5. Burgerhart J. S., et al. Nocturnal and daytime esophageal acid exposure in normal-weight, overweight, and obese patients with reflux symptoms. *Eur J Gastroenterol Hepatol.* 2014; 26(1):6-10. doi:10.1097/MEG.0b013e328365c3cb.
6. Alves J.R., et al. Diagnosis, treatment and follow-up of barrett's esophagus: a systematic review. *Arq Gastroenterol.* 2020 Jul-Sep; 57(3):289-295. doi: 10.1590/S0004-2803.
7. Takahashi K., et al. Prevalence of reflux esophagitis in obese Japanese undergoing bariatric surgery. *JGH Open.* 2019 Dec 17;4(3):519-524. doi: 10.1002/jgh3.12293.
8. Kurin M., Fass R. Management of Gastroesophageal Reflux Disease in the Elderly Patient. *Drugs Aging.* 2019 Dec; 36(12):1073-1081. doi: 10.1007/s40266-019-00708-2.
9. Zhang L., et al. Survey of nocturnal reflux in patients with gastroesophageal reflux disease in China. *J Dig Dis.* 2019 Nov; 20(11):589-595. doi: 10.1111/1751-2980.12820.

Осмонова С.С., Бообекова С.Б., Ташболотова М.Т.

Гетерогенные равновесия в тройной системе хлорид европия - никотинамид - вода при 250с и физико-химические свойства твердых фаз

*Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына
(Кыргызская Республика, Бишкек)*

doi 10.18411/gq-31-03-2021-16

idsp sciencerussia-31-03-2021-16

Аннотация

Методом растворимости исследована тройная водная система из хлорида европия и никотинамида при 25⁰С. В системе происходит комплексообразование, в результате которого из раствора кристаллизуется новое соединение состава EuCl₃·3C₆H₆N₂O·6H₂O, конгруэнтно растворимое в воде. Соединение выделено в кристаллическом виде и идентифицировано методом ИК-спектроскопии и дифференциально-термического, рентгенографического анализов.

Ключевые слова: комплексообразование, хлорид европия, никотинамид, конгруэнтно растворимое. ИК-спектроскопия, дифференциально-термический и рентгенографический анализы.

Abstract

A triple aqueous system of europium chloride and nicotinamide at 25⁰С was investigated. Complexation occurs in the system, as a result of which a new compound of the composition EuCl₃·3C₆H₆N₂O·6H₂O, crystallizes, congruently soluble in water. The compound was isolated in crystalline form and identified by IR spectroscopy and differential thermal, X-ray analyzes.

Key words: complexation, europium chloride, nicotinamide, congruently soluble, IR spectroscopy, differential thermal and X-ray analyzes.

Введение

Синтез комплексных соединений редкоземельных элементов с органическими лигандами представляет определенный теоретический интерес в связи с изучением их строения и способа координации [1, 2].

Экспериментальная часть

Система хлорид европия – никотинамид – вода изучалась изотермическим методом растворимости. Равновесие устанавливалось в течении 2-3 суток. Химический анализ проводили на ионы европия трилометрическим методом [3], а азот никотинамида определяли известным методом Кьельдаля [4].

Система EuCl₃ – C₆H₆N₂O – H₂O при 25⁰С

Экспериментальные данные по изучению изотермы растворимости системы: хлорид европия – никотинамид – вода при 25⁰С приведены в таблице 1 и представлены на диаграмме (рис.1).

Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{EuCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O-H}_2\text{O}$ при 25°C

Диаграмма растворимости данной системы характеризуется тремя ветвями, разграниченными тремя переходными точками. Из насыщенных растворов, с концентрацией исходных компонентов 43.26% хлорида европия, 15.96% амида никотиновой кислоты, кристаллизуется шестиводный хлорид европия, которому отвечает первая ветвь кристаллизации.

Таблица 1

Экспериментальные данные по растворимости в системе $\text{EuCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O-H}_2\text{O}$ при 25°C

№	Состав жидкой фазы, в масс. %		Состав твердой фазы, в масс. %		Кристаллизующаяся фаза
	EuCl_3	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	EuCl_3	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	
1	43,46	-	70,52	-	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	42,65	1,89	70,48	0,15	
3	41,81	4,81	70,45	0,25	
4	41,98	12,08	70,41	0,35	
5	43,26	15,96	70,39	0,45	
6	42,31	16,01	57,98	24,26	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{EuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
7	43,19	16,04	49,81	40,02	
8	43,11	16,05	36,82	42,12	$\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
9	38,15	16,81	44,63	41,81	
10	32,75	18,05	34,36	42,93	
11	25,15	21,83	32,66	44,15	
12	19,41	28,12	33,28	45,31	
13	17,98	30,88	30,45	46,17	$\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$
14	15,55	40,49	31,54	48,83	
15	15,48	40,45	27,01	61,82	
16	15,41	40,41	3,05	88,26	
17	12,97	39,86	2,97	86,12	
18	10,06	39,48	2,28	84,97	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$
19	5,01	40,68	1,02	88,01	
20	2,98	42,01	0,35	87,02	
21	-	45,67	-	-	

