

Байдинов Т.Е., Абакирова А.Б., Намазова Б.С.

СИСТЕМА НИТРАТ НИКЕЛЯ - МЕТИЛЕНДИАЦЕТАМИД - ВОДА ПРИ 298 К

T.E. Baidinov, A.B. Abakirova, B.S. Namazova

THE SYSTEM OF NITRATE COBALT - METHYLENDIACETAMIDE - WATER AT 298K

УДК: 541.123.3

Методами растворимости, ДТА, ИК спектроскопии исследованы равновесия и твердые фазы в системе нитрат кобальта - метиленацетамид - вода при 298К Установлено образование конгруэнтно растворимого соединения  $Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$ , в котором донором электронов глужит атом кислорода карбонильной группы метиленацетамид.

The equilibriums and hard phases of the system nitrate cobalt- methylenediacetamide - water in 298K has been researched by methods of solubility, DTA and UR spectroscopy. The establishment if formation congruently solubility of compound  $Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$ , in which donor of electrons appeared ixygen's atom of carbonyl group methylenediacetamide.

Интерес к синтезу и исследованию физико-химических ствойств координационных соединений неорганических солей с мидами карбоновых кислот вызван наличием у них жологически активных свойств. Они используются в качестве стимуляторов роста и развития растений [1,2].

Целью настоящей работы являлась исследование ваимодействия нитрата никеля с метиленацетамидом  $C_5H_{10}O_2N_2$  в водных растворах, определение состава и области кристаллизации комплекса на

изотерме растворимости и изучение его свойств методами физико-химического анализа. Метилевдиацетамид является активным органическим лигавдом, содержит две пептидные фрагменты и может образовывать координационные соединения различного состава и строения.

Данные о взаимодействии нитрата никеля с метиленацетамидом в водной среде в литературе отсутствуют.

Исследование растворимости в системе  $Co(NG_3)_2$  - СДоКА -  $H_2O$  проводили в изотермических условиях в водном термостате при 298К. Равновесие в системе при непрерывном перемешивании смесей устанавливалось в течение 4 сут. В качестве исходных веществ использовали синтезированный нами по методике [3] метилевдиацетамид и гсксащдрат нитрата никеля марки «х.ч.». Метиленацетамид определяли то содержанию азота методом Кьельдаля [4], нитрат никеля - тригонометрическим методом в присутствии индикатора мурексвда [5].

Экспериментальные данные для переходных точек и составов жидкой и твердой фаз приведены в табл. 1. На основе экспериментальных данных построена изотерма растворимости по методу «остатков» Скрейнемакерса (рис. 1).

Таблица 1

Данные по растворимости в системе  $Ni(NO_3)_2 - C_5H_{10}N_2O_2 - H_2O$  при 298К

№	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердой фазы, масс. %		Молекулярный состав кристаллизующейся фазы	
	$Ni(NO_3)_2$	$C_5H_{10}N_2O_2$	$Ni(NO_3)_2$	$C_5H_{10}N_2O_2$		
1	50,00	-	62,86	-	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	
2	49,61	4,60	60,00	1,02		
3	49,38	8,57	61,00	1,11		
4	49,57	12,90	61,00	1,79		
5	51,04	19,21	60,38	3,97		
6	51,04	19,21	54,32	18,21	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$	
7	48,15	19,84	-	-		
8	43,40	20,61	-	-	$Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$	
9	39,30	22,38	38,50	48,30		
10	34,70	24,17	37,62	49,16		
11	30,48	26,00	36,90	49,00		
12	27,40	28,00	36,38	50,07		
13	24,21	30,57	35,41	49,53		
14	21,00	33,82	35,33	50,90		
15	18,89	36,74	34,60	51,00		
16	16,41	43,60	34,88	52,64		
17	16,41	43,60	22,93	69,04		$Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O + C_5H_{10}N_2O_2$
18	16,41	43,60	7,29	75,66		
19	11,56	40,21	4,14	79,00		$csh,0n2o2$
20	6,74	37,53	2,01	80,60		
21	-	35,68	-	-		

