546.47:547.826.1

СМЕШАННОАМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКОТИНАТА ЦИНКА

Ф.А. Абдуллаева¹, М. Р. Ибрагимова¹, Ш.Б. Хасанов¹, Т.А. Азизов²

¹ Ургенчский Государственный университет (220100, Узбекистан, г. Ургенч, ул. Х. Олимжон, 14); e-mail: <u>afazilat@bk.ru</u>

²доктор химических наук, профессор, Институт общей и неорганической химии АН РУз

Приведена методика механохимического синтеза разнолигандных координационных соединений никотината цинка с ацетамидом, карбамидом, тиокарбамидом и никотинамидом. Установлен элементный состав синтезированных соединений. Методами физико-химического анализа установлено термическое поведение синтезированных соединений, на основании анализа ИК-спектров синтезированных соединений установлены центры координации амидов и дентатность карбоксильной группы. Приведенные данные могут быть использованы в качестве справочного материала при синтезе аналогичных координационных соединений.

Ключевые слова: механохимический синтез, элементный анализ, разнолигандное координационное соединение.

MIXED-LIGANDS COMPLEXES NICOTINATE OF ZINC

F.A. Abdullaeva¹, M. R. Ibragimova¹, Sh.B. Xasanov¹, T.A. Azizov²

¹Urgench State University (14, X.Olimjon str., city Urgench, Uzbekistan, 220100), e-mail: afazilat@bk.ru;

²doctor chemical sciences, professor, Institute of General and Inorganic Chemistry Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

The technique of mechanochemical synthesis of mixed-ligand coordination compounds with zinc nicotinate acetamide, urea, thiourea and nicotinamide. Installed the elemental composition of the synthesized compounds. Physical-chemical analysis showed the thermal behavior of the synthesized compounds, on based an analysis of the IR spectra of the compounds synthesized installed coordination centers amides, denticity carboxylic group. These data can be used as reference material for the synthesis of similar coordination compounds.

Keywords: mechanochemical synthesis, elemental analysis, mixed-ligand coordination compound.

Известно, что комплексные соединения 3d- металлов с амидами и тиоамидами являются прекурсорами для получения наноразмерных частиц металлов, их оксидов и сульфидов. Так, например, формамидный комплекс цинка используется как промежуточное соединение при выращивании нанопрутков из оксида цинка и дендритных пленок цинка, а

тиоацетамидный комплекс кадмия является прекурсором для получения сульфида кадмия. Очевидно, расширение ассортимента соединений-прекурсоров данного типа является весьма актуальной задачей.

Комплексные соединения иодидов цинка и кадмия с амидами и тиоамидами перспективны как исходные вещества для получения полииодидов, которые могут использоваться в качестве катодных материалов для источников тока с анодом из лития или другого активного металла или электропроводных материалов другого назначения [1,2,5,8-13,15].

Для исследования свойств смешанноамидных координационных соединений никотината цинка (Zn(HK-H)₂) с ацетамидом (AA), карбамидом (K), тиокарбамидом (TK) и никотинамидом (AHK) синтез проводили механохимическим способом. Исходные компоненты и никотинат цинка (II):L₁:L₂, взятые в мольном соотношении 1:2:2 при комнатной температуре интенсивно растирались в коллоидной мельнице с 2-5 рабочими телами в течение 30 минут.

Анализ количества металла в синтезированных соединениях проводили согласно [7]. Азот определяли микрометодом Дюма [3]. Углерод и водород определяли сжиганием в токе кислорода (табл.1).

Zn(Hк-H)₂·**2AA**·**2K**·**H**₂**O**. 0,5725 г Zn(Hк-H)₂·4H₂O перетирали с 0,1772 г ацетамидом и 0,1802 г карбамида в шаровой мельнице с рабочим телом 2-6 в течение 17 минут.

Zn(Hк-H)₂·**2AA**·**2TK**·**1,5H**₂**O**. 0,5725 г Zn(Hк-H)₂·4H₂O интенсивно перемешивали с 0,1772 г ацетамида и 0,2284 г тиокарбамида в шаровой мельнице с рабочим телом 2-6 в течение 17 минут.

