

2020

## COORDINATION COMPOUNDS OF COPPER, COBALT AND NICKEL FORMATES WITH FORMAMIDE AND CARBAMIDE

JUMANIYAZOVA Mukaddas

*Urgench State University, jumaniyazova.muqaddas@mail.ru*

AZIZOV Tohir

*Institute of General and Inorganic Chemistry, azizov1947@mail.ru*

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

 Part of the [Materials Science and Engineering Commons](#)

---

### Recommended Citation

Mukaddas, JUMANIYAZOVA and Tohir, AZIZOV (2020) "COORDINATION COMPOUNDS OF COPPER, COBALT AND NICKEL FORMATES WITH FORMAMIDE AND CARBAMIDE," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 18 , Article 3.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol18/iss2/3>

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](mailto:sh.erkinov@edu.uz).

## COORDINATION COMPOUNDS OF COPPER, COBALT AND NICKEL FORMATES WITH FORMAMIDE AND CARBAMIDE

Mukaddas JUMANIYAZOVA<sup>1</sup> (jumaniyazova.muqaddas@mail.ru), Tohir AZIZOV<sup>2</sup> (azizov1947@mail.ru),

<sup>1</sup>Urgench State University, Urgench, Uzbekistan

<sup>2</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry, Tashkent, Uzbekistan

The synthesis of mixed ligand coordination compounds of copper, cobalt and nickel formates with formamide and urea in an aqueous solution was carried out. The metal content in the complexes was determined by complexometric titration. Using IR spectroscopy, it was proved that the coordination of formamide and urea with the complexing atom is carried out through the oxygen atom of the carbonyl group. The absorption spectrum of coordinated water is also present in the IR spectrum. The nature of the change in the frequency of stretching vibrations of the –OH group in the composition of water indicates its location in the nearest coordination sphere of the central atom. Derivatographic analysis investigated the thermal behavior of the obtained compounds. Based on the nature of the heating curves, sequential cleavage of water and ligands is shown and a molecular formula for synthesized compounds is proposed. The equation of the synthesis reaction of these coordination compounds is also given.

**Keywords:** formates, urea, formamide, mixed amide, coordination, absorption bands, thermal decomposition

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОРМИАТОВ МЕДИ, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С ФОРМАМИДОМ И КАРБАМИДОМ

Муқаддас Эгамбердиевна ЖУМАНИЯЗОВА<sup>1</sup> (jumaniyazova.muqaddas@mail.ru),

Тоҳир Азизович АЗИЗОВ<sup>2</sup> (azizov1947@mail.ru),

<sup>1</sup>Ургенчский государственный университет, Ургенч, Узбекистан

<sup>2</sup>Институт общеду и неорганической химии, Ташкент, Узбекистан

Осуществлен синтез смешаннолигандных координационных соединений формиатов меди, кобальта и никеля с формамидом и карбамидом в водном растворе. Содержание металлов в комплексах определены комплексометрическим титрованием. Методом ИК спектроскопии доказано, что координация формиата и карбамида с атомом-комплексообразователем осуществляется через атом кислорода карбонильной группы. В ИК спектре также присутствует полоса поглощений координированной воды. Характер изменения частот валентных колебаний группы –ОН в составе воды указывает на её расположение в ближайшей координационной сфере центрального атома. Дериватографическим анализом исследовано термическое поведение полученных соединений. На основе характера кривых нагревания показано последовательное отщепление воды и лигандов и предложена молекулярная формула для синтезированных соединений. Приведено также уравнение реакции синтеза указанных координационных соединений.

