

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ FE(II), CO (II), NI (II) И CU (II) СУКЦИНАТОВ С ФОРМАМИДОМ****Мукумова Гулвар Жумаевна**

канд. хим. наук, доцент, Термезский государственный университет,
190111, Республика Узбекистан, г. Термез, ул. Ф. Ходжаев, 43
E-mail: sh_kasimov@rambler.ru

Чориева Низора Бароталиевна

преподаватель Термезского филиала Ташкентского государственного технического университета
имени И. Каримова,
732000, Республика Узбекистан, г. Термез, ул. И. Каримов, 288^a

Зарипова Райима Шарифовна

канд. хим. наук, доцент, Ташкентский фармацевтический институт,
100015, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Айбек, 45

Абдувалиева Муқаддам Жуманазаровна

преподаватель Термезского филиала Ташкентского государственного технического университета
имени И. Каримова,
732000, Республика Узбекистан, г. Термез, ул. И. Каримов, 288^a

Аллабердиев Фарход Хамроевич

канд. хим. наук, доцент, Термезский государственный университет,
190111, Республика Узбекистан, г. Термез, ул. Ф. Ходжаев, 43

RESEARCH COORDINATION COMPOUNDS FE (II), CO (II), NI (II), AND CU (II) SUKGINATES WITH FORMAMIDE**Gulvar Mukumova**

candidate of chemical sciences, associate professor, Termez State University,
190111, Republic of Uzbekistan, Termez, F. Hojajev St., 43

Nigora Chorieva

Teacher of Termez branch of Tashkent State Technical University named after I. Karimov,
732000, Republic of Uzbekistan, Termez, I. Karimov St., 288a

Rayima Zaripova

candidate of chemical sciences, Associate Professor, Tashkent Pharmaceutical Institute,
100015, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Aibek St., 45

Mukaddam Abduvalieva

teacher of Termez branch of Tashkent State Technical University named after I. Karimov,
732000, Republic of Uzbekistan, Termez, I. Karimov St., 288a

Farhod Allaberdiyev

candidate of chemical sciences, Associate Professor, Termez State University,
190111, Republic of Uzbekistan, Termez, F. Hojajev St., 43

АННОТАЦИЯ

В статье изучен синтез координационных соединений сукцинатов Fe (II), Co (II), Ni (II) и Cu (II) с ФА и исследованы их ИК-спектры и СДО. Определены термические характеристики образующих координационных соединений дериватографическим методом и установлена их термическая устойчивость.

ABSTRACT

Synthesis of coordination compounds of succinates Fe (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II) with FA was studied in the article and their IR spectra and SDS were studied. The thermal characteristics of the forming coordination compounds were determined by the derivational method and their thermal stability was established.

Ключевые слова: координационное соединение, формамид, сукцинаты металлов, ИК-спектроскопия, дериватографический анализ, термическая устойчивость.

Keywords: coordination compounds, formamide, metal succinates, IR spectroscopy, derivatographic analysis, thermal stability.

Введение. Формамид (ФА) являясь хорошим растворителем и комплексообразователем образует многочисленные сольваты и координационные соединения с различными s, p, и d-металлами [5, с. 56; 1, с. 390; 2, с. 277; 3, с. 134]. В литературе описаны различные комплексные соединения ФА с сульфатами, хлоридами и оксалатами металлов. Формамид в зависимости от природы металла может координироваться через атом кислорода карбонильной группы. В литературе отсутствуют сведения о комплексных соединениях ФА с сукцинатами двухвалентных металлов.

В твердом виде синтезированы формамидные комплексы сукцинатов металлов. Доказаны частота и индивидуальность синтезированных комплексов методами элементного, спектрально и рентгенофазового анализов.

В статье приводятся данные о синтезе координационных соединений сукцинатов Fe (II), Co (II), Ni (II) и

Cu (II) ФА исследованы их ИК-спектры и СДО. Комплексные соединения состава $Fe(OOC)_2(CH_2)_2 \cdot 2FA \cdot 2H_2O$ (I), $Fe(OOC)_2(CH_2)_2 \cdot 2FA$ (II), $Co(OOC)_2(CH_2)_2 \cdot FA \cdot 6H_2O$ (III), $Co(OOC)_2(CH_2)_2 \cdot FA$ (IV), $[Ni(OOC)_2(CH_2)_2 \cdot 2FA \cdot 4H_2O]$ (V), $[Cu_2(OOC)_2(CH_2)_2 \cdot 2FA]$. Синтезированы согласно методике [4, с. 13]. Результаты элементного анализа комплексов приведены в табл.

