УДК 546.06 Вестник СПбГУ. Сер. 4. Т. 3 (61). 2016. Вып. 3

Н. Т. Шайкиева[1], *С. О. Кадыркулова*[2], *Ж. Т. Ахматова*

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $Zn(HCO_2)_2$—$NH(CONH_2)_2$—H_2O ПРИ 25°С И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В НОВОЙ ТВЁРДОЙ ФАЗЕ

[1] Кыргызско-турецкий университет «Манас», Кыргызстан, 720042, Бишкек, пр. Мира, 56
[2] Кыргызская государственная медицинская академия, Кыргызстан, 720020, Бишкек, ул. Ахунбаева, 92
[3] Институт химии и химической технологии НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй, 267

Изотермическим методом исследована растворимость и природа твёрдых фаз в системе $Zn(HCO_2)_2$—$NH(CONH_2)_2$—H_2O при 25°С, в которой установлен концентрационный интервал кристаллизации нового инконгруэнтно растворимого соединения $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ с мольным соотношением 1 : 1 : 1. Индивидуальность нового соединения $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ подтверждена методами химического, рентгенофазового, дифференциального термического и ИК-спектроскопического анализов. В комплексном соединении координация лиганда осуществляется через атом кислорода карбонильной группы. Показано, что термолиз комплексного соединения — сложный многостадийный процесс, включающий стадии дегидратации и разложения комплекса. Конечным продуктом разложения является оксид цинка. По данным рентгенофазового анализа рассчитаны параметры элементарной ячейки a, b, c, d и hkl, величины межплоскостных расстояний и интенсивности пиков дифрактограмм. Полученное новое соединение $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ имеют ромбическую сингонию. Состав нового комплексного соединения, установленный химическим анализом, постоянен и хорошо соответствует теоретически рассчитанному составу. Библиогр. 4 назв. Ил. 3. Табл. 2.

Ключевые слова: биурет, формиат цинка, растворимость, рентгенофазовый анализ, термический анализ.

N. T. Shaykieva[1], *S. O. Kadirkulova*[2], *J. T. Ahmatova*[†]

COMPLEXATION IN SYSTEM $Zn(HCO_2)_2$—$NH(CONH_2)_2$—H_2O AT 25°C AND STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE NEW SOLID PHASE

[1] Kyrgyz-Turkish “Manas” University, 56, pr. Mira, Bishkek, 720042, Kyrgyzstan
[2] Kyrgyz State Medical Academy
[3] Institute of Chemistry and Chemical Technology, National Academy of Sciences of the Republic of Kyrgyzstan, Bishkek, 720071, Kyrgyzstan

The solubility and the nature of the solid phase in the system $Zn(HCO_2)_2$—$NH(CONH_2)_2$—H_2O at 25°C were investigated by isothermal method. The concentration range of crystallization of the new incongruently soluble compound $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ with molar ratio of 1 : 1 : 1 was set in system. The individuality of the new compound $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ was confirmed by chemical, X-ray, differential thermal analysis and IR spectroscopic analysis. It has been shown that, in a complex compound, the coordination of a ligand takes place through an oxygen atom in a carbonyl group. It is shown that the thermolysis of the complex compound is a complex multistage process, which includes stages of complex dehydration and decomposition. The final product of decomposition is zinc oxide. According to X-ray analysis a, b, c, d and hkl unit cell parameters, the value-spacings and intensities of the diffraction patterns of peaks were calculated. The resulting new compound $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ has orthorhombic syngony. The composition of the new complex compound set by chemical analysis, matches the theoretically calculated composition and has a constant composition. Refs 4. Figs 3. Tables 2.

Keywords: biuret, zinc formate, solubility, X-ray analysis, thermal analysis.

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2016

DOI: 10.21638/11701/spbu04.2016.309

Введение. В настоящее время активно развивается направление по получению координационных металлоорганических соединений, обладающих биологически активными свойствами.

Биурет является активным комплексообразующим лигандом, содержащим важнейшие структурные фрагменты — C=O- и NH-группы, — за счёт которых возможна координация с металлом.

Настоящее исследование является продолжением ранее выполненных работ по изучению взаимодействия формиатов переходных металлов с биуретом [1, 2].

