



КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ U (VI) С ДИГИДРАЗИДОМ СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

Тураев Х.Х¹, Касимов Ш.А², Муратов Б.А³
^{1,2,3} (ТерГУ)

<https://doi.org/10.5281/zenodo.5812965>

ИСТОРИЯ СТАТЬИ

Принято: 10 декабрь 2021 г.
Утверждено: 15 декабрь 2021 г.
Опубликовано: 20 декабрь 2021 г.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Комплексообразование
урана Дигидразидом
себациновой кислоты
ДМФ(диметил
формаимид) ИК Ика
Спектор, этил спирт

В периодической литературе имеются данные об изучении ряда d-металлов с дигидразидом себациновой кислоты — $C_{10}H_{22}O_2N_4$ [1].

В настоящем исследовании описаны физико-химические свойства комплексов состава $[UO_2BSO_4CH_2S]$, $[UO_2BC_{12}CH_2S]$, $[UO_2B_2SO_4]$, $[UO_2B_2C_{12}]$, где В- молекула дигидразида себациновой кислоты, S- этанол, растворитель.

Полученные твердые комплексы подверглись ИК- спектрам, температура плавления и электропроводность также изучены.

Твердые комплексы синтезировали по следующей общей методике: комплекс $UO_2BSO_4CH_2S$; 1,185 г $UO_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (0,0025 моля) растворили в 5 мл этанола и к раствору добавили

АННОТАЦИЯ

Это исследование объясняется результатом образования комплекса шестивалентного урана с диметилформамидом. Математически установлено, что состав комплекса равен 1: 2. Изучено по солнечному спектру синтезированных соединений.

5,75 г (0,0250 моля) дигидразида себациновой кислоты (В), растворенного в 40 мл этанола при нагревании в водяной бане при температуре 35°C в течение длительного времени.

Полученный раствор желтого цвета фильтровали, фильтрат упаривали на водяной бане. Выделяющийся клеобразный осадок оставляли в эксикаторе над H_2SO_4 на 48 ч. Далее сушили в термостате при t 50°C, затем обрабатывали ацетоном. Полученный осадок промывали 3- 4 раза эфиром и сушили на эксикаторе при комнатной температуре. Твердый комплекс представляет собой мелкокристаллическое вещество желтого цвета, плохо растворимое в хлороформе, бензоле и частично в ДМФ.



Остальные твердые комплексы были получены аналогично, как первый комплекс. Полученные соединения имеют слабокислую реакцию в водных растворах. Цвет соединений зависит в основном от природы анионов.

ИК спектры поглощения (400-4000 см^{-1}) получены на спектрофотометрах ИКС-22. (рис.1.)

Изучение ИК спектров поглощения твердых синтезированных соединений свидетельствуют, что молекулы гидразида себаценовой кислоты присутствуют в комплексах главной образованной таутомерной форме, образуя соединения димерного типа.

ИК спектры поглощения соединений $\text{UO}_3\text{V}_2\text{X}_2 \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ почти аналогичны. В области 1750-75 см^{-1} лежат полосы поглощения относящиеся к валентным колебаниям групп NH_2 , NH и OH^- (молекул растворителя). Смещение частот $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{NH})$, групп NH_2 в длинноволновую область в ИК спектрах комплексов указывает, что атомы азота и кислорода групп NH_4 , NH_2 , COO^- фрагментов — COONHNH_2 , принимает участие в образовании координационных донорных связей с атомами комплексообразующего центрального атома, [2].

По положению основных полос поглощения лигандов установлен способ их координации с комплексообразователями можно предполагать что значение $\nu(\text{COO}) = 1680 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о связи дигидразида себаценовой кислоты с U(VI) через атом кислорода выделенных соединений.

ИК спектры поглощения соединений $\text{UO}_3\text{V}_2 \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в общих чертах аналогичны. В области 3200 см^{-1} лежат сложные полосы поглощения относящиеся к валентным колебаниям групп NH , NH_2 и OH (молекул этанола). Отдельные компоненты $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{OH})$ из-за сложности спектров в указанной области невозможно.

Получены в кристаллическом состоянии нижеследующие координационные соединений составов: $\text{MO}_2\text{X}_2 \cdot 4 \text{ ДМФ}$, $\text{M}_3\text{O}_8\text{X}_2 \cdot 2 \text{ ДМФ}$ - $\text{M}_3\text{O}_8 \cdot 6 \text{ ДМФ}$ (где $\text{M} = \text{U (VI)}$. $\text{X} = \text{Cl, NO}_3, \text{SO}_4$).

Выделенные твердые вещества исследованы с методами спектрофотометрии, ИК-спектроскопии и дифференциального термического анализа. Определены плотность, электропроводность растворов комплексов в разных органических растворителях.

Так же изучена техническая устойчивость полученных соединений.

В настоящее время применения органических амидов в частности ДМФ, для выделения и разделения d- и f-металлов требует необходимость расширения, представлений о возможностях комплексообразования элементов с ДМФ [4,5].

В периодической литературе имеются данные об ИК-спектроскопическое исследование комплексов состава D_nMX_m , (где $\text{D} = \text{ДМФ}$, $\text{M} = \text{Co, Ni}$) [5].

Цель настоящего исследования синтез и характеристика координационных соединений общего



состава: $MO_2X_2C_4$ ДМФ, $M_3O_8X_4C_3$ ДМФ, $M_3O_8C_6$ ДМФ.

Экспериментальная часть. Для синтеза комплексных соединений использованы: $UO_2C_1_2$, $UO_2SO_4C_6H_2O$, $UO_2(NO_3)_2C_6H_2O$ марка «Х.Ч.», ДМФ квалификации «Ч.Д.А».

Выше указанные комплексы синтезированы растворением исходных солей металлов в ДМФ с последующим упариванием растворов на водяной бане.

Примерно через 48 часов получены мелкие, окрашенные в желтокоричневый цвет кристаллы. Полученные твердые вещества высушили в эксикаторе над концентрированной серной кислотой.

Твердые комплексы синтезировали по следующей общей методике:

В 15 мл ДМФ растворяли 1,5 г MX_6C_2 ДМФ : H_2O и при перемешивании добавляли еще 5 мл ДМФ. В течении нескольких минут выделяется мелко кристаллический осадок желтого цвета.

После упаривания полученные вещества высушивали на воздухе. ИК-спектроскопическое исследование твердых комплексов выполнено на спектрофотометре ИКС-22 в области частот 4000 см^{-1} - 350^{-1} , образцы

запрессовались вазелином в таблетке с КВп. Электропроводность растворов веществ в чистом этаноле измерена на мосте Уотсона.

На рис. 2 приводятся инфракрасная спектры.

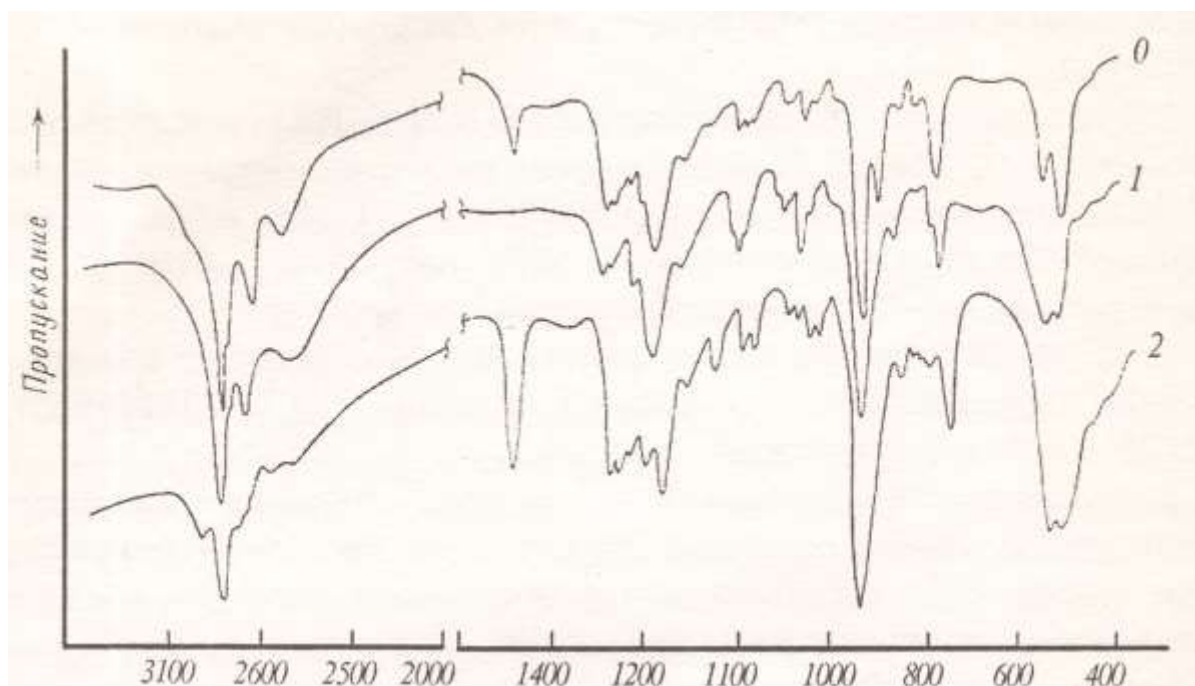


Рис.1 ИК-спектры поглощения:

0. UO_2X_2 , (где = X, C_1^- , SO_4^{2-})



1.[UO₂Ч2LЧ2S] Cl₂ (L-дигидразид себац. к-ты)

2.[UO₂Ч4LЧS] (L-диметилформамид)

Плотность твердых соединений определена пикнометрическим (V= 3 мл) методом в ксилоле при 295 К.

Результаты и их обсуждение, как было указано комплексы U (VI), получены в виде мелко-кристаллических порошков желтого цвета.

В таблице 1 проводятся результаты элементного анализа.

Состав соединения взаимодействия U(+ 6) с различными лигандами.

Таблица 1

Исходные компоненты	Лиганд	Состав полученного комплекса			Формула комплексного соединения
		U	N	Cl	
U+6					
UO ₂ SO ₄ Ч6H ₂ O	диг.себац.к-ты	40,5	6,0		[UO ₂ BSO ₄ Ч2S]X ₂
UO ₂ Cl ₂	диг.себац.к-ты	41,6	7,0	12,0	[UO ₂ B ₂ Cl ₂]2S
UO ₂ ЧSO ₄ Ч6H ₂ O	Диметил-формамид	42,0	8,0		[UO ₂ B ₄]2S
UO ₂ Cl ₂	Диметил-формамид	40,8	9,0	12,5	[UO ₂ B ₂ Cl ₂ ЧS]

Независимо от соотношения исходных реагентов хлорид урана образует с диметилформамидом в среде C₂H₅OH комплексы эквимолекулярного состава имеющие преимущественно желтый цвет, устойчивее в сухой атмосфере, однако легко подвергающиеся частичному гидролизу во влажном воздухе.

Для установления возможности строения проведены сравнительный анализ ИК спектров комплексов и лигандов а области характерны частоты.

Согласно с литературными данными [4], диметилформамид образует с солями 3d, 4d металлов

комплексы присоединения, в которых координация лигандом осуществляется через донорный атом азота. При этом в ИК спектрах частоты валентных колебаний связи (U = N) молекулы диметилформамида (1730 см⁻¹) повышается в результате комплексообразования в приблизительно на 30- 40 см⁻¹, что свидетельствует о координации лиганда через атом азота связи C = N.

В ИК спектрах комплекса урана VI с диметилформамидом в областях 1630-1610 см⁻¹ также отмечается полоса поглощения, которая одинаково может быть отнесена за счет комплексообразования полосы валентных колебаний связи

преимущественно $C = N$ бензидного таутомера (а).

Вероятно интенсивный синглет в области $950-990 \text{ см}^{-1}$ обусловлен валентными колебаниями связи $U = O$. (металл-кислород) [3].

Указанные спектральные особенности позволяют предположить, что исследуемые комплексы имеют

противоположительно октаэдрическое строение. Предварительно выдвигается нижеследующий состав синтезированных комплексов $UO_2(NO_3)_2 \cdot 4DMF$ (1) $U_1O_2X_2 \cdot 2DMF$ (2), $M_1O_2 \cdot 6DMF$ [3].

На рис.2 приведены спектры комплексов $U(+6)$ с дигидразидом себациновой кислотой.

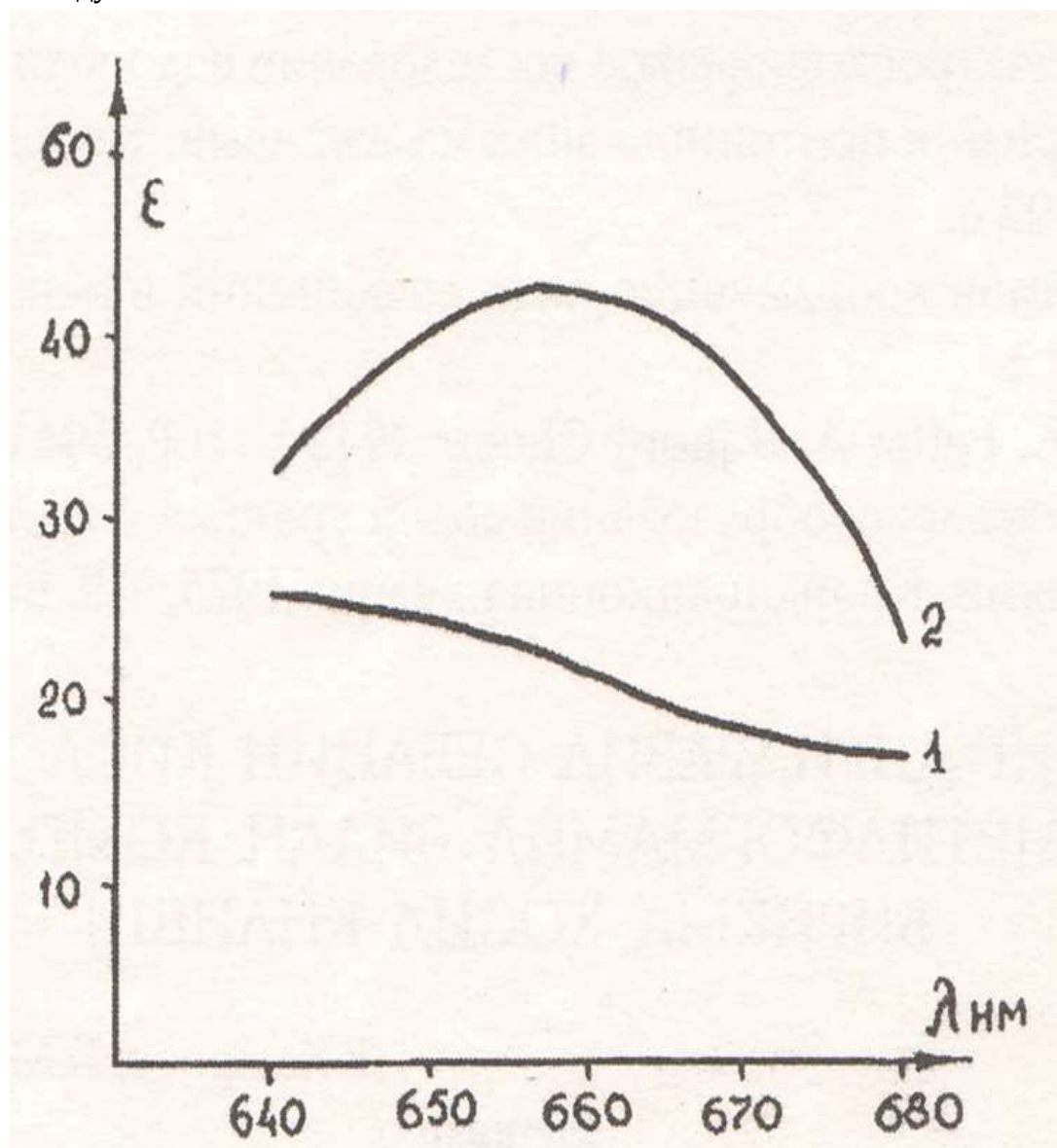


Рис.2. 1-метал; 2-комплекс

Выше указанные комплексные соединения растворяются в метаноле,



этанол, диметилсульфооксиде, не растворимые в бензоле, толуоле, ацетоне и хлороформе, легко комплексы разлагаются с водой.

В области более 3000 см^{-1} установлено присутствие характерных сдвигов в комплексах.

По смещению основных полос поглощения в области $1650\text{-}1550 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о связи центрального атома с однородным атомом лигандов.

В ИК спектре сохраняются полосы $\nu(\text{CO}) = 1620 \text{ см}^{-1}$, соответствующее связанным в комплексе молекулам ДМФ. Продукт взаимодействия UO_2C_{12} с диметилформамидом в ИК спектрах имеет полосы смещения $\nu(\text{C}=\text{O})$ на 35 см^{-1} в сравнения со свободным диметилформамидом. В спектре соединений наблюдаются широкие

интенсивные полосы с максимума 485 и 460 см^{-1} соответствующие колебания связей —И-О-И- и полос $\nu(\text{IO}^{2+}_2)$ выше указанного колебаний —И-О-И- по мере возрастания длины цепи комплекса.

Исходя из вышеуказанного, процесс взаимодействия диметилформамида с уранилхлорида предположительно можно представить по следующей схеме: $\text{U}_2\text{IO}_2\text{C}_{12} \cdot 4 \text{ ДМФ}$; - ДМФ $\text{H}_2[\text{IO}_3\text{C}_{12}]$.

В заключении можно предугадать, что получить продукты присоединения хлоридов уранила с ДМФ удастся в жестких условиях, исключающих наличие воды и других кислородосодержащих лигандов. Если имеется кислородосодержащих лигандов в место U- N более предпочтительны связи с кислородом.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Цуцанава Т.И., Цицишвили Л.Д., Стоппе М.Г., Харитонов Ю.Я., Чумакова Т.М. Изучение комплексных соединений металлов с дигидразидом себациновой кислоты. Координационная химия. 1982. Т.8, №6, 786 с.
2. Кобец Л.В. Спектроскопическое исследование водородных связей в комплексах Уранил- хлорида с протонированными аминами. Координационная химия. 1987. Т.13, вып. 1, 92 с.
3. Тутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М. МИР. 1971. 220 с.
4. Windolph R.R., Letter A. II *Jnorg Chem*/ 1942 V. II.P. 594 с.
5. Кобец Л.В. Комплексообразование солей уранила с третичными азотсодержащими основаниями. Координационная химия. 1975, Т.9. Вып 8. 1076 с.