

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, СВОЙСТВА И СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ РЗЭ С 5-НИТРО-2-ФУРФУРИЛИДЕНСЕМИКАРБАЗОНОМ

*Анализ, проведенный на основании известных работ показал, что выполнено большое количество исследований по синтезу, изучению строения, физико-химических свойств гуанилгидразонов, семикарбазонов, тиосемикарбазоном и их координационных соединений с различными солями металла.*

*Ключевые слова: гуанилгидразоны, семикарбазоны, синтез, физико-химическое свойства солей.*

## PARTICULAR SYNTHESIS, PROPERTIES AND STRUCTURE OF THE COMPLEXES BASED ON LANTHANIDE SALTS OF 5-NITRO-2- FURFURILIDENSEMIKARBAZONOM

*The analysis carried out on the basis of well-known works to show that the large number of studies on the synthesis, structure, study, physical and chemical properties guanilgidrazonov, semicarbazone and thiosemicarbazone their coordination compounds with different metal salts.*

*Keywords: guanilgidrazony, semicarbazone, synthesis, physical and chemical properties of the salts.*

Обзор литературы свидетельствует о том, что комплексные соединения РЗЭ смолекулой 5-нитро-2-фурфурилиденсемикарбазона не достаточно изучены. Следовательно, синтез и исследование физико-химические свойства координационных соединений солей редкоземельных элементов с 5-нитро-2-фурфурилиденсемикарбазоном решить вопрос о способах координации и можно получить новые эффективные лекарственные препараты медицинского назначения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексных соединений в качестве исходных реактивов использовали фурфурол технический, семикарбазидсолянокислый, тиосемикарбазид, фурацилин, соли металлов, преимущественно марки «ч» и «ч.д.а.»  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Er}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

При выполнении настоящего исследования помимо традиционных методов синтетической координационной химии и химического анализа, нами применены следующие физические методы исследования: ИК-спектроскопия, дериватограммы, рентгенофазовый анализ. Исходные и синтезированные нами соединения анализированы на азот, хлор, углерод, водород, металл. Азот, углерод, водород, галоген определяли полумикрометодом. Углерод и водород определяли методом сжигания [1], азот по микрометоду Дюма [2], хлор по Фольгарду [3]. Металлы определялись на пламенном атомно-абсорбционном спектрометре Unicam 929 AAS (Англия) с полыми катодами [4]. Для установления индивидуальности синтезированных комплексных соединений снимались рентгенограммы на установке ДРОН-2,0 с Си-антикатодом [5-8]. Для расчета межплоскостных расстояний  $d/n$  использовались таблицы [9-10], а относительную

интенсивность линии  $I/I_1$ , определяли в процентах от наиболее сильно выраженного рефлекса в максимуме.

ИК-спектры поглощения записывались в области  $400-4000\text{см}^{-1}$  на спектрофотометре AVATAR-360 фирмы Nicolet. Для снятия спектров как исходных, так и нового, полученного нами соединения, применяли методику прессования образца с бромистым калием.

Термический анализ проводился на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей [11] со скоростью 10 град/мин и навеской 0,1г при чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-100, ДТА-1/10, ДТГ-1/10. Запись проводили при атмосферных условиях с постоянным удалением газовой среды с помощью водоструйного насоса. Держателем служил платиновый тигель с диаметром 7мм, без крышки. В качестве эталона использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Синтез 5-нитро-2-фурафурилиденсемикарбозона(фурацилина).** Для синтеза фурацилина использовали методы синтеза [12]. В других случаях для синтеза комплексов с металлами применялся фурацилин в виде медицинского препарата, который подвергался дополнительной очистке. Дополнительную очистку проводили согласно по методике [13]. Результаты элементного анализа синтезированного фурацилина приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты элементного анализа синтезированного фурацилина

Соединения	С%		Н%		N%		S%	
	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
$\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{H}_6$ (ФРЦ)	35,70	36,38	2,99	3,05	27,25	28,28	-	-

## 2.5. Синтез комплексных соединений солей редкоземельных металлов 5-нитро-2-фурафурилиденсемикарбазоном (ФРЦ)

**Синтез  $5\text{LaCl}_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** 0,001М (0,198г) фурацилина растворяли при  $65-68^\circ\text{C}$  в водно-этанолном растворителе в соотношении 1:2 в специальном сосуде с постоянным перемешиванием. После полного растворения ФРЦ, к нему по каплям добавляли насыщенный водный раствор  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , содержащий 0,001М (0,246г) соли металла. Смесь продержали при  $60-65^\circ\text{C}$ , перемешивая в течение семи часов. После прекращения перемешивания и при остывании смеси выпал желтовато-коричневатый осадок [14]. Затем осадок отфильтровали, промывали водой, спиртам и эфиром. Для определения индивидуальности полученного соединения проводили химический анализ.

**Синтез  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .** 0,001М (0,198г) фурацилина растворяли при  $65-68^\circ\text{C}$  в водно-этанолном растворителе в соотношении 1:2 в специальном сосуде с постоянным перемешиванием. После полного растворения ФРЦ к нему по каплям добавляли насыщенный водный раствор  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , содержащий 0,001М (0,248г) соли металла. Смесь продержали при  $60-65^\circ\text{C}$  перемешивая в течение 16 часов. После прекращения перемешивания и при остывании смеси выпал бледно-желтый осадок. Затем осадок отфильтровали, промывали водой, спиртам и эфиром. Для определения индивидуальности полученного соединения проводили химический анализ.

**Синтез  $3\text{EuCl}_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .** 0,001М (0,198г) фурацилина растворяли при  $65-68^\circ\text{C}$  в водно-этанолном растворителе в соотношений 1:2 в специальном сосуде с постоянным перемешиванием. После полного растворения ФРЦ к нему по каплям добавляли насыщенный водный раствор  $\text{EuCl}_3$ , содержащий 0,001 М (0,151г) соли металла. Смесь продержали, при  $60-65^\circ\text{C}$ , перемешивая в течение восьми часов. После прекращения перемешивания и при остывании смеси выпал коричневый осадок. Затем осадок отфильтровали, промывали водой, спиртам и эфиром. Для определения индивидуальности полученного соединения проводили химический анализ.

**Синтез  $\text{DyCl}_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .** 0,001М (0,198г) фурацилина растворяли при  $65-68^\circ\text{C}$  в водно-этанолном растворителе в соотношении 1:2 в специальном сосуде с постоянным

перемешиванием. После полного растворения ФРЦ к нему по каплям добавляли насыщенный водный раствор  $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ , содержащий 0,001 М (0,270г) соли металла. Смесь продержали при 60-65<sup>0</sup>С, перемешивая в течение двенадцати часов. После прекращения перемешивания и при остывании смеси выпал бледно-желтого цвета осадок. Затем осадок отфильтровали, промывали водой, спиртам и эфиром. Для определения индивидуальности полученного соединения проводили химический анализ.

