

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННО ЛИГАНДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С d-МЕТАЛЛАМИ АЦЕТАМИДА И ТИОСЕМИКАРБАЗИДА

Нуралиева Гузал Абдухамидовна

*канд. хим. наук химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз,
E-mail: <mailto:nuralievaguzal@mail.ru>*

Пиримова Мехрибон Асрор қизи

*базавый докторант химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз,
E-mail: <mailto:mehri7907@gmail.ru>*

STUDY OF MIXED LIGAND COMPOUNDS WITH d METALS OF ACETAMIDE AND THIOSEMICARBAZIDE

Go'zal Nuraliyeva

*lecturer of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU*

Mehribon Pirimova

*PhD of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU*

АННОТАЦИЯ

Синтезированы комплексные соединения хлорида, нитрата и ацетата некоторых d-металлов на основе глицина и тиосемикарбазида. Состав и структура определялись методами элементного анализа и термического анализа.

ABSTRACT

The complex compounds of chloride, nitrate and acetate of some d-metals based on glycine and thiosemicarbazide were synthesized. The composition and structure were determined by elemental analysis and thermal analysis.

Ключевые слова: ацетамид, тиосемикарбазид, термический анализ, состав, структура, свойства, комплексное соединение.

Keywords: acetamide, thiosemicarbazide, thermal analysis, composition, structure, properties, complex.

Одной из основных задач в химии координационных соединений является изучение закономерностей «состав-структура-свойства». Полученная информация важна для целевого обнаружения и синтеза новых химических веществ с заранее определенной спецификой, составом и структурой, а также другими важными свойствами. Это особенно важно для биологически активных веществ, используемых в медицине.

Известно, что производные тиосемикарбазидов обладают широким спектром биологических эффектов: противостолбнячным, гипогликемическим, противовоспалительным и антибактериальным свойствами. Тиосемикарбазид обладает способностью образовывать координационные соединения с различными ионами d-элементов, тем самым выступая в качестве бидентантнолиганда. Изучение соединений смешанных лигандных комплексов металлов и изучение их химического строения является актуальной проблемой современной координационной химии.

Из литературы видно, что состав, структура и свойства комплексных соединений ацетамида и тиосемикарбазида с солями металлов изучены в достаточной степени. Однако, сложные лиганды аминокислот со смешанными тиосемикарбазидными лигандами не изучены. Изучение сложной структуры, состава, свойств и закономерностей смешанных лигандных соединений важно для обогащения теоретических основ фундаментальных знаний. Поэтому мы рассмотрели литературу, опубликованную с целью изучения свойств комплексообразования ацетамида и тиосемикарбазида.

Соединения солей Co(II), Ni(II) и Cu(II) были синтезированы с ацетамидом и тиосемикарбазидом, изучены их состав, структура и свойства, а также определены законы комплексообразования.

Разработан метод синтеза комплексных соединений хлоридов и нитратов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с ацетамидом и тиосемикарбазидом. Синтезировано 6 новых комплексных соединений со смешанным лигандом на основе ацетамид-тиосемикарбазида. Состав,

структура и свойства синтезированных комплексных соединений изучены с помощью физико-химических методов: элементный анализ, ИК-спектр, рентгенография. Разработаны методы и условия синтеза новых соединений на основе ацетамида и тиосемикарбазида.

Экспериментальная часть

Комплексные соединения ацетамида и тиосемикарбазида с хлоридами и нитратами Co(II), Ni(II) и Cu(II) были синтезированы следующим образом. В соответствии с этим 0,59 г ацетамида (AA), (0,01 моль), 0,91 г тиосемикарбазида (TSK) и хлорида никеля (II) смешивали в 1,65 г (0,01 моль). Смесь была темно-зеленой цвета. Смесь растворяли в 50 мл этанола в течении 0,30 мин в обратном холодильнике, кипятили, затем фильтровали и выливали для кристаллизации. Через три дня мелкие кристаллы удаляли, фильтровали и несколько раз промывали в этаноле. Выход = 65%. $T_{пл} = 242^\circ\text{C}$.

