



СМЕШАННОАМИДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОРМИАТА НИКЕЛЯ С НЕКОТОРЫМИ АМИДАМИ

Сабирова У.Ф.

магистрант кафедры химии Ургенчского государственного университета имени
Абу Райхана Беруни

Жуманиязова М.Э.

доцент кафедры химии Ургенчского государственного университета имени Абу
Райхана Беруни

Аннотация: В статье приведены данные об исследовании состава и строения смешанноамидных комплексных соединений формиата никеля(II) с карбамидом, тиокарбамидом и никотинамидом. Как известно комплексные соединения никеля имеют важное значение в химической промышленности, сельском хозяйстве и медицине, так как обладают биологической и каталитической активностью. Получены смешанноамидные комплексные соединения формиата никеля(II), содержащие в своём составе в качестве лигандов карбамид и тиокарбамид, а также карбамид и никотинамид. Полученные комплексные соединения исследованы с помощью таких современных физико-химических методов, как рентгенофазовый анализ и хроматомасс-спектрометрия.

Ключевые слова: формиаты, амиды, комплекс, координация, лиганд, рентгенофазовый анализ, хроматомасс-спектрометрия.

Комплексные соединения никеля с амидами (такими как формамид, ацетамид, мочеви́на, никотинамид, а также пептидные и макроциклические амидные лиганды) обладают биологической активностью, каталитическими свойствами и уникальной способностью стабилизировать необычные степени окисления металла.

Амиды представляют собой амбидентные лиганды. В нейтральной среде они координируются к иону Ni^{2+} через атом кислорода карбонильной группы ($C=O$), а в щелочной среде при депротонировании амидной группы связываются





через атом азота амидной группы ($-\text{CONH}_2$), существенно меняя геометрию и свойства комплекса.

Комплексы с нейтральными амидами (например, формамидом или карбамидом) обычно имеют октаэдрическую форму и являются высокоспиновыми (парамагнитными). При депротонировании амидного азота (N^-) в щелочной среде образуются сильные ковалентные связи, переводящие комплекс в плоскоквадратную геометрию, которая становится низкоспиновой (диамагнитной). Амидная координация никеля через депротонированный азот лежит в основе связывания этого металла с пептидами и белками в живых организмах (например, в активных центрах ферментов уреаз и гидрогеназ).

Комплексы никеля со специфическими амидами (например, никотинамидом – витамином РР) обладают выраженным противомикробным, противогрибковым и гипогликемическим (сахароснижающим) действием. Они исследуются как основа для создания новых малотоксичных биоактивных препаратов. Амидные комплексы служат химическими моделями для изучения металлопротеинов. Фосфиновые и макроциклические амидные комплексы никеля активно применяются в качестве гомогенных катализаторов в реакциях кросс-сочетания, а также в селективных процессах восстановления и активации связей в органических молекулах. Амидные комплексы никеля на основе мочевины (карбамида) и формиатов, сульфатов рассматриваются как перспективные микроудобрения длительного действия, стимулирующие ферментативную активность растений.

Нами были получены смешанноамидные комплексные соединения формиата никеля(II) с карбамидом, тиокарбамидом, никотинамидом и формамидом. Состав и строение полученных соединений были исследованы методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии.

Рентгенофазовый анализ проводился сравнением основных межплоскостных расстояний (d , Å) и относительных интенсивностей (I , %) линий в спектрах свободных молекул карбамида (3,98 (100)), тиокарбамида, никотинамида (5,92 (100)) и новых смешанноамидных комплексов, что показало





существенное различие между ними (см. рис. 1). Это позволяет сделать вывод об индивидуальности строения синтезированных координационных соединений.

