

**ЛЮТЕЦИЙ ХЛОРИДИ -НИКОТИНАМИД - СУУ ҮЧТҮК СИСТЕМАСЫНДАГЫ
ГЕТЕРОГЕНДИК ТЕНДЕШТИКТЕРДИ 30⁰С ДА ИЗИЛДӨӨ ЖАНА КАТУУ
ФАЗАЛАРДЫН
ФИЗИКАЛЫК-ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИ**

ЭРНИС КЫЗЫ З., ОСМОНОВА С.С., СУЛАЙМАНКУЛОВ К.С., БАЙДИНОВ Т.Б., БООБЕКОВА С.Б.

Ж.Баласагын атындагы Кыргыз улуттук университети

УДК 546.669 663.97 (575.2)(04)

Биологиялык жактан активдүү координациялык бирикмелерди синтездөөгө багытталган изилдөөлөр А.А.Гринбергдин сунушу боюнча 1950-жылдары башталган. Бул багыттагы изилдөөлөрдүн жыйынтыгында көптөгөн биоактивдүү препараттар алынган, өзгөчө медицинада жана айыл-чарбасында алар кеңири колдонууга ээ [1]. Андыктан, бул иш ушул максатта сейрек кездешүүчү элементтердин хлориддеринин никотинамид менен өз ара аракеттенишүүсүн суу чөйрөсүндө изилдөөгө багытталган биздин илимий ишибиздин уландысы болуп саналат[2].

LuCl₃ – C₆H₆N₂O – H₂O үчтүк системасы

LuCl₃ – C₆H₆N₂O – H₂O үчтүк системасы 30⁰С да эригичтик ыкмасы менен изилденди.

Системада теңдештик 36-48 саатта жетишилип жатты. Жаңы бирикменин областында системада илээшкектиги байкалып, анализделүүчү үлгүнү №3 фильтр менен алып жаттык.

1-сүрөттөн көрүнүп тургандай, LuCl₃-C₆H₆N₂O-H₂O үчтүк системасынын эригичтигинин ийри сызыгы үч бутактан турат. Биринчи жана үчүнчү бутактар баштапкы заттардын лютеций хлоридинин жана никотинамиддин кристаллдашуу областтарына туура келет. Экинчи бутак LuCl₃·3C₆H₆N₂O·6H₂O курамдагы конгруэнттик эригичтикке ээ болгон жаңы бирикме менен мүнөздөлөт (1-табл.).

Бирикменин курамы график аркылуу Скрейнемакерстин «калдыктар ыкмасы» менен аныкталды [3].

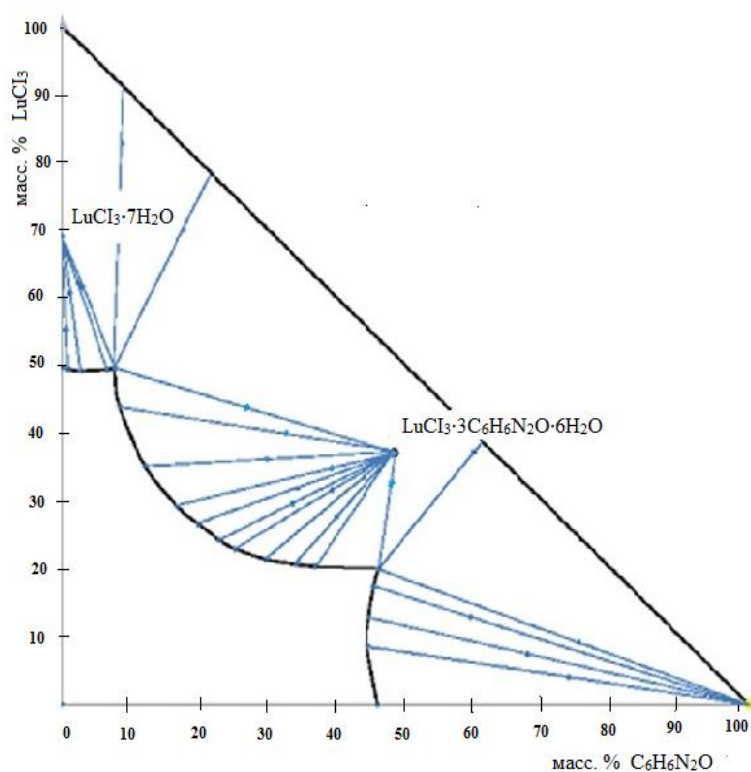
Курамында 7 молекула суусу бар лютеций хлоридинин 30⁰С дагы эригичтиги 49,73%ды, никотинамиддики 45,89% ды түзөт.

1-таблица

30⁰С да лютеций хлориди-никотинамид-суу системасынын эригичтигинин жыйынтыгы.