Таким образом, синтезировано сочетание лигандного комплекса с ацетамидной и тиосемикарбазидной солями хлорида и нитрата Co(II) и Cu(II).

Содержание углерода, серы и металлов в комплексных соединениях определяли атомно-абсорбционным спектрофотометром «Perkin-Elmer-432» с использованием элементного анализа.

ИК-спектры поглощения соединений были изучены и находятся в поле 400-4000 cm^{-1} с AvatarSystem 360 FT-IR и технологией Rrotege 460 Magna-IR фирмы NicoletInstrumentCorporation (США) с диаметром образца таблетки KBr 7 мм и точностью 4 cm^{-1} .

Для идентификации сложных соединений был проведен порошковый дифрактометр на XRD-6100 (Shimadzu, Япония). CuK_α проводили под действием излучения (β -фильтр, Ni, $\lambda = 1.54178\text{\AA}$, ток и напряжение 30 мА, 30 кВ в рентгеновской трубке). При этом постоянная скорость вращения детектора составляла 4 град/мин, шаг 0,02 $^\circ$ ($\omega/2\theta$ связь), а угол сканирования регулировался от 4 $^\circ$ до 80 $^\circ$. Образцы анализировали во вращающейся камере со скоростью вращения 30 мл / мин.

Анализ результатов

Структура комплексных соединений, синтезированных с хлоридами и нитратами Co(II), Ni(II) и Cu(II) и лигандами ацетамида и тиосемикарбазида была проанализирована на основе результатов ИК-спектров.

В таблице 1 и на рисунке 1 представлены результаты ИК-спектров сложных лигандов, синтезированных на основе смешанного лиганда.

Спектры колебаний тиосемикарбазида и его комплексов с металлами изучались рядом авторов [1, с.204]. Однако из-за их сложности интерпретация этих спектров представляет некоторые трудности. Согласно анализу литературных данных, тиосемикарбазид является бидентантом в комплексных соединениях с различными металлами с атомом серы и гидразиновым фрагментом азота у центрального атома комплекса металла [3, с.229].

Антисимметричные и симметричные валентные колебания N-H тиаомидной группы в молекуле тиосемикарбазида были показаны в диапазоне 3366-3177 cm^{-1} , с валентными колебаниями аналоговых связей гидразированного фрагмента в области 3263 cm^{-1} . Высокочастотные сдвиги валентных колебаний N-H связей тиаомидной группы во многих спектрах соединений не участвуют в протонировании атома азота этой группы. В спектрах всех соединений N-H связи гидразированного фрагмента смещены в низкочастотную часть поля валентных колебаний [4, с. 318].

ИК-спектры свободного тиосемикарбазида при 1531, 1483 и 1316 cm^{-1} объясняются валентными колебаниями связей C-N [5, с.300]. В спектре соединений, соответствующих этим колебаниям, сферы появляются в других кругах: высокочастотные компоненты перемещаются в низкочастотные круги, а низкочастотные компоненты, напротив, движутся в высокочастотные круги. Это указывает на то, что значения связей C-N в соединениях не равно.

Валентные колебания C=S связей тиаомидов представляют собой серьезную проблему в ИК-спектрах. Обычно колебания этого звена смешиваются с колебаниями групп NH_2 и CN. Сильный вибрационный эффект может наблюдаться в соединениях, связанных с двумя атомами азота тиакарбонильной группы, и колебания C = S связей не локализованы. Таким образом, есть четыре колебания в общем количестве. Однако, ИК-спектр тиосемикарбазида является сильным полем при 800 cm^{-1} . Легкость встраивания этой области в ИК-спектр можно объяснить валентными колебаниями C =S связей в ИК-спектре тиосемикарбазида в области 800 cm^{-1} [6, с.14-144].

