

ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ, ПИЩЕВОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

УДК 541.49, 542.91, 543.226, 422, 547.721.5.

К.К.Сапаров, А.Т.Токтомаматов, Д.А.Жорокулов, Ж.К.Камалов
Д.х.н., профессор ОшГУ, к.х.н., доцент ОшГУ, профессор ОшГУ
K. K. Saparov, A. T. Toktomamatov, D. A. Zhorokulov, Zh. K. Kamalov
d.ch.s., professor OshTU, c.ch.s., docent OshTU, professor OshSU

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУЛЬФАТОВ МЕДИ И ЦИНКА С 5-НИТРО-2-ФУРФУРИЛИДЕНСЕМИКАРБАЗОНОМ

Синтезированы комплексы сульфатов меди и цинка с 5-нитро-2-фурфурилиденсеми-карбазоном. Комплексы изучены физико-химическими методами и установлен состав, индивидуальность, способы координации, термическое поведение полученных комплексов.

Ключевые слова: синтез, сульфат, цинк, атомы, спектрофотометр, фильтр, марганцевые фильтры.

SYNTHESIS AND STUDY OF COMPLEX COMPOUNDS OF COPPER AND ZINC SULFATES WITH 5-NITRO-2-FURFURYLIDENE SEMICARBAZONE

Complexes of copper and zinc sulfates with 5-nitro-2-furfurylidene-carbazone were synthesized. The complexes were studied by physic-chemical methods and the composition, individuality, methods of coordination, and the thermal behavior of the complexes obtained were established.

Key words: synthesis, sulfate, zinc, atoms, spectrophotometer, filter, manganese filters.

Молекула 5-нитро-2-фурфурилиденсемикарбазона $C_6H_6N_4O_4$ имеющий в своем составе несколько донорных атомов [1], склонен к комплексообразованию с различными солями металлов.

Исходные и синтезированные нами соединения анализировали на азот, галоген, углерод, водород и металлы. Углерод и водород определяли методом сжигания [2], азот по методу Дьюма [3], сера по Фольгарду [4]. Металлы определялись комплексонометрически [5] и атомно-абсорбционным анализом, используя прибор атомно-абсорбционный спектрофотометр PE-3030В фирмы Перкин-Эльмер [6,7].

ИК-спектры поглощения исходных веществ и синтезированных комплексов записывали в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ на ИК фурье-спектрофотометре системы 2000 фирмы Перкин Эльмер. Использовали методику прессования образцом с бромидом калия. Интерпретацию ИК-спектров поглощения проводили преимущественно в рамках концепции характеристических частот с использованием литературных данных по родственным соединениям.

Термический анализ органического лиганда и синтезированных комплексов проводился на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик Эрдей [8] со скоростью нагревания 10 град/мин при чувствительности гальванометров Т-500, ТГ-100, ДТА-1/5, ДТГ-1/50. Запись проводили при атмосферных условиях с постоянным удалением газовой среды с помощью водоструйного насоса. Образец нагревался в платиновом тигле с диаметром 7 мм без крышки. В качестве эталона использовался Al_2O_3 .

Дифрактограммы получены на рентгеновских установках ДРОН-1 и ДРОН-2 на CuK_{α} -излучении с никелевым фильтром – для комплекса цинка; на FeK_{α} – излучении с никелевым и марганцевым фильтром – для комплекса меди [9]. Съемку рентгенограмм порошков проводили в

кювете, в которую предварительно наносили слой вазелинового масла. Расчеты межплоскостных расстояний исходных реагентов проводили [10], для комплексов использовали таблицу [11,12]. Относительную интенсивность линий I/I_1 определяли в процентах от наиболее выраженного рефлекса максимума.

