

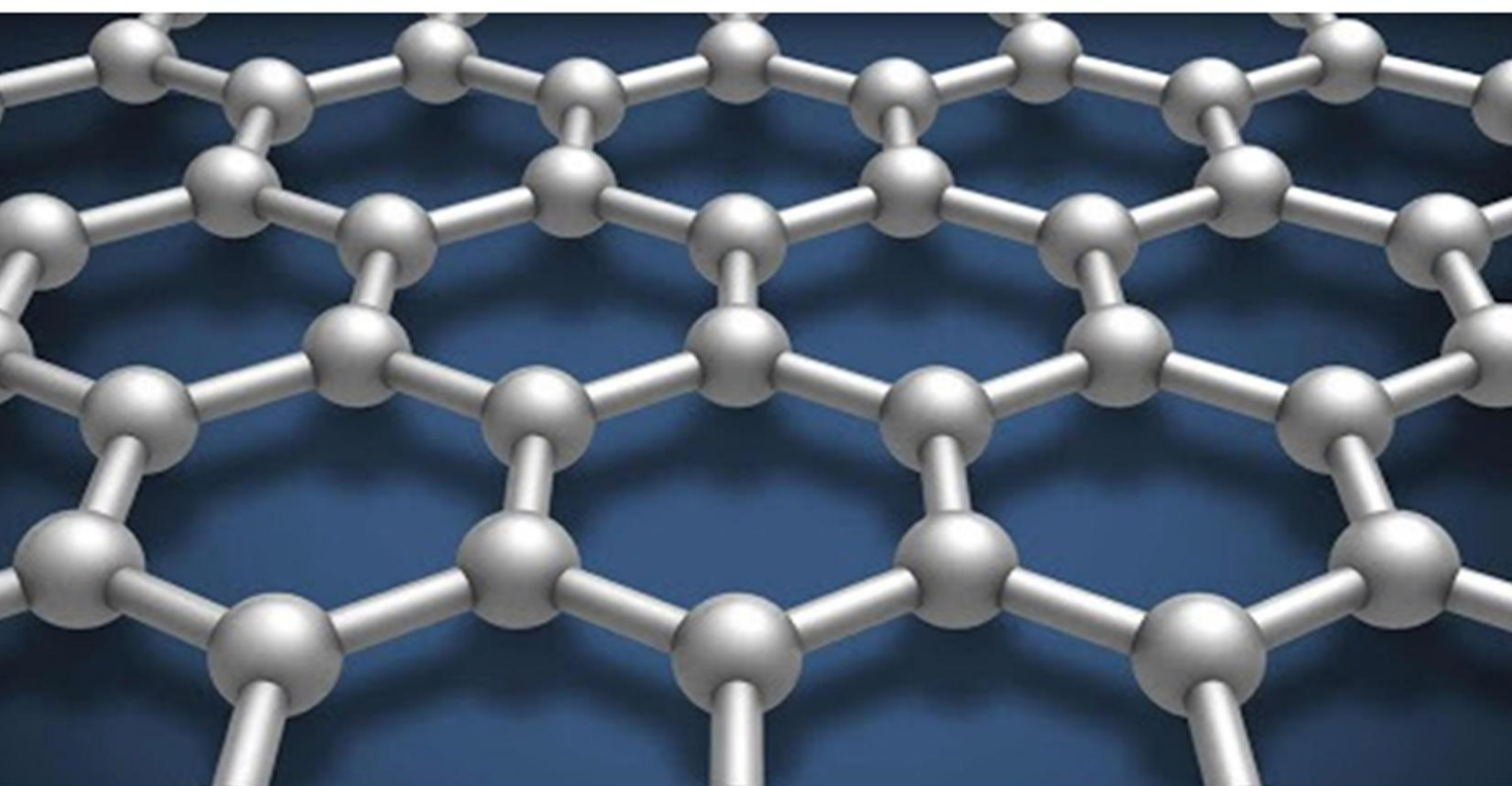
ISSN 2091-5527

№ 3/2026

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ Co(II) И Cu(II) С СЕМИКАРБАЗИДОМ

Тажиева Галия Руслановна¹, Сафаров Азамат Расул угли²

¹Институт общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан

²EMU University. Ташкент, Узбекистан.

Аннотация. Исследованы спектроскопические свойства координационных соединений Co(II) и Cu(II) с семикарбазидом. Состав и строение комплексов подтверждены методами элементного анализа, ИК-, УФ- и атомно-абсорбционной спектроскопии. По данным ИК-спектроскопии установлено, что семикарбазид координируется через атом кислорода карбонильной группы и атом азота амидной группы, а сульфат-анион входит во внутреннюю координационную сферу. Анализ электронных спектров позволил установить особенности электронных переходов и влияние координационного окружения на спектральные характеристики исследуемых комплексов. Полученные результаты подтверждают образование устойчивых координационных соединений и расширяют представления о физико-химических свойствах комплексов семикарбазида.

Ключевые слова: семикарбазид; координационные соединения; кобальт(II); медь(II); ИК-спектроскопия; УФ-спектроскопия; элементный анализ; атомно-абсорбционная спектроскопия.

Введение. Координационные соединения переходных металлов с азот- и кислородсодержащими лигандами представляют значительный интерес благодаря их структурному разнообразию, физико-химическим свойствам и широким перспективам практического применения. Среди подобных соединений особое место занимают комплексы семикарбазида, который благодаря наличию донорных атомов азота и кислорода способен образовывать устойчивые координационные соединения различного строения [1-6].

Спектроскопические методы исследования являются важным инструментом для установления характера координации лиганда, состава и особенностей электронного строения комплексов. Совместное применение ИК- и УФ-спектроскопии, элементного анализа и атомно-абсорбционной спектроскопии позволяет комплексно охарактеризовать синтезированные соединения и подтвердить их состав. Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование спектроскопических свойств комплексов Co(II) и Cu(II) с семикарбазидом и установление особенностей их строения на основании комплекса физико-химических методов. Научная новизна работы заключается в сравнительном исследовании спектральных характеристик комплексов Co(II) и Cu(II), позволяющем установить особенности координации семикарбазида и влияние природы центрального атома металла на спектральные свойства комплексов.

Материалы и методики. Состав и строение соединений установили на основе элементарного анализа, данных ИК-спектроскопии, УФ-спектроскопии, атомно-

абсорбционной спектроскопии. ИК-спектры поглощения соединений исследовали в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с использованием образца в виде таблетки KBr на приборе PerkinElmer FT-IR/NIR Spectrometr Spectrum 3 (2000). Интерпретацию спектров проводили согласно литературным данным [7, 8]. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе Flash Smart (Thermo Fisher Scientific). УФ-спектры снимали на приборе PerkinElmer UV/Vis/NIR Spectrometr LAMBDA 1050+, в качестве растворителя использовали воду. Анализ на определение массовой доли металла проведен с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрофотометре серии AA-7000 Shimadzu. Определение массовой доли азота проводили на полуавтоматической системе по определению азота по Къельдалю KDN-04C NANBEI.

ИК-спектроскопия. При взаимодействии солей 3d металлов с лигандом происходит образование комплексных соединений, отвечающих составу ML₂. Целенаправленное сопоставление спектров исследованных комплексов со спектром лиганда отражает характер координации лиганда по отношению к ионам металлов. Данные ИК-спектров, содержащие соответствующие колебательные полосы комплексов и лиганда, приведены в таблице 1. В ИК-спектре лиганда наблюдается среднеинтенсивная полоса поглощения, валентных колебаний зарегистрированная при 3427 см⁻¹, соответствующая первичной амидной группе. Появление интенсивной полосы валентных колебаний при 3240 см⁻¹ и деформационных колебаний при 1525 см⁻¹ указывает на наличие вторичной амидной