Сравнение ИК-спектров поглощения тиосемикарбазида и его комплексных соединений наблюдается в спектре комплексов, когда связь NH с полосой частот валентных колебаний связана с некоординированными лигандами. Было показано, что такая зависимость $\nu(\text{NH})$ в низкочастотной области является связующим звеном между атомом азота металл-тиосемикарбазида в аминогруппе [2, с. 214-234]. Линии в области 1531-1290 cm^{-1} характеризуются тиосемикарбазидным колебанием $\nu(\text{CN})$ со смещением спектра до высокой частоты 8-40 cm^{-1} . Особый интерес вызвало появление интенсивных линий в области 813-889 cm^{-1} . Литература показывает, что эти линии специфичны для валентные колебания CS. Эти линии смещены в область 13-89 cm^{-1} в комплексе, что означает, что тиосемикарбазид связан с металлом серой [7, с. 277]. Таким образом, снижение частот $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ и увеличение частоты $\nu(\text{CN})$ указывают на то, что атом тиосемикарбазидной серы и остаток гидразина связаны с образованием металлического цикла из пяти элементов.

Значительные изменения наблюдались в ИК-спектрах комплексных соединений, содержащих $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{TSK} \cdot \text{AA}]$. Если в ИК-спектре тиосемикарбазида наблюдаются значительные валентные колебания C=S связей в сильном поле 800 cm^{-1} , что является значительным в ИК-спектре, то наблюдается сложное соединение, смещенное вверх до 813 cm^{-1} .

Это указывает на то, что атом серы координирован. Кроме того, в более короткой области были продемонстрированы новые кривые поглощения 501 см^{-1} , что соответствует колебаниям валентности, которые координированы атомом азота в аминогруппе [7, с.

277]. Линии в области $\nu(\text{NH})$ 1531 см^{-1} молекулы тиосемикарбазида были смещены в высокочастотную область 42 см^{-1} в спектре комплексного взаимодействия.

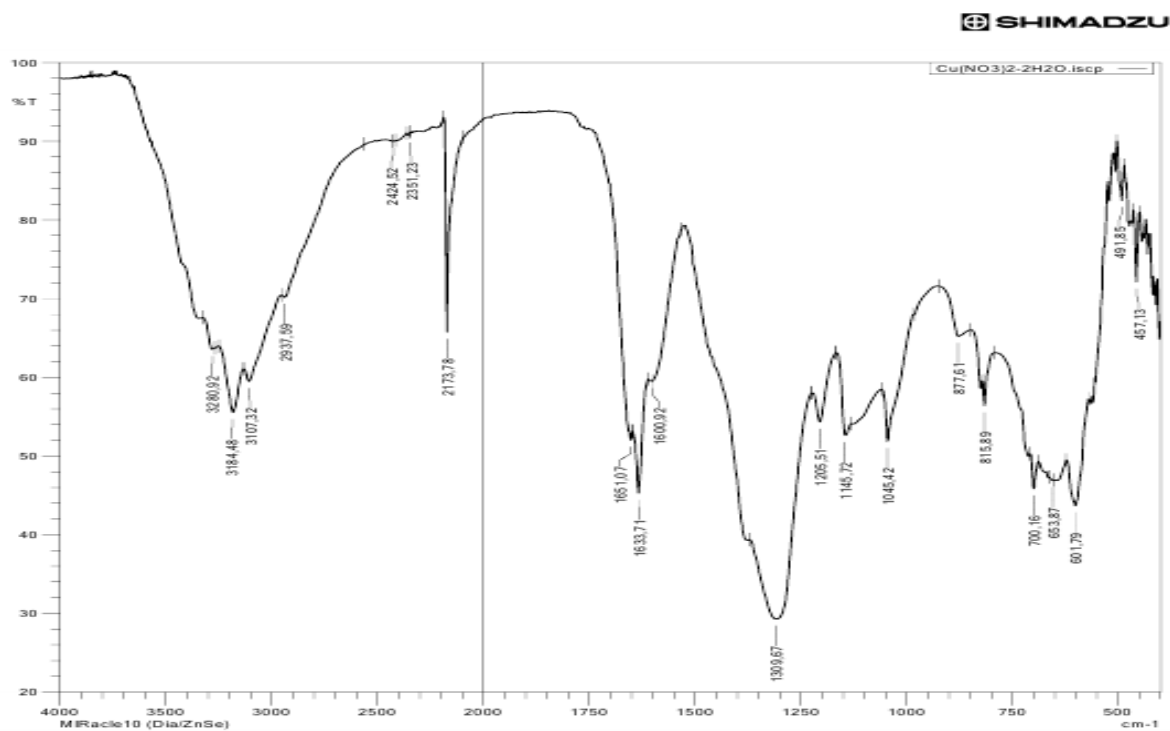
Таблица 1.