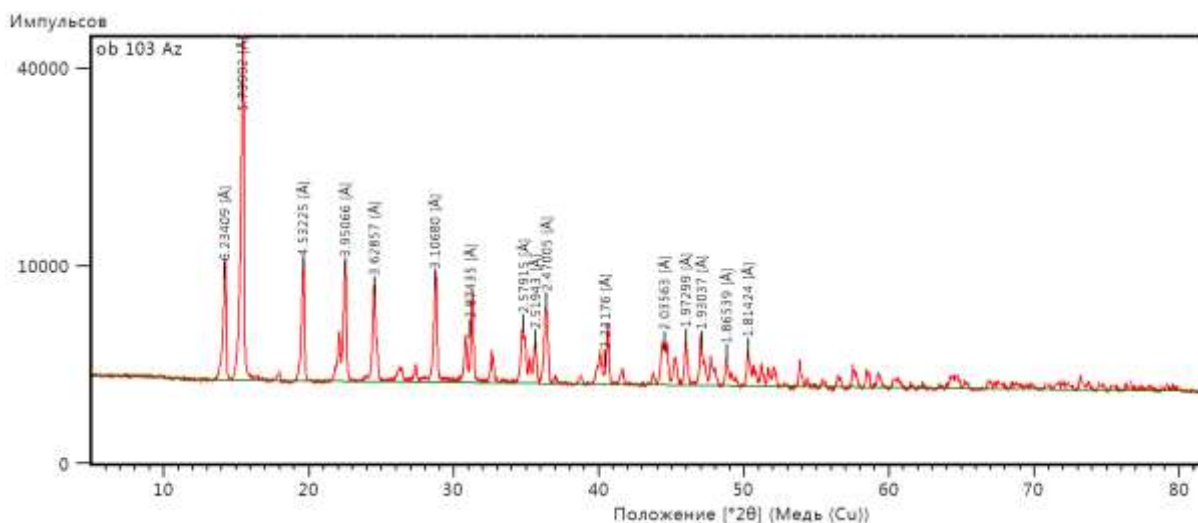


Рис. 1. Рентгенограмма соединения $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{K} \cdot \text{NA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий свободных молекул карбамида, тиокарбамида, никотинамида и их смешанных координационных соединений с формиатом никеля(II)

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$		$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$		$\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2$		$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{K} \cdot \text{TK}$		$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{K} \cdot \text{NA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
3.96	92	4.84	42	6.45	67	4,84	100	6.23	21,5
3.00	26	4.63	85	4.78	19	4,56	46	5.74	100
2.80	86	4.45	100	4.19	63	4,50	72	4.53	23
2.50	100	4.03	15	3.97	19	4,25	77	3.95	22.8
1.980	90	3.97	50	3.61	100	2,62	34	3.63	17.5
1.827	68	3.19	43	3.38	81	2,57	23	3.11	19.5
1.665	97	1.959	27	2.66	15	1,95	24	-	-
1.258	22	1.440	46	2.24	19	1,91	22	-	-

Здесь: К – карбамид, ТК – тиокарбамид, НА – никотинамид.

В таблице 1 приведены значения межплоскостных расстояний и относительные интенсивности кристаллических решеток для смешанноамидных

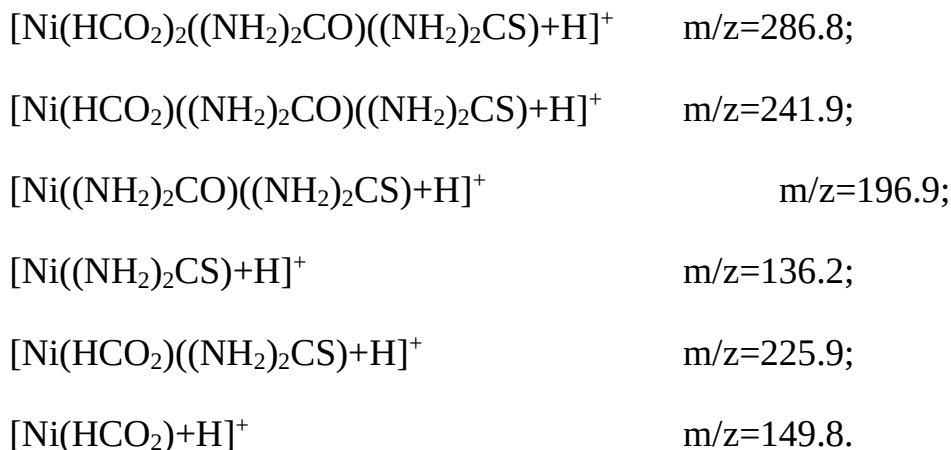


соединений формиата никеля с карбамидом и тиокарбамидом, а также с карбамидом и никотинамидом.

