

Муқаддас ЖУМАНИЯЗОВА,
И.о.доцент кафедры химии УрГУ
E-mail: jumaniyazova.muqaddas76@gmail.com

Мавлуда ИБРАГИМОВА,
Ст.науч.сотрудник ИОНХ АНРУз
E-mail: mavluda@gmail.com

Сабохат САДИКОВА,
И.о.доцент кафедры химии УрГУ
E-mail: sadikova-ximik@mail.ru

На основе рецензии доцента кафедры химии УрГУ Р.Ш.Курязова

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НИКОТИНАМИДНОГО КОМПЛЕКСА ФОРМИАТА КОБАЛЬТА

Аннотация

В статье приведен новый метод синтеза никотинамидного комплексного соединения формиата кобальта (II), а также результаты исследования структуры комплекса. Соединение состоит из нейтральных комплексов октаэдрического строения, внутреннюю сферу которого составляют две молекулы воды, две молекулы никотинамида и две формиатные группы.

Ключевые слова: комплекс, структура, координация, рентгеноструктурный анализ.

KOBALT FORMIATNING NIKOTINAMIDLI KOMPLEKSINING SINTEZI VA TUZILISHI

Аннотация

Maqolada kobalt (II) formiatning nikotinamidli kompleks birikmasi sintezining yangi metodi hamda kompleksning tuzilishini o'rganish natijalari keltirilgan. Birikma oktaedrik tuzilishli neytral komplekslardan iborat bo'lib, uning ichki sferasini ikki molekula suv, ikki molekula nikotinamid va ikkita formiat guruhlarini tashkil etadilar.

Kalit so'zlar: kompleks, struktura, koordinirlanish, rentgenstrukturaviy analiz.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NICOTINAMIDE COMPLEX OF COBALT FORMIATE

Annotation

The article presents a new method for the synthesis of the nicotinamide complex compound of cobalt (II) formate, as well as the results of studying the structure of the complex. The compound consists of neutral complexes with an octahedral structure, the inner sphere of which consists of two water molecules, two nicotinamide molecules and two formate groups.

Keywords: complex, structure, coordination, X-ray diffraction analysis

Введение. В настоящее время актуальны исследования в области координационных соединений переходных металлов с производными пиридина. Большинство из них связаны с изучением их биологической активности [1]. Получение и определение свойств комплексных соединений микроэлементов с органическими лигандами, содержащими кислород, серу, азот имеет важное практическое значение. В настоящее время применение таких металлокомплексных соединений в качестве стимуляторов в сельском хозяйстве, биологически активных веществ в медицине, антиоксидантов способствует достижению высокой степени производительности.

Никотинамид участвует в жизненных процессах человеческого организма, он входит в состав витамина B₁₂, используется в получении лекарственных препаратов [2]. Кроме того, на основе никотинамида могут быть синтезированы металлокомплексы с более высокой биологической активностью [3].

Целью нашей работы являются синтез и изучение строения комплекса никотинамида с формиатом кобальта (II). Кобальт как микроэлемент необходим всем живым организмам.

Литературный обзор. Изучены [4] ИК-спектры поглощения комплексных соединений никотинамида с хлоридами редкоземельных металлов. Определен характер координации никотинамида и высказано предположение о строении новых соединений. С целью определения способа координации никотинамида и выяснения влияния природы металлов, а также ацидोलиганда на строение соединений авторами работы изучены ИК-спектры поглощения (в области 400 – 4000 см⁻¹) новых комплексных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) с никотинамидом типа LnCl₃·3C₆H₆N₂O·3H₂O (Ln = Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺), LnCl₃·3C₆H₆N₂O·6H₂O (Ln = Gd³⁺, Dy³⁺, Er³⁺). В ИК-спектрах поглощения никотинамидных комплексов хлоридов редкоземельных элементов наблюдается смещение валентного колебания ν(C=O) в низкочастотную область от 1698 см⁻¹ до 1658 см⁻¹, а валентные колебания кольца смещения не испытывают. Полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям ν(C–N) смещены в сторону больших частот от 1340 см⁻¹ до 1402 см⁻¹, что свидетельствует о повышении кратности связи C–N и ослаблении связи C = O.

Полосы деформационных колебаний δ(NH₂)-группы несколько смещены в область низких частот от 1619 см⁻¹ до 1608 см⁻¹, что объясняется упрочнением связи C–N. Это свидетельствует о том, что координация никотинамида осуществляется через атом кислорода карбонильной группы.

Методы исследования. ИК спектр синтезированного комплекса записывали в области 400 – 4000 см⁻¹ на спектрометре IRTraser–100 фирмы «Shimadzu».

