

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИТРАТОВ МАГНИЯ С
ФОРМАМИДОМ И ТИОКАРБАМИДОМ.**

Кыстаўбаева М.А.

ассистент кафедры медицинской химии Медицинского института Каракалпакстана
(г. Нукус).

<https://doi.org/10.5281/zenodo.13819347>

Аннотация. Синтезированы смешаннолигандные координационные соединения нитрата магния с формамидом и тиокарбамидом. Установлены состав, индивидуальность, способы координации ацетатных и тио групп, молекул формамида и тиокарбамида.

Методами колебательной спектроскопии и термического анализа доказаны способы координации органических лигандов, окружение центрального иона и термическое поведение синтезированных соединений.

Ключевые слова: координационные соединения, синтез, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, магний нитрат, формамид, тиокарбамид.

**SYNTHESIS AND STUDY OF MIXED-LIGAND COORDINATION
COMPOUNDS OF MAGNESIUM NITRATES WITH FORMAMIDE AND
THIOCARBAMIDE.**

Abstract. Mixed-ligand coordination compounds of magnesium nitrate with formamide and thiocarbamide were synthesized. The composition, individuality, and coordination modes of acetate and thio groups, formamide and thiocarbamide molecules were established. The methods of vibrational spectroscopy and thermal analysis were used to prove the coordination modes of organic ligands, the environment of the central ion, and the thermal behavior of the synthesized compounds.

Key words: coordination compound, synthesis, IR spectroscopy, X-ray phase analysis, magnesium nitrate, formamide, thiocarbamide.

Разработка условий синтеза новых химических соединений и материалов, обладающих ценными полезными свойствами для их использования в сельском хозяйстве, является одной из актуальных задач современной химии. Координационные соединения переходных 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, ацетамид (АА), карбамид (К), формамид (ФА), тиокарбамид (ТК), никотинамид (АНК) и анионы пальмитиновой, олеиновой и стеариновой кислот в своем составе содержат донорные атомы, которые способствуют образованию координационных соединений с ионами металлов. Кроме того, электронное строение, свойства амидов и анионов жирных кислот 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. Следовательно, представители указанного класса соединений давно привлекали внимание исследователей в качестве органических лигандов [1].

Смешаннолигандные координационные соединения все чаще применяются во многих отраслях науки и производства. В биохимических системах синтеза некоторых разнолигандных координационных соединений могут служить моделями процессов, протекающих в живых организмах. В химической технологии использование разнолигандных координационных соединений связано с оптимизацией процессов разделения компонентов смеси. Использование разнолигандных координационных соединений основано на том, что свойства комплексов с гетерогенной координационной сферой не являются аддитивными по отношению к соответствующим донор однолигандным и бинарным комплексам. Более широкому применению разнолигандных координационных соединений, какими свойствами должны обладать лиганды для их совместимости в координационной сфере комплексов [2].

С целью изучения смешанноамидных координационных соединений магния нами в качестве лигандов были взяты формамид (ФА) тиокарбамид (ТК), в качестве комплексообразователя использован нитрат магния.

Для осуществления синтеза координационных соединений нами выбран наиболее эффективный механохимический способ, так как он не требует дефицитных органических растворителей. Методика синтеза проведена согласно [3].

Синтез $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Синтезировали путем 2,5612 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,4509 г (0,01 моль) формамида и 1,5228 г (0,02 моль) тиокарбамида в шаровой мельнице при комнатной температуре в продолжение 0,15-0,20 часов. Вещество твердое, кристаллообразное, выход продукта 82%.

Сравнение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей формамида, тиокарбамида, и новых комплексных соединений нитрата магния показало, что они существенно различаются между собой, от подобных им и исходных соединений. Следовательно, синтезированные координационные соединения имеют индивидуальные кристаллические решетки (таблица1) [3].

Таблица 1.

