

3. Xu Y., Szép S., Lu Z. // Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 2009. V. 106. P. 20515.
4. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А. М. Голуба, Х. Келера, В. В. Скопенко. Киев: Вища шк., 1981. 360с.
5. Winkler F. K., Dunitz J.D. // Acta Cryst.. 1975. V.31. № 1. P. 268.
6. Селвуд П. Магнетохимия. - М.: ИЛ, 1958. 458 с.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][\{\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

Ю.Р. Гиниятуллина

*Изучены процессы термолиза на воздухе и в инертной атмосфере комплекса  $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][\{\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  термогравиметрическим методом.*

*Ключевые слова: термический анализ, кадмий,  $\epsilon$ -капролактан, изотиоцианатохромат(III)-ион.*

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения, одновременно содержащие в своем составе несколько металлов, являются одними из возможных предшественников для получения полиметаллических систем. Комплексные соединения кадмия с амидами и тиоамидами являются прекурсорами для получения наноразмерных частиц металлов, их оксидов и сульфидов. Таким образом, расширение ассортимента соединений-прекурсоров является важной задачей.

Ранее были исследованы гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов с  $\epsilon$ -капролактаном ( $\epsilon\text{-Cpl}$ ) [1]. В продолжение этих исследований синтезировано новое комплексное соединение состава  $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][\{\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  (I) и определена его кристаллическая структура. Полученное вещество исследовано методами химического и ИК спектроскопического анализов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза были использованы кристаллические  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\epsilon$ -капролактан марок "хч", а также  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , полученный по методике [2]. Комплексное соединение кадмия(II) с  $\epsilon$ -капролактаном состава I получили путем смешения разбавленных водных растворов исходных веществ. При синтезе комплекса необходимо соблюдать кислотность среды ( $\text{pH} > 4$ ) во избежание образования комплекса гексаизотиоцианатохромат(III)-иона с катионом  $\epsilon$ -капролактанам при более низких значениях pH растворов [3] и концентрацию исходных растворов ( $0.125\text{M} < \text{C} < 0.5\text{M}$ ) во избежание образования комплекса состава  $\text{Cd}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [4] при концентрации

более 0.5M. При концентрациях ниже 0.125M осадок не выпадает в течение 40 мин., далее наблюдения не велись. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход составил 60%.

Термический анализ соединения I был проведен на воздухе и в инертной атмосфере аргона при скорости нагревания 10 град / мин в интервале температур 25-1000 °C на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 C Jupiter.

Для снятия ИК спектров полученные соединения запрессовывали в таблетки с KBr. Результаты регистрировали на инфракрасном Фурье – спектрометре System – 2000 фирмы "Perkin - Elmer".

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании  $\epsilon$ -капролактана на кривой ДТА наблюдается два эффекта: первый при 69 °C, не сопровождающийся потерей массы образца, соответствует плавлению вещества, второй при 262 °C отражает процесс кипения, в результате которого происходит полная потеря массы [5].

Процессы термолиза  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере гелия характеризуются рядом эффектов на кривых ДТА, ДТГ и ТГ. Вначале происходит ступенчатое отщепление молекул воды. При 200 °C потеря массы составляет 9.64 %, что соответствует удалению 3.16 молекул воды. При температуре 269.9 °C потеря массы составляет 15 %. Полному удалению воды соответствует потеря массы 12.22 %. Одновременно с полным обезвоживанием начинается разложение анионной части комплекса, которое носит ступенчатый характер. Вместе с процессами термодеструкции протекают реакции взаимодействия продуктов

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

термолиза, характеризующиеся экзотермическими эффектами в интервале температур 600 – 1000 °С, при этом продолжается плавная потеря массы исходного вещества, составляющая 59.58 % при 999.3 °С [5].

Кривые нагревания соединения **I** представлены на рисунке 1.