Основные частоты колебаний ИК-спектров комплексных соединений на основе ацетамида и тиосемикарбазида (см^{-1})

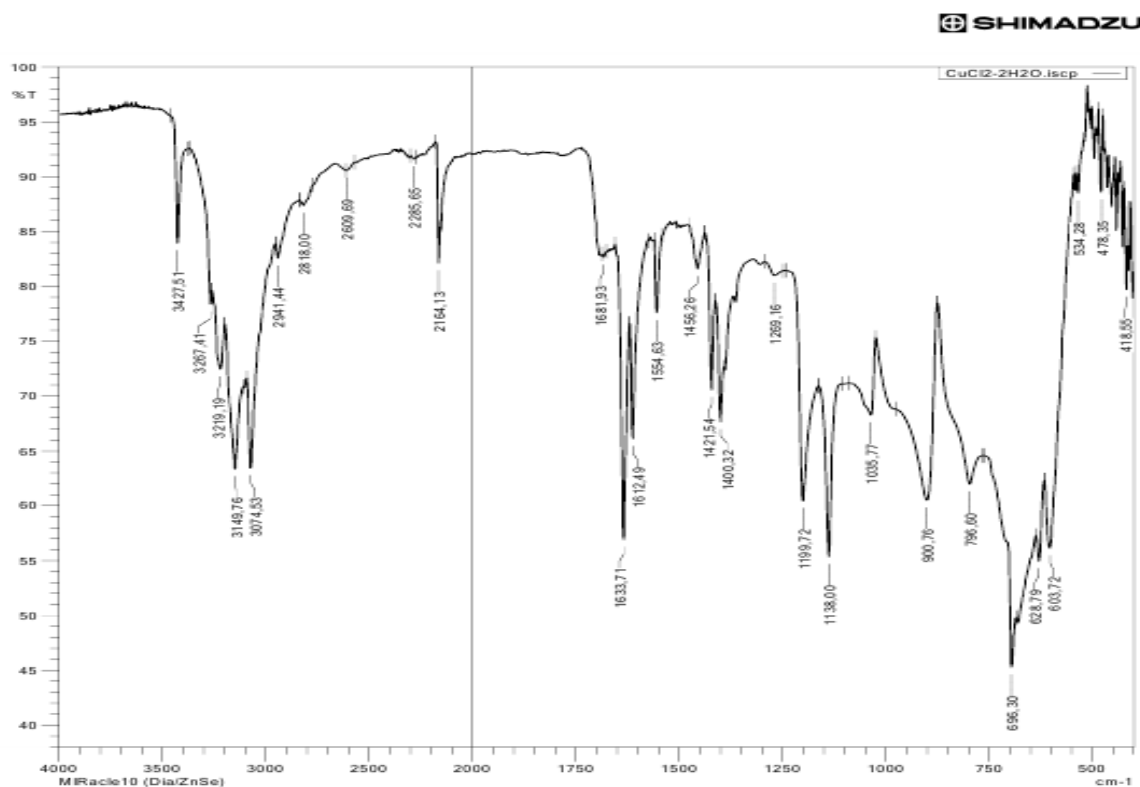
Соединение	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}^-)$	$\nu(-\text{N}-\text{N}-)$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{M}-\text{S})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$
1	2	4	5	6	7	8	9
Тиосемикарбазид (ТСК)	-	1000	3263	1531	-	-	-
Ацетамид (АА)	1665	-	3210	-	-	-	-
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ТСК} \cdot \text{АА}]$	1643	1047	3182	1643	819	597	497
$[\text{CoCl}_2 \cdot \text{ТСК} \cdot \text{АА}]$	1645	1082	3057	1645	866	601	468
$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ТСК} \cdot \text{АА}]$	1633	1041	3149	1647	889	599	468
$[\text{NiCl}_2 \cdot \text{ТСК} \cdot \text{АА}]$	1647	1047	3147	1633	813	594	491
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ТСК} \cdot \text{АА}]$	1633	1045	3184	1633	815	601	457
$[\text{CuCl}_2 \cdot \text{ТСК} \cdot \text{АА}]$	1633	1035	3219	1633	796	534	478

