УДК 546.145.495.2

С.А. Раев – преп. ОшТУ
S.A .Rayev –преп. ОшТУ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДА ДИСПРОЗИЯ (III) И АЦЕТАТА ИТТЕРБИЯ (III) ТИОСЕМИКАРБАЗОНФУРФУРОЛОМ

Синтезированы комплексные соединение тиосеми-карбазонфурфурола с хлоридом диспрозия (III) и ацетата иттербия (III). Уставлены состав, индивидуальность и способы координации органического лианда комплексов. Исследовано термическое поведение синтезированных соединений. Анализированы конечные продукты термолиза.

Ключевые слова: хлорид диспрозия, ацетат иттербия, биологические активные препараты.

DYSPROSIUM CHLORIDE COMPLEX COMPOUNDS (III) AND YTTERBIUM ACETATE (III) TIOSEMIKARBAZONFURFUROLOM

Synthesized complex compounds tiosemi-karbazonfurfurola chloride dysprosium (III) and ytterbium acetate (III). Lined up, personality and ways to coordinate lianda organic complexes. The thermal behavior of the synthesized compound was researched. Analyze the final thermolysis products.

Keywords: chloride, dysprosium, ytterbium acetate, biologically active agents.

Комплексные соединения N, O, S – содержащих органических молекул являются весьма интересными для создания биологических активных препаратов. При этом особое место занимают производные, в частности молекулы тиосемикарбазонфурфурола (ТСКФ). Литература располагает ограниченным числом работ по синтезу и изучению физико-химических свойств солей металлов с ТСКФ [1-4].

В настоящей работе приводятся результаты синтеза и установление состава, индивидуальности способов координации тиосемикарбазонфурфурола, а также термического поведения комплексных соединений хлорида диспрозия (III) и ацетата иттербия (III) с тиосемикарбазонфурфуролом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$DyCl_3$•ТСКФ•$6H_2O$ 0,001М (169мг) тиосемикарбазонфурфурола растворяли при 65-68 ^{0} С в водно-этанолном растворителе в соотношений 1:2 в специальном сосуде с постоянным перемешиванием. После полного растворения ТСКФ к нему по каплям добавляли насыщенный водный раствор $DyCl_3$•$6H_2O$, содержащий 0,001 М (377 мг) соли металла. Смесь продержали, при 60-65^{0}С перемешивая в течении восьми часов. После прекращения перемешивания и при остывании смеси выпал бледно-коричневой осадок. Последний отфильтровали, промыли водой, спиртом, эфиром и проанализировали.

Анализ синтезированных комплексных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) проводили комплексонометрическим титрованием с помощью трилон-Б в присутствии индикатора кселенолового оранжевого [5]. Углерод и водород определяли сжиганием в токе кислорода [5], азот - по микрометоду Дюма сера - гравиметрически [6], хлор - по Фольгарду [7],

Найдено, % Dy – 30,03; C-12,98; H-3,67; N -7,53 Cl-19,36; S-6,01;

Для $DyCl_3$•ТСКФ•$6H_2O$ вычислено: Dy – 29,76; C-13,19; H-3,50; N -7,69 Cl-19,47; S-5,87;

$Yb(CH_3COO)_3$ • ТСКФ • $4H_2O$. 0,001М(169мг) – ТСКФ растворяли при 65-68^{0}С в водно-этинолном растворителе в обмене соотношений 1:2 в специальном сосуде с постоянным перемешиванием. После образования прозрачного раствора ТСКФ к нему по каплям добавляли

насыщенный водный раствор тетра акво ацетата иттербия - $Yb(CH_3COO)_3 \bullet 4H_2O$ содержащий 0,001М(422мг) соли металла. Смесь продержали при 60-65^0 С, перемешивая в течении десяти часов. После прекращения перемешивания и при остывание смеси выпал бледно-коричневый осадок, который отфильтровали, промыли водой, спиртом, эфиром и проанализировали.

Найдено, % Yb – 29,46; С-24,52; Н-3,97; N -6,89; S-5,56;

Для $Yb(CH_3COO)_3 \bullet$ТСКФ$\bullet 4H_2O$ вычислено:

Yb – 29,25; С-24,36; Н-4,09; N -7,10; S-5,42;

Для установления индивидуальности полученных соединений снимали рентгенограммы на установке ДРОН-2,0 с Cu-антикатодом. Для расчета межплоскостных расстояний использовали таблицу [8]. Относительную интенсивность линий J/J определяли в процентах от наиболее выраженного рефлекса максимума. ИК-спектора поглощения записывали в области 400-4000см$^{-1}$ на спектрометре AVATAR-360 фирмы «Nicolet».