Термогравиметрические исследования проводились в дифференциально-сканирующем калориметре STA – 409PG LUXX NETZSH (Германия) в интервале температур 20 – 500 °С.

Параметры элементарной ячейки определены на дифрактометре CCD Xcalibur Ruby (Oxford Diffraction) с использованием CuKα-излучения (T=290 K). Поправка на излучение проведена по программе SADABS [5].

Структура расшифрована прямым методом в рамках комплекса программ SHELX-97 [6]. Расчеты по уточнению структур выполнены по программе SHELXL-2014/8 [7]. Все атомы, кроме атомов водорода, уточнены методом наименьших квадратов по F² в полноматричном анизотропном приближении. Положения атомов водорода установлены геометрически и уточнены с фиксированными параметрами изотропного смещения.

Структура полученного соединения депонирована в Кембриджский банк структурных данных, CCDC № 2081143.

Результаты исследования и обсуждение. Синтез никотиамидного комплекса формиата кобальта (II) проводили растворением никотинамида в муравьинокислом водном растворе формиата кобальта (II). Мольное соотношение реагентов 1:3. Через 3–4 недели из раствора выпадают призматические кристаллы. Содержание металла в комплексе определяли комплексонометрическим титрованием [8] (найденно 14,23%, вычислено 13,73%).

Проведен ИК-спектроскопический анализ полученного соединения, который показал значительное смещение характеристических частот поглощения в сравнении с ИК спектром исходных веществ [9].

Таблица 1. Основные колебательные частоты (cm^{-1}) в ИК спектрах никотинамида и никотиамидного комплекса формиата кобальта (II)

Отнесение	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2$	$\text{Co}(\text{HCOO})_2$	Комплексное соединение
$\nu(\text{NH}_2)$	3366		3165,19
$\nu(\text{CH})$	3059		1693,50
$\nu(\text{CO})$	1681		1668,43
$\delta(\text{NH}_2)$	1619		1587,42
ν_c	1593		1485,19
$\nu_c, \delta(\text{CCN})$	1486		1438,90
$\nu(\text{CH}), \delta(\text{CCN})$	1395		1203,58
$\nu(\text{CC})$	970		966,34
$\delta(\text{CH})$	703		692,44
$\delta(\text{CO}), \delta(\text{CCC})$	604		657,73
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$		1579	1573,91
$\nu_s(\text{COO}^-)$		1378	1357,89
$\nu(\text{CO})$ (формиат)		1095	1103,92
$\delta(\text{OCO})$		762	758,02
$\nu(\text{CoO})$		574	551,64

Сдвиг полосы поглощения групп NH_2 и CO в коротковолновую область, а полосы деформационных поглощений CNC – в длинноволновую указывает на координацию никотинамида через гетероциклический атом азота. Полоса поглощения валентных колебаний группы NH_2 перекрывается полосой поглощения координированной воды (3479,58 – 3307,92) и её сдвиг наблюдать не удаётся.

Для установления состава синтезированного соединения был проведен также термогравиметрический анализ [10].

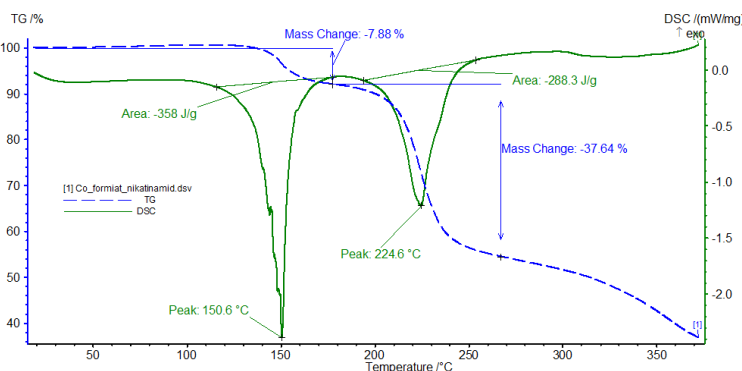


Рис. 1. Кривые ТГ и ДСК $\text{Co}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

