

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АМИДОВ И ТИОАМИДОВ С СОЛЯНОЙ И ГЕКСАФТОРКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТАМИ И СОЛЯМИ МЕДИ (II)

Л.А. Кусепова[✉], Ф.О. Суюндикова

Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан,

[✉]Автор-корреспондент e-mail: kusepova71@mail.ru

Синтез новых координационных соединений на основе солей d-металлов с протонированными амидами и тиаамидами, изучение их строения, физико-химических свойств, закономерностей образования и их идентификация является проблемной задачей современной химии. В данной статье рассмотрены квантово-химические и ИК спектроскопические характеристики соединений амидов и тиаамидов с соляной и гексафторкремниевой кислотами и солями меди (II). Ионы металла образуют координационную связь с кислородом непротонированной молекулы карбамида, а в случае ее отсутствия с атомом азота аминогруппы, что подтверждается квантово-химическими расчетами. Квантово-химическим методом по программе RM3 рассчитаны межатомные расстояния, валентные углы, заряды и координаты атомов полученного координационного соединения. Энергетически и геометрически более выгодным для комплексов меди (II) является образование искаженной октаэдрической структуры, лигандами которых являются карбамид, протонированный карбамид и анионы кислот. На основе ИК-спектров амидокомплексов доказано протонирование амидов по атому кислорода (серы) карбонильной группы амида (тиоамида). Кроме того, у соединений тиаамидов в пользу S – протонирования говорит смещение высокочастотную область полосы поглощения валентных колебаний связей C-N.

Координационные соединения меди (II) содержат во внутренней сфере одновременно молекулы карбамида и протонированного карбамида, причем первые связаны с комплексообразователем через атом кислорода карбонильной группы, а вторые – через атом азота амидной группы. Полученные экспериментальные данные и установленные закономерности кислотно-основного взаимодействия компонентов, строение полученных комплексных соединений на основе d-металла с протонированными амидами являются теоретической основой химии амидокомплексов, их справочным материалом в области химии координационных соединений.

Ключевые слова: координационные соединения, амиды, квантово-химические характеристики, ИК-спектроскопия, протонирование, разнолигандный комплекс.

ТҰЗ ЖӘНЕ ГЕКСАФТОРКРЕМНИЙ ҚЫШҚЫЛДАРЫМЕН ЖӘНЕ МЫС ТҰЗДАРЫМЕН АМИДТЕР МЕН ТИОАМИДТЕР ҚОСЫЛЫСТАРЫН ИҚ-СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ЖӘНЕ КВАНТ-ХИМИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ (II)

Л.А. Кусепова[✉], Ф.О. Суюндикова

Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан,

e-mail: kusepova71@mail.ru

Протондалған амидтермен және тиаамидтермен d-металл тұздары негізінде жаңа координациялық қосылыстарды синтездеу, олардың құрылысын, физика-химиялық қасиеттерін, түзілу заңдылықтарын зерттеу және анықтау қазіргі химияның өзекті міндеті болып табылады. Бұл мақалада амидтер мен тиаамидтердің тұз және гексафторкремний қышқылдары және мыс (II) тұздарымен қосылыстарының квантты-химиялық және ИҚ-спектроскопиялық сипаттамалары қарастырылған. Металл иондары протондалмаған карбамид молекуласының оттегісімен, ал ол болмаған кезде амин тобының азот атомымен координациялық байланыс түзеді, бұл квантты - химиялық есептеулермен расталады. RM3 бағдарламасының көмегімен квантты-химиялық әдісті қолдана отырып, атомаралық қашықтық, валенттік бұрыштар, алынған координациялық

қосылыс атомдарының зарядтары мен координаталары есептелді. Мыс (II) комплекстері үшін лигандтары карбамид, протондалған карбамид және қышқыл аниондары болып табылатын бұрмаланған октаэдрлік құрылымның түзілуі энергетикалық және геометриялық тұрғыдан қолайлы болып табылады. Амидокомплекстерінің ИҚ-спектрлері негізінде амидтің (тиоамид) карбонил тобының оттегі (күкірт) атомындағы амидтердің протондануы дәлелденді. Сонымен қатар, тиоамидті қосылыстарда C-N байланыстарының валенттік тербелістерінің жұтылу аймағының жоғары жиілікті аймағына ығысуы S-протондалуға қолайлы болады.

Мыс (II) координациялық қосылыстарында ішкі сферада карбамидтың және протондалған карбамидтің молекулалары да біруақытта болады, олардың біріншісі комплекс түзушіге карбонил тобының оттегі атомы арқылы, ал екіншісі амид тобының азот атомы арқылы байланысады. Алынған тәжірибелік мәліметтер және компоненттердің қышқылды-негіздік әрекеттесуінің белгіленген заңдылықтары, протондалған амидтермен d-металл негізінде түзілетін комплексті қосылыстардың құрылымы амидті комплекстер химиясының теориялық негізі, олардың координациялық қосылыстар химиясы саласындағы анықтамалық материалы болып табылады.

