

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФОРМИАТА МЕДИ (II) С АЦЕТАТАМИ МЕТАЛЛОВ

Кадирова Шахноза Абдухалиловна

профессор химического факультета, Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: kadirova.shakhnoza@mail.ru

Абдуллаева Зубайда Шавкатовна

докторант, Хорезмская академия Маъмуна,
Республика Узбекистан, г. Хива

Хасанов Шодлик Бекпулатович

ст. науч. сотр., Хорезмская академия Маъмуна,
Республика Узбекистан, г. Хива
E-mail: <mailto:shadlik@mail.ru>

SYNTHESIS AND RESEARCH OF COORDINATION COMPOUNDS OF COOPER (II) FORMATE WITH METAL ACETATES

Shahnoza Kadirova

Professor of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Abdullaeva Zubayda

PhD student, Khorezm academy of Mamun,
Republic of Uzbekistan, Khiva

Shodlik Khasanov

Senior Researcher, Khorezm Academy of Mamun
Republic of Uzbekistan, Khiva

АННОТАЦИЯ

Проведен синтез координационных соединений формиата меди (II) с ацетатами цинка, свинца (II), кобальта (II) и кальция. Состав синтезированных соединений изучен методами элементного анализа. На основании изменения спектров поглощения в ИК-области установлены методы координации реагентов. Произведен квантово-химический расчет для определения пространственного строения и энергетических параметров синтезированных соединений.

ABSTRACT

The coordination compounds of copper (II) formate with zinc, lead (II), cobalt (II), and calcium acetates were synthesized. The composition of the synthesized compounds was studied by elemental analysis methods. Based on changes in the absorption spectra in the IR region, methods for coordination of reagents are established. A quantum chemical calculation was performed to determine the spatial structure and energy parameters of the synthesized compounds.

Ключевые слова: координационное соединение, биядерный комплекс, элементный анализ, ИК-спектр, квантово-химический расчет, теплота образования.

Keywords: coordination compound, binuclear complex, elemental analysis, IR spectrum, quantum-chemical calculation, heat of formation.

В настоящее время химия координационных соединений бурно развивается. В связи с этим появляются новые соединения, содержащие несколько металлов, связанные мостиковыми связями и обладающие биологически активными свойствами. Как известно, 3d-металлы являются типичными комплексообразователями за счет пустых

орбиталей в предпоследнем d- и последнем s-орбиталах. Использование карбоксилатов металлов для синтеза биядерных и полиядерных комплексов смешанного типа обусловлено способностью карбоксилатов к образованию мостиковых соединений. Определение конкурентной координации металлов,

определение координационных возможностей и координационных емкостей центрального атома при образовании полиядерных комплексных соединений является актуальной задачей [1].

Данная работа посвящена синтезу и исследованию координационных соединений формиата меди (II) с ацетатами цинка, свинца (II), кобальта (II) и кальция.

Материалы и методика. В работе использованы формиат меди (II), ацетаты цинка, свинца (II), ко-

бальта (II) и кальция марки «ч.д.а.». Анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металла проводили на приборе Nova 300 фирмы Analytik Jena (Германия), элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота и серы — на приборе «EA 1108» фирмы Carlo-Erba (Италия). ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400–4000 см⁻¹ на спектрофотометре IRAffinity-1S фирмы Shimadzu (Япония) в форме порошков и используя образцы в виде таблеток с KBr диаметром 7 мм с разрешением 2 см⁻¹.

Таблица 1.

Результаты элементного анализа комплексов формиата меди (II) с ацетатами цинка, свинца (II), кобальта (II) и кальция

Соединение	Cu, %		Me, %		C, %		H, %	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Cu(HCOO) ₂ ·2Zn(CH ₃ COO) ₂	12,18	12,30	25,33	25,00	23,60	23,07	2,67	2,69
Cu(HCOO) ₂ ·2Pb(CH ₃ COO) ₂	7,97	7,96	51,46	51,49	14,79	14,92	1,46	1,74
Cu(HCOO) ₂ ·2Co(CH ₃ COO) ₂	12,22	12,60	23,19	23,23	23,50	23,62	2,51	2,76
Cu(HCOO) ₂ ·2Ca(CH ₃ COO) ₂	13,34	13,62	17,00	17,02	25,87	25,53	3,00	2,98

Методика синтеза биметаллических формиатоацетатных комплексов меди. 0,01 моля формиата меди (II) смешивали с 0,02 моля ацетата цинка в уксусной кислоте. Полученную смесь кипятили обратным холодильником в течение 1,5 часа. Раствор фильтровали и упаривали в роторном испарителе до получения сухого остатка зеленого цвета.

Полученный остаток растворяли в 5 мл дистиллированной воды и оставляли в течение 24 часов. При этом получали сине-зеленые кристаллы комплекса.

0,01 моля формиата меди (II) смешивали с 0,02 моля ацетата кобальта в уксусной кислоте и кипятили с обратным холодильником в течение 1,5 часа. Раствор отфильтровывали, упаривали досуха в роторном испарителе до получения сухого остатка.

Полученный остаток растворяли в 20 мл ацетонитрила, упаривали до 10 мл и оставляли в течение 24 часов.

Остальные соединения получали вышеприведенным способом.

Для определения состава полученных соединений проведен элементный анализ (табл. 1).

