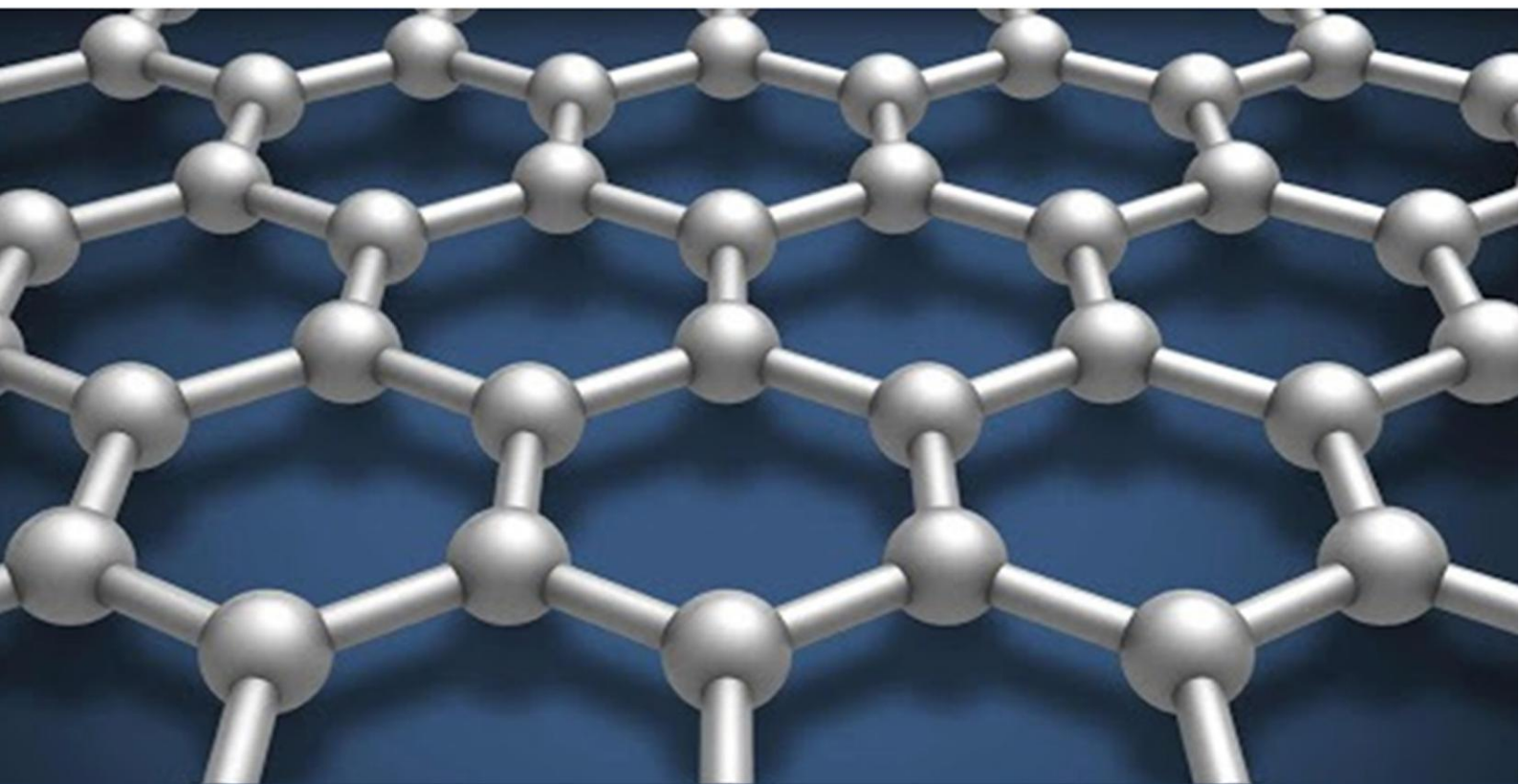


ISSN 2091-5527
№ 4/2025

Ўзбекистон

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Ўзбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

УДК 541.49+ 546.47

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ(II) НА ОСНОВЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗИОТИАЗОЛА

Абдуллаева Гулчехра Абдухалиловна

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, E-mail: abdullayevag615@gmail.com

Аннотация. В данной работе представлены результаты синтеза и исследования комплексных соединений кадмия (II) с 2-меркаптобензотиазолом. Полученные комплексы были охарактеризованы с использованием методов элементного анализа, инфракрасной спектроскопии, термического и рентгеноструктурного анализа. На основании спектральных данных установлено, что лиганд координируется к иону кадмия бидентатно через атомы серы и азота, образуя устойчивый четырёхчленный хелатный цикл.

