

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ДИАММИНХРОМАТА(III) ϵ -КАПРОЛАКТАМИЯ

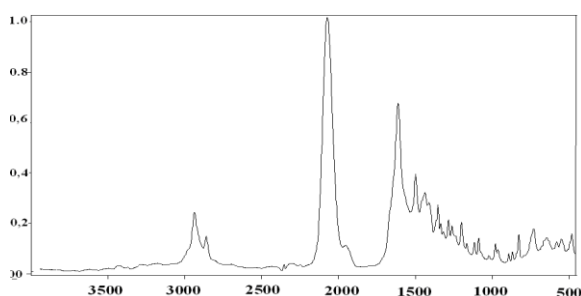


Рисунок 3. ИК спектр продукта разложения при 320°C комплекса состава $[H(\epsilon-C_6H_{11}NO)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$

Для PCA при медленной кристаллизации выделен монокристалл размером 0.462×0.116×0.096 мм. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии: $a = 6.4701(4)$, $b = 12.5973(9)$, $c = 16.5556(12)$ Å; $\alpha = 108.769(2)$, $\beta = 98.543(2)$, $\gamma = 90.345(2)^\circ$; $V = 1261.36(15)$ Å³; $Z = 2$; $\rho_{\text{выч.}} = 1,437$ г/см³; пр.гр. $P\bar{1}$.

Таким образом, ИК спектроскопическим методом установлено, что комплекс является изотиоцианатным, а координация органического лиганда – ϵ -капролактама, осуществляется через атом кислорода. Изучено поведение комплекса под воздействием повышенных температур (изменение окраски). Определена температура плавления комплекса.

Методом PCA расшифрована структура соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В. и др. // Журн. структ. химии. 2009. Т.50. №1. С. 144.
2. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т.51. №4. С. 609.
3. Черкасова Е.В., Ю.Ф. Патраков, Б.Г. Трясунов и др. // Ползуновский вестн. 2008. №3. С. 47.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. - М.: Химия, 1965. – 975 с.
5. Shukla P.R. Awasthi B.B. // J. Indian Chem. Soc. 1989. V.51. №10. P. 898.
6. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Изд-во «Химия», 1975. - 224 с.
7. Sheldrick G.M. SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990-2004.
8. Sheldrick G.M. SHELX-97 Release 97-2. Program for Crystal Structure Refinement. University of Goettingen, Germany, 1998.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1991. – 536 с.
10. Гарновский А.Д. и др. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. Ростов н/Д: Изд-во Ростовск.ун-та. 1986. -272 с.
11. Химия псевдогалогенидов /Под ред. Голуба А.М., Келера Х.. Киев: Вища шк., 1981. – 360 с.
12. Пакет прикладных программ для РФА. Версия JCPDS. Программа Ident. 1997. V.1. 30.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ИЗОТИОЦИАНАТОВ МАРГАНЦА(II), КОБОЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

Кочнев С.В.

Проведено исследование возможности координации ϵ -капролактама к роданидам марганца(II), кобальта(II), никеля(II), получены новые координационные соединения, исследованы их свойства и строение.

Ключевые слова: марганец, кобальт, никель, ϵ -капролактam, координационные соединения.

Синтез и исследование структуры и свойств внутрикомплексных соединений 3d - переходных металлов с серо- и азотсодержащими лигандами представляют интерес для развития координационной химии переходных металлов, а также для решения ряда прикладных задач, в частности, имеющих в химии неорганических материалов. Это обусловлено тем, что многие координационные соединения служат основой для создания

перспективных конструкционных материалов, медицинских препаратов, катализаторов, сцинтилляторов и лакокрасочных материалов.

В настоящее время актуальным направлением координационной химии является получение и исследование внутрикомплексных соединений 3d-переходных металлов с органическими лигандами. Соединения такого типа могут представлять интерес для ана-

литической химии, использоваться в качестве катализаторов и присадок к горюче-смазочным материалам.

