

По истечении времени выпадение осадка не наблюдалось. Спустя две недели на стенках закрытой колбы стали видны мелкие кристаллы темно – фиолетового цвета. Данные кристаллы были изъяты со стенки колбы и высушены. Сухой твердый продукт имел однородный темно – фиолетовый цвет, и не подвергался разложению на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

По данным ИК – спектров твердых продуктов, полученных в открытой системе, заметно незначительное смещение полос по сравнению с прекурсорами, но говорить о образовании комплексного соединения сложно, т.к существенную роль на спектры оказали примеси содержащиеся в твердых продуктах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

УДК 547(045)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАДМИЯ С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

Ю.Р. Гиниятуллина, Э.С Татаринаова, Т.Г. Черкасова

Разработаны условия синтеза новых координационных соединений. Полученные соединения исследованы методом ИК спектроскопического анализа. Изучены процессы термоллиза на воздухе и в инертной атмосфере комплекса $CdCl_2 \cdot \epsilon-C_6H_{11}NO$ (1:1) термогравиметрическим методом.

Ключевые слова: синтез, кадмий, ϵ -капролактан, ИК спектроскопический анализ, термический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрос интерес к координационным полимерам. Это вызвано возможностью использования их как материалов с наноразмерными монодисперсными порами. Интересным свойством координационных полимеров любой размерности является их способность переплетаться, образуя пространственно неразделимые, но химически не связанные конгломераты. Известно, что кристаллы, содержащие такие конгломераты, проявляют особые механические, электрические, магнитные, оптические и каталитические свойства [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза были использованы кристаллические $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ и ϵ -капролактан марок "хч". Координационные соединения кадмия(II) с ϵ -капролактамом закристаллизовались из водных растворов $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ и ϵ -капролактама в мольных соотношениях 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 и 1:6. С помощью рентгенофазо-

Таким образом, исследовав ИК – спектроскопическим методом твердые продукты, полученные в открытой системе, можно судить о содержании в продукте смеси прекурсоров, соединения неизвестного состава, а также смесь продуктов разложения этого соединения. Твердый однородный продукт, полученный в замкнутой системе, не был изучен ИК – спектроскопическим методом. Однако, при визуальном осмотре твердого продукта, можно судить о образовании соединения неизвестного состава, возможно и координационного.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Брауэр Г., Руководство по неорганическому синтезу, Т.4. – М.: «Мир», 1985. – 1501 с.

вого анализа установлено, что индивидуальные соединения кадмия с ϵ -капролактамом соответствуют составу 1:1 (I) и 1:2 (II). Дифрактограммы соединений представлены на рисунках 1 и 2.

Полученные соединения представляют собой мелкокристаллические порошки белого цвета, хорошо растворимые в воде, бутаноле, этаноле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, ацетоне, ацетонитриле, пентане, нерастворимые в толуоле.

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

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

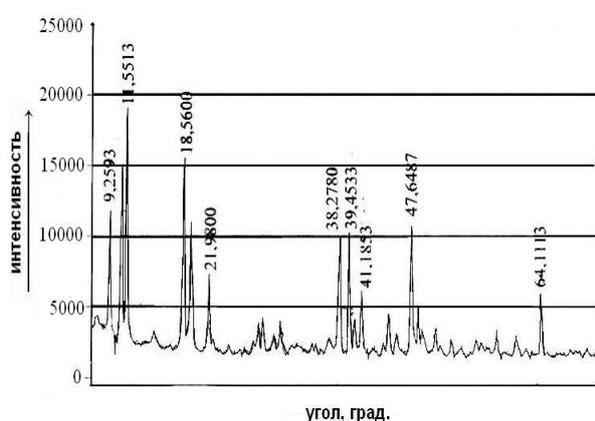


Рисунок 1 - Дифрактограмма $\text{CdCl}_2 \cdot \epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ (1:1).