группы. При комплексообразовании в комплексе 1 эти полосы смещаются в область 3453 см^{-1} , 3346 см^{-1} , 3264 см^{-1} и 1556 см^{-1} соответственно. В ИК-спектре лиганда имеется сильная полоса при 1678 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связи C=O амидной группы, в комплексе данная полоса смещается до 1614 см^{-1} . Также полоса валентных колебаний C-N связи зарегистрированная при 1583 см^{-1} у лиганда, в комплексе 1 смещается до 1575 см^{-1} и претерпевает изменения в интенсивности поглощения. Наличие валентных колебаний при 971 см^{-1} указывают на то, что металл также координируется через атом кислорода сульфатной группы. Появление новых полос, наблюдаемых при 548 см^{-1} и 427 см^{-1} соответствуют связям M-O и M-N. Это подтверждает образование комплекса между лигандом и металлом. Таким образом, ИК-спектроскопическое исследование показало, что лиганд координирует с металлом через азот амидной группы и кислород карбонильной группы. Образование комплекса приводит к изменению структуры лиганда, что подтверждается смещением полос поглощения в ИК-спектре.

1-таблица.

Основные частоты колебаний ИК-спектров лиганда и образованных комплексов, см^{-1}

Семикарбазид	$\text{C}_2\text{H}_8\text{CoN}_6\text{O}_6\text{S}$	$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{CuN}_6\text{O}_6\text{S}$	Параметры
3427 ν_{as}	3453 ν_{as}	3399 ν_{as}	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
3305 ν_{s}	3346 ν_{s}	3321 ν_{s}	$\nu(\text{NH}_2)$
3240 ν_{s}	3264 ν_{s}	3228 ν_{s}	$\nu(\text{NH})$
1678 ν_{s}	1614 ν_{s}	1634 ν_{s}	$\nu(\text{C=O})$
1583 ν_{s}	1575 ν_{s}	1603 ν_{s}	$\nu(\text{C-N})$
1525 δ	1556 δ	1547 δ	$\delta(\text{NH})$
1092 ν_{s}	1038 ν_{s}	1059 ν_{s}	$\nu(\text{N-N})$
	971 ν	972 ν	$\nu(\text{S=O})$
	620 ν	603 ν	$\nu(\text{S-O})$
	548 ν	545 ν	$\nu(\text{M-O})$
	427 ν	469 ν	$\nu(\text{M-N})$

Антисимметричные и симметричные валентные колебания ν_{as} , $\nu(\text{N-H})$ первичной амидной группы были зафиксированы в комплексе 2 при 3399 см^{-1} и 3321 см^{-1} соответственно. Сравнительный анализ ИК-спектров лиганда и комплекса 2 показал, что полосы валентных колебаний ν_{as} , $\nu(\text{N-H})$ группы NH_2 смещаются в низкочастотную область вследствие участия в образовании водородных связей. Незначительное изменение положения (смещение на 12 см^{-1}) средней широкой полосы $\nu(\text{NH})$ вторичной амидной группы, фиксируется в спектре комплекса 2 при 3228 см^{-1} , что касается деформационных колебаний группы NH, то смещение более заметное на 22 см^{-1} . Полоса поглощения валентных колебаний групп C-N претерпевают высокочастотное смещение

на 20 см^{-1} . В области 1635 см^{-1} наблюдается сильная полоса поглощения валентных колебаний C=O связи амид 1 со смещением в низкочастотную область на 44 см^{-1} для комплекса 2 вследствие координации карбонильного атома кислорода.

Интенсивная полоса поглощения валентных колебаний связи S=O обнаруженные при 972 см^{-1} и слабая полоса 603 см^{-1} для комплекса 2, отнесенная к ионной группе сульфатов указывает на то, что сульфат-анион имеет монодентатную связь с атомом металла и что сульфат-анион находится во внутренней сфере комплекса. Полосы, соответствующие валентным колебаниям связи M-O и M-N, проявлялись в области $545\text{--}469\text{ см}^{-1}$ для комплекса 2.

