

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИКОТИНАМИДНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Комплексные соединения с биоактивными N-донорными лигандами представляют не только практический интерес как потенциальные биоактивные вещества, но и в теоретическом плане как вещества с амбидентатными лигандами.

Данная работа направлена на исследование комплексных соединений металлов-биоэлементов с никотинамидом, в состав которых входит тетрароданомеркурат (II) – ион, способный при образовании связей выступать не только в роли простого аниона [1], но и полимерного мостика [2].

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, 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 [3]. Содержание ртути в образцах I и II установлено гравиметрически в виде металла [4]. В соединении III содержание ртути и меди найдено тиоацетамидным методом [5].

ИК-спектроскопический анализ соединений выполнен на ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 630 FTIR в интервале $4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$. Данные ИК спектров для тиоцианатной группы имеют значения частот валентных колебаний выше 2100 см^{-1} , что и наблюдается в ИК-спектрах комплексов I, II, III: $2131, 2147, 2119\text{ см}^{-1}$ соответственно. Частоты ниже 797 см^{-1} характеризуют связи амбидентатных SCN групп с металлами-комплексообразователями через атомы серы и азота. Валентные колебания групп N–H первичных амидов регистрируются при 3342 и 3180 см^{-1} (I), 3353 и 3187 см^{-1} (II), 3297 и 3152 см^{-1} (III). Значения $\nu(\text{NH})$ смещаются в высокочастотную

область на 46, 48, 52 см^{-1} в комплексах I, II, III по сравнению с $\nu(\text{NH}) = 1532 \text{ см}^{-1}$ в NA. Частота $\nu(\text{CO})$ в NA (1679 см^{-1}) смещается в соединениях I, II и III в низкочастотную область до 1662, 1667 и 1670 см^{-1} соответственно. В то же время значение $\nu(\text{CN})$ в пиридиновом кольце NA, равное 1394 см^{-1} , практически не меняется в I, II, III ($1399, 1399, 1394 \text{ см}^{-1}$). ИК-спектры комплексов сложны и не могут дать ответ о способе координации лигандов.

РСА кристаллов I, III выполнен на дифрактометре Bruker APEX DUO с CCD-детектором (φ - и ω -сканирование) при $150(2) \text{ К}$. 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 $2.4916(8)$ – $2.6456(9) \text{ \AA}$ 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 $2.145(2) \text{ \AA}$, Cu–N $2.032(3)$ и $2.025(3) \text{ \AA}$) и четырех (или трех) роданид-ионов (Co–N $2.087(2)$ – $2.177(2) \text{ \AA}$, Cu–N $1.924(5)$ – $2.129(3) \text{ \AA}$). Таким образом, роданидные группы являются мостиковыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Machura V. Attempts of synthesis of $\text{Hg}(\text{SCN})_4$ -based coordination polymers in conjunction with $[\text{Cu}(\text{L-L})_2]^{2+}$ building blocks / V.Machura, A.Switlicka. Polyhedron, 2010. V. 29. P. 2121 - 2238.
2. Kinoshita H. Synthesis and crystal and molecular structure of bis(*N*-methyl-formamide)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.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. М., Л.: Химия, 1965.
4. Гиллебранд В. Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель. М.: Химия, 1966.
5. 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.