**Ключевые слова:** формиаты, карбамид, формамид, смешанноамидный, координация, полосы поглощения, термическое разложение

## MIS, KOBALT VA NIKEL FORMIATLARINING FORMAMID VA KARBAMID BILAN KOORDINATSION BIRIKMALARI

Mukaddas Egamberdiyevna JUMANIYAZOVA<sup>1</sup> (jumaniyazova.muqaddas@mail.ru),

Tohir Azizovich AZIZOV<sup>2</sup> (azizov1947@mail.ru),

<sup>1</sup>Urganch davlat universiteti, Urganch, O'zbekiston

<sup>2</sup>Umumiy va noorganik kimyo instituti, Toshkent, O'zbekiston

Mis, kobalt va nikel formiatlarining formamid va karbamid bilan aralash amidli koordinatsion birikmalari suvli eritmalarda sintezi amalga oshirilgan. Komplekslardagi metallarning miqdori kompleksometrik titrlash bilan aniqlangan. IQ spektroskopiyada yordamida formamid va karbamidning kompleks hosil qiluvchi atomga koordinirlanishi karbonil guruhining kislorod atomi orqali amalga oshishi isbotlangan. IQ spektrda, shuningdek, koordinirlangan suvning yutilish pollosasi ham mavjud. Suv tarkibidagi –OH guruhi valent tebranishlari valent chastotalarining o'zgarish xarakteri uning markaziy atomga eng yaqin koordinatsion sferada joylashganligini ko'rsatadi. Derivatografik analiz yordamida olingan birikmalarning termik jihatdan o'zini tutishi o'rganilgan. Qizdirish egri chiziqlarining xarakteri asosida suv va ligandlarning ketma-ket ajralishi ko'rsatilgan va sintez qilingan birikmalar uchun molekulyar formula taklif etilgan. Shuningdek, ayib o'tilgan koordinatsion birikmalar sintezi reaksiya tenglamasi keltirilgan.

**Kalit so'zlar:** formatlar, karbamid, formamid, aralash amid, muvofiqshatirish, assimilyatsiya bantlari, termal parchalanish

### Введение

Координационные соединения переходных металлов с амидами находят широкое использование как в промышленности в качестве прекурсоров активных катализаторов, так и в сельском хозяйстве как биологически активные вещества. Ряд биологически активных координационных соединений металлов с органическими лигандами входят в состав ферментов, витаминов, гормонов, играющих важную роль в жизнедеятельности живых организмов. Большинство биологически активных веществ является комплексами с кислородо-, серо-, азотсодержащими органическими лигандами. К таким лигандам относятся карбамид и формамид [1].

Изучение координационных соединений металлов с амидами, а в особенности смешанноамидных, представляет интерес также для решения проблем современной науки, связанных с вопросами о природе химической связи и строения [2]

Получению и исследованию координационных соединений металлов с амидами посвящено большое число работ. Например, механохимическим способом были получены смешаннолигандные координационные соединения нитратов магния и кальция с формамидом, ацетамидом, карбамидом, тиокарбамидом и никотиномидом [3]. Структура одного из полученных соединений  $[Ca(NO_3)_2 \cdot (C_5H_4NCONH_2)_2 \cdot 2H_2O]$  доказана данными рентгеноструктурного анализа.

Агрохимическими испытаниями была показана биостимуляторная активность полученного координационного соединения  $Ca(NO_3)_2(NH_2)_2CO \cdot (NH_2)_2CS$ .

В работах [4-6] разработаны методы синтеза и определены состав и строение координационных соединений РЗЭ с карбамидом, формамидом и ацетамидом.

### Объекты и методы исследования

Осуществление синтеза указанных со-

**Таблица 1**  
**Результаты определения содержания металла в смешанноамидных координационных соединениях формиатов меди, кобальта и никеля.**

Соединения	Ме, %	
	Найд.	Выч.
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21,83	21,56
$\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19,76	20,32
$\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20,33	20,25

единений проводилось в водной среде, подкисленной муравьиной кислотой. Компоненты были взяты в мольных отношениях – формиат:амид(1):амид(2)=1:3:3. Вначале получали раствор формиата металла растворением свежесажженного и промытого осадка гидроксида (раствор формиата меди получали растворением карбоната гидроксомеди в избытке 20%ного раствора муравьиной кислоты). Затем в полученный раствор одновременно добавляли амиды и перемешивали до полного их растворения. Через несколько часов образывался кристаллический осадок.