УФ-спектроскопия.

Семикарбазид демонстрирует невыраженный максимум поглощения при 265 нм . Этот максимум обычно соответствует переходам $\pi \rightarrow \pi^*$, которые характерны для сопряженных систем. Появление таких переходов связано с наличием карбонильной группы и аминогруппы в структуре молекулы. Эти функциональные группы создают условия для делокализации электронов, что и приводит к наблюдаемым электронным переходам. У металлокомплексов семикарбазида фиксируются схожие максимумы, однако первый максимум, зарегистрированный при 209 нм для комплекса $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{CH}_5\text{N}_3\text{O})_2]_n$ [1] и комплекса 2 соответственно имеют различную интенсивность, при схожести структур, что можно объяснить разностью конфигурации пространственного расположения атомов (разная симметрия) комплексов могут влиять на возможность осуществления определенных переходов. Более симметричный комплекс 2 имеет более низкую вероятность (или запрещенные переходы), вследствие чего максимумы менее интенсивные. В длинноволновой части УФ-спектра, при 656 нм для комплекса 2, фиксируются максимумы, соответствующие d-d переходам металлов. Эти переходы происходят между энергетическими уровнями d-орбиталей и зависят от природы металла, а также от его координационного окружения.

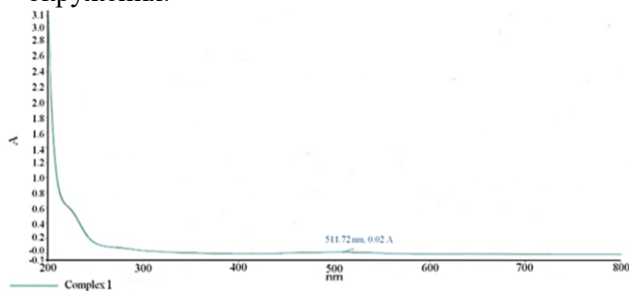


Рис. 1 УФ-спектры комплекса 1.

В комплексе 1 наблюдаются два максимума поглощения в УФ-видимом спектре при 232 нм и 511 нм. Максимум при 232 нм обусловлен $\pi \rightarrow \pi$ переходами в системе, содержащей карбонильную и амидную группы. Этот пик обусловлен $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом – электронным переходом между связывающими и разрыхляющими π -орбиталями сопряженной системы. Более длинноволновое положение этого максимума по сравнению с комплексом 2, возможно происходит потому, что в данном

комплексе присутствует более протяженная система сопряженных связей, что приводит к снижению энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода и смещению максимума в длинноволновую область. Вторым максимумом при 511 нм с низкой интенсивностью соответствует d-d переходам иона кобальта(II). Низкая интенсивность обусловлена запрещенностью по спину и симметрии этих переходов. Положение максимума в видимой области спектра характерно для октаэдрического окружения иона кобальта(II).

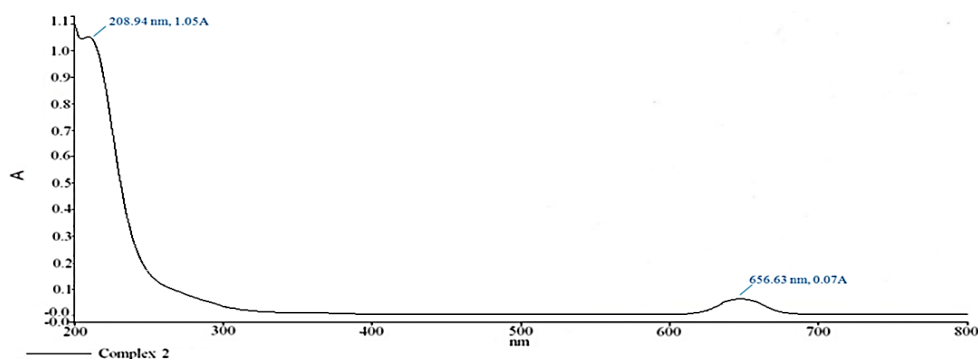


Рис.2. УФ-спектры комплекса 2.

