

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

1 (61)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2018 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2018

УДК 541.49:546.73.547

*Х. ИСАКОВ¹, С. УСМАНОВ², И. Р. АСКАРОВ¹, К. КАБЫЛБЕК², Х. С. УСМАНОВ³*¹Андижанский государственный университет, Республика Узбекистан,²АО «Институт химических наук имени А. Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан,³ТОО «Хазрат Али Акбар», Алматы, Республика Казахстан

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ ТРИМЕТИЛЕНТЕТРАТИОМОЧЕВИНА – АЦЕТАТ МЕДИ – АЦЕТАТ ЦИНКА ПРИ 25 И 75 °С. Сообщение 2

Аннотация. Методом изотермического насыщения при 25 и 75 °С изучены растворимость и химическое взаимодействие компонентов в тройной водной системе с участием ацетатов меди, цинка и триметилентетратиомочевины.

Ключевые слова: растворимость, температура, регуляторы, триметилентетратиомочевина, ацетат меди, ИК-спектр.

Интерес к изучению гетерогенных равновесий в системах с участием ацетатов микроэлементов и тиомочевинформальдегидных соединений обусловлен практическим значением исходных компонентов и их комплексов, так как в последнее время синтезированы и выявлены регуляторы роста растений на основе солей микроэлементов и низкомолекулярных метиленовых производных тиомочевины [1-5].

В связи с этим методом изотермического насыщения при 25 и 75 °С изучены растворимость и химические взаимодействия компонентов в тройных в водных системах с участием ацетатов меди цинка и триметилентетратиомочевины (ТМТМт). Триметилентетратиомочевину синтезировали по методикам, описанным в работе [6]. Химическое равновесие в системах с участием ТМТМт устанавливалось через 2,5, 3,0 сут при 25 и 75°С соответственно. Несколько меньшее время установления равновесия при 25°С объясняется минимальным гидролизом ТМТМт, увеличивающимся с повышением температуры. Данные химического анализа жидких и твердых фаз, проведенного общеизвестными методами аналитической химии, использовали для определения составов твердых фаз по Скрейнемакерсу [7]. Результаты изучения тройной системы ацетат меди - ТМТМ - вода 25 и 75°С приведены в таблице 1.

При изучении растворимости и взаимодействия ТМТМт с ацетатами меди и цинка в водной среде выявлено образование четырех новых соединений, которые были выделены в кристаллическом виде. Химический анализ соединений, проведенный по методу [8, 9], подтверждает их образование в изученных системах: найденный состав соединений хорошо согласуется с вычисленным (таблица 2).

Выделенные новые соединения были также идентифицированы ИК-спектроскопическим методом физико-химического анализа [10-12]. ИК-спектры поглощения исходных компонентов - ТМТМт и ацетатов меди,

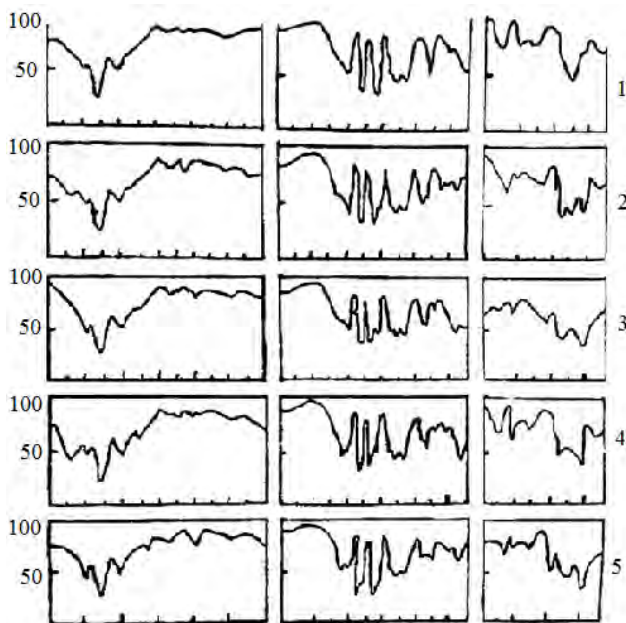
Таблица 1 – Данные по растворимости
в системе ацетат меди - тримиленттетратиомочевина - вода 25 и 75 °С