Экспериментальная часть. Для установления индивидуальности синтезированных соединений получали рентгенограммы на дифрактометре ДРОН-0,2 (СиКа-излучение). ИК-спектры положения записывали на спектрометре Specord-75 ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) с использованием методики прессования в виде таблеток с KBr. Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) регистрировали на приборе Hitachi-Es 330 в области $12000-50000 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 1.

Результаты элементного анализа формамидных комплексов

Соединение	М, %		N, %		С, %		Н, %	
	Найдено	Вычислен	Найдено	Вычислен	Найдено	Вычислен	Найдено	Вычислен
$[Fe(OOC)_2(CH_2)_2] \cdot 2FA \cdot 2H_2O$	18,47	18,75	8,81	9,40	24,40	24,19	4,08	4,06
$[Fe(OOC)_2(CH_2)_2] \cdot 2FA$	21,54	21,32	10,73	10,69	27,42	27,51	3,91	3,85
$\{[Co(OOC)_2(CH_2)_2] \cdot 2FA \cdot 6H_2O\}$	23,38	23,34	2,93	2,79	21,61	21,49	4,48	4,61
$\{[Co(OOC)_2(CH_2)_2] \cdot 2FA\}$	30,03	29,84	3,61	3,55	27,42	27,37	2,79	2,81
$[Ni(OOC)_2(CH_2)_2] \cdot 2FA \cdot 2H_2O$	17,61	17,43	8,06	8,32	21,57	21,40	5,50	5,39
$[Ni(OOC)_2(CH_2)_2] \cdot 2FA$	22,61	22,24	10,73	10,61	27,37	27,30	3,90	3,82
$\{[Cu_2(OOC)_2(CH_2)_2] \cdot 2FA \cdot 6H_2O\}$	26,02	26,19	5,68	5,57	24,58	24,76	3,89	3,74
$\{[Cu_2(OOC)_2(CH_2)_2] \cdot 2FA\}$	28,35	28,24	6,33	6,23	32,60	31,89	3,19	3,14

Результаты и их обсуждение. Сравнение ИК-спектров поглощения свободного формамида и его комплексов с сукцинатами Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) показывает, что в области валентных колебаний связей N-H существенных изменений не наблюдается. В области $\nu(C=O)$ для комплексов Co, Ni наблюдается понижение частот на $7-20 \text{ см}^{-1}$, тогда как частота преимущественно валентного колебания связи C-N увеличена на $8-50 \text{ см}^{-1}$ в спектрах всех комплексов. Такие изменения в ИК-спектрах комплексов

можно объяснить координацией формамида через атом кислорода. Ранее комплексов формамида с псевдогалогенидом и двухвалентных металлов было показано, что при координации лиганда не происходит существенных изменений в области $\nu(C=O)$, тем не менее на основе структурных данных сделан вывод об образовании связи $M \leftarrow O$.

ИК-спектры всех комплексов, независимо от их состава, аналогичны отличаются лишь деталями расщепления полос. Высоочастотная область спектров

характеризуется наличием связанных молекул воды, аминной группы и связей СН формамида, сукцинатной группы. В области 1460-1700 см⁻¹ наблюдается несколько полос поглощения – высокочастотная около 1680 см⁻¹ принадлежит преимущественно валентным колебаниям связи С=О формамида, две широкие полосы в интервале 1530-1600 и 1420-1450 см⁻¹ обусловлены асимметричными и симметричными валентными колебаниями СОО сукцинатной группы соответственно в это же области должно проявляться частота б(NH₂). В районе 1000-1450 см⁻¹ наблюдается несколько полос поглощения. Отнесенных к колебаниям групп связей С-С, NH₂, НСС и С-N. В области 500-1000 см⁻¹ проявляются полосы соответствующие деформационным и валентным колебаниям группы связей СОО, ОСN, С-С. Частоты в области 875-985 см⁻¹ можно отнести к р1(M←OH₂). В низкочастотной области спектра наблюдается несколько участков поглощения в виде полос, плеч и перегибов. Из них некоторые соответствуют наличию связей М←О сук.

Таким образом, на основании ИК-спектроскопических данных можно судить о наличии донорных атомах комплексообразователя и донорными атомами от группы молекул воды формамида и ацидолиганда. Для дополнительного подтверждения этого вывода об окружении центрального атома, а также для установления степень окисления и геометрического строения, необходимо исследование спектров диффузного отражения (СДО) и ЭПР комплексов парамагнитных металлов.

