

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННОАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ФОРМИАТА НИКЕЛЯ (II) С АМИДАМИ

*Жуманиязова Мукаддас Эгамбердиевна*

*докторант, Ургенчского государственного университета,  
Узбекистан, г. Ургенч*

*Азизов Тохир Азизович*

*профессор, Института общей и неорганической химии АН РУз,  
Узбекистан, г. Ташкент*

*Хасанов Шодлик Бекпулатович*

*старший научный сотрудник Хорезмской академии Маъмуна,  
Узбекистан, г. Хива  
E-mail: [shadlik@mail.ru](mailto:shadlik@mail.ru)*

## SYNTHESIS AND RESEARCH OF MIXED AMID COMPLEXES OF NICKEL (II) FORMATE WITH AMIDES

*Mukaddas Jumaniyazova*

*PhD student, Urgench State University,  
Uzbekistan, Urgench*

*Toxir Azizov*

*Professor, Institute of General and Inorganic Chemistry,  
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
Uzbekistan, Tashkent*

*Shodlik Khasanov*

*Senior Researcher, Khorezm Academy of Mamun  
Uzbekistan, Khiva*

### АННОТАЦИЯ

В настоящее время получение и изучение амидных комплексов d-металлов являются актуальной в неорганической химии, т.к. среди амидных соединений некоторых d-металлов с амидами найдены биологически активные вещества. Получены смешанноамидные комплексные соединения формиата никеля с карбамидом и ацетамидом, в статье обсуждаются некоторые результаты их физического исследования.

### ABSTRACT

Currently, the preparation and study of amide complexes of d-metals are relevant in inorganic chemistry, because biologically active substances have been found among the amide compounds of some d-metals with amides. Mixed amide complex compounds of nickel formate with carbamide and acetamide were obtained, and some results of their physical study are discussed in the article.

**Ключевые слова:** Комплексные соединения, формиат, никель, карбамид, ацетамид.

**Keywords:** Complex compounds, formate, nickel, urea, acetamide.

Никель как микроэлемент является жизненно необходимым элементом для живого организма. Этот элемент входит в состав ферментов уреаз и гидрогеназ и влияет на жизненные процессы, протекающие в организме животных и растений. Комплекс иона никеля (II) с никотинамидом обладает противомикробным и противогрибковым эффектом [1]. В ряду соединений никеля с N-гетариламидами 4-арил-2-гидрокси-4-оксо-2-бутеновых кислот найдены вещества с выраженным сахароснижающим действием [2].

Изучение термических свойств комплексов интересно, с точки зрения применения комплексов в качестве катализатора и синтеза промежуточных комплексных соединений. Отмечено, что во многих случаях карбамидные комплексы плавятся в области 130-140<sup>0</sup>C и это не зависит от природы металла и ацидолиганда [2]. В некоторых случаях результаты изучения термического поведения позволяют сделать вывод о прочности комплексных соединений в зависимости от природы кислотного остатка и апикального лиганда, а также их влияния на схему реакции термоллиза.

Таблица 1.

Результаты элементного анализа комплексов 2-меркаптобензтиазола с Ni(II), Co(II) и Cu(II)

Соединение	Me, %		S, %		N, %		C, %		H, %		Брутто формула
	найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено	
Ni(HCOO) <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	17,21	17,17	-	-	14,48	14,43	41,21	41,23	4,51	4,47	NiC <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
Ni(HCOO) <sub>2</sub> ·HCONH <sub>2</sub> ·(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	23,30	23,22	-	-	16,50	16,53	18,80	18,89	3,52	3,54	NiC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
Ni(HCOO) <sub>2</sub> ·(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO·C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	17,72	17,82	-	-	17,01	16,91	32,61	32,62	3,80	3,62	NiC <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
Ni(HCOO) <sub>2</sub> ·(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO·(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	20,59	20,70	11,30	11,23	19,72	19,64	16,80	16,84	3,87	3,51	NiC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>5</sub>
Ni(HCOO) <sub>2</sub> ·HCONH <sub>2</sub> ·(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	21,89	21,85	11,76	11,85	15,50	15,56	17,81	17,78	3,63	3,33	NiC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>5</sub>
Ni(HCOO) <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> ·(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	20,87	20,77	11,40	11,27	14,81	14,79	21,15	21,12	3,83	3,87	NiC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>5</sub>

Таблица 2.

Значения характеристических частот в ИК спектрах поглощения координационного соединения формиата никеля с карбамидом и ацетамидом

Соединение	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO (КА)		CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> (АА)		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O (НА)		HCONH <sub>2</sub> (ФА)		(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS (ТКА)		ν <sub>5</sub> (COO)	ν <sub>as</sub> (COO)	Δ = ν <sub>as</sub> - ν <sub>s</sub>
	ν(C=O)	ν(CN)	ν(C=O)	ν(CN)	δ(CCN)	ν <sub>холлоло</sub>	ν(C=O)	ν(CN)	ν(C=S)	ν(CN)			
Ni(HCOO) <sub>2</sub> ·AA·NA	1683	1466	1670	1395	1123	1574	1710	1309	1431	1093	1628	1360	268
Ni(HCOO) <sub>2</sub> ·FA·KA	1653	1492			1104	1593	1690	1355			1578	1372	206
Ni(HCOO) <sub>2</sub> ·KA·NA	1667	1485			1104	1593					1628	1360	268
Ni(HCOO) <sub>2</sub> ·KA·TKA	1665	1481							1398	1103	1628	1371	257
Ni(HCOO) <sub>2</sub> ·FA·TKA							1673	1352	1398	1104	1557	1371	186
Ni(HCOO) <sub>2</sub> ·AA·TKA			1650	1412					1398	1103	1557	1371	186

В работе [3] методом твердофазного синтеза получены разнолигандные координационные соединения олеата никеля с карбамидом, ацетамидом, никотинамидом и тиокарбамидом. Индивидуальность синтезированных соединений доказано сравнением межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей лигандов и олеата никеля (II). Методами ИК-спектроскопии установлены центры координации. Показано, что координация осуществляется через атомы кислорода карбонильной группы, серы тиогруппы.

