Ir spectroscopic study of formamide compounds with salts of divalents metals

Baidinov T.[1], Sapalova S.[2], Namazova B.[3]

ИК спектроскопические исследования соединений формамида с солями металлов divalents

Байдинов Т. Б.[1], Сапалова С. А.[2], Намазова Б. С.[3]

[1]Байдинов Туратбек Байдинович / Baidinov Turatbek - кандидат химических наук, доцент;
[2]Сапалова Салтанат Асановна / Sapalova Saltanat - преподователь,
кафедра неорганической химии и химической технологии,
Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына;
[3]Намазова Батима Сабыровна / Namazova Batima – кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
Институт химии и химической технологии
Национальная академия наук Кыргызской Республики, г. Бишкек, Кыргызская Республика

Аннотация: *с целью выяснения наличия связи металл-лиганд, и за счет каких функциональных групп осуществляется координация формамида к ионам металлов, приведены результаты изучения ИК спектров соединений сульфатов меди и цинка формулы $CuSO_4 \cdot 2HCONH_2$, $CuSO_4 \cdot 4HCONH_2$, $ZnSO_4 \cdot 4HCONH_2$. На основании данных ИК спектроскопии определен характер координации молекул формамида и ацидолиганда в комплексных соединениях. В соединениях координация формамида осуществляется через кислород карбонильной группы. В соединениях сульфатов меди и цинка наблюдается изменение характеристических частот сульфат иона SO_4^{2-}. Понижение симметрии сульфат-иона свидетельствует о том, что сульфато-группа в случае комплекса $CuSO_4 \cdot 2HCONH_2$ непосредственно координирована к атому меди, т. е. находится во внутренней сфере комплекса, выполняя роль бидентатного лиганда, а в случае соединений $CuSO_4 \cdot 4HCONH_2$, $ZnSO_4 \cdot 4HCONH_2$ – находится во внешней сфере.*

Abstract: *in order to determine the presence of the metal-ligand complex and by no functional groups are coordinated to the metal ions of formamide are presented results of a study of the IR spectra of copper sulfate and zinc compounds of the formula $CuSO_4 \cdot 2HCONH_2$, $CuSO_4 \cdot 4HCONH_2$, $ZnSO_4 \cdot 4HCONH_2$. Based on the data determined by IR spectroscopy and formamide character coordinate acido ligand molecules in complex compounds. The coordination compounds of formamide through a carbonyl oxygen group. In compounds of copper and zinc sulphates is observed variation of the characteristic frequency sulfate ion SO_4^{2-}. Lowering the symmetry of the sulfate ion shows that the sulfato group in case compound $CuSO_4 \cdot 2HCONH_2$ directly coordinated to a copper atom, i.e. It is located in the inner sphere of the complex, acting as a bidentate ligand, and the case compounds $CuSO_4 \cdot 4HCONH_2$, $ZnSO_4 \cdot 4HCONH_2$ - is located in the external sphere.*

Ключевые слова: *формамид, сульфаты, медь, цинк, соединения, ИК спектры.*
Keywords: *formamide, sulfates, copper, zinc, compounds, IR spectra.*

УДК 661.42 (575.2) (04)

Введение

В литературе [1] известны различные комплексные соединения формамида с ацетатами, галогенидами, нитратами, роданидами и сульфатами металлов. При изучении взаимодействия в системах формамид-неорганическая соль-вода [2, 3] нами было установлено, что формамид образует с солями соединения различного стехиометрического состава.

С целью выяснения наличия связи металл-лиганд, и за счет каких функциональных групп осуществляется координация формамида к ионам металлов, в данной работе приведены результаты изучения ИК спектров соединений формамида с сульфатами меди и цинка.

Экспериментальная часть

Соединения $CuSO_4 \cdot 2HCONH_2$, $CuSO_4 \cdot 4HCONH_2$, $ZnSO_4 \cdot 4HCONH_2$ были выделены в мелкокристаллическом виде и исследованы методом ИК спектроскопии.