Для синтеза $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве исходных реактивов использовали $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ очищенной по методике [13], $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Синтез $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 0,01М (1,98г) - $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ растворяли при 65-68° С в водно-спиртовом (этанол) растворителе в соотношении 1:2 в специальном сосуде с постоянным перемешиванием. После полного растворения $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ к нему по каплям добавляли насыщенный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащий 0,01М (2,50 г) соли металла. Смесь продержали при 60° С перемешивая в течение *восьми* часов. После прекращения перемешивания и при остывании смеси выпал *коричневый* осадок. Последний отфильтровали, промыли водой, спиртом, эфиром и анализировали.

Синтез $3\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К раствору $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ добавляли насыщенный раствор $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, содержащий 0,01М (2,87 г) соли металла. При 60° С перемешивали в течение семи часов и получено белый осадок.

Таблица 1

Результаты элементного анализа 5-нитро-2-фурфурилиденсемикарбазона и его комплексов с сульфатами металлов

Соединения	М %		С %		Н %		N %		S %	
	Выч.	Най.	Выч.	Най.	Выч.	Най.	Выч.	Най.	Выч.	Най.
$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10,1	8,60	22,9	21,5	3,18	2,88	17,8	17,1	5,10	4,90
$3\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17,52	17,33	19,40	18,70	1,97	1,86	15,10	15,11	8,62	8,14

где L - $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$

Сравнение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей свободного $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ и новых комплексов меди и цинка показало (табл. 2), что они существенно различаются между собой и от подобных им для исходных компонентов.

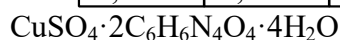
Таблица 2

Межплоскостные расстояние (d, Å) и относительные интенсивности (J, %) линии на рентгенограммах $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ и его комплексов.

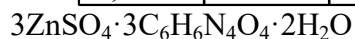
$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$

d, Å	J, %	d, Å	J, %	d, Å	J, %	d, Å	J, %	d, Å	J, %
20,98	5	5,84	5,5	3,48	22	2,30	5	1,847	1,5
18,25	11	5,69	5	3,42	11	2,26	7	1,826	2
16,68	16	5,62	5	3,33	4	2,23	6	1,792	4
16,08	17	5,55	4,5	3,20	48	2,22	5	1,775	3
14,89	20	5,49	5	3,15	84	2,18	20	1,749	4
13,86	13	5,44	5	3,04	8	2,16	13	1,732	2
12,96	11	5,35	6	2,95	6,5	2,15	11	1,716	1
11,19	1,5	5,22	6,5	2,90	10	2,12	1,5	1,675	6,5
10,75	2,5	4,91	100	2,86	18	2,10	2,5	1,665	7
9,00	1,5	4,81	48	2,81	7	2,06	1,5	1,635	4
8,23	3,5	4,66	6	2,76	6	2,05	3,5	1,620	5
8,14	2,5	4,43	4	2,69	15	2,04	2,5	1,579	3
7,88	2,5	4,35	2,5	2,66	12	2,02	2,5	1,566	4
7,68	4	4,28	3,5	2,65	11	1,990	4	1,561	5

7,43	11	4,22	3	2,56	7	1,980	2	1,531	2
7,19	12	4,16	2	2,52	18	1,961	1	1,518	3
6,90	4	4,12	2,5	2,47	3	1,943	6,5	1,498	2
6,69	4,5	3,98	16	2,40	2,5	1,901	7	1,479	3
6,36	45	3,88	2,5	2,36	6	1,880	4		
5,97	7,5	3,58	28	2,33	3	1,871	5		



