

## ИК- СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ФОРМАМИДА С ФОРМИАТАМИ ЭРБИЯ И ИТТРИЯ

С. О. Кадыркулова<sup>1</sup>, Н. Т. Шайкиева<sup>2</sup>, **Ж. Т. Ахматова<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Кыргызская Государственная Медицинская Академия,

<sup>2</sup>Кыргызско – Турецкий Университет «Манас»,

<sup>3</sup>Институт химии и химической технологии НАН КР

Поступила в редакцию 29.09.2017 г.

**Аннотация.** Изучены ИК-спектры поглощения формамидных комплексов  $\text{Ln}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Ln – Y, Er, Установлено, что координация молекулы формамида к комплексообразователю осуществляется через атом кислорода карбонильной группы. Формиат ионы и молекула воды входят во внутреннюю координационную сферу.

**Ключевые слова:** формамид, формиат иттрия, формиат эрбия, растворимость, ИК-спектры.

**Abstract.** The IR absorption spectra of the formamide complexes  $\text{Ln}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Ln – Y, Er have been studied. The coordination of the formamide molecule to the complexing agent is realized through the oxygen atom of carbonyl group. Formiate ions and molecule of water enter the internal coordination sphere.

**Keywords:** formamide, yttrium formate, erbium formate, solubility, IR spectras.

Ранее нами при изучении растворимости в тройных водно-солевых системах  $\text{Ln}(\text{HCOO})_3 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , Ln – Y, Er, при 25°C [1] были впервые выделены новые соединения  $\text{Y}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Представлялось интересным выяснить характер координации как формамида, так и формиатной группы с редкоземельным элементом.

Изучение колебательных спектров формамида проводилось довольно широко [2-8]. Были исследованы ИК спектры жидкого [2], газообразного [4] и матрично изолированного формамида [6]. Также изучены спектры поглощения в разбавленных растворах различных растворителей [4]. Расчет колебаний формамида с использованием силовых констант сделан в работе [7]. Авторами работы [8] был проведен квантово – химический расчет частот и относительных интенсивностей полос ИК спектров формамида методом АМ 1.

На основе этих исследований установлено, что формамид имеет 12 фундаментальных полос поглощения. Положение основных колебательных частот NH, C=O, C–N и CH групп в большой степени зависит от их агрегатного состояния, что объясняется склонностью формамида к образованию водородных связей типа NH...OC. По этому сравнению следует проводить относительно положения полос в ИК спектре разбавленного раствора формамида, так как в этом случае значение частот основных колебательных частот соответствует колебаниям свободных неассоциированных групп.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза соединений в качестве исходных веществ применяли  $\text{Y}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , синтезированные из соответствующих оксидов. Формамид очищали вакуумной перегонкой.

Новые соединения синтезировали из насыщенных водных растворов методом изотермического испарения, тщательно высушивали между

листами фильтровальной бумаги и подвергали химическому анализу. Результаты анализов подтвердили указанный состав.

ИК спектры соединений в области 4000 – 400 см<sup>-1</sup> снимали на спектрофотометре FT-IR Model-400, Nicolet, в образцах таблетированных с KBr. Значения частот в ИК спектрах чистого формамида и его комплексов приведены в табл.1.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение спектров свободного формамида (раствор в CHCl<sub>3</sub>) и его комплексов Y(HCOO)<sub>3</sub>·HCONH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Er(HCOO)<sub>3</sub>·HCONH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (табл.1 и рис. 1,2) показывает, что для соединений наблюдается понижение частоты колебаний связи ν(C=O) карбонильной группы на 10-15 см<sup>-1</sup>.

Таблица 1

Основные колебательные частоты (см<sup>-1</sup>) в ИК спектре формамида и его комплексов с формиатами Y(III), Er(III)