Для получения гидроксида кобальта (II) и гидроксида никеля (II) использовали семиводный сульфат кобальта (II) марки «ч.д.а.» и семиводный нитрат никеля (II) марки «ч.д.а.» соответственно, получали их концентрированный раствор и добавляли избыточное количество гранулированного гидроксида калия. Полученный осадок несколько раз промывали дистиллированной водой до полного удаления  $\text{SO}_4^{2-}$ - (проба с хлоридом бария) и  $\text{NO}_3^-$ -ионов (проба с дифениламином) [7]. В работе использовались карбамид («ч.д.а.»), формамид («ч.д.а.»), муравьиная кислота концентрации 84%, гидроксид калия («ч.д.а.»). Для установления индивидуальности синтезированных соединений также были синтезированы формиаты меди, кобальта и никеля  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [8].

Соединение состава  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot$

$\text{HCONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  синтезировано по следующей методике: 0,005 моль (1,11 г) карбоната гидроксомеди  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  растворяется в 50 мл 20% растворе муравьиной кислоты. В полученный муравьинокислый раствор формиата меди одновременно при перемешивании добавляется 0,03 моль (1,8 г) карбамида и 0,03 моль (1,2 мл) формамида, размешивается до полного растворения смеси амидов. Через несколько минут начинают мелкие кристаллы. Оставив еще на несколько часов (лучше на ночь), получают голубые прозрачные кристаллы, растворимые в воде. Осадок промывают в небольшом количестве дистиллированной воды. Выход продукта составляет 83,56%.

Для получения продукта состава  $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  к раствору, содержащему 0,01 моль (2,81 г) семиводного сульфата кобальта (II)  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  добавляют избыток (~2 г) твердого гидроксида калия. Образовавшийся осадок несколько раз промывают дистиллированной водой декантацией. Последнюю слитую с осадка воду проверяют на наличие сульфат-ионов хлоридом бария, если проба даёт положительный результат промывание продолжается. После этого к полученной взвеси осадка гидроксида кобальта (II) до полного его растворения добавляли по каплям и при перемешивании концентрированный раствор муравьиной кислоты (84%). Образовывается раствор темно-красного цвета, среда раствора кислая. К раствору формиата кобальта (II) одновременно при перемешивании добавляют 0,03 моль (1,8 г) карбамида и 0,03 моль (1,2 мл) формамида, размешивают до полного растворения смеси амидов, при этом раствор из темно-красного переходит в малиновый цвет. Через два дня из раствора выделяются кристаллы розового цвета, растворимые в воде. Кристаллы промывают небольшим количеством дистиллированной воды. Выход 86,3%.

