

**Дериватограммы и ИК-спектры комплексов формиатов железа
и никеля с аллофанамидом**
Бообекова С. Б.¹, Кубаева Н. Б.²

¹Бообекова Сайнаке Бообековна / Boobekova Saynake Boobekovna – кандидат наук, доцент;

²Кубаева Назира Бактыбековна / Kubaeva Nazira Baktybekovna - магистр,
кафедра неорганической химии и химической технологии,

Кыргызский национальный университет имени Ж. Баласагы, г. Бишкек, Кыргызская Республика

Аннотация: в современной химии термические и спектральные анализы являются одним из основных методов физико-химического анализа. Поэтому, для идентификации ранее полученных комплексов мы провели дериватографические и спектральные анализы.

Abstract: in modern chemistry of thermal and spectral analyses are one of basic methods of physical- chemical analysis .Therefore, for authentication of the before got complexes we conducted derivatogram and spectrologies.

Ключевые слова: дериватограмма, ИК-спектры, полосы поглощения, частоты.

Keywords: derivatogram and spectrologies, IR spectra, absorption bands, the frequency.

УДК: 546.3(575.2)(04)

Термический анализ или метод кривых нагревания и охлаждения дают возможность изучать фазовые превращения в твердых и жидких системах, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла и является одним из методов идентификации отдельных химических соединений. Расположение термических эффектов на термограмме и даже общая форма термической кривой часто бывает характерно лишь для данного вещества, что термограммы многих веществ можно рассматривать как их термические спектры или термические паспорта [1, 2].

Для характеристики превращений брали температуру экстремума эффекта, так как в этих экстремумах скорость превращения связана с поглощением или выделением относительно большой скрытой теплоты превращения. Потери в массе рассчитаны как в миллиграммах, так и в массовых процентах от первоначальной массы образца.

Для идентификации новых соединений мы изучали их физико - химические свойства, провели термические и спектральные анализы.

Нами были сняты дериватограммы аллофанамиды и его комплексов, которые представлены на рис. 1.и рис. 2.

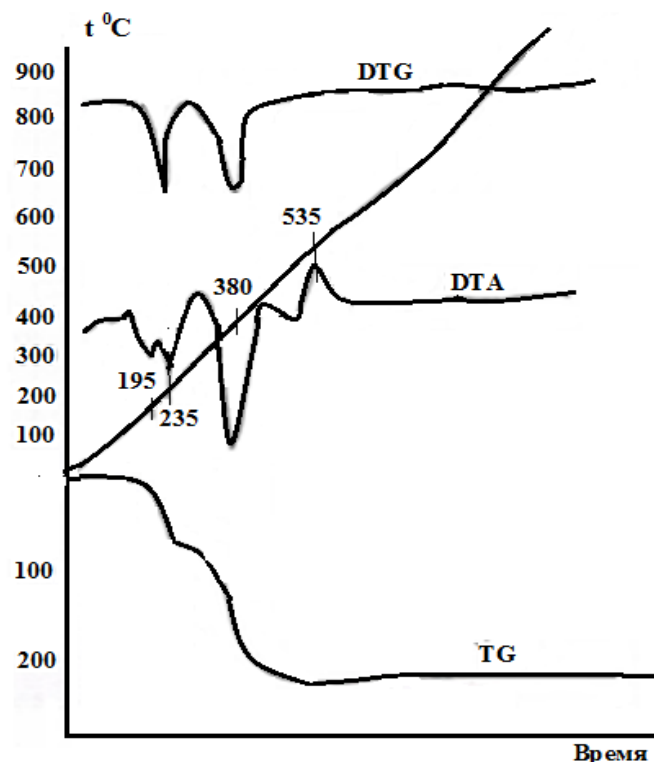


Рис. 1. Дериватограмма $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$

Дериватограмма $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ представлена на рис 1. При 70°C происходит удаление адсорбированной влаги. Плавление аллофанамиды происходит при температуре 195°C. Термоэффект при 220°C обусловлен

диссоциацией аллофанамида на циануровую кислоту и карбамид. С повышением температуры идет процесс полимеризации циануровой кислоты. В интервале 375⁰С-430⁰С циануровая кислота разлагается до циановой кислоты с образованием аммелида. При 445⁰С происходит образование меламина и выделение аммиака.

При изучении комплексообразования аллофанамида с формиатами железа и никеля в водной среде нами были синтезированы новые соединения имеющие составы: $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ и $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$.

