



УДК: 546.05+541.49+547.794.3

Екатерина КИНЬШАКОВА,
Преподаватель Национального университета Узбекистана
E-mail: kinshakova_e@nuu.uz
Батырбай ТОРАМБЕТОВ,
Доцента Национального университета Узбекистана
E-mail: torambetov_b@mail.ru
Шахноза КАДИРОВА,
Профессора Национального университета Узбекистана
E-mail: kadirova.shakhnoza@mail.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С 5-МЕТИЛ-2-(1,3-ТИАЗОЛ-2-ИЛСУЛЬФАНИЛ)-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОМ

Аннотация

Целью данного исследования являлось определение строения синтезированных комплексных соединений хлоридов кобальта и никеля с новым лигандом 5-метил-2-(1,3-тиазол-2-илсульфанил)-1,3,4-тиадиазолом. Синтезированные комплексы исследованы методами элементного и термического анализов, ИК- и электронной спектроскопией диффузного отражения. В результате исследования сделан вывод, что лиганд является бидентатным и координируется к центральному иону через атомы азота тиadiaзольного и тиазольного колец. Хлорид анионы выступают в роли ацидолигандов, а комплексы относятся к нейтральному типу.

Ключевые слова: кобальт, никель, тиadiaзол, лиганд, координационные соединения, SEM-EDX, ИК-спектр, ЭСДО, термический анализ.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COORDINATION COMPOUNDS OF COBALT(II) AND NICKEL(II) CHLORIDES WITH 5-METHYL-2-(1,3-THIAZOL-2-YLSULFANYL)-1,3,4-THIADIAZOLE

Annotation

The aim of this study was to determine the structure of the synthesized complex compounds of cobalt and nickel chlorides with a new ligand 5-methyl-2-(1,3-thiazol-2-ylsulfanyl)-1,3,4-thiadiazole. The synthesized complexes were studied by elemental and thermal analysis, IR and electron diffuse reflectance spectroscopy. As a result of the study, it was concluded that the ligand is bidentate and coordinated to the central ion through the nitrogen atoms of the thiadiaazole and thiazole rings. Chloride anions act as acido ligands, and the complexes are neutral.

Key words: cobalt, nickel, thiadiaazole, thiazole, ligand, coordination compounds, SEM-EDX, IR spectrum, EDS, thermal analysis.

KOBALT(II) VA NIKEL(II) XLORIDLARINING 5-METIL-2-(1,3-TIAZOL-2-ILSULFANIL)-1,3,4-TIADIAZOL BILAN KOORDINATSION BIRIKMALARI SINTEZI VA TADQIQOTI

Annotatsiya

Tadqiqotning maqsadi kobalt va nikel xloridlarining yangi ligand 5-metil-2- (1,3-tiazol-2-ilsulfanil)-1,3,4-tiadiazol bilan sintez qilingan kompleks birikmalarining tuzilishini aniqlashdan iborat. Sintez qilingan kompleks birikmalarining tarkibi va tuzilishi element, termik tahlil (TG/DTA), infraqizil (IQ) spektroskopiyasi hamda diffuz qaytarilishning elektron spektroskopiyasi usullari yordamida o'rganildi. Tadqiqotlar natijasida markaziy metall ionining ligand molekulasidagi tiadiazol va tiazol halqalarining azot atomlari orqali bidentat koordinatsiyalanishi aniqlandi. Xlorid anionlari atsidoligandlar rolini o'ynaydi, komplekslar esa neytral neytral tipga mansub ekanligi tasdiqlandi.

Kalit so'zlar: kobalt, nikel, tiadiazol, tiazol, ligand, koordinatsion birikmalar, SEM-EDX, IQ-spektr, DQES, termik tahlil.

Введение. Реакции комплексообразования представляют собой область, имеющую значимую теоретическую и практическую ценность, поскольку они охватывают как фундаментальные аспекты, так и разнообразные приложения в химии и смежных науках.

Новые гетероциклические производные, объединяющие фрагменты 1,3,4-тиадиазола и 1,3-тиазола, обладают значительным потенциалом в медицинской химии благодаря своей повышенной биологической активности, фармакокинетическим свойствам и структурной универсальности [1,2].