Полученные результаты свидетельствуют, что все исследованные комплексы демонстрируют d-d переходы металлов, характеризующиеся низкой интенсивностью. Это типично для запрещенных по спину и симметрии переходов, характерных для многих комплексных соединений переходных металлов. Низкая интенсивность обусловлена малыми значениями молярного коэффициента экстинкции, что отражает низкую вероятность этих переходов. Примечательно сходство УФ-спектров комплексов 1 и 2, что напрямую коррелирует с их схожей структурой.

Комплексы $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{CH}_3\text{N}_3\text{O})_2]_n$ [1] и 2 проявляют максимумы поглощения в одной спектральной области, однако отличаются интенсивностью этих максимумов. Это указывает на то, что, несмотря на общую структурную основу, существуют вариации в электронном окружении центрального атома металла, влияющие на вероятность электронных переходов. Различие в интенсивности может быть обусловлено, например, различным стерическим влиянием лигандов или незначительными вариациями в длине связей металл-лиганд.

2-таблица

Данные УФ – спектроскопии для комплексных соединений 1,2

Отнесение пиков	Максимумы поглощения	
	Комплекс 1	Комплекс 2
$\lambda_{\text{макс}}, (\text{NH}), \text{нм}$	232	209
$\lambda_{\text{макс}}, (\text{d-d переходы Me}), \text{нм}$	511	656

Элементным анализом установлено содержание С, Н и N, S в полученных комплексах, содержание азота определяли методом Кьельдаля. По данным элементного анализа состав синтезированных комплексов отвечает формулам $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{CoN}_6\text{O}_6\text{S}$ и

$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{CuN}_6\text{O}_6\text{S}$ соответственно. Расхождения между найденными и расчетными значениями не превышают допустимых экспериментальных ошибок, что подтверждает правильность предложенных молекулярных формул.

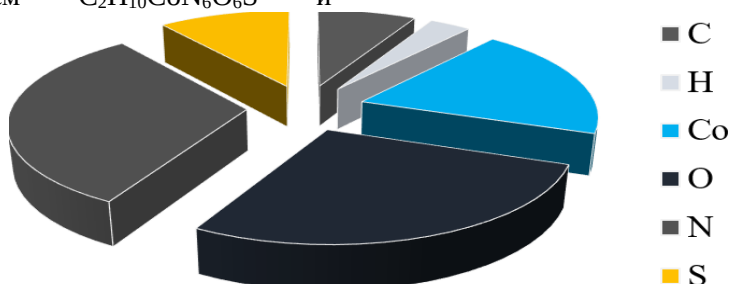


Рис. 3. Данные элементного анализа комплекса 1

Атомно-абсорбционной спектроскопией было определено содержание ионов комплексобразователя, что соответствует указанным формулам синтезированных соединений.

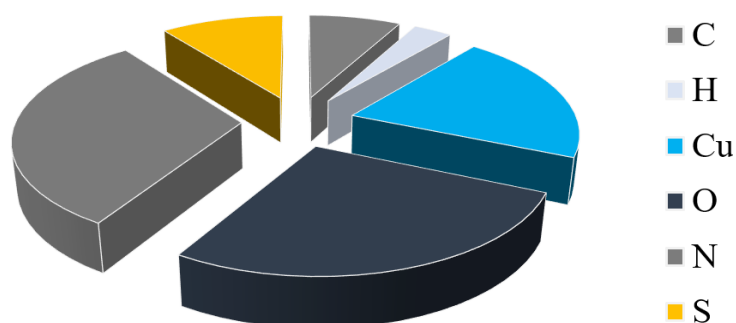


Рис. 4. Данные элементного анализа комплекса 2

3-таблица.