Координационное соединение состава Ni

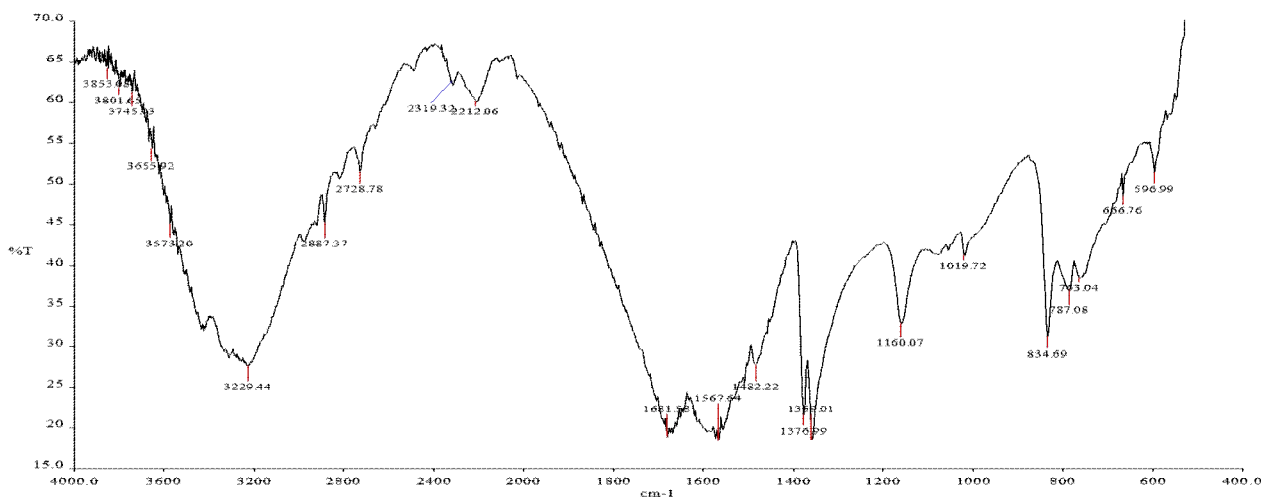


Рисунок 1. ИК спектр  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Таблица 2

Основные частоты поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах формамида, карбамида и смешанноамидных комплексов формиатов

HCONH <sub>2</sub>	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(HCOO) <sub>2</sub> ·HCONH <sub>2</sub> ·CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Co(HCOO) <sub>2</sub> ·HCONH <sub>2</sub> ·CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Ni(HCOO) <sub>2</sub> ·HCONH <sub>2</sub> ·CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Отнесение
3450	3429	-	-	-	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
3345	3336	-	-	-	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
	3251	-	-	-	$2\delta(\text{NH}_2)$
1709	1677	1681,58	1667,67	1672,28	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1309	1461	1482,22 1359,01	1480 1356,42	1480 1355,19	$\nu(\text{CN})$
760	582	763,04 596,99	763,04 590	771,42	$\delta(\text{NCO})$
		3229,44	3304,96	3361,72	$\nu(\text{OH})$
		1567,64	1579,35	1578,66	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
		1376,99	1376,74	1372,52	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$

(HCOO)<sub>2</sub>·HCONH<sub>2</sub>·CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O получают по той же методике. После добавления амидов через несколько дней из раствора начинает выкристаллизовываться осадок. Соединение образует мелкие кристаллы, осадок промывают в небольшом количестве воды. Кристаллы светло-зеленого цвета, выход составляет 79,4%.

Определение содержания металлов в полученных соединениях проводили комплексонометрическим титрованием. При этом использовали метод обратного титрования [9, 10].

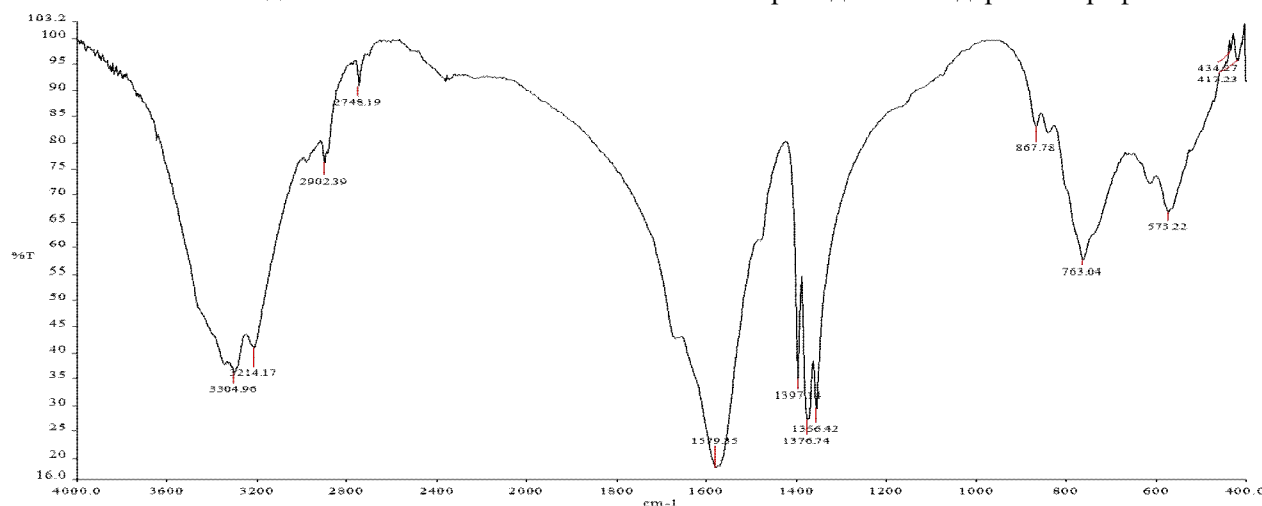
Для установления индивидуальности соединений получали ИК-спектры [11, 12], их поглощения записывали в области 400-4000  $\text{см}^{-1}$  на спектрометре IRTraser – 100 фирмы «Shimadzu». Значения частот в ИК спектрах формамида, карбамида и полученных комплексов приведены в таблице 2.