d, A ⁰	J,%	d, A ⁰	J,%	d, A ⁰	J,%	d, A ⁰	J,%	d, A ⁰	J,%
19,7	21	5,66	29	3,46	21	2,35	11	1,819	11
18,7	25	5,42	21	3,37	25	2,31	18	1,805	14
17,6	29	5,31	18	3,27	21	2,28	14	1,765	7
15,6	39	5,15	21	3,19	36	2,26	18	1,745	7
13,1	14	5,05	36	3,11	93	2,24	14	1,735	7
12,8	18	5,00	68	3,07	29	2,22	14	1,716	7
11,7	14	4,77	64	3,05	21	2,20	14	1,708	7
11,1	11	4,58	100	3,02	21	2,19	11	1,682	7
8,14	7	4,45	14	2,98	14	2,12	21	1,670	14
7,79	11	4,36	18	2,88	25	2,07	21	1,633	14
7,58	11	4,29	18	2,83	32	2,04	14	1,628	14
7,45	14	4,14	32	2,82	43	2,02	29	1,612	57
7,26	14	3,99	11	2,76	21	2,01	36	1,593	7
6,85	21	3,92	18	2,73	32	1,979	18	1,577	7
6,79	29	3,88	7	2,66	32	1,953	14	1,569	11
6,55	36	3,80	14	2,57	14	1,943	18	1,561	18
6,42	32	3,72	18	2,52	18	1,923	14	1,545	7
6,25	86	3,67	21	2,50	29	1,890	18	1,535	11
6,08	25	3,59	32	2,44	14	1,881	18	1,526	11
5,95	21	3,53	21	2,41	29	1,842	14	1,515	7
5,85	25	3,47	18	2,39	14	1,831	11	1,500	7



d, A ⁰	J,%	d, A ⁰	J,%	d, A ⁰	J,%	d, A ⁰	J,%	d, A ⁰	J,%
20,4	12,5	7,48	8,3	4,44	20,8	2,87	7,3	2,02	7,3
18,8	14,6	7,16	10,4	4,31	7,3	2,81	6,2	1,966	22,9
17,6	16,6	6,79	20,8	4,12	6,2	2,75	6,2	1,934	6,2
16,8	20,8	6,38	20,8	3,93	18,7	2,70	9,4	1,902	12,5
15,9	22,9	6,27	22,9	3,77	12,5	2,69	10,4	1,807	14,6
14,5	16,6	6,10	19,8	3,68	4,2	2,55	36,4	1,792	7,3
13,35	6,2	6,03	15,6	3,59	14,6	2,51	51	1,732	5,2
12,96	12,5	5,81	13,5	3,46	10,4	2,41	7,3	1,700	10,4
10,35	3	5,71	14,6	3,41	100	2,36	10,4	1,671	23,9
10,02	2	5,52	11,4	3,35	26	2,33	14,6	1,644	10,4
9,54	2	5,41	23,9	3,29	21,8	2,26	7,3	1,589	12,5
9,00	6,2	5,24	12,5	3,20	21,8	2,19	22,9	1,577	10,4
8,58	3	5,14	14,6	3,12	41,6	2,11	6,2		
8,02	4,2	5,05	17,7	3,05	43,7	2,09	17,7		
7,79	3	4,81	58,3	2,93	12,5	2,05	17,7		

В спектре $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ и его комплексов (табл. 3) можно выделить полосы поглощения, вполне

характеристичные для колебаний определенных связей, что позволяет сделать вывод о способе координации лиганда.

В области $\sim 3460-2919$ см^{-1} лежат сложные полосы поглощения, которые можно отнести к валентным колебаниям связей NH групп – NH – , – NH₂ (аминогруппы), CH фуранового кольца. Высокочастотные компоненты отнесены к $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ группы CONH₂. Полосы при 3135 и 2919 см^{-1} отнесены к ν_{as} и $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$, $\nu(\text{NH})$ гидразинового фрагмента молекулы C₆H₆N₄O₄.

Довольно интенсивная полоса около 1716 см^{-1} отнесена преимущественно валентному колебанию связи C=O, поскольку в спектрах комплексов наблюдается понижение именно этой частоты. Частоты при 1581, 1507 см^{-1} отнесены к деформационным колебаниям группы NH₂. Не исключено, что эти частоты также обусловлены колебаниями $\nu(\text{COC})$ фуранового кольца.

Полоса 1523 см^{-1} отнесена к $\nu(\text{CN})$, так как при комплексообразовании эта частота намного повышается. Частоты деформационных колебаний $\delta(\text{OCN})$, $\delta(\text{NCN})$ появляются в области 1327-1149 см^{-1} .