**Синтез  $2Er(CH_3COO)_3 \cdot ФРЦ \cdot 8H_2O$ .** 0,001М (0,198г) фурацилина растворяли при 65-68<sup>0</sup>С в водно-этанольном растворителе в соотношении 1:2 в специальном сосуде с постоянным перемешиванием. После полного растворения ФРЦ, к нему по каплям добавляли насыщенный водный раствор  $Er(CH_3COO)_3 \cdot 6H_2O$ , содержащий 0,001М (0,416г) соли металла. Смесь продержали при 60-65<sup>0</sup>С, перемешивая в течение шести часов. После прекращения перемешивания и при остывании смеси выпал желтовато-коричневатый осадок. Затем осадок отфильтровали, промывали водой, спиртам и эфиром. Для определения индивидуальности полученного соединения проводили химический анализ.

**Синтез  $8Yb(CH_3COO)_3 \cdot ФРЦ \cdot 14H_2O$ .** 0,001М (0,198г) фурацилина растворяли при 65-68<sup>0</sup>С в водно-этанольном растворителе в соотношении 1:2 в специальном сосуде с постоянным перемешиванием. После полного растворения ФРЦ, к нему по каплям добавляли насыщенный водный раствор  $Yb(CH_3COO)_3 \cdot 6H_2O$ , содержащий 0,001М (0,422г) соли металла. Смесь продержали при 60-65<sup>0</sup>С, перемешивая в течение шести часов. После прекращения перемешивания и при остывании смеси выпал желтовато-коричневатый осадок. Затем осадок отфильтровали, промывали водой, спиртам и эфиром. Для определения индивидуальности полученного соединения проводили химический анализ [14].

Результаты химического анализа полученных комплексных соединений РЗМсФРЦ приведены в таблице 2

Таблица 2

Результаты элементного анализа комплексных соединений редкоземельных металлов с фурацилином

Соединения	М%		С%		Н%		N%		Cl%	
	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
$5LaCl_3 \cdot L \cdot 4H_2O$	46,69	46,41	5,01	4,82	0,99	0,95	3,66	3,75	35,68	35,54
$2Pr(NO_3)_3 \cdot L \cdot 8H_2O$	20,96	21,05	10,05	10,76	3,36	3,31	14,81	14,65	-	-
$3EuCl_3 \cdot L \cdot 9H_2O$	39,98	40,16	6,41	6,35	2,16	2,13	5,01	4,94	27,96	28,11
$DyCl_3 \cdot L \cdot 6H_2O$	28,17	28,26	12,61	12,53	3,24	3,16	9,60	9,74	18,63	18,50
$2Er(At)_3 \cdot L \cdot 8H_2O$	38,37	38,50	21,92	22,12	3,34	3,17	4,26	4,30	-	-
$8Yb(At)_3 \cdot L \cdot 14H_2O$	54,02	53,91	15,89	16,01	2,57	2,64	1,45	1,39	-	-

Где: М – La, Pr, Eu, Dy, Er, Yb; L – ФРЦ, At –  $CH_3COO$

Таким образом, впервые осуществлен синтез новых координационных соединений солей хлоридов лантана (III), европия (III), диспрозия (III), нитрата празеодима (III), и ацетатов эрбия (III), иттербия (III) с 5-нитро-2-фурфурилиденсемикарбазоном. Установлен состав новых синтезированных комплексных соединений на основе химического анализа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Координационные соединения хлоридов лантана (III), европия (III), диспрозия (III), нитрата празеодима (III) и ацетатов эрбия (III) и иттербия (III) с 5-нитро-2-фурфуриленсемикарбазоном (ФРЦ)

### Рентгенофазовый анализ комплексных соединений солей редкоземельных элементов с ФРЦ

Сравнение межплоскостных расстояний и интенсивностей линий солей лантана (III), празеодима (III), европия (III), диспрозия (III), эрбия (III), иттербия (III) и молекулы ФРЦ и комплексов на их основе показывает, что новые комплексные соединения отличаются между собой, а также от таковых для исходных компонентов и следовательно, соединения имеют собственную кристаллическую решетку. Результаты исследования приведены в таблице 3.

Таблица 3

#### Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий ФРЦ и его координационных соединений с солями редкоземельных элементов

Соединение	d, Å	J, %	d, Å	J, %	d, Å	J, %	d, Å	J, %	d, Å	J, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ФРЦ	19,85	2	4,96	6	2,89	6	2,19	4	1,726	2
	18,50	2	4,53	3	2,84	5	2,15	2	1,698	2
	16,32	4	4,20	22	2,79	4	2,10	18	1,665	1
	12,04	2	4,03	2	2,75	4	2,03	4	1,632	2
	11,60	17	3,86	7	2,69	2	1,947	2	1,621	3
	9,00	3	3,80	3	2,59	2	1,928	6	1,598	4
	8,48	3	3,54	2	2,49	9	1,905	24	1,576	3
	7,43	1	3,36	3	2,41	6	1,869	24	1,557	2
	6,79	1	3,20	9	2,34	2	1,835	1	1,523	3
	6,59	2	3,12	34	2,28	14	1,819	2	1,515	3
	6,29	8	3,01	100	2,29	3	1,791	3	1,506	4
5,69	13	2,95	2	2,21	5	1,768	1	1,471	3	
LaCl <sub>3</sub> · ФРЦ·6H <sub>2</sub> O	11,60	17	4,91	18	3,10	17	2,21	13	1,625	8
	10,25	20	4,81	22	3,06	16	2,19	17	1,586	10
	9,75	23	4,66	22	3,02	22	2,17	12	1,549	8
	8,26	15	4,49	17	3,00	26	2,13	16	1,515	5
	7,82	10	4,42	10	2,77	40	2,03	15	1,503	8
	7,21	32	4,37	12	2,71	17	2,01	20	1,469	6
	7,05	27	4,19	21	2,68	25	1,987	8	1,442	11
	6,79	27	4,04	10	2,63	21	1,958	8	1,424	6
	6,88	25	3,86	12	2,61	23	1,901	7	1,402	10
	6,44	30	3,74	10	2,56	10	1,780	11	1,382	12
	6,25	36	3,57	31	2,50	27	1,819	15	1,345	6
	6,03	15	3,46	16	2,44	8	1,795	6	1,330	11
	5,78	27	3,37	16	2,37	23	1,781	5	1,317	8
	5,64	25	3,29	17	2,34	10	1,723	15	1,368	68
	5,32	27	3,21	28	2,32	11	1,701	10	1,306	8
5,22	15	3,18	21	2,28	15	1,682	5	1,293	8	
5,08	23	3,13	15	2,25	13	1,650	8	-	-	
2Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · ФРЦ·8 H <sub>2</sub> O	13,52	21	4,78	9	2,91	9	2,04	11	1,599	8
	12,96	17	4,66	10	2,89	11	1,992	8	1,577	5
	11,42	4	4,53	7	2,81	7	1,967	8	1,561	4