Целью представленной работы является изучение взаимодействия формиата цинка с биуретом при 25°C. Так как комплексообразование в ряде случаев приводит к появлению новых полезных свойств у целевых продуктов, не наблюдаемых в исходных компонентах, то следует ожидать образования новых комплексов с весьма широким спектром их применения в промышленности и сельском хозяйстве.

Экспериментальная часть. Система изучена при 25°C в водяном термостате с электрическим подогревом HAAKE DL 30, в стеклянных сосудах, снабжённых специальной мешалкой, с масляными затворами. Колебание температуры не превышало ±0,2°C. Равновесие в системе при непрерывном перемешивании смесей устанавливалось в течение 7–8 ч. Ионы Zn^{2+} определяли обратным титрованием избытка трилона Б, в среде аммиачного буфера (pH = 10) с индикатором «эриохром чёрный» [3]. Содержание биурета находили по азоту методом Кьельдаля [4].

Рентгенофазовый анализ синтезированных веществ выполнен на порошковом дифрактометре ДРОН-3, на кобальтовом излучении при напряжении 30 кВ и анодном токе 30 А. Скорость сканирования составляла 1 град/мин.

Дериватограммы снимали на STA 449 F3 — дериватографе системы Паулик—Паулик—Эрдей в воздушной атмосфере в интервале температур 20–1000°C со скоростью нагрева 10 град/мин. Масса навески — 100 мг. Эталоном служил Al_2O_3.

ИК-спектры поглощения соединений в области 4000–400 $см^{-1}$ снимали на спектрофотометре FT-IR Model-400, Nicollet, в образцах, таблетированных с KBr.

Результаты и их обсуждение. Изотерма растворимости системы $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ (рис. 1, табл. 1) характеризуется наличием трёх ветвей кристал-

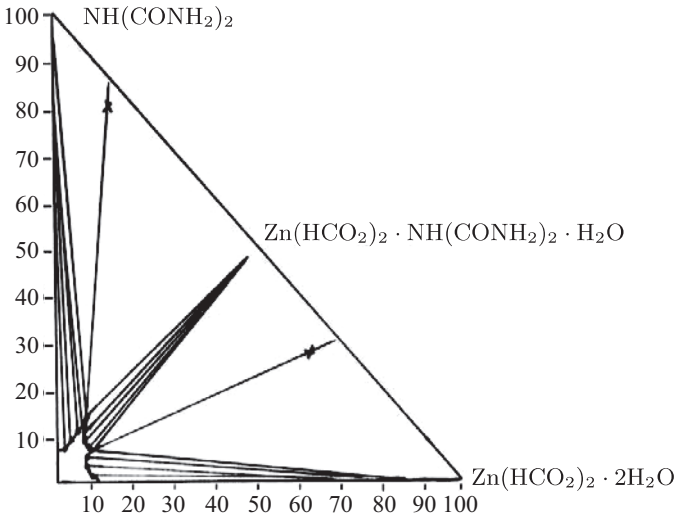

Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ при 25°C

лизации: крайние ветви соответствуют кристаллизации исходных компонентов — дигидрата формиата цинка и биурета, средняя ветвь соответствует кристаллизации нового гидратированного соединения $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$. Данное соединение кристаллизуется в концентрационных интервалах по формиату цинка 5,79–7,47 мас. %, по биурету 5,31–16,77 мас. %. Растворимость биурета под действием формиата цинка повышается почти в 4 раза, что косвенно свидетельствует об образовании нового химического соединения. Установленное соединение в воде растворяется инконгруэнтно. Химический анализ нового комплекса показал, что его состав соответствует содержанию компонентов: $Zn(HCO_2)_2$ — 47,7%; $NH(CONH_2)_2$ — 48%; H_2O — 4,3%, которое отвечает формуле $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$.