Для снятия спектров как исходных так и нового соединения применяли методику прессования образца с бромистым калием.

Термический анализ осуществляли на дериватографе системы Паулик-Паулик–Эрдей со скоростью 10град\мин и навеской ~0,1 г при чувствительности гальвонометров Т-900, ТГ-100, ДТА, ДТГ-1/10. Запись проводили при атмосферных условиях с постоянным удалением в газовой среде с помощью водоструйного насоса. Держателем служил корундовый тигель с диаметром 10мм без крышки. В качестве эталона применяли Al_2O_3.

Сравнение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей исходных соединений солей металлов и их комплексных соединений с тиосемикарбазонфурфуролом показало, что они существенно разлагаются между собой и от подобных или для исходных компонентов.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий тиосемикарбазон-фурфурола, хлорида диспрозия (III), ацетата иттербия (III) и их комплексных соединений

Соед-ние	d,A^0	J %	d,A^0	J %	d,A^0	J %	d,A^0	J %	d,A^0	J %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	14,03	2	5,14	98	3,14	28	2,19	5	1,654	2
	12,17	4	4,94	19	3,11	11	2,15	3	1,632	4
	11,24	2	4,77	4	3,02	7	2,13	7	1,593	3
	10,55	3	4,72	4	2,95	11	2,11	2	1,571	3
	10,02	5	4,56	3	2,81	4	2,06	7	1,524	2
	9,80	5	4,47	35	2,86	5	2,05	7	1,492	8
	9,26	4	4,32	2	2,82	4	2,02	15	1,479	3
	7,77	9	4,27	3	2,77	3	1,999	3	1,466	4
	7,53	8	4,17	2	2,70	11	1,958	3	1,445	2
	7,19	9	4,11	3	2,66	3	1,942	2	1,431	2
	7,05	7	4,03	4	2,61	4	1,920	2	1,400	1
	6,79	10	3,94	2	2,55	36	1,872	17	1,386	1
	6,55	7	3,86	2	2,49	8	1,843	2	1,375	3
	6,47	5	3,66	56	2,45	17	1,812	3	1,352	2
	6,22	7	3,55	14	2,40	1	1,774	22	1,342	3
	6,05	8	3,43	3	2,35	5	1,766	20	1,323	1
	5,73	7	3,38	5	2,33	4	1,737	7	1,317	1
	5,66	4	3,31	13	2,29	3	1,712	2	1,300	2
	5,44	4	3,28	12	2,27	3	1,682	8		
	5,39	3	3,21	100	2,22	4	1,675	7		
	11,02	9	4,71	3	2,81	4	2,03	100	1,598	5

	9,15	3	4,52	4	2,79	4	1,984	2	1,586	3
	8,51	5	4,46	4	2,72	5	1,946	3	1,575	2
	7,88	9	4,34	5	2,63	3	1,928	3	1,561	2
	7,58	2	4,13	3	2,57	3	1,914	2	1,527	1
	7,19	2	4,03	4	2,51	5	1,900	4	1,515	2
	7,12	4	3,92	3	2,50	3	1,885	4	1,498	1
	6,79	5	3,74	2	2,46	2	1,835	3	1,486	1
	6,59	5	3,64	1	2,43	1	1,809	2	1,471	3
	6,47	6	3,55	1	2,38	2	1,796	2	1,464	2
	6,13	11	3,47	2	2,33	1	1,778	3	1,439	2