Ключевые слова: кадмий (II), 2-меркаптобензотиазол, комплексное соединение, ИК-спектроскопия, термический анализ, хелат.

Введение. Комплексные соединения переходных металлов с гетероциклическими лигандами в последние десятилетия привлекают особое внимание исследователей благодаря их разнообразным структурным, спектральным и каталитическим свойствам, а также потенциалу применения в биохимии, фармацевтике и материаловедении [1–3]. Среди таких лигандов важное место занимают производные бензотиазола, содержащие атомы азота и серы, способные обеспечивать донорно-акцепторное взаимодействие с ионами металлов [4,5]. Особый интерес представляет 1,3-бензотиазол-2(3H)-тион, содержащий тиокарбонильную группу (C=S), которая вместе с атомом азота гетероцикла образует активные координационные центры. Эти свойства делают его перспективным лигандом для связывания мягких ионов, таких как Zn(II), Cd(II) и Pb(II), образующих устойчивые комплексы различной стехиометрии и геометрии [5, 6].

В ряде исследований показано, что бензотиазольные лиганды способны образовывать стабильные комплексы с различными переходными металлами. Так, Singh и соавт. синтезировали и охарактеризовали ряд комплексов металлов с бензотиазольными лигандами и исследовали их биологическую активность [1]. Rajendran и соавт. рассмотрели биомедицинские применения селективных комплексов металлов, включая системы на основе бензотиазола [2]. Khalid и коллеги изучили синтез, строение и антимикробные свойства комплексов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) с бензотиазол-имино-бензойными лигандами [3]. Кроме того, Zhao и др. описали особенности координации ионов Zn(II), Cd(II) и Pb(II) с серо- и азотсодержащими лигандами, отметив влияние природы металла на геометрию и стабильность

комплексов [4]. Mahapatra и Dash в своём обзоре подчеркнули значительный прогресс в изучении производных бензотиазола и их способности к образованию комплексов с переходными металлами [5]. В свою очередь, Kumar и Sharma охарактеризовали спектральные и термические свойства комплексов Zn(II) и Cd(II) с гетероциклическими тионами, подтвердив их устойчивость и специфическую координацию [6]. Тем не менее, несмотря на многочисленные исследования в данной области, комплексные соединения цинка, кадмия и свинца (II) с 1,3-бензотиазол-2(3H)-тионом остаются недостаточно изученными. Практически отсутствуют данные о стехиометрии, типе координации и физико-химических свойствах этих соединений.

В связи с этим целью настоящей работы является синтез новых комплексных соединений Cd(II) с 2-меркаптобензотиазолом, а также исследование их состава, координационного окружения и устойчивости с использованием физико-химических методов анализа. Полученные результаты позволят уточнить закономерности координации данного типа лигандов и могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов и биологически активных соединений.

Методы и материалы. В работе использовали соли кадмия (II) марки «ч.д.а.». Использованные в работе органические реагенты и растворители очищали и высушивали известными методами [7].

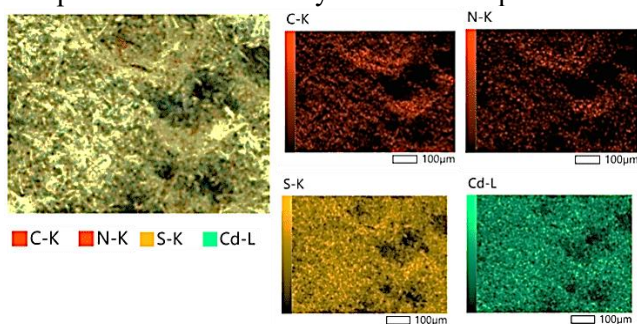
Анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металла проводили на ICPOES спектрометре (Thermo Scientific iCAP7400 DuoView, США). Элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота и серы - на приборе «SRL-Euro EA 3000» фирмы EuroVector (Италия). Количества углерода,

азота и металла в полученных комплексных соединениях также определяли методом SEM-EDX (Jeol IT 100 LA, Япония).

ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 см⁻¹ на спектрометре Spectrum-GX фирмы «SHIMADZU» (Япония), используя образцы в виде таблеток с KBr диаметром 13 мм с разрешением 4 см⁻¹.

Термический анализ регистрировали на дериватографе TA Instruments (SDT 650) (США), К-тип (LowRGSilver). Держателем служил алюминиевый тигель. Все измерения проводились в атмосфере инертного азота со скоростью 50 мл/мин. Температурный интервал анализа составлял 20-1000°C, и нагревание проводили со скоростью 5 К/мин.

Кристаллографические параметры монокристаллов определены на дифрактометре «Bruker», MoKa-излучение от высокофокусной трубки, монохроматизированное отражение от графитового кристалла. Для сбора данных использовали набор отражений. Сбор данных проводился при t=25°C и -100°C. Обработка данных выполнялась с помощью программы SHELXS86 и SHELXL97 [8]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении. Атомы водорода выявлены в разностном синтезе электронной плотности и уточнены изотропно.

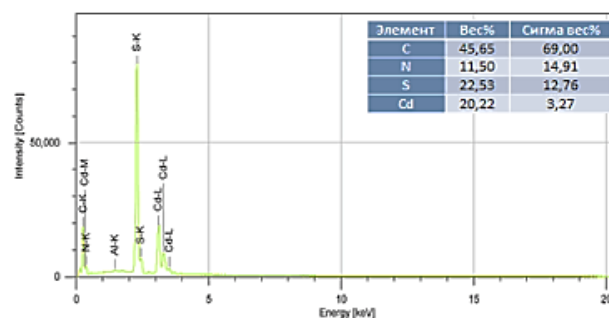


а)

Синтез комплекса [Cd(MBT)₄]_n. В колбе снабжённой обратным холодильником с магнитной мешалкой при постоянном перемешивании при 70-80°C нагревали реакционную смесь, содержащую этанольный раствор 0,002 моль 2-меркаптобентиазола и водный раствор 0,002 моль едкого калия (pH=7). Реакцию проводили в течение 1,5 часов, потом добавляли водный раствор 0,001 моль ацетата кадмия капельно в мольном соотношении M:L 1:2. Образованный осадок белого цвета отфильтровывали, промывали несколько раз дистиллированной водой и этанолом и сушили на воздухе. Выход – 65%. T_{разл.}=267,2.

Рассчитано по массовой доле (%): C-45,12, N-11,43, S-22,44, Cd-20,17. Найдено (%):C-45,65, N-11,50, S-22,53, Cd-20,22. Синтезированный комплекс хорошо растворяется в ДМФА, ДМСО и хлороформе, мало растворяется в спирте и в ацетоне, не растворяется в воде.

Результаты и их обсуждение. На основании данных СЭМ и энергодисперсионного анализа можно сделать вывод, что комплексообразование ионов металлов с органическим лигандом приводит к изменению его микроструктуры, в частности, регистрируются многочисленные пики металлов, что подтверждается EDX (рис. 1).



б)

Рис. 1. Микроструктура и данные ЭДА комплексного соединения [Cd(MBT)₄]_n

С целью определения центров координации лиганда к центральному атому были сняты ИК-спектры синтезированных комплексных соединений. В на рисунках 2 и 3 приведены результаты ИК-спектроскопических исследований комплексов металлов на основе лиганда L. В ИК-спектре лиганда MBT наблюдаются полосы при ~3019-3070 см⁻¹, связанные с колебаниями C-H ароматического

кольца, а характеристические полосы при 1456-1423 см⁻¹ относящиеся к ассиметричным и симметричным колебаниям группы C=N тиазольного кольца [9] (рис.2). Валентное колебание C-N проявляется при ~1244 см⁻¹ [10-11]. Полоса, наблюдаемая в коротковолновой области спектра при 749 см⁻¹, отнесена, согласно [12-13], к валентным колебаниям C-S.

