



Изучение Гетеролигандных Комплексных Соединений D-Металлами С Тиосемиамикарбазидом И Дикарбоновых Кислот

Нуралиева Гузал Абдухамидовна

Доцент химического факультета Национального университета Узбекистана, г.Ташкент,
Вузгородок НУУз
nuralieva.guzal@mail.ru

Умирзокова Ойдиной

Базавый докторант химического факультета Национального университета Узбекистана, г.Ташкент,
Вузгородок НУУз

Алиева Муштари

Стажер-исследователь химического факультета Национального университета Узбекистана,
г.Ташкент, Вузгородок НУУз

Received 9th Sep 2022, Accepted 19th Oct 2022, Online 30th Nov 2022

Аннотация: Синтезированы разнолигандные комплексные соединения $Mn(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ и $Co(II)$ хлоридные, нитратные и ацетатные соли на основе дикарбоновых кислот и тиосемиамикарбазидом. Состав и строение синтезированных комплексных соединений определяли методами анализа ИК-, Раман-спектроскопии. Тиосемиамикарбазид является бидентантом в комплексных соединениях с различными металлами, в которых он связывается с центральным атомом комплекса металла с атомом серы и гидразиновым фрагментом с атомом азота в аминогруппе. Дикарбонаты связываются с атомами кислорода в карбонильных группах путем дигидратации.

Ключевые слова: Тиосемиамикарбазид, дикарбоновая кислота, комплексное соединение, ИК-спектроскопия, соль металла.

Введение. В химии координационных соединений изучение закономерностей «состав-структура-свойство» является одной из основных задач. Полученная информация важна для целенаправленного поиска и синтеза новых химических веществ с заданными свойствами, составом и структурой, а также другими важными свойствами. Это особенно необходимо для веществ с биологически активными свойствами, используемых в медицине.

В химии координационных соединений создание комплексных соединений, проявляющих высокую биологическую активность, является важной задачей. Комплексные соединения широко используются в быту, особенно в аналитической химии для определения качества, количества и разделения элементов. Количество координационных соединений в составе химических соединений, используемых в медицине как лекарственное средство, увеличивается. Кроме того, в

живом организме ионы металлов находятся в состоянии сложного соединения. Поэтому органические соединения, используемые в качестве лекарств, образуют комплексные соединения с «живыми металлами» (натрий, калий, кальций, марганец, железо, кобальт, медь, цинк и молибден), присутствующими в организме.

Экспериментальная часть. Комплексные соединения синтезировали по известной методике [3]. По ней получили (0,002 моль) дикарбоновую кислоту (ДК), (0,002 моль) гидроксид натрия (0,002 моль), тиосемикарбазид (ТСК) и хлорид никеля(II) (0,001 моль). Дикарбоновую кислоту (ДК) растворяли в 5 мл 96%-ного этанола. Хлорид никеля(II), гидроксид натрия и тиосемикарбазид (Тск) растворяли в 5 мл дистиллированной воды. Сначала к расплавленной соли металла добавляли тиосемикарбазид (Тск). Цвет раствора стал темно-зеленым, смесь достали на кристаллизацию. Через 3 дня выпадали в осадок мелкие зеленые кристаллы, которые отфильтровывали и несколько раз промывали этанолом. Выделенный монокристалл $[\text{Ni}(\text{Tsk})_2]\text{Sl}_2$ (0,002 моль) растворяли в 5 мл дистиллированной воды и добавляли при перемешивании к раствору диугольной кислоты, нейтрализованному гидроксидом натрия. Цвет раствора стал светло-зеленым. Смесь удаляли для кристаллизации. Через 7 дней образовались мелкие коричневые кристаллы, которые отфильтровывали и несколько раз промывали этанолом, выход = 65%. $T_{\text{плав}} = 242^\circ\text{C}$.

По этой методике синтезированы комплексные соединения хлоридов и нитратов $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ со смешанными лигандами с дикарбоновой кислотой и тиосемикарбазидом.

