

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЦЕТАТОВ МЕТАЛЛОВ С 5-НИТРО-2-ФУРФУРИЛИДЕНСЕМИКАРБАЗОНОМ

*Синтезированы комплексы ацетатов кобальта (II) и никеля (II) с 5-нитро-2-фурфурилиденсемикарбазоном. Комплексы изучены физико-химическими методами и установлен состав, индивидуальность, способы координации, термическое поведение полученных комплексов.*

*Ключевые слова: ацетат, никель, фурацилин, медь, ртуть, индикатор, температура.*

## COMPLEX COMPOUNDS OF METAL ACETATE WITH 5-NITRO-2-FURFURYLIDENE SEMICARBAZONE

*Synthesized complexes of cobalt (II) acetate and nickel (II) with 5-nitro-2-furfurylidene semicarbazone. The complexes were studied by physico-chemical methods and the composition, individuality, methods of coordination, and the thermal behavior of the complexes obtained were established.*

*Key words: acetate, nickel, furacilin, copper, mercury, indicator, temperature.*

Наиболее перспективным в качестве комплексообразующего лиганда, обладающего биологически активными свойствами, является продукт конденсации семикарбазида с нитрофурфуролом – 5-нитро-2-фурфурилиденсемикарбазон (фурацилин). Фурацилин участвует во многих биологических процессах, протекающих в организме [1-5].

Благодаря наличию различных донорных атомов молекула фурацилина вступает в реакции комплексообразования с ионами металлов. Так, комплексообразование с ионами кобальта (II), никеля (II), меди (II), ртути (II) было использовано для аналитического определения фурацилина [3]. Предложен метод прямого комплексонометрического титрования ртути (II) с использованием фурацилина в качестве индикатора [4].

Ниже приводятся результаты изучения процессов взаимодействия ацетатов металлов с 5-нитро- 2-фурфурилиденсемикарбазоном.

### Экспериментальная часть

Исходные и синтезированные нами соединения анализировали на азот, углерод, водород и металл. ИК- спектры поглощения исходных веществ, синтезированных комплексов записывали в области  $400-4000\text{ см}^{-1}$  на ИК фурье-спектрофотометре системы 2000 фирмы Перкин-Эльмер. Использовали методику прессования образцов с бромидом калия. Интерпретацию ИК-спектров поглощения проводили преимущественно в рамках концепции характеристических частот с использованием литера-турных данных по родственным соединениям.

Термический анализ органических лигандов и синтезированных комплексов проводился на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик Эрдей 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для проведения синтеза комплексов из исходных компонентов готовили водно-спиртовые насыщенные растворы в мольных соотношениях 1:1, 1:2 и перемешивали в

круглодонной колбе емкостью 500 мл при температуре 70-80<sup>0</sup>С до полного растворения. Перемешивание продолжали в течение 8-10 часов с последующей кристаллизацией при комнатной температуре.

Результаты элементного анализа фурацилина и его комплексов с солями металлами приведены в таблице 1.

Таблица 1

*Результаты элементного анализа*

Комплексы	M*, %		C, %		H, %		N, %	
	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	—	—	36,3	34,7	3,03	2,89	28,3	27,2
Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> □C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	15,73	13,96	32,00	30,25	3,20	3,14	14,93	12,84
Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> □C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	15,73	14,84	32,00	29,29	3,20	3,16	14,93	12,68

\* – где M – Co, Ni.

Сравнение межплоскостных расстояний и относительной интенсивности линий рентгенограмм фурацилина и их комплексов показывают, что синтезированные соединения имеют индивидуальную кристаллическую решетку.

**Результаты и обсуждения**

В табл. 2 приведено отнесение основных колебательных частот, найденных в ИК спектрах фурацилина и его комплексов. Исходя электронного строения молекулы фурацилина [6] было предположено различные варианты координации фурацилина с атомами металлов.

Таблица 2

**Отнесение основных колебательных частот (см<sup>-1</sup>) в ИК спектрах фурацилина и его комплексов**

Отнесение	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> □C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> □C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
v <sub>ас</sub> (NH <sub>2</sub> ), v <sub>с</sub> (NH <sub>2</sub> )	3567, 3460 3290, 3240, 3231	3483, 3429 3376, 3125	3495, 3449 3376, 3125
v(CH)	2919, 2851	2916, 2841	2909, 2841
v(CO), δ(H <sub>2</sub> O)	1717	1700	1699
v(CO), «амид I»	1692	1561	1616
δ(NH <sub>2</sub> ), δ(H <sub>2</sub> O)	1656	1560	1571, 1561
v(CN)	1523	1513	1573
v <sub>с</sub> (NO), v <sub>с</sub> (COO)	1571, 1463	1576, 1497	1581, 1479
δ(NCN), δ(OCN) v <sub>с</sub> (COO)	1470, 1349	1429, 1342, 1321	1411, 1379, 1340, 1319
v(COC), ρ(NH <sub>2</sub> )	1349, 1149, 1098	1247, 1193, 1139	1241, 1189, 1139
δ(OCN), ρ(фур.)	1021, 964, 902	1072, 1044, 1011, 906	1038, 1011, 958, 903
ω(NH <sub>2</sub> )	815, 785, 739	820, 800, 727, 670	810, 772, 748, 724
δ(COC), δ(O=C-N)	590, 549, 472, 426	612, 565, 538, 410	561, 538, 464, 417

В спектре 5-нитро-2-фурфурилиденсемикарбазона и его комплексов с ацетатами металлов можно выделить полосы поглощения, вполне характеристичные для колебаний определенных связей, что позволяет сделать вывод о способе координации лиганда.