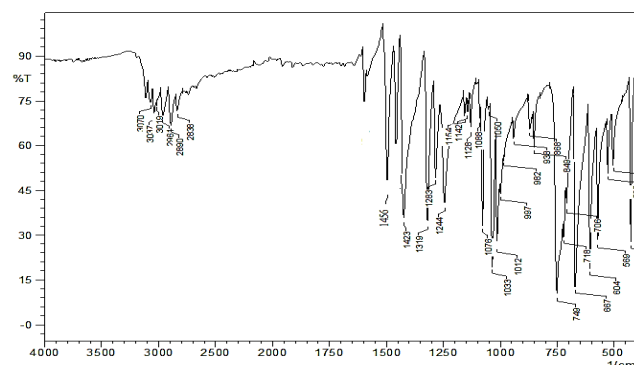


Рис.2. ИК-спектр MBT

На рис. 3. представлены ИК-спектры синтезированного комплекса, в которых наблюдаются полосы поглощения лиганда с соответствующими сдвигами, обусловленными комплексообразованием. Основные частоты колебания связей функциональных групп в свободном лиганде и комплексе. Характерный сдвиг ($\Delta=71 \text{ см}^{-1}$) полосы поглощения группы $\text{C}=\text{N}$, зафиксированной в области 1385 см^{-1} указывает на координацию атома азота с металлом [14-15]. Такую картину, по-видимому, можно объяснить смещением электронной плотности при комплексообразовании атома азота тиазольного кольца. Полосы валентных колебаний связи $\text{C}-\text{S}$ смещаются в сторону низких частот в области 747 см^{-1} ($\Delta=2 \text{ см}^{-1}$). В отличие от спектра свободного лиганда в низкочастотной области при 610 см^{-1} и 426 см^{-1} проявляются новые полосы, отнесенные, к колебаниям связей $\text{M}-\text{S}$ и $\text{M}-\text{N}$ соответственно [16], что подтверждает бидентатную координацию гетероциклического лиганда с

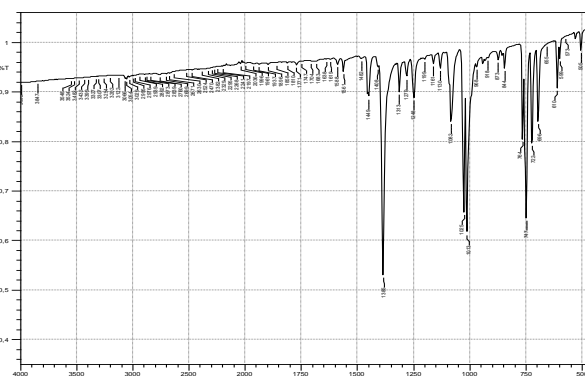


Рис.3. ИК-спектр комплекса $[\text{Cd}(\text{MBT})_4]_n$

атомами серы и азота. Таким образом, на основании смещения полос поглощения функциональных групп лиганда MBT можно предположить, что координация с ионами металла происходит через атомы серы $\text{C}-\text{S}$ группы и азота тиазольного кольца.

Для установления термической устойчивости синтезированных соединений был проведен дифференциальный термический анализ [17]. На термограмме комплекса $[\text{Cd}(\text{MBT})_4]$ (рис.4) в области 75°C обнаружен эндозэффект, которому соответствует потеря массы 2,28 %, что свидетельствует о наличии влаги в образце. Эндотермический эффект и фазовый переход наблюдались в интервале температур $250-570^\circ\text{C}$. Это изменение соответствует 58,701% распаду массы образца, что свидетельствует о полном выделении из состава этого комплекса двух молей лиганда. Дальнейшая потеря массы происходит между $570-900^\circ\text{C}$, что указывает на то, что конечным продуктом термолиты является оксид кадмия.