	11,02	3	4,39	11	2,78	9	1,953	8	1,552	4
	10,20	8	4,27	7	2,72	10	1,937	5	1,496	4
	9,80	13	4,10	17	2,68	6	1,918	6	1,492	5
	9,00	7	3,94	5	2,67	5	1,881	5	1,464	5
	8,17	7	3,82	3	2,56	17	1,854	6	1,435	4
	7,91	8	3,71	26	2,47	5	1,838	5	1,412	5
	7,61	5	3,58	5	2,45	6	1,812	7	1,389	4
	7,14	9	3,49	8	2,39	4	1,786	5	1,376	5
	6,96	9	3,42	4	2,35	7	1,751	4	1,354	4
	6,63	33	3,30	7	2,81	10	1,729	4	1,349	5
1	6,07	7	3,27	19	2,30	8	1,710	4	1,327	5
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	5,78	9	3,22	33	2,23	5	1,687	7	1,324	5
	5,62	10	3,11	7	2,21	6	1,665	9	1,308	5
	5,21	100	3,05	7	2,19	7	1,650	4	1,300	4
	5,01	83	3,02	7	2,15	7	1,632	7	1,286	6
	4,86	8	2,97	8	2,10	8	1,611	6	1,273	6
<b>EuCl<sub>3</sub>·ФРЦ·9H<sub>2</sub>O</b>	19,49	5	6,96	3	4,01	2	2,56	5	1,987	1
	18,85	6	6,79	4	3,92	2	2,49	1	1,980	3
	16,56	3	6,53	3	3,86	1	2,46	2	1,942	24
	14,21	3	6,27	3	3,70	3	2,42	1	1,903	14
	12,66	2	6,08	6	3,63	2	2,37	2	1,840	5
	12,24	1	5,78	4	3,56	1	2,94	5	1,819	2
	10,91	2	5,65	2	3,48	3	2,26	1	1,797	1
	9,80	3	5,52	4	3,32	3	2,24	10	1,774	1
	9,19	2	5,34	2	3,23	12	2,21	1	1,726	1
	8,61	1	5,14	2	3,15	100	2,14	8	1,683	1
	8,26	2	4,91	2	3,04	1	2,10	1	-	-
	7,79	3	4,65	1	2,99	18	2,08	1	-	-
	7,55	1	4,56	1	2,88	3	2,05	1	-	-
	7,26	2	4,41	3	2,81	2	1,995	1	-	-
<b>DyCl<sub>3</sub>·ФРЦ·6H<sub>2</sub>O</b>	18,35	28	4,52	33	2,74	11	2,09	19	1,665	14
	13,95	17	4,36	100	2,67	8	2,04	25	1,6550	17
	11,98	11	4,22	11	2,64	25	2,03	36	1,637	14
	11,02	6	4,03	13	2,52	36	2,01	28	1,623	19
	10,21	11	3,92	28	2,51	56	1,959	11	1,601	14
	8,68	14	3,86	14	2,44	17	1,928	36	1,596	19
	8,17	8	3,70	14	2,8	69	1,905	28	1,566	14
	7,35	7	3,54	89	2,32	19	1,877	21	1,547	6
	6,51	36	3,38	7	2,28	64	1,833	19	1,537	14
	6,29	56	3,23	14	2,26	18	1,819	17	1,514	56
	5,90	58	3,13	22	2,22	50	1,786	15	1,510	28
	5,35	53	3,07	39	2,19	64	1,754	19	1,499	21
	5,20	11	2,25	24	2,16	14	1,726	13	-	-
	4,98	56	2,81	50	2,13	25	1,707	11	-	-
	4,78	42	2,79	11	2,11	28	1,687	8	-	-
<b>2Er(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>·ФРЦ·8H<sub>2</sub>O</b>	17,76	31	5,66	17	3,10	26	2,33	17	1,769	17
	16,32	34	5,44	24	3,06	100	2,27	21	1,740	14
	14,69	28	4,71	10	2,97	14	2,21	14	1,725	12
	13,95	34	4,61	16	2,93	10	2,15	14	1,692	10

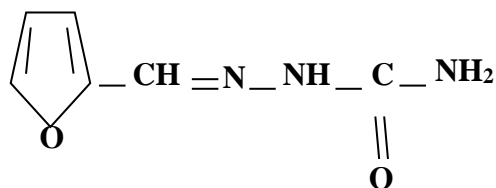
	12,96	17	4,52	21	2,88	10	2,12	17	1,647	7
	11,98	28	4,21	48	2,79	12	2,10	21	1,637	7
	11,02	14	3,94	28	2,71	12	2,05	22	1,590	24
	9,79	10	3,86	21	2,64	28	2,01	16	1,565	14
	8,82	21	3,70	17	2,63	34	1,961	14	1,543	7
	7,35	52	3,52	24	2,51	16	1,919	13	-	-
	6,94	14	3,57	38	2,42	12	1,864	38	-	-
	6,20	10	3,20	16	2,35	10	1,801	16	-	-
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Yb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ·ФРЦ 4H <sub>2</sub> O	13,27	13	4,91	8	2,81	5	1,997	11	1,475	3
	12,59	14	4,82	7	2,72	16	1,975	6	1,455	3
	11,78	5	4,65	7	2,69	31	1,943	17	1,447	4
	11,24	3	4,53	6	2,59	10	1,922	11	1,435	3
	10,25	22	4,34	6	2,56	15	1,902	2	1,414	9
	9,75	7	4,26	10	2,52	4	1,877	2	1,401	6
	9,34	8	4,13	29	2,49	2	1,854	9	1,893	4
	8,36	3	3,94	3	2,44	3	1,832	7	1,372	2
	8,65	9	3,86	4	2,41	4	1,807	9	1,357	8
	7,91	39	3,70	20	2,39	12	1,784	11	1,354	6
	7,35	100	3,61	8	2,34	11	1,750	16	1,340	6
	6,90	4	3,54	3	2,30	14	1,713	2	1,324	3
	6,95	8	3,42	7	2,28	12	1,687	4	1,306	3
	6,45	9	3,32	14	2,26	13	1,657	6	1,289	3
	6,33	13	3,26	5	2,25	13	1,637	15	1,271	4
	6,15	8	3,16	13	2,19	5	1,615	12	1,263	4
	5,83	8	3,11	9	2,17	4	1,591	5	1,249	2
	5,66	10	3,09	10	2,13	2	1,553	4	-	-
	5,40	9	3,01	8	2,11	4	1,537	10	-	-
	5,18	6	2,94	26	2,07	5	1,525	11	-	-
5,05	8	2,84	4	2,04	8	1,503	8	-	-	

### ИК-спектроскопическое изучение комплексных соединений солей редкоземельных элементов с 5-нитро-2-фурфуриленсемикарбазоном (ФРЦ).

