

УДК 54-386

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С N,N-ДИЭТИЛПИРИДИН-3-КАРБОКСАМИДОМ

Симакова А.В., студент гр. ХНБ-201, II курс

Научный руководитель: Исакова Ирина Валериевна., к.х.н., доцент
«Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачёва»
г. Кемерово

N,N-диэтилпиридин-3-карбоксами́д (никетамид, диэтила́мид никотино́вой кислоты, фармацевтический препарат кордиамин) используется в качестве N,O-содержащего лиганда в координационных соединениях переходных металлов. Тиоцианат-ион (NCS) являясь амбидентатным, позволяет получать соединения с разнообразной структурой.

Цель работы – синтез и ИК-спектроскопическое исследование продуктов взаимодействия солей цинка, кадмия и ртути с изотиоцианатом калия и кордиамином. Для синтеза использовали водные растворы солей металлов, по 50 мл ZnSO_4 (0.7175г, 0,05М) (I), CdSO_4 (0.8810г, 0,05М) (II) и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (0,8125г, 0,05М) (III), которые смешивали с 100 мл водного раствора KNCS (0.488г, 0,05М), выпадения осадков не наблюдалось и к имеющемуся раствору добавляли по 3.37 мл водного раствора кордиамина. Из полученных растворов в течение суток при комнатной температуре наблюдали выпадение кристаллов, которые отделяли от маточного раствора и сушили в эксикаторе над CaCl_2 .

ИК-спектры соединений I, II, III регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале 4000–400 см^{-1} . ИК-спектры продуктов взаимодействия представлены на рис. 1, 2, 3.

Полученные вещества представляют собой устойчивые на воздухе мелкокристаллические порошки. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах веществ выполнено в соответствии с работами [1,2] и сопоставлено со снятым спектром кордиамина. По концепции «жестких–мягких кислот и оснований» (ЖМКО), ионы Zn^{2+} относятся к «промежуточным» кислотам Льюиса, между «сильными» и «слабыми», для таких акцепторов электронных пар характерно как “мягкое” S-связывание, так и “жесткое” N-связывание с тиоцианатной группой. А ионы Cd^{2+} и Hg^{2+} являются «слабыми» [3,4] .

Значения $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ и $\delta(\text{NCS})$ характеризуют тип координации NCS-группы. Незначительное смещение полосы валентных колебаний группы CN (от 2100 см^{-1} до 2075 для комплексов I и II соответственно) не свидетельствует однозначно о наличии тиоцианатных мостиков, у комплекса III это значение равно 1377 см^{-1} [5].