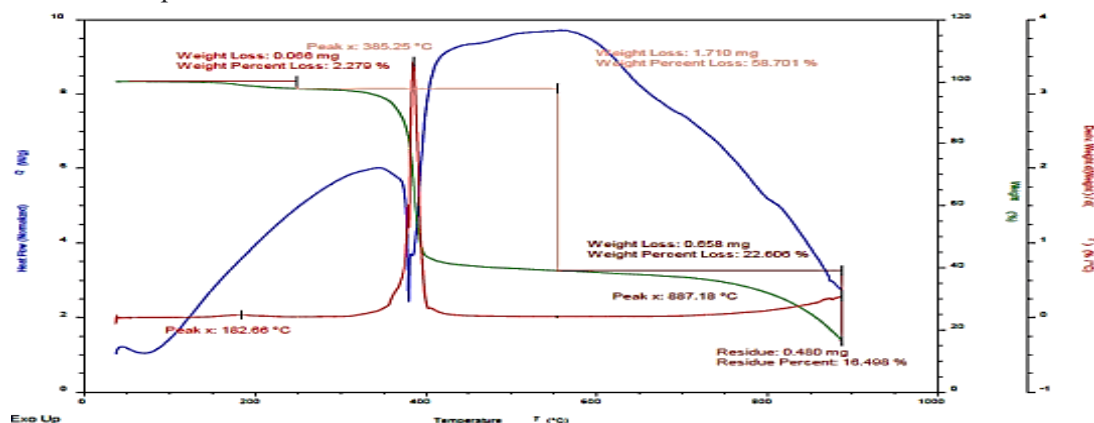


Рис. 4. Термограмма комплексного соединения $[\text{Cd}(\text{MBT})_4]_n$

Для изучения структуры и свойств комплексного соединения кадмия с 2-меркаптобензтиазола нами синтезирован комплекс имеющей по данным элементного анализа состав $[\text{Cd}(\text{MBT})_4]_n$. Состав и строение синтезированного комплекса обсуждено на основании результатов РСА рис.5. Кристаллы соединения $[\text{Cd}(\text{MBT})_4]_n$ принадлежат к моноклинной сингонии. Основные

кристаллографические данные приведены в табл. 3.6. Кристаллографические данные: $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Cd}_2\text{N}_4\text{S}_8$, $M=761,52 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, прозрачные кристаллы лимонного света с моноклинной сингонией, пространственная группа $\text{C}2/c$, $a=19,452(3)$, $b=7,203(1)$, $c=23,962(3)\text{Å}$, $\alpha=90,00$ $\beta=110,60(2)$, $\gamma=90$, $V=3142,71 \text{ Å}^3$, $Z=4$, $D_{\text{calc}}=1,880 \text{ г}/\text{см}^3$. (табл.1)

Таблица 1

Основные кристаллографические параметры и характеристики рентгеноструктурного эксперимента для структуры комплексов

Структура	$[\text{Cd}(\text{MBT})_4]_n$
Молекулярная формула	$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Cd}_2\text{N}_4\text{S}_8$
Mг г/мол ⁻¹	761,52
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	C2/c
Z	4
a, b, c, Å	19,452(3), 7,203(1), 23,962(3)
α, β, γ (°)	90,00, 110,60(2), 90
V, Å ³	3142,71
ρ, г/см ³	1,880
T, К	219
Тип излучения	MoK _α
μ (мм ⁻¹)	15,94
Количество измеренных, независимых и наблюдаемые $[F_o > 3\sigma(F_o)]$ отражения	5132, 2640, 2211
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}(\text{Å}^{-1})$	0,595
Уточняемые параметры	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,024, 0,037

На рис. 5. приведена кристаллическая структура комплексного соединения кадмия с 2-меркаптобензтиазолом. В кристалле развивается полимерная структура, лиганды принимают спиральный узор (рис. 6). Центральный атом координируется четырьмя кристаллографически независимыми лигандами, образующими зигзагообразные цепи вдоль направления [10]. Два азота координируются цис с каждым приблизительно октаэдрическим