Результаты и их анализ. По результатам ИК спектров проанализированы $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ хлоридные, ацетатные и нитратные соли комплексных соединений, синтезированных с дикарбоновой кислотой и тиосемикарбазидом. Колебательные спектры тиосемикарбазида и его комплексов с металлами изучались рядом авторов [4-7]. Однако из-за их сложности интерпретация этих спектров создает определенные трудности.

Из анализа литературных данных тиосемикарбазид является бидентатом в комплексных соединениях с различными металлами, где он связывается с центральным атомом комплекса металла с атомом серы и атомом азота аминогруппы гидразинового фрагмента [7-9].

ИК-спектр комплекса показал значительные длины волн, отличные от лиганда. При сравнении ИК-спектров поглощения тиосемикарбазида и его комплексных соединений сравнивают ряды частот колебаний валентных связей NH с некоординированными лигандами.

Резкие изменения наблюдались в ИК спектрах комплексных соединений, содержащих $[\text{Zn}(\text{Tsk})_2](\text{HQA})_2$. В ИК-спектре тиосемикарбазида значимая сильная область при 800 см^{-1} показывает валентные колебания связи $\text{C}=\text{S}$, тогда как в комплексном соединении наблюдается его смещение в более высокую область при 813 см^{-1} . Это указывает на то, что он координирован через атом серы. Кроме того, в коротком поле появилась новая линия поглощения при 529 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\nu\text{N}\rightarrow\text{M}$ и координированная через атом азота аминогруппы [13-14]. Обнаружено смещение линий $\nu(\text{NH})$ 3045 см^{-1} в молекуле тиосемикарбазида в область более высоких частот на 42 см^{-1} в спектре комплексного соединения.

Таблица 1. Основные колебательные частоты ИК спектров (см^{-1})

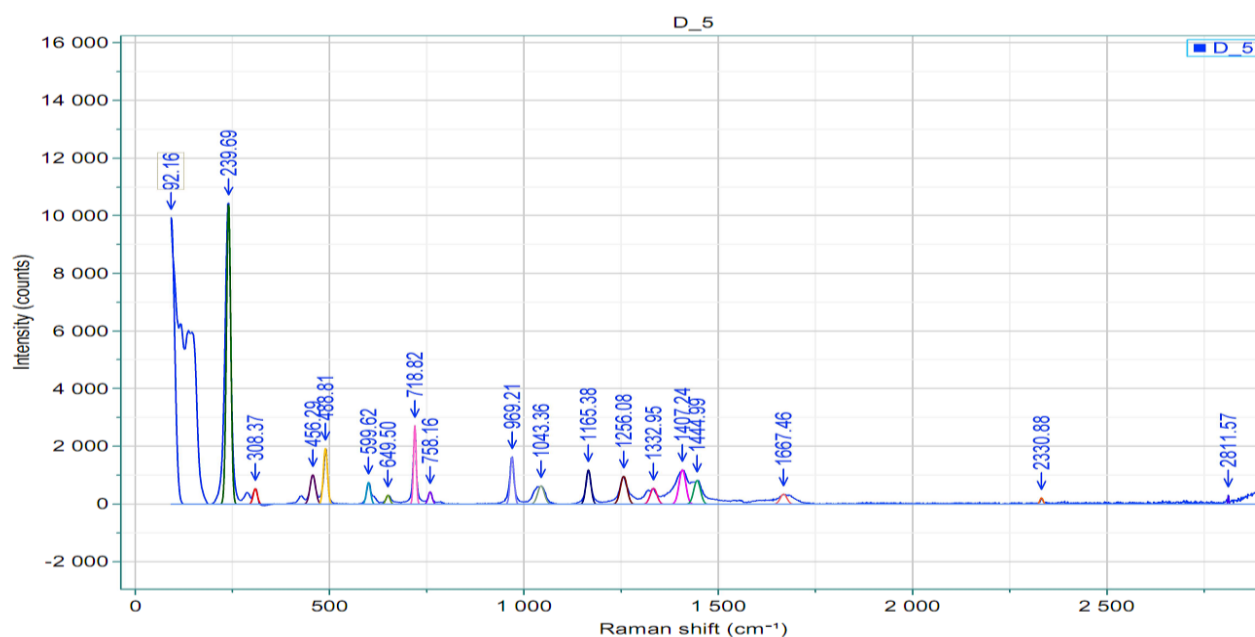
Бирикма	$\nu(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	ν (-NCS)	M-S	M-N	M-O
$[\text{Zn}(\text{Tsk})_2](\text{HGlu})_2$	1449	3125	1624	2082	688	525	453

