

June 2019

Benzamide coordination compounds of magnesium nicotinate

Ibragimova Mavluda

Institute of General and Inorganic Chemistry, Uzbekistan, mavluda@gmail.com

Ibadullayeva Tursunoy

Nukus State Pedagogical Institute, Uzbekistan, tursinay83@inbox.ru

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

Recommended Citation

Mavluda, Ibragimova and Tursunoy, Ibadullayeva (2019) "Benzamide coordination compounds of magnesium nicotinate," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2019 : No. 2 , Article 7. Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2019/iss2/7>

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 sh.erkinov@edu.uz.

BENZAMIDE COORDINATION COMPOUNDS OF NICOTINATE MAGNESIUM

Mavluda IBRAGIMOVA¹(mavluda@gmail.com), Tursunoy IBADULLAYEVA²(tursinay83@inbox.ru)

¹Institute of General and Inorganic Chemistry, Uzbekistan
²Nukus State Pedagogical Institute, Uzbekistan

The synthesis of benzamide coordination compounds of magnesium nicotinate by a mechanochemical method was carried out. The optimal component ratios and the time of the reactions were established. The composition of the synthesized compounds is established by the method of elemental analysis. A comparison of the interplanar distances and the relative intensities of magnesium nicotinate, formamide molecules, acetamide, benzamide, and the synthesized complexes shows that the new coordination compounds differ from each other, as well as from the initial components. Therefore, the compounds have an individual crystal lattice. The method of coordination of amide molecules, the environment of the central ion has been proved by IR spectroscopy. The molecules of formamide, acetamide and benzamide are coordinated with the central atom through an oxygen atom, the nicotinate fragment binds to the central atom bidentate. The thermal behavior of benzamide coordination compounds was investigated by derivatographic analysis. It was established that the step decomposition of the synthesized compounds with several endo- and exoeffects corresponding to the decomposition of the constituent parts of the complexes.

Keywords: nicotinate magnesium, benzamide compounds, coordination, IR spectra, thermal behavior.

БЕНЗАМИДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКОТИНАТА МАГНИЯ

Мавлуда Рузметовна ИБРАГИМОВА¹(mavluda@gmail.com), Турсунуй Абдуллаевна ИБАДУЛЛАЕВА²(tursinay83@inbox.ru)

¹Институт общей и неорганической химии, Узбекистан
²Нукусский государственный педагогический институт, Узбекистан

Осуществлен синтез бензамидных координационных соединений никотината магния механохимическим способом. Установлены оптимальные соотношения компонентов и время протекания реакций. Состав синтезированных соединений установлен методом элементного анализа. Сравнением межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей никотината магния, молекул формамида, ацетамида, бензамида и синтезированных комплексов показано, что новые координационные соединения отличаются между собой, а также от исходных компонентов. Следовательно, соединения имеют индивидуальную кристаллическую решетку. Методом ИК спектроскопии доказаны способы координации молекул амидов, окружение центрального иона. Молекулы формамида, ацетамида и бензамида координируются с центральным атомом через атом кислорода, никотинатный фрагмент связывается с центральным атомом бидентантно. Термическое поведение бензамидных координационных соединений исследовано дериватографическим анализом. Установлено, ступенчатое разложение синтезированных соединений с несколькими эндо- и экзоэффектами, соответствующим разложению составных частей комплексов.

Ключевые слова: никотинат магния, бензамидные соединения, координация, ИК спектры, термическое поведение.

MAGNIY NIKOTINATNING BENZAMIDLI KOORDINATSION BIRIKMALARI

Mavluda Ro'zmetovna IBRAGIMOVA¹(mavluda@gmail.com), Tursunoy Abdullayevna IBADULLAYEVA²(tursinay83@inbox.ru)

¹Umumiy va noorganik kimyo instituti, O'zbekiston
²Nukus davlat pedagogika instituti, O'zbekiston