Разнолигандные координационные соединения стеаратов кобальта, меди и никеля с амидами синтезированы в работе [4]. Установлены центры координации лигандов, координационное число кобальта, никеля и меди. Определены дентатности карбоксильной группы в данных соединениях. Проведен квантовохимического расчета молекул синтезированных соединений, рассчитаны энергетические параметры разнолигандных координационных соединений. Установлено, что геометрия координационного узла всех комплексных соединений имеет конфигурацию искаженного октаэдра.

Объектами наших исследований являются формиаты никеля, в качестве лигандов использовали формиамид, ацетамид, карбамид, тиокарбамид, никотинамид. Синтез комплексных соединений проводили в растворе.

Для получения комплексов формиата никеля с лигандами в раствор формиата, подкисленного муравьиной кислотой добавляли смесь амидов, при этом молярное соотношение реагентов было  $Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O : L_1 : L_2 = 1 : 3 : 3$ . Образование комплекса в водном растворе происходит труднее, чем при механохимической активации и при соотношении реагентов 1:1:1 в водном растворе комплексные соединения получить не удалось. Образовавшиеся соединения выделяются в виде осадка. Полученные вещества плохо растворяются в воде.

**Материалы и методика.** В работе использованы сульфаты меди(II), кобальта(II) и никеля(II) квалификации “ч.д.а.” Анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металла

проводили на приборе Nova 300 фирмы Analytik Jena (Германия), элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота и серы - на приборе “EA 1108” фирмы Carlo-Erba (Италия). ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000  $cm^{-1}$  на спектрофотометре IRAffinity-1S фирмы “Shimadzu” (Япония), используя образцы в виде таблеток с KBr диаметром 7 мм с разрешением 2  $cm^{-1}$ .

Как видно из приведенных данных в ИК - спектрах синтезированных соединений в координированных молекулах ацетамида и карбамида частота валентного колебания C=O группы понижается на 16-30  $cm^{-1}$  и 3-20  $cm^{-1}$  соответственно, а частота поглощения C-N группы повышается 15-26  $cm^{-1}$  и 9-17  $cm^{-1}$ , что указывает на координацию ацетамида и карбамида с центральным ионом через атом кислорода карбонильной группы. Частота валентных колебаний C-S группы в тиокарбамиде при переходе в координированное состояние понижается на 33  $cm^{-1}$ . Это является свидетельством координации центрального атома через атом серы.

В ИК-спектре некоординированной молекулы никотинамида частота кольца наблюдается при 1574  $cm^{-1}$ , которая в случае комплексов повышена на 19  $cm^{-1}$ . В никотинамиде частота колебания CCN группы понижена на 19  $cm^{-1}$ . Это указывает на координацию никотинамида через гетероатом азота пиридинового кольца.

В ИК-спектрах комплексов наблюдаются две интенсивные полосы с максимумами поглощения в области 1557-1628  $cm^{-1}$  и 1360-1372  $cm^{-1}$ , отвечающие валентным ассиметричным и симметричным колебаниям карбоксилатной группы. Величина  $\Delta\nu = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$  равна 197-256  $cm^{-1}$  и свидетельствует в пользу монодентатной координации формиатной группы.

Таким образом, на основании проведенных физико-химических исследований установлен состав синтезированных соединений. Методом ИК-спектроскопического исследования синтезированных соединений установлены центры координации лигандов и дентатность карбоксильной группы.

#### Список литературы:

1. Al-Saif, F. A., & Refat, M. S. (2012). Ten metal complexes of vitamin B3/niacin: Spectroscopic, thermal, antibacterial, antifungal, cytotoxicity and antitumor studies of Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Pd (II), Cd (II), Pt (IV) and Au (III) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1021, 40-52.
2. Н.А.Пулина, Ф.В.Собин, А.И.Краснова. Комплексообразование N-гетариламидов 4-арил-2-гидрокси-4-оксо-2-бутеновых кислот в синтезе биологически активных субстанций // Успехи синтеза и комплексообразования. Материалы всероссийской научной конференции, 18-22 апреля 2011 года)
3. Азизжанов Х.М. Некоторые смешаннолигандные координационные соединения олеатов ряда 3d -металлов дис. ... канд. хим. наук – Ташкент, 2010 – 112 с.
4. Хасанов, Ш. Б. (2011). Разнолигандные координационные соединения стеаратов кобальта (II), никеля (II) и меди (II). Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: НУУЗ, 2011. -124 с.
5. Ibragimova, M. R., Abdullaeva, F. A., Khasanov, S. B., & Azizov, T. A. (2016). Acid amide coordination compounds of magnesium nicotinate. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 51(1), 47-52.
6. Глинина А.Г., Тулешкалиева А.К., Глинина Е.Г. Исследование комплексообразования ионов кобальта в водном растворе//Вестник Московского государственного областного университета, стр 16 -17.