Как видно из диаграммы, изотерма растворимости характеризуется тремя ветвями кристаллизации. Крайние две ветви (точки 1-5 и 18-21) соответствуют кристаллизации в твердую фазу из насыщенных растворов шестиводного нитрата никеля и метиленацетамида. Точка 6 является эвтонической, а 17 переходная и характеризуется содержанием в жидкой фазе соответственно нитрата никеля 53,20; 15,44 и метиленацетамида 20,79; 43,57%. Средняя ветвь (точки 7-16) отвечает выделению в твердую фазу конгруэнтно растворимого соединения состава  $Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$ . Состав соединения  $Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2$ , найденного экспериментально:  $Ni(NO_3)_2$  - 54,21%;  $C_5H_{10}N_2O_2$  - 38,06%,  $H_2O$  - 7,40 очень близок к теоретически рассчитанному составу:  $Ni(NO_3)_2$  - 54,3 %; CNA - 38,16 %,  $H_2O$  - 7,53%.

Для идентификации полученного комплекса нами изучены физико-химические свойства, в частности сняты ИК спектры поглощения и термогравиграмма. Ик спектры поглощения сняты в области 400-4000  $cm^{-1}$  на спектрометре UR-20 в виде таблетки с бромистым калием. ИК спектры поглощения комплекса представлены на рис.2, а значения характеристических частот приведены в табл.2. Отнесение частот проведено с учетом литературных данных [6,7].

В ИК спектре поглощения соединения  $Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$  наблюдается понижение

частот валентных колебаний карбонильной группы  $\nu(CO)$  на 27  $cm^{-1}$ , а частоты валентных колебаний  $\nu(CN)$  повышены на 41  $cm^{-1}$  по сравнению с незакомплексованным метиленацетамидом. Такой характер изменения спектров позволяет говорить о том, что координация метиленацетамида осуществляется через атом кислорода карбонильной группы.

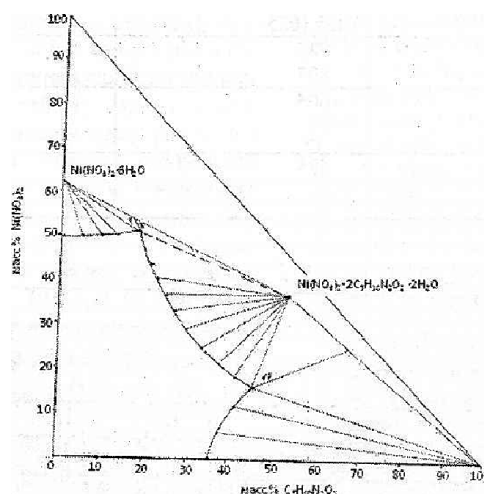


Рис.1. Изотерма растворимости системы  $Co(NO_3)_2 - C_5H_{10}N_2O_2 - H_2O$  при 298 К

Таблица 2

Колебательные частоты (см<sup>-1</sup>), найденные на ИК-спектрах поглощения метиленацетамида, нового соединения и их отнесение

Отнесение	$CH_3CONHCH_2HNOCCCH_3$ ( $C_5H_{10}O_2N_2$ )	$Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$
$\nu_{as}(NH) + \nu_{as}(OH)$	3415 3351	3385
$\nu_s(NH) + \nu_s(OH)$	3190	3240
$\nu_s(CH_2) + \nu_s(CH)$	2890	2885
$\nu(CO)$	1700	1673
$\delta(H_2O)$	-	-
$\delta(NH_2)$	1595	1595
$\nu(CN)$	1379	1420
$\delta_s(CH_3)$	1320	1335
$\delta(CCN)(CN)$	1280	
$\nu(CN) \delta(NH)$	1150	1140
$\rho(CH_2)$	1065	1030
$\rho(NH_2)$	1015,1025	-
$\nu(CCN) \nu(CC)$	925 897	892
$\nu(CCN) \delta(NCO)$	605	650
$\delta(CCN) (CCO),(OCN)$	435	465

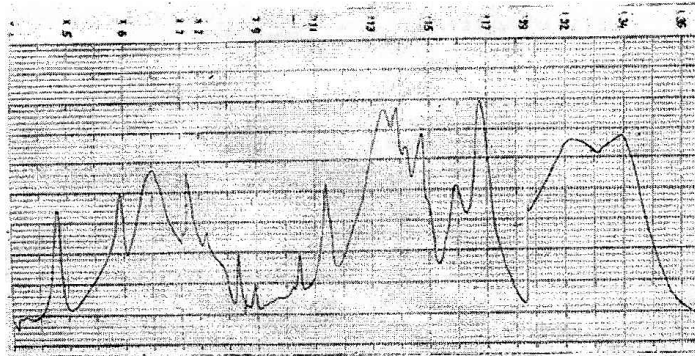


Рис.2. ИК спектры поглощения соединения  $Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$

Термогравиметрический анализ выполнен на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей с плагина-платинородиевой термопарой до  $1000^\circ$  при скорости нагрева  $10$  град/мин (рис.3).