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий формамида, тиокарбамида, гексагидрата нитрата магния

Соединение	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
HCONH ₂	18,35	75	6,38	33	3,52	25	2,61	29	2,02	29
	16,94	92	6,24	33	3,49	46	2,58	54	2,01	29
	15,73	67	5,97	33	3,46	50	2,57	54	2,00	50
	15,52	59	5,82	42	3,42	50	2,54	42	1,980	50
	15,30	79	5,71	58	3,36	46	2,53	38	1,975	42
	14,31	50	5,64	42	3,27	71	2,51	33	1,958	29
	13,68	71	5,46	46	3,21	50	2,48	38	1,951	42
	13,27	83	5,30	63	3,18	50	2,46	29	1,921	42
	12,74	88	5,19	67	3,14	33	2,44	29	1,904	58
	12,17	75	4,85	63	3,09	50	2,35	29	1,888	58
	12,11	63	4,77	83	3,03	63	2,34	29	1,882	71
	11,60	42	4,66	58	3,01	46	2,33	29	1,871	71
	11,21	67	4,22	83	2,96	33	2,27	33	1,861	38
	10,55	100	4,15	75	2,95	50	2,24	33	1,854	58
	10,06	25	4,07	75	2,89	33	2,21	33	1,843	54
	9,11	63	4,00	50	2,87	46	2,20	38	1,826	46
	8,82	58	3,96	67	2,84	33	2,16	42	1,819	50
	8,17	38	3,89	63	2,80	29	2,15	42	1,791	50
	8,02	67	3,86	42	2,79	46	2,14	58	1,774	38
	7,74	63	3,82	63	2,76	42	2,11	58	1,754	54
	7,48	33	3,76	71	2,71	42	2,10	50	1,728	50
	7,23	38	3,64	54	2,68	46	2,08	42	1,712	38
	6,90	46	3,58	63	2,66	46	2,06	42		
	6,55	38	3,56	67	2,64	38	2,03	58		

Соединение	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
CS(NH ₂) ₂	4,76	1	3,00	37	2,27	5	1,835	8	1,602	8
	4,44	6	2,88	13	2,17	2	1,799	15	1,546	6
	4,30	100	2,78	14	2,12	8	1,773	8	1,486	3
	4,13	17	2,69	9	2,07	3	1,745	11	1,411	2
	3,70	54	2,48	8	2,00	2	1,725	6	1,357	3
	3,39	59	2,42	33	1,894	2	1,665	2	1,316	
	3,06	52	2,35	15	1,884	4	1,623	5		
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	23,62	61	3,91	31	2,82	48	2,42	49	2,06	26
	13,17	92	3,88	35	2,75	46	2,35	28	2,03	19
	10,02	15	3,54	51	2,69	25	2,33	26	2,02	28
	8,55	67	3,44	46	2,65	21	2,28	13	1,977	15
	7,55	65	3,37	100	2,62	25	2,19	20	1,924	12
	6,53	11	3,29	55	2,57	29	2,18	12	1,863	26
	5,64	52	3,24	14	2,53	11	2,14	56	1,829	19
	5,34	19	3,02	31	2,47	13	2,11	44	1,773	19
	4,21	35	2,97	56	2,43	22	2,09	18	1,722	17
Mg(NO ₃) ₂ ·2HCONH ₂ ·H ₂ O	19,15	54	4,93	42	2,90	37	2,17	33	1,689	15
	18,35	65	4,82	29	2,88	27	2,16	31	1,676	15
	16,44	73	4,72	19	2,84	23	2,13	23	1,659	27
	14,69	77	4,53	23	2,82	44	2,12	23	1,655	27
	14,49	62	4,44	38	2,79	27	2,10	19	1,642	28
	14,03	77	4,34	19	2,78	23	2,06	19	1,632	23
	13,20	31	4,32	23	2,72	25	2,05	23	1,611	23
	12,96	46	4,27	24	2,70	27	2,02	23	1,596	21
	11,02	35	4,22	38	2,67	19	1,997	23	1,586	21
	10,45	31	4,15	35	2,64	19	1,984	27	1,571	17
	9,96	19	4,03	33	2,61	31	1,961	19	1,561	17
	9,38	31	3,95	19	2,57	17	1,937	19	1,552	17
	9,00	19	3,86	31	2,54	23	1,925	19	1,549	21
	8,75	17	3,75	31	2,53	23	1,910	19	1,534	17
	8,48	27	3,67	35	2,50	25	1,890	17	1,523	17