Тем- пера- тура, °С	Состав жидкой фазы, мас. %			Состав твердого остатка, мас%			Твердая фаза
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	TMTMГ	H_2O	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	TMTMГ	H_2O	
25	--			--	96,15		TMTMГ
	1,55	1,15		0,43	91,23		То же
	1,60	1,17		10,39	79,19		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{TMTMГ} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	3,82	1,56		10,75	76,34		То же
	5,89	2,85		11,17	78,65		То же
	5,91	2,87		20,44	70,16		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{TMTMГ} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{TMTMГ} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	5,93	2,88		31,21	58,35		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{TMTMГ} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	7,94	2,71		30,65	55,82		То же
	9,45	3,61		31,44	55,05		То же
75	9,44	3,64		54,60	22,03		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{TMTMГ} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	9,46	3,62		84,12	0,69		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	9,48	1,82		79,63	0,38		То же
	9,56	--		86,27	--		То же
	--	--		--	95,84		TMTMГ
	1,16	2,35		10,67	79,96		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{TMTMГ} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	4,24	2,06		11,13	80,40		То же
	7,27	2,73		11,26	78,63		То же
	11,22	3,91		11,61	77,59		То же
	14,39	5,18		12,06	78,81		То же
	14,40	5,20		48,63	39,19		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{TMTMГ} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	14,37	5,16		83,31	0,84		То же
	14,23	2,65		82,55	0,51		То же
14,20	--		86,24	--		То же	

Таблица 2 – Данные по растворимости
в системе ацетат цинка -триметилентетраимочевина - вода 25 и 75°C

Тем- пера- тура	Состав жидкой фазы, мас.%			Состав твердого остатка, мас%			Твердая фаза
	$^{\circ}\text{C}$	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	TMTMГ	H_2O	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	TMTMГ	
75	--	--		--	96,15		TMTMГ
	1,53	1,87		10,75	80,76		$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{TMTMГ} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	6,80	2,51		11,16	80,13		То же
	11,59	2,96		12,01	80,78		То же
	11,61	3,00		20,35	72,49		$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{TMTMГ} + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{TMTMГ} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	11,60	3,03		31,43	53,81		$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{TMTMГ} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	16,85	2,67		33,35	57,03		То же
	22,05	2,58		32,86	56,07		То же
	26,15	3,53		33,45	56,77		То же
	26,20	3,61		47,71	37,45		$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{TMTMГ} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{TMTMГ} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	26,13	3,57		76,25	0,76		$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{TMTMГ} \cdot \text{H}_2\text{O}$
25	25,56	1,43		72,47	0,39		То же
	25,00	--		78,59	--		То же
	--	--		--	95,84		TMTMГ
	0,95	1,56		0,66	89,12		То же
	2,07	2,18		10,23	76,93		$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{TMTMГ}$
	8,81	2,11		11,81	75,62		То же
	20,88	2,18		12,25	79,02		То же
	31,29	2,31		13,05	77,96		То же
	39,05	3,38		15,12	76,87		То же
	39,11	3,42		54,07	31,15		$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{TMTMГ} + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	39,15	3,49		79,03	1,06		$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	39,24	1,65		72,16	0,76		То же
39,40	--		79,61	--		То же	

цинка, исследуемых комплексов регистрировали на спектрофотометре ИК-20 в области частот 4000-400 см⁻¹. Образцы готовили прессованием с КВч в виде таблеток. Полученные результаты представлены на рисунке и в таблице 3.



