

УДК 54-386:[546. 11.28.47.542.732.742.] 547-327

КОМПЛЕКСЫ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ КОБАЛЬТА(II),
НИКЕЛЯ(II) И ЦИНКА(II) С НИКОТИНАМИДОМ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Санникова В.А., студент гр. ХННаз-171, II курс

Научный руководитель: Черкасова Т.Г., д.х.н., профессор
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Гетероциклические азотсодержащие соединения играют важную роль в жизнедеятельности живых систем. К их числу относится никотинамид (НА). Он является важным компонентом в молекуле фермента кодегидрогеназы, участвует в метаболизме жиров, белков, аминокислот [1]. В работе [2] сообщается об антибактериальной активности комплекса рутения с никотинамидом. Координационные соединения металлов с НА представляют интерес как комплексы с амбидентатными лигандами, так как молекула никотинамида имеет три потенциальных донорных атома: азот пиридинового кольца, азот аминогруппы и кислород карбонильной группы. Предпочтительно никотинамид координируется через азот пиридинового кольца [3]. Но может играть роль мостикового лиганда, координируясь через азот пиридинового кольца и кислород амидной группы [4].

Разработаны условия синтеза и получены соединения $[M(NA)_2(H_2O)_4]SiF_6 \cdot 2H_2O$, где $M^{2+} = Co(I)$, $Ni(II)$, $Zn(III)$, $NA = C_6H_6N_2O$ – никотинамид, изученные методами химического, ИК-спектроскопического анализов.

Синтезы соединений I-III проводили смешением раздельно водных растворов $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$ (0,309 г; 0,001 моль), $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ (0,309 г; 0,001 моль), $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ (0,316 г; 0,001 моль) и НА (0,244 г; 0,002 моль). Полученные растворы оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся через несколько дней кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием и сушили в эксикаторе над $CaCl_2$. Выходы 70% (I), 75% (II), 67% (III).

Химический анализ выполнен гравиметрическим методом: на содержание SiF_6^{2-} - в виде $BaSiF_6$ [5], кобальта и никеля - в виде сульфатов соответствующих металлов [6], цинка – в виде 8-оксихинолината [7]. Элементный C, H, N - анализ выполнен на приборе ThermoFlash 2000. Погрешность определения азота не более 1,5%, углерода – не более 5%, водорода – не более 2,5%. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты анализа

W, %	I		II		III	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Co	11,3	10,6				
Ni			11,2	10,6		
Cu						
Zn					12,3	11,9
C	26,1	26,1	26,4	26,1	25,1	25,8
H	4,1	4,3	4,5	4,3	4,4	4,3
N	10,2	10,1	10,7	10,1	9,9	10,0
SiF ₆	25,6	25,7	25,6	25,7	25,3	25,4

Вещества разлагаются в концентрированных растворах серной и азотной кислот, растворяются в ДМСО, ДМФА, этилендиамине, не растворяются в ацетоне, этаноле, диэтиловом эфире, толуоле, *n*-углеводородах, ацетоне. Растворимость в воде при $25,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ составляет для соединений: I – 0,08 моль/дм³; II – 0,03 моль/дм³, III – 0,15 моль/дм³. Плотность составляет для соединений: I – 1,39 г/см³; II – 1,49 г/см³; III – 1,64 г/см³.

ИК-спектры соединений I-III снимали на ИК-Фурье-спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале 4000–400 см⁻¹ в матрице KBr.

Полосы поглощения веществ в области 3370-3621 см⁻¹ соответствуют колебаниям $\nu(\text{OH})$. Полосы валентных колебаний первичных амидов $\nu(\text{NH})$ регистрируются для NA при 3359 и 3152 см⁻¹, для соединений: при 3258 см⁻¹ (I), 3264 см⁻¹ (II), 3319 см⁻¹ (III), то есть наблюдается некоторое смещение полос поглощения в низкочастотную область. Значения $\delta(\text{NH}_2)$ в комплексах смещаются в высокочастотную область до 1623 см⁻¹ по сравнению с $\delta(\text{NH}_2) = 1617$ см⁻¹ в NA. Частота $\nu(\text{CO})_{\text{NA}}=1679$ см⁻¹ незначительно смещается в низкочастотную область до 1667, 1673, 1673 см⁻¹ в соединениях I-III. Приведенные данные, в целом, свидетельствуют, скорее, о неучастии амидной группировки в координации. В спектре лиганда полосы поглощения

в диапазонах 1593-1424, 1340-1231 и 1029-970 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям пиридинового кольца, в то время как в спектрах соединений эти полосы смещены в высокочастотную область - 1623-1439 и 1075-1065 см⁻¹, что свидетельствует об образовании связи металлоионов с никотинамидом через азот пиридинового кольца. В комплексах валентным колебаниям аниона SiF₆²⁻ соответствует поглощение для соединений: при 744 см⁻¹ (I), 743 см⁻¹ (II), 744 см⁻¹ (III).

Выводы

1. Разработаны условия синтеза и получены кристаллические соединения составов [Co(NA)₂(H₂O)₄]SiF₆·2H₂O, [Ni(NA)₂(H₂O)₄]SiF₆·2H₂O, [Zn(NA)₂(H₂O)₄]SiF₆·2H₂O.
2. Никотинамид координирован с ионами-комплексообразователями через атом азота пиридинового кольца, что подтверждается смещением на ИК-спектрах комплексов полос поглощения пиридинового кольца в высокочастотную область в интервале 1600-1030 см⁻¹ по сравнению со спектром лиганда (1593-970 см⁻¹).

Список литературы

1. Координационные соединения 3d-металлов с никотинамидом / Т.В. Кокшарова, И.С. Гриценко, С.В. Курандо, Т.В. Мандзий // Вісник ОНУ. – 2009. – Т.14. – № 12. – С.91.
2. Synthesis, characterisation and dynamic behavior of photoactive bipyridyl ruthenium(II)-nicotinamide complexes / Smith N.A., Zhang P., Salassa L. et al // Inorg. Chim. Acta. – 2017. – V. 454. – P. 240.
3. Synthesis and magneto-structural characterization of copper(II) nitrobenzoate complexes containing nicotinamide or methylnicotinamide ligands / Vaskova Z., Kitanovski N., Jaglicic Z. et al. // Polyhedron. – 2014. – V. 81. – P. 555.
4. Cobalt(II) and strontium(II) complexes of three isomers, nicotinamide, isonicotinamide and picolinamide / Xue J., Hua X., Li W. et al // J. Mol. Struct. – 2014. – V. 1059. – P.108.
5. Рысс, И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1956. – 718 с.
6. Шарло, Г. Методы аналитической химии. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
7. Живописцев, В.П. Аналитическая химия цинка / В.П. Живописцев, Е.А. Селезнева. – М. : Наука, 1975. – 200 с.