Түйін сөздер: координациялық қосылыстар, амидтер, квантты-химиялық сипаттамалар, ИҚ-спектроскопия, протонирлеу, әртүрлілигандты комплекс.

IR SPECTROSCOPIC AND QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF COMPOUNDS OF AMIDES AND THIOAMIDES WITH HCLARIC AND HEXAFLUOROSILIC ACIDS AND COPPER (II) SALTS

L.A. Kusepova✉, F.O.Suyndikova

L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,

e-mail: kusepova71@mail.ru

The synthesis of new coordination compounds based on d-metal salts with protonated amides and thioamides, along with the study of their structure, physicochemical properties, formation patterns, and identification, poses a challenging task in modern chemistry. This article examines the quantum chemical and IR spectroscopic characteristics of compounds of amides and thioamides with hydrochloric and hexafluorosilicic acids and copper (II) salts. Metal ions form a coordination bond with the oxygen of the unprotonated urea molecule, and in its absence, with the nitrogen atom of the amino group, as confirmed by quantum chemical calculations. Using the quantum chemical method with the PM3 program, interatomic distances, bond angles, charges, and coordinates of the atoms of the resulting coordination compound were calculated. Energetically and geometrically more favorable for copper (II) complexes is the formation of a distorted octahedral structure, the ligands of which are urea, protonated urea and acid anions. Based on the IR spectra of amido complexes, the protonation of amides at the oxygen (sulfur) atom of the carbonyl group of the amide (thioamide) has been demonstrated. In addition, in thioamide compounds, S-protonation is favored by a shift to the high-frequency region of the absorption band of stretching vibrations of C-N bonds.

Copper (II) coordination compounds contain both urea and protonated urea molecules in the inner sphere, the former being connected to the complexing agent through the oxygen atom of the carbonyl group, and the latter through the nitrogen atom of the amide group. The experimental data obtained and the established patterns of acid-base interaction of the components provide the theoretical basis for the chemistry of amido complexes, serving as reference material in the field of coordination compound chemistry.

Keywords: coordination compounds, amides, quantum chemical characteristics, IR spectroscopy, protonation, mixed-ligand complex.

Введение. Одной из актуальных проблем химии амидов является синтез новых химических соединений, поиск возможных областей практического применения полученных координационных соединений. Образующие амидокислоты с солями d-

металла совмещают свойства исходных компонентов с вновь приобретенными, они используются как удобрения, пестициды, кормовые добавки, в синтезе лекарственных препаратов, полимеров, важны в синтетической органической химии [1-5]. С теоре-

тической точки зрения интересным является изучение кислотно-основного взаимодействия в системах амид – кислота, установление места протонирования и расшифровка структур полученных соединений. Карбамид и ацетамид – это лиганды, которые могут присоединяться к комплексообразователю как через атом кислорода карбонильной группы, так и через атом азота амидной группы.

На кафедре химии ЕНУ им. Л. Н. Гумилева ведутся исследования процессов взаимодействия различных солей с амидами и тиоамидами в четырехкомпонентных системах, содержащих соли d-металлов – амид – кислоту – воду [6-8]. Методом растворимости изучено кислотно-основное взаимодействие между компонентами системы, характер их взаимодействия, установлен состав образующихся при этом комплексных соединений, для которых разработаны условия синтеза в кристаллическом виде [9]. Для идентификации и расшифровки структуры некоторых полученных соединений амидов и тиоамидов с соляной и гексафторокремниевой кислотами и солями меди (II) были проведены квантово-химическое и ИК спектроскопическое исследования.

Целью работы является квантово-химическое и ИК спектроскопическое исследования соединений амидов и тиоамидов с соляной и гексафторокремниевой кислотами и солями меди (II).

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи: интерпретирование данных по квантово-химическому расчету и анализ результатов ИК-спектров исследуемых соединений.

Материалы и методы. Для определения устойчивости комплексов хлорида меди (II) с протонированным карбамидом в зависимости от числа протонированных молекул карбамида проведены квантово-химические расчеты комплекса $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$. Для решения по-

ставленной задачи был выбран полуэмпирический метод квантовой химии PM3, входящий в программный блок HyperChem 6.0 [10].

Строение синтезированных соединений установлены при помощи анализа положения в ИК – спектрах характеристических полос поглощения различных функциональных групп амидов [11]. ИК-спектры поглощения записывали в области 400-4000 см^{-1} на спектрометре ИК Фурье IR 20 с применением методики прессования образцов с KBr.

Результаты и обсуждение. Квантово-химические расчеты ранее изученных координационных соединений показывают заметное изменение электронных характеристик, как атомов молекулы амида (C, N, O), так и в молекулах комплекса в целом [12]. Например, анализ полученных данных для комплекса $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ показывает, что наиболее энергетически и геометрически выгодным для никеля является октаэдрический разнолигандный комплекс $[\text{Ni}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{H}^+)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, причем 2 молекулы карбамида протонированы и находятся во внутренней сфере. Координация осуществляется по двум атомам кислорода и двум атомам азота четырех молекул карбамида, а также двум ионам хлора.