Magniy nikotinatning benzamidli kompleks birikmalari mehanokimyoviy usulda sintez qilingan. Reaksiya sodir bo'lish vaqti va dastlabki komponentlarning optimal nisbatlari tadqiq qilingan. Sintez qilingan birikmalarning tarkibi element analiz usuli orqali aniqlangan. Magniy nikotinat, formamid, acetamid, benzamid va sintez qilingan komplekslarning o'zaro tikisliklari orasidagi masofalari va nisbiy sezgirliklarini solishtirish asosida, yangi koordinatsion birikmalarning individual kristall panjaraga ega ekanligi tasdiqlangan. IQ-spektroskopiya metodi bilan amid molekularining koordinatsiyalanish usullari, markaziy ion qurshovi isbotlangan. Formamid, acetamid, benzamid molekulari markaziy atom bilan karbonil guruhining kislorod atomi orqali koordinatsiyalanadi, nikotinat fragmenti markaziy atomga bidentant bog'lanadi. Derivatografik analiz usuli orqali benzamidli koordinatsion birikmalarning termik hususiyatlari tadqiq qilingan. Derivatogrammalar kompleks birikmalar tarkibiy qismlarining parchalanishiga mos keladigan bir necha endo- va eqzo- effektlar bilan xarakterlanadi.

Kalit so'zlar: koordinatsiya, markaziy atom, individuallik, IK-spektr yutilishi, termik hususiyat.

Введение

Разработка условий синтеза новых химических соединений и материалов, обладающих полезными свойствами для их использования в сельском хозяйстве, является одной из актуальных задач современной химии. Координационные соединения металлов, обладая рядом специфических свойств, нашли широкое практическое использование в различных отраслях народного хозяйства. Свойства координационных соединений зависят от электронных, стереохимических, кинетических и термодинамических характеристик. Амиды карбоновых кислот, в частности, формамид (ФА), ацетамид (АА), бензамид (БА) и анион никотиновой кислоты в своем составе содержат донорные атомы, которые способствуют образованию координационных соединений с ионами металлов. Кроме того, электронное строение, свойства амидов и аниона никотиновой кислоты исключительно интересны по многим причинам. Прежде всего,

эти группы входят в качестве основного структурного элемента в состав большого числа синтетических и природных соединений. Они участвуют во многих биологических, каталитических процессах и используются как селективные комплексообразователи и экстрагенты металлов. Именно поэтому представители указанного класса соединений давно привлекали внимание исследователей в качестве органических лигандов [1-6]. Учитывая то, что магний образует хлорофилл посредством координации с четырьмя органическими лигандами, представляется важным исследование координационных соединений карбоксилата магния с амидами.

Объекты и методы исследования

Для синтеза разноамидных координационных соединений в качестве комплексообразователя использовали никотинат магния $Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$, а в качестве лигандов ис-

Таблица 1

Результаты элементного анализа бензамидных координационных соединений никотината магния

Соединение	Содержание элементов, %							
	Ме		N		C		H	
	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.
$Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot HCONH_2 \cdot C_3H_6CONH_2 \cdot 0,5H_2O$	5,53	5,48	12,60	12,63	54,29	54,14	4,49	4,62
$Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot C_3H_6CONH_2$	5,38	5,42	12,58	12,49	56,08	56,21	4,57	4,49

пользовали формаид (ФА), ацетаид (АА), бензаид (БА). Нами для синтеза координационных соединений выбран механохимический метод синтеза, так как в настоящее время механохимический синтез широко применяется в координационной химии [7, 8].

Для проведения химической реакции исходные вещества (никотинат магния: лиганд1: лиганд2) брались в мольных соотношениях 1:1:1. Для определения оптимальных условий проведения реакций, проведены механохимические реакции в шаровой мельнице с продолжительностью 0,25; 0,5; 0,75 часов при использовании 1 и 2 рабочих тел (стальные шарики диаметром 20 мм). После каждого цикла снимались рентгенограммы полученных соединений, и проводилось сравнение с дифрактограммами исходных лигандов. Определено, что дифрактограммы соединений полученных при продолжительности реакции 0,5 и 0,75 часов отличны от дифрактограмм исходных веществ и одинаковы между собой. Исходя из этого, оптимальными условиями проведения механохимических реакций в шаровой мельнице приняты следующие условия: продолжительность реакции 0,5 часов, количество рабочих тел 1 (стальной шар диаметром 20 мм).