Интенсивные полосы в области 1616-1561см<sup>-1</sup> в спектрах комплексов отнесены к преимущественно валентному колебанию связи C=O; в спектре свободного лиганда - при 1692 см<sup>-1</sup>. В области 1560, 1571 см<sup>-1</sup> наблюдаются частоты деформационных колебаний группы NH<sub>2</sub>. Полосы деформационных колебаний δ(OCN), δ(NCN) проявляются в области

1429-1319  $\text{cm}^{-1}$ . Частоты в интервале 1072-670  $\text{cm}^{-1}$  отнесены к колебаниям с участием связей и углов  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OCN}$  и др.

В то же время в высокочастотной области спектра наблюдается полоса, относящаяся к  $\nu(\text{CN})$  (1513-1573  $\text{cm}^{-1}$ ). Смещение частоты валентного колебания  $\nu(\text{COC})$  фуранового цикла в низкочастотную область в спектрах комплексов по сравнению с частотой свободного фурацилина свидетельствует о координации лиганда через атомы кислорода фуранового цикла.

По всей вероятности, частоты при  $\sim 1571\text{cm}^{-1}$  обусловлены  $\nu(\text{NO})$  группы  $\text{NO}_2$ . Частоты  $\nu(\text{NO})$  нитрогруппы молекулы фурацилина в спектрах комплексов почти не изменяются; в некоторых случаях они обнаруживаются в высокочастотной области. Это, видимо, объясняется отсутствием координации через атом кислорода  $\text{NO}_2$  группы молекулы лиганда.

Также мало изменяется полоса поглощения валентных колебаний связей  $\text{NH}$  аминогруппы. Последний факт дает возможность сделать вывод об отсутствии координации лиганда через атом азота аминной группы.

На кривой ДТА комплекса  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$  наблюдаются несколько эндоэффектов. Отметим, что эндоэффект при 170 $^\circ\text{C}$  резко переходит в экзоэффект при 250 $^\circ\text{C}$ , соответствующий разложению фурацилина. Оставшийся ацетат кобальта также экзотермически разлагается.

Соединения никеля  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$  и плавится соответственно при 98 и 130 $^\circ\text{C}$ . Далее комплекс разлагается в интервале 290-470 $^\circ\text{C}$ , чему соответствует ряд экзоэффектов. Приведены дериватографические данные (табл. 3) фурацилина и его комплексов.

Установлено, что на термическую устойчивость комплексов оказывает влияние, наряду с составом координационного полиэдра, природа металла и ацидолиганда.

Таблица 3

**Дериватографические данные термолита**

$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$					
Температурный интервал термоэффект	Пик эффекта, $^\circ\text{C}$	Убыль массы, %	Общая убыль массы, %	Природа термоэффектов	Образующиеся соединения
220	220	-	-	Эндоэффект	Плавление
270	270	52,50	52,50	Экзоэффект	Начало разложение
400-600	570	27,60	80,15	Экзоэффект	Разложение, горение продуктов разложения
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$					
Температурный интервал термоэффект	Пик эффекта, $^\circ\text{C}$	Убыль массы, %	Общая убыль массы, %	Природа термоэффектов	Образующиеся соединения
160-200	170	1,05	1,05	Эндоэффект	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
200-280	250	34,02	35,07	Экзоэффект	Разложение $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$
280-350	330	4,76	39,83	Экзоэффект	
350-460	405	11,11	50,94	Экзоэффект	Разложение
460-570	515	6,87	57,81	Эндоэффект	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$					
Температурный интервал термоэффект	Пик эффекта, $^\circ\text{C}$	Убыль массы, %	Общая убыль массы, %	Природа термоэффектов	Образующиеся соединения

80-210	130	0,57	0,57	Эндоэффект	Плавление
210-340	300	55,17	55,74	Экзоэффект	Разложение
340-620	460	18,39	74,13	Экзоэффект	Разложение соли

#### Литература:

1. Гиллер С.А. Фурацилин и опыт применения. Рига-1953.-С. 7-74.
  2. Говар Р.А. Электрохимическое генерирование и изучение анион радикалов нитрофурановго ряда. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Рига. – 1967. С. 18
  3. Колушева А., Ниньо Н. Формация (Болгария). – 1961.-Т. 11.-№5.-С. 25.
  4. Татаев О.А., Анисимова Л.Г. Изучение цветной реакции фурацилина с азотнокислой ртутью. // Сб. статей молодых ученых. Дагест. филиал АН СССР. Махачкала. 1969.-С. 183-184.
  5. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы природных металлов с гидразинами. М.: Наука. – 1990. 112 с.
  6. Токтомаматов А., Сапаров К., Камалов Ж., Мурзубраимов Б. Электронное строение молекулы 5-нитро-2-фурфурилиденсемикарбазона. // Вестник ОшГУ. Сер. естеств. наук. 2002.-№4.-С. 42-46
-