В комплексе $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ наблюдается димеризация атомов меди. Кристаллы имеют слоистое строение: расстояние между соседними атомами Cu (II), ориентированных вдоль оси z, равно 2,278 Å. В координации с атомом металла принимают участие атом кислорода молекулы карбамида, атом азота протонированного карбамида и три иона хлора. Координационный полиэдр Cu имеет форму слегка искаженного октаэдра. Атомы кислорода и азота (по одному от каждого) занимают положения на более близких расстояниях от атома меди в сравнении с ионами хлора (табл. 1).

Таблица 1 - Геометрические параметры связей Cu – O, Cu–N, Cu–Cl и Cu–Cu

| Связь | Расстояние (d, Å) |
|--------------|-------------------|
| Cu - O (14) | 2,076 |
| Cu - N (12) | 1,916 |
| Cu - Cl (18) | 2,246 |
| Cu - Cl (19) | 2,22 |
| Cu - Cl (20) | 2,358 |
| Cu - Cu | 2,278 |

Длина связей O(2) - H⁺(26) равна 1,007Å.

Распределение заряда и положение атомов в пространстве представлены в (табл.2).

Таблица 2 - Заряды (q) и координаты (x,y,z) атомов в долях осей элементарной ячейки комплекса $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$

| Атом | q | x | y | z |
|----------------|--------|--------|--------|--------|
| Cu (21) | -0.228 | -1.215 | 0.942 | -0.459 |
| Cu (22) | -0.957 | 0.658 | -0.298 | -0.075 |
| N (12) | 0.726 | -0.191 | 2.283 | -1.366 |
| O (14) | -0.337 | -1.456 | 2.019 | 1.299 |
| Cl (16) | 4.019 | 2.185 | -1.562 | 0.143 |
| Cl (18) | -0.413 | -3.013 | 2.181 | -0.987 |
| Cl (19) | -0.220 | -2.597 | -0.529 | 0.468 |
| Cl (20) | -0.006 | -1.579 | -0.113 | -2.537 |
| H ⁺ | 0.284 | -2.173 | 3.742 | -0.965 |

Искажения октаэдрической структуры координационного соединения доказывают значения валентных углов в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ (табл.3)

Таблица 3 - Валентные углы (ω , град.) в комплексе $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$

| Угол | ω , град. |
|--------------------------|------------------|
| N(12) – Cu – O(14) | 95,69 |
| O(14) – Cu – Cl(19) | 85,3 |
| Cl(19) – Cu – Cl(20) | 88,59 |
| N(12) – Cu – Cl(20) | 88,79 |
| Cl(18) – Cu – Cl(20) | 85,2 |
| Cl(18) – Cu – N(12) | 85,99 |
| Cl(18) – Cu – O(14) | 79,61 |
| Cl(18) – Cu – Cl(19) | 88 |
| Cl(16) – Cu(22) – Cu(21) | 173,02 |
| Cl(18) – Cu(21) – Cu(22) | 175,98 |

Энергетические параметры квантово-химического расчета приведены в (табл.4)

Таблица 4 - Энергетические характеристики (кДж/моль) комплекса $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$

| Комплекс | Еобщая | Еатом | Еэлектрон | $\Delta\text{Нобр}$ |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ | $-7,229 \times 10^5$ | $-7,084 \times 10^5$ | $-5,110 \times 10^6$ | $-1,537 \times 10^3$ |

Энергия связывания атомов равна $4,387 \times 10^7$ кДж/моль является природа металла-комплексообразователя.

Принимая во внимание результаты работы, можно утверждать об искажении октаэдрического строения комплекса $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$. Комплекс хлорида меди с протонированным карбамидом является димером следующей структуры $[\text{Cu}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{H}^+)]\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_3$.

Определяющим фактором для образования соединения с определенным количеством лигандов

Структурные исследования координационных соединений методом квантово-химического расчета дает возможность утверждать, что более энергетически выгодным для меди является образование комплексов с координационным числом шесть. Получение таких характеристик для новых соединений при помощи расчетного квантово-химического метода позволит пополнить банк термодинамических характеристик, которые могут быть использованы в

качестве индексов при оценке их относительной реакционной способности и справочных данных.

Соединения солей меди с протонированным карбамидом содержат во внутренней сфере одновременно молекулы карбамида и протонированного карбамида, причем первые связаны с комплексообразователем через атом кислорода карбонильной группы, а вторые - через атом азота аминной группы.

Протонирование у амидов и тиоамидов может осуществляться либо по атому кислорода (серы) карбонильной группы, либо по атому азота амидной группы. Анализ ИК спектров поглощения соединений амидов и тиоамидов с соляной и фторокомплексными кислотами покажет, который из двух атомов-доноров электронов протонируется [13]. Для

определения центра протонирования были записаны ИК спектры диметилацетамида, ацетамида, бензамида, тиокарбамида, диацетилтиокарбамида и их соединений с соляной и фторокомплексными кислотами, а также солями меди (II).