На дериватограмме соединения $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ термоэффекты при следующих температурах 160⁰С, 280⁰С, 395⁰С и 760⁰С (рис. 2 а). При 160⁰С удаление адсорбционной влаги, начало плавления аллофанамида. При 280⁰С происходит диссоциация аллофанамида на циануровую кислоту и карбамид. При 395⁰С происходит полимеризация циануровой кислоты до циановой кислоты, образование и разложение аммелида до меламина, аммиака и углекислого газа. При 760⁰С происходит окисление металла до оксида железа.

Дериватограмма соединения $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ состоит из пяти эндоэффектов и одного экзоэффекта (рис. 2 б). При 91⁰С происходит плавление данной соли, а при 185⁰С происходит плавление аллофанамида в составе комплекса. При 240⁰С происходит диссоциация аллофанамида на циануровую кислоту и карбамид. При 284⁰С разложение формиата никеля. Далее при температурах 352-394⁰С происходит процесс полимеризации циануровой кислоты с образованием аммелида. Конечным продуктом разложения является оксид никеля [3].

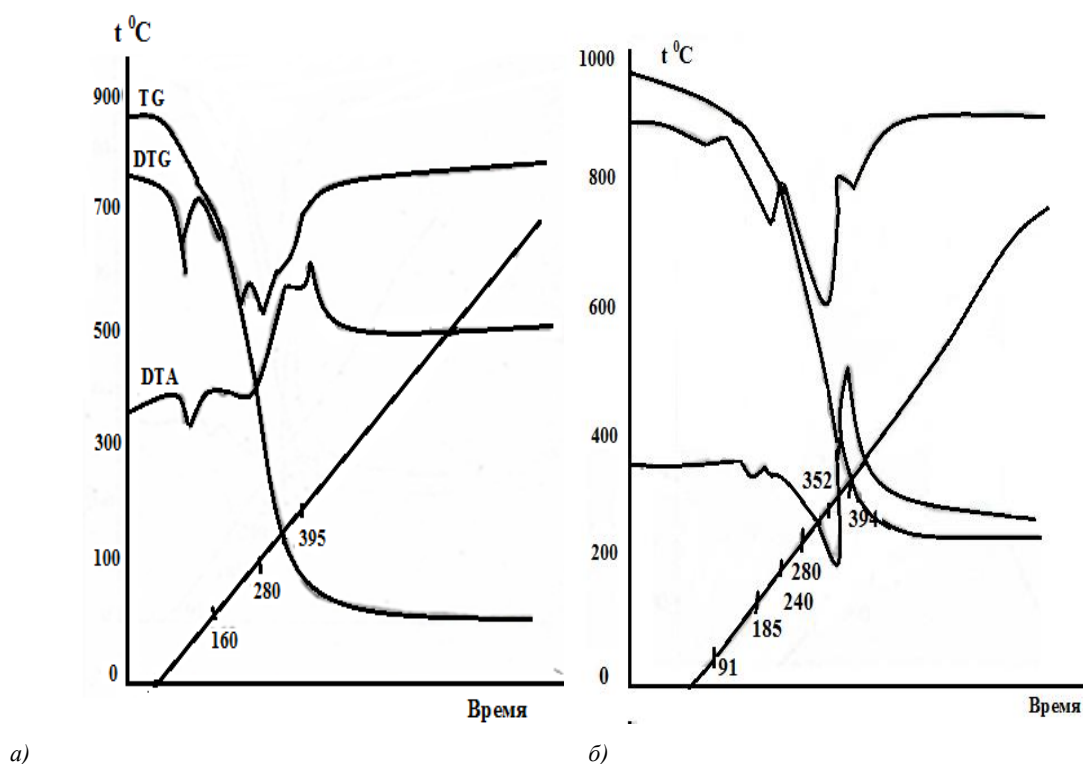


Рис. 2. Дериватограммы: а) $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ б) $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$

Данные ИК-спектроскопического анализа. Наибольшее распространение из всех методов молекулярного спектрального анализа веществ получил метод инфракрасных колебательных спектров, который отражает состояние колебательных и вращательных движений атомов или групп атомов (функциональных групп) в молекуле. Каждая молекула имеет свой специфический набор колебаний, зависящий от природы колеблющихся атомов, их пространственного расположения, величины межатомных расстояний, типов внутри- и межмолекулярных взаимодействий [4, 5].

С целью идентификации были исследованы ИК-спектры поглощения в области 4000-400 см⁻¹ на спектрофотометре ИКС- 29 с использованием обычной методики прессования с бромидом калия.