ИК спектры поглощения формамида и вновь полученных комплексных соединений записывали на спектрометре Nicolet Impact 420 в области 400-4000 $см^{-1}$, с использованием методики прессования в виде таблеток с KBr. Основные колебательные частоты в ИК спектрах поглощения формамида и комплексных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные колебательные частоты ($см^{-1}$) в ИК спектрах формамида, комплексных соединений и их отнесение

$HCONH_2$	$CuSO_4 \cdot 2HCONH_2$	$CuSO_4 \cdot 4HCONH_2$	$ZnSO_4 \cdot 4HCONH_2$	Отнесение
605	618, 629	617	619	δ (OCN), $\nu_4(SO_4^{2-})$
670	-	-	-	δ (NH_2)
925	982	981	988	δ (CH), $\nu_1(SO_4^{2-})$

1055	1092	1090	1117	δ (NH_2), $\nu_3(SO_4^{2-})$
-	1144	1142	1131	$\nu_3(SO_4^{2-})$
1309	1429	1436	1394	ν (CN)
1615	1583	1558	1616	δ (NH_2)
1710	1687	1687, 1653	1685	ν (CO)
2883	2878	2878	2850	δ (CH)
3200	3207	3256	3256	ν_s(NH)
3345 3450	3360	3345	3451	ν_{as}(NH)

В комплексных соединениях формамида координационная связь с атомами-комплексообразователями может осуществляться в принципе либо через атом кислорода, либо через атом азота. Выводы о координации обычно делаются на основании анализа характера смещения в ИК спектрах полос поглощения формамида при возникновении координационной связи. Когда координация осуществляется через атом кислорода, происходит понижение частот ν(C=O) и повышение ν(C-N) без заметного изменения частот валентных колебаний связей NH, если, конечно, одновременно не возникают более или менее прочные водородные связи. Если же координация осуществляется через атом азота, то, как обычно, возможно даже небольшое возрастание частот преимущественно валентных колебаний ν(C=O) и уменьшение частот преимущественно валентных колебаний ν(C-N). Частоты $\nu_s(NH_2)$ $\nu_{as}(NH_2)$ аминогруппы, участвующей в координации, должны сильно уменьшаться. На значения частот ν(NH) существенно влияет образование водородных связей.

Сопоставляя ИК спектры амидных комплексов с детально проанализированными спектрами формамида [4-9], можно выяснить способ координации лигандов. Во всех изученных соединениях координация формамида осуществляется через атом кислорода.

Общий характер ИК спектров формамид содержащих соединений, как полученных нами, так и описанных в литературе, как правило, одинаков; наблюдается сходство спектров, независимо от числа координированных молекул формамида [4-9]. Все обсуждаемые спектры в области ≈1600-1710 $см^{-1}$ не имеют частот, превышающих частоту ν(C=O) 1710 $см^{-1}$ свободного формамида. Одновременно поглощение в области ν(NH) (3200-3450 $см^{-1}$) мало изменяется по сравнению с некоординированным формамидом. Смещение полосы ν(C=O) в область низких частот (1710→1653-1685 $см^{-1}$) на 23-57 $см^{-1}$ и смещение полос преимущественно валентных колебаний связей ν (CN) в высокочастотную область на 85-127 $см^{-1}$ (1309→1394 - 1436 $см^{-1}$) обычно позволяют сделать вывод о координации формамида через атом кислорода.