	7,66	38	3,58	23	2,47	25	1,877	21	1,514	17
	7,48	39	3,54	23	2,46	25	1,862	23	1,510	17
	7,28	35	3,50	19	2,44	24	1,854	29	1,500	25
	6,98	31	3,44	23	2,42	19	1,833	19	1,492	15
	6,90	35	3,39	35	2,41	27	1,825	18	1,484	15
	6,55	88	3,33	25	2,37	13	1,816	19	1,475	17
	6,45	31	3,27	25	2,36	17	1,805	13	1,468	15
	6,27	31	3,25	27	2,34	19	1,785	19	1,455	25
	5,95	27	3,20	19	2,33	19	1,770	15	1,435	23
	5,86	27	3,18	38	2,30	23	1,760	15	1,423	23
	5,74	31	3,10	38	2,28	31	1,751	15	1,415	23
	5,52	100	3,03	22	2,26	21	1,729	15	1,371	19
	5,26	27	3,01	19	2,24	31	1,713	19	1,337	46
	5,08	25	2,99	19	2,23	46	1,706	15	1,334	50
	4,98	23	2,97	37	2,20	15	1,696	15	1,324	19
Mg(NO ₃) ₂ ·4HCl ONH ₂ ·H ₂ O	17,90	8	4,71	3	2,79	6	1,899	3	1,507	4
	17,08	7	4,51	5	2,74	4	1,886	3	1,500	3
	16,44	13	4,43	6	2,71	4	1,844	27	1,492	4
	15,30	8	4,32	6	2,68	4	1,833	3	1,485	4
	14,21	7	4,23	5	2,66	4	1,807	3	1,477	4
	13,60	7	4,13	5	2,63	5	1,793	5	1,470	5
	13,04	8	4,08	5	2,59	4	1,786	5	1,466	4
	12,96	7	4,03	5	2,53	4	1,771	3	1,454	4
	11,72	8	3,86	5	2,52	4	1,748	3	1,450	4
	10,70	3	3,80	4	2,48	3	1,742	4	1,443	4
	9,63	2	3,73	5	2,43	5	1,729	3	1,435	4
	8,65	3	3,67	4	2,40	4	1,708	5	1,421	5
	8,17	4	3,60	4	2,36	4	1,703	5	1,408	3
	8,02	3	3,50	4	2,32	4	1,687	5	1,388	7
	7,74	4	3,44	5	2,29	4	1,678	5	1,385	5
	7,48	4	3,42	4	2,26	4	1,659	5	1,375	4
	7,05	3	3,34	7	2,20	59	1,643	5	1,365	4

	6,90	3	3,29	64	2,15	11	1,637	8	1,354	4
	6,47	95	3,20	4	2,14	4	1,615	5	1,340	4
	6,31	3	3,16	4	2,13	4	1,607	4	1,330	41
	5,88	5	3,12	4	2,07	3	1,602	5	1,327	24
	5,81	4	3,10	4	2,06	4	1,584	4	1,318	4
	5,59	3	3,07	4	2,04	3	1,577	3	1,312	3
	5,42	100	3,02	4	2,02	4	1,567	4		
	5,26	3	2,98	4	2,01	4	1,562	3		
	5,09	2	2,95	4	1,976	4	1,549	3		
	5,02	2	2,91	8	1,945	4	1,537	3		
	4,96	2	2,88	4	1,939	3	1,529	3		
	4,83	32	2,83	4	1,915	3	1,520	3		
Mg(NO ₃) ₂ ·HCONH ₂ · ·CS(NH ₂) ₂ ·2H ₂ O	14,89	7	4,32	3	2,47	2	1,746	2	1,371	2
	14,04	8	4,17	100	2,44	9	1,734	3	1,361	3
	13,52	5	4,01	72	2,39	14	1,725	4	1,351	2
	13,12	6	3,87	3	2,35	2	1,692	2	1,344	2
	12,59	5	3,75	3	2,28	3	1,670	2	1,340	2
	10,81	5	3,67	3	2,26	2	1,646	2	1,328	2
	10,40	4	3,62	43	2,24	4	1,623	2	1,324	2
	8,32	2	3,45	2	2,21	2	1,616	2	1,318	2
	4,22	35	2,97	56	2,43	22	2,09	18	1,722	17