Продолжение табл.1

	6,05	5	3,41	3	2,28	2	1,713	2	1,417	3
	5,75	2	3,37	2	2,25	33	1,737	2	1,395	3
	5,59	3	3,25	9	2,20	1	1,712	1	1,384	1
	5,52	50	3,11	3	2,18	2	1,685	1	1,380	1
	5,43	18	3,05	2	2,13	4	1,670	2	1,350	2
	5,31	7	3,00	4	2,11	1	1,641	3	1,345	10
	5,11	35	2,94	3	2,02	1	1,637	7	1,341	6
	4,91	4	2,90	2	2,07	1	1,616	2	1,327	3
	12,31	1	3,66	14	2,42	18	1,827	2	1,502	6
	11,91	1	3,64	44	2,38	10	1,809	2	1,467	4
	10,20	100	3,55	8	2,33	6	1,793	3	1,456	2
	8,29	84	3,44	4	2,31	3	1,766	9	1,438	7
	7,35	37	3,40	12	2,29	21	1,756	7	1,426	3
	6,87	3	3,32	12	2,23	2	1,735	2	1,406	3
	6,67	2	3,26	5	2,21	3	1,732	8	1,400	2
	6,45	1	3,16	2	2,19	4	1,689	7	1,382	2
	6,31	2	3,07	4	2,18	8	1,671	4	1,375	2
	5,80	5	3,04	6	2,14	11	1,659	8	1,363	2
	5,64	39	2,98	2	2,12	9	1,649	4	1,347	3
	5,39	38	2,93	5	2,08	18	1,637	2	1,332	1
	5,07	9	2,88	11	2,05	22	1,611	1	1,321	1
	4,91	12	2,86	11	2,02	3	1,589	3	1,311	1
	4,66	12	2,81	14	2,00	29	1,573	1	1,305	3
	4,33	37	2,73	3	1,977	6	1,557	7	1,292	2
	4,17	10	2,67	11	1,928	18	1,543	4	1,287	2
	4,07	2	2,59	48	1,937	1	1,537	5	1,279	1
	3,96	4	2,53	4	1,882	5	1,525	3		
	3,86	6	2,50	3	1,862	22	1,508	4		
	14,21	17	4,78	35	2,71	10	1,868	22	1,508	12
	13,27	21	4,61	31	2,65	37	1,854	10	1,484	11
	12,38	11	4,52	70	2,59	25	1,834	10	1,475	11
	11,66	11	4,30	17	2,51	27	1,796	17	1,469	12
	10,55	14	4,21	11	2,45	45	1,786	11	1,451	13
	9,84	16	4,13	59	2,39	28	1,766	15	1,439	11
	9,15	46	4,03	68	2,34	45	1,753	10	1,431	10
	8,20	15	3,89	13	2,31	18	1,741	8	1,414	17
	7,69	15	3,75	14	2,27	39	17,01	23	14,08	17
	7,35	19	3,70	90	2,25	25	1,691	15	1,400	8
	7,03	20	3,53	76	2,22	27	1,682	20	1,393	11
	6,73	66	3,39	59	2,16	35	1,654	15	1,379	8

	6,57	27	3,35	10	2,14	15	1,648	7	1,361	13
	6,34	82	3,30	11	2,10	41	1,635	6	1,354	14
	6,22	17	3,25	15	2,08	27	1,624	10	1,347	11
	5,92	42	3,18	30	2,03	11	1,611	11	1,335	7
	5,75	100	3,05	37	2,01	17	1,591	12	1,330	8
	5,65	25	3,00	23	2,00	14	1,581	12	1,326	6
	5,46	31	2,95	38	1,972	27	1,564	11	1,314	11
	5,35	82	2,89	15	1,931	49	1,552	13	1,298	17
	5,09	35	2,83	15	1,918	17	1,539	17	1,285	10
	4,99	17	2,77	14	1,905	10	1,530	13		
	4,91	20	2,73	44	1,890	10	1,524	13		

Продолжение табл.1

	21,59	6	6,53	4	4,12	4	2,38	22	1,852	7
	15,73	9	6,36	4	4,09	4	2,30	8	1,844	7
	14,69	8	5,78	3	3,89	2	2,26	9	1,784	5
	1,80	2	5,65	3	3,70	7	2,20	3	1,760	4
	9,63	37	5,48	9	3,58	8	2,17	2	1,747	6
	8,92	2	5,22	17	3,39	34	2,10	6	1,721	3
	8,68	3	5,19	18	3,22	18	2,07	7	1,687	4
	8,20	11	4,95	6	2,87	10	2,03	6	1,664	3
	7,82	10	4,79	7	2,78	4	1,967	10		
	7,53	3	4,67	4	2,71	3	1,935	5		
	7,35	5	4,57	4	2,63	9	1,928	8		
	7,12	5	4,22	7	2,56	100	1,868	3		

Следовательно, синтезированные комплексы имеют индивидуальные кристаллические решетки.

Сравнение ИК-спектров поглощения свободной молекулы тиосемикарбазонфурфурола и его комплекса с хлоридом диспрозия состав $DyCl_3 \cdot ТСКФ \cdot 6H_2O$ показывает, что при переходе к комплексу изменения претерпевают полосы валентного колебания C=N азометиновой и тиоамидной групп, что свидетельствуют о наличии координационной связи между атомом диспрозия и серы и азота тиоамидной и азометиновой групп.