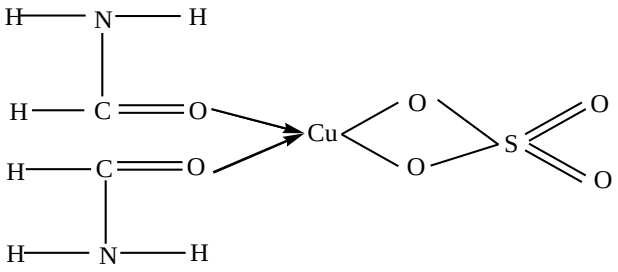
Полученные спектральные данные позволяют сделать выводы и о характере координации некоторых ацидогрупп. Так, рассмотрение ИК спектров сульфатных комплексов меди и цинка $CuSO_4 \cdot 2HCONH_2$, $CuSO_4 \cdot 4HCONH_2$ и $ZnSO_4 \cdot 4HCONH_2$ показывает, что обнаруживаются несколько полос в области 1144-617 $см^{-1}$, которые отсутствуют в спектре свободного формамида. Эти полосы можно отнести к колебаниям сульфат-иона SO_4^{2-} [8]. В Ик спектрах наблюдается расщепление полос поглощения соответствующих частотам ν_3 и ν_4 сульфат-иона; полоса ν_1 сульфат-иона проявляется в области 981-988 $см^{-1}$, ν_2 не наблюдается у обсуждаемых комплексов. Этот результат свидетельствует о том, что симметрия сульфат-иона сильно понижена, а сам анион, очевидно, выполняет роль бидентатного лиганда.

Как известно, понижение симметрии сульфат-иона, происходящее при его моно- и бидентатной координации, различно, различен и характер расщепления полос в ИК-спектрах комплексов.

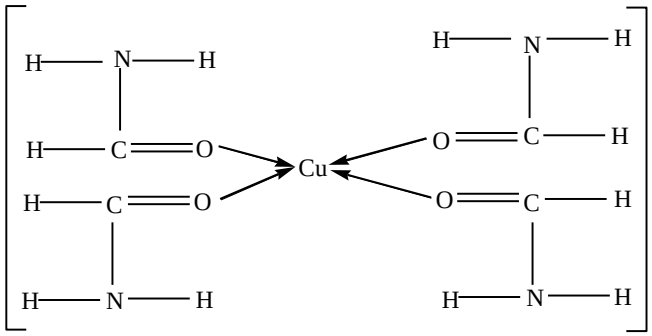
В случае монодентатной координации SO_4^{2-} иона частоты ν_3 и ν_4 теоретически должны расщепиться на два компонента. В спектрах комплексов меди и цинка частоты ν_3 и ν_4 расщепляются на две частоты, а частота ν_2 (981-988 $см^{-1}$) имеет среднюю интенсивность. Такое существенное расщепление полос поглощения свидетельствует о том, что SO_4^{2-} ион в комплексе $CuSO_4 \cdot 2HCONH_2$ непосредственно координирован к атому меди, т. е. находится во внутренней сфере комплекса, выполняя роль бидентатного лиганда. В случае соединений $CuSO_4 \cdot 4HCONH_2$ и $ZnSO_4 \cdot 4HCONH_2$, сульфат ион SO_4^{2-}, видимо, находится во внешней сфере. Это хорошо согласуется с данными [10] для типичных сульфатных комплексов.

Таким образом, анализ ИК спектров соединений формамида с сульфатами меди и цинка показал, что координирование его к ионам металлов осуществляется по атому кислорода карбонильной группы. Анионы находятся во внутренней и внешней сферах комплексов.

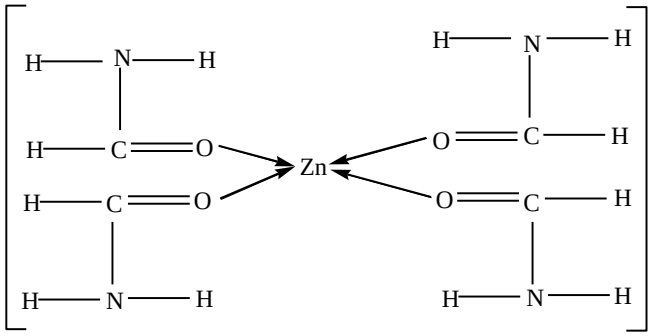
Исходя из выше изложенного, для этих комплексов можно предположить следующие строения:



(1),



(2),



(3)

Экспериментальные данные позволяют с учетом наиболее достоверных литературных сведений сделать некоторые общие заключения. Прежде всего, можно отметить, что формамид способен образовывать довольно прочные комплексы с солями меди (II) и цинка (II). Этот вывод основывается в частности на том, что изменения в ИК спектрах поглощения, наблюдаемые при переходе не координированного формамида к комплексам, весьма существенны. Если бы образующиеся комплексы содержали непрочно координированные молекулы лиганда, то изменения в спектрах были бы малосущественными. Однако эксперимент показывает обратное: изменения частот ν (NH), ν (CO), ν (CN), δ (NH_2), ν (SO_4^{2-}) и т. д. существенны, что лиганды связаны довольно прочно.

