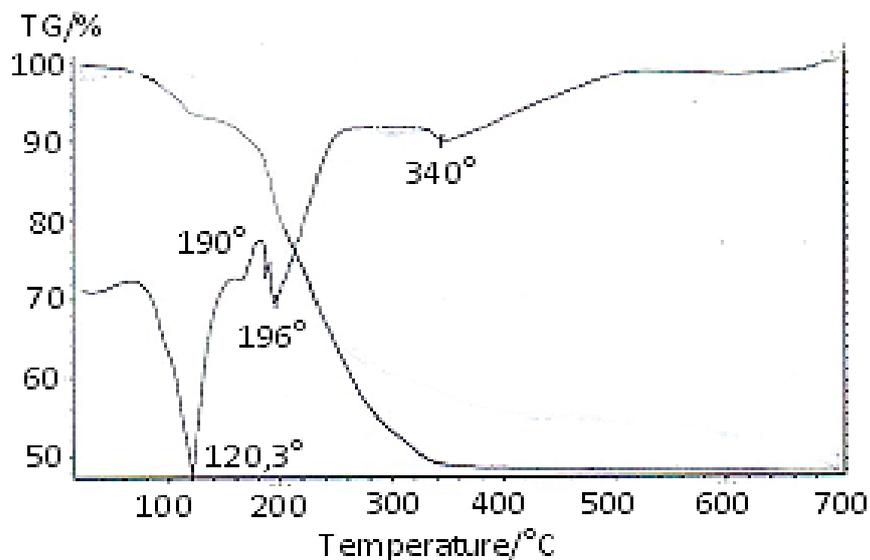


Рисунок 3.39 - Дериватограмма соединения  $ZnSO_4 \cdot 4HCONH_2$

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

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

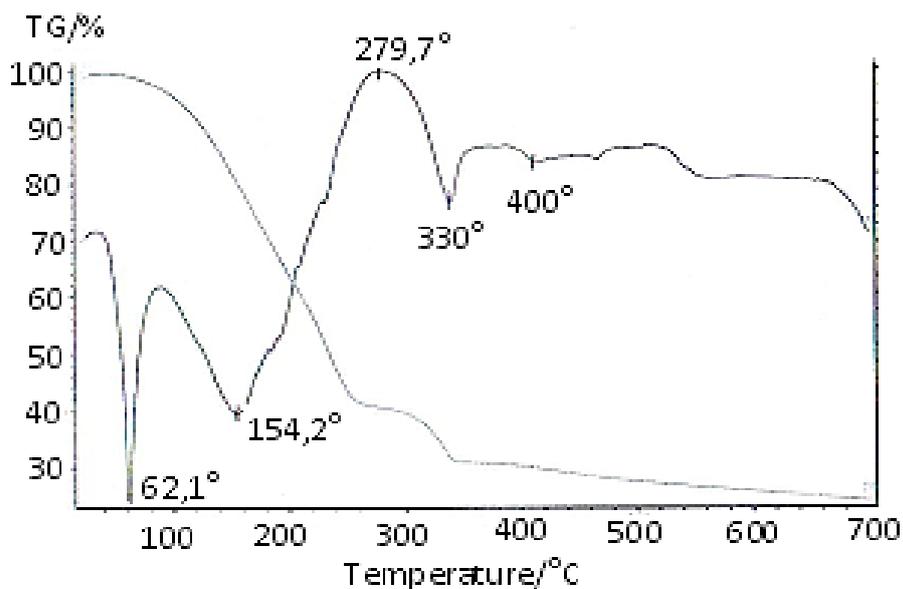


Рисунок 3.40 - Дериватограмма соединения  $MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$

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°C. 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°C, которое сопровождается без потери массы. Далее выше 500° под действием продуктов распада органической части хлористый магний переходит в оксид магния, и он является остаточным продуктом. Подтверждением этого является количественный анализ его, которое равно 17,98%.

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

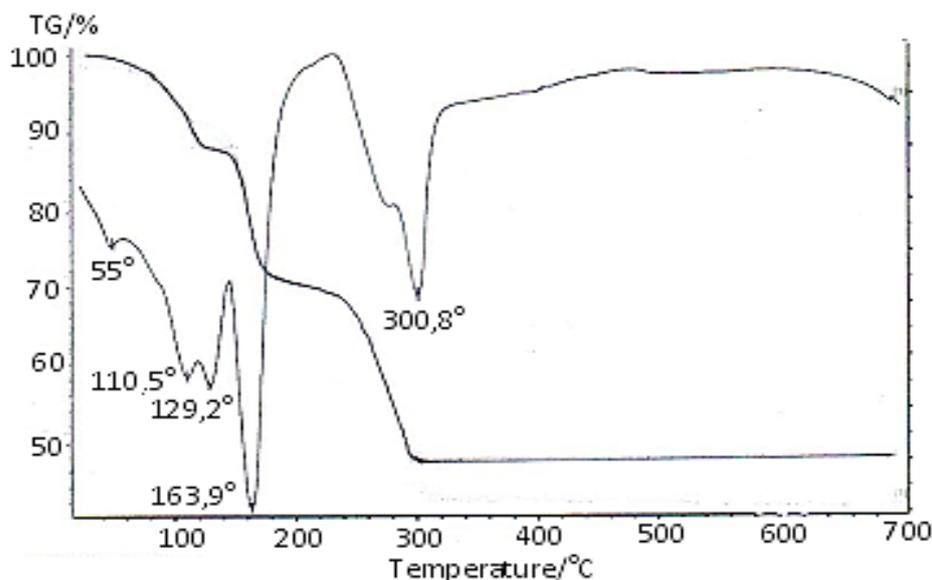


Рисунок 3.41 - Дериватограмма соединения  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

При эндотермическом эффекте при 129,2°C который проявляется без изменения массы, по-видимому, происходит плавление без водной соли  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ . Эндотермические эффекты при 163,9°C и 300,8°C 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% и соответствует двум молекулам воды и двум молекулам лиганда. Конечным продуктом является хлористый кальций  $\text{CaCl}_2$ .

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

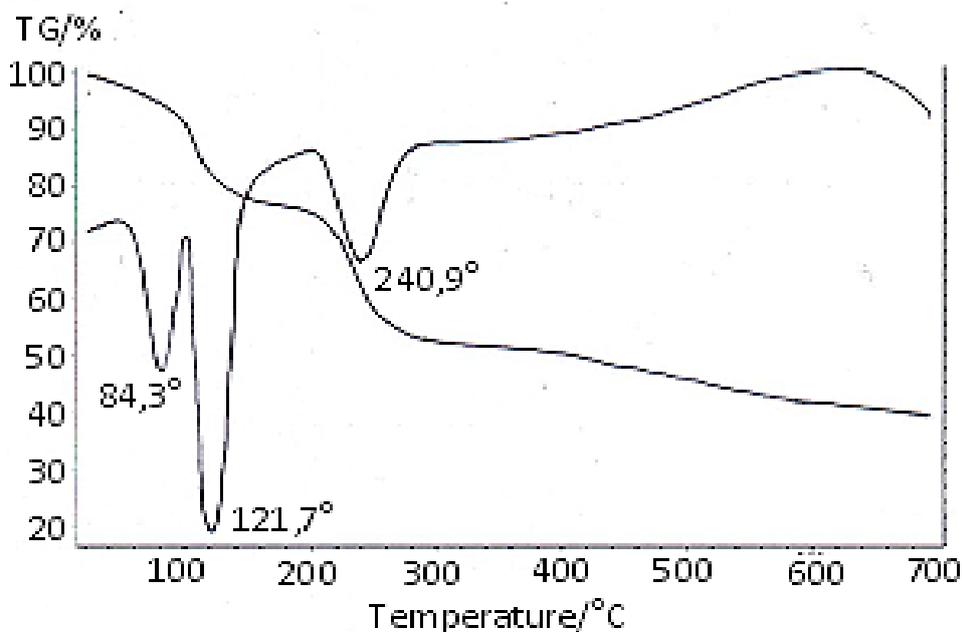


Рисунок 3.42 - Дериwатограмма соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

По характеру кривых ДТА и ТГ процесс разложения соединения протекает без предварительного плавления и ступенчато. Потери массы, соответствующие эндотермическим эффектам равны 8,75%, 15,23 и 23,72%, что в сумме составляет 47,7% и указывает на отщепления двух молекул диметилформаида из состава соединения. При дальнейшем повышении

температуры, по- видимому, происходит частичное окисление оставшегося сульфата меди с образованием  $\text{CuSO}_4 + \text{CuO}$  [129].