ИК-спектры поглощения свободной молекулы ФРЦ и его комплексных соединений с солями РЗЭ приведены на рисунках 1,2.

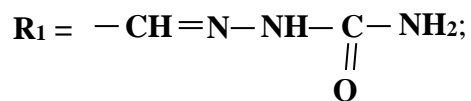
Некоторые колебательные частоты (см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах поглощения ФРЦ и его комплексов с солями редкоземельных элементов приведены в таблице 4

Фурацилин или 5-нитро-2-фурфуриленсемикарбазон (ФРЦ)

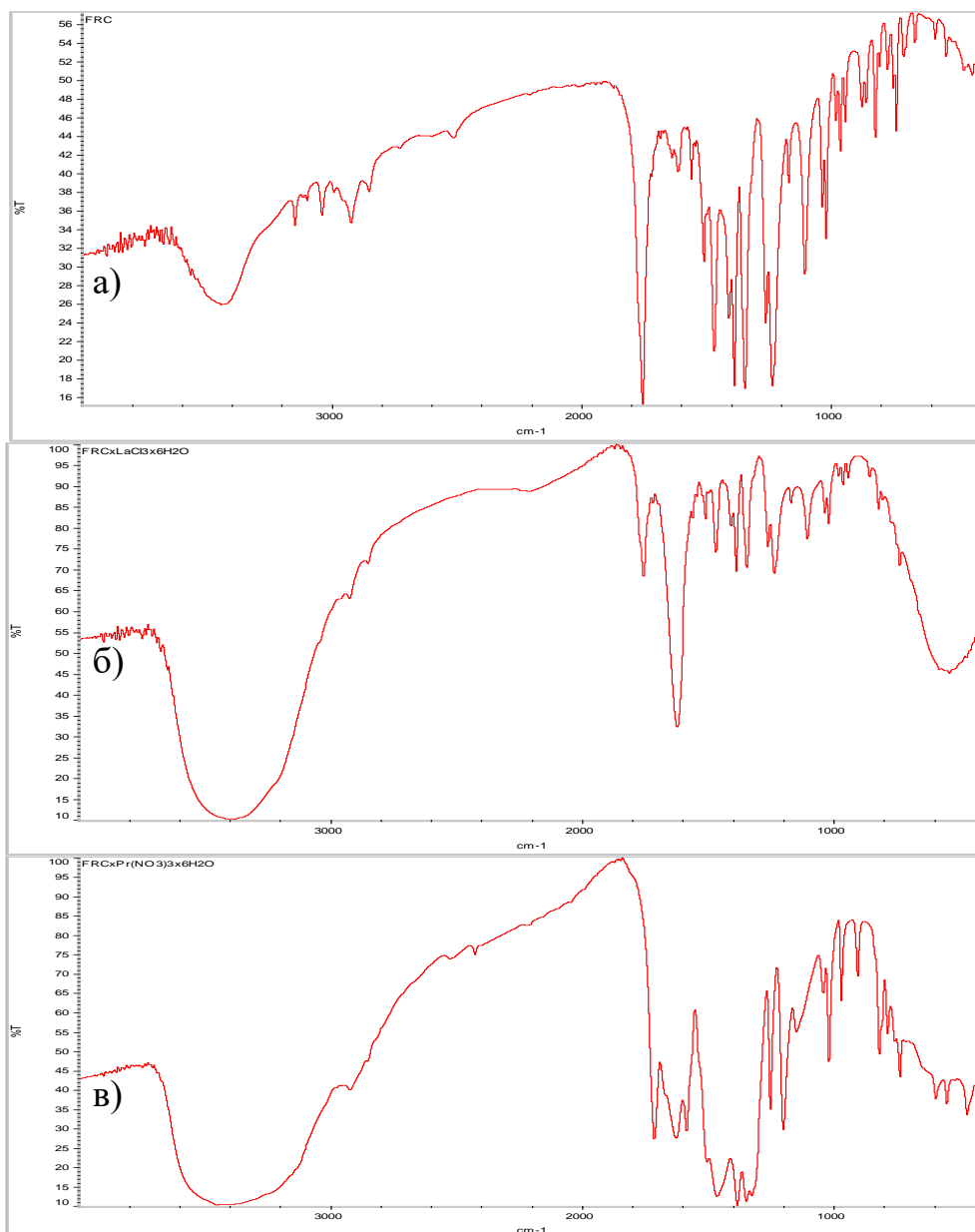


имея в составе молекулы такие донорные группы как нитро – NO<sub>2</sub>, азометиновый – CH = N, карбонильной – C=O, амино- NH<sub>2</sub>группу и фурановое O





Задача эксперимента состоит в том, чтобы определить какой из этих вариантов практически будет осуществляться.





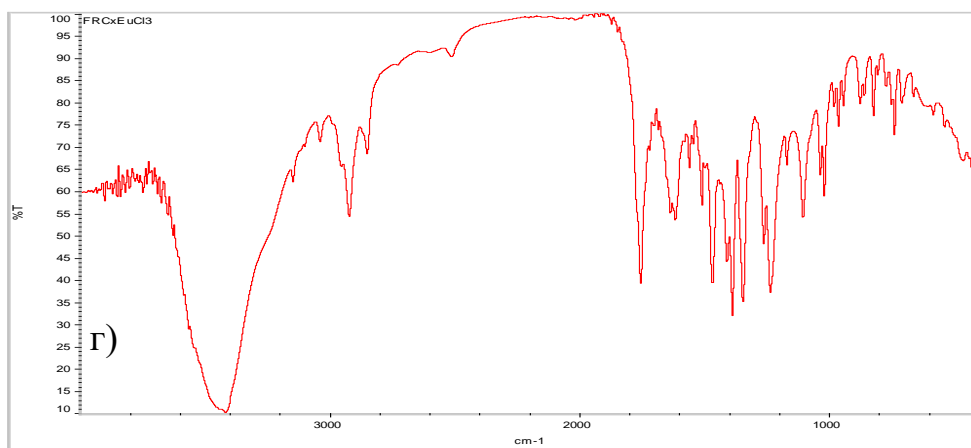


Рис.1. ИК–спектры поглощения соединений:

а - ФРЦ; б -  $\text{LaCl}_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; в -  $2\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; г -  $\text{EuCl}_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{ФРЦ} \cdot \text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ФРЦ} \cdot \text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

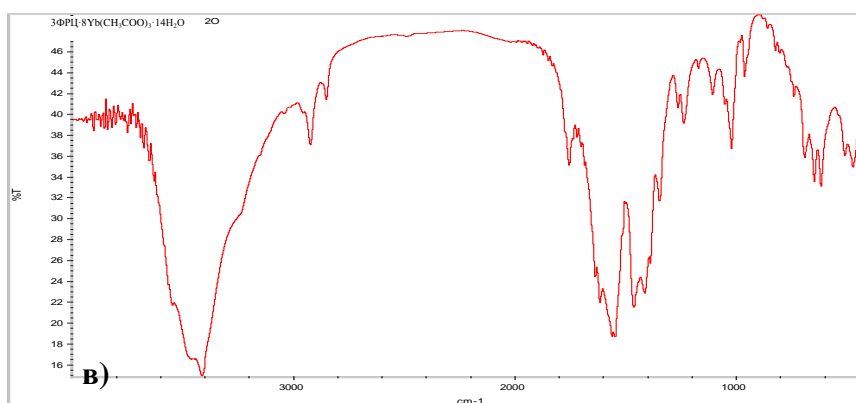
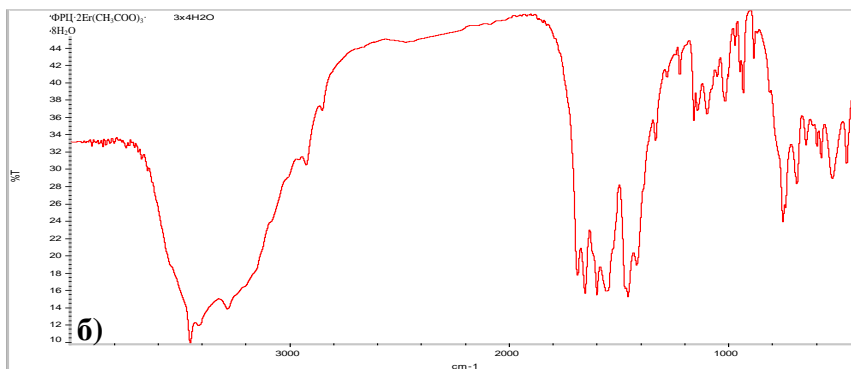
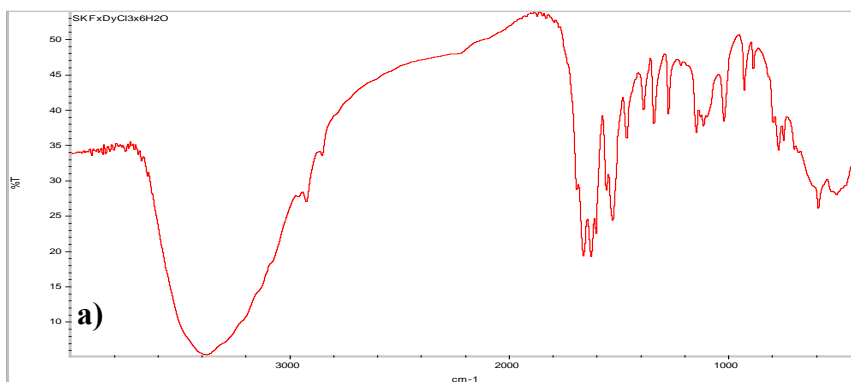


Рис.2. ИК- спектры поглощения соединений:  
**а** - $\text{DyCl}_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; **б** - $2\text{Er}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; **в** - $8\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{ФРЦ} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .

Анализ литературных данных и ИК–спектров поглощения исходного лиганда и синтезированных с последними комплексов показывают, что наиболее вероятно являются осуществления пятичленных металлоциклов т.е. лиганд должен вступать как бидентатный лиганд.

В мире координационных соединений металлов с органическими лигандами, обычно, самыми энергетически устойчивыми являются пентациклы. Изменения частот колебания связей исходного лиганда по сравнению их в комплексах показывают в пользу вышеприведенного модели.

У исходного лиганда можно выделить следующие наиболее характерные полосы:  $\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$  находится в области  $3200\text{--}3450 \text{ см}^{-1}$  максимум, которого соответствует к  $3416 \text{ см}^{-1}$ , эти полосы в комплексах обнаружены в высокочастотной области  $3422\text{--}3483 \text{ см}^{-1}$ , что видимо, объясняется с разрывом водородных связей в образовании комплексов и отсутствием координации через аминогруппы.

Сильная ярко выраженная полоса фурацилина при  $1756 \text{ см}^{-1}$  все же следует отнести к  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (полоса амид - I), поскольку по форме и по интенсивности подобная полоса в комплексах нитрата празеодима и ацетата эрбия найдены в интервале  $1680 \text{ см}^{-1}$ , что показывают понижение полосы амид – I до  $12 \text{ см}^{-1}$  по сравнению со исходным. Также можно заметить сдвиг в высокочастотный область полосы при  $1510 \text{ см}^{-1}$  относящиеся в молекуле фурацилина валентным колебаниям связи C–N, т.е. в этих комплексах данная полоса перемещена на  $54$  и  $28 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Последние факты показывают наличие координации через атом кислорода карбонильной группы. Тогда, правдоподобным будет для соединений празеодима и эрбия осуществление пятичленного металлоцикла приведенного в варианте I. В случае ацетата иттербиялиганд координирован через атом азота азометинового фрагмента.