Частоты в интервале 967-737 см^{-1} отнесены к колебаниям с участием связей и углов NH, COC, NHN и др.

Таблица 3.

Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах C₆H₆N₄O₄ и его комплексов с сульфатами металлов

Соединение	C ₆ H ₆ N ₄ O ₄	CuSO ₄ ·2C ₆ H ₆ N ₄ O ₄ · 4H ₂ O	3ZnSO ₄ · 3C ₆ H ₆ N ₄ O ₄ · 2H ₂ O
<i>Отнесение</i>			
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3567, 3460	3457	3416
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3290, 3240, 3135	3287, 3237	3237
$\nu(\text{CH})$	2919, 2851	2919, 2851	2924, 2853
$\nu(\text{CO})$, $\delta(\text{NH}_2)$	1716	1717	1716
$\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, $\nu(\text{CO})$	1656, 1656	1685, 1656, 1636	1619, 1619
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$, $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CN})$	1581, 1523, 1523	1581, 1507, 1581	1578, 1511, 1578
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	1463, 1392	1467, 1440, 1399	1460, 1394
$\delta(\text{CN})$, $\nu(\text{NO})$	1349, 1327	1345, 1325	1350, 1317
$\nu(\text{COC})$	1244	1251	1250
$\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{SO}_4)$	1200, 1149	1197, 1095	1199, 1141, 1102
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_4)$, $\nu(\text{SO}_4)$	1021, 969, 902, 815	1021, 967, 906	1015, 964, 897, 872
$\rho(\text{HNN})$	785, 736	787, 760, 737	790, 759, 733
$\delta(\text{NCN})$, $\nu(\text{SO}_4)$	590, 549, 472, 426	622, 595, 548, 467	631, 554, 467

Изучение термического разложения или превращение координационных соединений дает информацию об относительной прочности связи металл-лиганд, реакционной способности координированного лиганда или его превращениях, о способах связывания координированных и кристаллизационных молекул воды [14-17].

Комплекс 3ZnSO₄·3C₆H₆N₄O₄·2H₂O (табл. 4) плавятся и дегидратируются при 75-90^oC. Две молекулы воды эндотермически удаляются при 90^oC. Убыль массы по кривой ТГ составляет 3,23 (вычислено 3,24%). Безводное соединение плавится и разлагается в интервале 240-520^oC. Отметим, что разложение C₆H₆N₄O₄ в составе комплекса также происходит ступенчато. Эти результаты могут

свидетельствовать о различном характере связей металл-лиганд и металл-вода.

В комплексе $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ происходит ступенчатое удаление молекул воды: при 90-140°C отщепляются $2\text{H}_2\text{O}$ (убыль массы найдена 7,76, вычислено ~6%). Далее в интервале 150-170°C происходит удаление по одной молекуле H_2O .

Дальнейшее нагревание приводит экзотермическому разложению $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ при 260-280°C с образованием соответствующих сульфатов металлов.

Методами химического, рентгенофазового, термического анализов и ИК спектроскопии установлены состав и индивидуальность синтезированных соединений.

Дериватографическим методом показано, что термические свойства синтезированных комплексов зависят от природы лигандов, состава соединений, дентатности ацидолигандов и характера внешнесферных анионов. Молекулы кристаллизационной воды из состава комплексов удаляются при более низкой, а молекулы координированной воды – при более высокой температуре. Термолиз осуществляется в следующих стадиях: дегидратация, разложение лиганда и неорганической соли. Комплексные соединения металлов с $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ дегидратируются в интервале 90-180°C, а разложение координированного $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ происходит около 200-300°C и практически не зависит от природы металла.

