

УДК 54-386:[546.732+546.564+546.742+546.492]:547.821.2

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДОВ d – МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО ПЕРИОДА С НИКОТИНАМИДОМ И ТЕТРАРОДАНОМЕРКУРАТ(II) - ИОНОМ**

**Баранцев Д.А. аспирант, Э. С. Татарина к.х.н., доцент**  
**Черкасова Т.Г., д. х. н., профессор**  
Кузбасский государственный технический университет имени  
Т.Ф. Горбачева  
г. Кемерово

N – донорные лигандные системы, играют важную роль в жизнедеятельности живых организмов, а координационные соединения металлов-биоэлементов с никотиномидом представляют не только общий интерес как потенциальные биоактивные вещества, но и теоретический интерес в стехиометрическом плане, как комплексы с амбидентатными лигандами.

Цель работы: изучение взаимодействия соединений d - металлов с никотиномидом и тетрароданомеркурат(II) ионом.

Амид никотиновой кислоты - это бесцветные кристаллы с  $T_{пл.} = 131 - 132 ^\circ C$ , растворим в воде, спирте и органических растворителях. Устойчив при хранении и выдерживает нагрев в водных растворах при  $120 ^\circ C$ , в растворах кислот и щелочей превращается в никотиновую кислоту [1]. Вещество относится к группе ниацина (витамин PP), который широко распространен в растительном и животном мире, главным образом в виде сложных соединений – нуклеотидов [2].

Предпочтительно никотинамид координируется монодентатно через азот пиридинового кольца [3], [4]. Также имеются данные о мостиковой координации никотинамида через кислород карбонильной группы и азот пиридинового кольца [5].

При разработке метода синтеза комплексных солей в качестве комплексного аниона выбран  $[Hg(SCN)_4]^{2-}$  – ион, способный при образовании связей выступать не только в роли простого аниона [6], но и полимерного мостика [7,8].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Из 0,01 М водных растворов солей  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , никотинамида и  $Na_2[Hg(SCN)_4]$  в соотношении 1:2:1 получены кристаллические осадки соединения I –  $Co(NA)_2Hg(SCN)_4$  красного цвета, соединения II –  $Ni(NA)_2Hg(SCN)_4$  синего цвета и соединения III –  $Cu(NA)_2Hg(SCN)_4$  зеленого цвета. Полученные соединения I, II и III малорастворимы в воде (табл. 1), хорошо растворимы в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, устойчивы к действию

органических кислот, ацетона, толуола, ацетонитрила, разлагается под действием концентрированных соляной, серной и азотной кислот.

Таблица 1

Растворимость полученных соединений в воде

| Соединение                                     | Растворимость в воде, моль/л · 10 <sup>-3</sup> |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Co(NA) <sub>2</sub> Hg(SCN) <sub>4</sub> (I)   | 2,46                                            |
| Ni(NA) <sub>2</sub> Hg(SCN) <sub>4</sub> (II)  | 1,70                                            |
| Cu(NA) <sub>2</sub> Hg(SCN) <sub>4</sub> (III) | 0,73                                            |

**Химический анализ.** Данные количественного анализа элементов С, Н, N, S, О получены на автоматическом элементном анализаторе «Flash 2000», точность определения содержания углерода, водорода, азота составляет 0.2-0.3%, для серы – 0.3-0.5%.

Содержание кобальта и никеля определили обработав навеску исследуемого соединения 9 н. серной кислотой и добавлением пероксида водорода. Затем раствор выпаривают досуха на песочной бане, прокаливают в электрической печи при 450 – 500 °С и взвешивают сульфат исследуемого металла.[9]

В соединениях I ртуть определили взвешиванием в виде металла после восстановления ее хлоридом олова (II) в солянокислом растворе[10].

В соединении III, медь и ртуть определили тиацетамидным методом [11]. Данные элементного анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2

Данные элементного анализа соединений I, II, III

|            |              |      |      |       |       |      |       |       |
|------------|--------------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| <b>I</b>   |              | Co   | H    | C     | N     | O    | S     | Hg    |
|            | Вычислено, % | 8,01 | 1,63 | 26,10 | 15,20 | 4,34 | 17,40 | 27,25 |
|            | Найдено, %   | 7,94 | 1,80 | 28,17 | 14,4  | 4,30 | 17,50 | 26,80 |
| <b>II</b>  |              | Ni   | H    | C     | N     | O    | S     | Hg    |
|            | Вычислено, % | 7,97 | 1,63 | 26,11 | 15,22 | 4,35 | 17,42 | 27,26 |
|            | Найдено, %   | 7,85 | 1,70 | 26,83 | 14,20 | 4,60 | 16,90 | -     |
| <b>III</b> |              | Cu   | H    | C     | N     | O    | S     | Hg    |
|            | Вычислено, % | 8,57 | 1,63 | 25,92 | 15,12 | 4,32 | 17,28 | 27,08 |
|            | Найдено, %   | 8,19 | 1,70 | 26,15 | 14,20 | 4,50 | 16,90 | 26,67 |

**ИК-спектроскопический анализ** соединений выполнен на ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 630 FTIR фирмы Agilent Technologies в интервале 4000-650 см<sup>-1</sup>. В табл. 3 приведены частоты полос поглощения и их интенсивности пиков на ИК – спектрах соединений I, II, III, никотинамида и аниона.