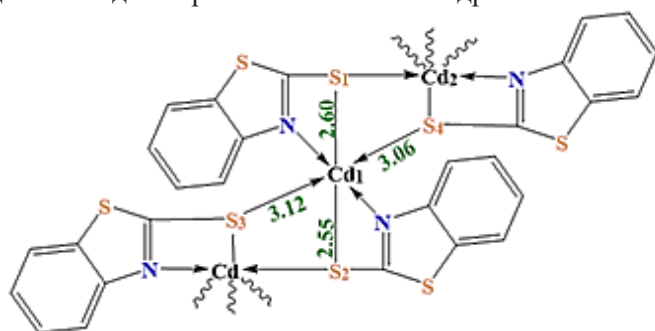


Рис. 5. Катена-(тетракис(μ2-меркаптобензтиазол-S,S,N)-ди-кадмий)

Два дополнительных контакта Cd-S необычно длинные, атомы кадмия разделены на 3,77 Å, что значительно превышает сумму радиусов Ван-дер-Ваальса (3,2 Å). На рис. 7.

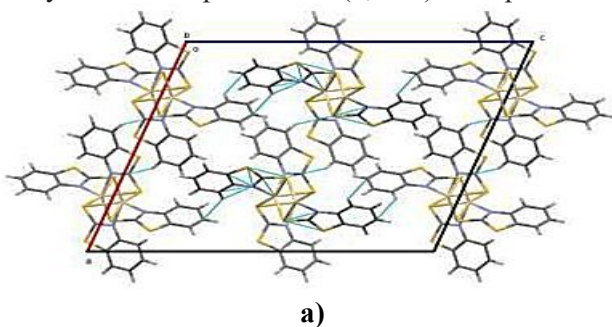


Рис.7. Кристаллическая упаковка комплексного соединения $[\text{Cd}(\text{MBT})_4]_n$ по осям b и c

атомом кадмия (2,28 и 2,33 Å), экзоциклические атомы серы каждого из лигандов координируются с короткими расстояниями Cd-S (2,55 и 2,60 Å) с соседними атомами кадмия в противоположных направлениях вдоль полимерной цепи. Расстояния от первого кадмия до S3 и S4 (3,06 и 3,12 Å) находятся в пределах суммы радиусов Ван-дер-Ваальса для кадмия и серы (3,4 Å).

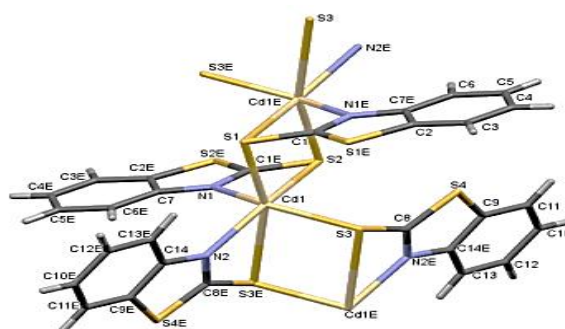
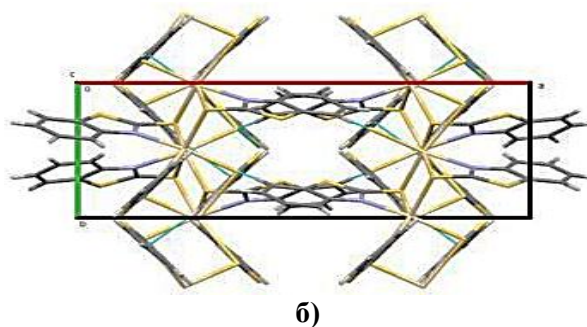


Рис. 6. Кристаллическая структура $[\text{Cd}(\text{MBT})_4]_n$

показана кристаллическая упаковка комплексного соединения $[\text{Cd}(\text{MBT})_4]_n$ по осям «b» и «с».