Соединение состава $Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot HCONH_2 \cdot C_3H_6CONH_2 \cdot 0,5H_2O$ получено путем перемешивания 0,3045 г (0,001 моль) дигидрата никотината магния с 0,045 г (0,001 моль) формаида и 0,2423 г (0,001 моль) бензаида при комнатной температуре в продолжение 33 минут. Выход продукта составляет 73,2 %

Комплекс состава $Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot C_3H_6CONH_2$ синтезирован путем интенсивного перемешивания 0,3045 г (0,001 моль) дигидрата никотината магния с 0,059 г (0,001 моль) ацетаида и 0,2423 г (0,001 моль) бензаида в шаровой мельнице при комнатной температуре в течение 32 минут. Выход продукта составляет 70,8 %.

Количество металла в синтезированных соединениях определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре марки повАА 300 фирмы Analitik Jena AG (Германия) [9]. Азот определялся по микрометоду Дюма, углерод и водород сжиганием в токе кислорода [10] (табл. 1). Для установления индивидуальности синтезированных комплексных соединений сни-

мались рентгенограммы на рентгеновском дифрактометре «Дрон-2,0» [11]. Для расчета межплоскостных расстояний использовались таблицы [12], а относительная интенсивность линии I/I_1 , определялась в процентах от наиболее сильно выраженного рефлекса в максимуме.

ИК-спектры поглощения записывали в области 400-4000 cm^{-1} на спектрометре ИК Фурье System-2000 фирмы «Perkin Elmer» с применением методики прессования образцов с KBr.

Термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей [13] со скоростью 10 град/мин и навеской 0,1 г. при чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-100, ДТА-1/10, ДТГ-1/10. Запись проводили при атмосферных условиях с постоянным удалением газовой среды с помощью водоструйного насоса. Держателем служил платиновый тигель диаметром 7 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al_2O_3 .

Результаты и обсуждение

Сравнение основных межплоскостных расстояний (d , Å) и относительных интенсивностей (I , %) линий свободных молекул формаида – 0,55 (100), ацетаида – 5,58 (100), бензаида – 4,14 (100) и новых бензамидных комплексов никотината магния составов: $Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot HCONH_2 \cdot C_3H_6CONH_2 \cdot 0,5H_2O$ – 3,05 (100), $Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot C_3H_6CONH_2$ – 8,61 (100) показывает, что они существенно отличаются между собой и от подобных им исходных компонентов. Следовательно, синтезированные бензамидные комплексные соединения являются индивидуальными химическими веществами (табл. 2).

ИК-спектр поглощения свободной молекулы формаида (ФА) характеризуется полосами при 3369, 3296 – $\nu(NH_2)$, 3173- 2 $\delta(NH_2)$, 2867- $\nu(CH)$, 1667- $\nu(CO)$, 1594 – $\delta(NH_2)$, 1370- $\delta(CH)$, 1385- $\nu(CN)$, 1031- $\nu(NH_2)$, 583- $\delta(OCN)$ cm^{-1} .

Ацетаид: 3377- $\nu(NH_2)$, 3191-2 $\delta(NH_2)$, 1674- $\nu(C=O)$, 1612- $\delta(NH_2)$, $\nu(CO)$, 1395- $\nu(CN)$, 1354- $\delta(CH_3)$, 1150- $\rho(NH_2)$, 1047- $\rho(CH_3)$, 1005- $\nu(C-C)$, 872- $\nu(C-C)$, 582- $\delta(NCO)$ и 465- $\delta(CCN)$ cm^{-1} .