В термограмме  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  рисунок 3.43 эндотермический эффект при  $125,9^\circ\text{C}$  указывает на плавление соединения с частичным разложением. Потери массы при этом составляет 24,58%.

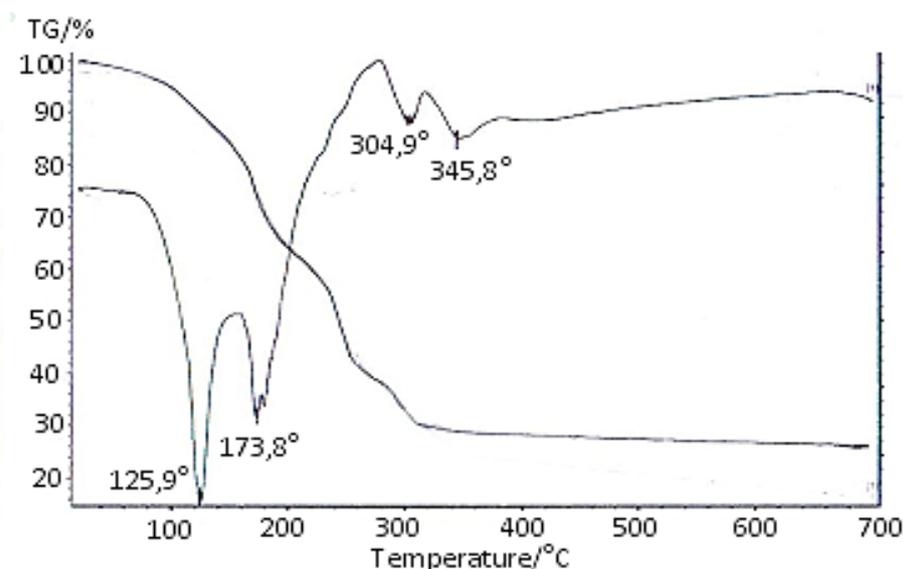


Рисунок 3.43 - Дериватограмма соединения  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Последующие эндотермические эффекты ( $173,8^\circ$ ,  $304,9^\circ$ ,  $345,8^\circ\text{C}$ ) обусловлены ступенчатым распадом и удалением органической части соединения, которые имеют 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  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  рисунок 3.44 характеризуется четко выраженными эндотермическими эффектами при  $50^\circ$ ,  $243,6^\circ$  и  $312,6^\circ\text{C}$  соответственно. Первый эндотермический эффект при  $50^\circ\text{C}$  с потерей массы 1,24% указывает на удаление адсорбированной влаги. Процесс, протекающий с поглощением тепла при  $243,6^\circ$  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.

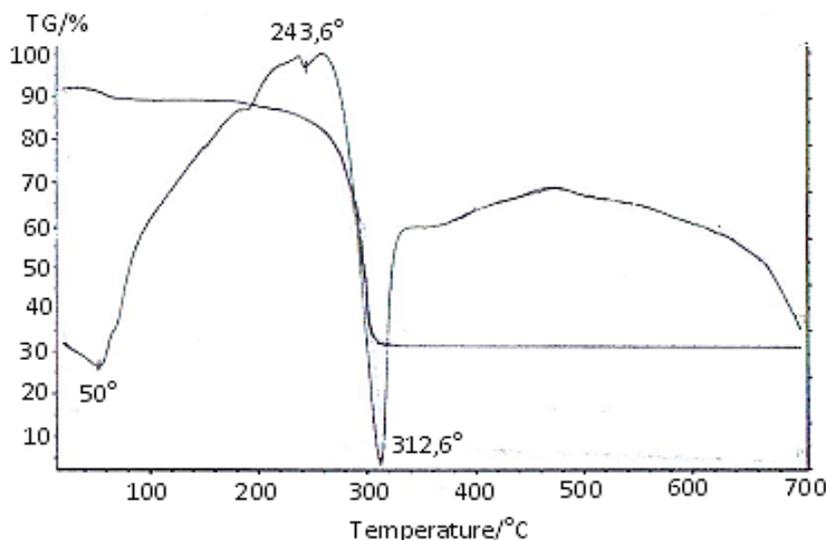


Рисунок 3.44 - Дериватограмма соединения  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Потери массы составляет 54,4% от взятой навески и соответствует двум молекулам диметилацетамида. Остаточным продуктом разложения вышеуказанного соединения является  $\text{CaCl}_2$ . 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 рисунке 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% двум молекулам диметилацетамида в составе соединения.

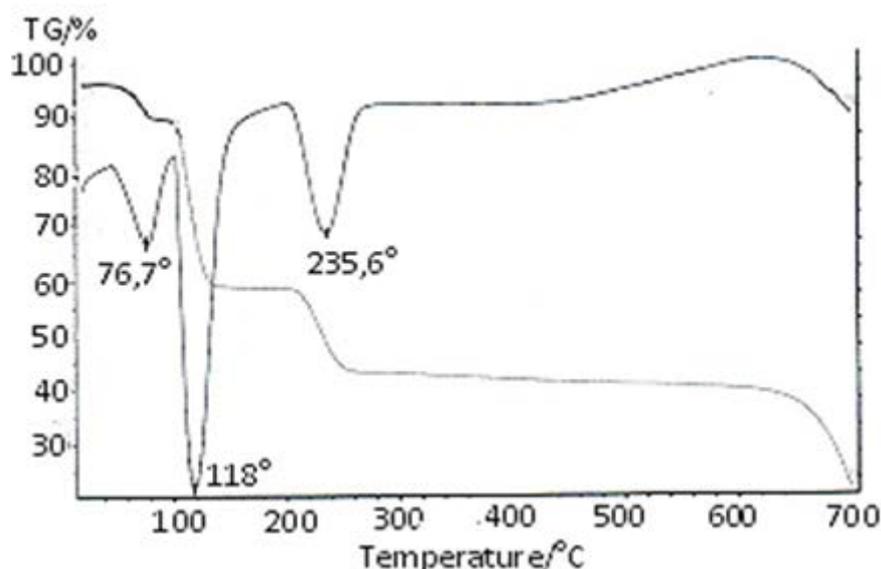


Рисунок 3.45 - Дериватограмма соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$

С повышением температуры оставшийся сульфат меди разлагается до  $\text{CuO}$  и является конечным продуктом процесса термолиза указанного соединения [132].

### 3.2.3 Рентгенографический анализ комплексных соединений

Данные рентгенографического анализа соединений приведены в таблицах 3.22 – 3.32. По измеренным угловым положениям найдены межплоскостные расстояния, относительные интенсивности линий ( $I/I_0$ ) и экспериментальные значения угловых положений  $2\theta$ .