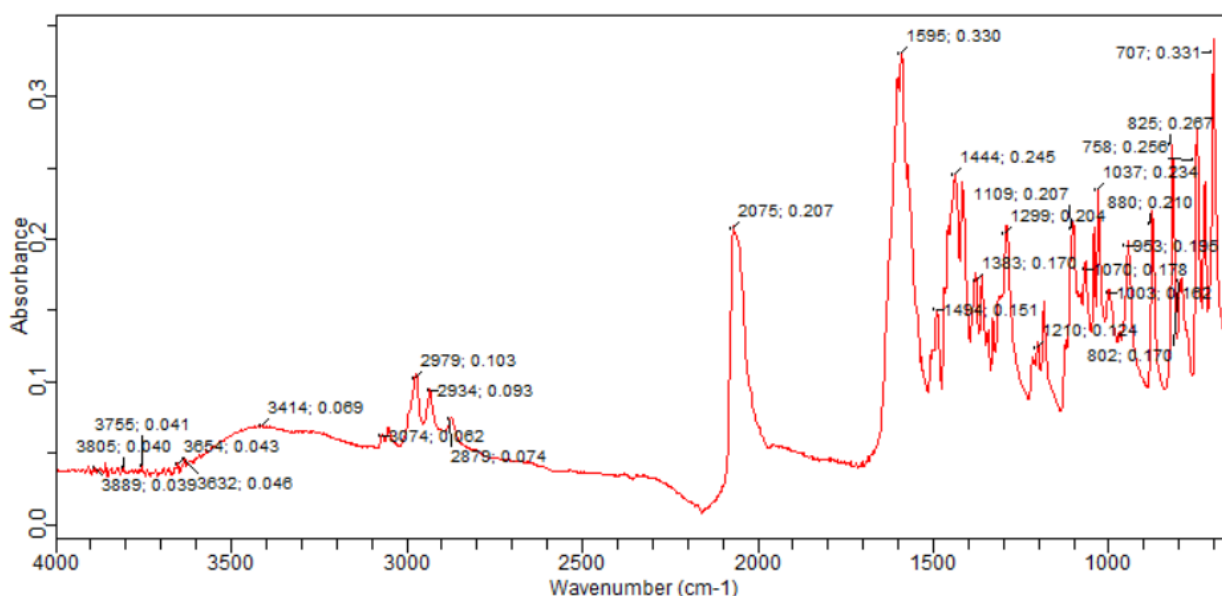


Рис.1. ИК-спектр продукта взаимодействия ZnSO_4 с KNCS и кордиамином

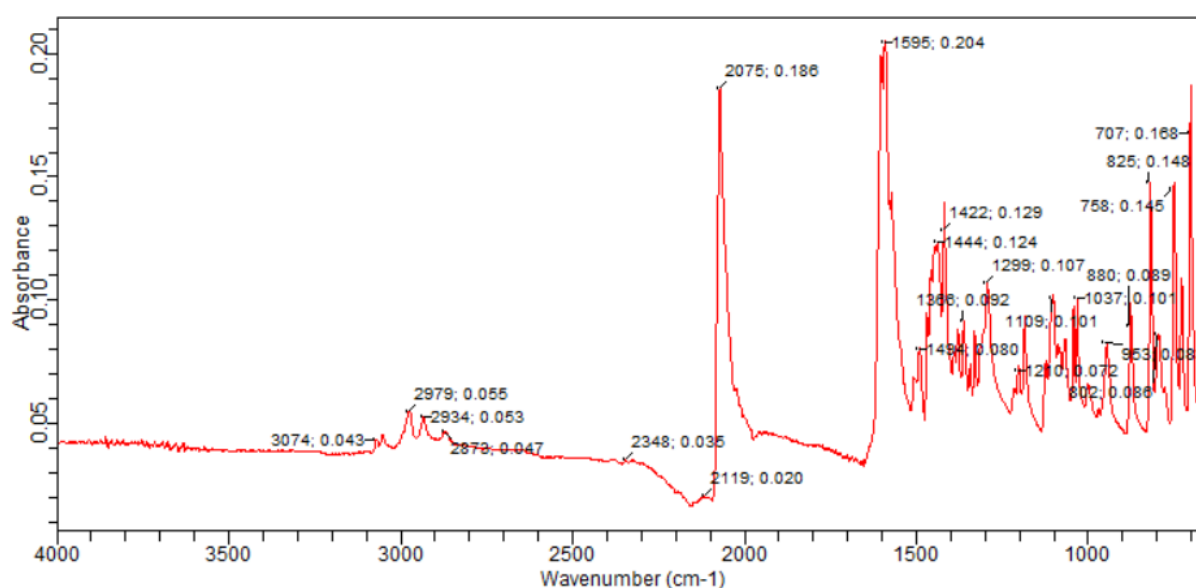


Рис.2. ИК-спектр продукта взаимодействия CdSO_4 с KNCS и кордиамином

Полосы валентных колебаний $\nu(\text{NH})$ регистрируются для комплекса I при 3359 и 3158 cm^{-1} , для комплекса II при 3381 и 3174 cm^{-1} , что практически соответствует значениям для никетамида в работе [5] и в ИК-спектре, полученном нами для кордиамина. Очень интенсивная полоса $\nu(\text{CO})$ кордиамина при 1600 cm^{-1} в комплексах I, II не претерпевает никаких изменений. Полученные данные характеризуют неучастие группы CO в координации. Смещение в ИК-спектрах комплексов $\nu_{\text{кольца}}$ при 1595 cm^{-1} по сравнению со спектром “свободного” кордиамина при 1600 cm^{-1} свидетельствует, согласно данным

[6-9], о координации ионов металлов с органическими амидами через атом азота пиридинового кольца.