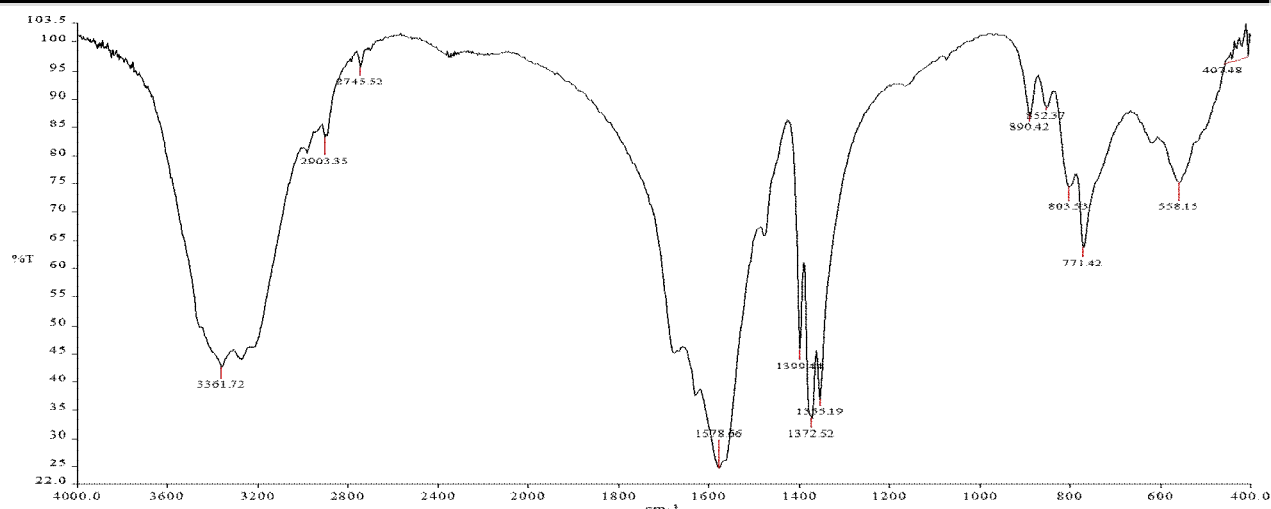
## Результаты и обсуждение

Сравнение ИК спектров свободных формамида, карбамида и полученных комплексов показало, что частоты колебаний карбонильной группы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  понижаются на 10-28  $\text{см}^{-1}$ . Вместе с тем наблюдается повышение частот

колебаний группы C–N на 20-50  $\text{см}^{-1}$ . Это свидетельствует о координации формамида и карбамида через атом кислорода карбонильной группы. Валентным колебаниям группы –NH<sub>2</sub> в спектре свободного формамида соответствуют полосы поглощения при 3450 и 3345  $\text{см}^{-1}$ , а в спектре карбамида – 3429 и 3336  $\text{см}^{-1}$ , но в спектрах комплексов эти полосы перекрыты полосами колебаний воды 3200-3600  $\text{см}^{-1}$ . Вода, по-видимому, входит во внутреннюю сферу координационного соединения, об этом свидетельствует смещение полосы поглощения колебаний воды ( $\nu(\text{OH}) = 3656,65 \text{ см}^{-1}$ ) в низкочастотную область. Полосы поглощения формиатной группы в спектрах координационных соединений позволяют предположить, что формиат-ионы входят во внутреннюю сферу комплекса. Разница между частотами поглощениями симметричных и асимметричных валентных колебаний формиатной группы  $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$  составляет 190,65; 202,61; 206,14  $\text{см}^{-1}$  и указывает на монодентатную координацию этой группы [13].