В отличие от $[\text{CuCl}_2 \cdot \text{ТСК} \cdot \text{АА}]$ соединений, было показано, что комплексное соединение движется вверх с симметричным и асимметричным валентными колебаниями связи $\text{C}=\text{O}$. Таким образом, данные, свидетельствующие о том, что атомы кислорода молекулы ацетамида связаны с атомом металла по-

средством координатной связи, согласуются с литературой. В ИК-спектрах комплексных соединений хлорида в области 796 см^{-1} наблюдались новые колебания в отличие от лиганда, и из литературы хорошо известно, что валентные колебания $\text{M}-\text{Cl}$ [8, с. 344]. Ацидолиганд хлорида участвует в комплексообразовании и занимает внутреннюю сферу соединения.



a)



б)

Рисунок 1: а) ИК-спектры $[Ni(NO_3)_2 \cdot TCK \cdot AA]$;б) $[NiCl_2 \cdot TCK \cdot AA]$

На основании ИК-спектров сложного комплекса $[Co(NO_3)_2 \cdot TCK \cdot AA]$ было обнаружено, что оксидо-лиганд азота в комплексном соединении находится во внутренней сфере. Согласно литературным данным, симметричные валентные колебания нитрат-иона ν_1 1043 cm^{-1} , участвующего в координации, находятся в области ν_2 827 cm^{-1} плоских деформационных колебаний 1043 cm^{-1} и 262 в области 726 cm^{-1} .

Валентные колебания ν_3 делятся на две тонкие линии в областях 1393 и 1336 cm^{-1} . Это указывает на то, что нитрат-ион имеет монодентантную связь с атомом металла и что нитрат-ион находится во внутренней сфере комплекса. Кроме того, наблюдаются валентные колебания связи М-О в области 597 cm^{-1} . Можно сделать вывод, что нитрат-ион находится во внутренней сфере комплексного соединения.

Таблица 2.

Интенсивности и плоскости комплексных соединений $[NiCl_2 \cdot TCK \cdot AA]$

№	Угол; θ	Расстояние между плоскостями; d	Интенсивность I (%)	Интенсивность I/I ₀
1	5.38	16.40	9	3
2	6.13	14.39	11	4
3	8.20	10.76	8	3
4	9.35	9.44	19	7
5	11.08	7.97	9	3
6	12.25	7.06	184	67
7	13.09	6.75	66	24
8	14.90	5.94	52	19
9	16.27	5.44	73	27
10	20.02	4.43	36	13
11	28.71	3.101	15	5
12	30.12	2.964	22	8
13	38.70	2.324	19	7
14	42.14	2.142	9	0
15	44.38	2.039	13	5
16	48.893	1.861	9	3

17	50.74	1.797	11	4
18	55.33	1.658	10	4
19	59.58	1.550	19	7
20	60.71	1.524	13	5
21	70.04	1.342	13	5
22	76.18	1.248	8	3
23	77.02	1.237	177	65
24	77.40	1.231	21	8

Исходя из квантово-химических расчетов, атом кислорода в молекуле ацетамида и атом азота, атом серы и аминогруппы в молекуле тиосемикарбазида должен участвовать в координации, действительно, в реакции этих атомов в ИК-спектре комплексов $M \leftarrow S$, $M \leftarrow O$ и $M \leftarrow N$ валентные колебания в были подтверждены частотами 697-799, 545-560 и 455-497 cm^{-1} [8, с. 344]. На основании этих результатов было подтверждено, что ацетамид и тиосемикарбазид образуют стабильный комплекс оксида металла с ионом металла без бидентата.