Zn(Hк-H)₂·**2AA**·**2AHK**·**0,5H**₂**O**. 0,5725 г Zn(Hк-H)₂·4H₂O перетирали с 0,1772 г ацетамида и 0,3664 г никотинамида в шаровой мельнице с рабочим телом 2-6 в течение 17 минут.

Zn(Hк-H)₂·**2K**·**2TK**·**2,5H**₂**O**. 0,5725 г Zn(Hк-H)₂·4H₂O перетирали с 0,2284 г тиокарбамида и 0,1802 г карбамида в шаровой мельнице с рабочим телом 2-6 в течение 17 минут.

Zn(Hк-H)₂·**2K**·**2AHK**·**2H**₂**O**. 0,5725 г Zn(Hк-H)₂·4H₂O интенсивно перемешивали с 0,1802 г карбамида и 0,3664 г никотинамида в шаровой мельнице с рабочим телом 2-6 в течение 17 минут.

Zn(Hк-H)₂·2TK·2AHK·2H₂O. 0,5725 г Zn(Hк-H)₂·4H₂O перетирали с 0,2284 г тиокарбамида и 0,3664 г никотинамида в шаровой мельнице с рабочим телом 2-6 в течение 17 минут.

Таблица 1.

Результаты элементного анализа разнолигандных координационных соединений никотината цинка

Соединение	Me, %		S, %		N, %		С, %		Н, %	
	Найдено	Вычислено								
$Zn(H\kappa-H)_2 \cdot 2AA \cdot 2K \cdot H_2O$	11,32	11,50	-	-	19,49	19,82	38,11	38,23	4,66	4,96
$Zn(H\kappa-H)_2 \cdot 2AA \cdot 2TK \cdot 1,5H_2O$	10,43	10,73	10,63	10,56	18,28	18,48	35,56	35,64	4,53	4,79
$Zn(H\kappa-H)_2 \cdot 2AA \cdot 2AHK \cdot 0,5H_2O$	9,91	9,56	-	-	16,03	16,47	49,80	49,41	4,03	4,56
$Zn(H\kappa-H)_2 \cdot 2K \cdot 2TK \cdot 2,5H_2O$	10,60	10,38	10,31	10,22	22,37	22,36	31,24	31,67	4,12	4,63
Zn(Hĸ-H) ₂ ·2K·2AHK·2H ₂ O	9,40	9,17	-	-	19,30	19,75	43,67	44,00	4,01	4,51
Zn(Hĸ-H) ₂ ·2TK·2AHK·2H ₂ O	8,32	8,77	8,16	8,64	19,06	18,89	42,23	42,11	4,35	4,32

Рентгенограммы снимали на установке ДРОН-2.0 с Си-антикатодом [4] (рис.1).



Рис. 1. Рентгенограммы: CO(NH₂)₂ (1), NC₅H₄CONH₂ (2), Zn(NC₅H₄COO)₂·4H₂O (3), Zn(NC₅H₄COO)₂·2CO(NH₂)₂·2NC₅H₄CONH₂·2H₂O (4)

Сравнение дифрактограмм свободных молекул лигандов и синтезированных соединений показал несоответствие дифрактограмм, а это указывает, что синтезированные соединения имеют индивидуальные, отличные от исходных веществ, кристаллические решетки.

Термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей [14] со скоростью 10 град/мин и навеской 0,1-0,2 г при чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-200, ДТА, ДТГ – 1/10. Запись проводили при атмосферных условиях. Держателем служил корундовый тигель с диаметром 10 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al₂O₃.

Кривая нагревания Zn(HK-H)₂[•]2AA[•]2K[•]H₂O характеризуется тремя эндотермическими эффектами при 153, 182 и 244°C и тремя экзотермическими эффектами при 480, 533 и 590°C. Появление первого эндотермического эффекта обусловлено удалением молекул воды. Потеря массы в диапазоне температур 90-120°C по кривой TГ составляет 3,45%, вычислено 3,19%. Два последующих термоэффектов соответствуют отщеплению координированной молекулы ацетамида и стадийным разложениям координированной молекулы карбамида. Природа последующих экзотермических эффектов связана разложением оставшейся части координированной молекулы карбамида, никотинатных групп, горением газообразных продуктов термолиза.

