

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФУРФУРАМИДА
С АЦЕТАТАМИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КОБАЛЬТА, ЦИНКА И МЕДИ****Абдурахимова Нодира***магистр, Андижанский государственный университет,
170100, Узбекистан, Андижан, улица Университетская, дом 129***Исаков Хаятулла***канд. техн. наук, доцент кафедры химии, Андижанский государственный университет,
170100, Узбекистан, Андижан, улица Университетская, дом 129**E-mail: hayotilla.isakov@bk.ru***Аскарлов Ибрахим Рахманович***д-р хим. наук, профессор кафедра химии, Андижанский государственный университет,
170100, Узбекистан, Андижан, улица Университетская, дом 129***Усманов Султон***д-р техн. наук, профессор, заведующий лабораторий, АО Институт химических наук имени А.Б.Бектурова,
050010, Казахстан, г. Алматы, улица Ш.Уалиханова, 106.***Азизов Тохир Азизович***д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторий, Институт общей и неорганической химии АН РУз,
100170, Узбекистан, Ташкент, улица М.Улугбека 77^а***COORDINATION COMPOUNDS OF FURFURAMIDE
WITH ACETATES OF BIVALENT COBALT, ZINC AND COPPER****Nodira Abdurahimova***master of Andijan State University,
170100, Uzbekistan, Andijan, Universitetskaya st, house 129***Hayatulla Isakov***candidate of technical sciences, assistant professor of the Department of Chemistry, Andijan State University
170100, Uzbekistan, Andijan, Universitetskaya st, house 129***Ibrahim Askarov***doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Chemistry, Andijan State University
170100, Uzbekistan, Andijan, Universitetskaya st, house 129***Sulton Usmanov***doctor of technical sciences, professor, head of laboratories, JSC AB Bekturov Institute of Chemical Sciences,
050010, Kazakhstan, Almaty, Sh.Ualikhanov st., 106.***Tohir Azizov***doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry,
100170, Uzbekistan, Tashkent, M.Ulugbek st., 77a***АННОТАЦИЯ**

В данной работе приводятся результаты синтеза комплексных соединений ацетатов двухвалентных кобальта, меди и цинка с фурфурамомидом.

ABSTRACT

In this paper, the results are presented by synthesizing the study of complex compounds of divalent cobalt acetate, copper and zinc with furfuralamide.

Ключевые слова: фурфурамомид, ацетаты металлов, фурфурол, ИК-спектр, комплексные соединений, дериватограмма, термолиз, термоэффект.

Keywords: furfuralamide, metal acetates, furfural, IR spectrum, complex compounds, derivatogram, thermolysis, thermal effect.

Получение и всестороннее изучение комплексов переходных металлов с биологически активными лигандами в последние годы, приобретало все большее значение. Комплексы этого типа часто обладают меньшей токсичностью и большей биологической активностью по сравнению с исходными лигандами, что открывает возможность их широкого применения в сельском хозяйстве и биохимии [1]. Молекула фурфуроамида содержит три гетероатома кислорода фуранового кольца и два азотистых атома азота и способно образовывать комплексы с ионами металлов [2]. Комплексы соединения фурфуроамида с ацетатами металлов в литературе неизвестны.

В данной работе приводятся результаты синтеза исследования комплексных соединений ацетатов двухвалентных кобальта, меди и цинка с фурфуроамидом (L).

Синтез координационных соединений ацетатов металлов с фурфуроамидом проводился путем взаимодействия насыщенных водных растворов соответствующих ацетатов металлов и фурфуроамида в мольном соотношении 1:1, с последующим выделением твердых осадков.

Анализ выделенных соединений на содержание металлов проводился согласно [3]. Азот определялся

по микрометоду Дюма [4], углерод и водород сжиганием в токе кислорода.

Для установления индивидуальности полученных комплексов снимались рентгенограммы на установке ДРОН – 2 с Си – антикатодом [5].

ИК спектры фурфуроамида и синтезированных соединений в области 400-4000 см⁻¹ на ИК – Фурье спектрофотометре, системы 2000, фирмы Перкин Элмер с применением методики прессования образцов с КВг.

Термических анализ регистрировали на дериватографе системы Паулик- Паулик – Эрдей [6] со скоростью 10 град/мин с навеской 100 мг при чувствительности гальванометров Т-900, ГТ100, ДТГ-1/10, ДТА -1/10.