Таблица 1

Растворимость и состав твёрдых фаз в системе

Состав жидкой фазы			Состав твёрдой фазы			Кристаллизующаяся фаза
$NH(CONH_2)_2$	$Zn(HCO_2)_2$	H_2O	$NH(CONH_2)_2$	$Zn(HCO_2)_2$	H_2O	
5,70	1,84	92,46	88,12	0,97	10,91	$NH(CONH_2)_2$
6,42	3,20	90,38	83,71	1,06	15,23	$NH(CONH_2)_2$
14,57	4,36	81,07	97,50	2,25	0,25	$NH(CONH_2)_2$
15,05	6,57	78,38	80,47	13,09	6,44	
16,31	6,02	77,67	66,49	24,83	8,68	$Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot \cdot H_2O + NH(CONH_2)_2$
16,76	8,79	74,45	47,58	47,66	4,76	$Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot \cdot H_2O$
16,77	7,47	75,76	40,99	36,45	22,56	$Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot \cdot H_2O$
7,10	6,20	86,70	47,40	47,53	5,07	
6,10	6,20	87,70	47,60	47,20	5,20	$Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot \cdot H_2O$
5,31	5,79	88,90	47,31	47,30	5,39	
5,80	6,81	87,39	25,00	61,01	13,99	$Zn(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O + Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2$
5,07	6,97	87,96	27,11	63,47	9,42	
3,20	6,80	90,00	1,90	73,43	24,67	$Zn(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$
2,01	6,90	91,09	1,50	82,30	16,20	$Zn(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$

Новое комплексное соединение выделено в виде кристаллов, и изучены его физико-химические свойства.

В рентгенограммах нового соединения $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ в отличие от рентгенограмм исходных компонентов имеются характерные линии для него (табл. 2) и отсутствуют линии исходных компонентов. В рентгенограмме биурета наибольшая интенсивность, равная 100, проявляется для линии с межплоскостным расстоянием 3,0902 Å, в случае $Zn(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$ — 4,92 Å. В комплексном соединении $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$ наибольшая интенсивность, равная 100, проявляется при 3,1848 Å, т. е. в новом комплексе наибольшая интенсивность и расстояние между атомами отличаются, что доказывает его индивидуальность.

Таблица 2

Рентгенографические данные соединения $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$

$d_{эксп.}$, Å	$d_{расчёт}$, Å	Δd, Å	I, %	hkl
8,8143	8,8388	−0,0245	52,31	002
7,6178	7,6249	−0,0071	5,95	020
7,1379	7,1428	−0,0049	6,59	200
5,9160	5,8823	0,0337	3,61	003
5,5596	5,5555	0,0041	2,72	202
5,3550	5,3528	0,0022	2,12	122
5,0286	5,0000	0,0286	2,38	221
4,8593	4,8853	−0,026	4,89	031
4,5726	4,5980	−0,0254	4,89	301
4,5195	4,5454	−0,0259	4,68	310
4,2623	4,2107	0,0516	10	132
4,0094	4,0422	−0,0328	1,70	312
3,9190	3,9013	0,0177	1,06	203
3,8474	3,8096	0,0378	2,97	040
3,5998	3,5967	0,0031	2,55	313
3,5358	3,5267	0,0091	2,55	005
3,3675	3,3671	0,0004	6,80	204
3,3182	3,3296	−0,0114	5,53	323
3,1848	3,1023	0,0825	100	233
2,9941	2,9920	0,0021	5,48	333
2,9444	2,9386	0,0058	5,74	006
2,5317	2,5400	−0,0083	0,80	060

Рентгенограмма полученного комплексного соединения проиндицированы в предположении ромбической сингонии, с параметрами элементарной ячейки: $a = 14{,}2758$ Å, $b = 15{,}2356$ Å, $c = 17{,}6286$ Å;

Для определения координации лиганда с металлом-комплексообразователем было проведено ИК-спектроскопическое исследование.

ИК-спектры комплексного соединения (рис. 2) показали, что отмечается изменение в спектрах поглощения: валентные колебания $\nu_{a,as}$ (C=O) в области 1740 и 1710 см$^{-1}$ смещены в низкочастотную область, причём полоса поглощения валентных асимметричных колебаний ν_{as} (C=O) смещена сильнее, чем полоса симметричных. Данная полоса становится плечом полосы, соответствующей ν_s (C=O), и появляется в области 1667 см$^{-1}$. Наблюдается также смещение в высокочастотную область полосы поглощения валентного колебания ν (C−N) в области 1411 см$^{-1}$ на 28 см$^{-1}$ и проявляется в области 1450 см$^{-1}$, что указывает на ослабление связи C=O, при этом связь C−N укрепляется. Такие изменения позволяют сделать вывод о координации лиганда с ионом металла через атом кислорода карбонильной группы.