Ацетилкарбамид и фенилкарбамид являются замещенными карбамидами, поэтому увеличение числа метильных групп, обладающих положительным индуктивным эффектом, введение фенильной группы в молекулу карбамида должно вызывать деформацию CO и NH₂ групп, которая приводит к некоторому уменьшению суммарной электронной плотности на связи C=O и уменьшению ее энергии. Отношение частот в спектрах соединений фенилкарбамида, ацетилкарбамида с гексафторокремниевой кислотой приведено в таблице 5.

Таблица 5 - Значения характеристических частот (см⁻¹) в ИК спектрах поглощения соединений фенилкарбамида, ацетилкарбамида, бензамида с гексафторокремниевой кислотой

| Отнесение | Соединение | | | | | |
|----------------------|---|---|---------------------------------------|---|---|--|
| | C ₆ H ₅ NHCONH ₂ | 2C ₆ H ₅ NHCONH ₂ ·H ₂ SiF ₆ | CH ₃ CONHCONH ₂ | 2CH ₃ CONHCONH ₂ ·H ₂ SiF ₆ | C ₆ H ₅ CONH ₂ | C ₆ H ₅ CONH ₂ ·H ₂ SiF ₆ |
| ν (OH) | | 3560 | | 3435 | | 3410 |
| ν _a (NH) | 3430 | 3410 | 3350 | 3365 | 3380 | 3320 |
| ν _s (NH) | 3310 | 3335 | 3250 | 3285 | 3320 | 3250 |
| δ (COH) | | 1700 | | | | 1700 |
| δ (NH ₂) | 1680 | 1680 | 1640 | 1635 | 1618 | 1610 |
| ν (CO) | 1605 | 1615 | 1680 | 1660 | 1660 | 1690 |
| ν кольца | 1590 1560 | 1592 1555 | | | 1610 1570 | 1600 1565 |
| ν _a (CN) | 1450 | 1503 | 1420 | 1460 | 1405 | 1465 |
| ν _s (CN) | 1035 | 1042 | 945 815 | 820 | | |
| δ кольца | 865 755 | 840 740 | | | | |
| δ (CO) | 700 | 695 | 703 | 720 | | |

В области частот валентных колебаний связей N-H в спектре фенилкарбамида наблюдается несколько полос поглощения (3225, 3310, 3430 см⁻¹). Высоочастотная компонента отнесена к валентным антисимметричным колебаниям связей N-H, а частоты с максимумами при (3225-3310 см⁻¹) обусловлены валентными симметричными колебаниями этих связей. В спектре соединения дигидрогексафторосиликата дифенилкарбамида 2C₆H₅NHCONH₂·H₂SiF₆ высокоочастотная компонента (3430см⁻¹) смещена в низкочастотную область (3410см⁻¹).

Полоса поглощения при 3310см⁻¹, обусловленная симметричными валентными колебаниями связей N-H, также раздваивается в спектре соединения на высокоочастотную при 3335см⁻¹ и низкочастотную 3240 см⁻¹.

К валентным колебаниям связи C=O в спектре фенилкарбамида отнесены полосы поглощения при 1605 см⁻¹, а в спектре ацетилкарбамида к валентным колебаниям связи C=O амидного фрагмента отнесены полосы поглощения при 1680 см⁻¹. Высоочастотная компонента обусловлена колебаниями ν(CO) ацетильного фрагмента молекулы, низкочастотная -ν(CO) амидного фрагмента.

Полоса ν(CO) амидного фрагмента в спектре дигидрогексафторосиликата диацетилкарбамида 2CH₃CONHCONH₂·H₂SiF₆ смещена в низкочастотную область, что вызвано ослаблением этой связи за счет O – протонирования. В пользу протонирования по атому карбонильного кислорода свидетельствует также высокоочастотное смещение полос поглощения связи C-N(на 20-25 см⁻¹) в спектрах соединений фенилкарбамида и ацетилкарбамида с гексафто-

рокремниевой кислотой. В спектрах полученных амидокомплексов наблюдаются полосы $\nu(\text{OH})$ при 3560см^{-1} , что также указывает на О – протонирование.

В спектре дигидрогексафторосиликата диацетилкарбамида полоса поглощения деформационных колебаний $\delta(\text{NH}_2)$ практически не смещается (1680см^{-1}). Практически неизменное положение полос поглощения деформационных колебаний аминогруппы в спектрах соединений также подтверждает протонирование по карбонильному кислороду.