Сопоставляя описанные результаты с известными литературными данными, можно констатировать, что в тех случаях, когда формамид содержится в комплексах металлов в виде нейтральных молекул, он практически всегда присутствует в амидной таутомерной форме. По-видимому, это заключение можно рассматривать в качестве универсального, распространяющегося и на комплексы с амидными лигандами других типов.

Ацидогруппы в формамидных комплексах описанных выше типов могут находиться либо во внутренней, либо во внешней сфере – это зависит от состава комплекса и стехиометрических особенностей металла-комплексообразователя. По своим конкурирующим способностям как лиганды, амидные соединения часто (но не всегда) превосходят такие типичные анионы, как галогениды, сульфат-ионы, независимо от того, выступают ли амидные соединения в роли моно- или бидентатных лигандов. По-видимому, строение координационного полиэдра в соединениях рассматриваемых типов определяется, в основном, не столько природой амидного или ацидолигандов, сколько свойствами самого металла-комплексообразователя.

Наконец, отметим, что сделанные ранее рядом авторов заключения о том, что в амидных молекулах как нескоординированных, так и координированных, нет чисто валентных колебаний связей C=O или C-N, но имеется одновременно несколько колебаний с существенным участием этих связей, подтверждаются и нашими экспериментальными исследованиями. Действительно, как следует из анализа ИК спектров комплексов каждого типа, обычно при переходе от спектра свободного лиганда к спектру комплекса обнаруживается заметное изменение не одной, а нескольких частот колебаний, причем как раз тех, в которых существенно деформируются связи C=O, C-N, N-H. Другими словами, чувствительными к координации через атом кислорода амидного лиганда являются несколько частот различных колебаний.

Литература

1. Координационные соединения металлов с формамидом. / Н. А. Парпиев, Г. В. Цинцадзе и др. - Ташкент, ФАН, 1980. - 113 с.
2. Исследование взаимодействие сульфата цинка с формамидом и N,N-диметилформамидом. / Сапалова С. А., Акынбекова Н., Байдинов Т. Б., Намазова Б. С., Орозбаева Н. О. // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына: Серия 5:Труды молодых ученых. – Вып. 2. - Бишкек. 2008. – С. 86-89.
3. *Сапалова С. А*. Взаимодействие сульфата меди с амидами. // Вестник Иссык-Кульского ун-та. - Каракол, 2010. № 26. – С. 212-217.
4. *Evans J. C*. Infrared spectrum and thermodynamic function of formamide. / J. Chem. Phys. - 1954. vol. 22. – P. 1228-1230.
5. *Puranik P. G., Ramiah K. V.* Infrared and Raman spectroscopic studies of the association of formamide. / J. Mol. Spectrosc. - 1959. vol. 3 – P. 486-488.
6. *Suzuki I.* Infrared spectra and normal vibrations of formamide. / Bull. Chem. Soc., Japan. - 1960. vol. 33. – P. 1359-1361.
7. *Itoh Koichi, ShimanouchiTakchiko* Vibrational spectra of crystalline formamide. / J. Molec. Spectrosc. - 1972. – v. 42. – P. 86-88.
8. *Цинцадзе М. Г., Харитонов Ю. Я., Цивадзе А. Ю., Кузнецов С. Л., Церетели К. Н.* Расчет и интерпретация колебательных спектров формамида, N,N-диметилформамида, ацетамида, N,N-диметилацетамида и комплексов иодида цинка на их основе. / Координационная химия, 1996, Т. 22, № 7. – С. 524-533.
9. *Накамото К*. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир. - 1991. – С. 275-278.
10. *Nakamoto K., Fujita J., Tanaka S., Kobayashi M*. / J. Amer. Chem. Soc. - 1957. – V. 79. – P. 4904-4907.