Таблица 3.22 - Данные рентгенографического анализа для  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{ФА}$

$\theta$	$I\%$	$d(\text{Å})_{\text{экс.}}$	$d(\text{Å})_{\text{теор.}}$	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 3.23 - Данные рентгенографического анализа для  $MgCl_2 \cdot 2DMFA \cdot 2H_2O$

$\theta$	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 $a = 7,864$ $b = 8,977$ $c = 9,672$ $\cos\beta = 93,36^\circ$ $\sin\beta = 106,24^\circ$ $Z=2$
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	
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 3.24 - Данные рентгенографического анализа для  $MgCl_2 \cdot 2DMAA \cdot 2H_2O$

$\theta$	I%	$d(A^\circ)_{экс.}$	$d(A^\circ)_{теор.}$	h	k	l	сингония
10,12	12	4,395	4,39	1	1	1	моноклинная $a = 7,3566$ $b = 8,212$ $c = 9,366$ $\cos\beta = 108,24^0$ $\sin\beta = 93,46^0$ $Z=2$
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 3.25 - Данные рентгенографического анализа для  $CaCl_2 \cdot 4FA$

$\theta$	I%	$d(A^\circ)_{экс.}$	$d(A^\circ)_{теор.}$	h	k	l	сингония
10,12	66	4,4	4,4	1	0	2	моноклинная $a = 8,664$ $b = 9,271$ $c = 10,228$ $\cos\beta = 98,14^0$ $\sin\beta =$
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	98,42 <sup>0</sup> Z=3
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 3.26 - Данные рентгенографического анализа для CaCl<sub>2</sub>·2ДМФА·2Н<sub>2</sub>О

θ	I%	d(A°) <sub>экс.</sub>	d(A°) <sub>теор.</sub>	h	k	l	СИНГОНΙΑ
10,39	61	4,278	4,3	0	0	2	МОНОКЛИННАЯ a = 7,767 b = 8,171 c = 8,623 cosβ = 96,24 <sup>0</sup> sinβ = 94,12 <sup>0</sup> 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 3.27 - Данные рентгенографического анализа для  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{ДМАА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\vartheta$	I%	$d(\text{A}^\circ)_{\text{экс.}}$	$d(\text{A}^\circ)_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
10,15	38	4,387	4,4	0	2	0	МОНОКЛИННАЯ $a = 7,947$ $b = 8,833$ $c = 9,554$ $\cos\beta = 102,32^\circ$ $\sin\beta = 112,14^\circ$ $Z=2$
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 3.28 - Данные рентгенографического анализа для  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{ФА}$

$\theta$	I%	$d(\text{Å})_{\text{экс.}}$	$d(\text{Å})_{\text{теор}}$	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 3.29 - Данные рентгенографического анализа для  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$\theta$	I	$d(\text{Å})_{\text{экс.}}$	$d(\text{Å})_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
10,71	100	4,16	4,2	0	1	2	триклинная a=6,082 b=7,007 c=9,887 $\cos\alpha = 98,64^\circ$ $\cos\beta = 94,02^\circ$ $\cos\gamma = 100,48^\circ$ Z=2
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	
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 3.30 - Данные рентгенографического анализа для  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{DMFA}$

$\theta$	I	$d(\text{A}^\circ)_{\text{экс.}}$	$d(\text{A}^\circ)_{\text{теор.}}$	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 3.31 - Данные рентгенографического анализа для  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{DMAA}$

$\theta$	I	$d(\text{A}^\circ)_{\text{экс.}}$	$d(\text{A}^\circ)_{\text{теор.}}$	h	k	l	сингония
10,16	100	4,387	4,385	1	2	2	триклинная a=8,8664 b=9,767 c=11,53
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	$\cos\alpha = 91,00^\circ$ $\cos\beta = 107,41^\circ$ $\cos\gamma = 112,98^\circ$ $Z=3$
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 3.32 - Данные рентгенографического анализа для  $ZnSO_4 \cdot 4FA$

$\theta$	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

Нами были вычислены расчетные (теоретические) межплоскостные расстояния, которые с точностью совпадали с экспериментальными данными. Подставляя полученные значения индексов  $hkl$  и межплоскостные расстояния в основные формулы кристаллографии для разных сингоний, идентифицировали и определили параметры решеток [134]. Число формульных единиц можно определить экспериментально в процессе рентгеновского исследования вещества. Определив параметры ячейки Браве на основе экспериментальных значений  $\rho_0$  и  $2\theta$  построены штрихдиаграммы соединений  $MeX_2 \cdot nL \cdot mH_2O$  рисунки 3.46 – 3.56. После определения межплоскостных расстояний проводили индцирование рентгенограмм. Под индцированием линий рентгенограмм понимают операцию определения индексов Миллера ( $hkl$ ), характеризующих ориентацию атомных плоскостей относительно координатных осей кристаллических ребер элементарной ячейки. Методом «проб» определяли индексы интерференции для разных сингоний [133].

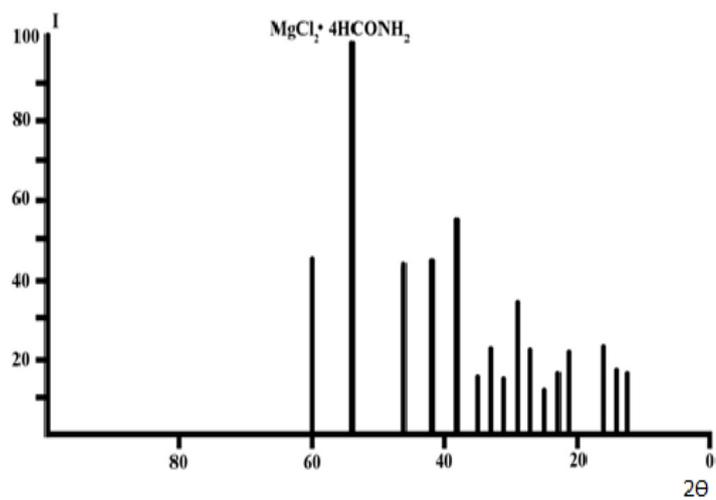


Рисунок 3.46 - Штрихрентгенограмма соединения  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$

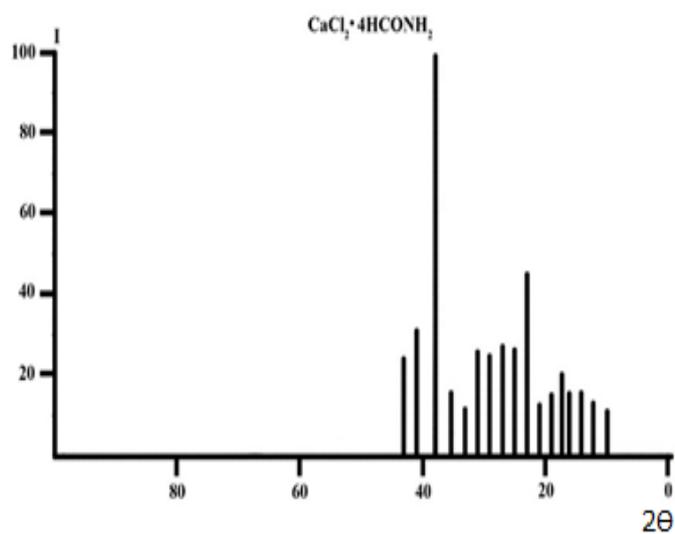


Рисунок 3.47 - Штрихрентгенограмма соединения  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCONH}_2$

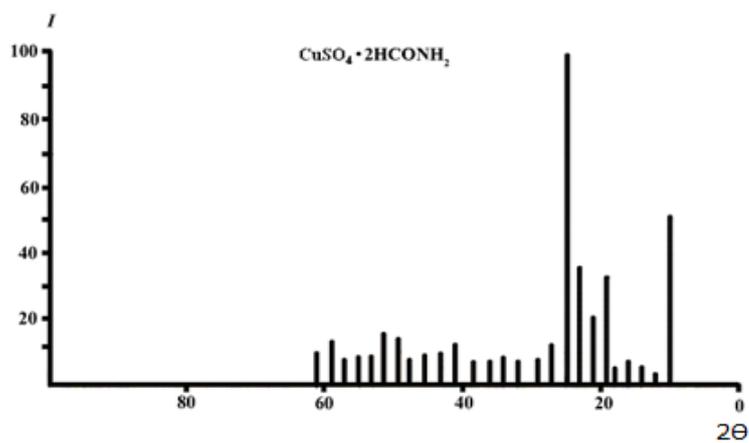


Рисунок 3.48 - Штрихрентгенограмма соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCONH}_2$