HCONH <sub>2</sub>	Y(HCOO) <sub>3</sub> ·L·H <sub>2</sub> O	Er(HCOO) <sub>3</sub> ·L·H <sub>2</sub> O	Отнесение
3450	-	-	ν <sub>1</sub> ; ν <sub>as</sub> (NH <sub>2</sub> )
3345	-	-	ν <sub>2</sub> ; ν(NH)
	3279	3271	ν(OH)
2887	2911	2807	ν <sub>3</sub> ; ν(CH)
1710	1710, 1686	1686	ν <sub>4</sub> ; ν(C=O)
1615	1627	1630, 1594	ν <sub>5</sub> ; δ(NH <sub>2</sub> )
1398	-	-	ν <sub>6</sub> ; δ(CH)
1309	1331	1332	ν <sub>7</sub> ; ν(CN)
-	1130	1134	ν <sub>8</sub> ; γ(NH <sub>2</sub> )
-	1050	1062	ν <sub>9</sub> ; w(NH <sub>2</sub> )
1030	1023	1026	ν <sub>10</sub> ; γ(CH)
760	696	698	ν <sub>11</sub> ; δ(OCN)
605	632	635	ν <sub>12</sub> ; t(NH <sub>2</sub> )
	2947	2949	ν <sub>1</sub> ; ν <sub>as</sub> (CH)
	2865	2870	ν <sub>s</sub> (CH)
	1562	1565	ν <sub>2</sub> ; ν <sub>as</sub> (COO)
	1392	1390	ν <sub>3</sub> ; δ <sub>as</sub> (COO)
	1363	1363	ν <sub>4</sub> ; ν <sub>s</sub> (COO)
	800	803, 779	ν <sub>5</sub> ; δ <sub>s</sub> (COO)

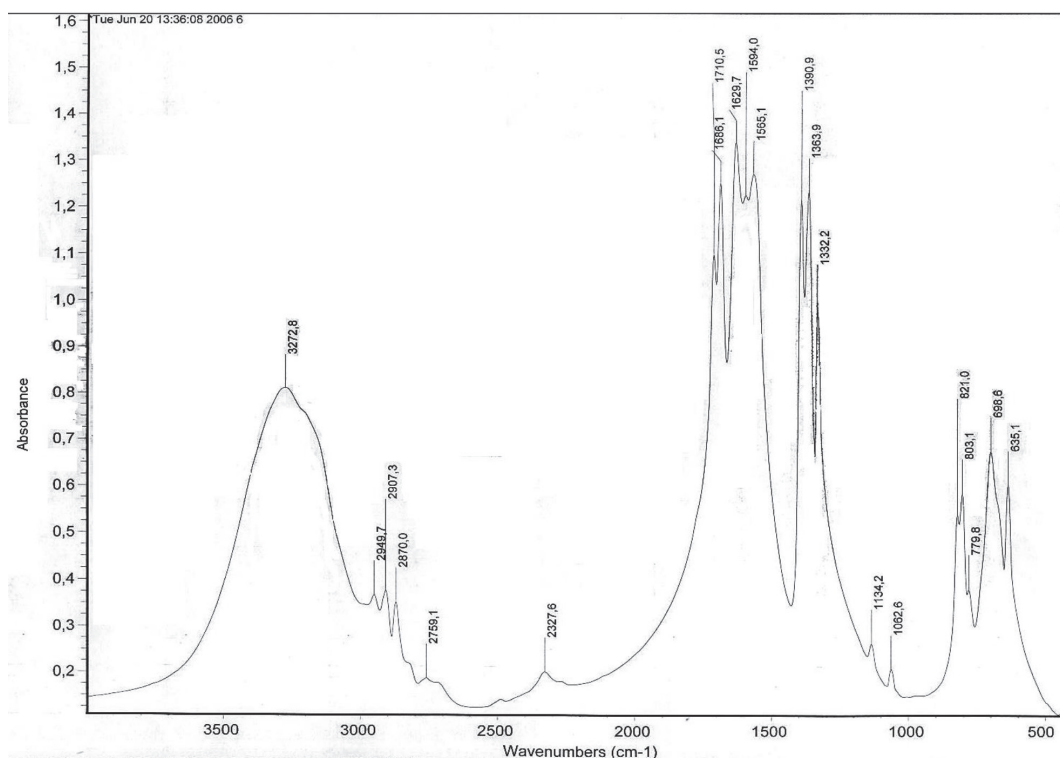


Рис. 1. ИК спектры поглощения соединения Y(HCOO)<sub>3</sub>·HCONH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

Одновременно с этим отмечается смещение полосы поглощения  $\nu(\text{C}-\text{N})$  в высокочастотную область до  $1332 \text{ см}^{-1}$  относительно ее положения в спектре свободного лиганда ( $1309 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о координации формамида через атом кислорода карбонильной группы. В работе [9] для комплексов формамида с галогенидами двухвалентных металлов было показано, что при координации лиганда не происходит существенных изменений в области  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , тем не менее на основе структурных данных [10,11] доказано предположение об образовании связи  $\text{Me} \leftarrow \text{O}$ .

