

December 2018

Mixed amoid complexes of magnesium nitrate

Tohir Azizovich Azizov

Institute of General and Inorganic Chemistry, Tashkent, Uzbekistan, joxa86@mail.ru

Zulfiya Kozhaboevna Dzhumanazarova

Institute of General and Inorganic Chemistry, Tashkent, Uzbekistan, zulya19_86@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

Recommended Citation

Azizov, Tohir Azizovich and Dzhumanazarova, Zulfiya Kozhaboevna (2018) "Mixed amoid complexes of magnesium nitrate," *Chemistry and Chemical Engineering*: Vol. 2018 : No. 3 , Article 13.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2018/iss3/13>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Chemistry and Chemical Engineering by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

MIXED AMOID COMPLEXES OF MAGNESIUM NITRATE

Tohir Azizovich AZIZOV (joxa86@mail.ru), Zulfiya Kozhaboevna DZHUMANAZAROVA (zulya19_86@mail.ru)
Institute of General and Inorganic Chemistry, Tashkent, Uzbekistan

The synthesis of mixed amid of complexed compounds of magnesium nitrate with formamide, carbamide and tiocarbamide was performed in this study. The composition, individual as well as methods of formamide, carbamide, tiocarbamide and nitrate fragment molecule coordination are offered. The methods of coordination organic ligands, central ion coordination environment and thermal behavior of synthesized compounds were proved by oscillation spectroscopy methods.

Keywords: coordination compound, composition, synthesis, IR-spectrum, analyses, termic behaviour.

СМЕШАННОАМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИТРАТА МАГНИЯ

Тоҳир Азизович АЗИЗОВ (joxa86@mail.ru), Зулфия Қожабоевна ДЖУМАНАЗАРОВА (zulya19_86@mail.ru)
Институт общей и неорганической химии, Ташкент, Узбекистан

Синтезированы комплексные соединения нитрата магния с формамидом, карбамидом и тиокарбамидом. Установлены состав, индивидуальность, способы координации молекул формамида, карбамида, тиокарбамида и нитратного фрагмента. Методами колебательной спектроскопии и термического анализа доказаны способы координации органических лигандов, окружение центрального иона и термическое поведение синтезированных соединений.

Ключевые слова: комплексные соединения, состав, синтез, методы анализов, ИК-спектры поглощения, термолиз.

MAGNIY NITRATNING ARALASH AMIDLI KOMPLEKSLARI

Tohir Azizovich AZIZOV (joxa86@mail.ru), Zulfiya Kozhaboevna DJUMANAZAROVA (zulya19_86@mail.ru)
Umumiy va noorganik kimyo instituti, Toshkent, O'zbekiston

Magniy nitratning formamid, nitrokarbamid va nikotinamid bilan kompleks birikmalari sintez qilingan. Olingan komplekslarning tarkibi, individualligi, formamid, karbamid, tiokarbamid molekularini va nitrat fragmentlarini koordinatsiyalanish usullari aniqlangan. Tebranish spektroskopiyasi va termik analiz metodlari orqali organik ligandlarning koordinatsiyalanish uslublari, markaziy ionning qurshovi va termik xususiyatlari o'rganilgan.

Kalit so'zlar: kompleks birikma, tarkib, sintez, analiz usullari, IQ-spektr yutilishi, termik xususiyat.

Введение

Одной из актуальных задач современной химии является синтез новых химических соединений, обладающих эффективными свойствами для использования в сельском хозяйстве. Особый интерес из таких комплексов представляют смешаннолигандные соединения металлов с витаминами, которые представляют собой новый класс биологически активных соединений. Многочисленные работы по исследованию координационных соединений р, d, и f-металлов с амидами кислот посвящены комплексам с однородными лигандами. К началу наших исследований не имелись данные по смешаннолигандным координационным соединениям нитратов металлов. Не показаны причины конкурентной координации лигандов, нитратного аниона и молекул воды вокруг центрального атома. Для решения этих проблем в качестве комплексообразователя нами выбран нитрат магния, поскольку по изменению природы анионов кислот удобно судить об их способности к комплексообразованию. В качестве органических лигандов использовали формамид, карбамид, тиокарбамид [1, 2]

Объекты и методы исследования

Для синтеза координационных соединений нами выбран механохимический способ, так как он не требует дефицитных органических растворителей и позволяет за короткое время синтезировать комплексы различного состава с

большим выходом. Синтез проведён согласно методике [3].