Данные элементного анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии смешанолигандных комплексов $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2]_n$ (1), $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2]$ (2)

Компл.	Найдено, %					Вычислено, %				
	C	H	N	S	Me	C	H	N	S	Me
1	7.81	3.16	27.83	10.58	19.17	7.88	3.28	27.54	10.51	19.32
2	7.93	3.20	27.76	10.01	20.88	7.76	3.23	27.13	10.36	20.52

Закключение. Комплексное применение методов ИК-, УФ-, атомно-абсорбционной спектроскопии и элементного анализа позволило подтвердить состав и особенности строения исследованных комплексов $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ с семикарбазидом. По данным ИК-спектроскопии установлено, что координация лиганда осуществляется через атом кислорода карбонильной группы и атом азота амидной группы, при этом сульфат-анион входит во внутреннюю координационную сферу комплекса. Анализ электронных спектров показал наличие характерных d-d-переходов,

соответствующих координационному окружению центральных атомов металлов. Результаты элементного и атомно-абсорбционного анализа подтвердили соответствие экспериментальных данных расчетным значениям, что свидетельствует о правильности предложенных формул исследованных соединений. Полученные результаты могут служить основой для дальнейших исследований физико-химических и биологических свойств координационных соединений семикарбазида.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Kerru, L. Gummidi, S. Maddila, K.K. Gangu, A Review on Recent Advances in Nitrogen-Containing Molecules and Their Biological Applications, *Molecules*, 2020, 25(8):1909 doi:10.3390/molecules25081909
2. N. Kerru, S.V.H.S. Bhaskaruni, L. Gummidi, S.N. Maddila, S. Maddila, B. Jonnalagadda, Recent advances in heterogeneous catalysts for the synthesis of imidazole derivatives, *Synth. Commun.* 2019, 49, 2437–2459. doi:10.1080/00397911.2019.1639755
3. N. Kerru, S.Maddila, S.B. Jonnalagadda, Design of carbon–carbon and carbon–heteroatom bond formation reactions under green conditions, *Curr. Org. Chem.* 2019, 23, 3156–3192 doi: 10.2174/1385272823666191202105820
4. C.T. Walsh, Nature loves nitrogen heterocycles, *Tetrahedron Lett.* 2015, 56, 3075–3081 doi: 10.1016/j.tetlet.2014.11.046
5. P. Kozyra, E. Humeniuk, Z. Karczmarzyk, A. Borzęcki, Anticancer Activity and Safety Profile of Novel 1-(4-Fluorophenoxyacetyl)-4-substituted Thio/Semicarbazide Derivatives, *Molecules*, 2025, 30(7):1576 doi: 10.3390/molecules30071576
6. J. R. Liu, E.Yu Jiang, C. B. Duan, L. Cheng, Z. Chen, Design, Synthesis, and Antifungal Activity of Melatonin Derivatives Containing a (Thio)Semicarbazide Group, *Journal of Pineal Research*, 2025, 77(2):e70038 doi: 10.1111/jpi.70038
7. K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, *Handbook of Vibrat. Spectr.* 2006. 1872-1892 doi:10.1002/0470027320.s4104
8. G.G. Hoffmann, «Infrared and Raman spectroscopy: principles and applications», *Analyt. and Bioanalyt. Chem.* 416, 2024. 1103–1104 doi: 10.1007/s00216-023-05123-6

