

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ПОЛУЧЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ НИКОТИНАМИДА  
ССОЛЯМИ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II)  
В ПРИСУТСТВИИ ТЕТРАРОДАНОМЕРКУРАТ – ИОНА**

Среди многочисленных объектов координационной химии заслуживает большого внимания соединение металлов, в координационных сферах которых сосредоточены биоактивные лиганды. Эти комплексы являются простейшими моделями активных центров металлоферментов, и на их основе возможно создание новых эффективных средств воздействия на обмен веществ в живых организмах, а также познание жизненно важных процессов, происходящих на молекулярном уровне.

В данной работе представлена информация о получении и физико-химическом исследовании комплексных соединений металлов-биоэлементов с никотинамидом, в состав которых входит тетрароданомеркурат (II) – ион. Интерес к данному иону основан на его универсальности, выраженной в амбидентатностиоционатных групп, способных координировать с образованием гомо- и гетерометаллических соединений различной архитектурной сборкой (одно-, двух- и трехмерные структуры). Одновременное присутствие двух разных металлов может привести к образованию интересных физико-химических свойств[1].

Из 0,01 М водных растворов солей  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , никотинамида и  $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  в соотношении 1:2:1 при  $\text{pH} = 6$ , получены кристаллические осадки соединения I –  $\text{Co}(\text{NA})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  красного цвета, соединения II –  $\text{Ni}(\text{NA})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  синего цвета и соединения III –  $\text{Cu}(\text{NA})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  зеленого цвета. Соединения I, II и III малорастворимы в воде (при  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  растворимость составляет для соединений: I –  $2,46 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>; II –  $1,70 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, III –  $0,73 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>), хорошо растворимы в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, этилендиаmine, устойчивы к действию органических кислот, ацетона, толуола, ацетонитрила, разлагается под действием концентрированных соляной, серной и азотной кислот.

Установлен химический состав. Содержание С, Н, N, S, О определялось на автоматическом элементном анализаторе «Flash 2000». Содержание кобальта и никеля определили гравиметрически в виде сульфата металла[2]. Содержание ртути в образцах I и II установлено гравиметрически в виде металла[3]. В соединении III содержание ртути и меди найдено тиацетамидным методом [4].

ИК-спектроскопический анализ соединений выполнен на ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 630 FTIR в интервале 4000-650 см<sup>-1</sup>. Для I ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3342 (сл), 3180 (сл), 2131 (оч.с), 1662 (оч.с), 1606 (с), 1578 (ср), 1427 (ср), 1399 (ср), 1204 (сл), 1120 (оч.сл), 1053 (сл), 836 (сл), 797 (сл), 752 (ср), 702 (оч.с). Для II ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3353 (сл), 3187 (сл), 2147 (оч.с), 1667 (оч.с), 1606 (с), 1580 (ср), 1427 (ср), 1399 (ср), 1210 (ср), 1120 (сл), 1059 (сл), 836 (оч.сл), 797 (сл), 707 (оч.с). Для III ИК спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3297 (сл), 3152 (сл), 2119 (оч.с), 1701 (ср), 1679 (оч.с), 1617 (с), 1584 (ср), 1433 (ср), 1394 (с), 1210 (ср), 1120 (ср), 1065 (сл), 1003 (сл), 780 (ср), 696 (оч.с)

Известно, что тиоцианатная группа имеет значения частот валентных колебаний выше 2100 см<sup>-1</sup>, что и наблюдается в ИК-спектрах комплексов I, II, III: 2131, 2147, 2119 см<sup>-1</sup> соответственно. Частоты ниже 797 см<sup>-1</sup> указывают на образование связи с металлами через атомы серы и азота, следовательно, SCN группа является амбидентатной. Валентные колебания групп N–H первичных амидов регистрируются при 3342 и 3180 см<sup>-1</sup> (I), 3353 и 3187 см<sup>-1</sup> (II), 3297 и 3152 см<sup>-1</sup> (III). Значения деформационных колебаний (ножницы)  $\delta(\text{NH})^{\text{нож}}$  смещаются в высокочастотную область на 46, 48, 52 см<sup>-1</sup> в комплексах I, II, III по сравнению с  $\delta(\text{NH})^{\text{нож}} = 1532$  см<sup>-1</sup> в НА. Частота  $\nu(\text{CO})$  в НА (1679 см<sup>-1</sup>) смещается в соединениях I, II и III в низкочастотную область до 1662, 1667 и 1670 см<sup>-1</sup> соответственно. В то же время значение  $\nu(\text{CN})$  в пиридиновом кольце НА, равное 1394 см<sup>-1</sup>, практически не меняется в I, II, III (1399, 1399, 1394 см<sup>-1</sup>). Аналогичная картина наблюдается для галогенных комплексов 3d металлов с никотиномидом, где изменение волновых чисел амидной группы объясняется как результат комбинированных факторов, таких как степень сопряжения карбонильной группы с пиридиновым кольцом и влияние межмолекулярного взаимодействия [5]. Для определения способа координации необходимо рассмотреть валентные колебания пиридинового кольца (режим дыхания кольца), где  $\nu(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})^{\text{дых}} = 1028$  см<sup>-1</sup> для НА и 1053, 1059, 1065 см<sup>-1</sup> для соединений I–III соответственно. Смещение полос валентных колебаний  $\nu(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})^{\text{дых}}$  в высокочастотную область указывает на координацию с металлом комплексообразователем через азот пиридинового кольца.

РСА кристаллов I, III выполнен на дифрактометре Bruker APEXDUO с CCD-детектором ( $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование) при 150(2) К. Кристаллы комплексов I–III изоструктурны. Атомы серы четырех роданидных групп образуют тетраэдрическое координационное окружение атомов ртути с расстояниями Hg–S 2.4911(7)–2.6479(7) и 2.4916(8)–

2.6456(9) Å для I и III соответственно. В связи с тем, что в III наблюдается позиционное разупорядочение двух роданидных анионов, октаэдрическое координационное окружение, характерное для соединения кобальта(II), в случае меди(II) преобразуется в тетрагонально-пирамидальное. Координационная сфера атомов металлов состоит из шести(или пяти) донорных атомов азота двух монодентатно координированных молекул NA (Co–N 2.153(2) и 2.145(2) Å, Cu–N 2.032(3) и 2.025(3) Å) и четырех(или трех) роданид-ионов (Co–N 2.087(2)–2.177(2) Å, Cu–N 1.924(5)–2.129(3) Å). Таким образом, роданидные группы являются мостиковыми.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Khandar A. A. One-dimensional ladder like and two-dimensional polymorphs of heterometallic thiocyanate bridged copper(II) and mercury(II) coordination polymer: Syntheses, structural, vibration, luminescence and EPR studies / A. A. Khandar, A. Klein, A. Bakhtiari, A. R. Mahjoub, R. W. H. Pohl. *Inorganica Chimica Acta*, 2011. V. 366. P. 184 - 190.
2. Шарло Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. М., Л.: Химия, 1965.
3. Гиллебранд В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель. М.: Химия, 1966.
4. 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.
5. Bayari S. Coordination behaviour of nicotinamide: an infrared spectroscopic study / S. Bayari, A. Atas, S. Yurdakul. *Journal of Molecular Structure*, 2003. V. 655. P. 163 – 170.