Координации аллофанамида вокруг центрального атома в комплексах устанавливали путем сравнения ИК - спектра свободного лиганда со спектром поглощения комплекса.

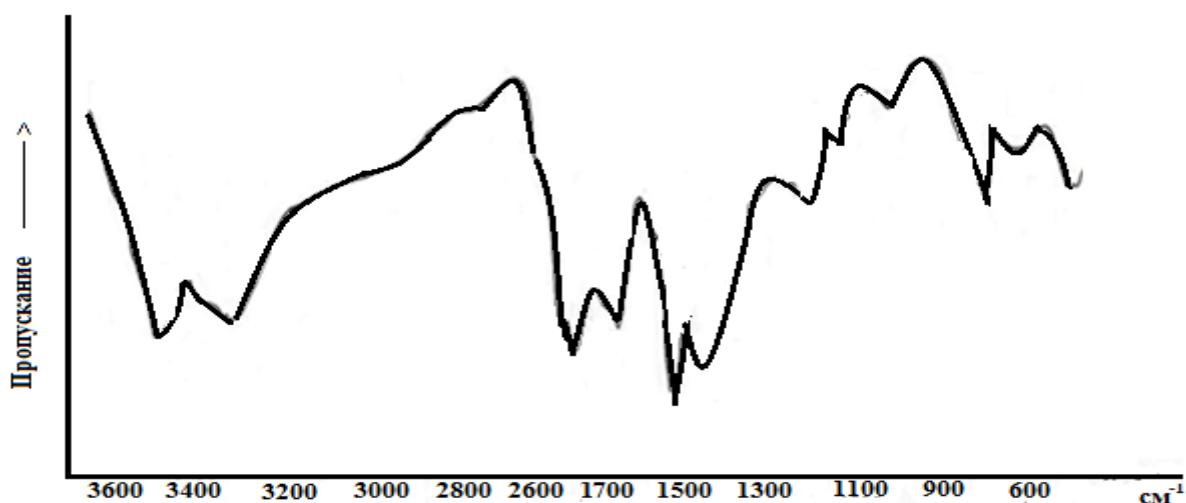


Рис. 3. ИК-спектры аллофанамида

Сравнение спектров исходного аллофанамида и спектров его соединения показало, что изменения претерпевают полосы поглощения в области 1725 и 1685 см^{-1} до $1720\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ - и связанные валентные колебания $\nu(\text{C=O})$ карбонильной группы в области низких частот на 5 см^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ в области высоких частот на $15\text{--}40\text{ см}^{-1}$, то есть от $1420\text{--}1425\text{ см}^{-1}$ до 1500 см^{-1} . Такое смещение основных колебательных частот $\nu(\text{C=O})$ и $\nu(\text{C-N})$ вызвано координацией лиганда с ионом комплексообразователя через кислород карбонильной группы.

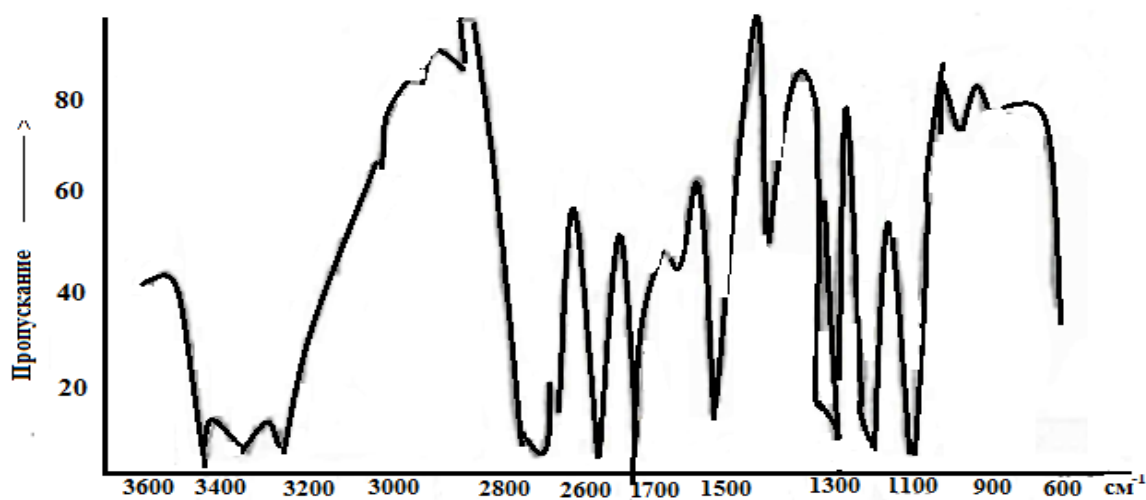


Рис. 4. ИК-спектры поглощения $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$

Как видно из приведенных спектров (рис. 4) комплексное соединение $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ характеризуется полосами поглощения 3305 ; 3165 ; 3235 ; 1725 ; 1650 ; 1495 ; 1380 ; 1152 ; 1130 ; 750 ; 470 см^{-1} .