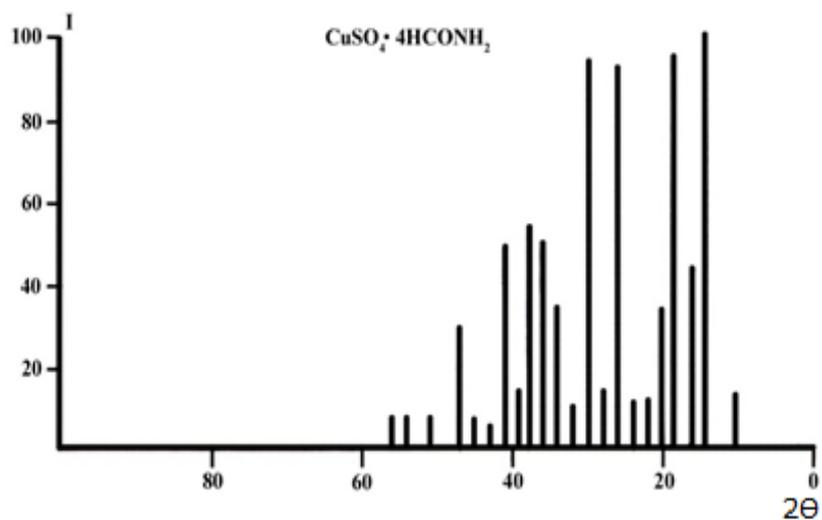


Рисунок 3.49 - Штрихрентгенограмма соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$

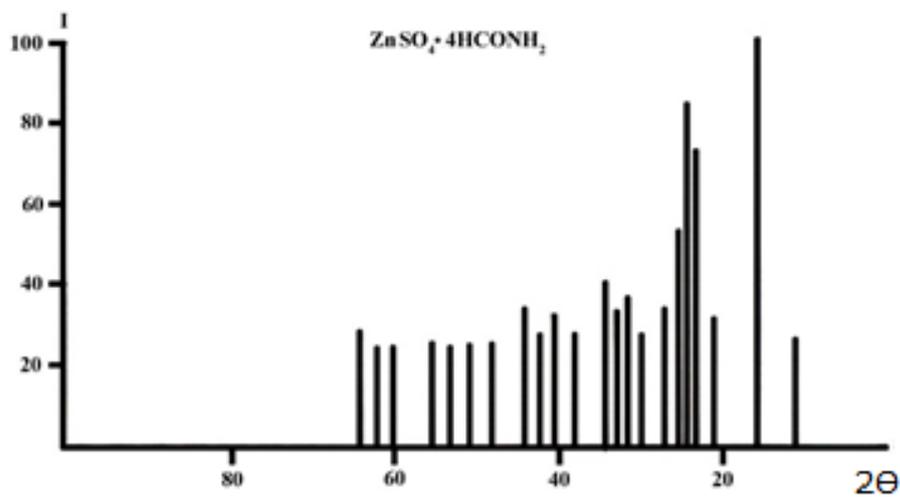


Рисунок 3.50 - Штрихрентгенограмма соединения  $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{HCONH}_2$

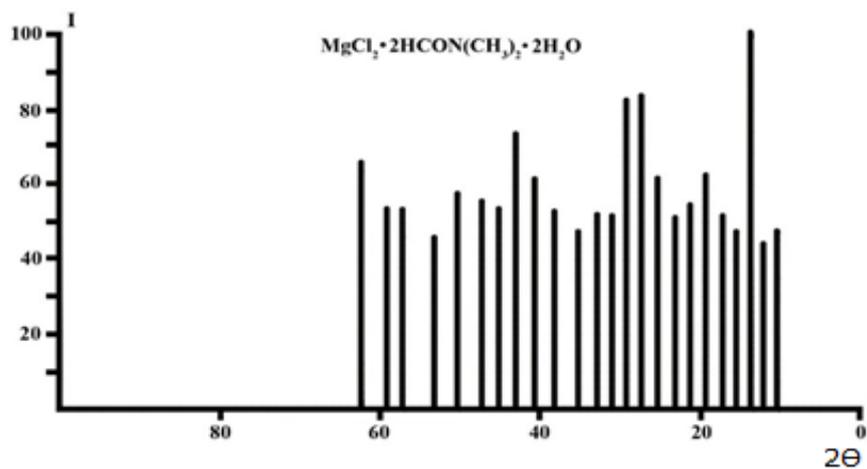


Рисунок 3.51 - Штрихрентгенограмма соединения  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

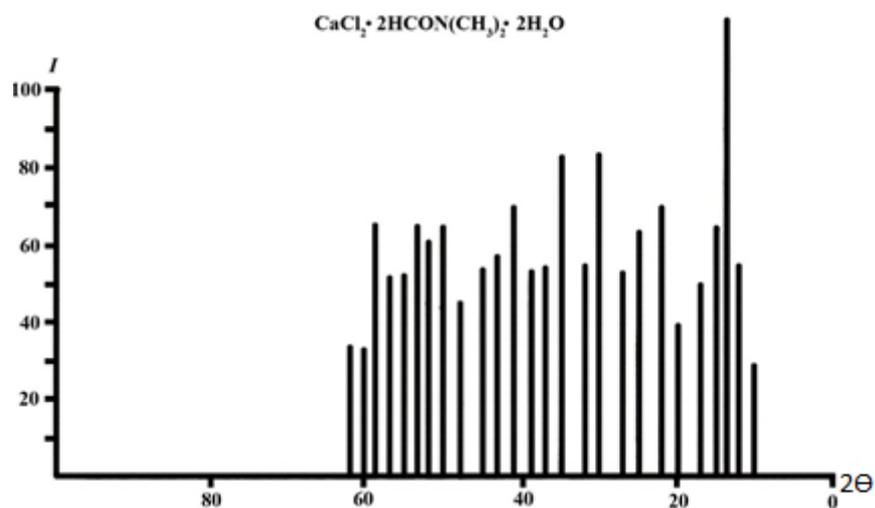


Рисунок 3.52 - Штрихрентгенограмма соединения  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

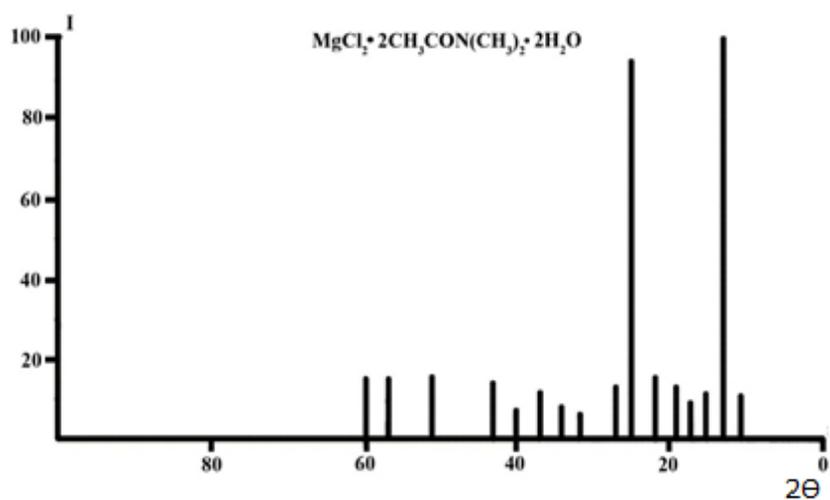


Рисунок 3.53 - Штрихрентгенограмма соединения  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

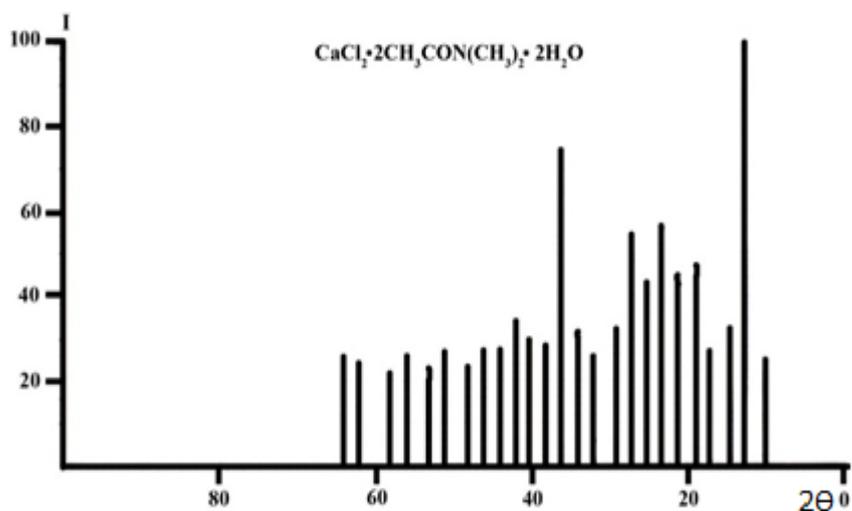


Рисунок 3.54 - Штрихрентгенограмма соединения  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

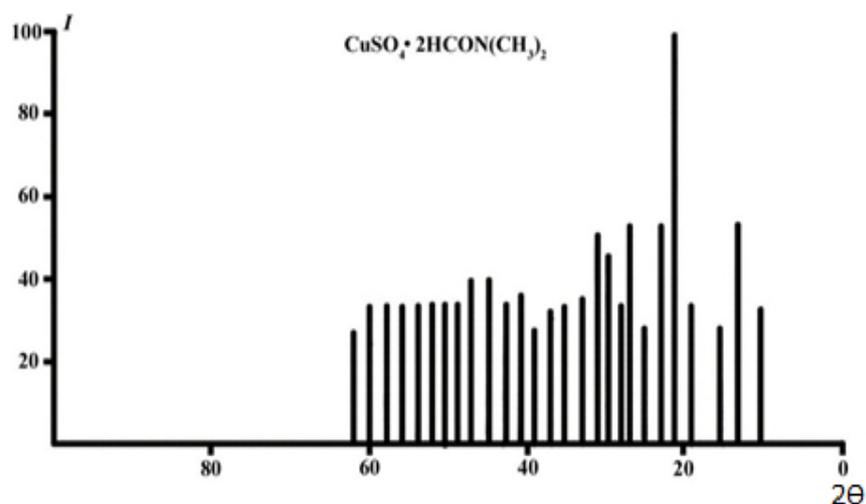


Рисунок 3.55 - Штрихрентгенограмма соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

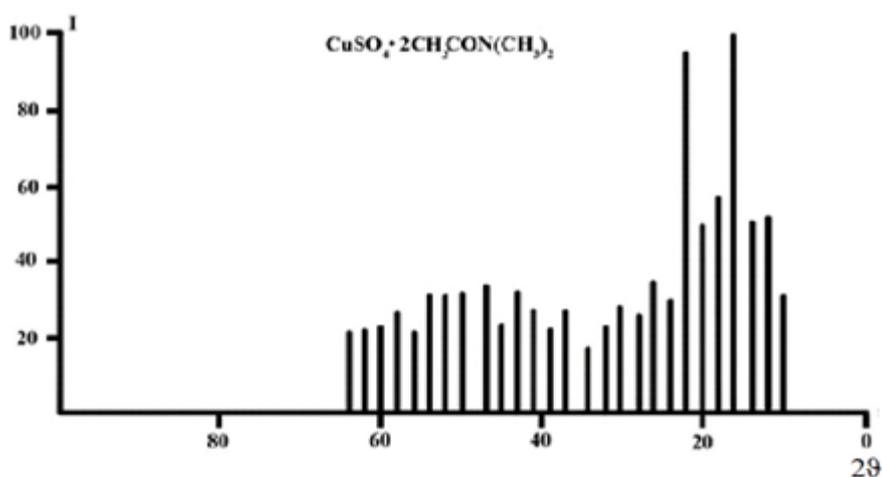


Рисунок 3.56 - Штрихрентгенограмма соединения  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$

Массу одной ячейки можно вычислить по следующему уравнению:

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

где  $V$  - объем ячейки в  $\text{Å}^3$  ( $V \cdot 10^{-24}$  – в  $\text{см}^3$ ),  $\rho$  - плотность в  $\text{г}/\text{см}^3$ , определенная тем или иным физическим способом.

С другой стороны, масса той же ячейки есть произведение массы молекулы на число формульных единиц:

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

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

Иными словами,

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

Откуда

$$Z = V \cdot \rho / M \cdot 1,64 \cdot 10^{-24} \quad (3.4) [135]$$

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 называются 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,  $\text{см}^3$ ;  $m$ - атомная единица массы ( $1,64 \cdot 10^{-24} \text{г}$ )

Для вещества с неискаженной структурой рентгеновская плотность ( $\rho_{\text{рент.}}$ ) совпадает с плотностью вещества  $\rho$ . Если в решетках встречаются дефекты, эти плотности могут несколько различаться [136]. 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 3.33 – Параметры элементарных ячеек и типы кристаллических решеток соединений

№	Соединение	Тип решетки	Параметры элементарной ячейки, Å			Объем рент. ячейки	Число форм. единиц	РФ плотность, г/см <sup>3</sup>	Эксп. плотность, г/см <sup>3</sup>
			а	в	с	V (Å <sup>3</sup> )	Z	ρ (рент.)	ρ (эксп.)
1	MgCl <sub>2</sub> ·4HCONH <sub>2</sub>	моноклинная	5,89	7,572	8,194	176,7	1	2,26	2,29
2	MgCl <sub>2</sub> ·2HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	моноклинная	7,864	8,977	9,672	641,8	2	1,34	1,38
3	MgCl <sub>2</sub> ·2CH <sub>3</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	моноклинная	7,356	8,212	9,366	316,88	2	1,68	1,73
4	CaCl <sub>2</sub> ·4HCONH <sub>2</sub>	моноклинная	8,664	9,271	10,228	321,35	3	1,76	1,86
5	CaCl <sub>2</sub> ·2HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	моноклинная	7,767	8,171	8,623	182,23	2	1,72	1,77
6	CaCl <sub>2</sub> ·2CH <sub>3</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	моноклинная	7,947	8,833	9,554	358,8	2	1,58	1,63
7	CuSO <sub>4</sub> ·2HCONH <sub>2</sub>	триклинная	7,242	9,52	10,64	733,6	4	2,38	2,58
8	CuSO <sub>4</sub> ·4HCONH <sub>2</sub>	триклинная	6,082	7,007	9,887	420,9	2	2,69	2,76
9	CuSO <sub>4</sub> ·2HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	триклинная	5,527	9,463	10,47	547,05	2	1,94	1,97
10	CuSO <sub>4</sub> ·2CH <sub>3</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	триклинная	8,886	9,767	11,53	999,68	3	1,70	1,75
11	ZnSO <sub>4</sub> ·4HCONH <sub>2</sub>	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, кальция и сульфатов меди, 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 рисунок 3.57.