Таблица 4

Дериватографические данные термолиза комплексов

$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Температур-ный интервал термоэффект	Пик эффект а, °C	Убыль массы, %	Общая убыль масс., %	Природа термоэффектов	Образующиеся соединения
	90-140	130	7,76	7,76	Эндоэф. – $2\text{H}_2\text{O}$	Стад-ная дегидратация
	140-160	150	1,79	9,55	Эндоэф. – H_2O	CuSO
	160-186	170	1,19	10,74	Эндоэф. – H_2O	$4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	186-280	260	39,40	50,14	Экзоэффект	CuSO
	280-370	356	4,77	54,91	Экзоэффект	$4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	370-440	428	6,56	61,47	Экзоэффект	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$
	440-605	500	16,12	77,59	Эндоэффект	Разложение $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ и горение продуктов разложения CuSO_4 и его разложение
	605-646	626	0,59	78,18	Эндоэффект	
	646-680	655	0,59	78,77	Экзоэффект	
						$3\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	70-115	90	3,23	3,23	Эндоэф. – $2\text{H}_2\text{O}$	Дегидратация
	115-270	240	10,75	13,98	Эндоэф. – $2\text{H}_2\text{O}$	Плавление
	270-310	290	14,51	28,49	Экзоэффект	Разложение $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$
	310-460	410	8,60	37,09	Экзоэффект	$3\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$
	460-610	520	13,41	50,40	Эндоэффект	Разложение ZnSO_4
	650-690	680	8,60	59,00	Экзоэффект	ZnO
	690-845	705	0,54	62,35	Эндоэффект	

На основе анализа ИК спектров лигандов и комплексных соединений установлены дентатность первого и способы их координации к центральному атому. Их координация к центральному атому металла осуществляется через атомы кислорода карбонильной группы, фуранового цикла и атомы азота связи ($-NC=N-$), с образованием двойные пятичленные хелаты.

Литература:

1. Токтомаматов А., Сапаров К., Камалов Ж., Мурзубраимов Б. Электронное строение молекулы 5-нитро-2-фурфуриденсемикарбазона. Вестник ОшГУ, Ош, 2002, с. 42-46.
 2. Губен-Вейль Методы орг-й химии (лактады анализа). – М.: Химия, 1967, т. 2.- С. 106.
 3. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений – М.: Химия, 1967.-С. 71-101.
 4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – М.: Химия, 1970, т. 2.-С. 324,370-373.
 5. Лурье Ю.Ю.Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971.-С. 115-121.
 6. И.Хавезов, Д.Цалев. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: «Химия», Ленинградское отделение, 1983, 143 с.
 7. Прайс В. Аналит-я атомно-абсорбционная спектроскопия. Изд. «Мир» М. 1976. 355 с.
 8. Paulik F., Paulik I., Erdey L. Derivatograph, I. mittelung Ein automatisch registrierender Apparat zur gleichzei tigh Ausfuchrund der Differential – ther – mogravimetschen Un – tersuchungen // Z. Anal. Chem.. -1958. v. 160, № 4, p. 241-250.
 9. Ковба П.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976, 232 с.
 - 10.Л.И.Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: 1961, с. 437-563
 - 11.Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. М.: Недра. 1966, т.2, 362 с.
 - 12.Толкачев С.С. Таблицы межплоскостных расстояний. М.: Химия. 1968, с. 80-87.
 - 13.В.Э.Эгерт, Я.П.Страдынь, М.В.Шиманская. Методы аналитического определения соединений 5-нитрофуранового ряда. Изд-во «Зинатне» Рига. 1968.
 14. Логвиненко В.М. Термический анализ корд. соединений. Новосибирск. Наука. – 1982.
 - 15.Кукушкин Ю.Н., Буданова В.Ф., Седова Г.Н. Термические превращения координационные соединений в твердой фазе. Л.: ЛГУ. – 1981.
 - 16.Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.О., Буданова В.Ф., Парпиев Н.А. Термолиз координационных соединений. Ташкент. – ФАН. – 1986.-197с.
 - 17.Токтомаматов А., Мурзубраимов Б., Маметова А., Харитонов Ю.Я. Изучение процессов термического разложения комплексов ацетатов никеля (II) и цинка с тиосемикарбазидом. // Вестник ОшГУ. Химии и хим. техн. – 2001.-№2.-С. 92-99.
-