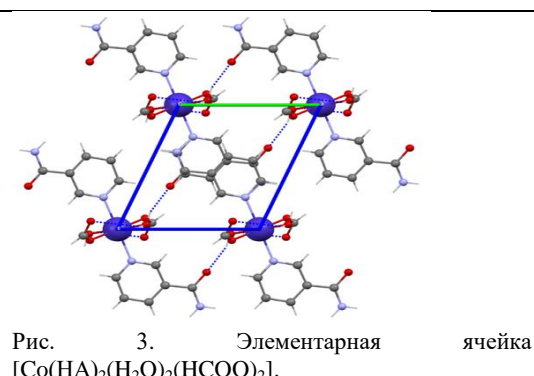
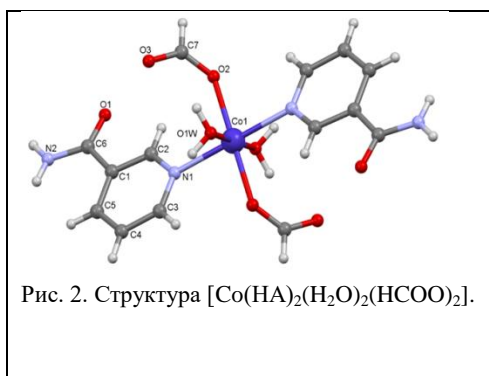
Кривые ТГ показывают, что при нагревании соединения до 500 °С происходит уменьшение массы в две стадии. На первой стадии при 150,6 °С масса вещества уменьшается на 7,8 %, что соответствует отщеплению двух молекул воды (вычисленное значение 8,4 %). При температуре 224,6 °С отщепляется никотиамид, уменьшение массы при этом на 37,64 % соответствует отщеплению двух молекул никотинамида (вычислено 34,7 %).

Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов полученного комплексного соединения. Кристаллографические характеристики и уточнение структуры приведены в таблице 2.

Структура соединения состоит из нейтральных комплексов ($\text{KЧ} = 6$), в составе которых атом кобальта связан с двумя молекулами никотинамида через гетероатомы азота, двумя молекулами воды и двумя монодентатными формиатными ионами.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры $\text{Co}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Эмпирическая формула	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{CoN}_4\text{O}_8$
Молекулярная масса	429,25
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	P-1 (№ 2)
a , Å	7,2857(4)
b , Å	7,4540(6)
c , Å	8,7274(7)
α , град.	110,165(7)
β , град.	100,586(6)
γ , град.	96,345(5)
V , Å ³	429,51(6)
T , К	293
Z	1
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	1,66
Излучение, Å	$\text{CuK}\alpha$, 1,54184
$\mu(\text{CuK}\alpha)$, мм ⁻¹	8,334
$F(000)$	221
Область углов, θ , град.	5,6 – 75,8



Координационный полиэдр атома кобальта – искаженный октаэдр с транс-расположением гетероатомов азота молекул никотинамида. Между молекулами никотинамида и формиатными ионами, а также между молекулами никотинамида и молекулами воды в комплексе реализуются внутримолекулярные водородные связи. Молекулы воды и ионы формиата расположены в экваториальной плоскости, а молекулы никотинамида координированы к центральному атому аксиально.

Длины связи (см. табл. 3) между металлом и никотинамидом (2,177 Å для $\text{Co}-\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2$ и 2,117 Å для $\text{Ni}-\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2$) несколько больше связей металла с водой (2,105 Å для $\text{Co}-\text{OH}_2$ и 2,085 Å для $\text{Ni}-\text{OH}_2$) и формиатными группами (2,091 Å $\text{Co}-\text{OCHO}$ и 2,0639 Å для $\text{Ni}-\text{OCHO}$), это указывает на то, что никотинамид связан с атомом-комплексообразователем менее прочно.

Таблица 3. Длины связей (d) в соединении $[\text{Co}(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCOO})_2]$ (I).

Связь	d , Å	Связь	d , Å
$\text{Co}_1-\text{O}_{1\text{W}}$	2,105(2)	N_2-C_6	1,328(3)
Co_1-O_2	2,091(2)	C_1-C_5	1,393(4)
Co_1-N_1	2,177(2)	C_1-C_2	1,397(3)
$\text{Co}_1-\text{O}_{1\text{W},a}$	2,105(2)	C_1-C_6	1,496(3)
$\text{Co}_1-\text{O}_{2,a}$	2,091(2)	N_2-H_{2A}	0,8600
$\text{Co}_1-\text{N}_{1,a}$	2,177(2)	N_2-H_{2B}	0,8600
O_1-C_6	1,239(3)	C_3-C_4	1,385(3)
O_2-C_7	1,251(4)	C_4-C_5	1,382(4)
O_3-C_7	1,228(4)	C_2-H_2	0,9300
N_1-C_2	1,341(3)	C_3-H_3	0,9300
N_1-C_3	1,342(4)	C_4-H_4	0,9300

Валентные углы (см. табл. 4) между атомом металла и лигандами отличаются от идеальных углов, характерных для октаэдров, что указывает на небольшое искажение октаэдрической структуры. Однако отклонение значений углов от идеальных небольшое, это означает, что комплексы являются высокоспиновыми, т.е. никотинамид является лигандом слабого поля. Координированные молекулы не претерпевают значительных изменений при координации.