№	Суюк фазанын курамы, масс %		Катуу фазанын курамы, масс %		Кристаллдашкан фазанын молекулалык курамы
	LuCl ₃	C ₆ H ₆ N ₂ O	LuCl ₃	C ₆ H ₆ N ₂ O	
1	49,73	-	69,10	-	LuCl ₃ ·7H ₂ O
2	49,43	0,10	55,31	5,50	
3	49,23	2,58	60,73	1,07	
4	49,40	6,42	62,23	2,19	
5	49,61	7,49	61,61	2,83	
6	49,65	7,52	82,80	8,60	LuCl ₃ ·7H ₂ O+LuCl ₃ ·3C ₆ H ₆ N ₂ O·6H ₂ O
7	49,58	7,44	70,09	17,65	
8	49,63	7,53	43,79	26,61	LuCl ₃ ·3C ₆ H ₆ N ₂ O·6H ₂ O
9	44,05	8,18	39,98	32,52	
10	35,11	12,02	36,18	29,72	
11	29,19	16,71	34,89	39,27	
12	26,61	19,72	31,92	34,25	
13	24,28	22,83	29,69	33,61	

14	22,97	25,05	31,60	39,28	
15	21,39	29,69	33,59	44,01	
16	20,68	34,01	27,72	40,00	
17	20,40	34,77	31,00	44,03	
18	20,00	46,09	32,81	47,88	
19	20,07	46,23	30,27	59,90	LuCl ₃ ·3C ₆ H ₆ N ₂ O·6H ₂ O+C ₆ H ₆ N ₂ O
20	19,97	46,00	9,09	75,22	C ₆ H ₆ N ₂ O
21	17,41	45,40	12,87	59,39	
22	12,90	44,63	7,41	67,80	
23	8,50	44,41	4,01	73,81	
24	-	45,89	-	-	



1-сүрөт. LuCl₃-C₆H₆N₂O-H₂O үчтүк системасынын эригичтигинин изотермасы

Алынган комплекстик бирикме кристалл түрүндө бөлүнүп алынды жана анын өз алдынчалыгын далилдөө үчүн химиялык анализден сырткары, органикалык эриткичтердеги эригичтиги, тыгыздыгы аныкталып, рентгенографиялык жана термографиялык анализдер жүргүзүлүү менен бирге ИК сиңирүү спектрлери изилденди.

3-таблицадан көрүнүп тургандай, бирикме бензолдо эрибегендигине байланыштуу, аны индиференттик суюктук катары пайдаландык. Пикнометриялык ыкма менен аныкталган кристаллдын тыгыздыгынын орточо мааниси $d=1,4728 \text{ г/см}^3$ түзөт.

2-таблица

Комплекстик бирикменин органикалык эриткичтерде эрүүсү.

Бирикме	Спирт	Ацетон (масс. %)	Эфир (масс.%)	Бензол (масс.%)	Пикнометрия -лык
---------	-------	---------------------	------------------	--------------------	---------------------

	(масс.%)				тыгыздыгы (г/см ³)
LuCl ₃ ·3C ₆ H ₆ N ₂ O·6H ₂ O	10,32	4,96	1,17	э.т.	1,4728

Жаңы комплекстин ИК сиңирүү спектрлери “Nicolet – IR – 1200” спектрометринде 400-4000 см⁻¹ чейинки диапазондо тартылды.

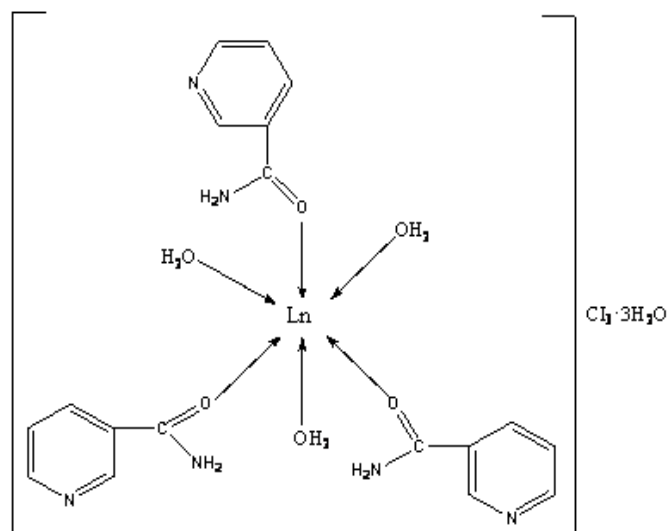
ИК сиңирүү спектрлеринин анализи көрсөткөндөй LuCl₃·3C₆H₆N₂O·6H₂O жаңы бирикмедеги никотинамиддин лютеций иону менен болгон байланышы карбонил группасындагы кычкылтек аркылуу болуп жатат, анткени С=О байланышынын валенттик термелүү жыштыгы [ν(C=O)] 1698 см⁻¹ ден 1665 см⁻¹ чейин өзгөрдү. Координацияланбаган лигандга салыштырмалуу С=N байланышынын валенттик термелүү жыштыгы [ν(C=N)] 1340 см⁻¹ ден 1401 см⁻¹ жогорулады.