Анализ синтезированных соединений на содержание магния проводили согласно [4]. Азот определялся по методу Дюма [5], углерод и водород сжиганием в токе кислорода (табл.1). Для установления индивидуальности синтезированных соединений снимали дифрактограммы на установке ДРОН-2.0 с Cu-анткатодом [6]. ИК-спектры поглощения записывали в области 400-4000 см⁻¹ на спектрометре AVATAR-360 фирмы «Nicolet». Термический анализ проводили на дериватографе системы F.Paulik- J.Paulik-L.Erdey [7] со скоростью 9 град/мин и навеской 0.102-0.143 г при чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-200, ДТА, ДТГ-1/10. Запись осуществляли в атмосферных условиях. Держателем служил платиновый тигель диаметром 10 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al₂O₃.

Комплекс состава Mg(NO₃)₂·HCONH₂·CO(NH₂)₂ синтезирован путем интенсивного перемешивания 2.3612 г (0.009 моль) Mg(NO₃)₂·6H₂O с 0.405 г (0.009 моль) формамида и 0.54 г (0.009 моль) карбамида в агатовой ступке в течение 3 часов. Выход составляет 96.54%.

Соединение состава Mg(NO₃)₂·HCONH₂·CS(NH₂)₂·2H₂O синтезировано путем интенсивного перемешивания 2.3612 г (0.009 моль) гексагидрата нитрата магния с 0.405 г (0.009 моль) формамида и 0.684 г (0.009 моль) тиокарбамида в агатовой ступке при комнатной температуре в

Таблица 1

Результаты элементного анализа комплексных соединений нитрата магния с двумя амидами

Соединение	Химический состав элементов соединений, %							
	Mg		N		C		H	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CO(NH_2)_2$	9.76	9.59	27.2	27.63	9.66	9.48	2.56	2.78
$Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CS(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$	7.88	7.95	22.8	22.92	7.95	7.86	3.54	3.63

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий свободных молекул формамида, карбамида, тиокарбамида и их комплексных соединений с нитратом магния

Соединения	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
$Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CO(NH_2)_2$	16,32	21	5,26	11	2,99	13	2,03	13	1,595	13
	15,73	21	5,15	13	2,95	17	2,02	13	1,577	13
	13,35	37	4,99	13	2,88	13	1,990	13	1,571	13
	13,19	28	4,82	13	2,79	13	1,965	13	1,566	13
	11,91	31	4,67	19	2,76	13	1,952	13	1,554	13
	11,02	16	4,55	19	2,74	13	1,936	13	1,544	13
	10,50	12	4,35	9	2,71	15	1,917	13	1,519	13
	9,98	19	4,29	22	2,66	15	1,907	13	1,511	13
	9,80	19	4,19	17	2,61	13	1,872	13	1,506	13
	9,58	11	4,14	22	2,56	13	1,861	13	1,498	13
	9,22	13	4,06	22	2,50	16	1,856	13	1,481	13
	8,82	13	4,00	11	2,47	13	1,833	13	1,469	12
	8,65	17	3,92	10	2,44	13	1,824	13	1,455	15
	8,48	17	3,89	13	2,40	13	1,813	15	1,436	13
	8,14	17	3,84	13	2,37	13	1,805	15	1,431	13
	7,45	100	3,78	13	2,36	13	1,785	13	1,428	13
	7,35	9	3,70	13	2,33	13	1,741	15	1,420	13
	6,98	13	3,64	13	2,28	13	1,732	13	1,411	13
	6,70	13	3,56	19	2,25	13	1,719	13	1,393	13
	6,49	13	3,47	16	2,21	13	1,705	13	1,387	13
6,22	13	3,40	16	2,19	16	1,694	15	1,379	13	
6,11	9	3,34	16	2,17	16	1,685	27	1,369	15	
5,88	9	3,27	16	2,15	16	1,665	15	1,364	13	
5,71	9	3,20	16	2,13	13	1,644	13	1,354	13	
5,64	9	3,16	16	2,11	13	1,637	13	1,343	13	
$Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CS(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$	15,96	4	5,82	7	3,06	42	2,15	5	1,676	2
	15,09	7	5,74	5	3,01	10	2,11	3	1,665	2
	14,22	7	5,68	5	2,93	17	2,07	2	1,641	4
	13,86	7	5,46	4	2,90	3	2,02	6	1,632	4
	12,59	7	5,20	6	2,83	24	1,991	2	1,611	2
	12,16	7	4,91	3	2,72	8	1,967	4	1,566	2
	11,02	4	4,78	3	2,63	2	1,926	9	1,556	3
	10,50	5	4,59	4	2,61	2	1,881	4	1,491	2
	8,82	4	4,43	77	2,51	20	1,854	6	1,459	2
	8,02	3	4,22	92	2,46	17	1,841	2	1,419	4
	7,85	3	3,92	8	2,41	11	1,816	3		
	7,48	3	3,77	100	2,35	2	1,774	5		
	7,35	3	3,46	31	2,30	8	1,760	8		
	7,01	3	3,37	4	2,27	7	1,753	5		
	6,44	6	3,24	4	2,21	2	1,695	2		
5,97	5	3,11	33	2,18	12	1,687	3			