На кривой дифференциального термического анализа соединения Zn(HK-H)₂·2AA·2TK·1,5H₂O наблюдаются четыре эндотермических эффекта при 126, 140, 180 и 224°C и три экзотермических эффекта при 420, 676 и 772°C. Характер первого эндотермического эффекта обусловлено удалением молекул воды. Потери массы в интервале температур 90-130°C по кривой TГ 4,63%, вычислено 4,46%. Природа последующих эндотермических эффектов связана удалением координированных молекул ацетамида и началом разложения молекулы тиокарбамида. Дальнейшее повышение температуры приводит к одновременному разложению и горению продуктов термораспада никотинатного комплекса цинка с образованием сначала сульфата цинка и последующим разложением и образованием оксида цинка.

Дериватограмма Zn(HK-H)₂·2AA·2AHK·0,5H₂O имеет четыре эндоэффекта при 120, 257, 320 и 447°C, а также два экзотермических эффекта при 556 и 612°C. Характер первого эндотермического эффекта обусловлено удалением молекул воды. Потери массы в интервале температур 90-120°C по кривой TГ 1,63%, вычислено 1,32%. Эндоэффекты при 137-300°C соответствуют удалению молекулы ацетамида и началу ступенчатого разложения никотинамида. Природа последующих эффектов может быть объяснена разложением никотината цинка, горением продуктов термолиза и образованием кислородных соединений цинка.

На кривой нагревания комплекса Zn(HK-H)₂[•]2K[•]2TK[•]2,5H₂O имеются четыре эндотермических эффектов при 120, 184, 240 и 320°C и три экзотермических эффекта при 580, 668 и 800°C. Появление первого эффекта обусловлено удалением молекул воды. Потеря массы в диапазоне температур 100-150°C по кривой TГ составляет 7,21%, вычислено 7,19%. Три последующих термоэффектов соответствуют отщеплению координированной молекулы тиокарбамида и стадийным разложениям координированной молекулы карбамида. Природа последующих экзотермических эффектов связана разложением оставшейся части координированной молекулы карбамида, никотинатных групп, горением газообразных продуктов термолиза с образованием оксида цинка.

Дериватограмма Zn(HK-H)₂[•]2K[•]2AHK[•]2H₂O имеет четыре эндоэффекта при 123, 157, 315 и 458°C, а также три экзотермических эффекта при 538, 566 и 604°C. Появление первого эффекта обусловлено удалением молекул воды. Потеря массы в диапазоне температур 100-150°C по кривой TГ составляет 5,21%, вычислено 5,08%. Эндоэффекты при 147-460°C соответствуют разложению молекулы карбамида и началу ступенчатого разложения никотинамида. Природа последующих эффектов может быть объяснена разложением никотината цинка, горением продуктов термолиза и образованием кислородных соединений цинка.

Кривая нагревания Zn(HK-H)₂[•]2TK[•]2AHK[•]2H₂O характеризуется тремя эндоэффектами при 118, 192 и 332[°]C и тремя экзотермическими эффектами при 408, 561 и 706[°]C. Появление первого эффекта обусловлено удалением молекул воды. Потеря массы в диапазоне температур 100-140[°]C по кривой TГ составляет 5,01%, вычислено 4,86%. Две термоэффектов соответствуют отщеплению координированной молекулы никотинамида и стадийным разложениям координированной молекулы тиокарбамида. Природа последующих экзотермических эффектов связана разложением оставшейся части координированной молекулы тиокарбамида, никотинатных групп и горением газообразных продуктов термолиза.

ИК - спектры координационных соединений записывали в области 400 – 4000 см⁻¹ на спектрометре AVIATAR-360 фирмы «Nicolet».

ИК-спектр поглощения свободной молекулы лигандов характеризуется следующими полосами (см⁻¹):

Ацетамид: 3377-v(NH₂), 3191-2 δ (NH₂), **1669-** v(C=O), 1612- δ (NH₂), v(CO), **1396-** v(CN), 1354- δ (CH₃), 1150- ρ (NH₂), 1047- ρ (CH₃), 1005- v(C-C), 872- v(C-C), 582- δ (NCO) и 465- δ (CCN).