Таким образом, СДО соединения [Fe(OOC)₂(CH₂)₂]*2ФА*2H₂O наблюдается широкая полоса с максимумами при 13600 см⁻¹ обусловленная переходом ³T_{2g}→E_g что характерно для соединений двухвалентного железа с координационным числом 6.

В СДО комплекса [Cu₂(OOC)₂(CH₂)₂]*2ФА*2H₂O наблюдается полоса поглощения при 20000 и 29500 см⁻¹. Первая полоса обусловлена переходом 2 E_g→2T_{2g} ионов меди Cu⁺² в искаженной октаэдрической конфигурации. Вторая полоса связана переносом заряда от ионов Cu²⁺. Данное соединение не содержит обменно-связанных пар ионов меди. Его сигналы в ЭПР спектре при 2978 и 3746 эрстедах по форме сильно отличаются от спектров ЭПР двухядерных комплексов типа Cu₂(CH₃OOC)₄*2H₂O, где наблюдается обменное взаимодействие между ионами меди.

Список литературы:

1. Азизов Т.А., Дусматова А.Д., Шарипова Х.Т., Парпиев Н.А. Синтез и исследование координационного соединения сукцината цинка с никотинамидом. Республ. научн. техн. конфер. «Актуальные проблемы химии и технологии переработки полиметаллического сырья Узбекистана», Тез. докл. Ташкент, 1997, С. 13.
2. Набиев М.Н., Беглов Б.М., Тухтаев С. и др. Формамид и удобрения на его основе. Ташкент: Фан, 1986, 108 с.
3. Перельгин И.С., Изосимова С.В., Кесслер Ю.М. Исследование взаимодействия ионов с молекулами аминов ИК-спектров поглощения. Ж. структ. химии., 1986, Т. 9-№3-С. 390-396.
4. Поминов И.С., Павлова Т.Е. Влияние ионов на инфракрасные спектры некоторых амидов. Ж. Прикл. Спектроскопии., 1969, Т.11-№2, С. 277-281.
5. Hardelli M., Coqhi L. Alcuni complessi di metalli bivalente con molecole organiche ossigenate (formamide, acetamide, metilurea). Ricerca Scient, 1959, V. 29, P. 134-139.

Термическое поведение комплексов ФА имеет сложный характер. Так, кривая ДТА соединения [Fe(OOC)₂(CH₂)₂*2ФА*2H₂O] характеризуется эндотермическими эффектами при 105, 145, 210, 280 °С и экзотермическими при 335, 365, 410 °С. Первый из них соответствует удалению 1,5 молекулы воды. Дальнейшее нагревание приводит к ступенчатому удалению молекулы воды и формамида с образованием продуктов термоллиза [Fe(OOC)₂(CH₂)₂·2ФА], [Fe(OOC)₂(CH₂)₂·1,5ФА], [Fe(OOC)₂(CH₂)₂·0,5ФА], [Fe(OOC)₂(CH₂)₂]. На кривой нагревания комплекса [(Co(OOC)₂(CH₂)₂)*2ФА]*6H₂O наблюдаются эндоэффекты при 140, 250, 315 °С и эндоэффект при 395 °С. Первый из них соответствует полному обезвоживанию. Мало интенсивный эффект при 250 °С можно отнести к отщеплению молекулы формамида. Природа двух последующих эффектов связана с разложением сукцинатной группы. Конечным продуктом термоллиза является Co₂O₃. Термическое поведение комплекса [Ni(OOC)₂(CH₂)₂*2ФА*4H₂O] характеризуется эндоеффектами при 85, 155, 195, 225, 240, 404 °С и экзоеффектами при 285, 338, 393, 408 °С. Первый пять из них относятся к ступенчатому удалению молекул воды и формамида. Необходимо отметить, что удаление последней части молекулы сопровождается одновременно разложением сукцинатной группы, что подтверждается экзотермическим эффектом при 285 °С. Характер других эффектов обусловлен дальнейшим разложением сукцинатной группы с образованием оксидов никеля.

На кривой нагревания соединения {Cu₂[(OOC)₂(CH₂)₂]*2ФА}·2H₂O обнаружены эндоеффекты при 102, 224, 255 °С и экзоеффект при 330 °С. Первый три из них согласуются со ступенчатым удалением молекулы воды и формамида. Природа последнего эффекта связана с разложением ацидолиганда с образованием CuO.

Выводы. Таким образом, дериватографические исследования формамида и его комплексов показали, что термическое поведение комплексных соединений во многом зависит от природы металла, состава соединения, способа координации сукцинатной группы. Температура начала разложения безводных комплексов увеличивается в ряду:

