

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАИЗОТИОЦИАНОТОДИАММИНХРОМАТА (III) АММОНИЯ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О СТРОЕНИИ (NH₄)[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]·7(ε-C₆H₁₁NO)

И.В. Исакова, И.П. Горюнова

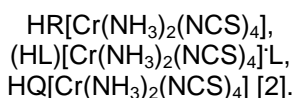
Проведён анализ характера взаимодействия тетраизотиоцианатодиаминокрома (III) аммония с нейтральными органическими соединениями. Представлены кристаллографические данные нового комплекса (NH₄)[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]·7(ε-C₆H₁₁NO).

Из тетраацидодиаминовых комплексов хрома (III) давно известным и подробно изученным соединением является тетраизотиоцианатодиаминокромат (III) аммония (соль Рейнеке) NH₄[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]·2/3H₂O. Авторами [1] установлено строение соли Рейнеке. Кристаллы этого соединения кубической сингонии (пр.гр. Im3m), симметрия комплексного иона [Cr(NH₃)₂(NCS)₄] дитетрагонально-дипирамидальная.

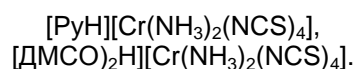
В тоже время сведения о производных соли Рейнеке носят ограниченный характер. Большинство из этих соединений методом рентгеноструктурного анализа (РСА) не исследовались.

Все известные соединения с тетраизотиоцианатодиаминокромат (III) – ионом можно ориентировочно разделить на две группы. Первую группу составляют комплексы, в которых в качестве внешнесферных катионов выступают ионы металлов. Вторая группа соединений содержит в своём составе внешнесферный органический катион.

Органические производные тетраизотиоцианатодиаминокрома (III) аммония образуются за счёт взаимодействия протонированных форм нейтральных органических молекул и тетраизотиоцианатодиаминокрома (III) – иона. Описаны синтез и исследование координационных соединений тетраизотиоцианатодиаминокрома (III) – иона с дифенилгуанидином (R), гексаметилентетраминол (L) и о-толилгуанидином (Q). На основании электронных спектров показано, что во всех полученных соединениях амины существуют, как органические катионы. Состав полученных соединений описан следующими формулами:



В работах [1, 3] подробно описаны синтез и исследование различными методами, в том числе, и методом рентгеноструктурного анализа (РСА), тетраизотиоцианатодиаминокроматы (III) пиридиния и диметилсульфоксония:



Установлено, что в данных соединениях катионом также является протонированная форма нейтральных органических молекул. Кристаллы комплексов относятся к моноклинной сингонии. Пространственная группа [PyH][Cr(NH₃)₂(NCS)₄] – A2/a, пр. гр. [DMCO₂H][Cr(NH₃)₂(NCS)₄] – C2/c.

При изучении взаимодействия соли Рейнеке с ε-капролактамом в водном растворе, подкисленном соляной кислотой, в твёрдой фазе нами было впервые получено и исследовано методом РСА новое соединение (NH₄)[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]·7(ε-C₆H₁₁NO). В отличие от многих других известных органических производных соли Рейнеке, данное соединение представляет собой кристаллосольват. Кристаллы комплекса относятся к триклинной сингонии, пр. гр. P $\bar{1}$, параметры элементарной ячейки: a=12,7058(4) Å, b=13,2544(4) Å, c=19,4487 (7) Å, α=105,2360(10) град., β=106,6410(10) град., γ=91,5290(10) град.; z=2; D_{выч.}=1,245 г/см³; μ=0,385 мм⁻¹.

Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкрупном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apex, оснащённом двухкоординатным CCD детектором, при температуре 100.0(2) (для устранения конформационной разупорядоченности молекул ε-капролактама) с использованием излучения молибденового анода (λ=0.71073 Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ω- и φ-сканирования узких (0.5°) фреймов до 2θ=50.0°. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [4]. Структура соединения расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [5]. Некоторые молекулы ε-капролактама разупорядочены по

двум позициям. Атомы водорода координированных молекул ϵ -капролактама уточнены в геометрически рассчитанных позициях. Атомы водорода NH_3 групп, а также иона аммония найдены из разностного синтеза электронной плотности.

Авторы статьи выражают благодарность сотрудникам Института неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН А.В. Вировцу, Е.В. Пересыпкиной за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takeuchi Y., Saito.Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1957. V.30, №4. P.319–325.
2. Lodzinska A., Zawadzki H, Kita P. // Roczn. Chem. 1975. V.49. P.1239–1246.
3. Черкасова Т.Г., Горюнова И.П. // Журн. неорган. химии. 2004.Т.49, №1. С.26–28.
4. G.M. Sheldrick, SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990-2004.
5. G.M. Sheldrick, SHELX-97 Release 97-2. University of Goettingen, Germany, 1998.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ [Co(OC₂H₄NH₂)₃]·3H₂O

Ю.А. Михайленко

Изучены процессы термолиза комплекса [Co(OC₂H₄NH₂)₃]·3H₂O в атмосфере воздуха и гелия при 25-600 °С. Согласно полученным данным термическое разложение сопровождается потерей лигандов до образования исходной соли и последующим распадом ее с формированием оксида металла.

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения с O,N-содержащими лигандами, к которым относят МЭА, представляют значительный теоретический и практический интерес, что связано с их способностью менять дентатность в зависимости от условий проведения реакций, а также образовывать как моноядерные, так и полиядерные комплексы [1, 2]. Соединения кобальта и меди обладают ярко выраженными термохромными свойствами (изменением цвета образца при нагревании), обусловленными структурными изменениями комплекса при изменении температуры. Некоторые из соединений кобальта и меди используют для окрашивания полимерных материалов, не теряющих яркости под воздействием света [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термический анализ комплекса [Co(OC₂H₄NH₂)₃]·3H₂O проведен на воздухе (дериватограф Q-1500Д в условиях неизотермического нагрева с эталоном α -Al₂O₃ при скорости нагрева 5 град/мин в интервале температур 25-600 °С) и в инертной атмосфере гелия (синхронный термоанализатор NETZSCH STA 409 PG/PC LUXX^R в условиях

программируемого неизотермического нагрева с эталоном α -Al₂O₃ при скорости нагрева 10 град/мин в интервале температур 25-600 °С). Для интерпретации происходящих процессов на воздухе выделены промежуточные продукты, соответствующие различным стадиям термолиза. Состав продуктов термолиза для [Co(OC₂H₄NH₂)₃]·3H₂O изучали на ИК спектрометре с Фурье преобразованием FTIR "Tensor 27" фирмы Bruker в интервале частот 4000-400 см⁻¹. Для продуктов разложения получена порошкограмма на дифрактометре ДРОН-3М (CuK _{α} -излучение) и проведен элементный анализ на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM 6490 LA фирмы JEOL оснащенном EDS-спектрометром JED 2300.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термолиз в атмосфере гелия. Разложение [Co(OC₂H₄NH₂)₃]·3H₂O в инертной атмосфере сопровождается несколькими эндоэффектами (рисунок 1).