Для комплексов область  $3200\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$  оказалась неинформативной. В спектре некоординированного формамида колебанию  $\nu(\text{NH}_2)$  групп отвечают интенсивные полосы при  $3450$  и  $3345 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах комплексов эти полосы полностью перекрыты полосами валентных колебаний координированной воды, вследствие чего возникает широкая полоса в области  $3600 - 3000 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому установить их поведение при координации формамида невозможно. Полоса деформационных колебаний аминогруппы  $\delta(\text{NH}_2)$ , проявляющаяся в спектре формамида при  $1600 \text{ см}^{-1}$ , в спектрах комплексов смещена до  $1625 \text{ см}^{-1}$ , что объясняется упрочнением связи  $\text{C}-\text{N}$ .

Молекула воды, по-видимому, входит во внутреннюю координационную сферу комплекса. В пользу этого предположе-

ния свидетельствуют заниженные значения валентных колебаний воды  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ , равные  $3272$  и  $3279 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Y}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , соответственно.

При координации формамида к лантаниду создаются благоприятные стерические условия для взаимодействия формильного атома водорода с атомами кислорода формиатных групп. В спектрах комплексов они отражаются в уменьшении  $\nu(\text{CH})$  на  $85\text{-}90 \text{ см}^{-1}$ .

Изменение положения плоскостных деформационных колебаний формильной группы при  $1390 \text{ см}^{-1}$  в спектре формамида не удается наблюдать, так как она перекрыта интенсивными полосами деформационных колебаний карбоксильной группы  $\delta_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ . Деформационные колебания  $\delta(\text{NCO})$  с небольшим вкладом внеплоскостных деформационных колебаний  $\tau(\text{NH}_2)$  при  $660 \text{ см}^{-1}$  в спектре формамида в случае комплексов расщепляются и проявляются в виде полосы с двумя максимумами равной интенсивности при  $696$  и  $632 \text{ см}^{-1}$ .

В ИК спектрах комплексов также присутствуют полосы, отвечающие валентным  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  -  $1588 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  -  $1367 \text{ см}^{-1}$  и деформационным  $\delta_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  -  $1390 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  -  $800\text{-}779 \text{ см}^{-1}$  колебаниям бидентатно-мостиковых карбоксильных групп. Эти частоты свойственны координированным формиат-ионам, что позволяет пред-

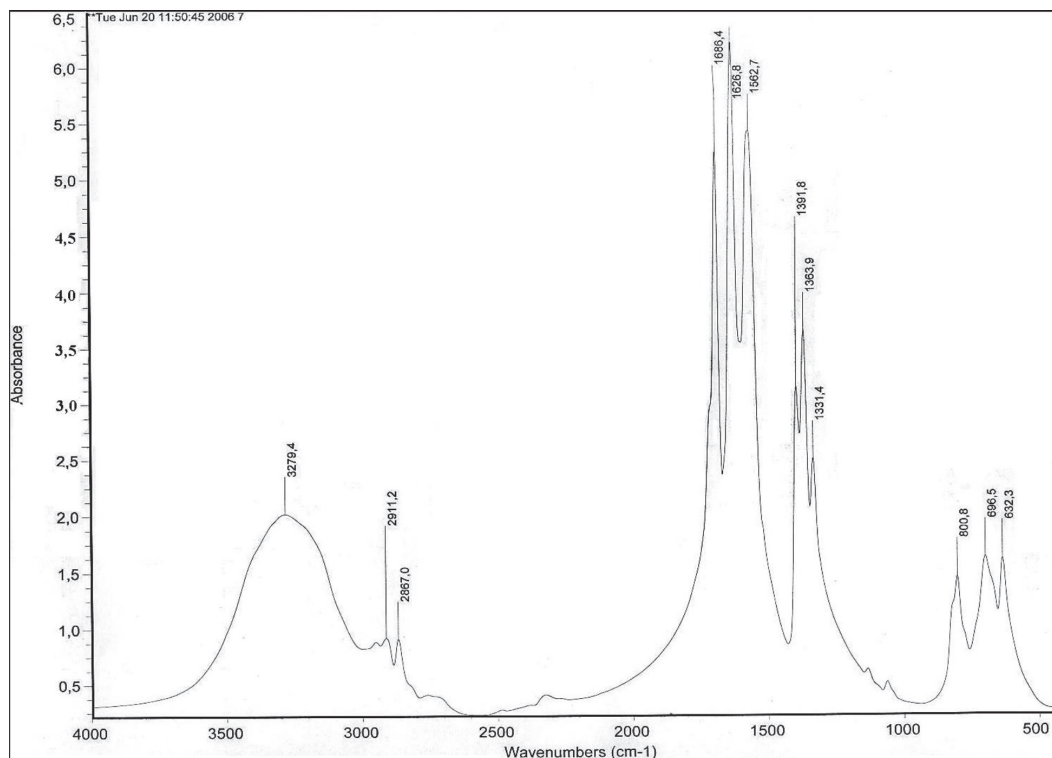


Рис. 2. ИК спектры поглощения соединения  $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