Таблица 3

## Колебательные частоты ИК – спектров

| Соединение                                     | $\nu_{(C=N)}$ | $\nu_{(C=O)}$ | $\nu_{(CN)}$ | $\nu_{(C-NH_2)}$ | $\nu_{(C\equiv N)}$ | От- |
|------------------------------------------------|---------------|---------------|--------------|------------------|---------------------|-----|
| не-<br>Na <sub>2</sub> [Hg(SCN) <sub>4</sub> ] |               |               |              |                  | 2050-<br>2130       | се- |
| Никотинамид                                    | 1532          | 1680          | 1612         | 1204             |                     |     |
| Соединение I                                   | 1578 ср.      | 1662 с.       | 1606 с.      | 1204 ср.         | 2131 с.             | по- |
| Соединение II                                  | 1580 сл.      | 1667 с.       | 1606 с.      | 1210 сл.         | 2147 с.             |     |
| Соединение III                                 | 1584 ср.      | 1679 с.       | 1617 с.      | 1210 ср.         | 2119 с.             |     |

щения соединений I, II, III выполнено в соответствии с [12-14]. Из анализа данных ИК – спектров следует, что в полученных веществах I, II и III имеются полосы поглощения характерные для никотинамида и SCN<sup>-</sup> - группы. Частоты полос валентных колебаний связи  $\nu_{(C=N)}$  (азот пиридинового кольца) смещаются в высокочастотную область на 46 см<sup>-1</sup> в I, на 48 см<sup>-1</sup> в II, на 52 см<sup>-1</sup> в III по сравнению  $\nu_{(C=N)}$  лиганда, что указывает на смещение электронной плотности в молекуле лиганда к центральному иону металла, обусловленному образованием связи Me - N. Частоты полос валентных колебаний связи  $\nu_{(C\equiv N)}$  аниона имеют обычные значения, равные 2050 – 2130 см<sup>-1</sup>. Смещение полос поглощения ИК – спектров свидетельствует о взаимодействии катионов металлов с никотинамидом.

## Список литературы:

1. Координационные соединения 3d – металлов с никотинамидом / Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, С. В. Курандо, Т. В. Мандзий – Вісник ОНУ Т. 14, вып. 12. 2009. С. 91 – 107.
2. Зефирова Н.С. Химическая энциклопедия. Т. 3. / Н.С. Зефирова, И.Л. Кнунянц, Н.Н. Кулов – М.: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1992. – С. 239, 248.
3. Bera J.K. Hydrogen-bonding as a tool for building one-dimensional structures based on dimetal building blocks / J.K. Bera, T.-T.Vo, R.A.Walton, K.R.Dunbar – Polyhedron. 2003. V. 22. P. 3009 - 3014.
4. Lian Z. Crystal structure of trans-trans-trans-diaquabis(nicotinamide)- dinitratocadmium(II) – nicotinamide (1:2), Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O / Zhaoxun Lian, Ning Zhao, Fengxia Yang, Ping Liu – Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct. 2011. 226. P. 289 - 290.
5. Xue J., Hua X. Cobalt(II) and strontium(II) complexes of three isomers, nicotinamide, isonicotinamide and picolinamide. / J. Xue, X. Hua, L. Yang, W. Li, Y. Xu, G. Zhao, G. Zhang, L. Liu, K. Liu, J. Chen, J. Wu. – Journal of Molecular Structure. 2014. P 108 – 117.
6. Machura B. Attempts of synthesis of Hg(SCN)<sub>4</sub>-based coordination polymers in conjunction with [Cu(L-L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> building blocks / B.Machura, A.Switlicka,

- J.Mrozinski, R.Kruszynski, J.Kusz – Polyhedron. 2010. V. 29. Issue 10. P. 2121 - 2238.
7. *Kinoshita H.* Synthesis and crystal and molecular structure of bis(*N*-methylformamide)tetrakis(thiocyanato)cobalt(II)mercury(II),  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4(\text{HCONHCH}_3)_2$  / H.Kinoshita, M.Shimoi, A.Ouchi – Bull. Chem. Soc. Jpn. 1986. V. 59. P. 3495 – 3499
  8. *Bala R.* A new anion,  $[\text{Hg}_2(\text{SCN})_7]^{3-}$ : First synthesis, spectroscopic characterization and X-ray structure determination of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Hg}_2(\text{SCN})_7]$  / Ritu Bala, Raj Pal Sharma, Rajni Sharma, B.M. Kariuki – Inorganic Chemistry Communications. 2006. V. 9. P. 852 – 855.
  9. *Шарло Г.* Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М., Л.: Химия, 1965. – 976 с.
  10. *Гиллебранд В.Ф.* Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель. - М.: Химия, 1966. - 1112 с.
  11. *Крешков А. П.* Бессероводородные методы качественного полумикроанализа / А. П. Крешков, К. Н. Мочалов, Ю. Я. Михайленко, А. Н. Яровенко, С. Л. Рогатинская. – М.: Высш. шк., 1979. – 271 с.
  12. *Dilip C.S.* Synthesis, spectroscopic characterisation, biological and DNA cleavage properties of complexes of nicotinamide / Dilip C.S., Thangaraj Vairamuthu, A. Paul Raj. – Arabian Journal of Chemistry July 2011
  13. *S.C. Jain, R. Rivest.* Complexes of group IV halides with mercuric thiocyanate and mercuric cyanide as ligands. – Canadian Journal of Chemistry, 47, 2209, 1969.
  14. *Socrates G.* Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts / G. Socrates. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2001. – 347.