Изучение термической устойчивости показывает, что разложение полученного соединения сопровождается предварительным плавлением, плавление соединений сопровождается частичным разложением, причём разложение начинается с органической части (рис. 3).

Удаление кристаллизационной влаги начинается при температуре 70°C, убыль массы составляет 7,60%. При температурах 155–180°C наблюдается эндотермический эффект, который соответствует началу плавления комплекса и диссоциации биурета на

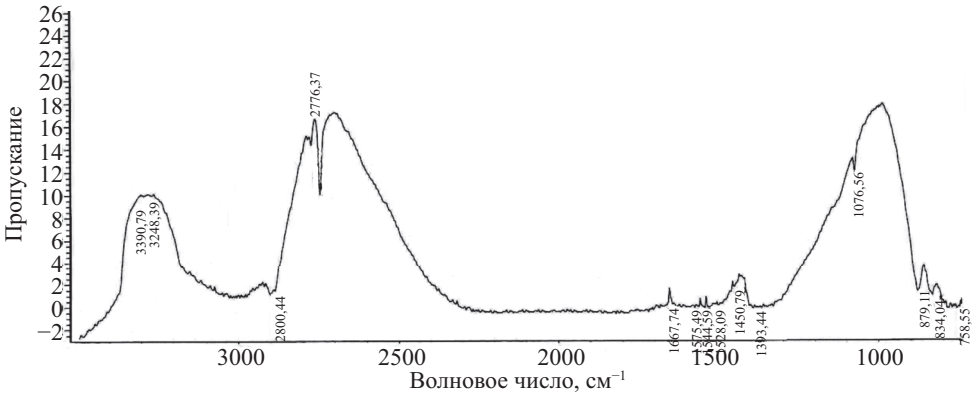

Рис. 2. ИК-спектры поглощения соединения $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$

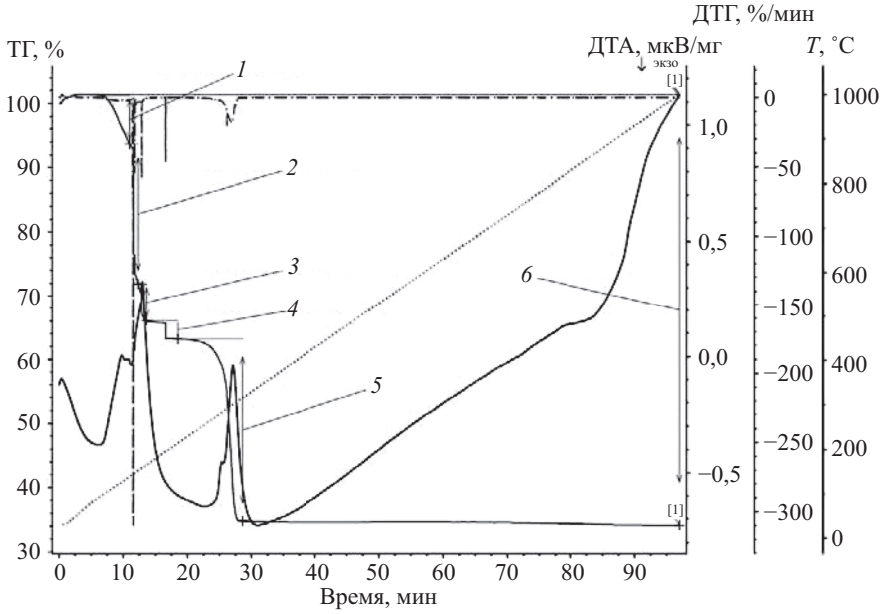

Рис. 3. Дериватограммма соединения $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$:
изменение массы, %: *1* — −7,60; *2* — −21,79; *3* — −5,83; *4* — −2,89; *5* — −51,36; *6* — 69,22

циануровую кислоту и карбамид, убыль массы составляет 21,79%. На кривой ДТА наблюдается эндо-эффект. В интервале температур 280–340°C происходит полимеризация циануровой кислоты и разложение до циановой кислоты с образованием аммелида. Далее происходит разложение аммелида с образованием меламина, аммиака, отвечающие полному разложению формиата цинка до оксида цинка (ZnO). Убыль массы составляет 51,22%, что подтверждается теоретически рассчитанному значению (50,19%).