Молекулярные координационные соединения, содержащие в своем составе роданид-ион могут быть использованы для синтеза более сложных гетеробиметаллических мостиковых соединений. В тоже время можно предположить, что соединения, содержащие группы NCS, могут обладать рядом специфических свойств. Так, комплексы, содержащие в своем составе гесаизотиоцианатохромат(III) – ион, обладают обратимым термохромизмом[1,2].

Выбор ϵ -капролактама в качестве лиганда обусловлен его доступностью и невысокой стоимостью, невысокой токсичностью, а так же способностью проявлять донорные свойства.

Синтез комплексов выполнен в следующей последовательности.

Роданиды металлов были получены по обменной реакции их сульфатов с роданидом бария. Навески роданида соответствующего металла и ϵ -капролактама, взятые в мольном соотношении 1:4, растворяли в минимальном объеме воды, полученный раствор оставляли кристаллизоваться на 2-4 дня. Выделившиеся кристаллы комплекса отделяли от маточного раствора вакуумным фильтрованием.

По данным химического анализа, полученные соединения имеют состав $[\text{Me}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$, где Me – Mn(II), Co(II), Ni(II), КПЛ – $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$.

Строение комплексов установлено методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектр соединения записывали на спектрофотометре Инфралюм-ФТ 801 в интервале частот $500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили прессованием в виде таблеток с бромидом калия.

При рассмотрении ИК-спектров полученных соединений обращает на себя внимание повышение частоты $\nu(\text{CS})$, что свидетельствует о координации роданидной группы через азот[3].

На ИК спектре ϵ -капролактама выделяется характерная область с максимумом 1660 см^{-1} , соответствующая поглощению карбонильной группы в амидах. Понижение частоты $\nu(\text{CO})$ свидетельствует об образовании координационной связи металл-кислород [4].

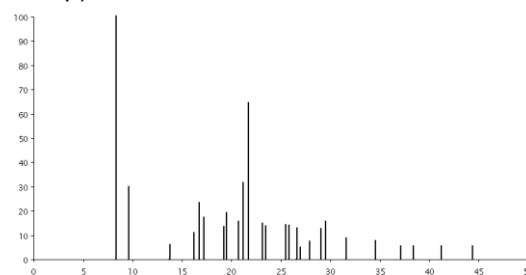
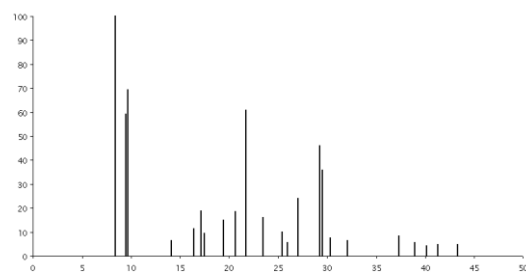
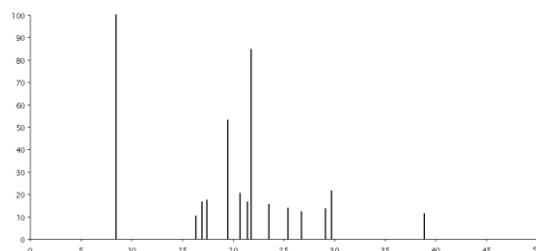
Данные ИК-спектроскопии полученных соединений приведены в таблица 1.

Таблица 1

Частоты характеристических пиков

Соединение	$\nu(\text{CS}), \text{ см}^{-1}$	$\nu(\text{CO}), \text{ см}^{-1}$
$[\text{Mn}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$	822	1639
$[\text{Co}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$	823	1637
$[\text{Ni}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$	823	1637

Для подтверждения индивидуальности полученных соединений и их чистоты был проведен рентгенофазовый анализ(рис. 1, рис. 2, рис. 3.) Анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

Рисунок 1. Штрихрентгенограмма $[\text{Mn}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$ Рисунок 2. Штрихрентгенограмма $[\text{Co}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$ Рисунок 3. Штрихрентгенограмма $[\text{Ni}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$

Сопоставление полученных рентгенограмм с рентгенограммами исходных веществ показало, что соединения индивидуальны и не содержат возможных примесей.