ИК-спектр поглощения свободной молекулы формамида (ФА) характеризуется полосами при 3390, 3317 – ν (NH₂), 3194- 2δ (NH₂), 2888- ν (CH), 1709- ν (CO), 1615 – δ (NH₂), 1391- δ (CH), 1316- ν (CN), 1052- r (NH₂), 604- δ (OCN).

В ИК-спектре поглощения тиокарбамида (ТК) найдены частоты при 3382 - ν_{as} (NH₂), 3277 - ν_s (NH₂), 3176 - 2δ (NH₂), 1673 - δ (NH₂), δ (HNC), 1473 - ν (CN), 1413 - ν (CS), 1083 - ν (CN), 783 - ρ (NH₂), 731 - ν (CS), 630 - δ (CS), δ (NCS), 487 - δ (NCN) и 420 - δ (NCS).

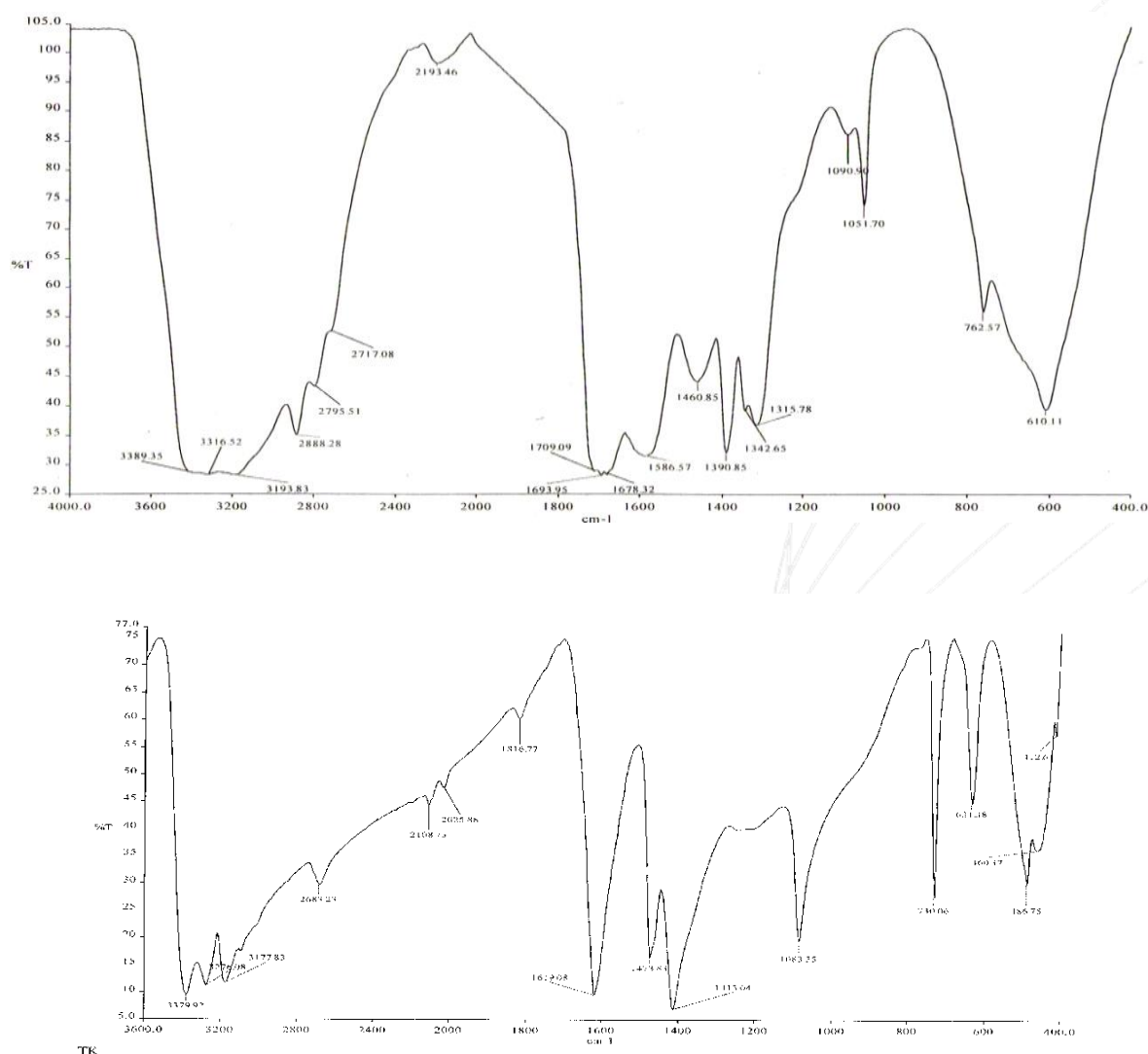


Рис.2. ИК-спектры поглощения свободных молекул лигандов (а-ФА, б-ТК).

Анализ синтезированных соединений на содержание магния проводили согласно [4]. Анализ ИК-спектров поглощения некоординированных молекул формамида, тиокарбамида, и их комплексных соединений с нитратом выбранных металлов показал, что с переходом в координированные положения значения некоторых частот молекул амидов значительно изменяется. Из-за сложности ИК-спектров поглощения комплексных соединений выбранных металлов с амидами нам не удалось отнести все наблюдаемые частоты к соответствующим колебаниям групп связи [5].

Таблица 2.

Характерные частоты ИК спектрального поглощения свободных молекул формамида, тиокарбамида, и их координационных соединений с нитратами магния (см⁻¹)

Соединения	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{CS}),$ $\delta(\text{CS})$	$\nu_k,$ $\delta(\text{C=O})$
HCONH_2	1709	1316		
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$			730,632	
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1680	1400		
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{HCONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1685	1390		
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			715, 632	
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			725, 632	
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1680		730, 665	