Заключение. На основании результатов элементного, термического анализов и данных ИК-спектроскопии лиганда и его комплекса установлено, что лиганд L в процессе комплексообразования с ионами кадмия координируется бидентатным способом через атомы серы и гетероциклического азота с образованием четырёхчленного хелатного цикла. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа,

кристаллическая и молекулярная структура комплекса $[Cd(MBT)_4]_n$ характеризуется октаэдрическим типом координационного полиэдра. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего изучения закономерностей комплексообразования соединений кадмия с серо- и азотсодержащими лигандами, а также для разработки перспективных материалов с заданными физико-химическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh, A., et al. Synthesis, characterization, and biological evaluation of metal complexes derived from benzothiazole-based ligands. BMC Chemistry, 2025. <https://bmcchem.biomedcentral.com/articles/10.1186/s13065-025-01576-1>
2. Rajendran, S., et al. Biomedical applications of selective metal complexes: A review. Frontiers in Chemistry, 2023. <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC10393588/>
3. Khalid, M., et al. Synthesis, characterization and antimicrobial activities of benzothiazole-imino-benzoic acid ligands and their Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes. Journal of Molecular Structure, 2019. <https://www.researchgate.net/publication/335747609>
4. Zhao, Y., et al. Coordination chemistry of sulfur- and nitrogen-donor ligands with Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions: structural aspects and bonding features. Inorganica Chimica Acta, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121873>
5. Mahapatra, D., & Dash, S. Recent advances in benzothiazole derivatives: synthesis, characterization and coordination behavior with transition metals. Coordination Chemistry Reviews, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215004>
6. Kumar, R., & Sharma, V. Spectroscopic and thermal characterization of Zn(II) and Cd(II) complexes with heterocyclic thione ligands. Journal of Coordination Chemistry, 2023. <https://doi.org/10.1080/00958972.2023.2203419>
7. Tietze L.F., Theophil Eicher T., Diederichsen U., Speicher A. Reactions and Syntheses: In the Organic Chemistry Laboratory. Wiley-VCH, 2007. -598 p.
8. B. Machura, J. Mroziński, R. Kruszynski, J. Kusz. Seven-coordinate rhenium(III) complexes of 1-(2-pyridylazo)-2-naphtholate: X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations // Polyhedron. -2008. –V.27. –P. 3013–3019. doi:10.1016/j.poly.2008.06.012
9. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы – Москва: МГУ, 2012, 54 с.
10. Эшимбетов А.Г. ИК-спектроскопия усулида амалий қўлланма. Тошкент, 2014, 15 б.
11. Маткаримова Н.О., Парпиев Н.А., Хасанов Ш.Б. Синтез и исследование координационных соединений двухвалентных кобальта, никеля и меди с 2-меркаптобензотиазолом // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. -2019. - № 11 (68). -С. 81-87.
12. Рамазанова П. А., Али А. М. М., Магомедова Х. А., Гаджимурадова Р. М. Синтез производных 2-меркаптобензотиазола // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. -2017. -Т. 11. № 3. -С. 27-34.
13. Рамазанова П.А., Гаджимурадова Р.М., Мусакадиева Б.Ш., Хибиев Х.С. Реакции 2-меркаптобензотиазола с различными галогеналканами // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки. -2020. –Т. 35. -Вып. 1. -С. 93.
14. Абдуллаева Г.А., Примова М.А., Даминов Ш.Ш. 2-меркаптобензотиазол билан Cd(II) комплексининг физик-тадқиқот усуллари ёрдамида ўрганиш // “Koordinatsion birikmalar kimyosining hozirgi zamon muammolari” mavzusida xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami -2022. -193-195 б.
15. Абдуллаева Г.А., Даминова Ш.Ш. Cd(II) нинг 2-меркаптобензотиазол билан хосил қилган комплекс бирикмасини тадқиқоти //“Koordinatsion birikmalar kimyosining hozirgi zamon muammolari” mavzusida xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami. -2022. -186-188 б.
16. Накамото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. М:Мир.1996.206 с.
17. Topor N.D., Ogorodova L.P., Mel'chakova L.V. Termicheskiy analiz mineralov i neorganicheskikh soyedineniy [Thermal analysis of minerals and inorganic compounds]. -Moscow: MGU Publ., 1987. -190 p.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокomпозитов

Хурсанов А.Х., Негматов Ж.Н., Курбонов У.М., Негматова К.С., Негматов С.С., Абед Н.С., Икрамова М.Э., Рахимов Х.Ю. Исследование и разработка эффективных составов композиционных химических флотореагентов-вспенивателей на основе органо-неорганических ингредиентов для применения в процессе флотации цветных и благородных руд	3
Абед Ф.Ж. Разработка методов качественного и количественного анализа действующих веществ фотоплёнок на основе жидкого экстракта Алоэ и метилурацила	9
Самандаров Х.О., Вапаев М.Д., Собиров Ж.С., Ибадуллаев А.С., Тешабаева Э.У. Эластомерная композиция наполненных кизилгия Ангрнского месторождения для машиностроения	13
Алиева М.Т., Ихтиярова Г.А., Ганибекова М.Ф. Органобентониты на основе хитозана <i>Apis Mellifera</i> для сорбции ионов переходных металлов	17
Содикова М.А., Шомуротов Ш.А., Каримов А. Полимерные композиты на основе фиброина шелка и полиальдегиддекстрана	21
Шакарова Д.Ш. Оптимальный процесс синтеза гибридного нанокomпозитного фиброин/кремнеземного адсорбента с применением золь-гель технологии	25
Parpiyeva D.A., Doliyev G'.A., Mamajanov S.B. Mahalliy xomashyolar asosida olingan surkov kompozitning fizik-kimyoviy tahlili	28
Mardonqulov Sh.O'., Karimov K.A., Turaxodjayev N.J., Turahujayeva Sh.N. Eritmadagi alyuminiy oksidi konsratsiyasining haroratga bog'liqligini eksponensial modellashtirish	32
Абдуллаева Г.А. Синтез, структурная характеристика комплексов кадмия(II) на основе 2-меркаптобензотиазола	34

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

Негматов С.С., Абед Н.С., Намозов С.С., Саидкулов С.А., Жовлиев Ш.Х., Негматова К.С., Султанов С.У., Негматов Ж.Н. Исследование коррозионностойкости и физико-механических свойств ненаполненных полимерных материалов и покрытий из них для применения в машинах, механизмах и оборудовании скважин нефтегазовой и металлургической промышленности	39
Мардонакулов Ш.У., Каримов К.А., Турахужаева Ш.Н., Махмудов Ф.М., Носирходжаев И.А., Тураходжаев Н.Д. Флюсы, применяемые для снижения окисления при плавке алюминиевых сплавов	42
Mirzaraximov A.A., Komilov Q.O'., Kurbanova A.Dj., Muxamedov G'.I. Modifikatsiyalangan karbamido-formaldegid oligomeri va fosfogips asosidagi kompozitsion materiallarning fizik-kimyoviy, mexanik va ekspluatatsion xossalari	44
Негматов С.С., Холматов Э.А., Абед Н.С., Негматов Ж.Н., Косимов Ш.Б., Халимжанов Т.С. Исследование физико-механических свойств физически модифицированных композиционных терморезистивных полимерных материалов и покрытий на их основе	47
Мухамедов А.А., Гузашвили К.В., Инагамов У.Ш. Практические возможности получения термодиффузионных слоев хрома	51
Turakhujaeva Sh.N., Sharipov K.A., Mardonakulov Sh.U., Karimov K.A., Turakhujaeva A.N. The effect of modifiers on the melt during the smelting of aluminum alloys in gas furnaces	54
Хасанов С.М., Ўнгбоев А.М. Окисление конструкционных обрабатываемых материалов при их намагничивании	55
Бекмурзаев Н.Х. Кинетика формирования борированного покрытия на поверхности стальной отливки ...	58
Казаков А.С., Исмадова Р.А., Амонов М.Р., Полатов Б.Б. Изучение физико-механических показателей хлопчатобумажной пряжи, ошлихтованной полимерными композициями	62
Каршиев М., Файзиев М.М. Исследование объёмного износа деталей почвообрабатывающих сельскохозяйственных машин, полученных газопламенным напылением с последующим оплавлением ...	65