ИК-спектры:

1 – ТМТМт; 2 – Cu(CH₃CO₂)₂ · ТМТМт · Н₂О; 3 – Cu(CH₃CO₂)₂ · 4ТМТМт · Н₂О;
4 – Zn(CH₃CO₂)₂ · ТМТМт · Н₂О; 5 – Zn(CH₃COO)₂ · 4ТМТМт

По данным ИК-спектроскопических исследований, спектры ТМТМт и ацетатов меди, цинка содержат все присущие им полосы валентных и деформационных колебаний. Как следует из результатов анализа ИК-спектров комплексных соединений ТМТМт с ацетатами меди, цинка, они характеризуются интенсивным и широким поглощением в области частот 3600-2800,

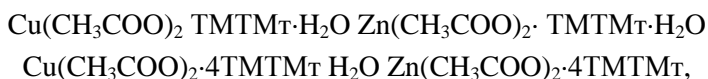
Таблица 3 – Содержание компонентов в соединениях ТМТМт с ацетатами меди и цинка

Соединения	Найдено, мас. %			Вычислено, мас. %		
	Me(CH ₃ CO ₂) ₂	ТМТМт	H ₂ O	Me(CH ₃ CO ₂) ₂	ТМТМт	H ₂ O
Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ · ТМТМт · Н ₂ О	33,71	62,94	3,35	33,64	63,02	3,34
Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ · 4ТМТМт · Н ₂ О	11,69	87,16	1,15	11,64	87,21	1,15
Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ · ТМТМт · Н ₂ О	33,79	62,86	3,35	33,88	62,80	3,32
Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ · 4ТМТМт	11,93	88,07	--	11,88	88,12	--

1700-900 и 300-400 cm^{-1} , то есть имеют основные характеристические полосы поглощения, соответствующие колебаниям свободной молекулы исходных компонентов. При сравнении ИК-спектров существенным является высокочастотный сдвиг. Полоса поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{NH})$, $\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{CN})$ соединений относительно чистой триметилентетраэтиокарбоната. Из этого следует, что связи NH и CN стали более прочными.

Смещение полос поглощения валентных колебаний N-Π связи в области высоких частот обусловлено разрывом межмолекулярных водородных связей, характерных для свободных молекул ТМТМт. На ИК-спектрах исследуемых соединений полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям связи C=S, происходит понижение частоты поглощения с 635-655 cm^{-1} у лигандов до 565-597 cm^{-1} у соединений. В то время как полоса поглощения $\nu(\text{CN})$ при 1520 cm^{-1} , наблюдаемая в спектрах свободной молекулы ТМТМт, смещается в высокочастотной области на 4-10 cm^{-1} . Такие изменения колебательных частот в спектрах комплексах ТМТМт ацетатами меди, цинка относительно исходных компонентов позволяет предположить, что координация в них осуществляется через атом серы тиокарбонильной группы ТМТМт. На ИК-спектрах гидратированных комплексов в области 1648-1630 cm^{-1} соответственно полоса поглощения, обусловлена валентными и деформационными колебаниями кристаллизационной воды.

Полученные новые соединения были также идентифицированы и охарактеризованы рентгенофазовым [13] и термическим методами физического анализа [14, 15]. Таким образом, изучением растворимости в тройных системах ТМТМт – ацетат меди цинка вода выявлено образование новых комплексных соединений:



обладающих ярко выраженной индивидуальной особенностью.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Исаков Х. // ДАНРУЗ. – 1996. – № 1-2. – С. 40-42.
- [2] Исаков Х., Махмудов Р., Пичхадзе Г.И. // Узб. хим. журн. – 1997. – № 4. – С. 68-70.
- [3] Исаков Х. // Ж. прикладной химии. – 1999. – Т. 72, вып. 10. – С. 1720-1722.
- [4] Jong M.J.E., Winston G.W. // J. Sci Food a. Agric. – 1960. – № 8. – P. 441-445.
- [5] Набиев М.Н., Азизов Т.А., Махмудов Ж.У., Усманов С. и др. // Ж. корд. химия. – 1988. – Т. 10, № 2. – С. 198-204.
- [6] Kadowaki Bill. Chem. Sec. – Japan, 1936. – VII. – P. 248.
- [7] Здановский А.Б. Галургия. – Л.: Химия, 1972. – 528с.
- [8] Аносов В.Я., Озорова М.И., Фиалков Ю.А. // Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976. – 504 с.
- [9] Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хочапуридзе Н.А. // Анализ конденсационных полимеров. – М.: Химия, 1984. – 296 с.
- [10] Гиллер Я.Л. // Таблицы межплоскостных расстояний. – М.: Недра, 1966. – Т. 1. – С. 362. – Т. 2. – С. 359.
- [11] Исаков Х., Усманов С., Горбунова В.В. // Узб. Хим. журн. – 1994. – № 5. – С. 10.
- [12] Беллами Л. // Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: ИЛ, 1963. – С. 508-511.
- [13] Недома И. // Расшифровка рентгенограмм порошков. – М.: Металлургия, 1975. – 423 с.