Заключение. Исследования по изучению фазовых равновесий в системе с участием формиата цинка, биурета и воды установили образование инконгруэнтно растворимого нового соединения состава $Zn(HCO_2)_2 \cdot NH(CONH_2)_2 \cdot H_2O$. Кристаллизация данного соединения соответствует концентрациям по формиату цинка 5,79–7,47 мас. % и по биурету 5,31–16,77 мас. %. Рентгенограмма нового соединения содержит линии, которые

ни по интенсивности, ни по значениям межплоскостных расстояний не совпадают с набором линий исходных компонентов, и по результатам рентгенофазового анализа установлено, что новое комплексное соединение имеет ромбическую сингонию, параметры ячейки которой равны: $a = 14{,}2758$ Å, $b = 15{,}2356$ Å, $c = 17{,}6286$ Å. По результатам ИК-спектроскопического исследования установлено, что координация биурета в комплексе осуществляется через кислород карбонильной группы. Термический анализ нового соединения показывает, что комплексное соединение имеет индивидуальную температуру плавления и термопревращение.

Литература

1. *Шайкиева Н. Т., Ахматова Ж. Т., Кадыркулова С. О.* Исследование фазовых равновесий в тройной водно-солевой системе $Mn(HCO_2)_2$—$NH(CONH_2)_2$—H_2O при 25°C // Изв. вузов. Кыргызстан. 2012. № 1. С. 69–72.

2. *Шайкиева Н. Т.* Исследование фазовых равновесий в тройной водно-солевой системе $Cu(HCO_2)_2$—$NH(CONH_2)_2$—H_2O при 25°C // Вестн. КазНУ. Сер. химич. 2014. № 2 (74). С. 87–92.

3. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 259 с.

4. *Гиллебранд В. Р.* и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: ГХИ, 1960. 1111 с.

References

1. Shaykieva N. T., Ahmatova J. T., Kadirkulova S. O. Issledovanie fazovykh ravnovesii v troinoi vodno-solevoi sisteme $Mn(HCO_2)_2$—$NH(CONH_2)_2$—H_2O pri 25°C [Study of phase equilibria in the ternary aqueous-salty system $Zn(HCO_2)_2$—$NH(CONH_2)_2$—H_2O at 25°C]. *Izv. vuzov. Kyrgyzstan* [*Proceedings of the universities, Kyrgyzstan*], 2012, no 1, pp. 69–72. (In Russian)

2. Shaykieva N. T. Issledovanie fazovykh ravnovesii v troinoi vodno-solevoi sisteme $Cu(HCO_2)_2$—$NH(CONH_2)_2$—H_2O pri 25°C [Study of phase equilibria in the ternary aqueous-salty $Cu(HCO_2)_2$—$NH(CONH_2)_2$—H_2O at 25°C] *Vestn. KazNU. Ser. khimich.* [*KazNU Bulletin.Chemical series. Almaty, Kazakhstan*], 2014, no 2 (74), pp. 87–92. (In Russian)

3. Schwarzenbach G., Flashka G. *Kompleksonometricheskoe titrovanie* [*Complexometric titration*]. Moscow, Khimiia Publ., 1970. 259 p. (In Russian)

4. Hillebrand V. R. et al. *Prakticheskoe rukovodstvo po neorganicheskomu analizu* [*A practical guide for inorganic analysis*]. Moscow, GHI, 1960. 1111 p. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 16 июня 2016 г.

Контактная информация

Шайкиева Нурзат Турганбековна — преподаватель; e-mail: nurshay@mail.ru
Кадыркулова Салтанат Орозобаевна — кандидат химических наук;
e-mail: kadyrkulova_saltanat@mail.ru
Ахматова Жылдыз Токтосуновна (1957–2016) — кандидат химических наук.

Shaikieva Nurzat T. — lecturer; e-mail: nurshay@mail.ru
Kadyrkulova Saltanat O. — PhD; e-mail: kadyrkulova_saltanat@mail.ru
Akhmatova Zhyldyz T. (1957–2016) — PhD.