Полосы валентных колебаний связей N-H в ИК-спектре свободного бензамида наблюдаются две полосы поглощения (таблица 5). Высоочастотная компонента при 3380см^{-1} обусловлена валентными антисимметричными колебаниями, а низкочастотная при 3320см^{-1} симметричными колебаниями и этих связей. В спектрах соединения с комплексной кислотой соответствующая полоса поглощения наблюдается в более низкочастотной области на 70см^{-1} . Понижение частоты в спектре соединения, как и в случае производных карбамидных соединений, объясняется образованием новых водородных связей $\text{NH}\dots\text{An}^-$, где An^- – анион кислоты. Интенсивная полоса поглощения при 1660см^{-1} обусловлена валентными колебаниями связи $\text{C}=\text{O}$, в спектрах дигидрогексафторосиликата дибензамид

да $2\text{CH}_3\text{CONHCONH}_2\cdot\text{H}_2\text{SiF}_6$ $\nu(\text{CO})$ несколько смещена в сторону высоких частот область (1690см^{-1}). Однако в спектре соединения наблюдается полоса поглощения валентных колебаний связи O-H (3410см^{-1}), указывающая на протонирование по кислороду. Кроме того, полоса поглощения валентных колебаний связи C-N заметно сдвинута в высокочастотную область по сравнению со спектром свободного бензамида (60см^{-1}), что объясняется упрочнением этой связи, происходящим в результате протонирования по атому кислорода карбонильной группы амида.

Полоса поглощения деформационных колебаний $\delta(\text{NH}_2)$ группы обнаружены в спектре свободного бензамида при 1618см^{-1} . В спектре соединения $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2\cdot\text{H}_2\text{SiF}_6$ эта полоса сдвинута на 8см^{-1} в область низких частот.

В спектрах дигидрогексафторосиликата бензамида полоса валентных колебаний связи $\nu(\text{CN})$ сдвинута на 60см^{-1} в высокочастотную область, что свидетельствует об упрочнении связи C-N в этих соединениях. Полосы валентных симметричных колебаний $\nu_s(\text{NH})$ в колебательных спектрах соединений бензамида с гексафторокремниевой кислотой смещены в низкочастотную область на 70см^{-1} , что указывает на участие аминогруппы амида в образовании новых водородных связей.

Таблица 6 - Значения характеристических частот (см^{-1}) в ИК спектрах поглощения соединений тиокарбамида, ацетилтиокарбамида с гексафторокремниевой кислотой

| Отнесение | $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ | $2\text{CS}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SiF}_6$ | Отнесение | $\text{CH}_3\text{CONHCSNH}_2$ | $2\text{CH}_3\text{CONHCSNH}_2\cdot\text{H}_2\text{SiF}_6$ |
|-----------------------------------|----------------------------|--|-----------------------------------|---------------------------------|--|
| $\nu(\text{NH})$ | 3370 | 3400 | $\nu(\text{NH})$ | 3430 | 3330 |
| | 3265 | 3290 | | 3320 | 3250 |
| | 3175 | 3195 | | 3280 | 3195 |
| $\nu(\text{SH})$ | | 2380 | $\nu(\text{SH})$ | | 2555 |
| | | | | $\nu(\text{CO})_{\text{ацет.}}$ | 1720 |
| $\delta(\text{NH}_2)$ | 1620 | 1623 | $\delta(\text{NH}_2)$ | 1690 | 1690 |
| $\nu(\text{CN})$ | 1410 | 1480 | $\nu_a(\text{N-C-N})$ | 1600 | 1615 |
| | | 1420 | | $\nu(\text{CN})$ | 1545 |
| $\nu(\text{CS}) + \nu(\text{CC})$ | 732 | 735 | $\nu(\text{CN})$ | 1410 | 1420 |
| | | | $\nu_s(\text{N-C-N})$ | 1050 | 1080 |
| | | | $\nu(\text{CS}) + r(\text{NH}_2)$ | 740 | 720 |

В таблице 6 приведены характеристические частоты поглощения отдельных функциональных групп тиоамидов и синтезированных соединений тиоамидов с гексафторокремниевой кислотой. В спектре тиокарбамида в области валентных колебаний связей обнаружены три полосы поглощения

($3175\text{--}3370\text{см}^{-1}$). Высоочастотная компонента отнесена к валентным антисимметричным колебаниям связей N-H, а две другие частоты обусловлены валентными симметричными колебаниями этих связей. В спектре соединения дигидрогексафторосиликата дитиокарбамида $2\text{CS}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SiF}_6$ высокочастотная

стотная компонента (3370см^{-1}) сместилась в область высоких частот (3400см^{-1}). В спектре ацетилтиокарбамида в области валентных колебаний связей N-H наблюдается значительно большее число полос ($3430, 3320, 3280, 3190\text{ см}^{-1}$), что связано с неравноценностью этих связей амида из-за наличия у одного из атомов азота ацетильного заместителя. В спектре соединения дигидрогексафторосиликата диацетилтиокарбамида $2\text{CH}_3\text{CONHCSNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$ происходит низкочастотное смещение полос валентных колебаний связей N-H ($3330, 3250, 3195, 3100\text{ см}^{-1}$). Это вызвано участием аминогруппы в образовании новых водородных связей с кислотным остатком $\text{NH} \dots \text{An}^-$ (где An^- - анион кислоты).