В ИК-спектре поглощения некоординированной молекулы бензаида (БА) обнаружены частоты при 3367 - $\nu(NH_2)$, 3172 - 2 $\delta(NH_2)$, 3059 - $\nu(CH)$, 2885 - $\nu(CH)$, 2779 - $\nu(CH)$, 1954, 1893,

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий бензамидных координационных соединений никотината магния

Соединение	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
$Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot HCONH_2 \cdot C_6H_5CONH_2$	13,77	4	4,38	63	2,67	6	1,984	6	1,573	4
	12,81	2	4,22	34	2,64	24	1,961	8	1,558	3
	12,17	3	4,17	17	2,54	11	1,946	16	1,549	4
	11,13	32	4,14	5	2,49	14	1,928	9	1,537	5
	9,98	2	3,96	96	2,47	17	1,897	27	1,515	5
	9,11	4	3,76	17	2,42	8	1,883	13	1,503	5
	8,51	75	3,71	12	2,38	4	1,840	8	1,489	5
	7,91	3	3,61	5	2,35	18	1,819	3	1,488	5
	6,53	25	3,51	76	2,31	32	1,775	6	1,464	5
	6,31	3	3,37	55	2,26	4	1,770	6	1,451	3
	6,13	3	3,29	29	2,25	4	1,747	6	1,441	2
	5,80	6	3,27	33	2,22	3	1,729	3	1,423	3
	5,61	19	3,13	73	2,19	3	1,701	7	1,411	2
	5,52	17	3,05	100	2,17	28	1,679	5	1,400	5
	5,35	4	2,97	85	2,14	5	1,671	5	1,393	3
	5,07	5	2,95	3	2,13	10	1,654	11	1,381	3
	4,95	55	2,87	6	2,11	2	1,637	10	1,364	5
	4,81	5	2,81	42	2,05	9	1,617	4	1,332	2
	4,67	6	2,78	11	2,03	3	1,595	3	1,311	2
	4,61	23	2,72	12	2,01	2	1,586	2	1,303	3
$Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot C_6H_5CONH_2$	13,77	2	3,66	2	2,45	13	1,832	5	1,504	4
	13,27	40	3,56	28	2,42	6	1,812	3	1,488	3
	11,02	25	3,51	39	2,35	17	1,769	5	1,461	4
	8,61	100	3,37	34	2,31	24	1,746	4	1,456	4
	6,47	21	3,29	17	2,25	3	1,729	3	1,425	4
	5,81	22	3,24	3	2,22	4	1,723	3	1,421	3
	5,62	12	3,12	60	2,16	18	1,699	4	1,400	5
	5,37	11	3,05	90	2,13	8	1,682	4	1,393	2
	5,20	3	2,97	60	2,05	5	1,653	6	1,381	1
	4,94	27	2,88	10	2,02	3	1,637	8	1,361	4
	4,61	11	2,81	49	1,987	4	1,616	2	1,334	1
	4,38	41	2,77	7	1,959	7	1,593	2	1,327	1
	4,82	43	2,71	12	1,942	10	1,566	2	1,312	1
	3,96	87	2,68	4	1,928	4	1,542	5	1,303	3
	3,75	8	2,63	13	1,893	27	1,537	4	1,297	1
	3,71	6	2,54	9	1,882	9	1,516	3		

1810, 1672 - $\nu(C=O)$, 1622 - $\delta(NH_2)$, 1577 - ν_K , 1449 - ν_K , 1394 - $\nu(CH)$, 1297, 1179, 1142 - $\nu(NH)_2$, 1122, 1024, 918, 848, 809, 769, 683, 633, 547 и 411 cm^{-1}

Анализ ИК-спектров свободных молекул лигандов и синтезированных соединений показывает, что в координированных молекулах формамида и ацетамида частота валентного колебания C=O группы понижается на 7-14 cm^{-1} соответственно, а частота поглощения C-N группы повышается 7-40 cm^{-1} , что указывает на коор-

динацию формамида и ацетамида с центральным ионом через атом кислорода карбонильной группы (рис. 1).