При достижении концентрации хлорида европия - 43,11%, амида никотиновой кислоты - 16,05%, воды - 40,84%, из раствора начинает кристаллизоваться новое, конгруэнтно растворимое в воде соединение состава $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (вторая ветвь кристаллизации).

Третья ветвь кристаллизации соответствует кристаллизации чистого амида никотиновой кислоты.

Таким образом, при изучении тройной системы $\text{EuCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O-H}_2\text{O}$ при 25⁰С мы пришли к выводу, что между реагирующими компонентами происходит химическое взаимодействие, в результате которого образуется новое комплексное соединение с молекулярным соотношением хлорида европия, никотинамида, воды 1:3:6.

Для идентификации соединения были сняты ИК-спектры поглощения (рис. 2, 3), дериватограмма (рис. 4) и рентгенограмма (рис. 5).

Рис. 2. ИК-спектр поглощения никотинамида

Рис. 3. ИК-спектр поглощения комплекса $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

С целью определения места локализации химической связи никотинамида в комплексе исследованы ИК - спектры поглощения никотинамида и его координационного соединения с хлоридом европия в области 400-4000 cm^{-1} на спектрометре “Nicolet-IR-1200» в виде таблеток с бромистым калием. Значения характеристических частот на ИК - спектре поглощения приведены в табл. 2.

В ИК-спектре комплексного соединения $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ полосы валентного колебания кольца при 1593 cm^{-1} не претерпевают изменений (изменение частот при этом должно быть в сторону высоких частот), ν (кольца) при 1485 cm^{-1} изменяется незначительно до 1488 cm^{-1} . Но, это не позволяет

Таблица 2

Экспериментально полученные частоты валентных и деформационных колебаний
амида никотиновой кислоты и нового полученного соединения

Предполагаемое отнесение	Полосы поглощения в амиде никотиновой кислоты, см ⁻¹ C ₆ H ₆ N ₂ O	Полосы поглощения в новом соединении, см ⁻¹ EuCl ₃ ·3C ₆ H ₆ N ₂ O·6H ₂ O
$\nu_{as}(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{OH}^-)$	3367,1	3365,2
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3162	-
$\nu(\text{C=O})$	1698 1682	- 1666
$\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$	1619	1612
ν (кольца)	1593 1574	1592,7 1566,5
ν (кольца), $\delta(\text{CCH})$	1485,7	1488,2
$\nu(\text{CN})$	1340	1339
$\delta(\text{CCH})$	1202	1201
ν (кольца)	1029	1028,3
$\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{CCC})$	829	828,3
$\delta(\text{CCN})$, $\delta(\text{CO})$	703	703
$\delta(\text{CO})$, $\delta(\text{CNC})$	645,3 624,7	640,7 624,4

сделать вывод об участии атома азота гетероцикла в координационной связи с металлом [5].

Наблюдается понижение частот валентных колебаний C=O [$\nu(\text{C=O})$] от 1681,7 см⁻¹ до 1665,7 см⁻¹ по сравнению с некоординированным никотинамидом. Такие изменения позволяют говорить о координации лиганда к иону европия через атом кислорода C=O группы.

Таким образом, анализ ИК-спектров никотинамида и нового комплексного соединения показал, что молекулы никотинамида в данном комплексе выступает в роли монодентатного лиганда, координируясь через атом кислорода карбонильной группы амида никотиновой кислоты.

Термографический анализ выполнен на дериватографе Q-1000D. Термическое разложение соединения EuCl₃·3C₆H₆N₂O·6H₂O протекает в несколько стадий (рис. 4, табл. 3).

При первых двух эндотермических эффектах происходит процесс дегидратации соединения. Убыль массы при этих температурах (90⁰С и 160⁰С) составляет соответственно 3% и 10% от исходной навески. При повышении температуры до 340⁰ и 485⁰С наблюдается отщепление молекул никотинамида. Потеря массы при этом составляет 44,25% от взятой массы и соответствует трем молекулам лиганда. При 340⁰С удаляется две молекулы лиганда, а при 485⁰С одна молекула лиганда, и это сопровождается горением продуктов распада.