Держателем служил платиновый тигель с диаметром 7 мм без крышки. В качестве этанола использовали Al₂O₃.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Результаты элементного анализа комплексных соединений ацетатов металлов с фурфуроамидом приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты элементного анализа

Соединение	М, %		N, %		С, %		Н, %	
	найд.	вычис.	найд.	вычис.	найд.	вычис.	найд.	вычис.
Фурфуроамид (L ^{II})·2/3H ₂ O						64,63		4,78
Co(CH ₃ COO) ₂ ·L ^{II} ·2H ₂ O	12,33	12,27	5,87	5,83	48,01	47,50	4,64	4,58
Cu(CH ₃ COO) ₂ ·L ^{II} ·2H ₂ O	12,93	13,07	5,80	5,76	47,02	46,91	4,54	4,53
Zn(CH ₃ COO) ₂ ·L ^{II} ·2H ₂ O	13,44	13,40	5,69	5,74	46,88	46,77	5,60	4,51

Сравнение рентгенограмм соединений показывает, что они отличаются от таковых для исходных ацетатов металлов и фурфуроамида, следовательно, комплексы имеют индивидуальные кристаллические решетки.

Некоторые колебательные частоты в ИК спектрах поглощения свободной молекулы фурфуроамида и его комплексов с ацетатами металлов приведены в Таблице 2.

Отнесение полос поглощения молекулы фурфуроамида проведено согласно [7].

Сравнение спектров свободной молекулы фурфуроамида и его комплексов с ацетатами металлов показывает в переходе к комплексам существенное изменение претерпевают полосы валентных колебаний эфирной связи –С-О-С-фуранового кольца. В области ν(С-О-С-) для всех соединений наблюдается повышение частот 5-7 см⁻¹, по сравнению со спектром свободного лиганда. Такие измерения в ИК спектрах можно объяснить координацией фурфуроамида через атом кислорода фуранового кольца.

Анализ значений частоты ν (С-С) ацетатной группы показывает, что каждая группа аниона координирована монодентатно, о чем свидетельствует разность Δν(С-С) ацетатов изучаемых металлов и их

комплексов с фурфуроамидом, в сравнении с ν(С-С) в RbOOCCH₃ [8].

Дериватографические данные термолита фурфуроамида и его комплексов с ацетатами кобальта, меди и цинка приведены в таблице 3.

На кривой нагревания фурфуроамида наблюдаются эндоэффекты при 145, 278, 470, 585 С. Первые два эффекта обусловлены ступенчатым удалением 0,66 молекулы воды. Последующие термоэффекты связаны термолитом и горением продуктов термораспада фурфуроамида.

Кривая нагревания комплекса Co(CH₃COO)₂·L·2H₂O характеризуется двумя эндоэффектами при 80 и 110 тремя экзоэффектами при 230, 350, 465°С. Первый эндоэффект отвечает удалению одной молекулы воды, второй эффект соответствует образованию безводного комплекса. Природа других термоэффектов относится разложению и горению продуктов термолита комплекса кобальта. Аналогичный характер кривых нагревания имеют комплексы меди и цинка. Конечными продуктами разложения являются оксиды металлов с присутствием карбонатов металлов.

На основании элементных, рентгенофазовых, дериватографических анализов и спектроскопических данных следует предложить, что молекулы фурфуро-

мида проявляют трехдентатный способ координации, координируясь через атомы кислорода трех фурановых колец. При этом учитывая энергетически невыгодности лиганда предложена мостиковая координация фурфуроамида с центральными атомами. Три

координационных места заполняются за счет двух монодентатных групп и одной молекулы воды. Во всех случаях одна молекула воды удерживается за счет водородной связи.

Таблица 2.

Некоторые характеристические частоты (см^{-1}) в ИК спектрах фурфуроамида и его комплексов с ацетатами кобальта, цинка и меди

Фурфуроамид (L)·0,66 H_2O		$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
частоты	отнесение	частоты	отнесение	частоты	отнесение	частоты	отнесение
3424	$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3590	$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3569	$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3400	$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$
		3569					
3123	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{фур}}$	3339		3124	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{фур}}$	3126	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{фур}}$
3081	$\nu_{\text{g}}(\text{CH})_{\text{фур}}$	3130	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})_{\text{фур}}$	3090	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{фур}}$	3085	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{фур}}$
2810	$\nu(\text{CH})$	3090	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{фур}}$	2810	$\nu(\text{CH})$	2810	$\nu(\text{CH})$
1639	$\nu(\text{C}=\text{N})$	1638	$\nu(\text{C}=\text{N})$	1638	$\nu(\text{C}=\text{N})$	1640	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1561	δ_{K}	1561	$\delta_{\text{K}} + \nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1619	$\delta(\text{HOH})$	1618	$\delta(\text{HOH})$
1501		1478	$\nu_{\text{S}}(\text{COO})$	1475	$\nu_{\text{S}}(\text{COO})$	1400	$\nu_{\text{S}}(\text{COO})$
		1330	$\delta_{\text{s}}(\text{CH})$	1340	$\delta_{\text{s}}(\text{CH})$	1341	$\delta_{\text{s}}(\text{CH})$
1221	$\nu(-\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1272	$\nu(-\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1230	$\nu(-\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1291	$\nu(-\text{C}-\text{O}-\text{C})$
1012	$\nu(-\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1019	$\nu(-\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1017	$\nu(-\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1019	$\nu(-\text{C}-\text{O}-\text{C})$
932		932	ν_{K}	931	ν_{K}	938	ν_{K}
940		940	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{ацет}}$	940	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{ацет}}$	940	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{ацет}}$
883	ν_{K} (фур., к.)	883	ν_{K} (фур., к.)	885	ν_{K} (фур., к.)	883	ν_{K}