В ИК-спектрах поглощения молекулы бензамида наблюдаются изменения характеристических частот в области валентных колебаний связи C=O, C-N и колебаний кольца. В свободной молекуле бензамида эти частоты проявляются в виде полос пропускания 1672, 1577, 1024, 703 cm^{-1} , а в бензамидных координацион-

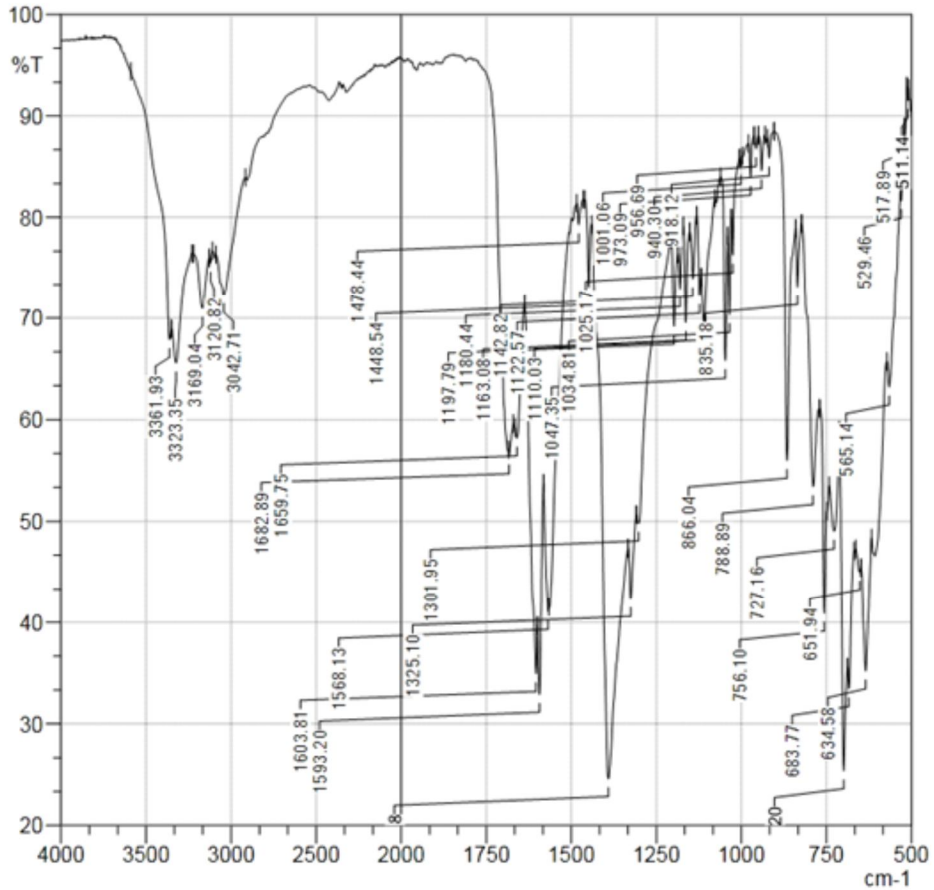


Рис. 1. ИК-спектр поглощения молекулы $Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot HCONH_2 \cdot C_6H_5CONH_2 \cdot 0,5H_2O$.