Таким образом, с помощью рентгенофазового анализа доказана индивидуальность кристаллической решетки синтезированных смешанноамидных координационных соединений. Рентгенофазовый анализ подтверждает образование комплексных соединений, характеризующихся собственным набором межплоскостных расстояний.

Для определения молекулярных масс синтезированных координационных соединений и установления их состава на основе значений молекулярных масс был проведен их хроматомасс-спектрометрический анализ. Хроматомасс-спектр координационного соединения дает возможность определить, как молекулярную массу вещества, так и его строение через промежуточные соединения, образующиеся при фрагментации в магнитном поле.

В хроматомасс-спектре комплексного соединения формиата никеля с тиокарбамидом и карбамидом наблюдается пик со значением m/z 60, который можно отнести к массе атома никеля (58.7), а также несколько интенсивных пиков с различным значением m/z , самые интенсивные имеют значения 286.8; 241.9; 149.8; 136.3 и 196.9 (см. рис. 2). Эти значения можно отнести к молекулярным массам комплексных ионов:



Основные направления фрагментации карбоксилатов связаны с разрывами связей рядом с карбонильной группой и образованием ацилий-катиона, который





устойчив для легких гомологов. Наличие пика в хроматомасс-спектре комплексного соединения формиата никеля с тиокарбамидом и карбамидом $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{K} \cdot \text{TK}$ с m/z 32.9 можно отнести к катиону HCO^+ , который образуется из формиатных групп при их отщеплении от комплекса. Амиды при отщеплении дают фрагмент (OCNH_2^+) с m/z 44, который обладает заметной интенсивностью [139; с. 266]. В масс-спектре того же соединения формиата никеля наблюдается пик с m/z 43.7, который можно отнести к фрагменту, образуемому при расщеплении карбамида.

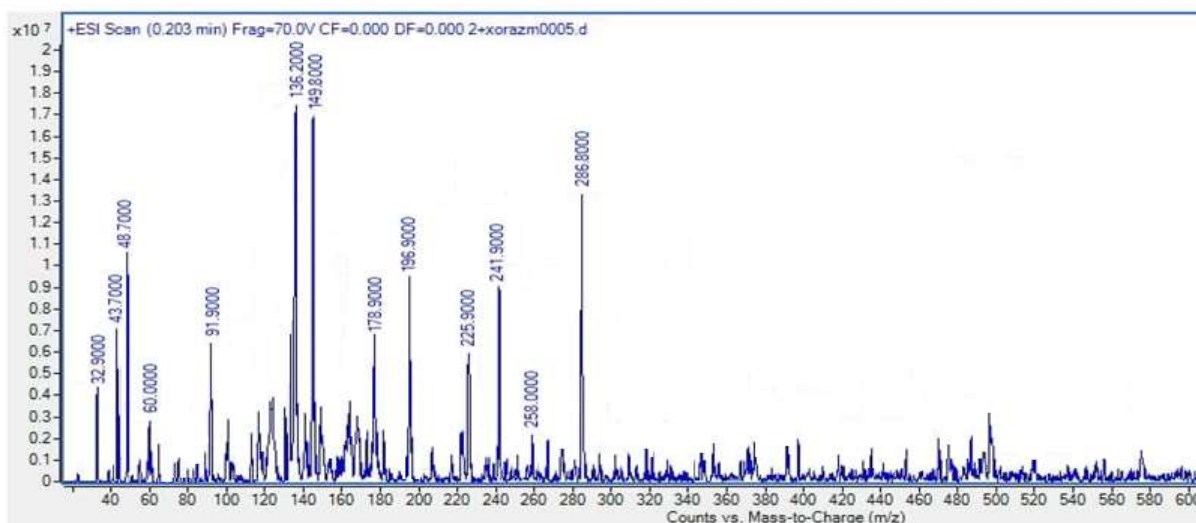
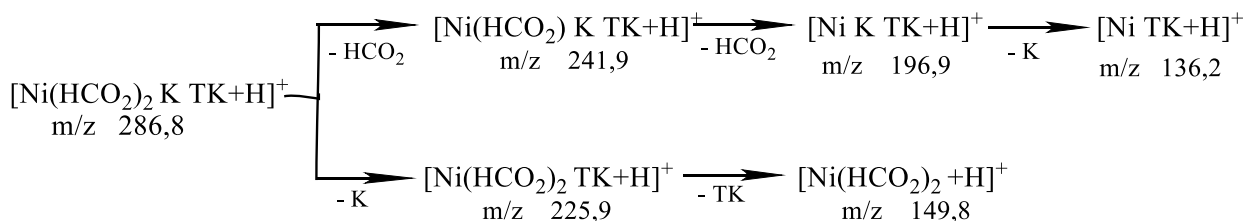