Было изучено также термическое поведение полученных соединений. Термический анализ проводили на дериватографе системы

Рисунок 2. ИК спектр Co(HCOO)<sub>2</sub>·HCONH<sub>2</sub>·CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Рисунок 3. ИК-спектр  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

F.Paulik-J.Paulik-L.Erdey со скоростью 9 град/мин и навеской 0,2 г при чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-200, ДТА, ДТГ-1/10. Запись вели при атмосферных условиях, держатель – платиновый тигель диаметром 10 мм без крышки, эталон –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14].

Термическое разложение полученных комплексных соединений протекает ступенчато в интервале температур 95–700 °С. Вначале происходит отщепление лигандов, потом разложение формиатов меди, кобальта и никеля. Эти процессы сопровождаются эндотермическими и экзотермическими эффектами на кривой ДТА и непрерывной потерей массы в указанном интервале температур. На дериватограмме  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  наблюдаются пять эндотермических эффектов при 100, 130, 180, 410 и 500 °С и четыре экзотермических эффекта при 205, 290, 345 и 450 °С, указывающие на дегидратацию и последующее разложение безводного комплекса. Потеря массы в интервале температур 97–150 °С составляет 12,54%, вычислено 12,22%. Общая убыль массы в интервале температур 97–700 °С составляет 72,92%.

На кривой нагревания  $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  обнаружены пять эндотермических эффектов при 105, 196, 265, 495 и 630 °С и три экзотермических эффектов при 345, 430, 580 °С. Первый эндозффект свя-

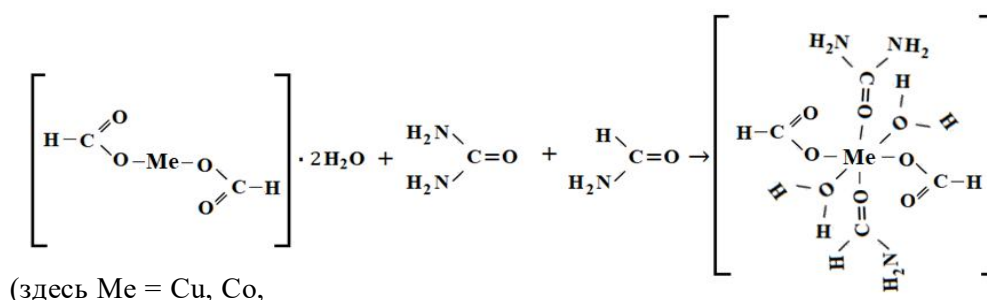
зан с удалением двух молекул воды, потеря массы в интервале температур 100–112 °С составляет 12,52% (вычислено 12,41%). Общая убыль массы во всем диапазоне температур составляет 75%.

Кривая нагревания  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеет аналогичный вид и содержит пять эндо- и четыре экзотермических эффекта. Эндоэффекты – при 127, 180, 230, 285 и 345 °С. При 515 °С происходит выделение большого количества теплоты, которое связано со сгоранием органической части молекулы. Убыль массы в промежутке 95–140 °С составляет 12,5%, а во всей исследуемой области температур – 75%. Все это указывает на остаток оксида никеля (II).

На основе данных дериватографического и ИК спектроскопического анализа синтезированным соединениям предложено следующее строение:

### Заключение

Получены смешанноамидные координационные соединения формиатов меди, кобальта и никеля с формамидом и карбамидом. Индивидуальность полученных соединений установлена дифференциально-термическим анализом. На основе данных ИК спектроскопического анализа выявлены способы координации формамида и карбамида с атомом-комплексообразователем в синтезированных комплексах: оба амида координируются через атом кислорода.