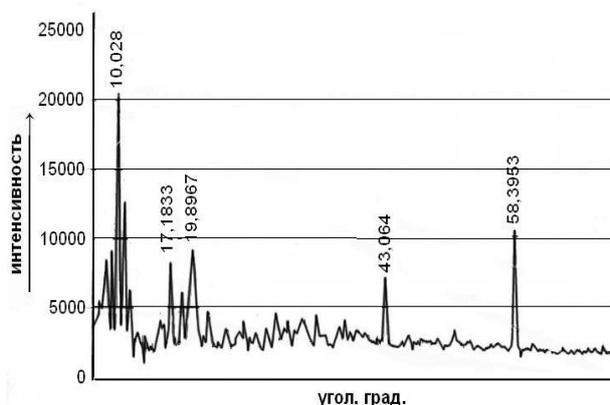


Рисунок 2 - Дифрактограмма $\text{CdCl}_2 \cdot \epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ (1:2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Способы координации лигандов с комплексообразователями установлены ИК спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения лигандов. ИК спектры полученных соединений приведены на рисунках 3 и 4.

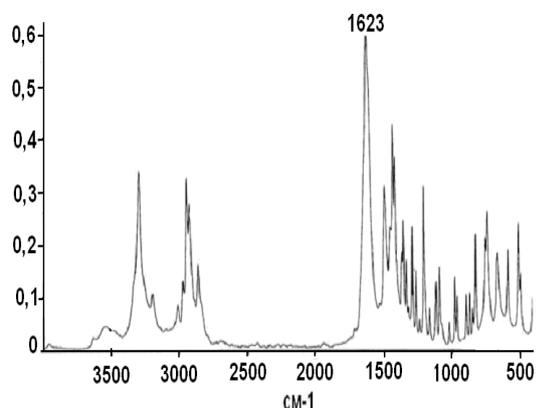


Рисунок 3 - ИК спектр соединения $\text{CdCl}_2 \cdot \epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ (1:1).

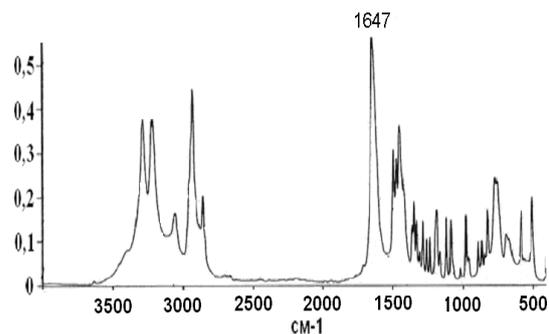


Рисунок 4 - ИК спектр соединения $\text{CdCl}_2 \cdot \epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ (1:2).

Наиболее важным в аналитическом плане для ϵ -капролактама является положение полосы поглощения карбонильной группы. В полученных комплексах наблюдается смещенные полосы валентных колебаний карбонильной группы ϵ -капролактама (1665 см^{-1}) в низкочастотную область, что свидетельствует о координации ϵ -капролактама с кадмием через атом кислорода карбонильной группы. В комплексе $\text{CdCl}_2 \cdot \epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ (1:1) смещение полосы составляет 42 см^{-1} , в $\text{CdCl}_2 \cdot (\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$ (1:2) – 18 см^{-1} .

При нагревании ϵ -капролактама на кривой ДТА наблюдается два эффекта: первый при $69 \text{ }^\circ\text{C}$, не сопровождающийся потерей массы образца, соответствует плавлению вещества, второй при $262 \text{ }^\circ\text{C}$ отражает процесс кипения, в результате которого происходит полная потеря массы [2].

Кривые нагревания соединения I представлены на рисунке 5.

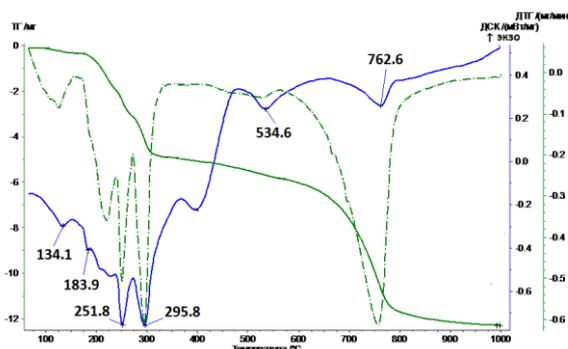


Рисунок 5 -Кривые термического разложения на воздухе соединения $\text{CdCl}_2 \cdot \epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ (1:1).