Таблица 4. Валентные углы (ω) в соединении $[\text{Co}(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCOO})_2]$ (I).

Угол	ω , град	Угол	ω , град
$\text{O}_{1\text{W}}-\text{Co}_1-\text{O}_2$	84,21(9)	$\text{C}_2-\text{C}_1-\text{C}_6$	118,2(2)
$\text{O}_{1\text{W}}-\text{Co}_1-\text{N}_1$	86,29(9)	$\text{C}_5-\text{C}_1-\text{C}_6$	123,6(2)
$\text{O}_{1\text{W}}-\text{Co}_1-\text{O}_{1\text{W},a}$	180,00	$\text{N}_1-\text{C}_2-\text{C}_1$	123,0(2)
$\text{O}_{1\text{W}}-\text{Co}_1-\text{O}_{2,a}$	95,80(9)	$\text{C}_6-\text{N}_2-\text{H}_{2A}$	120,00
$\text{O}_{1\text{W}}-\text{Co}_1-\text{N}_{1,a}$	93,72(9)	$\text{C}_6-\text{N}_2-\text{H}_{2B}$	120,00
$\text{O}_2-\text{Co}_1-\text{N}_1$	92,75(8)	$\text{H}_{2A}-\text{N}_2-\text{H}_{2B}$	120,00
$\text{O}_{1\text{W},a}-\text{Co}_1-\text{O}_2$	95,80(9)	$\text{N}_1-\text{C}_3-\text{C}_4$	123,0(3)
$\text{O}_2-\text{Co}_1-\text{O}_{2,a}$	180,00	$\text{C}_3-\text{C}_4-\text{C}_5$	119,1(3)
$\text{O}_2-\text{Co}_1-\text{N}_{1,a}$	87,25(8)	$\text{C}_1-\text{C}_5-\text{C}_4$	118,8(2)
$\text{O}_{1\text{W},a}-\text{Co}_1-\text{N}_1$	93,72(9)	$\text{N}_2-\text{C}_6-\text{C}_1$	118,3(2)
$\text{O}_{2,a}-\text{Co}_1-\text{N}_1$	87,25(8)	$\text{O}_1-\text{C}_6-\text{N}_2$	121,7(2)
$\text{N}_1-\text{Co}_1-\text{N}_{1,a}$	180,00	$\text{O}_1-\text{C}_6-\text{C}_1$	120,0(2)
$\text{O}_{1\text{W},a}-\text{Co}_1-\text{O}_{2,a}$	84,21(9)	$\text{O}_2-\text{C}_7-\text{O}_3$	129,1(3)
$\text{O}_{1\text{W},a}-\text{Co}_1-\text{N}_{1,a}$	86,29(9)	$\text{N}_1-\text{C}_2-\text{H}_2$	119,00
$\text{O}_{2,a}-\text{Co}_1-\text{N}_{1,a}$	92,75(8)	$\text{C}_1-\text{C}_2-\text{H}_2$	118,00
$\text{Co}_1-\text{O}_2-\text{C}_7$	134,48(18)	$\text{N}_1-\text{C}_3-\text{H}_3$	119,00
$\text{Co}_1-\text{N}_1-\text{C}_2$	120,79(18)	$\text{C}_4-\text{C}_3-\text{H}_3$	118,00
$\text{Co}_1-\text{N}_1-\text{C}_3$	121,35(19)	$\text{C}_3-\text{C}_4-\text{H}_4$	120,00
$\text{C}_2-\text{N}_1-\text{C}_3$	117,8(2)	$\text{C}_5-\text{C}_4-\text{H}_4$	120,00
$\text{H}_{1\text{WA}}-\text{O}_{1\text{W}}-\text{H}_{1\text{WB}}$	104,00	$\text{C}_1-\text{C}_5-\text{H}_3$	121,00
$\text{Co}_1-\text{O}_{1\text{W}}-\text{H}_{1\text{WA}}$	110,00	$\text{C}_4-\text{C}_5-\text{H}_3$	121,00
$\text{Co}_1-\text{O}_{1\text{W}}-\text{H}_{1\text{WB}}$	110,00	$\text{O}_2-\text{C}_7-\text{H}_7$	115,00
$\text{C}_2-\text{C}_1-\text{C}_5$	118,3(2)	$\text{O}_3-\text{C}_7-\text{H}_7$	115,00