Индивидуальность синтезированных комплексных соединений, их удельная кристаллическая ре-

шетка, расстояние между плоскостями и чувствительность исходного и синтезированного соединений были изучены методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы комплексных соединений показаны на рисунках 2, а результаты расчета дифрактограммы показаны в таблице 2.

Сравнение рентгенограммы комплексных соединений со смешанными лигандами показало, что они различаются. Результаты анализа, полученные из результатов расчета дифрактограммы, показывают, что синтезированные комплексные соединения имеют индивидуальные кристаллические решетки. Рентгенография показала, что комплексы изоструктурированы друг с другом [9, с.494; 10, с.256].

File Name : Standard\UzMU-Kompleks-NiCl2
 Sample Name : Comment :
 Date & Time : 05-31-19 14:26:35
 Condition
 X-ray Tube : Cu(1.54060 Å) Voltage : 30.0 kV Current : 30.0 mA
 Scan Range : 4.0000 <-> 80.0000 deg Step Size : 0.0200 deg
 Count Time : 0.30 sec Slit DS : 1.00 deg SS : 1.00 deg RS : 0.30 mm

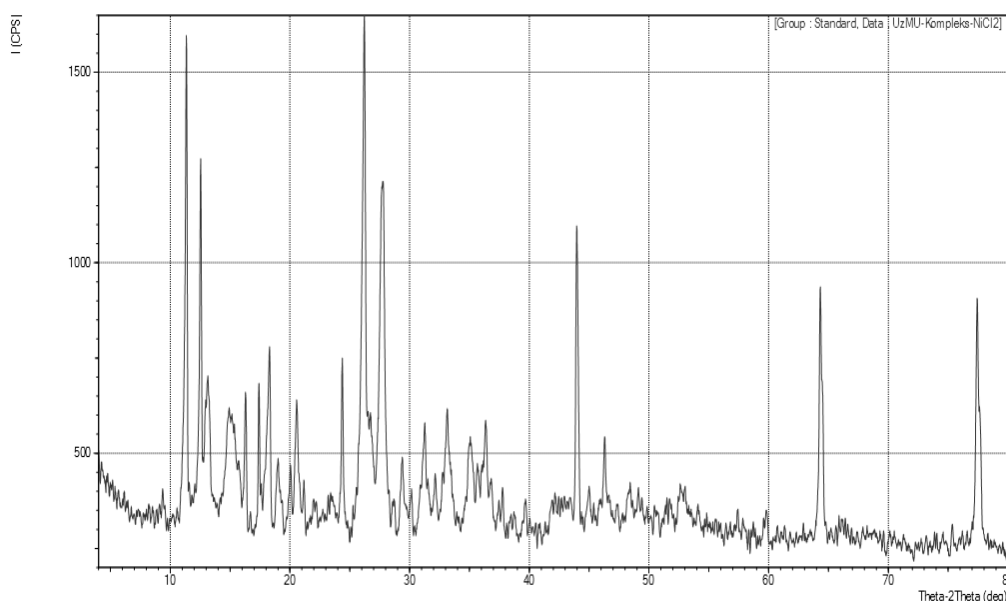


Рисунок 2. Рентген комплексного соединения $[NiCl_2 \cdot TCK \cdot AA]$

Термический анализ Термодинамический прибор - анализатор NetzschSimult STA 409 PG (Германия), К-тип (Low RG Silver), термический пар и алюминиевый тигель. Все измерения проводились в атмосфере инертного азота со скоростью 50 мл / мин. Температурный интервал анализа составлял 20-400 °С, и нагревание проводили со скоростью 5 К / мин. Размер образца в одном измерении составляет 6-10 мг. Стандартный набор измерений вибрировал с ис-