			1383				
[Mn(Tsk) ₂ (HGlu) ₂]	1483	3253	1644 1529	2083	639	530	499
[Cd(Tsk) ₂ (HGlu) ₂]	1435	3285	1635 1562	2116	679	514	418
[Co(Tsk) ₂ (HGlu) ₂]	1302	3158	1626 1567	2113	691	651	425
[Zn(Tsk) ₂ (HQah) ₂]	1483	3254	1639 1529	2084	639	529	403
[Mn(Tsk) ₂ (HQah) ₂]	1484	3253	1642 1529	2113	639	532	499

Рамановская спектроскопия — это спектроскопическое исследование, используемое для определения вибрации вещества, которое также позволяет обнаруживать низкочастотные поля.

При этом Рамановская спектроскопия может дать дополнительную информацию о низкочастотных модах и колебаниях, которые указывают на особенности кристаллической решетки и молекулярной структуры. Изменение частоты отраженного света характеризуется конкретной молекулярной связью. Рост частоты известен как антистоксов сдвиг, а снижение частоты как стоксов сдвиг. Измеряя изменение частоты падающего света относительно отраженного (обычно используется только стоксов сдвиг), рамановский эффект дает значение частоты колебания молекулярной связи. Для лучшей визуализации указанного процесса и получения дополнительной информации воспользуемся квантовой теорией света. Как говорилось ранее, рамановский эффект представляет собой неупругое рассеяние фотонов молекулярной связи.

В спектре КР комплексных соединений на основе глутаровой, янтарной кислот и тиосемикарбазида наблюдалось, что молекула комплексного соединения с гетеролигандом содержит колебания в новых областях высокой интенсивности 123 и 2332, которые не обнаружены в молекуле комплексное соединение с гомолигандом.



a)