Существуют методы оценки характера химической связи металл – лиганд, основанные на геометрических характеристиках комплекса. Известно [11], что в случае чисто ковалентной связи оптимальное перекрытие между металлом и sp^2 -гибридизованной орбиталью атома лиганда происходит тогда, когда угол, образованный металлом и лигандом, близок к 120° и катион металла лежит в плоскости амидного лиганда. Для чисто ионной связи оптимальное

взаимодействие происходит в том случае, если расположение атома металла совпадает с направлением дипольного момента лиганда, когда угол между металлом и лигандом равен 154° и расстояние между атомом металла и атомом лиганда, через который происходит координация, близко к 2,5 Å. Сравнивая результаты, определения углов ($O1W-Co1-N1$ 86,29(9); $O1W-Co1-N1_a$ 93,72(9); $O2-Co1-N1$ 92,75(8); $O2-Co1-N1_a$ 87,25(8)) в структуре никотинамидных комплексов формиатов кобальта и никеля с этими предельными значениями можно сделать вывод о преимущественной ковалентной связи металл–никотинамид в полученных комплексах.

Таблица 5. Геометрические параметры внутри- и межмолекулярных водородных связей в структуре комплексного соединения

A–H...B	Расстояния, Å			Угол АНВ, град
	A–H	H...B	A...B	
$O_{1W}-H_{1WA}\cdots O_3$	0,8500	1,9900	2,756(3)	150,00
$O_{1W}-H_{1WB}\cdots O_1$	0,8500	2,0100	2,821(3)	157,00
$N_2-H_{2A}\cdots O_1$	0,8600	2,1100	2,956(3)	169,00
$N_2-H_{2B}\cdots O_3$	0,8600	2,0700	2,916(4)	167,00
$C_2-H_2\cdots O_1$	0,9300	2,4600	2,785(3)	101,00
$C_3-H_3\cdots O_2$	0,9300	2,4800	3,017(3)	117,00
$C_5-H_5\cdots O_3$	0,9300	2,3600	3,246(4)	159,00

Соединение I характеризуется четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке (рис. 3) и большим числом водородных связей в структуре.

Комплексы в кристаллической решетке объединены водородными связями между атомом кислорода карбонильной группы молекулы никотинамида и атомом водорода молекулы воды, образуя в пространстве слои, в которых никотинамидные фрагменты соседних комплексов располагаются с перпендикулярным поворотом относительно друг друга. При этом каждый комплекс связан с двумя другими комплексами.

Таким образом, синтезировано комплексное соединение формиата кобальта (II) с никотинамидом, структура которого ранее не изучена. Состав и строение полученного соединения изучены методами ИК спектроскопии, ДТА и РСА, на основе данных использованных методов анализа выведена координационная формула $[Co(HCOO)_2(NC_5H_4CONH_2)_2(H_2O)]$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цинцадзе Г., Цинцадзе М. // Вісн. Київ. Нац. Ун – ту ім. Т.Шевченка. 2007. № 44. С. 35.
2. Puchonova M., Mazur M., Ruzichkova Z., Valigura D., Moncol J. // J. Mol. Struct. V. 1181. 2019. P.373. doi.org/10.1016/j.arabjic.2011.07.016
3. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир. 1983. С. 413.
4. Осмонова С.С., Сулайманкулов К.С., Байдинов Т.Б., Орозбаева Н.О. О способе координации молекул никотинамида в комплексах редкоземельных элементов. // Наука и новые технологии. – 2013. – № 4. – С. 149 – 152.
5. G.M. Sheldrick Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. University of Goettingen, Goettingen, 1996.
6. G.M. Sheldrick Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr., 2008, A64, 112 – 122.
7. G.M. Sheldrick Acta Crystallogr., Sect. C: Structural Chemistry, 2015, C71, 3 – 8.
8. Иванов В.М., Рудометкина Т.Ф. Применение этилендиаминтетраацетата натрия в химическом анализе // Методическая разработка. Москва, МГУ им.М.В.Ломоносова. 2019. С. 29 – 40.
9. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений // Справочные материалы. – Москва. МГУ им. Ломоносова. – 2012. 55 с. – С. 28.
10. Shishido S., Shunshu V., Masuda K., Voshio-Nippon Kagasi Kaishi N. Thermogravimetric analysis of various metallic formates. – 1971. – Vol. 2. – P. 309 – 312.
11. Семенов В.Н., Карнушина В.А., Овечкина Н.М. Синтез тиомочевинно-ацетатных координационных соединений свинца // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. – 2016. – № 1. – С. 25 – 29.