

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 ⁻³
Co(NA) ₂ Hg(SCN) ₄ (I)	2,46
Ni(NA) ₂ Hg(SCN) ₄ (II)	1,70
Cu(NA) ₂ Hg(SCN) ₄ (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

I		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
II		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	-
III		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⁻¹. 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- Na ₂ [Hg(SCN) ₄]					2050- 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⁻ - группы. Частоты полос валентных колебаний связи $\nu_{(C=N)}$ (азот пиридинового кольца) смещаются в высокочастотную область на 46 см⁻¹ в I, на 48 см⁻¹ в II, на 52 см⁻¹ 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 $\nu_{(C=N)}$ аниона имеют обычные значения, равные 2050 – 2130 см⁻¹. 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(H₂O)₂(C₆H₆N₂O)₂(NO₃)₂·2C₆H₆N₂O / 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)₄-based coordination polymers in conjunction with [Cu(L-L)₂]²⁺ 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.