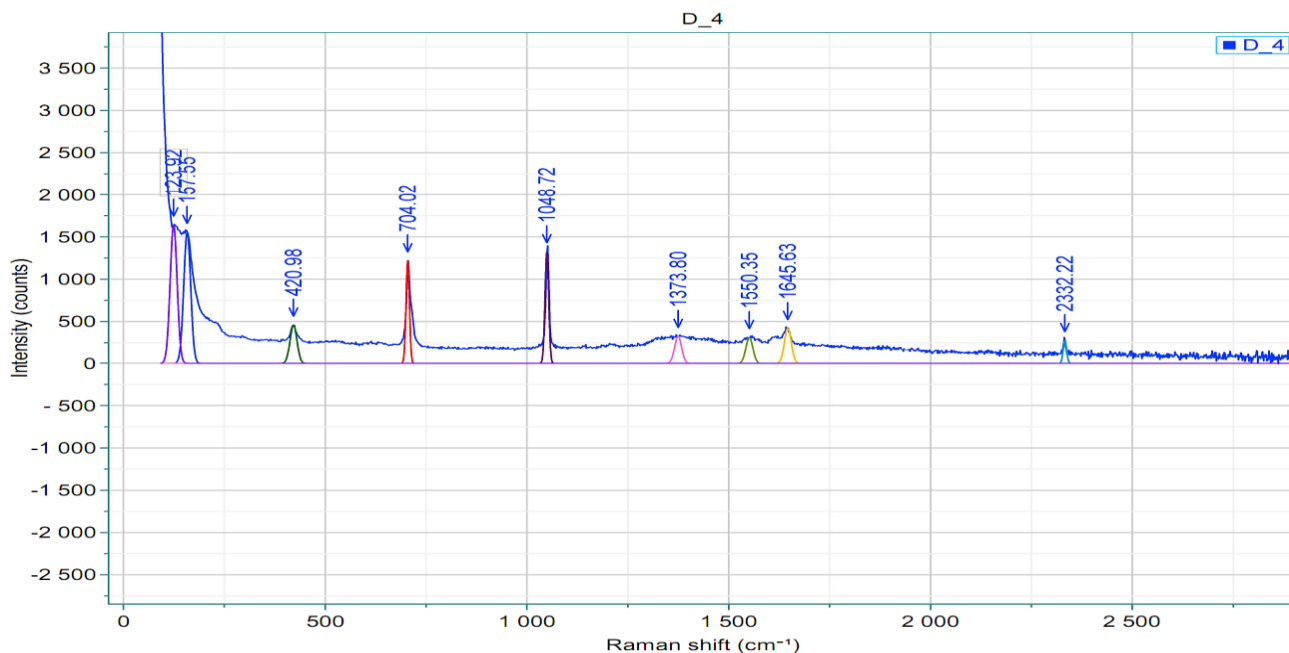


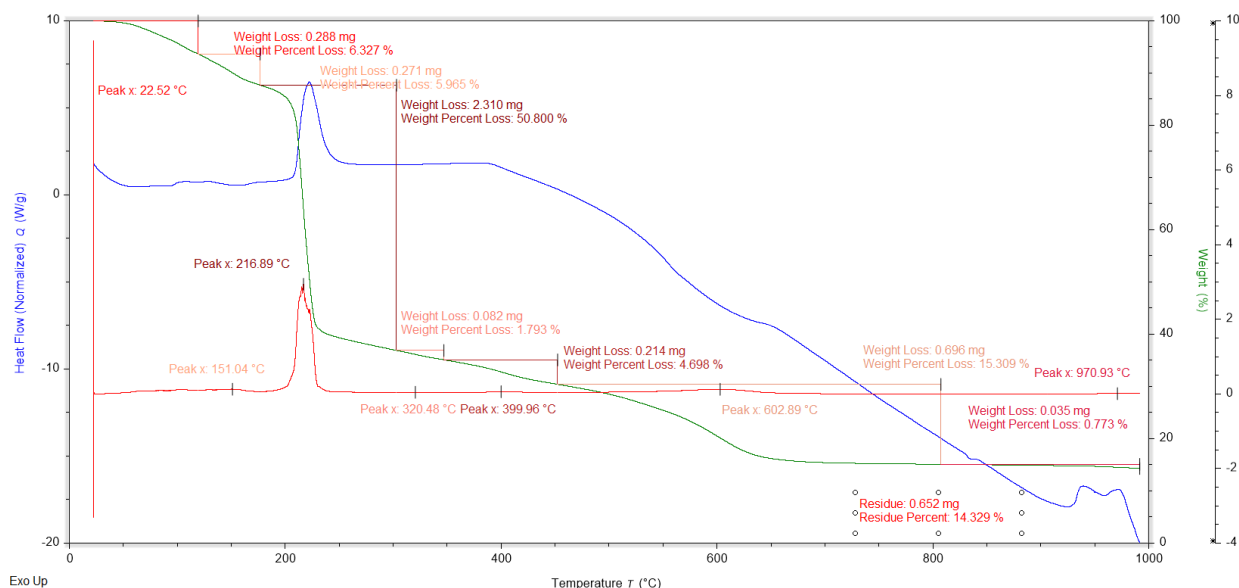
Рис.1. а) $[\text{Ni}(\text{Tsk})_2]\text{Cl}_2$ и б) $[\text{Ni}(\text{Tsk})_2](\text{HQA})_2$ Рамановский спектр соединений.