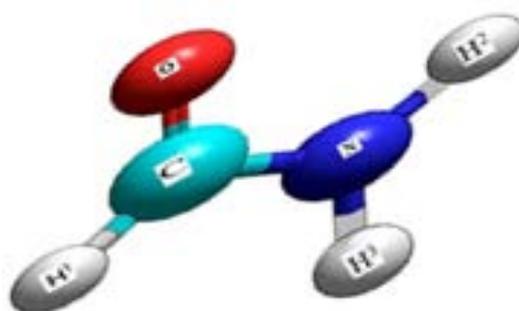


Рисунок 3.57 - Оптимизированная конфигурация HCONH<sub>2</sub>

Как видно из таблицы 3.34 рассчитанные значения эффективных зарядов на атомах молекулы формамида показывают, что отрицательные заряды сосредоточены на атомах кислорода, азота, углерода.

Таблица 3.34 – Эффективные заряды на атомах формамида и его комплексов [Mg(HCONH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], [Ca(HCONH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], [Cu(HCONH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], [Zn(HCONH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]

Комплексы	HCONH <sub>2</sub>	[Mg(HCONH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	[Ca(HCONH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	[Cu(HCONH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	[Zn(HCONH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]
Атом	Эффективные заряды				
O <sup>1</sup>	-0,395	-0,361	-0,317	-0,382	-0,324
N <sup>1</sup>	-0,038	-0,278	-0,265	-0,282	-0,267
C <sup>1</sup>	0,221	0,284	0,278	0,296	0,285
H <sup>1</sup>	0,081	0,224	0,036	0,026	0,038

N <sup>2</sup>	0,073	0,183	0,207	0,168	0,132
N <sup>3</sup>	0,057	0,155	0,122	0,124	0,156
Me		0,472	0,440	0,654	0,376

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. Однако известно, что амидные атомы азота ввиду стерических фактов менее склонны к образованию прочных координационных связей с металлами. Наибольшее сосредоточение отрицательного заряда ( $-0,395e^-$ ) наблюдается, как и ожидалось, на атомах кислорода. Поэтому молекула формамида, координируется к атому металла- комплексообразователя в первую очередь через атом кислорода. Эти предположения подтверждаются и при расчете геометрической структуры комплексов хлоридов магния, кальция и сульфатов меди и цинка с формамидом.

Молекулярное строение комплексов  $[Mg(HCONH_2)_4]$ ,  $[Ca(HCONH_2)_4]$ ,  $[Cu(HCONH_2)_4]$ ,  $[Zn(HCONH_2)_4]$  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 магния, кальция и сульфатов меди, цинка с формамидом методом ZINDO/1 [137].

Равновесные конфигурации комплексов показаны на рисунках 3.58 - 3.61.

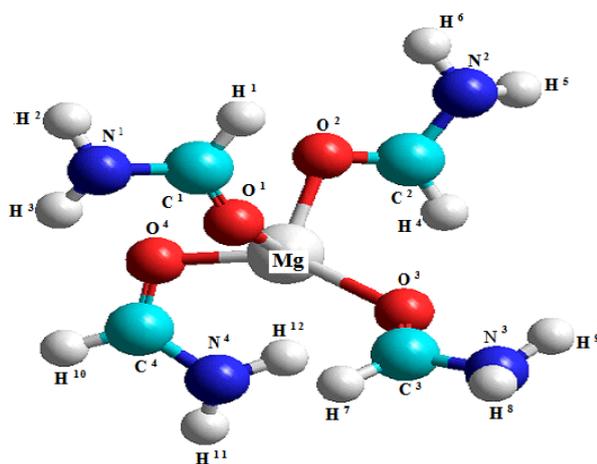


Рисунок 3.58 - Оптимизированная конфигурация комплекса  $[\text{Mg}(\text{HCONH}_2)_4]$

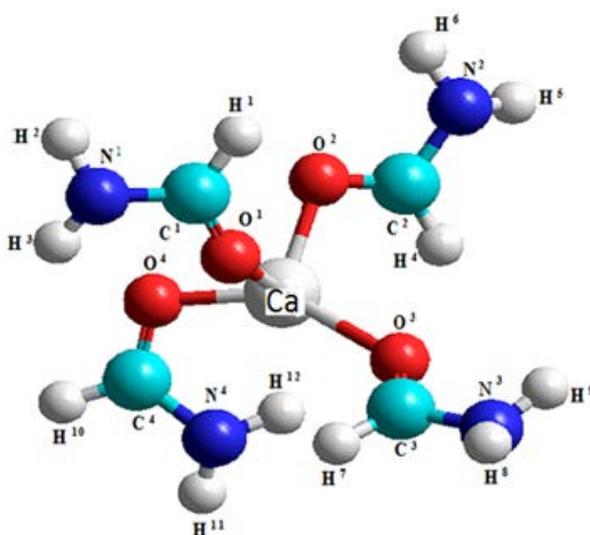


Рисунок 3.59 - Оптимизированная конфигурация комплекса  $[\text{Ca}(\text{HCONH}_2)_4]$

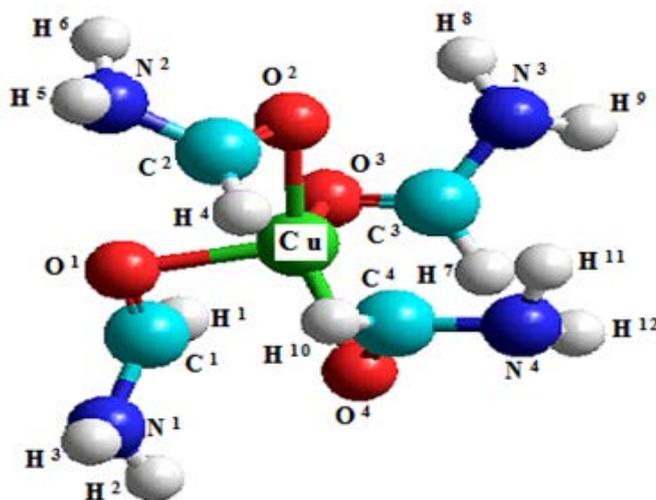


Рисунок 3.60 - Оптимизированная конфигурация комплекса  $[\text{Cu}(\text{HCONH}_2)_4]$

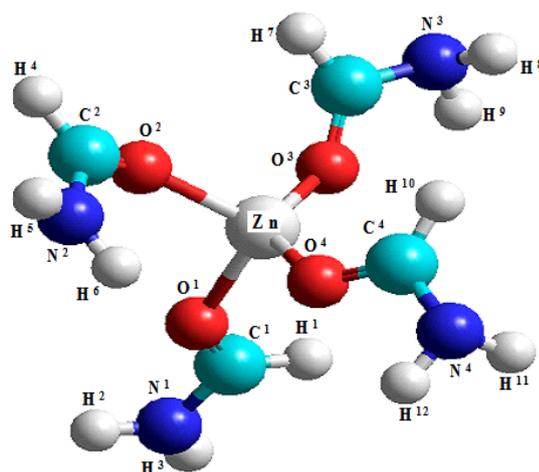


Рисунок 3.61 - Оптимизированная конфигурация комплекса  $[\text{Zn}(\text{HCONH}_2)_4]$

Как видно из таблицы 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.

Длины связей CN удлиняются при координации на 0,003, 0,002, 0,003, и 0,004 Å. Длины связей CH и NH претерпевают незначительные изменения. Также изменения подвергаются валентные углы, образованные связью CO. Валентные углы NCO уменьшается 117° до 112, 108, 113, 109° в комплексных соединениях. Угол HCN в соединениях уменьшается от 117° до 114°, 115°, в соединении  $[\text{Mg}(\text{HCONH}_2)_4]$ ,  $[\text{Ca}(\text{HCONH}_2)_4]$ ,  $[\text{Zn}(\text{HCONH}_2)_4]$ , а в соединении  $[\text{Cu}(\text{HCONH}_2)_4]$  увеличивается от 117 до 119°.