3-таблица

Никотинамиддин жана жаңы бирикменин ИК сиңирүү спектрлериндеги мүнөздүү термелүү жыштыктары

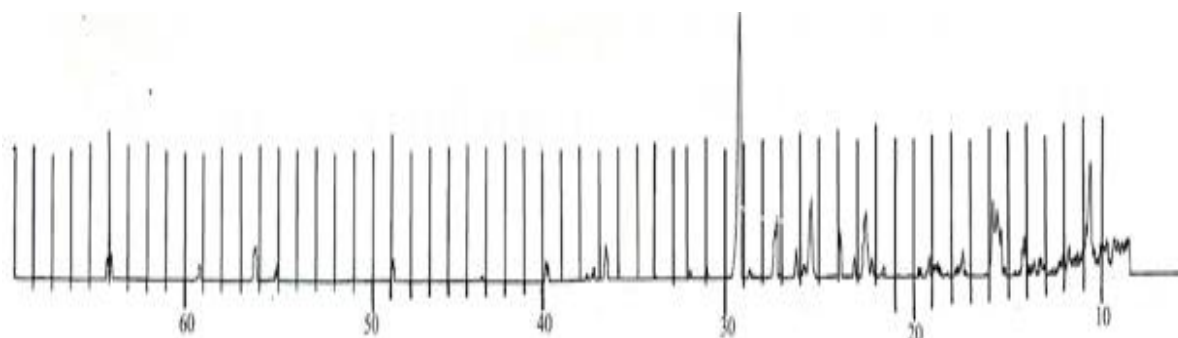
<i>Термелүү жыштыктардын аталышы</i>	<i>Никотин амиддеги термелүү жыштыктардын маанилери C₆H₆N₂O</i>	<i>LuCl₃·3C₆H₆N₂O·6H₂O бирикмесиндеги термелүү жыштыктардын маанилери</i>
<i>ν_{as}(NH₂)</i>	3367	3363
<i>ν_s(NH₂)</i>	3164	-
<i>ν(CO)</i>	1698	1665
<i>δ(NH₂)</i>	1619	1613
<i>ν(шакекче)</i>	1592, 1574	1592 1571
<i>ν(шакекче)</i>	1485	-
<i>δ(CCH)</i>	1422	1424
<i>ν(CN)</i>	1340	1401
<i>δ(CCC)</i>	1202	1202
<i>δ(NH₂), ν(CO)</i>	1154	1157
<i>δ(CCH)</i>	1123, 936	1121
<i>ν(шакекче)</i>	1029	1029
<i>ν(CC)</i>	829	825
<i>δ(CO), δ(CNC)</i>	628	625

Мындай өзгөрүүлөр координациялык байланыш карбонил тобундагы кычкылтек атому аркылуу түзүлүп жаткандыгын айгинелейт. Жогоруда айтылгандардын негизинде комплекстин болжолдуу структуралык түзүлүшүн төмөндөгүдөй көрсөтүүгө болот (2-сүрөт):



2-сүрөт. $\text{LuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ комплекстик бирикмесинин болжолдуу түзүлүшү.

Комплекстин кристаллдык рентгенограммасы ДРОН-3 приборунда (CoK_α нурлануусунун негизинде тартылып, рентгенфазалык анализдин негизинде далилденип (3-сүрөт, 4-табл.), анын кристаллографиялык сингониясы аныкталды.



3-сүрөт. $\text{LuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ комплекстик бирикмесинин дифрактограммасы

4-таблица

$\text{LuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ комплекстик бирикмесинин рентгенографиялык анализинин жыйынтыгы