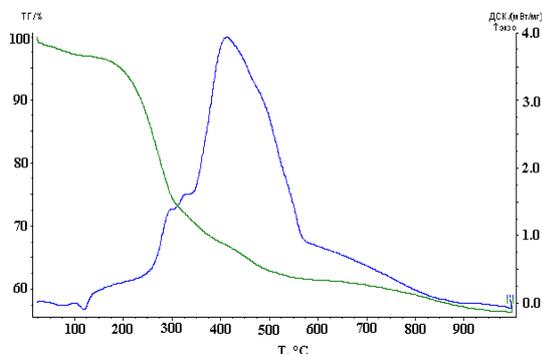


Рисунок 1. Кривые термического разложения на воздухе комплекса состава  $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ .

Изменение массы вещества в интервале температур 25 – 100 °С связано с удалением гигроскопической воды. Массовая доля гигроскопической воды, определенная по разности массы навески исследуемого вещества до и после прокаливания до температуры 105 °С составляет 1,31%.

Вещество **I** на воздухе изменяет окраску из сиреневой в темно-зеленую при температуре 120 °С. Этот переход является необратимым и не сопровождается изменением массы образца. Эндотермический эффект при 120 °С связан с разрушением мостиков Cd – SCN – Cr, что подтверждено сравнением ИК спектров исследуемого вещества до и после прокаливания (см. рисунок 2 и рисунок 3).

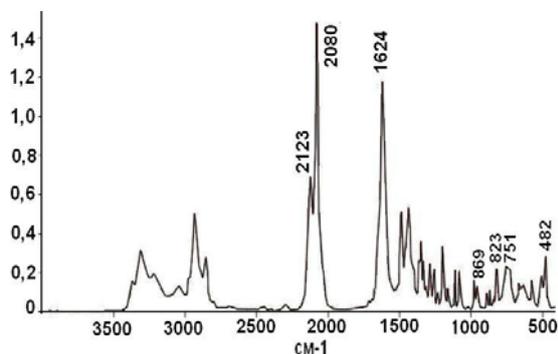


Рисунок 2. ИК спектр соединения  $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ .

На ИК спектре образца, прокаленного до температуры плавления (120 °С) остаются основные полосы поглощения изотиоцианатных ( $\nu(\text{CN}) = 2077 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CS}) = 869 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta(\text{NCS}) = 482 \text{ см}^{-1}$ ) и карбонильных групп  $\epsilon$ -капролактама ( $\nu(\text{CO}) = 1614 \text{ см}^{-1}$ ), в то время как отсутствует полоса со значением  $2123 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об исчезновении мостиков.

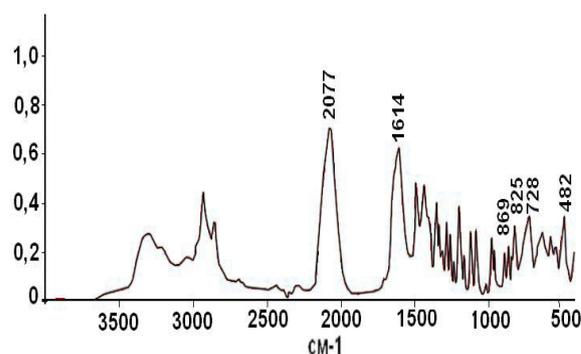


Рисунок 3. ИК спектр соединения  $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ , прокаленного до температуры плавления.

Ряд экзотермических эффектов в интервале температур 240 – 580 °С обусловлен разложением молекул капролактама и последующим разрушением ионов  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны условия синтеза соединения **I**. Установлено, что полученный неорганический полимер обладает необратимым термохромизмом.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Подберезская Н.В. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 1. С. 144 - 155.
2. Руководство по неорганическому синтезу. / Под ред. Брауэра Г. М. Т.5. М.: Мир. 1985. 360 с.
3. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 4. С. 609 - 614.
4. Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 2. С. 310 - 311.
5. Черкасова Е.В., Исакова И.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 6. С. 35 – 38.