течение 3 часов. Выход продукта составляет 95.10%.

Результаты и обсуждение

Сравнением межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей свободных молекул формамида, карбамида, тиокарбамида, гексагидрата нитрата магния и координационных соединений составов $Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CO(NH_2)_2$, $Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CS(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ показано, что новые координационные

соединения существенно различаются между собой и от подобных им исходных соединений. Следовательно, синтезированные комплексы нитрата магния имеют индивидуальные кристаллические решетки.

Исследованы ИК-спектры поглощения свободных молекул лигандов и синтезированных соединений. Сравнением ИК-спектров поглощения свободных молекул лигандов и комплексных соединений составов $Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CO(NH_2)_2$ найдены частоты при 3434,

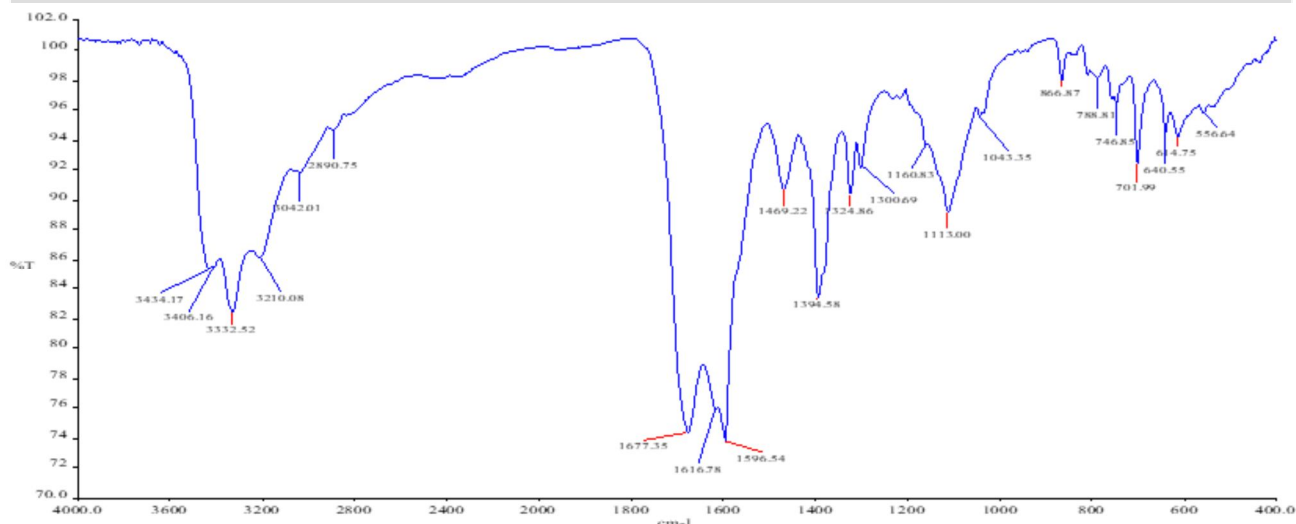


Рис. 1. ИК-спектр поглощения комплексного соединения нитрата магния с формамидом и карбамидом состава $Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CO(NH_2)_2$.