Следует отметить, что характеры полосы поглощения комплексов фурацилина с хлоридами РЗМ почти не отличается от полос поглощения исходного лиганда. Поэтому для этих соединений можно предположить, что фурацилин с центральным атомом и между собой связана с водородными связями

Таблица 4

**Некоторые колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах поглощения фурацилина (ФРЦ) и его комплексов с солями редкоземельных элементов**

ФРЦ	$5\text{LaCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [135]	$2\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [133]	$3\text{EuCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{DyCl}_3 \cdot \text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$2\text{Er}(\text{At})_3 \cdot \text{L} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [133]	$8\text{Yb}(\text{At})_3 \cdot \text{L} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [135]	Предпол. отнесение
3416	3483	3458	3422	3474	3426	3448	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ , $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
2925, 2848	2925, 2843	2920,2849	2925, 2854	2925, 2848	2925, 2854	2925, 2854	$\nu(\text{CH})$
1756	1757	1715	1755	1754	1755	1754	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1692	1691	1680	1690	1690	1680	1717	$\nu(\text{CO})$ амид -I
1510	1510	1564	1509	1510	1538	1545	$\nu(\text{CN})$
1389, 1558	1389, 1558	1385,1584	1389, 1559	1389, 1536	1389, 1580,	1384, 1545	$\nu(\text{CH})$ , $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1468, 1348	1468, 1348	1464,1349	1468, 347	1468, 1350	1466, 1347	1462, 1347	$\Delta(\text{H}_2\text{O})$ , $\delta(\text{OCN})$ ,

							$\nu_s(\text{COO})$
1234, 1170, 1105	1235, 1170, 1106	1251,1200, 148	1234, 1169, 1105	1236, 1178, 1106	1235, 1169, 1105	1236, 1169, 1106	$\nu(\text{COC}),$ $\rho(\text{NH}_2)$
1021, 906, 904	1022, 962,939	1020,968, 904	1021,961, 939	1022, 969,933	1022,960, 902	1022,960, 869	$\Delta(\text{OCN}),$ $\rho(\text{фур})$
823, 774, 740	822,775, 739	819,738,780	822,739, 773	815,733, 776	822,733, 740	826,739, 770	$\omega(\text{NH}_2)$
582, 539	582,539	593,550	585,533	606,556	585,539	614,541	$\delta(\text{COC}),$ $\delta(\text{O=C-N})$
468, 435	474,437	470,432	468,427	487,442	470,429	471,421	

Где: L – ФРЦ, At –  $\text{CH}_3\text{COO}$

### Дериватографическое изучение комплексных соединений солей редкоземельных элементов с 5-нитро-2-фурфурилиденсемикарбазоном

Дериватограммы исходного лиганда и его комплексов с РЗЭ [15] представлены на рисунках 3.,4.

Проведены исследования по установлению природы и механизма термического разложения полученных соединений. При этом предусматривалось уточнение способов координации лигандов.

На кривой ДТА (рис. 3.3.3.1. а) свободной молекулы фурацилина наблюдаются эндотермические эффекты при 275, 850 °С и два экзотермических эффекта при 345 и 640 °С. Природа первого эндотермического эффекта обусловлена начальной стадией молекулы ФРЦ. Характер последующих термоэффектов соответствует ступенчатому разложению и горению газообразных продуктов термолита.

На кривой нагревания комплексного  $\text{LaCl}_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3.3.3.1. б) обнаружены три эндотермических эффекта при 150, 250, 808 °С и три экзотермических эффекта при 280, 480 и 525 °С. Появление первого эндотермического эффекта обусловлено удалением шести молекул воды. Второй эндотермический эффект соответствует разложению первой стадии координированной молекулы ФРЦ. Дальнейшее повышение температуры приводит к ступенчатому разложению и горению продуктов термолита молекулы ФРЦ с образованием хлорида лантана (III).

Кривая нагревания комплекса  $2\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  характеризуется четырьмя эндотермическими эффектами при 200, 360, 530 и 550 °С, которые также, видимо, обусловлены удалением связанных молекул воды, разложением и горением продуктов термолита комплекса.

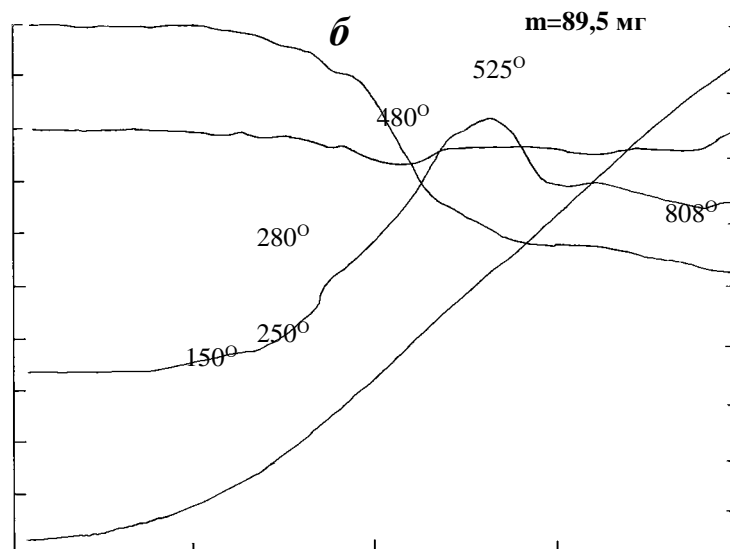
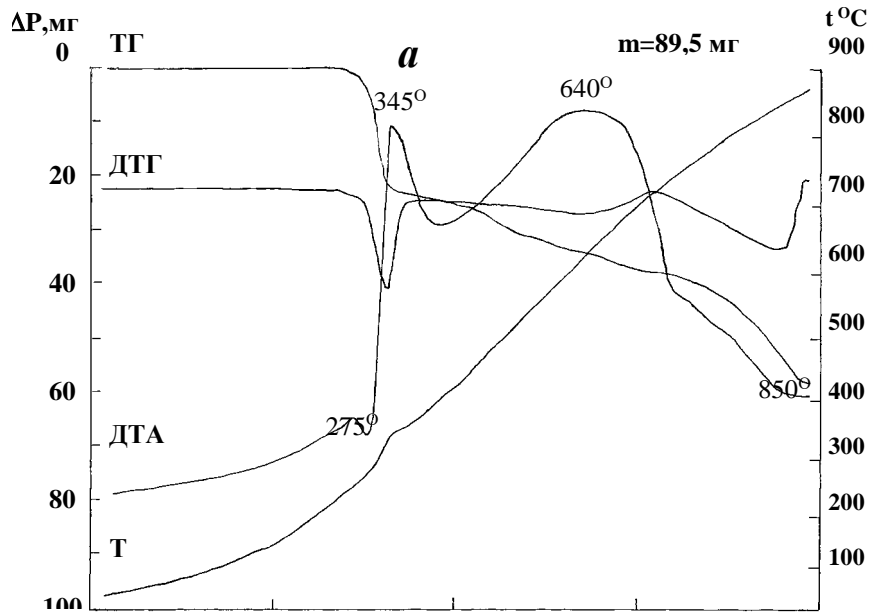
Кривая нагревания соединения состава  $\text{EuCl}_2 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  характеризуется двумя эндотермическими эффектами при 162, 190 и четырьмя экзотермическими эффектами при 320, 492, 610 и 670 °С. Характер первого эндотермического эффекта соответствует удалению двух молекул воды. Продолжение уменьшения массы отмечено эндотермическим эффектом при 190 °С, который сопровождается ступенчатым распадом координированной молекулы ФРЦ. Появление последующих экзотермических эффектов связано дальнейшим разложением органического лиганда и горением его продуктов термораспада.