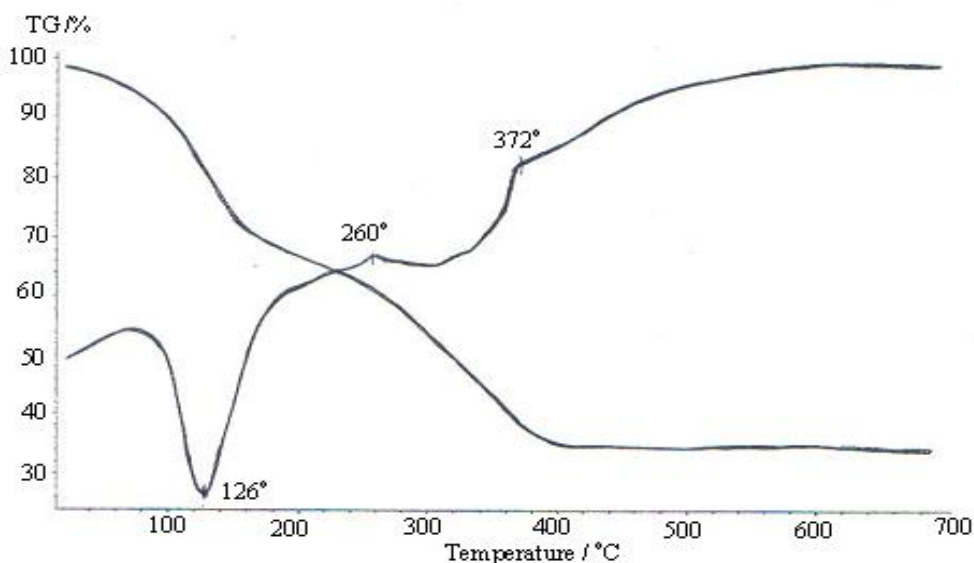
$d(\text{Å})_{\text{экс.}}$	$d(\text{Å})_{\text{теор.}}$	Δ	h	k	l	Сингониясы
8,8271	8,838	0,0109	1	1	1	МОНОКЛИНДИК $a=13,378$ $b=14,324$ $c=19,814$ $\beta=114^\circ 64'$
7,4405						
5,6473	5,524	0,1233	1	1	3	
4,7764	4,775	0,0014	0	3	0	
4,1717	4,109	0,0627	1	3	2	
3,6587	3,645	0,0137	1	1	-5	
3,0202	3,012	0,0082	2	4	2	
2,9700	2,941	0,029	1	2	6	
2,7761	2,797	0,0209	2	3	5	
2,7634	2,752	0,0114	2	3	-5	
2,5679	2,569	0,0011	1	2	-7	
2,4752	2,474	0,0012	0	0	8	
2,3782	2,387	0,0088	0	6	0	
2,2296	2,229	0,0006	6	0	0	
2,2016	2,201	0,0016	0	0	9	
2,0463	2,046	0,0003	0	7	0	

			2	3	-8
1,9845	1,981	0,0035	0	0	10
1,7039	1,701	0,0029	2	2	11
1,6747	1,672	0,0027	0	0	12
			8	0	0
1,5676	1,573	0,0054	2	4	11
1,3149	1,32	0,0051	0	0	15
1,1853	1,186	0,0007	2	5	15

Пайда болгон бирикменин жана баштапкы заттардын рентгенфазалык көрсөткүчтөрүнүн салыштырмалуу анализинин негизинде биз жаңы комплекстик бирикме өзүнө гана мүнөздүү кристаллдык торчого ээ болуу менен моноклиндик сингонияга таандык экендигин таптык .

Термографиялык анализ NETZSCHSTA 409PC/PG дериватографында аткарылды. $\text{LuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ комплексинин термограммасы 126°C , 260°C , 372°C -да эндотермикалык жана экзотермикалык эффектилер менен мүнөздөлөт (3-сүрөт). Биринчи эндотермикалык эффект никотинамиддин молекуласынын бөлүнүп чыгуусу менен коштолгон комплекстин дегидратациясына жооп берет.

Бул учурдагы массалык жоготуу алынган үлгүнүн $29,56\%$ ын түзүп, суунун алты молекуласына жана никотинамиддин бир молекуласына туура келет. 260°C тан 372°C ка чейинки андан ары ысытуу никотинамиддин калган молекулаларынын бирикменин курамынан ажырап кетишине туура келет.



3-сүрөт. $\text{LuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ курамындагы жаңы комплекстин дериватограммасы

Мындагы массалык жоготуу баштапкы үлгүнүн $33,12\%$ ды түзөт да ал эки молекула лиганддын жоголгондугун көрсөтүү менен теория боюнча эсептелинген көрсөткүчкө ($32,32\%$) дал келет. Калган продуктусу болуп LuCl_3 саналат.

Жаңы комплекстик бирикменин термолизин окуп үйрөнүүнүн негизинде термолиздин мүнөзү борбордук иондун жаратылышы жана комплекстин составы менен мүнөздөлө тургандыгын айта алабыз.

Адабияттар:

1. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений.- М.: Высшая школа, 1985.- С. 424-426.
2. Взаимодействие амида никотиновой кислоты с хлоридами празеодима, самария и эрбия в водной среде 30°C / С.С. Осмонова // Международный научный журнал Кыргызско-Узбекского университета. Наука, образование, техника. - 2009.- №2 (1) . -С.165-168.

3. Аносов В.А., Погодин С.Я. Основные начала физико – химического анализа.-М.,Л. Изд. АН СССР, 1974. – С.76.