Результаты и их обсуждение. Для определения способа координации исходных компонентов изучены ИК-спектры исходных солей и полученных комплексных соединений. В ИК-спектрах формиата меди (II) имеются спектры поглощения при 1560 см⁻¹

и 1354 см⁻¹, соответствующие ассиметричным и симметричным колебаниям карбоксильной группы формиат аниона. В спектрах ацетатов кальция и цинка ацетат-ионы проявляются в области 1539–1550 см⁻¹ и 1435–1444 см⁻¹, а в спектрах поглощения ацетатов свинца и кобальта данные полосы поглощения отображаются в области 1531–1548 см⁻¹ и 1447–1486 см⁻¹. В спектрах полученных комплексных соединений появляется полоса при 1593–1600 см⁻¹ ассиметрического колебания и 1400–1445 см⁻¹ симметрического колебания ацетатной группы, разница составляет 148–200 см⁻¹, которая соответствует бидентатно-мостиковой координации ацетатной группы. В спектрах формиата меди (II) связь Cu — O имеет полосу при 1070 см⁻¹, который в случае комплексов понижается до 1024–1051 см⁻¹. Полоса поглощения, соответствующая связи Me — O, в ацетатах проявляется в области 615–621 см⁻¹, которая в комплексах наблюдается при 675–689 см⁻¹. Исходя из этого можно сделать вывод, что ацетаты металлов координируются бидентатно-мостиково с образованием биядерных и полиядерных формиатоацетатных комплексов меди-металла.

В спектрах синтезированных соединений также присутствуют полосы поглощения при 3300–3466 см⁻¹, что указывает на наличие кристаллизационной воды в молекуле комплекса [2].

Таблица 2.

Характеристические частоты и их отнесения в ИК-спектрах лиганда и комплексов на его основе, см⁻¹

Отнесение	1	2	3	4
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3466	3300	3366	3367
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1598	1568	1600	1593
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1442	1400	1422	1445
$\nu(\text{Cu} - \text{O})$	1033	1024	1051	1032
$\nu(\text{C} - \text{C})$	944	946	934	959
$\nu(\text{Me} - \text{O})$	689	675	687	688
$\delta(\text{COO})$	627	604	627	627

Для определения пространственного строения и координационного числа центрального атома (меди) проводили квантовохимический расчет в пакете программ NucleoChem 8.07 в приближении PM3 при градиенте сходимости 0,05 ккал/А·моль [3]. Рассматривали два варианта возможного координационного строения с координационным числом меди, равным 6 и 8 (рис. 1). Вероятность устойчивости соединения

устанавливали исходя из минимума теплоты образования. При этом установлено, что теплота образования координационного соединения с 6 координационным центральным атомом равна -286,33 ккал/моль, а в 8 координационном соединении теплота образования равна -283,84 ккал/моль. Таким образом, более устойчивым будет соединение с координационным числом меди, равным 6.

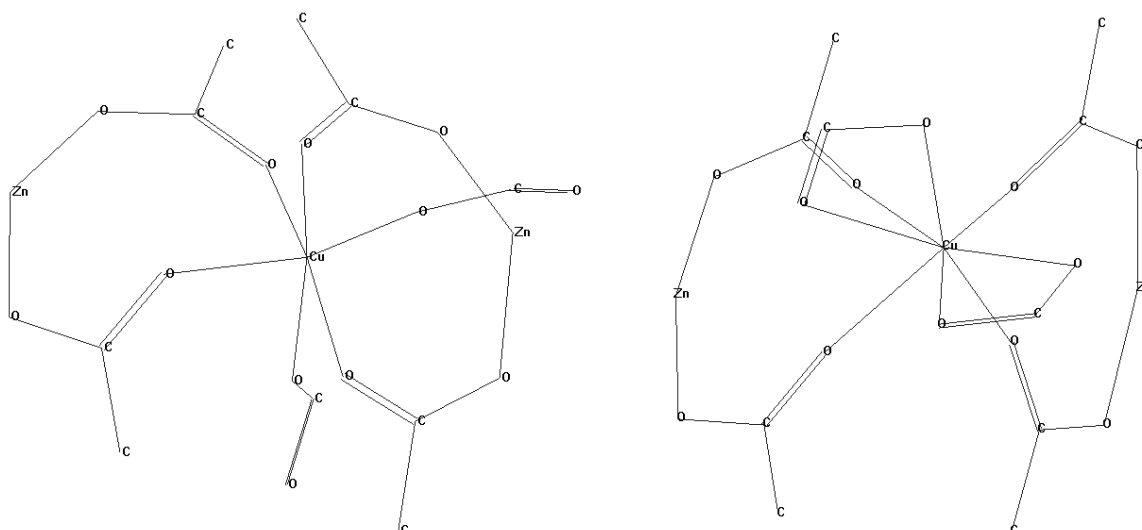


Рисунок 1. Прогнозируемое строение синтезированного координационного соединения (для удобства отображения модели атомы водорода скрыты)

Таким образом, проведен синтез координационных соединений формиата меди (II) с ацетатами ряда металлов. При этом получены биядерные мостиковые координационные соединения. В качестве мостикового лиганда выступали ацетат-ионы. На осно-

вании ИК-спектроскопического исследования установлены центры координации. Посредством квантовохимического расчета установлено наиболее выгодное пространственное строение одного из синтезированных соединений.

Список литературы:

1. Парпиев Н.А., Маткаримова Н.О., Хасанов Ш.Б. ИК-спектроскопическое исследование координационного соединения 2-меркаптотиазолина с солями двухвалентных кобальта, никеля и меди // *Universum: химия и биология*. 2019. № 10 (64).
2. Якушев И.А. Синтез и физико-химические свойства гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия (II) с п- и о-основаниями: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М., 2013. — 21 с.
3. Ibragimova Mavluda R., Abdullaeva Fazilat A., Khasanov Shadlik B., Azizov Tokhir A. Acid amide coordination compounds of magnesium nicotinate // *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*. 2016. Vol. 51 Issue 1. P. 47–52.