Таблица 3.

Дериватографические данные термолитиза фурфуроамида и его комплексов с ацетатами двухвалентных кобальта, меди и цинка

Соединение	Температурный интервал эффекта, С	Пик эффекта, С	Убыль массы, %	Общая убыль массы, %	Природа эффектов	Образующиеся соединения
1	2	3	4	5	6	7
Фурфуроамид (L)·0,66 H_2O	95-125	120	2,50	2,50	эндотермическая	Фурфуроамид 0,33 H_2O
	125-155	145	1,66	4,16	экзотермическая	Фурфуроамид
	155-172	222	5,00	9,16	эндотермическая	продукт термолитиза
	172-298	278	14,17	23,33	экзотермическая	продукт термолитиза
	298-320	305	5,00	28,33	эндотермическая	продукт термолитиза
	320-360	350	11,66	39,99	эндотермическая	продукт термолитиза
	360-405	378	7,50	47,49	эндотермическая	продукт термолитиза
	405-500	470	10,83	58,32	экзотермическая	продукт термолитиза
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	500-690	585	40,83	79,15	экзотермическая	продукт термолитиза
	70-103	80	3,73	3,73	эндотермическая	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	103-158	110	7,27	11,00	эндотермическая	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}$ и его разложения
	158-270	230	7,00	18,00	экзотермическая	продукт термолитиза
	270-360	350	14,50	32,50	экзотермическая	продукт термолитиза
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	360-490	465	31,50	64,00	экзотермическая	Co_2O_3 и продукт термолитиза
	90-120	98	3,25	3,25	эндотермическая	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	120-155	130	3,76	7,01	эндотермическая	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}$
	155-268	210	18,88	25,89	экзотермическая	продукт термолитиза
	268-428	380	13,44	39,33	экзотермическая	продукт термолитиза
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	428-505	490	4,84	43,17	экзотермическая	продукт термолитиза
	505-680	578	49,46	92,63	экзотермическая	CuO и продукт термолитиза
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90-120	105	3,87	3,87	эндотермическая	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	120-158	130	3,12	6,99	эндотермическая	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}$

	158-245	235	6,99	13,98	эндотермическая	продукт термолиза
	245-280	260	5,38	19,36	эндотермическая	продукт термолиза
	280-300	290	3,23	22,59	экзотермическая	продукт термолиза
	300-400	360	18,55	41,13	экзотермическая	продукт термолиза
	400-500	490	13,71	54,84	экзотермическая	продукт термолиза
	500-540	520	15,01	65,85	экзотермическая	ZnO и продукт термолиза

Список литературы:

1. Гарновский А.Д., Осипов О.А., Кузнецова Л.И. и др. // Успехи химии. – 1973 – Т.42 – с. 177-215.
2. Аскарлов И.Р., Исаев Ю.Т., Махсумов А.Г., Киргизов Ш.М., // Органическая химия. Ташкент. 2012.
3. Пршибл П. Комплексоны в химическом анализе. – М.: ИЛ – 1960.
4. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия. – 1967 – с.19.
5. Ковба Л.М., Трунов В.Н. Рентгенофазовый анализ. // М., МГУ – 1976 – с.232.
6. Paulik F., Paulik J., Erdey L Der derivatograph. I. Mitteilung Ein automatisch registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausfuchrund der Differential – ther – mogravimetrischen Untersuchungen // Z.Anal. Chem. – 1958. – v. 160. – N4. - p. 241-250.
7. Варламов Г.Д., Джалилов А.Т. Химия и технология фурфуроида и его производных. – Ташкент. – Фан. – 1990. – с. 8-9.
8. Григорьев А.И., Погодилова Е.Г. Исследование строения диаммиакатов ацетатов и формиатов бериллия и магния методом ИК спектроскопии. // Журн. структ. химии. – 1969 – 7.10 - №1 – с. 43-47.