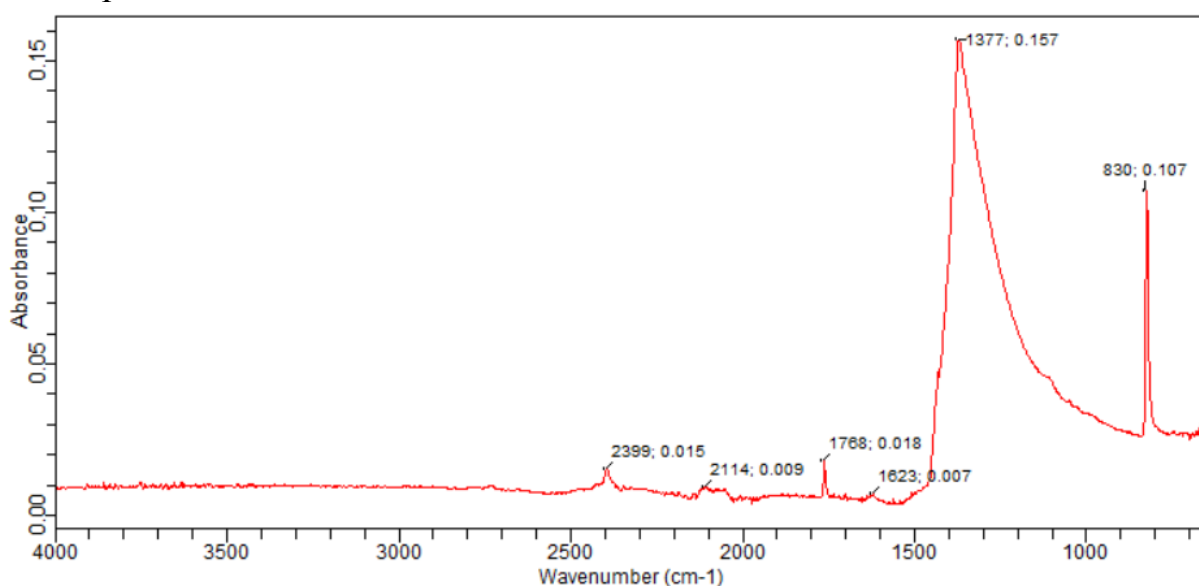


Рис.3. ИК-спектр продукта взаимодействия $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с KNCS и кордиамином

Таким образом, как и во всех известных координационных соединениях металлов, связь кордиамина с комплексообразователями осуществляется через атом азота пиридинового кольца, а Cd^{2+} и Zn^{2+} связаны с группами NCS через атомы азота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
2. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии. 2012. 54 с.
3. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
4. Киселев Ю.М. Химия координационных соединений М.: Юрайт, 2014. 657 с.
5. Садиков Г.Г., Анцышкина А.С., Кокшарова Т.В. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 847. <https://doi.org/10.1134/S1063774507050112>
6. Baig R.B.N., Vaddula B.R., Nadagoida M.N. et al. // J. Royal Soc. Chem. 2015. V. 17. P. 1243.
7. Li C., Cui F., Zhang H. et al. // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. and Biomol. Spectr. 2015. V. 134. P. 367. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.080>
8. Arici M., Yesilel O.Z., Acar E., Dede N. // Polyhedron. 2017. V. 127. P. 293. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.013>

9. Dziewulska-Kulaczkoska A., Mazur L., Ferenc W. // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. V. 96. № 1. P. 255.