Некоторые колебательные частоты (см$^{-1}$) в ИК-спектрах поглощения тиосемикарбазон-фурфурола (ТСКФ) и его комплексных соединений с хлоридом диспрозия (III) и ацетата иттербия (III)

ТСКФ $C_6H_7OSN_3$	$DyCl_3 \cdot ТСКФ \cdot 6H_2O$	$Yb(CH_3COO)_3 \cdot ТСКФ \cdot 4H_2O$	Предполагаемое отнесение
		3456	
3369	3371	3389	$\nu_{as}(NH_2)$
3264	3274	3300	$2\delta(NH_2)$
3179	3176	3103	$\nu_{as}(NH)$
3007	3008	3022	$\nu_{as}(CH)_{ф.к.}$
2961	2960	2970	$\nu_{as}(CH)$
2915	2924	2926	$\nu_s(NH)$
2853	2855	2853	
1645	1640	1686, 1555	$\nu(C=N)$
1620	1621	1625	

1556	1556	1590,1560	ν(C-N)+ ν_{as}(COO)
1531	1530		
1482	1486	1459	ν_s(COO)
1385	1403	1385	$\nu_{as}(NH_2)$
1317	1317	1333	
1284	1284	1277	ν(C-O-C)
1163	1162	1157	
1001	1001	1018	
800	801	805,751	
731	704	686	ν(C=S)
648	644	642	δ(C=S)
601	569	576	
503	498	524	
467	465	460	
452	437	421	

В случае комплекса ацетата иттербия наблюдаются уменьшения низкочастотного положения связи C=S, что свидетельствует координации иона иттербия через атом серы тиоамидной группы. Положение частот связи фуранового кольца и связи азометиновой группы не согласуются с координацией донорных атомов указанных групп. Недостающие координационные места заполняются молекулами воды и ионами хлора уксусной кислоты.

На кривом нагревании соединения $DyCl_3 \cdot$ТСКФ$\cdot 6H_2O$ обнаружены один эндотермический эффект при 180 и четыре экзотермических эффекта при 310, 378, 617 и 770 ^{0}C. Характер первого эффекта обусловлен удалением шести молекул воды. Наличие следующих экзотермических эффектов связано с началом разложения координированной молекулы ТСКФ и его горением термо распада.

Кривое нагревание соединений $Yb(CH_3COO)_3$ •ТСКФ•$4H_2O$ характеризуется одним экзотермическим эффектом при 132 и шестью экзотерическими эффектами при 198, 243, 380, 467, 556 и 618 ^{0}C. Проявление первого эндотермического эффекта связано удалением четырех молекул воды. Природа последующих экзотермических эффектов обусловлено разложением и горением координированных ТСКФ и ацетатных групп с образованием сульфида и оксида иттербия.

Литература:

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. –М.: Химия. 1971. –с.115-121.
2. Климова В.А. Основы микро метода анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. –с.71-101.
3. Крешков А. П.Основы аналитической химии.-М.: Химия 1970,-Т.2.-С. 324,
4. 370, 373.
5. Токтомаматов А.Т., Мурзубраимов Б.М. в кн. Комплексообразование d-металлов с семикарбазидом, тиосемкарбазидом и их производными. Изд. «Илим», Ош.2004, с.113-144.
6. Толкачев С.С. Таблицы межплоскостных расстояний. Л.:Химия. 1968. –с.80-87.
7. Токтомаматов А.Т., Маметова А.С., Азизов Т.А., Мурзубраимов Б.М. Комплексные соединения солей Mn(II), Fe(II), Ni(II) и Cu(II) с тиосемикарбазонфурфуролом //Вестник ОшГУ. Серия. Химии и хим.техн. -2001. –№2, -с.51-61.
8. Токтомаматов А.Т., Маметова А.С., Азизов Т.А., Мурзубраимов Б.М. Комплексные соединения солей марганца (II), железа (II), цинка и никеля с тиосемикарбазонфурфуролом //Вестник ОшГУ. Серия. Естеств.наук. -2002. –№4, -с.61-67. 4. Ганиева Н.К., Азизов Т.А. Координационные соединения сукцинатов некоторых 3d- металлов с тиосемикарбазонфурфуролом. Узб.хим.журнал.2005, №2.с.3-6.