## REFERENCES

1. Suyunbekova A. *Vzaimodeystviye formiatov, atsetatov, sulfatov, bivalentnykh metallov s amidami i svoystva tverdykh faz. Avtoreferat diss. kand. khim. nauk* [The interaction of formates, acetates, sulfates, divalent metals with amides and properties of solid phases Abstract diss. PhD] Бишкек, 1999. 25 p.
2. Azizov O.T. *Kompleksnyye soyedineniya palmitatov, oleatov, stearatov ryada 3d-metallov s nekotorymy amidami. Dis. kand. khim.nauk.* [Complex compounds of palmitates, oleates, stearates of a number of 3d metals with certain amides. Abstract diss. PhD]. Tashkent, 2006. 168 p.
3. Djumanazarova Z.K. *Sintez, stroeniye i svoystva odnorodnix i smeshannoligandnix koordinatsionnix soyedineniy nitratov magniya i kalsiya. Avtoreferat diss. kand. khim. nauk* [Synthesis, structure and properties of homogeneous and mixed ligand coordination compounds of magnesium and calcium nitrates. Abstract diss. PhD]. Tashkent, 2018. 46 p.
4. Kadirkulova S.O., Shaykiyeva N.T., Akhmatova J.T. *IK-spektry poglosheniya kompleksov formamida s formiatami erbiya i itriya* [IR absorption spectra of formamide complexes with erbium and yttrium formates]. *Vestnik VGU, seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya.* 2017, no. 4, pp. 14-17.
5. Alikberova L.Yu., Al'bov D.V., Kibal'nikov P.S., Vergeles M.I., Fedorova G.A., Kravchenko V.V. *Kompleksnyye soyedineniya bromida neodima s karbamidom i atsedamidom: sintez i stroeniye* [Complex compounds of neodymium bromide with urea and acetamide: synthesis and structure]. *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii*, 2015, vol. 10, no. 5, pp. 4-12.
6. Alikberova L.Yu., Al'bov D.V., Kibal'nikov P.S., Fedorova G.A., Kravchenko V.V., Rukk N.S. *O produktakh vzaimodeystviya khlorida i bromida gol'miya s karbamidom* [About products of the interaction of holmium chloride and bromide with urea]. *Vestnik MITKhT*, 2012, vol. 7, no. 2, pp. 15-20.
7. Voskresenskiy A.G., Solodkin I.S. *Prakticheskoye rukovodstvo po kachestvennomu polumikroanalizu* [Practical Guide to Qualitative Semi-Microanalysis]. Moscow, Prosveshcheniye Publ., 1972. 140 p.
8. Ataniyazov O.N., Jumaniyazova M.E., Khasanov Sh.B. *Sintez i issledovaniye formiatov perekhodnykh metallov* [Synthesis and study of formates of transition metals]. *Mashinostroyeniye i bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti*, 2015, no. 4, pp. 21-23.
9. Sirovatskiy I.P., Gonchikova Yu.A. *Ispol'zovaniye metoda kompleksometrii dlya kolichestvennogo analiza lekarstvennykh sredstv* [Using the complexometric method for the quantitative analysis of drugs]. Irkutsk, 2017. 37 p.
10. Ivanov V.M., Rudometkina T.F. *Primeneniye etilendiamintetraatsetata natriya v khimicheskoy analize* [The use of sodium ethylene diamine tetraacetate in chemical analysis]. Moscow, 2019. 68 p.
11. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy* [IR spectra of the main classes of organic compounds]. Moscow, 2012. 55 p.
12. Cross A.D. *An introduction to Practical Infra-red Spectroscopy*. London, Butterworths scientific publications. 1960. (Russ. ed.: Kross A. Vvedeniye v prakticheskuyu infrakrasnyuyu spektroskopiyu. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoy literature Publ., 1961. 114 p.
13. Kazuo Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York, A Willey-Interscience Publication. (Russ. ed: K.Nakamoto. IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soyedineniy. Moscow, Mir Publ., 1991. 269 p.
14. Paulik F., Paulik J., Erdey L. *Derivatograph. I. Mittelung Ein automaticsh registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausguchrund der Differential-thermogravimetrischen Untersuchungen. Z.Anal.Chem.*, 1958, vol. 160, no. 4, pp. 241-250.