пользованием KNO_3 , In, Bi, Sn, Zn, CsCl. Одновременно обнаружено, что масса образца, масса распада комплексов и термическая стабильность комплексов изменяются с ростом температуры. Таким образом, в результате термического анализа, разложения и ликвидации комплекса, качества и координации координациилиганда, конечных продуктов комплекса [12, с.190].

Дериватограмма, полученная из $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$, показана на рисунке 3, который состоит из 4 кривых. Анализ кривой дифференциального термогравиметрического анализа (DTGA) (кривая 2) показывает, что кривая DTGA имеет место в основном в диапазоне 2 интенсивно

разлагаемых температур. Интервал 1-распада соответствует температуре 63–237 °С, а второй – 240–680 °С. Анализ показывает, что в течение 1-го интервала распада интенсивный. На этом интервале величина распада составляет 61,95% [13, р.480; 14, р.1241-1142].

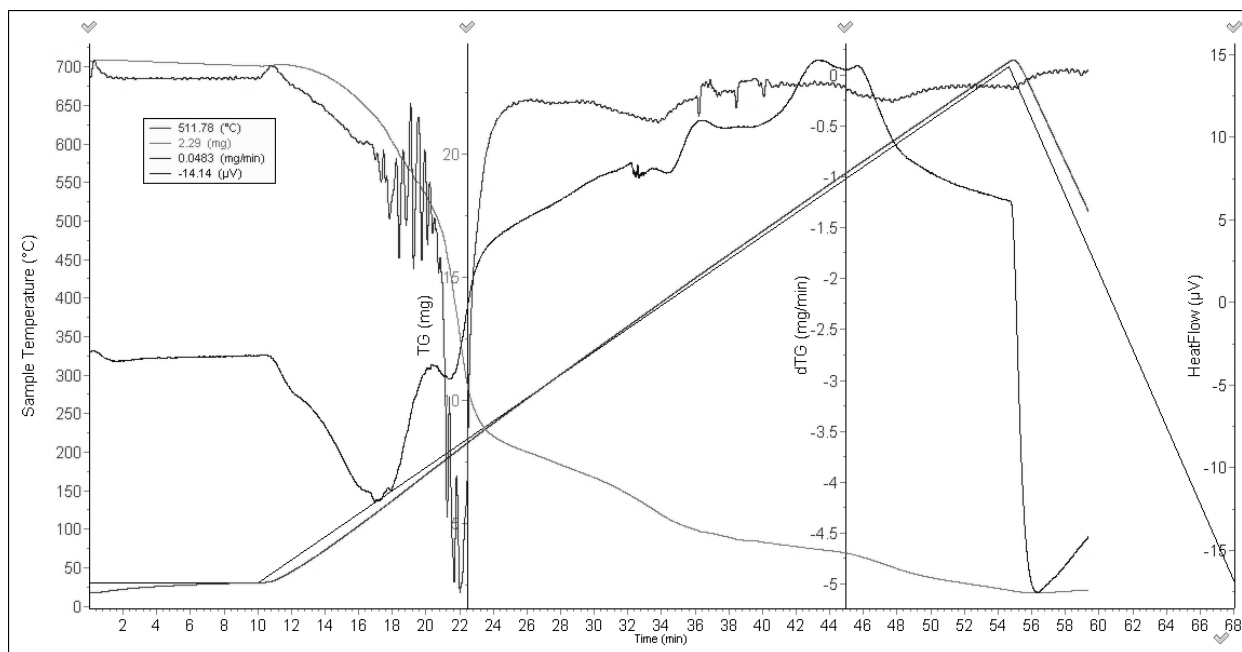


Рисунок 3. Дериватограмма $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$

1-кривая температуры; 2- кривая термогравиметрического анализа (ТГА); 3-дифференциальная кривая термогравиметрического анализа (DTGA); 4-ДСК кривая.