Деформационные колебания группы NH_2 в спектрах соединений тиокарбамида и ацетилтиокарбамида практически сохраняют свое положение. В спектрах соединений тиоамидов с гексафторокремниевой кислотой обнаружено дополнительное поглощение в области $2700\text{--}2400\text{см}^{-1}$, которое вызвано валентными колебаниями S-H связей. Появление этих связей указывает на протонирование по атому серы. В пользу S – протонирования говорит смещение в высокочастотную область полосы поглощения

валентных колебаний связей C-N.

В случае образования связи между протоном кислоты или ионом меди (II) с атомом кислорода карбонильной группы в спектрах соединений полоса поглощения связи $\text{C}=\text{O}$ должна понизиться из-за снижения ее кратности. При этом частота N-H связей не должна претерпевать особых изменений.

Проведение анализа ИК-спектров соединений солей меди (II) с протонированным карбамидом (таблица 7) осложнено тем, что карбамид соединяется с катионом металла уже в протонированном через атом кислорода состоянии. Частоты валентных антисимметричных колебаний связи $\nu_a(\text{NH})$ соединений солей меди (II) с протонированным карбамидом на $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$ смещаются в низкочастотную область. Полосы валентных симметричных колебаний N-H связи в меньшей степени смещены в низкочастотную область (на $5\text{--}10\text{ см}^{-1}$) в результате образования новых водородных связей между аминогруппой и анионом кислоты. Частоты валентных колебаний карбонильной связи $\nu(\text{CO})$ в спектрах соединений никеля с протонированным карбамидом смещены в низкочастотную область на $25 - 30\text{ см}^{-1}$.

Таблица 7 - Значения характеристических частот(см^{-1}) в ИК спектрах поглощения соединений протонированного карбамида с солями меди (II)

| Отнесение | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ | $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ |
|---------------------|----------------------------|--|---|---|---|
| $\nu(\text{OH})$ | | 3385 | 3380 | 3380 | 3385 |
| $\nu_a(\text{NH})$ | 3420 3345 | 3400 3330 | 3405 3335 | 3405 3330 | 3400 3325 |
| $\nu_s(\text{NH})$ | 3240 | 3235 | 3225 | 3220 | 3230 |
| $\nu(\text{CO})$ | 1655 | 1620 | 1625 | 1625 | 1620 |
| $\nu(\text{NH}_2)$ | 1610 | 1615 | 1610 | 1610 | 1615 |
| $\nu_a(\text{CN})$ | 1450 | 1470 | 1475 | 1470 | 1470 |
| $\nu_s(\text{CN})$ | 1065 | 1085 | 1090 | 1080 | 1080 |
| $\delta(\text{OH})$ | - | 1710 | 1705 | 1710 | 1715 |

Частоты валентных колебаний связи C-N в спектрах соединений смещены в высокочастотную область на $20 - 30\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об образовании связи через карбонильный кислород. Появление в ИК-спектрах соединений полос поглощения $\nu(\text{OH})$ в области $3380\text{--}3390\text{ см}^{-1}$ и $\delta(\text{OH})$ при $1705 - 1715\text{ см}^{-1}$ также указывает на O – протонирование. Полосы поглощения деформационных колебаний $\delta(\text{NH}_2)$ при 1610 см^{-1} практически сохраняют свое положение, что также может быть результатом участия связи $\text{C}=\text{O}$ в образовании координационного соединения. Соединения солей меди (II) с протонированным карбамидом относятся к разнолигандным координационным соединениям, содержащими

во внутренней сфере карбамид и протонированный карбамид наряду с анионами соответствующих кислот. Протонированный карбамид связан с ионом меди (II) через атом азота аминной группы.

Выводы. В работе приведены ряд данных по квантово-химическому расчету и представлены результаты ИК-спектроскопического анализа соединений амидов и тиоамидов с соляной и гексафторокремниевой кислотами и солями меди (II).

Соединения солей меди с протонированным карбамидом содержат во внутренней сфере одновременно молекулы карбамида и протонированного карбамида, причем первые связаны с комплексо-

образователем через атом кислорода карбонильной группы, а вторые - через атом азота аминной группы.

Данные расчеты комплексов меди (II) с амидами подтверждает возможность образования нескольких соединений одной и той же соли металла с протонированным карбамидом, что указывает на их разнообразие. Определяющим фактором для образования соединения с определенным количеством лигандов является природа металл-комплексобразователя. Структурные исследования координационных соединений методом квантово-химического расчета дают возможность утверждать, что более энергетически выгодным для меди (II) является образование комплексов с координационным числом шесть, геометрия – искаженный октаэдр. На состав и структуру координационных соединений значительное влияние оказывает протонирование карбамида. Координационные соединения меди (II) содержат во внутренней сфере одновременно молекулы карбамида и протонированного карбамида, причем первые связаны с комплексобразовате-

лем через атом кислорода карбонильной группы, а вторые – через атом азота амидной группы. ИК спектроскопическое исследование показало, что упрочнение связи C-N и ослабление связи C=O в соединениях амидов и тиамидов с соляной и гексафторкремниевой кислотами свидетельствует, что центром протонирования при кислотном-основном взаимодействии в системе амид- кислота- вода является атом кислорода карбонильной группы амида. Низкочастотный сдвиг полос поглощения валентных колебаний связей N-H объясняется участием азота в водородных связях с кислотным остатком.