Соли $\text{Mn}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$ анализировали по результатам термического анализа гетеролигандных комплексных соединений, синтезированных с тиосемикарбазидом и двухосновными карбоновыми кислотами. По ней наблюдали постепенный распад координационных соединений и анализировали термические свойства органического лиганда на основе метода термического анализа. В результате термического анализа были изучены состав, строение, распад комплекса, разжижение, качество координации лиганда и конечных продуктов комплекса [18-19].

Термический анализ проводили с использованием термодинамического прибора - Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG (Германия), термопара К-типа (Low RG Silver) и алюминиевого тигля. Все измерения проводились в инертной атмосфере азота при скорости потока азота 50 мл/мин. Температурный диапазон анализа 20-400°C, нагрев осуществлялся со скоростью 5К/мин. Количество пробы в одном измерении 6-10 мг. Измерительная система вибрирует с помощью набора стандартных веществ KNO_3 , In, Bi, Sn, Zn, CsCl.



a)



б)

Рис.2. а) Термограмма комплекса $[\text{Mn}(\text{Tsk})_2](\text{HQah})_2$ и б) $[\text{Co}(\text{Tsk})_2](\text{HGlU})_2$.

На кривой ДТА комплексного соединения $[\text{Co}(\text{Tsk})_2](\text{HGlU})_2$ наблюдали семь эндотермических и экзотермических эффектов при 125, 180, 290, 350, 440, 810, 980 °C. Уменьшение массы, соответствующее повышению температуры, отразилось на кривой ТГ. Разработан метод синтеза комплексных соединений кобальта(II), никеля(II), меди(II), марганца(II), хрома(II), хлоридов и нитратов с дикарбоновой кислотой и тиосемикарбазидом со смешанными лигандами. Состав и Строение синтезированных комплексных соединений и их свойства изучены физико-химическими методами: элементный анализ, ИК-, КР-спектр, методы термического анализа. Показано, что дикарбоновая кислота бидентатно координирована с атомом кислорода карбоксильной группы, а молекула тиосемикарбазида бидентатно координирована с атомами серы и азота.

Литература

1. Manish Kumar Mishra, Kamini Mishra, Aditya Narayan, C. Malla Reddy, and Venu R. Vangala Cryst. Growth Des., Just Accepted Manuscript Publication Date (Web): 15 Sep 2020
2. B. A. Zakharov, E. A. Losev, B. A. Kolesov, V. A. Drebuschak and E. V. Boldyreva, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., 2012, 68, 28
3. Andrew D. Burrows,^a Ross W. Harrington,^{*a,b} Mary F. Mahona and Simon J. Teat Cryst Eng Comm, 2005, 7(64), 388–397
4. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. -Москва. -2012. -С.55.
5. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. / М.: Мир, 1985.229 б.
6. Бёккер Ю. Спектроскопия. Москва: Техносфера, 2009. -С.528. ISBN 978-5-94836-220-5.
7. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК и ЯМР-спектроскопии в органической химии. / М.: Высшая школа, 1971.-С.214-234
8. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. / М.: Мир, 1971.318 б.
9. Браун Д. Флайд А., Сейзенбери М. Спектроскопия органических веществ. / Перевод с англ. - М.: Мир, 1992. 300 б.
10. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Монография. Пер. с англ. к. х. н. Христенко Л. В., под ред. д.х.н.,проф. Пентина Ю. А.-М.: Мир, 1991. -С.536. (<https://www.twirpx.com/file/56977/>).
11. Nuralieva G.A., Kadirova Sh.A. Solid state technology, 2020.ISSN: 0038-111X. 63 №6, 360-369.
12. Нуралиева Г.А., Пиримова М.А. Исследование смешанно лигандных соединений с d-металлами ацетамида и тиосемикарбазида // Universum: химия и биология: электрон.научн. журн. 2020. № 2 (68). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/8758>
13. Сазанов Ю.Н. Термический анализ органических соединений. - СПб.:Изд-во Политех. ун-та, - 2016. - С.367.
14. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. - М.: Изд-во МГУ, 1987.-190 с.
15. Gabbott P.(ed) Principles and Applications of Thermal Analysis. Singapore, Wiley-Blackwell, 2008. 480 p.