Молекулы формамида координируется монодентатно к центральному атому металлов через атом кислорода карбонильных групп. Таким образом, рассчитанные результаты показывают (несмотря 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 3.35 –Рассчитанные геометрические параметры комплексов  
 [Mg(HCONH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], [Ca(HCONH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], [Cu(HCONH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], [Zn(HCONH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]

Комплексы		HCONH <sub>2</sub>		[Mg(HCONH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]		[Ca(HCONH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]		[Cu(HCONH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]		[Zn(HCONH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	
Углы, градусы	Связи	∠	r, Å	∠	r, Å	∠	r, Å	∠	r, Å	∠	r, Å
∠O <sup>1</sup> C <sup>1</sup> N <sup>1</sup>	OC	117,705	1,0969	112,623	1,1022	108,708	1,1087	113,644	1,1185	109,10	1,1189
∠H <sup>1</sup> C <sup>1</sup> N <sup>1</sup>	H <sup>1</sup> C	117,981	1,0886	114,108	1,0887	114,567	1,4464	119,223	1,4462	115,346	1,4766
∠O <sup>1</sup> C <sup>1</sup> H <sup>1</sup>	CN	124,314	1,246	111,143	1,209	115,181	1,188	114,102	1,194	113,943	1,198
∠C <sup>1</sup> N <sup>1</sup> H <sup>2</sup>	NH <sup>2</sup>	121,591	1,5183	114,235	1,5186	101,549	1,4867	110,698	1,4871	108,052	1,4149
∠C <sup>1</sup> N <sup>1</sup> H <sup>3</sup>	NH <sup>3</sup>	120,596	1,099	114,444	1,0995	114,875	1,0876	112,514	1,0875	109,471	1,0976
∠H <sup>2</sup> N <sup>1</sup> H <sup>3</sup>	-	117,812	-	103,464	-	101,219	-	108,078	-	108,083	-
∠CO <sup>1</sup> Me	Me O	-	-	111,165	1,0719	114,479	1,0884	109,840	1,0883	109,475	1,0987

## ВЫВОДЫ

1. Установлено образование одиннадцати новых комплексных соединений щелочноземельных и d-металлов с формамидом, диметилформамидом, диметилацетамидом трех типов:  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{L}$  (где L-  $\text{HCONH}_2$ ,  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ );  $\text{MeX} \cdot 4\text{HCONH}_2$  (Me – Mg, Ca, Cu, Zn, X-  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) и  $\text{MeX} \cdot 2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Me – Mg, Ca; L-  $\text{HCON}(\text{CH}_3)$ ,  $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ; X –  $\text{Cl}^-$ ).

2. Определены концентрационные границы образования, характер растворимости комплексов в насыщенных водных растворах и новые соединения выделены в виде устойчивых кристаллов.

3. Показано, что формамид-диметилформамид- и диметилацетамидные соединения плавятся с разложением. Процесс разложения сопровождается поглощением тепла и характеризуется определенными значениями убыли массы веществ, подтверждающей состав соединений. Синтезированные соединения характеризуются менее плотной упаковкой кристаллов, чем исходные соли. Растворяются в жидкостях с большой диэлектрической проницаемостью.

4. Выяснено, что молекулы формамида, диметилформамида, диметилацетамида в комплексах координированы к ионам металлов через кислород карбонильных групп. Это заключение сделано на основании изучения ИК – спектров поглощения соединений в области частот  $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ .

5. Рентгенографический анализ однозначно подтвердил кристалличность и индивидуальность синтезированных новых координационных соединений.

6. Квантово-химические расчеты комплексных соединений хлоридов магния, кальция и сульфатов меди, цинка подтверждают наличие связи металл-лиганд через атом кислорода.