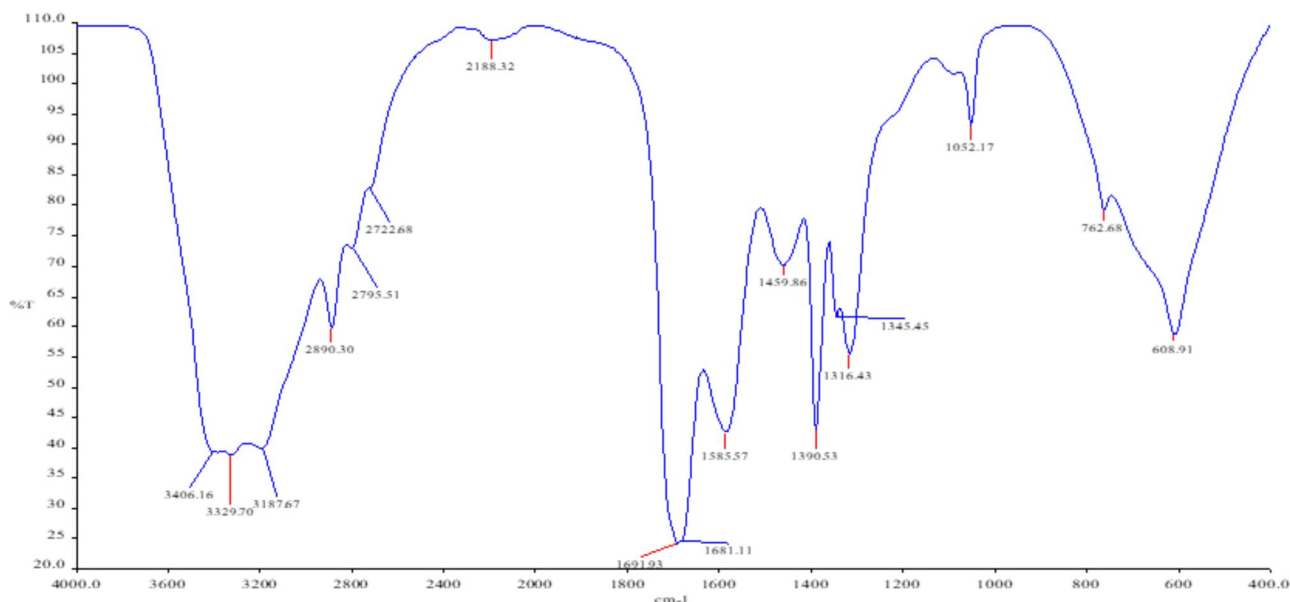


Рис. 2. ИК-спектр поглощения комплексного соединения нитрата магния с фармамидом и тиокарбамидом состава $Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CS(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$.

3406, 3332, 2890, 1677, 1616, 1596, 1469, 1394, 1160, 1043, 866, 788, 746, 614, и 556 cm^{-1} . Для соединений $Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CS(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ найдены частоты при 3406, 3329, 3187, 1691, 1681, 1585, 1459, 1390, 1316, 1052, 762, 608 cm^{-1} . Представленными комплексными соединениями показано, что во всех случаях молекулы формамида, карбамида координируются через атом кислорода карбонильной группы. Молекула тиокарбамида координируется через атом серы тио-группы. Молекулы воды во всех случаях удерживаются за счет водородной связи. Анионы азотной кислоты координируются с ионами магния.

Изучено термическое поведение синтезированных соединений. На кривой ДТА дериватограммы соединения $Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CO(NH_2)_2$ отмечены четыре эндотермических эффекта при 110, 195, 294, 740 и четыре экзотер-

мических эффекта при 358, 404, 446, $630 \text{ }^\circ\text{C}$. Характер последующих термоэффектов обусловлен удалением координированной молекулы формамида и распадом молекулы карбамида и двух нитратных фрагментов. В диапазонах температур 70-173, 173-240, 240-338, 338-375, 375-422, 422-480, 480-740 $^\circ\text{C}$ потеря массы составляют 5.91; 6.64; 27.39; 1.66; 1.24; 1.49; 36.10; 8.07%. Общее уменьшение массы в интервале температур 70-840 $^\circ\text{C}$ по кривой термогравиметрии составляет 88.5%. На кривой нагревания соединения состава $Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CS(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ обнаружены шесть эндотермических эффектов при 110, 176, 218, 254, 327, 689 и три экзотермических эффектов при 406, 426, 473 $^\circ\text{C}$. Первый эндоэффект соответствует плавлению комплексного соединения. Характер последующих термоэффектов обусловлен фрагментным распадом координированных молекул формамида, тиокар-