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	1675	1470	733, 675	

В ИК-спектре поглощения свободной молекулы формамида две частоты при 1709 и 1316 cm^{-1} соответствуют преимущественно валентному колебанию связей C=O и C-N . С переходом в координированное состояние т.е. в комплексах $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{HCONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ значения частоты C=O понижается на 17 и 15 cm^{-1} . в то время как значение частоты C-N повышается на 32 и 73 cm^{-1} . Такое изменение частот свидетельствует о координации молекул формамида с ионом магния через атом кислорода карбонильной группы. Аналогичным сравнением значений частот связей C=O и C-N установлены координации молекул формамида в смешанноамидных комплексах составов $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HCONH}_2 \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (Рис.3.)

В ИК-спектре поглощения свободной молекулы тиокарбамида наблюдаются три характеристические частоты при 1413- $\nu(\text{CS})$, 730- $\delta(\text{CS})$ и 631 cm^{-1} - $\delta(\text{CS})$. В комплексных соединениях тиокарбамида не удастся наблюдать изменение значения частоты 1413 cm^{-1} - $\nu(\text{CS})$, так как она перекрывается широкой полосой $\nu(\text{NO}_2)$ нитратной группы. Однако в низкочастотной области спектра частоты молекулы тиокарбамида при 730 и 631 cm^{-1} понижаются соответственно на 1-56 и 4-19 cm^{-1} в случаях однородных и смешанноамидных комплексов $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

Такое изменение частот в спектре можно объяснить координацией молекулы тиокарбамида с ионом магния через атом серы.

Характер координации нитратных групп меняется в зависимости от состава, взаимного расположения ацидо- и апикальных лигандов и наличия внутримолекулярных водородных связей [6-7].