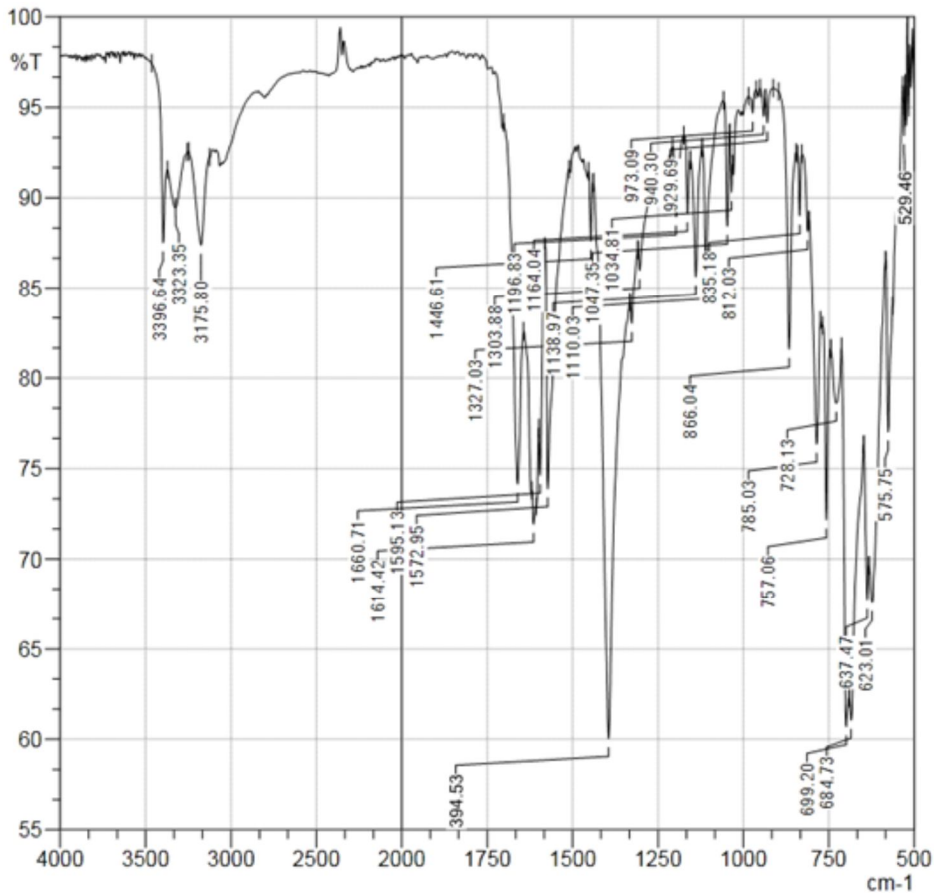


Рис. 2. ИК-спектр поглощения молекулы $Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot C_6H_5CONH_2$.

ных соединениях составов $Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot HCONH_2 \cdot C_6H_5CONH_2 \cdot 0,5H_2O$, $Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot C_6H_5CONH_2$ они наблюдаются при 1660, 1577, 1024, 703 и 1661, 1573, 1034, 699 cm^{-1} соответственно (рис. 1,2). Эти изменения свидетельствуют о координации бензамида через атом кислорода карбонильной группы.

Изучено термическое поведение бензамидных координационных соединений. Кривая нагревания комплексного соединения состава $Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot HCONH_2 \cdot C_6H_5CONH_2 \cdot 0,5H_2O$ характеризуется шестью эндотермическими эффектами при 100, 158, 273, 357, 370, 510 °С и восьмью экзотермическими эффектами при 204, 230, 263, 448, 488, 647, 658 и 680 °С. Появление первого эндозффекта связано с удалением половины молекулы воды. Характер других термоэффектов объясняется ступенчатым разложением безводного соединения. В температурных интервалах 30-125, 125-189, 189-215, 215-235, 235-268, 268-278, 278-364, 364-385, 385-455, 455-495, 495-530, 530-650, 650-670, 670-685 °С потеря массы, соответственно, составляет 2,03; 8,70; 4,89; 3,91; 9,24; 5,43; 2,39; 1,30; 20,02; 8,93 %. Общая убыль массы в интервале температур 30-740 °С по кривой ТГ составляет 85,87 %.

Кривая нагревания соединения $Mg(NC_5H_4COO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot C_6H_5CONH_2$ характеризуется пятью эндотермическими эффектами при 70, 85, 152, 310, 325 °С и тринадцатью экзо-

термическими эффектами при 268, 285, 360, 420, 432, 485, 553, 586, 625, 640, 660, 710, 820 °С. Характер полученных термоэффектов связан со ступенчатым разложением и горением продуктов термолиза. В температурных диапазонах 60-75, 75-110, 110-170, 170-280, 280-300, 300-320, 320-345, 345-390, 390-422, 422-452, 452-523, 523-570, 570-590, 590-630, 630-650, 650-690, 690-780, 780-900 °С потеря массы, соответственно, составляет 0,00; 0,00; 6,25; 17,79; 7,69; 9,13; 0,02; 0,04; 11,06; 10,58; 12,98; 2,88; 4,00; 1,03; 1,21; 1,35; 1,50; 1,50 %. Общая убыль массы в интервале температур 60-900 °С по кривой термогравиметрии составляет 86,01%.