Карбамид: 3448- v_{as}(NH₂), 3348 v_s(NH₂), 3263-2δ(NH₂), **1685- v(C=O)**, δ (NH₂), 1623δ(NH₂), v(CO), **1464- v(CN)**, 1153, 1061- ρ(NH₂), 1005- v(CN), 788-2δ(NH₂), 583- δ(NCO) и 557δ(NCN).

Тиокарбамид: 3365- v_{as}(NH₂), 3260- v_s(NH₂), 3167-2δ(NH₂), 1631-2δ(NH₂), δ(HNC), 1468- v(CN), **1431- v(CS)**, 1093- v(CN), 780- ρ(NH₂), **726-v(CS)**, **621-v(CS)**, δ(NCS), 485- δ (NCN) и 459- δ(NCS).

Никотинамид: 3367- v(NH₂), 3160-2δ(NH₂), 3053- v(CH), 1680- v(C=O), 1619-δ(NH₂), **1593-** v_κ, 1574- v_κ, 1484, 1423- v_κ, δ(CCN), 1397, 1340- v(CH), δ(CCN), 1201- δ(CCN), 1154, **1123-** v(NH₂), δ(CCN), 1087- δ(CCN), v(CO), 1028-v_κ, δ(CCN), 974- v(CC), 829- v(CC), δ(CCC), 780, 703- δ(CCN), δ(CO), 623, 603-δ(CO), δ(CNC), 510- δ(CO), δ(CCC).

В ИК - спектре соединения Zn(Hк-H)₂·2AA·2K·H₂O характерными являются частоты поглощения при **3429**, 3207, **1664**, **1628**, **1617**, **1415**, **1399**, 1102, 1051, 865, 766, 599, 559 см⁻¹.

В ИК - спектре поглощения соединения Zn(Hк-H)₂·2AA·2TK·1,5H₂O наблюдаются частоты при **3406**, 3277, 3190, 3104, 2728, 1682, **1631**, 1615, **1557**, 1465, **1432**, **1373**, 1191, 1155, 1113, 1092, 1054, 1023, 847, 755, **706**, 695, **599**, 505, 479, 442 см⁻¹.

В ИК - спектре поглощения соединения Zn(Hк-H)₂·2AA·2AHK·0,5H₂O обнаружены следующие частоты: **3364**, 3170, 3073, 3048, 2011, **1664**, **1616**, **1596**, 1562, 1478, **1440**, **1401**, 1326, 1200, 1190, 1160, 1124, **1105**, **1051**, 1030, 965, 936, 867, 829, 767, **719**, 706, **651**, 621, 509, 457, 435, 411 см⁻¹.

В ИК - спектре поглощения соединения Zn(Hк-H)₂·2K·2AHK·2H₂O обнаружены следующие частоты: **3438**, 3345, 3168, 2792, 1715, **1674**, **1619**, **1567**, **1475**, 1438, **1401**, 1195, 1158, **1101**, **1054**, 1029, 971, 866, 784, 764, **719**, **701**, 651, 626, 593, 542, 450, 409 см⁻¹.

Как видно из приведенных данных в ИК - спектрах синтезированных соединений в координированных молекулах ацетамида и карбамида частота валентного колебания C=O группы понижается на 5-41 см⁻¹ и 11-21 см⁻¹ соответственно, а частота поглощения C-N группы повышается 19-44 см⁻¹ и 11-38 см⁻¹, что указывает на координацию ацетамида и карбамида с ионом кобальта через атом кислорода карбонильной группы. Частота валентных колебаний C-S группы в тиокарбамида при переходе в координированное состояние понижается на 20 см⁻¹ и 22 см⁻¹ соответственно. Это является свидетельством координации центрального атома через атом серы.