Подробный анализ кривой дифференциального термогравиметрического анализа и кривой ДСК приведен в следующей таблице.

Таблица 3.

Анализ результатов кривой DTGA и DSK $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$

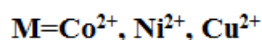
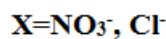
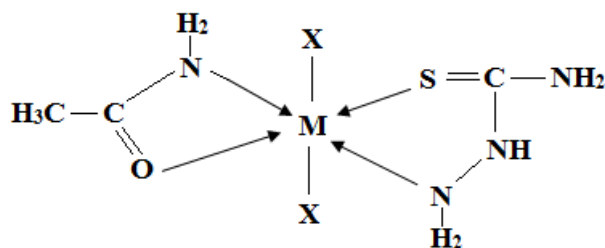
№	Температура, °С	Потеря массы, мг(начальная масса 22мг)	Потеря массы в %	Количество потребляемой энергии ($\mu\text{V} \cdot \text{s} / \text{mg}$)
1	50	21,603	1,802	2,45
2	100	20,309	7,68	1,91
3	200	17,609	19,92	3,09
4	300	8,36	62,0	4,08
5	400	7,896	64,10	5,93
6	500	6,696	69,68	6,07
7	600	5,996	72,74	3,70
8	700	4,42	79,9	3,32

Дериватограмма $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{TCK} \cdot \text{AA}]$, подвергается массовому рассеянию при 100–250 °С в течение 1 недели, когда теряется 62% основной массы, то есть 15 мг. 2-распад происходит при 260–680 °С, где теряется 18% массы, то есть 5,6 мг. Никаких изменений не наблюдается после 690 °С.

Это дериватографическое исследование показывает, что потеря основной массы происходит при фрагментации 100–50 °С, равной 1, при которой теряется 62% основной массы, то есть 15 мг. 2-распад

происходит при 260–680 °С, когда теряется 18% массы, то есть 5,6 мг массы [15].

На основании физико-химических исследований был сделан вывод, что структура комплексного соединения представляет собой ацетамид-металл-тио-семикарбазид в соотношении 1 : 1 : 1, а структура синтезированных комплексных соединений выглядит следующим образом:



Список литературы:

- Иманакунов Б.И. Взаимодействие ацетамида с неорганическими солями. Бишкек: Илим, 1976. –С.204.
- Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК и ЯМР-спектроскопии в органической химии. / М.: Высшая школа, 1971.-С.214-234
- Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. / М.: Мир, 1985. –С.229.
- Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. / М.: Мир, 1971. –С.318.
- Браун Д. Флайд А., Сейзенбери М. Спектроскопия органических веществ. / Перевод с англ. - М.: Мир, 1992. –С.300.
- Наканиси К. ИК-спектры и строение органических соединений: перевод с англ. М.: Мир. 1965.-С.14-144.
- Поминов И. С., Павлова Т. Е. Влияние ионов на инфракрасные спектры некоторых амидов // Журн. прикл. спектроск. 1969, т. 11, -С.277.
- Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. / М.: Мир, 1991.- С.344.
- Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм. Справочное руководство. М.: Мир, 1981.-С.494.
- Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М: МГУ, 1991.-С.256.
- Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. - М.: Изд-во МГУ, 1987.-С.190.
- Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.Ф., Буданова В.Ф., Парпиев Н.А. Термолиз координационных соединений. - Тошкент: Фан, 1986. -С.198.
- Gabbott P.(ed) Principles and Applications of Thermal Analysis. Singapore, Wiley-Blackwell, 2008. -P.480
- Hokelek T., Nedefoglu H. Crystal structure of [triaqua (salicylate) (nicotinamide) zinc (II)] Analytical Sciences, 2001, vol. 17, no. 10, -P. 1241-1142.