Для некоторых соединений амидов и тиамидов с гексафторкремниевой кислотой найдены возможные области практического применения: они могут быть рекомендованы к использованию в качестве инсектицидов против гусениц серой зерновой совки, антисептиков при консервировании шкур, в качестве добавок в сырьевую смесь для изготовления стеновых керамических изделий с целью увеличения их прочности [14].

Литература

1. Исмаилова Ч.Ш. Клатратно-координационные соединения марганца, кобальта и цинка с карбамидом (синтез, структура, свойства): автореферат дис. кандидата химических наук: 02.00.01 и 02.00.04 /Институт химии и химической технологии Национальной академии наук КР. - Бишкек, 2009. -24 с.
2. Замилацков И. А. Координационные соединения иодидов цинка и кадмия с амидами: автореферат дис. кандидата химических наук: 02.00.01/ Московская Государственная Академия тонкой химической технологии им М.В. Ломоносова. -Москва, 2007.-28 с.
3. Джуманазарова З.К., Калмуратова Ш.Т., Бекимбетова Г.Н., Наурызбаева Т.О. Комплексные соединения нитрата кальция с двумя амидами// Международный Научный журнал Universum. Серия: Технические науки, 2022.-№ 4(97). - С.38-43.
DOI 10.32743/UniTech.2022.97.4.13545
4. Спектроскопия координационных соединений: Сборник научных трудов XVII Международной конференции.- Краснодар, 2020.- 420 с.
http://www.spsl.nsc.ru/FullText/konfe/SpScKS_2020.pdf
5. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Чориева Н.Б., Амонова Н.Д. ИК спектроскопическое исследование и квантово-химические характеристики азот и фосфорсодержащего полимерного лиганда// Международный Научный журнал Universum. Серия: Химия и биология, 2019. - № 6 (60)- С.50-53.
<https://7universum.com/ru/nature/archive/item/7400>
6. Еркасов Р.Ш., Кусепова Л.А., Масакбаева С.Р., Байсалова Г.Ж., Болысбекова С.М. Взаимодействие в системе сульфат кобальта -карбамид -серная кислота -вода при 25 °С// Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева. Серия: Химия. География. Экология, 2017.- № 4 (119). - С.207 - 212.
7. Еркасов Р.Ш., Кусепова Л.А., Байсалова Г.Ж., Масакбаева С.Р. Взаимодействие в системе нитрат никеля - карбамид - азотная кислота - вода при 25 °С// Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева. Серия: Химия. География. Экология, 2019.- № 3 (128). - С.33 - 42.
8. Erkasov R.S., Massakbayeva S.R., Kusepova L.A., Bolysbekova S.M. Interaction in the Nickel Perchlorate-Acetamide-Perchloric Acid-Water System at 25°C// Russian journal of inorganic chemistry, 2017.-Vol.62 (9) -

P.1234-1239.

9.Посыпайко В.И., Козырева Н.А., Логачева Ю.П. Химические методы анализа / Посыпайко В.И. и др. - Москва: Высшая школа, 1989. - 447 с.

10.Соловьёв М.Е., Соловьёв М.М. Компьютерная химия /М.Е.Соловьёв.–Москва:СОЛОН-Пресс, 2005.-536 с.

11.Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия / Вилков Л.В., Пентин Ю.А. - Москва: Высшая школа, 1987. - 366 с

12.Еркасов Р.Ш., Кусепова Л.А., Байсалова Г.Ж. Квантово-химические характеристики координационных соединений хлорида меди с протонированным карбамидом // Перспективы развития науки и образования: тезисы международной научно-практической конференции. Вестник научных конференций, 2018. - № 6 (34). - С.62 - 65.

13.Губин А.И., Буранбаев М.Ж., Нурахметов Н.Н., Ташенов А.К., Суюндикова Ф.О. Кристаллическая и молекулярная структура карбамида с гексафторокремниевой кислотой состава 2:1 // Кристаллография, 1988. - Т.33(2) - С.509-510.

14.Сайбулатов С.Ж., Бацко Р.С., Нурахметов Н.Н., Суюндикова Ф.О., Ташенов А.К. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий. А.С.СССР. №1353757 от 22.07.1987 г.

References

1.Ismailova Ch.Sh. Klatratno-koordinacionnye soedinenija marganca, kobal'ta i cinka s karbamidom (sintez, struktura, svojstva): avtoreferat dis. kandidata himicheskikh nauk: 02.00.01 i 02.00.04/ Institut himii i himicheskoy tehnologii Nacional'noj akademii nauk KR. – Bishkek, 2009. - 24 s.[in Russ.]