В никотинамиде частота колебания кольца при 703 см⁻¹ расщепляется, при этом наблюдается одновременное повышение и понижение частот колебаний кольца соответственно на 16 см⁻¹ и 2-52 см⁻¹. Это указывает на координацию никотинамида через гетероатом азота пиридинового кольца. Полосы при 3200-3500 см⁻¹ подтверждает наличие в молекуле кристаллизационных молекул воды. В ИК-спектрах комплексов наблюдаются две

интенсивные полосы с максимумами поглощения в области 1557-1617 см⁻¹ и 1373-1401 см⁻¹, отвечающие валентным ассиметричным и симметричным колебаниям карбоксилатной группы. Величина $\Delta v = v_{as}(COO^{-}) - v_{s}(COO^{-})$ равна 166-218 см⁻¹ и свидетельствует в пользу монодентатной координации карбоксилатной группы [6].

Таким образом, на основании результатов физико-химических исследований установлено, что в синтезированных соединениях молекулы воды находятся во внешней сфере и удерживаются посредством водородной связи. Молекулы ацетамида и карбамида координируются с центральным атомом через атом кислорода карбонильной группы, тиокарбамид через атом серы. Изменение колебаний пиридинового кольца свидетельствует о координации никотинамида через гетероатом азота кольца.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Замилацков И.А., Савинкина Е.В., Палкина К.К. Комплексы иодида кадмия с амидами и иодом: получение, ИК-спектры и строение // Х Международная научнотехническая конференция "Наукоемкие химические технологии–2004": Тез. докл.-Волгоград, 2004. - том 1.- С. 376–377.
- Замилацков И.А., Савинкина Е.В., Палкина К.К. Строение комплексов иодида кадмия с бензамидом, формамидом и ацетамидом и продуктов их взаимодействия с иодом // Ученые записки МИТХТ. – Москва, 2006. - № 2. – С. 12.
- Климова В. А. Основы микрометода анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. – 19 с.
- 4. Ковба П. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976. 232 с.
- 5. Кузьмина Н.Е., Палкина К.К., Савинкина Е.В., Замилацков И.А. Синтез и кристаллическая структура [Cd(C6H5CONH2)4I2] // Журн. неорг. химии. Москва, 2005. Т.50. №10. С. 1632-1635.
- Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991.- 536 с.
- 7. Пришибл П. Комплексоны в химическом анализе. М.:МГУ, 1976.-72 с.
- Савинкина Е.В., Козлова И.А., Замилацков И.А. Кристаллизация комплексных полииодидов переходных металлов из водных и неводных растворов // III Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации": Тез. докл. - Иваново, 2004. – С.152.

- Savinkina E.V., Zamilatskov I.A., Al Ansari Ya.F., Albov D.V., Tsivadze A.Yu. A woven structure of hexaacetamidecadmium(II) polyiodide // Acta Cryst. – Chester, 2005. - E61. – m 2371–2373.
- Savinkina E.V., Buravlev E.A., Zamilatskov I.A., Palkina K.K., Tsivadze A.Yu. Crystal structures of molecular complexes [CdL4I2] (L = formamide, benzamide) // XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл. -Кишинев, 2005. – С. 258–259.
- Savinkina E.V., Tashlitskaya S.M., Zamilatskov I.A. Complex polyiodides: transition metal complexes with acetamide // XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл. - Кишинев, 2005. – С. 260.
- Savinkina E.V., Zamilatskov I.A., Kuz'mina N.E., Palkina K.K. Chains, Rings and other Structural Motifs in Transition-Metal Amide Complex Polyiodides // Program and Abstracts. 11th International Symposium on Inorganic Ring Systems - Oulu, 2006. – P. 146.
- Savinkina E.V., Buravlev E.A., Zamilatskov I.A., Albov D.V. Bis(acetamideκO)diiodozinc(II) // Acta Cryst. – Chester, 2007. - E63. - m1094–m1095.
- 14. Paulik F., Paulik Y., Erdeg L. Derivatograph, I Mittelung Ein automatish registriender Apparat Zur gleichreitigen Ausguchrund der Differential – ther moqravimetrischen untersuchugen. // Z. Anal. Chem. 1958. V. 160. №4. P. 241 – 250.
- Zamilatskov I. A., Albov D. V., Zaitseva M. G., Kravchenko V. V. and Savinkina E. V. Tris(1,3-dimethylurea)diiodidocadmium(II) // Acta Cryst. – Chester, 2007. - E63 - m1335m1336