Интерес к комплексным соединениям 3d-металлов с биологически значимыми гетероциклическими лигандами, особенно с производными тиadiaзолов и тиазолов, главным образом обусловлен перспективами за счет синергетического эффекта [3-5]. Наличие нескольких донорных атомов в структурах тиadiaзола и тиазола обеспечивает вариативность координации и формирование широкого спектра комплексных соединений с ионами переходных металлов. Однако, как демонстрирует анализ литературных данных, исследование координационных соединений на основе производных тиadiaзола и тиазола в роли лигандов остается малоизученной областью.

Целью данной работы является синтез и исследование координационных соединений хлоридов Co(II) и Ni(II) с 5-метил-2-(1,3-тиазол-2-илсульфанил)-1,3,4-тиадиазолом.

Методика эксперимента: Для синтеза комплексных соединений использовали хлориды кобальта(II) и никеля(II) в виде кристаллогидратов марки «х.ч.», а также синтезированный новый лиганд 5-метил-2-(1,3-тиазол-2-илсульфанил)-1,3,4-тиадиазол, для синтеза комплексных соединений

Методика синтеза лиганда:

Раствор 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиола (0,05 моль) и 2-бромотиазола (0,05 моль) в DMF (5 мл) в присутствии карбоната цезия перемешивали в течение 5 часов при 140°C. Синтезированный аморфный продукт 2-метил-5-(1,3-тиазол-2-илсульфанил)-1,3,4-тиадиазол имеет светло-желтый цвет и температуру плавления 54 °C. Выход реакции составил 60 %.

Методика синтеза комплексов:

К этанольным растворам (0,01 моль) хлоридов Co(II) и Ni(II), по каплям при постоянном перемешивании, добавляли этанольный раствор лиганда L (0,02 моль) (схема 1). Реакция проводилась при температуре 40°C в течение 3 часов при непрерывном перемешивании. Растворы комплексов отфильтровывали и оставляли для кристаллизации. Через 10-12 дней был получен мелкокристаллический осадок комплексных соединений. Выходы реакций и температуры плавления и растворимость комплексных соединений указаны в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики синтезированных комплексов

Соединение	Цвет	Выход	Т.пл	Растворимость				
		%	°C	Вода	Метанол	Этанол	Хлороформ	ДМФ
[Co L ₂ Cl ₂]	лиловый	89	174	Н	Р	Р	М	Р
[Ni L ₂ Cl ₂]	голубой	92	187	Н	Р	Р	М	Р

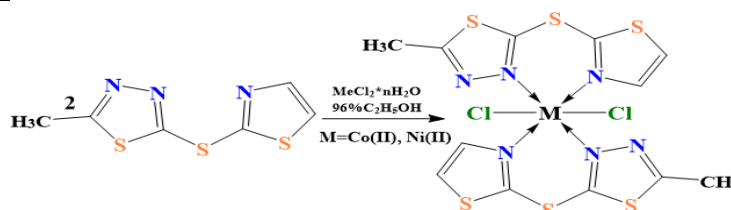


Схема 1. Синтез комплексных соединений

Методы исследования. Методом SEM-EDA при помощи сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM-IT200LA, Япония) проводили элементный анализ и определяли характеристики микроструктуры синтезированных комплексных соединений.

ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре “iRAffinity-1S” фирмы SHIMADZU (Япония).

Спектры диффузного отражения (СДО) снимали при комнатной температуре на спектрофотометре X-Rite i1 Pro в диапазоне 380-730 нм с шагом 10 нм.

Образцы дериватограмм получали на синхронном термоанализаторе Shimadzu DTG-60, реализующим совмещение термогравиметрии и дифференциального термического анализа (TG/DTA). Программа нагрева печи от 37 до 800°C осуществлялась электронным нагревателем со скоростью 10°C/мин, при продувке аргоном (80 мл/мин). Держателем служил фарфоровый тигель.

Результаты и обсуждение. Сканирующая электронная микроскопия (SEM) в сочетании с энергодисперсионным рентгеновской спектроскопией (EDX), представляет собой метод тестирования, который обеспечивает получение детальных изображений с высоким разрешением и качественного и количественного элементного анализа [6, 7].