Джандуллаева М.С., Бекчанов Б.Б., Эркаев А.У., Кучаров Б.Х. Влияние режима термической обработки на физико-химические свойства серпентинита Султануиздагского месторождения	137
Бобокулова О.С., Зулярова Н.Ш., Самадий М.А., Тожиев Р.Р., Усманов И.И., Кенжаев М.Э. Кинетические характеристики процесса разложения доломита азотной кислотой	140
5. Методы исследования, приборов и оборудования композиционных материалов	
Утемуратов Б.М., Тўраев Т.Б., Алламбергенов А.Дж. Табиий газни қувур орқали ташишда иссиқлик алмашинув жараёنларини интенсивлаштириш ва қурилмани танлаш	144
Radjabov O.I., Muinova N.B., Azimova L.B., Filatova A.V., Turaev A.S. Kollagen va inulin kompozitsiyasini molekulyar modellashirilishda strukturaviy xususiyatlar	147
Alimov A.F., Qurbanova L.M., Eshmamatova N.B., Akbarov X.I., Kuronboyev D.P., Norqobilova Sh.D., Ismoilova D.F. Po'lat korroziyasida mahalliy xom ashyolar asosida olingan yashil ingibitorlarning fizik-kimyoviy xususiyatlari	150
Orzikulov B.T., Xaydarova S.R. Poliakrilonitril asosida tarkibida sulfo guruh tutgan ion almashinuvchi materiallar sintezi	154
Алимджанова Дж.И., Бабаханова З.А. Оптимизация процесса измельчения керамической массы в шаровых мельницах	157
Axmedova M.F., Ubaydullayeva D.H. Trikotaj matolarining ko'p davrli cho'zilish deformatsiyasini aniqlashda sinov ko'rsatkichlarini optimallashtirish	160
Ergashev M.A., Qulmatov R.B. Markazdan qochma konsentratorda oltin va kumushni ajratib olishda yuvuvchi suv bosimi, pulpa qattiqligi va oziq sarfining ta'siri	162
Тажиева Г.Р., Сафаров А.Р. Спектроскопическое исследование комплексов Co(II) и Cu(II) с семикарбазидом	165
Djumayeva M.S., Amonov M.R. Modifikatsiyalangan va bo'yalgan matolarning mikroskopik tahlili	169
Abdullayeva G.A. Kobalt(II) ning 2-merkaptobenzotiazol bilan kompleks birikmasining sintezi va tadqiqoti	171
6. Проблемные обзоры	
Холмуродова Д.К., Негматова К.С., Иброхимова Д.М. Анализ состояние технологии и применения хлопкового линта и основание требование к хлопковой целлюлозы на их основе для ацетилирования (Краткий обзор)	175
Каримов Ш.А., Шакиров Ш.М., Мирзарахимова З.Б. Отходы резиновых производств – перспективный материал для создания новых изделий	179
Кабулова Л.Б., Оразимбетова Г.Ж. Фазовые превращения в портландцементе при введении механоактивированного глинистого сланца	182
Razzoqov H.Q., Amonov M.R., Askarova G.A. Shofirkon bentoniti va sapropel asosidagi kompozitsion sorbentlarni shakllantirish hamda ularning koagulyant va polimer flokulyantlar ishtirokida sanoat oqova suvlarini tozalash samaradorligini tadqiq etish	185
Suyarova D.A., Erbo'tayev D.Sh., Djurayev T.A., Usmonov F.D. Indol-3-sirka kislotasi va aminokislotalar asosida sintez qilingan yangi amid hosilalarining arpa (Hordeum Vulgare L.) o'sishi va rivojlanishiga biologik ta'siri	188
Холмуродова Д.К., Негматова К.С. Изучение и анализ влияния органоминеральных ингредиентов и технологических фатеров на процесс ацетилирования. <i>Краткий обзор</i>	192
Файзиев М.М., Каршиев М. Газ ва суюқликларни чуқур тозалашга мўлжалланган анизотроп структурали филтрлар олишнинг илғор технологиялари тахлили	195
Panjiyev A.X. Kalsiy siyanamidini olish jarayonining kinetik tahlili	199
Gulova M., Bo'rixonov B., Sapayev F. Monoxlorsirka kislotasining butil efirining uchlamchi aminlar bilan kvaternizatsiya reaksiyalarini o'rganish	201
Kasimova A.B., Yoqubjonova O'F. Antibakterial materiallar asosida erkaklar uchun zamonaviy sport kostyumini ishlab chiqish (tennis sporti misolida)	205