- [14] Берг Л.Г. // Введение в термография. – М.: Наука, 1969. – 385 с.
[15] Пуринов Г.Г. Практическое руководство по термографии. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1976. – 222 с.

REFERENCES

- [1] Isakov H. // DANRUZ. 1996. N 1-2. P. 40-42.
[2] Isakov H., Mahmudov R., Pichhadze G.I. // Uzb. him. zhur. 1997. N 4. P. 68-70.
[3] Isakov H. // Zh. prikladnoj himii .1999. Vol. 72. Vyp. 10. P. 1720-1722.
[4] Jong M.J.E., Winston G.W. // J. Sci Food a. Agric. 1960. N 8. P. 441-445.
[5] Nabiev M.N., Azizov T.A., Mahmudov Zh.U., Usmanov S. i dr. // Zh. kord. himija. 1988. Vol. 10, N2. P. 198-204.
[6] Kadawaki Bill. Chem. Sec. Japan, 1936. VII. P. 248.
[7] Zdanovskij A.B. Galurgija. L.: Himija, 1972. 528 p.
[8] Anosov V.Ja., Ozorova M.I., Fialkov Ju.A. // Osnovy fiziko-himicheskogo analiza. M.: Nauka, 1976. 504 p.
[9] Kalinina L.S., Motorina M.A., Nikitina N.I., Hochapuridze N.A. // Analiz kondensacionnyh polimerov. M.: Himija, 1984. 296 p.
[10] Giller Ja.L. // Tablicy mezhploskostnyh rasstojanij. M.: Nedra, 1966. Vol. 1. P. 362. Vol. 2. P. 359.
[11] Isakov H., Usmanov S., Gorbunova V.V. // Uzb. Him. zhurn. 1994. N 5. P. 10-13.
[12] Bellami L. // Infrakrasnye spektry slozhnyh molekul. M.: IL, 1963. P. 508-511.
[13] Nedoma I. // Rasshifrovka rentgenogramm poroshkov. M.: Metallurgija, 1975. 423 p.
[14] Berg L.G. // Vvedenie v termografija. M.: Nauka, 1969. 385 p.
[15] Purinov G.G. Prakticheskoe rukovodstvo po termografii. Kazan': Izd-vo Kazan. un-ta, 1976. 222 p.

Резюме

Х. Исаков, С. Усманов, И. Р. Аскарлов, К. Кабылбек, Х. С. Усманов

25 ЖӘНЕ 75 °С ТЕМПЕРАТУРАДА МЫРЫШ ЖӘНЕ МЫС АЦЕТАТТАРЫНЫҢ ТРИМЕТИЛЕНТЕТРАТИОМОЧЕВИНА ЖҮЙЕСІНДЕГІ ЕРІГІШТІКТІ ЗЕРТТЕУ

Изотермиялық қаныққан әдіспен 25 және 75°С температурада триметилен-тетратиомочевина, мырыш және мыс ацетаттарының қатысуымен үшеулі жүйедегі компоненттердің химиялық өзара әрекеттесуі және ерігіштігі зерттелді.

Түйін сөздер: ерігіштік, температура, регулятор, триметилентетратиомочевина, мыс ацетаты, ИҚ-спектр.

Summary

H. Isakov, S. Usmanov, I. R. Askarov, K. Kabilbek, H. S. Usmanov

STUDYING OF SOLUBILITY IN THE TRIMETILENTETRA SYSTEM OF THIOUREA OF ACETATES OF COPPER AND ZINC AT 25 AND 75 °C

The solubility and chemical interaction of the components in the ternary aqueous system with the participation of copper, zinc and trimethylenetriothiourea acetate have been studied by isothermal saturation at 25 and 75 ° C.

Keywords: solubility, temperature, regulators, trimethylenethiourea, copper acetate, IR spectrum.