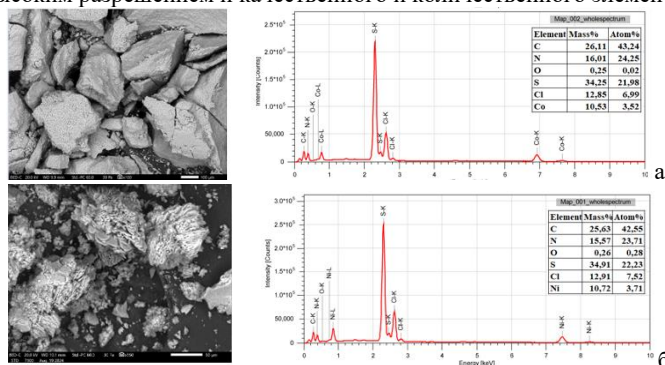


Рис. 1. Микроструктура, качественный и количественный состав комплексов [CoL₂Cl₂] (а) и [NiL₂Cl₂] (б) по результатам SEM-EDX

На основании данных SEM-EDX можно судить о соотношении металл : лиганд = 1:2 и об отсутствии воды в составе комплексов (рис. 1).

В ИК-спектре L (рис. 2) в области длинных волн при 3085 и 3063 см⁻¹ наблюдаются полосы малой интенсивности, соответствующие валентным колебаниям связи =C-H в тиазольном кольце, деформационные колебания этой связи зафиксированы при 900 и 867 см⁻¹.

Валентные колебания C-H связей в метильной группе проявляются полосой малой интенсивности при 2925 см⁻¹, а деформационные колебания – полосой при 1372 см⁻¹. На частоте 1653 см⁻¹ идентифицированы колебания связи C=C в тиазольном кольце. Для тиадиазольного кольца также обнаружены все соответствующие полосы поглощения колебаний

связей функциональных групп: $\nu\text{C}=\text{N} - 1483$ и 1419 см^{-1} , $\text{N}-\text{N} - 1084\text{ см}^{-1}$, $\text{N}=\text{C}-\text{S} - 1024\text{ см}^{-1}$, $\text{C}-\text{S} - 654$ и 605 см^{-1} . Резонанс Ферми при 2360 и 2342 см^{-1} отнесен к колебаниям $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ тиазольного кольца [8].

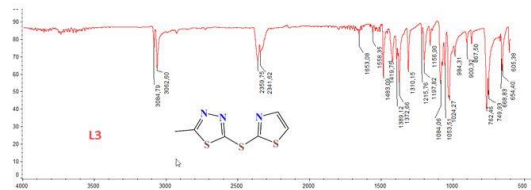


Рис. 2. ИК-спектр лиганда L

Проведя сравнительный анализ ИК-спектров (рис. 3) лиганда L с комплексными соединениями на его основе, можно сделать вывод, о том, что лиганд координируется к ионам металлов посредством атомов азота, так как наблюдается смещение полос поглощения, соответствующих колебаниям связей, содержащих этот донорный атом, это предположение подтверждается наличием полос поглощения в комплексах при ~ 490 и 440 см^{-1} , отнесенным к колебаниям связи $\text{M}-\text{N}$. Связь $\text{M}-\text{Cl}$ установить не представляется возможным, так как ее колебания лежат ниже 400 см^{-1} . Также сделан вывод об отсутствии в составе комплексов молекул воды. Основные частоты L и его комплексов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Основные частоты полос поглощения в ИК спектрах лиганда L и его комплексов (см^{-1})

Соединение	νCH_3 δCH_3	$\nu\text{CH ring}$	$\delta_{\text{aromatic}}=\text{CH}$	$\text{C}=\text{C}$	νCN	NCS	N-N	νCS	$\delta\text{CS ring}$	M-N
L3	2925 1372	3085 3063	900 867	1653	1483 1419	1024	1084	762 749	654 605	-
$[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$	2989 1381	3124 3105	880 870	1650	1491 1431	1038	1065	770 741	670 613	482 436
$[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$	2922 1384	3126 3109	881 870	1650	1494 1429	1038	1068	772, 739	660 615	479 435