Заключение

Впервые синтезированы бензамидные комплексные соединения никотината магния с формамидом и ацетамидом.

Состав синтезированных соединений установлен методом элементного анализа.

С помощью рентгенофазового анализа, колебательной спектроскопии доказаны индивидуальность, способы координации молекул формамида, ацетамида, бензамида и никотинатных фрагментов.

Методом дифференциального термического анализа установлено термическое поведение синтезированных координационных соединений и идентифицированы продукты термолиза.

REFERENCES

1. Tanabe J., Taura D., Yamada H., Furusho Y., Yashima E. Photocontrolled template-directed synthesis of complementary double helices assisted by amidinium-carboxylate salt bridge formation. *Chemical Science*, 2013, vol. 4, no. 7, pp. 2960 – 2966.
2. Sanina N. A., Shmatko N. Y., Korchagin D. V., Shilov G. V., Terentev A. A., Stupina T. S., Balakina A. A., Komleva N. V., Ovanesyan N. S., Kulikov A. V., Aldoshin S. M. A new member of the cationic dinitrosyl iron complexes family incorporating N-ethylthiourea is effective against human HeLa and MCF-7 tumor cell lines. *Journal of Coordination Chemistry*, 2016, vol. 69, no. 5, pp. 812–825.
3. Yeh C. W., Suen M. C., Hu H. L., Chen J. D., Wang J. C. Synthesis and structural characterization of two new chiral coordination polymers of $Cu(nicotinate)_2(H_2O)$ and $Co(nicotinate)_2$. *Polyhedron*, 2004, vol. 8, pp. 1947–1952.
4. Kozlevcar B., Lah N., Leban I., Turel I., Segedina P., Petric M., Pohleven F., White J. P., Williams D., Giester G. Fatty Acid Copper(II) Carboxylates with Nicotinamide. Characterization and Fungicidal Activity. Crystal Structures of Two Heptanoate Forms and Nonanoate. *Croatica Chemica acta*, 1999, vol. 72, pp. 427-441.
5. Kozlevcar B., Lah N., Makuc S., Segedin P., Pohleven F. Copper (II) carboxylates – synthesis, structure and biological activity. Fatty acid copper (II) carboxylates with urea. *Acta Chimica*, 2002, vol. 47, no.4, pp. 421-434.
6. Hokelek T., Necefoglu H. Crystal structure of [triaqua (salicylate) zinc (II)] salicylate. *Analytical Sciences*, 2001, vol. 17, no.10, pp. 1241-1242.
7. Tomislav F., Halasz I, Vjekoslav S., Mirjana E.M., Robert E.D. Clean and Efficient Synthesis Using Mechanochemistry: Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and Metalloodrugs. *Croatica chemica acta*, 2012, vol. 85, no. 3, pp. 367–378.
8. Pichon A., Lazuen G. A., James S. L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. *CrytEngComm*, 2006, no. 8, pp. 211–214.
9. Zhebentyayev A.I., Zhernosek A.K., Talut' I.Ye. Analiticheskaya khimiya. Khimicheskkiye metody analiza [Analytical chemistry. Chemical methods of analysis]. 2 izd., Moscow, INFRA-M Publ.; Minsk, Nov. znaniye Publ., 2011. 542 p.
10. Bazhenova L.N. Kolichestvennyy elementnyy analiz organicheskikh soyedineniy [Quantitative elemental analysis of organic compounds]. Yekaterinburg, 2008. 356 p.
11. Kuznetsova G.A. *Kachestvennyy rentgenofazovyy analiz* [High-quality X-ray phase analysis]. Irkutsk, 2005. 28 p.
12. Yakimov I.S., Dubinin P.S. *Kolichestvennyy rentgenofazovyy analiz* [Quantitative X-ray phase analysis] Krasnoyarsk, IPK SFU, 2008. 25 p.
13. Gabbott P.(ed.) Principles and Applications of Thermal Analysis. Singapore, Wiley-Blackwell, 2008. 480 p.