6. Результаты испытаний показывают, 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  $MgCl_2 \cdot 2HCON(CH_3)_2 \cdot 2H_2O$  является эффективным и удобным в применении средством повышения сахаристости и урожайности корнеплодов сахарной свеклы. Новое комплексное соединение бис- (N, N-диметилформаид) сульфата меди (II) обладает высокой антигельминтной активностью (100%), низкой токсичностью ( $LD_{50}=804,5$  мг/кг). Рекомендован 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-диметилформаид) сульфата меди (II) показало, что максимально переносимая доза для белых мышей при пероральном введении составляет 400 мг/кг, среднее 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 это соединение соответствует классу малотоксичных соединений. Комплексное соединение обладает высокой антигельминтной активностью (100%) и низкой токсичностью. Патент зарегистрирован в Государственном реестре изобретений КР.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. **Органические** растворители [Текст]: физ. свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М.: ИЛ, 1958. – 520 с.
2. **Несмеянов, А. Н.** Начало органической химии [Текст] / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. – 2-е изд. – М.: Химия, 1974. – Кн. 1. – 624 с.
3. **Ottersen, T.** On the Structure of the Peptide Linkage. The structure of formamide and acetamide at  $-165^{\circ}\text{C}$  and an ab initio study of formamide, acetamide and N – methylformamide [Text] / T. Ottersen // Acta Chem. Scand. – 1975. – A. 29. – P. 939–944.
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. **Ladell, J.** The crystal structure of formamide [Text] / J. Ladell, B. Post // Acta Crystallogr. – 1954. – Vol 7. – N 8/9. – P. 559–564.
6. **Drakenberg, T.** The barrier to internal rotation in amides [Text] / T. Drakenberg, S. Forsen // J. Phys. Chem. – 1970. – 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. 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. **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. 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. **Fratiello, A.** 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. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. – М.: Сов. энцикл., 1990. – Т. 2 – 671 с.
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. **Закиров, Б. С.** Изучение растворимости в системе формамид – 45% карбамид + 55% нитрат аммония – вода [Текст] / Б. С. Закиров, С. Тухтаев, Б. М. Беглов // IV республиканская конф. по химии природных солей и удобрений: тез. докл. – Алма-Ата; Джамбул., 1977. – С. 141.
29. **Закиров, Б. С.** Политерма растворимости системы  $\text{HCONH}_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  [Текст] / Б. С. Закиров, С. Тухтаев, Б. М. Беглов // Журн. неорган. химии. –1978. – Т. 23, №. 7. – С. 1648–1700.
30. **Закиров, Б. С.** Политерма растворимости системы  $\text{HCONH}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  [Текст] / Б. С. Закиров, С. Тухтаев, Б. М. Беглов // Журн. неорган. химии. –1978. –Т. 23, № 3. – С. 843–845.
31. **Беглов, Б. М.** Политерма растворимости системы  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$  [Текст] / Б. М. Беглов, М. Р. Югай, С. Тухтаев // Журн. неорган. химии. –1980. –Т. 25, № 9. – С. 2580–2583.
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 диметилформамида** [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  $\text{Li}_2$  [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 ВИНТИ. – 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. **Югай, М. Р.** Политерма растворимости системы  $\text{HCONH}_2 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  [Текст] / М. Р. Югай, С. Тухтаев, Б. М. Беглов // Журн. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, № 2. – С. 581–583.
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. **Nardelli, M.** Su alcuni complessi di metalli bivalenti con molecole organiche ossigenate (formamide, acetamide, metilurea) [Text] / M. Nardelli, L. Coghi // Riserca Sci. – 1959. – Vol. 29, N 1. – P.134–138.
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 КиргССР. – 1970. – № 6. – С. 48–51.
45. **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.
- 46. Ходжаев, О. Ф.** Координационные соединения формамида ацетатами некоторых металлов [Текст] / О. Ф. Ходжаев, Т. А. Азизов, Н. А. Парпиев // Координацион. химия. – 1977. – Т. 3, №. 11. – С. 1710–1707.
- 47. Nardelli, M.** Complessi del cadmio con leamidi alifatiche [Text] / M. Nardelli, L. Cabalca, L. Coghi // Ricerca Sci. – 1957. – A. 27, N 7. – P. 2144–2148.
- 48. Weiss, R.** Sterlochimie du cadmium dans le dichlorure de cadmium diformamide  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$  [Text] / R. Weiss, A. Mitschler, J. Fischer // Bull. Soc. Chem. France. – 1966. – N 3. – P. 1001.
- 49. Эристави, Д. И.** Комплексные соединения некоторых металлов с формамидом и N – метилформамидом [Текст] / Д. И. Эристави, Г. В. Цинцадзе, Л. Б. Кереселидзе // Тр. Гос Пед. институт им. В.И. Ленина. – 1970. – Т. 136, № 1. – С. 37–44.
- 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.** О взаимодействии в системе  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$  [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  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$  [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. 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 координационные соединения** 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. Япрынцева, 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. Координационные** соединения некоторых металлов с N, N-диметилформамидом и диметилсульфоксидом [Текст] / Г. В. Цинцадзе, Э. А. Квезерели, Э. П. Доскопуло [и др.] // Тр. Грузин. политехн. ин-та. – 1972. – № 1 (149). – С. 5–8.
- 66. Цинцадзе, Г. В.** О строении кристаллов транс-диселеноцианотетрадиметилформамид никеля (II) и транс-диселеноцианотетрадиметилформамид кобальта (II) [Текст] / Г. В. Цинцадзе, М. А. Порай-Кошиц, А. С. Анцышкина // Журн. структур. химии. – 1964. – Т. 5, № 1. – С. 148–152.
- 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. Анцышкина // Журн. структур. химии. – 1964. – Т. 5, № 5. – С. 796–801.
- 68. Prabhakaran, S. P.** Dimethylsulphoxide and dimethylformamide complexes of Mn (II) perchlorate [Text] / S. P. Prabhakaran, S. 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. **Варфоломеев, М. Б.** Аддукты перренатов редкоземельных элементов, лантана и иттрия с диметилформамидом [Текст] / М. Б. Варфоломеев // Журн. неорган. химии. – 1973. – Т.18, № 3. – С. 669–672.
74. **Горобейн, Е. Я.** Сольватокмплексы йодидов щелочноземельных элементов с диметилформамидом [Текст] / Е. Я. Горобейн, В. В. Скопенко, Т. Д. Заика // Журн. неорган. химии. – 1973. – Т.18, № 1 – С. 54–56.
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. неорган. 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. Paulette, H.** Structure de bis [ $\mu$ -(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. **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. **Харитонов, Ю. Я.** Анализ нормальных колебаний координированного ацетамида [Текст] / Ю. Я. Харитонов, А. Ю. Цивадзе, А. Н. Смирнов // Координац. химия. – 1975. – Т. 1. – С. 214.
88. **Попов, Е. М.** Колебательные спектры и силовые поля простейших амидов [Текст] / Е. М. Попов, В. Н. Желтова, Г. А. Коган // Журн. структур. химии. – 1970. – Т. 11. – С. 1053.
89. **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  $\text{PdCl}_2$  et  $\text{PtCl}_2$  [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 строения модели комплекса  $\text{ZnCl}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  [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. **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. Исследование** взаимодействия хлорида магния с амидом муравьиной кислоты [Текст] / С. А. Сапалова, А. А. Абдрасулова, Т. Б. Байдинов [и др.] // Изв. ВУЗов. – 2014. – № 5. – С.70–72.
- 109. Системы хлорид (сульфат) магния-N,N-диметилформамид-вода при 25<sup>0</sup>С** [Текст] / Н. Д. Махмадназарова, С. А. Сапалова, Б. С. Намазова [и др.] // Вестн. Кырг. Нац. ун-та. Сер. 5: Труды молодых ученых. – Бишкек, 2007. – Вып. 1: Естественные науки. – С. 250–252.
- 110. Иманакунов, Б. И.** Взаимодействие ацетамида с неорганическими солями [Текст] / Б. И. Иманакунов. – Фрунзе: Илим,1976. – 157 с.
- 111. 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 // Вестн. Кырг. Нац. ун-та им. Ж. Баласагына. Спец. вып. – Бишкек, 2015. – С. 223–227.
- 112. 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 // Вестн. Кырг. Нац. ун-та. Сер. 5: Труды молодых ученых. – Бишкек, 2007. – Вып. 1: Естественные науки. – С. 250–252.
- 113. Тройные системы** из хлоридов магния, кальция, N, N-диметилацетамида и воды при 25<sup>0</sup>С [Текст] / А. Д. Мураталиева, Т. Б. Байдинов, Б. С. Намазова [и др.] // Вестн. Кырг. Нац. ун-та. Сер. 5: Труды молодых ученых. – Бишкек, 2007. – Вып.1: Естественные науки. – С. 265–269.
- 114. Сапалова, С. А.** Взаимодействие сульфата меди с амидами [Текст] / С. А. Сапалова // Вестн. Иссык-Кул. ун-та. – Каракол, 2010. – № 26. – С. 212–217.
- 115. 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. – Вып. 7, № 3(35). – С. 50–60.
- 116. 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.
- 117. Suzuki, I.** Infrared Spectrum and normal vibrations of Formamide: HCONH<sub>2</sub>, HCOND<sub>2</sub>, DCONH<sub>2</sub>, DCOND<sub>2</sub> [Text] / I. Suzuki // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1960. – Vol. 23, N 4. – P. 1359–1365.
- 118. 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.
- 119. 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.
- 120. Байдинов, Т. Б.** ИК спектроскопические исследования соединений формамида с солями двухвалентных металлов [Текст] / Т. Б. Байдинов, С. А. Сапалова, Б. С. Намазова // Проблемы современной науки и образования. – М., 2016. – № 19 (61). – С.17–20.
- 121. 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.
- 122. 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.

123. **Накамото, К.** ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений [Текст] / К. Накамото; пер. с англ. Л. В. Христенко. – М.: Мир, 1991. – 535 с.
124. **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.
125. **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.
126. **Nyquist R. A.** The structural configuration of some secondary acetamides in dilute CCl<sub>4</sub> solution [Text] / R. A. Nyquist // Spectrochim. Acta. – 1963. – Vol.19. – P. 509.
127. **Suzuki, I.** Solvent effect on the infrared absorptions of N-metylacetamide in the region of the NH streectching frevquency [Text] / I. Suzuki // J. Chim.Phys. – 1960. – Vol .32. – P.1263.
128. **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.
129. **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.
130. **Сапалова, С. А.** Колебательные спектры комплексов хлоридов магния и кальция с диметилформаидом и диметилацетамидом [Текст] / С. А.Сапалова // Изденіс =Поиск. – Алматы, 2013. – № 3(1). – С. 5–11.
131. **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.

132. Сапалова, С. А. Дифференциально-термический анализ металлоамидных комплексов двухвалентных металлов [Текст] / С. А. Сапалова, Т. Б. Байдинов, Б. С. Намазова // Интернет-журн. ВАК Кырг. Респ. – 2012. – № 3. – С. 12–20.
133. Ковба, Л. М. Рентгенофазовый анализ [Текст] / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. – М.: Наука, 1976. – 238 с.
134. 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.
135. Горелик, С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ [Текст] / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М.: Metallurgy, 1970. – 370 с.
136. Егоров-Тисменко, Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия [Текст] / Ю. К. Егоров-Тисменко. – М.: КДУ, 2014. – 588 с.
137. Hyper Chem. 7.0 Copyright 2005, Hyper Cube, Inc.
138. Юдин, А.Л. Лабораторный практикум: Квантово-химическое моделирование соединений в пакете Hyper Chem. [Текст] / А.Л. Юдин Учебно-методическое пособие – Кемерово: 2013.- 175с.