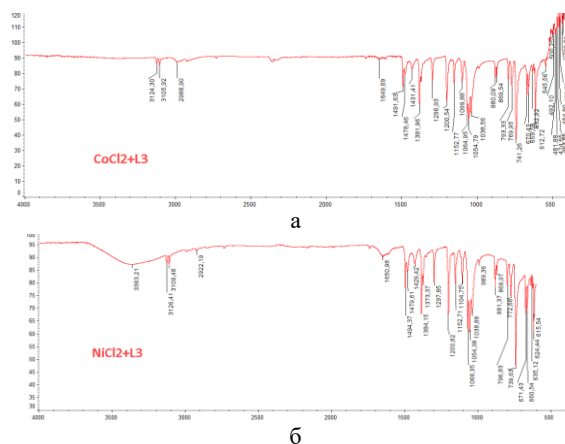


Рис. 3. ИК-спектры комплексных соединений $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$ (а) и $[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$ (б)

При анализе термограмм комплексов хлоридов 3d-металлов с лигандом (рис. 4) было выявлено отсутствие как кристаллизационной, так и координационной воды в их составе. Различия, наблюдаемые в термограммах, объясняются неодинаковой прочностью связей между ионами металлов, хлорид-анионами и лигандом. Детальная информация о процессе термолитиза, включая природу тепловых эффектов, их температурные диапазоны и величину потери массы в процентном соотношении для каждого эффекта, представлена в таблице 3.

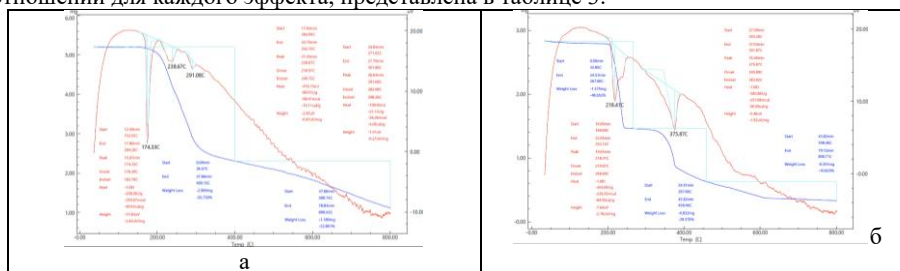


Рис. 4. Дериватогаммы комплексов $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$ (а) и $[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$ (б)

Таблица 3

Результаты синхронного термического анализа комплексов

Тепловой эффект	Диапазон пиролиза, $^{\circ}\text{C}$	Пик пиролиза, $^{\circ}\text{C}$	Остаток массы, мг	Потеря массы, мг/%	Фрагмент
$[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$ масса образца=5,201 мг					
Эндо	152-204	174	4,997	0,204/3,9	Деструкция L CH_3NCS , CH_4 $\text{NCS} \rightarrow \text{CS}_2$ NH_3
Эндо	205-253	239	3,881	1,116/21,5	
Эндо	272-302	291	2,714	1,167/22,4	
Эндо	302-400		2,302	0,412/7,9	
Разложение и горение орг.фраг.	400-800		1,108	1,194/23	$\text{CS}_2 \rightarrow \text{C} + \text{S}$ $\text{CoCl}_2 \rightarrow \text{Co} + \text{Cl}_2$ Остат. 21.3% - CoS , C
$[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$ масса образца=2,832 мг					

Эндо	188-252	218	1,461	1,371/48,4	Деструкция L NCS→CS ₂ CH ₄ , NH ₃
Эндо	293-392	376	0,806	0,655/23,1	CS ₂ →C+S
Разложение и горение орг.фраг.	392-800		0,327	0,479/16,9	NiCl ₂ →Ni+Cl ₂ Остат. 11,5% Ni

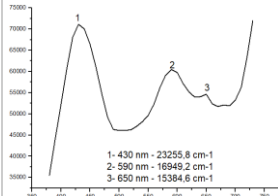
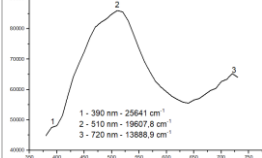
Установлено, что комплекс хлорида никеля с гетероциклическим лигандом более термически устойчив, чем аналогичный комплекс кобальта.