Таблица 3

Дериватографические данные термолита комплексов нитрата магния с двумя амидами

Соединение	Температурный интервал эффекта, °С	Пик эффекта, °С	Убыль массы, %	Общая убыль массы	Природа эффектов	Образующиеся соединения
$Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CO(NH_2)_2$	70-173	110	5.91	5.91	Эндотермическая	Продукт термолита
	173-240	195	6.64	12.55	Эндотермическая	Продукт термолита
	240-338	294	27.39	39.94	Эндотермическая	Продукт термолита
	338-375	358	1.66	41.60	Экзотермическая	Продукт термолита
	375-422	404	1.24	42.84	Экзотермическая	Продукт термолита
	422-480	446	1.49	44.33	Экзотермическая	Продукт термолита
	480-689	630	36.10	80.43	Экзотермическая	Продукт термолита
$Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CS(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$	640-840	740	8.07	88.5	Эндотермическая	Продукт термолита
	60-162	110	11.72	11.72	Эндотермическая	$Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CS(NH_2)_2$
	162-198	176	1.64	13.36	Эндотермическая	Продукт термолита
	198-228	218	6.56	19.92	Эндотермическая	Продукт термолита
	228-331	254	34.43	54.35	Эндотермическая	Продукт термолита
	331-366	327	2.46	56.81	Эндотермическая	Продукт термолита
	366-412	406	2.41	59.22	Экзотермическая	Продукт термолита
	412-456	426	0.49	59.71	Экзотермическая	Продукт термолита
	456-508	473	4.92	64.63	Экзотермическая	Продукт термолита
	508-654	690	19.69	84.32	Экзотермическая	Продукт термолита
654-755	689	1.89	86.21	Эндотермическая	Продукт термолита	

бамида и двух нитратных групп. В интервале температур 60-162, 162-198, 198-228, 228-331, 331-366, 366-412, 412-456, 456-508, 508-755 °С по кривой термогравиметрии потеря массы составляет 86.21%. (табл. 3)

Заключение

Разработаны условия синтеза и выделены в твердом состоянии комплексные соединения нитрата магния с формамидом, карбамидом и

тиокарбамидом. С помощью, колебательной спектроскопии, дериватографического анализом доказаны индивидуальность, способы координации молекул формамида, карбамида, тиокарбамида, нитратных фрагментов и термическое поведение синтезированных соединений. Центральный атом окружен шестью атомами кислорода и имеет геометрическую конфигурацию искаженного октаэдра.

REFERENCES

1. Azizov O.T., Meldebekova S.U., Azizov T.A. About the opportunity of using carbon acids for sewage treatment from ions of heavy metals Coordination chemistry division of inorganic chemistry. *The 228th ACS National meeting*. Philadelphia, 2004. p. 459.
2. Khasanov SH.B. *Raznoligandnyye koordinatsionnyye soyedineniya stearatov kobal'ta (II), nikel'ya (II) i medi (II): Diss. kand. khim. nauk.* [Multi-ligand coordination compounds of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) stearates. PhD diss.]. Tashkent, 2011. 124 p.
3. *Pryamoy sintez koordinatsionnykh soyedineniy soyedineniy* [Direct synthesis of coordination compounds]. Kiyev, Vent Publ., 1997. 175 p.
4. Ibragimova M.R., Azizov T.A., Khasanov SH.B. Sintez i issledovaniye smeshannokarbamidnykh koordinatsionnykh soyedineniy nikotinatov magniya i kal'tsiya [Synthesis and study of mixed carbamide coordination compounds of magnesium and calcium nicotines]. *Khimicheskaya promyshlennost'*, 2015, no. 4, pp. 176-182.
5. Prishibl P. *Kompleksy v khimicheskoy analize*. [Complexes in chemical analysis]. Moscow, IL Publ., 1960. 420 p.
6. Klimova V.A. *Osnovy mikrometoda analiza organicheskikh soyedineniy* [Fundamentals of the micromethod of analysis of organic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1967. 358 p.