Спектры формиатных комплексов не содержат полос, характерных для спектров самих формиатов: 2890 ; 1380 ; 1395 ; и 1355 см^{-1} , что указывает на чистоту выделенного соединения. В комплексах эти полосы обусловлены колебанием двух первичных и одного вторичного амина, которые состоят из трех полос. Полосы в области $3300\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, встречаются и у свободного аллофанамида с небольшими вариациями положения этих полос, на основании которых можно предположить, что комплексообразование происходит через атом кислорода, поскольку, положения полос аминогрупп не претерпевают изменения. Комплексное соединение $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ имеют полосы 3315 ; 3170 ; 3260 , (рис. 5).

Спектры формиатных комплексов не содержат полос, характерных для спектров самих формиатов [3], 2890 , 1388 , 1395 , 1355 см^{-1} , что указывают на чистоту выделенного соединения. В комплексах эти полосы обусловлены колебанием двух первичных и одного вторичного амина, который состоит из трех полос.

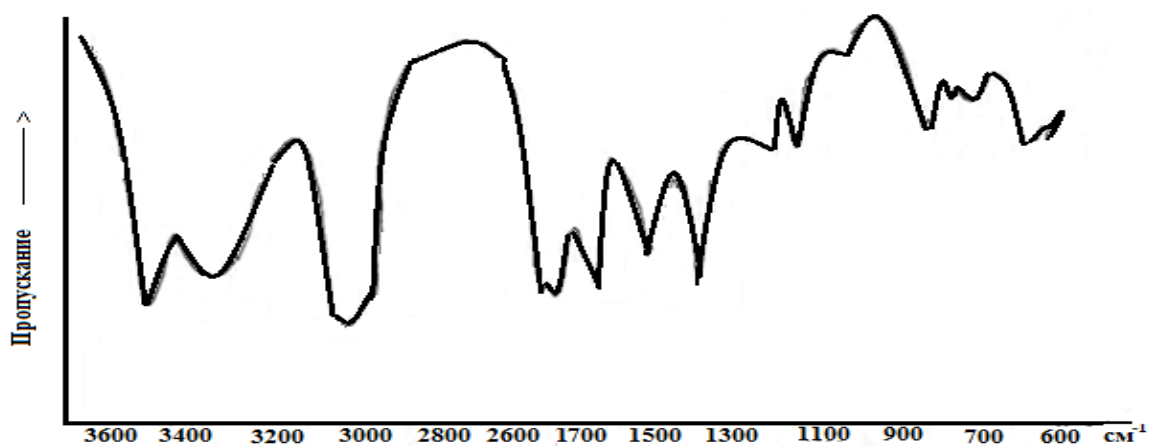


Рис. 5. ИК-спектры поглощения $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$

Полосы в области $3300\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ встречаются у свободного аллофанамидас небольшими вариациями в положении этих полос, на основании которых можно предположить, что комплексообразование происходит через атом кислорода, поскольку положения полос аминогрупп не претерпевают существенного изменения в спектрах этого соединения.

Частоты 1720 см^{-1} и 1630 см^{-1} относятся к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы и деформационным колебаниям NH_2 группы аллофанамидас. Эти частоты в комплексе $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ соответствуют 1705 см^{-1} и 1688 см^{-1} . Это показывает, что при комплексообразовании через атом кислорода карбонильной группы происходит увеличение частоты $\text{C}=\text{O}$ группы.

Литература

1. Thermogravimetric analysis of various metallic formates / S. Shishido, V. Shunsuhe, K. Masuda, N. Voshio-Nippon Kagasi Kaishi, 1971. Vol.2. P. 309-312.
2. Берг Л. Г. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964. 332 с.
3. Пилолян Г. Д. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964. 173 с.
4. Вдовенко В. М. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. М.: Химия, 1964. 272 с.
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.