Рис. 2. Хроматомасс-спектр соединения $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{K} \cdot \text{TK}$

Анализируя подобным образом значения наиболее интенсивных пиков, соответствующих наиболее стабильным фрагментам комплексов, можно предположить следующие два пути фрагментации комплексного соединения:





Значение $m/z = 286,8$ можно отнести к величине молекулярной массы молекулярного иона смешанноамидного координационного соединения формиата никеля с карбамидом и тиокарбамидом.

Анализ хроматомасс-спектров полученных координационных соединений указывает на образование смешанноамидных комплексов. Относительные молекулярные массы, определенные на основе хроматомасс-спектрометрии соответствуют результатам элементного анализа и молекулярным массам, вычисленным на основе выведенных брутто-формул синтезированных смешанноамидных соединений (см. табл. 2).

Таблица 2

Значения относительных молекулярных масс смешанноамидных координационных соединений формиата Ni(II) по данным хроматомасс-спектрометрического анализа и вычисленные на основе элементного анализа

Соединение	Брутто-формула	Относительная молекулярная масса	
		Найдено	Вычислено
$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{K} \cdot \text{TK} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NiC}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{SO}_5$	286,8	284,92
$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{K} \cdot \text{NA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiC}_9\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8$	366,8	366,97

Таким образом синтезированы комплексные соединения комплексные соединения формиата никеля(II), содержащие в качестве лигандов два амида в координационной сфере. Рентгенофазовым анализом была доказана индивидуальность полученных соединений. На основе результатов хроматомасс-спектрометрии предложена координационная формула для синтезированных соединений: $[\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2((\text{NH}_2)_2\text{CO})((\text{NH}_2)_2\text{CS})(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2((\text{NH}_2)_2\text{CO})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Использованная литература:

1. Saninkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S. Ionic acetamide coordination in its complexes with rare-earth iodides // J. Coord. Chem. – 2011. – Vol. 64. -№ 21. - P. 3758.





2. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Рукк Н.С. Комплексные соединения галогенидов некоторых РЗЭ с карбамидом и ацетамидом: синтез и строение // Успехи синтеза и комплексообразования. Материалы всероссийской научной конференции (с международным участием). -Москва, РУДН. -18 – 22 апреля 2011 года. С. 227.

3. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Бушмелева А.С., Федорова Г.А., Кравченко В.В. Ацетамидные комплексы хлорида и бромида самария. // Вестник МИТХТ. -2013. -т. 8. -№ 2. -С. 64 – 68.

4. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Бушмелева А.С., Федорова Г.А., Кравченко В.В., Рукк Н.С. О комплексных соединениях бромида самария с карбамидом. // Вестник МИТХТ. -2012. -т. 7. -№ 1. -С. 19 – 22.

5. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Зайцева М.Г., Кравченко В.В., Федорова Г.А., Рукк Н.С. Синтез и строение комплексных соединений бромидов эрбия и лютеция с карбамидом. // Координационная химия. -2011. -т. 37. -№ 8. -С. 635 – 640.