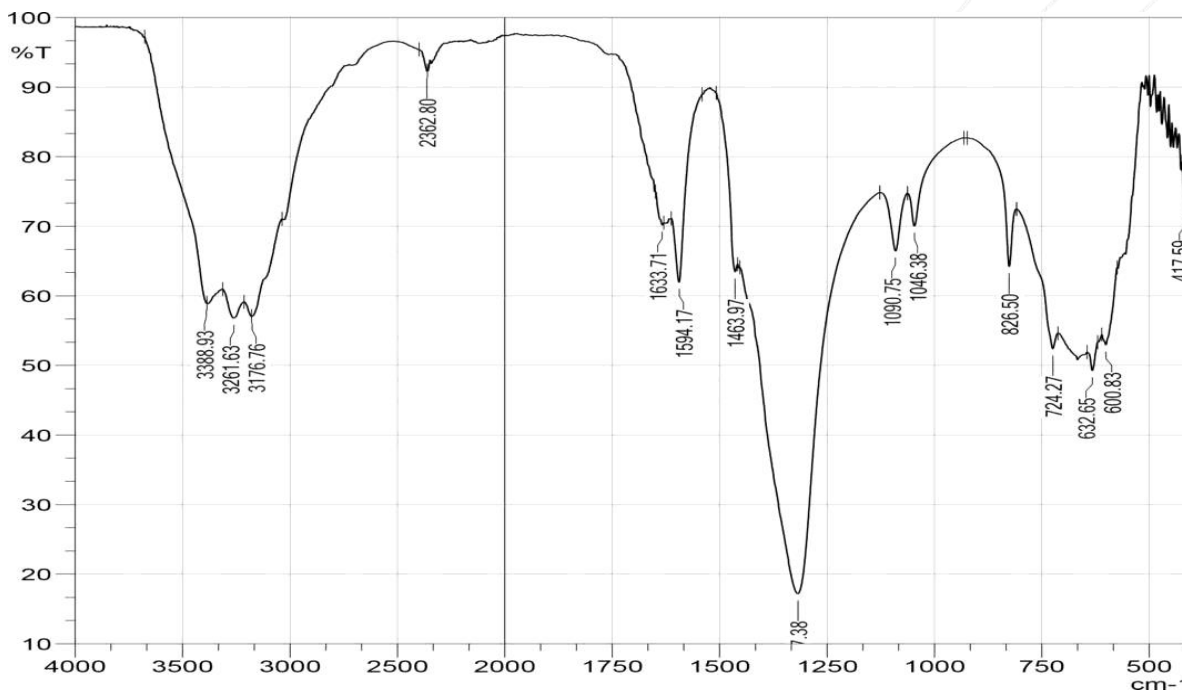


Рис.3. ИК- спектры поглощения состава $Mg(NO_3)_2 \cdot HCONH_2 \cdot CS(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$

REFERENCES

1. Формамид и удобрения на его основе / Набиев М.Н., Беглов Б.М., Тухтаев С., и др.- Ташкент: Фан, 1986.- 108 с.
2. Координированные соединения металлов с формамидом / Парпиев Н.А., Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.А., Ходжаев О.Ф, Цивадзе А.Ю. - Ташкент: Фан, 1980 - 112 с.
3. Прямой синтез координационных соединений. Под ред. акад. НАН Украины Скопенко В.В. -Киев: Вент, 1997. -175 с.
4. Пришибл П. Комплексоны в химическом анализе. -М.: ИЛ, 1960. -С.175-304.
5. Климова В.А. Основы микрометода анализа органических соединений. -М.: Химия, 1967. -19с.
6. Азизов Т.А. Азизжонов Х.М., Сулейманова Г.Г., Азизов О.Т и др. Смешанноамидные комплексные соединения некоторых карбоксилатов металлов // Химическая технология. Тез. Докл. Международной конференции по химической технологии. – Москва. -2007. – С. 220-221.
7. Ковба П.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. -М.: МГУ, 1976.-232 с.