Электронная спектроскопия диффузного отражения представляет собой эффективный метод для исследования электронного строения и координационного окружения комплексных соединений переходных металлов. Полученные спектры диффузного отражения в диапазоне 380-730 нм не позволили зафиксировать некоторые электронные переходы в видимой области из-за технических ограничений прибора.

Основываясь на литературных данных [9] и анализе спектров ЭСДО, синтезированным комплексам соответствуют электронные переходы и геометрия координационного полиэдра указанные в таблице 4.

Таблица 4

Анализ спектров ЭСДО комплексов хлоридов металлов с L

Спектр	Металл	Геометрия Переходы (волн. числа, см ⁻¹)
	Co(II)	Искаженный октаэдр ⁴ T _{1g} (F) → ⁴ T _{1g} (P) (~23256) ⁴ T _{1g} (F) → ⁴ A _{2g} (F) (~16950) Слабый переход, обусловленный влиянием симметрии координационного окружения (~15385)
	Ni(II)	Октаэдр ³ A _{2g} (F) → ³ T _{1g} (P) (~25641) ³ A _{2g} (F) → ³ T _{1g} (F) (~19608) ³ A _{2g} (F) → ³ T _{2g} (F) (~13889)

Заключение. Проведенные комплексные исследования позволили установить, что синтезированные координационные соединения хлоридов кобальта(II) и никеля(II) характеризуются октаэдрической геометрией. В их координационной сфере две молекулы исследованного гетероциклического лиганда выступают в роли бидентатных доноров, координируясь посредством атомов азота тиадиазольного и тиазольного фрагментов. Данный тип связывания приводит к формированию термодинамически стабильных шестичленных хелатных циклов. Завершение координационного полиэдра до октаэдрической конфигурации осуществляется за счет ацидוליгандных хлорид-ионов, занимающих оставшиеся пятое и шестое координационные места. Полученные данные однозначно свидетельствуют о принадлежности синтезированных соединений к нейтральному типу комплексных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boq R. Y. et al. Assessment of the antibacterial efficacy of halicin against pathogenic bacteria //Antibiotics. – 2021. – Т. 10. – №. 12. – С. 1480.
2. Hussain Z. et al. Study on antibacterial effect of halicin (SU3327) against Enterococcus faecalis and Enterococcus faecium //Pathogens and Disease. – 2022. – Т. 80. – №. 1. – С. ftac037.
3. Ahmed Y.B., Merzouk H., Harek Y., Medjdoub A., Cherrak S., Larabi L., Narce N. In vitro effects of nickel (II) and copper (II) complexes with 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole on T lymphocyte proliferation and intracellular redox status. Med Chem Res (2015) 24:764–772
4. S. Chandra, S. Gautam, A. Kumar, M. Madan, Coordination mode of pentdentate ligand derivative of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol with nickel(II) and copper(II) metal ions: synthesis, spectroscopic characterization, molecular modeling and fungicidal Study, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2014)
5. Mahasin Alias, Huda Kassum, Carolin Shakir. Synthesis, spectral, thermal and antibacterial studies of Cd(II), Mn(II) and Fe(III) complexes containing trithiocarbonate 1,3,4-thiadiazole moiety. Journal of King Saud University – Science (2013) 25, 157–166
6. Зеер Г.М., Фоменко О.Ю., Ледяева О.Н. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения// Журнал Сибирского федерального университета. -2009.-Т.2.-№4. -С.287-293.
7. Калмыков К.Б., Дмитриева Н.Е. Сканирующая электронная микроскопия и рентгено-спектральный анализ неорганических материалов. Методическое пособие.- Москва, 2017.-54 с.
8. Бёккер Ю. пер.с нем. Л. Н. Казанцевой, под ред. А. А. Пупышева, М. В. Поляковой. Спектроскопия. – М.: Техносфера, 2009.- 528 с.
9. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч. Ч. 2. Пер. с англ.-М.: Мир. -1987.-445с.