2.Zamilackov I. A. Koordinacionnye soedinenija iodidov cinka i kadmija s amidami: avtoreferat dis. kandidata himicheskikh nauk: 02.00.01/ Moskovskaja Gosudarstvennaja Akademiya tonkoj himicheskoy tehnologii im M.V. Lomonosova. - Moskva, 2007. -28 s.[in Russ.]

3.Dzhumanazarova Z.K., Kalmuratova Sh.T., Bekimbetova G.N., Nauryzbaeva T.O. Kompleksnye soedinenija nitrata kal'cija s dvumja amidami// Mezhdunarodnyj Nauchnyj zhurnal Universum. Serija: Tehnicheskie nauki, 2022.-№ 4(97). - S.38-43.[in Russ.]

DOI 10.32743/UniTech.2022.97.4.13545

4.Spektroskopija koordinacionnyh soedinenij: Sbornik nauchnyh trudov XVII Mezhdunarodnoj konferencii.- Krasnodar, 2020.- 420 s. [in Russ.]

http://www.spsl.nsc.ru/FullText/konfe/SpScKS_2020.pdf

5.Kasimov Sh.A., Turaev H.H., Dzhililov A.T., Chorjeva N.B., Amonova N.D. IK spektroskopicheskie issledovanie i kvantovo-himicheskie harakteristikiazot i fosforsoderzhashhego polimernogo liganda// Mezhdunarodnyj Nauchnyj zhurnal Universum. Serija: Himija i biologija 2019. - № 6 (60) S.50-53. [in Russ.]

<https://7universum.com/ru/nature/archive/item/7400>

6.Erkasov R.Sh., Kusepova L.A., Masakbaeva S.R., Bajsalova G.Zh., Bolysbekova S.M. Vzaimodejstvie v sisteme sulfat kobal'ta – karbamid – sernaja kislota – voda pri 25 °S// Vestnik Evrazijskogo nacional'nogo universiteta imeni L.N. Gumileva. Serija: Himija. Geografija. Jekologija, 2017.- № 4 (119). - S.207 - 212. [in Russ.]

7.Erkasov R.Sh., Kusepova L.A., Bajsalova G.Zh., Masakbaeva S.R. Vzaimodejstvie v sisteme nitrat nikelja – karbamid – azotnaja kislota – voda pri 25 °S// Vestnik Evrazijskogo nacional'nogo universiteta imeni L.N. Gumileva. Serija: Himija. Geografija. Jekologija 2019.- № 3 (128). - S.33 - 42. [in Russ.]

8.Erkasov R.S., Massakbayeva S.R., Kusepova L.A.,Bolysbekova S.M. Interaction in the Nickel Perchlorate-Acetamide-Perchloric Acid-Water System at 25°C// Russian journal of inorganic chemistry, 2017.–Vol.62 (9)-. P.1234-1239.

9.Posypajko V.I., Kozyreva N.A., Logacheva Ju.P. Himicheskie metody analiza / Posypajko V.I. i dr. - Moskva: Vysshaja shkola, 1989. - 447 s. [in Russ.]

10.Solov'jov M.E., Solov'jov M.M. Komp'juternaja himija /M.E.Solov'jov.–Москва:СОЛОН-Пресс, 2005.-536

s. [in Russ.]

11.Vilkov L.V., Pentin Ju.A. Fizicheskie metody issledovanija v himii. Strukturnye metody i opticheskaja spektroskopija / Vilkov L.V., Pentin Ju.A. - Moskva: Vysshaja shkola, 1987. - 366 s. [in Russ.]

12.Erkasov R.Sh., Kusepova L.A., Bajsalova G.Zh. Kvantovo-himicheskie harakteristiki koordinacionnyh soedinenij hlorida medi s protonirovannym karbamidom // Perspektivy razvitija nauki i obrazovanija: tezisy mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii.-Vestnik nauchnyh konferencij, 2018. - № 6 (34). - S.62 - 65. [in Russ.]

13.Gubin A.I., Buranbaev M.Zh., Nurahmetov N.N., Tashenov A.K., Sujundikova F.O. Kristallicheskaja i molekularnaja struktura karbamida s geksaftorokremnievoj kislotoj sostava 2:1 // Kristallografija, 1988. - T.33.- Vyp.2. - S.509-510. [in Russ.]

14.Sajbulatov S.Zh., Backo R.S., Nurahmetov N.N., Sujundikova F.O., Tashenov A.K. Syr'evaja smes' dlja izgotovlenija stenovyh keramicheskij izdelij. A.C.SSSR. №1353757 ot 22.07.1987 g. [in Russ.]

Сведения об авторах

Кусепова Л.А. - кандидат химических наук, доцент кафедры химия, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, e-mail: kusepova71@mail.ru;

Суюндикова Ф.О. - кандидат химических наук, доценткафедры химия, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, e-mail: sfaiziya@mail.ru

Information about the authors

Kusepova L.A. - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department Chemistry, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, e-mail: kusepova71@mail.ru;

Suyndikova F.O. - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department Chemistry, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, e-mail: sfaiziya@mail.ru