Рис. 4. Дериватограмма соединения EuCl₃·3C₆H₆N₂O·6H₂O

Заключаящей стадией термического преобразования испытываемого образца является эндотермическая реакция, связанная с окислением неорганической соли, при которой в интервале 485-805°C теряется 2,0% массы исходного образца.

Таблица 3

Данные термического анализа соединения $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Соединение	Температура термоэффекта, °C	Убыль массы, %	Процессы, происходящие при нагревании соединения
$\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20-90	3,0	Выход механически связанной воды (процесс дегидратации)
	90-160	10	
	160-340	44,25	Разложение органической части молекулы
	340-485	19,5	
	485-805	2,0	Окисление и термодеструкция EuCl_3
	805-985	3,25

Рис. 5. Схема строения соединения $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Процессу деструкции хлорида европия в промежутке 805-985°C предшествует потеря веса пробы, равной 3,25%.

Рентгенографическое исследование комплексного соединения европия с амидом никотиновой кислоты проведено на дифрактометре ДРОН-3.0 (CoKα-излучение, с фильтром). Данные представлены на рис. 5., табл. 4.

Таблица 4

Рентгенографический анализ комплексного соединения $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

№	2θ	I (%)	θ	D (экспер.)	h	k	l	Сингония
1	76,98	27	38,49	1,237672211	1	0	0	Моноклинная a = 1,637 Å b = 1,665 Å c = 1,6901 Å β = 99°
2	85,26	27	42,63	1,137374901	0	0	1	
3	85,46	29	42,73	1,135224203	0	1	0	
4	85,62	26	42,81	1,133511974	0	0	2	
5	85,94	27	42,97	1,130109558	0	1	1	
6	85,98	29	42,99	1,129686310	0	2	0	
7	86,76	32	43,38	1,121523064	1	2	0	
8	87,62	28	43,81	1,112717528	2	0	1	
9	87,84	31	43,92	1,110497122	2	1	1	
10	87,98	30	43,99	1,109090870	0	1	2	
11	88,08	28	44,04	1,108089594	1	1	1	
12	88,26	26	44,13	1,106293966	0	0	3	
13	88,66	26	44,33	1,102334152	0	3	1	

14	88,82	27	44,41	1,100761900	1	3	0
15	88,98	31	44,49	1,099196266	3	0	0
16	89,14	32	44,57	1,097637216	1	1	0
17	89,36	28	44,68	1,095504211	2	1	0
18	89,56	26	44,78	1,093575788	1	1	2
19	90	31	45,00	1,089368707	1	1	0

Таким образом, в рентгенограмме комплекса имеются характерные линии, которые хорошо индицируются в моноклинной сингонии.

Исходя из вышеизложенного, предполагаемое строение комплексного соединения можно представить следующим образом:

Рис. 5. Схема строения соединения $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Атомы кислорода трех молекул воды дополняют координационное число комплексообразователя Ln (где $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$) до шести.

Выводы

1. Изотермическим методом при 25°C изучено взаимодействие хлорида европия с никотиномидом и выявлено образование комплексного соединения $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
2. Индивидуальность полученного соединения доказана методом ИК-спектроскопии и дифференциально-термическим, рентгенографическим анализами.
3. На основании анализа колебательных спектров никотинамида и исследуемого соединения показано, что никотинамид координирован к иону европия через атом кислорода карбонильной группы и предложена структура комплекса.

1. Киселев Ю. М. Химия координационных соединений / Ю. М. Киселев., Н. А. Добрынина – М.: Академия, - 2007. – С. 320-323.
2. Кинду М.Ф. Синтез и исследование координационных соединений РЗЭ (III) с некоторыми азотсодержащими лигандами и салициловой кислотой: автореф. дис. ... канд. хим наук: 02.00.01 / М. Ф. Кинду. - Москва, 2012. – 21 с.
3. Иванов, В.М. Применение этилендиаминтетраацетата натрия в химическом анализе / В. М. Иванов, Т.Ф. Рудометкина; Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. – Москва, 2019. – С. 19-21.
4. Величко, Н.А. Пищевая химия: учебное пособие / Н. А. Величко, Е.В. Шанина; Краснояр. гос. аграр. ун-т. - Красноярск, 2010. - С. 16 -17.
5. Осмонова С.С. Гетерогенные равновесия в тройной системе хлорид иттрия-никотинамид-вода при 250°C и физико-химические свойства твердых фаз /С.С. Осмонова., Т.Б. Байдинов., Н.О.Орозбаева //Актуальные научные исследования в научном мире. -Вып.12 (32). -Переяслав-Хмельницкий, 2017. -Ч.8. –С.126-135.