Вероятнее всего данный комплекс является неорганическим полимером, так же как CdCl_2 [3]. Эндотермические эффекты в интервале температур $100 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ связаны с разрушением мостиков Cd-Cl-Cd и разрушением молекул ϵ -капролактама. Экзотермиче

ские эффекты в интервале температур 450 – 810 °С обусловлены протеканием реакций взаимодействия продуктов термолита. При этом происходит дальнейшая потеря массы вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны условия синтеза соединения I и II. Установлены способы координации лигандов с комплексообразователем через атом кислорода карбонильной группы ϵ -капролактама

УДК 547(045)

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ПРИМЕРЕ КРОКОНОВОЙ КИСЛОТЫ

В.П. Кузнецов, Е.В. Салтанова, А.С. Сухих, Ю.А. Фадеев

Исследована кроконовая кислота спектроскопическим методом при воздействии внешнего постоянного электрического поля. Полученные данные показали, что происходит изменение спектра внутримолекулярных колебаний, в частности наблюдается перераспределение интенсивностей полос молекулярных фрагментов, участвующих в водородных связях. Наблюдаемые изменения в спектре объясняются перераспределением электронной плотности в молекулах кроконовой кислоты.

Ключевые слова: кроконовая кислота, спектр МНПВО, водородная связь

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводятся активные исследования молекулярных сегнетоэлектрических материалов [1-3]. Примером тому являются работы, выполненные в ряде стран по изучению свойств кроконовой кислоты [4,5]. Повышенный научный интерес к указанному молекулярному сегнетоэлектрику обусловлен перспективой его использования в электронной промышленности. В данной работе представлены результаты спектроскопических исследований кристаллов кроконовой кислоты $C_5O_5H_2$, подвергнутых воздействию постоянным электрическим полем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для регистрации ИК спектра использовались поликристаллы кроконовой кислоты чистотой 98%. При комнатной температуре спектры многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) регистрировались на ИК фурье-спектрометре ФСМ фирмы Инфраспек (Россия) в который помещалась приставка МНПВО горизонтального типа. Исследуемый образец - мелкодисперс-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митина Т.Г., Хамитова Д.Р., Блатов В.А. Топологическая систематика слоистых координационных соединений Cu, Ag, Zn и Cd // Коорд. химия. 2012. Т. 38. № 5. С. 323 - 328.
2. Черкасова Е.В., Исакова И.В., Черкасова Т.Г., Татарнинова Э.С. Изучение процессов термолита изотиоцианатных комплексов хрома (III) с катионами ϵ -капролактама // Известия высших учебных заведений. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 6. С. 35 – 38.
3. Неорганическая химия: в 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. - М.: Издательский центр «Академия», 2007. - 400 с.

ный порошок кроконовой кислоты - помещали в ванночку, дно которой образовано призмой МНПВО и механически прижимали к поверхности призмы. Постоянное электрическое поле подводилось к образцу с помощью электродов. Напряженность электрического поля изменяли с шагом 5000 В/м. Спектры МНПВО регистрировались в диапазоне от 400 до 4000 cm^{-1} с разрешением 0,5 cm^{-1} , стандартным отклонением 0,103 и отношением сигнал/шум 5,248. Обработка спектров производилась с использованием программного обеспечения Fspes.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно молекулы кроконовой кислоты содержат несколько химических связей, которые одновременно являются как донорами, так и акцепторами протонов. Возникновение водородной связи (Н-связи) – $C=O \dots H-O$ приводит к образованию сетчатой структуры, в которой проявляются кооперативные эффекты сопровождающиеся миграцией протона (рис.1) [4].