положить, что формиат - ионы непосредственно связаны с комплексообразователем и находятся во внутренней координационной сфере.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе выше изложенного формулы новых формамидных соединений, по видимому, следует представлять в виде:  $[Y(\text{HCOO})_3 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  и  $[\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{HCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кадыркулова С.О. Исследование взаимодействия формиата иттрия с формамидом / С.О. Кадыркулова, Ж.Т. Ахматова, К.С. Сулайманкулов // Химический журнал Казахстана. Алматы. — 2004. №1(2). — С.133-138.
2. Evans J.C. Infrared spectrum and thermodynamic function of formamide / J.C. Evans // J.Chem. Phys. — 1954. — Vol.22, №7. — P. 1228-1234.
3. Фурьер В.Л. Расчет ИК спектров ассоциатов молекул формамида / В.Л. Фурьер, Т.А. Пантелеев // Структура и динамика молекулярных систем. Тез. докл. VII Всероссийск. Конф. Москва. — 2005. — С. 35-37.
4. Evans J.C. Le spectra infrarouge et la configuration de la molecule de of formamide Infrared spectrum and thermodynamic functions of formamide / J.C. Evans // J. of Chem. Phys. — 1954. — Vol. 22, № 7. — P. 1228-1235.
5. Suzuki I. Infrared spectra and normal vibration of formamide:  $\text{HCONH}_2$ ,  $\text{HCOND}_2$ ,  $\text{DCONH}_2$ ,  $\text{DCOD}_2$  / I. Suzuki. — Bull. Chem. Soc., Japan. — 1960. — Vol. 23, № 9. — P. 1359-1365.
6. King S.T. Infrared study of the NH<sub>2</sub> "Inversion" vibration formamide in the vapor phase and argon matrix / S.T. King. — J.Phys. Chem., — 1971. — Vol.75, № 3. — P.405-410.
7. Попов Е.М. Колебательные спектры и силовые поля простейших амидов / Е.М. Попов, В.Н. Желтова, Г.А. Коган // Журн. структур. химии. — 1970. — Т. 11, № 6. — С.1053-1060.
8. Расчет и интерпретация колебательных спектров формамида, N,N- диметилформамида, ацетамида, N,N- диметилацетамида и комплексов иодида цинка на их основе / М.Г. Цинцадзе и др. // Координац. химия, — 1996. — Т.22, № 7. — С. 524-533.
9. Эристави Д.И. Комплексные соединения некоторых металлов с формамидом / Д.И. Эристави, Г.В. Цинцадзе, Л.Б. Кереселидзе // Тр. ГПИ им. В.И. Ленина, — 1970. — Том 136, №1. — С. 37-44.
10. Weiss R. Stereochimie du cadmium dans le dichlorure de cadmium diformamide  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCONH}_2$  / R. Weiss, A. Mitschler, J. Fisher. // Bull. Soc. Chim. France, — 1966. — № 3. — P. 1001.
11. Nardelli M. Complessi del cadmio con leamidi alifatiche / M. Nardelli, L. Cabalka, L.Coghi // Riserca Sci. — 1957. — A 27, № 7. — P. 2144-2148.

*Кыргызская государственная медицинская академия*

*Кадыркулова С. О., кандидат химических наук, преподаватель кафедры фундаментальных дисциплин*

*Тел.: +996773392851*

*E-mail: kadyrkulova\_saltanat@mail.ru*

*Кыргызско-Турецкий Университет «Манас», Шайкиева Н. Т., преподаватель Инженерного факультета, отделение Экологической инженерии*

*Тел.: +996552004209*

*E-mail: nurshay@mail.ru*

*Институт химии и химической технологии НАН КР*

*Ахматова Ж. Т., кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории неорганической химии*

*Kyrgyz State Medical Academy*

*Kadirkulova S. O., Candidate of Chemical Sciences, teacher of the Department of Fundamental Disciplines*

*Ph.: +996773392851*

*E-mail: kadyrkulova\_saltanat@mail.ru*

*Kyrgyz-Turkish University "Manas" Shaykieva N. T., Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering*

*Ph.: +996552004209*

*E-mail: urshay@mail.ru*

*Institute of Chemistry and Chemical Technology, National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic Ahmatova Z. T., candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of Inorganic Chemistry*