На кривой ДТА комплекса состава  $\text{DyCl}_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  обнаружены три эндотермических эффекта при 148, 174, 795 °С и два экзотермических эффекта при 258 и 505 °С. Природа первых двух эндотермических эффектов обусловлена ступенчатым удалением шести молекул воды. Характер последующих термических эффектов связан стадийным

разложением координированной молекулы фурацилина и горением газообразных продуктов термоллиза.

На кривой нагревания соединения  $2Er(CH_3COO)_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 8H_2O$  обнаружены два эндотермических эффекта при 180, 242 °С и четыре экзотермических эффекта при 143, 375, 465 и 558 °С. Природа эффектов обусловлена удалением молекул воды, ступенчатым разложением фурацилина и ацетатных групп и горением продуктов термоллиза. Конечным продуктом разложения является оксид эрбия.

Кривая нагревания соединения состава  $Yb(CH_3COO)_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 4H_2O$  характеризуется тремя эндотермическими эффектами при 145, 172, 232 °С и пятью экзотермическими эффектами при 267, 418, 518, 548 и 654 °С. Появление первых двух эндотермических эффектов обусловлено удалением четырех молекул воды. Природы последующих экзотермических эффектов связаны ступенчатым разложением координированной молекулы фурацилина, ацетатных групп и горением их продуктов термоллиза с образованием оксида  $Yb_2O_3$ .



**в**

m=92,5 мг

360° 530° 550°

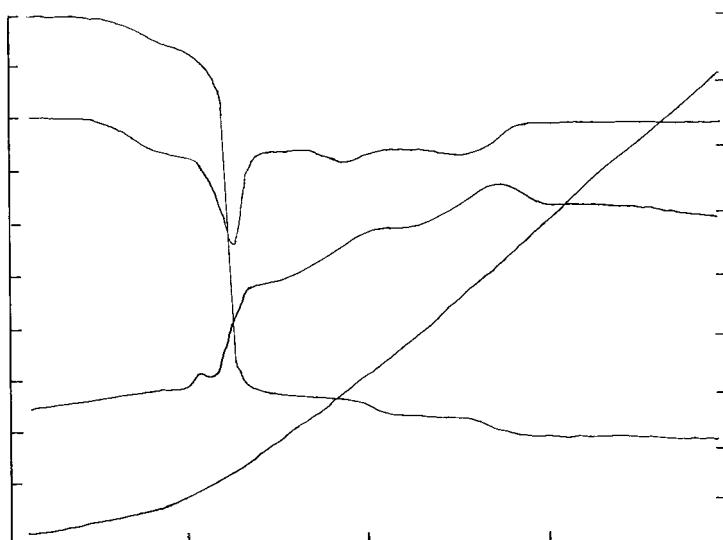
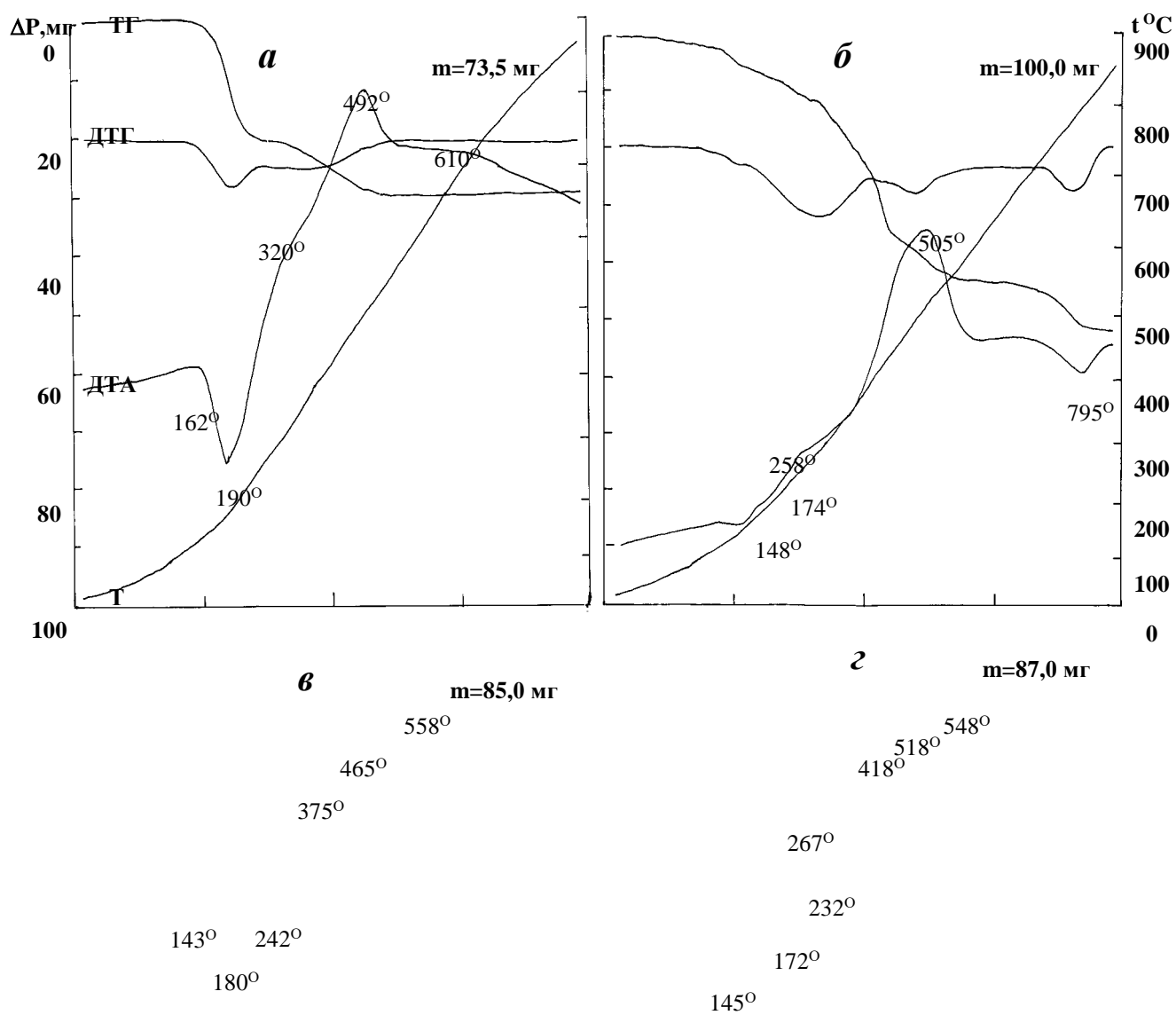


Рис.3 Дериватограммы:  
**a** - ФРЦ, **б**-  $\text{LaCl}_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , **в** -  $2\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .



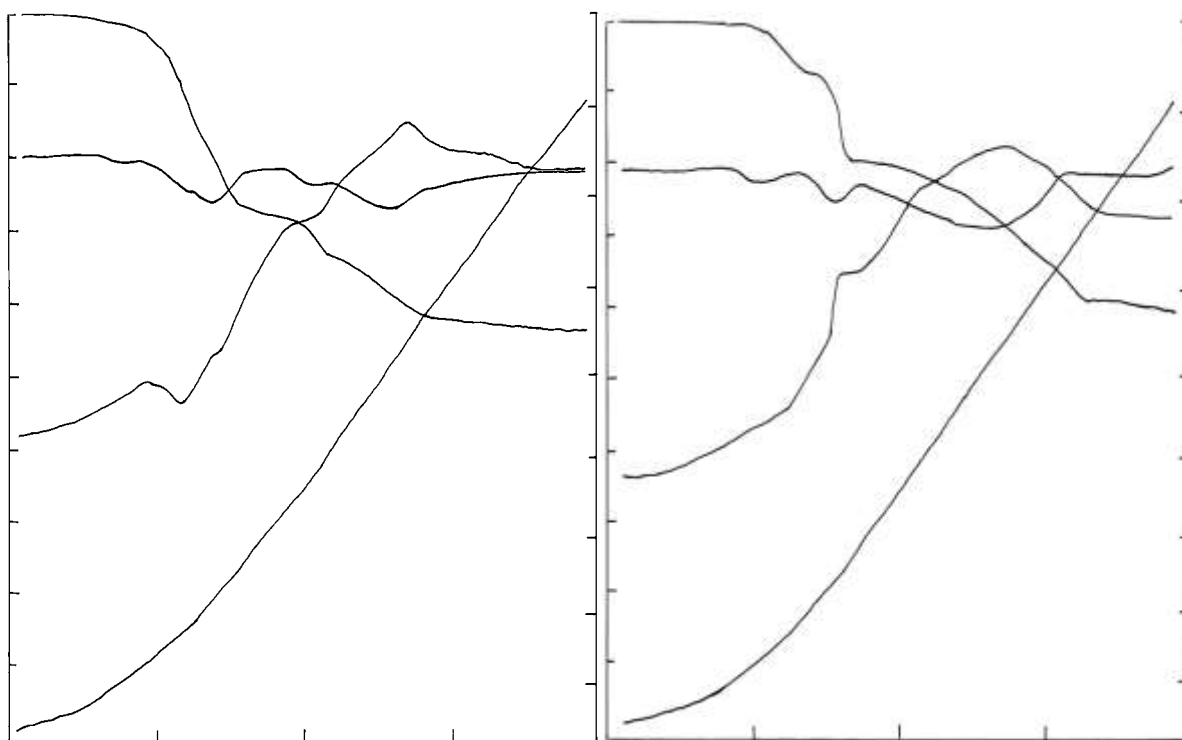


Рис.4 Дериwатограммы:

*a* -  $(EuCl_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 2H_2O)$ , *б* -  $(DyCl_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 6H_2O)$ ,  
*в* -  $(2Er(CH_3COO)_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 8H_2O)$ , *г* -  $(Yb(CH_3COO)_3 \cdot \text{ФРЦ} \cdot 4H_2O)$ .

#### ВЫВОДЫ:

Методами рентгенофазового, дериватографического анализoв и колебательной спектроскопии доказаны индивидуальность, термическое поведение и способы координации молекул органических лигандов к центральному атому.

Молекула 5-нитро-2-фурфуриленсемикарбазона проявляет различные способы связывания в зависимости от характера состава комплексов. Так, в комплексе нитрата празеодима и ацетата эрбия ФРЦ координирован через атомы кислорода карбонильной и азометинового азота. В случае ацетата иттербия апикальный лиганд координирован через атом азота азометинового фрагмента. В комплексах хлоридов лантана (III), европия (III) и диспрозия (III) молекула фурацилина связана водородными связями.

В результате исследований установлено, что термическая устойчивость комплексных соединений существенно зависит от природы металла, апикальных и ацидо лигандов.

#### Литература:

1. Губен-Вейль. Методы органической химии (лактозы анализа). –М.: Химия. 196. -Т. 2. -С. 106.
2. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. –М.: Химия 1967. -С. 71-101.
3. Крешков А.П. Основные аналитической химии. –М.: Химия. 1970. Т.2. –С. 324, 370-373.
4. Лурье Ю.Ю. Справочных по аналитической химии. –М.: Химия.1971.–С.115-121.
5. Ковба Л.М., Турунов В.К. Рентгенофазовый анализ. –М.: МГУ. 1976. -232 с.
6. Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. Количественный рентгенофазовый анализ. // М.: Недра. 1974. -184 с.
7. Руководство по рентгенофазовому исследованию минералов. // Под ред. Франк Каменского В.А. -Л.: Недра. 1975. -390 с.

8. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. М.: МГУ. 1960. Т.20. - 632 с.
9. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. М.: Недра. 1966. Т.1. -362 с.
10. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: Металлургия.1975.-423 с.
11. Paulik F., Paulik I., Erdey L. Derivatograph. 1. Mitteilung Ein automatisch registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausfuehrung der, Differential – thermogravimetrischen Untersuchungen. // Z. Anal. Chem.-1958. -V. 160. -№ 4 -S. 241-250.
12. Эгерт В.Э., Страдинь Я.П., Шиманская М.В. Методы аналитического определения соединений 5-нитрофуранового ряда. Рига, «Зинатне», 1968. -С. 27-32.
13. Сапаров К.К., Токтомаматов А.Т. Комплексы сульфатов металлов с N-(5-нитро-2-фурфурилиден) семикарбазоном: синтез, ИК-спектры поглощения. // Вестн. ОшГУ. Весенняя сессия «Активизация творческих возможностей молодых ученых вузов Юга Кыргызстана».Ош. Билим. 2002. -С. 140-143.
14. Раев С.А., Токтомаматов А.Т., Мурзубраимов Б.М., Азизов Т.А. Синтез и исследование комплексных соединений хлорида лантана (III) и ацетата иттербия (III) с 5-нитро-2-фурфурилиденсемикарбазоном. Вестник ОшГУ. Сер. естеств. наук. 2006. № 4.