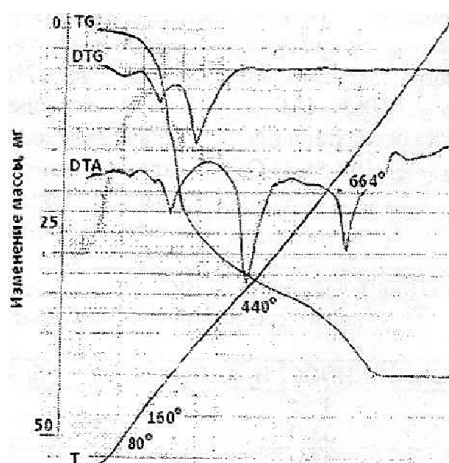


Рис.3. Дериватограмма  $Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$

Таблица 3

Данные термического анализа комплексного соединения нитрата кобальта с метиленацетамидом

№	Соединение	Навеска образца, мг	Термо-эффект $^\circ C$	Убыль массы, мг	Общая убыль массы, %	Процессы, происходящие в веществе при нагревании
1	$Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$	200	80	4,0	2,0	Плавление с частичной дегидратацией
			160	119	61,5	Дегидратация и отщепление молекул метиленацетамида
			440 664	45	84,0	Окисление нитрата никеля. Остаток оксид никеля

Термограмма соединения  $Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_5H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2O$  имеет сложный вид и характеризуется наличием нескольких эндотермических эффектов при  $80, 160, 201, 440$  и  $764^\circ C$ . (табл.3). При эндотермическом эффекте ( $80^\circ C$ ) соединение одновременно с дегидратацией начинает разлагаться. В следующих эндотермических эффектах  $160$  и  $201$  ГС происходит дальнейшая дегидратация и полное удаление молекул метиленацетамида. Это подтверждается убылью массы, которая, согласно кривой термогравиметрии составляет  $123$  мг. В интервале температур  $440$  и  $664^\circ C$  проявляются эффекты окисления нитрата никеля до оксида никеля.

**Литература:**

1. А.с. №843913 СССР. Стимулятор роста хлопчатника/Б.И. Иманакунов, С.И.Чертков, Б.Т. Байдинов, С.А. Казыбаев, П.Т. Юн, А Бердиев, В.М.Черткова; Ин-т неорганич. и физич. химии АН Кирг. ССР. - №2892210; Заявл. 07.03.80. Бюлл. №25 - 4 с.

2. А.с. №869735 СССР. МКЛ<sup>3</sup> А 01N 59116. Стимулятор роста хлопчатника. / Б.И. Иманакунов,  
3. С.И. Чертков, Намазова Б.С., С.А. Казыбаев, П.Т. Юн, Б.Т. Байдинов, А Бердиев, В.М.Черткова; Ин-т неорганич. и физич. химии АН Кирг. ССР. -№2887539/30-15; Заявл. 26.02.80. Опубл.07.10.81. Бюлл. №37 -4 с.  
4. Уокер Дж. Ф. Формальдегид. - М.: Госхимиздат, 1957.- С.326.  
5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970. - 255 с.  
6. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. -2-изд., пер., дополн.- М.: Химия, 1980. - 487 с.  
7. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. - 596с.  
8. Цинцадзе М.Г., Харитонов Ю.Я., Цивацзе А.Ю., Кузнецов С.Л., Церетели К.Н. Расчет и интерпретация колебательных спектров формамвада, N, N-диметилформамида, ацетамида, НЫ-диметилацетамида и комплексов иодида цинка на их основе. //Координационная химия, Т.22. №7. 1996, -С.524-533.

Рецензент: к.хим.н., профессор Молдобаев С.М.