Изоотиоцианат марганца (II) с ϵ -капролактамом представляет собой прозрачные бесцветные кристаллы, температура плавления 137°C .

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ИЗОТИОЦИАНАТОВ МАРГАНЦА(II), КОБОЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

Изотиоцианат кобальта (II) с ϵ -капролактамом - прозрачные фиолетовые оптически активные кристаллы.

Изотиоцианат никеля (II) с ϵ -капролактамом - прозрачные зеленые кристаллы, температура плавления 125 °С.

Все соединения устойчивы на воздухе, хорошо растворимы в воде, спирте, ацетоне, диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черкасова Т.Г., Татарина Э.С., Чурилова Н.Н., Шевченко Т.М., Кузнецова О.А., Ченская В.В. Тер-

мохимические индикаторы на основе гетеробиметаллических разнолигандных комплексов // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М., 1998. – Т.1. – С. 330-331.

2. Мезенцев К. В. Физико-химическое исследование гекса(изотиоцианато)хроматов (III) с термохромными свойствами // Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии. Матер. Всероссийск. конф. Томск. 2008. Т. 2. – С. 29-32.

3. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А. М. Голуба, Х. Келера, В. В. Скопенко. – Киев: Вища школа, 1981. – 360 с.

4. Winkler F. K. Medium-ring compounds. Caprolactam: structure refinement/ F.K. Winkler, J.D. Dunitz // Acta Cris. 1975. V.31. № 1. P. 268.

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕТРАЙОДОМЕРКУРАТОВ(II) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

А.В. Тихомирова

Получены комплексы состава $[Ln(C_6H_{11}NO)_8]_2[Hg_2I_6]_3$ ($Ln - La, Pr, Nd$). Состав установлен посредством химического анализа. Проведён термический анализ соединений в атмосфере воздуха.

Ключевые слова: ϵ -капролактамы, тетрайодомеркурат, эндоэффект, экзоэффект.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к тетрайодомеркураматам комплексов металлов с органическими лигандами основан, прежде всего, на многообразии структур, которые возможно получить из одних и тех же реагентов, поскольку они склонны к образованию полимерных цепей а также на том, что некоторые координационные соединения ртути обладают обратимым термохролизмом [1, 2].

Лантаноиды являются прекрасными комплексообразователями с широким спектром координационных чисел.

Выбор ϵ -капролактама в качестве лиганда обусловлен его доступностью как крупнотоннажного продукта химической промышленности. Вместе с тем, согласно Кембриджской базе структурных данных (КБСД) комплексы металлов с ϵ -капролактамом весьма немногочисленны [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использованы гексагидраты нитратов лантана(III) и неодима(III), гептагидрат хлорида празеоди-

ма(III) и ϵ -капролактамы марок «х.ч.», а также тетрайодомеркурат(II) калия, синтезированный по методике [4].

Комплексы выделены в виде бледно-жёлтых мелкокристаллических порошков при смешении 1,25М водных растворов тетрайодомеркурата(II) калия и ϵ -капролактама в интервале pH 5-7 с последующим добавлением раствора соответствующих солей лантаноидов(III) (мольное соотношение компонентов $Ln^{3+}:[HgI_4]^{2-}:C_6H_{11}NO=1:3:8$), поскольку при pH<4 ϵ -капролактамы и тетрайодомеркурат(II) калия предположительно образуют соединения – тетрайодомеркурат(II) ϵ -капролактама, а при pH>8 выпадает осадок гидроксидов лантаноидов(III).

Состав комплексов установлен химическим анализом на компоненты. Содержание лантана определено осаждением в виде оксалата, углерода и водорода – сжиганием навески в токе кислорода.

Дериватограммы полученных соединений сняты на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter в интервале температур 25 – 1000°C в смеси с оксидом алюминия 1:1. Скорость нагревания 10°C/мин.