

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Н.А. Золотухина, Ю.А. Михайленко, А. В. Тихомирова,
Б.Г. Трясунов, В.В. Ченская

Проведён синтез и ИК-спектроскопический анализ комплексов переходных металлов IIB и VIIIВ групп с органическими лигандами – метилдиэтанололамином (МДЭА), ϵ -капролактамом (ϵ -C₆H₁₁NO), диметилсульфоксидом (ДМСО), диметилформамидом (ДМФА). Отмечены особенности строения координационных соединений. Обнаружены термохромные свойства.

Ключевые слова: переходные металлы, ϵ -капролактамы, диметилсульфоксид, диметилформамид, метилдиэтанолламин, ИК-спектроскопия, термохромизм.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения переходных металлов применяются в различных отраслях, важнейшими из которых являются радиоэлектроника, лазерная, оптическая, полупроводниковая и магнитная техники. Известно, например, что полупроводниковые свойства соединений ртути усиливаются при её координации к различным органическим молекулярным соединениям [1–4]. Кроме того, соединения переходных металлов перспективны для использования в качестве термочувствительных материалов [5, 6].

Цветовые термоиндикаторы являются одним из средств не только регистрации, но и измерения температуры. Применение термочувствительных покрытий особенно эффективно для исследования распределения температуры в печах различного назначения, в том числе для обжига породы в производстве минеральных удобрений, в газовых и паровых турбинах и т.п.

В качестве объектов исследования выбраны координационные соединения металлов IIB и VIIIВ групп. Соединения кобальта и ртути обладают ярко выраженным термохромным эффектом, который обусловлен структурными изменениями внутри комплексов при изменении температуры. Некоторые из соединений кобальта используют для окрашивания полимерных материалов, не теряющих яркости под воздействием света [7, 8].

Выбор органических лигандов (метилдиэтанололамина – МДЭА, ϵ -капролактама, диметилсульфоксида – ДМСО, диметилформамида – ДМФА) обусловлен тем, что они способны образовывать гомо- и гетерометаллические полиядерные системы с 3d-металлами [9].

Для целенаправленного получения “смешанных” систем на основе координаци-

онных соединений необходимо изучить вопросы синтеза и свойств самих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для осуществления синтеза координационных соединений использованы соли переходных металлов – $\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M – Co, Ni, Cd, Zn; X – Cl, NO₃⁻), ϵ -капролактамы, ДМСО, ДМФА и МДЭА марок «х.ч.», тетраiodомеркурат(II) и тетратиоцианатомеркурат(II) калия, синтезированные по известным методикам.

Йодомеркурат(II) комплекса кобальта(II) с ϵ -капролактамом (1) выделен в виде бледно-розового мелкокристаллического осадка. В ходе разработки условий синтеза установлены оптимальные для получения координационных соединений 1 М концентрации. При меньшей концентрации осадок не выпадает, при большей концентрации возрастает риск образования смесей координационных соединений. Порядок смешения растворов исходных компонентов и pH среды (5–7) устанавливались опытным путём. Растворы тетраiodомеркурата(II) калия и ϵ -капролактама при сливании в нейтральной среде не образуют осадка, но при pH < 4 образуется осадок не установленного состава. Растворы тетраiodомеркурата(II) калия и хлорида кобальта(II) при смешении также не образуют осадка. При увеличении pH > 8 начинается образование гидроксидов соответствующих металлов.

Метилдиаминоэтилатный комплекс кобальта(III) (2) получен растворением 1,1896 г (0,005 моль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 10 см³ этилового спирте. К раствору добавляли КОН в количестве, обеспечивающем мольное соотношение хлорида кобальта(II) и щелочи 1:2. Выпавший осадок хлорида калия отфильтровывали, а к полученному раствору добавляли 4,8896 г МДЭА (0,08 моль). Через несколько недель из

маточного раствора наблюдали выпадение оранжевых кристаллов, которые на воздухе становятся белыми.

Синтез тетратиоцианатомеркурата(II) кобальта(II) (**3**), никеля(II) (**4**), цинка(II) (**5**), а также тиоцианата кадмия(II) (**6**) с ДМСО и ДМФА проводили по методикам, описанным в работах [10, 11].

Инфракрасные спектры образцов регистрировались на ИК спектрометрах Инфралюм ФТ 801, Agilent Cary 630 FTIR в интервале частот 4000–400 cm^{-1} в таблетках с матрицей KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектре координационного соединения (**1**) (рисунок 1) полоса поглощения $\nu(\text{CO})$ ϵ -капролактама смещена в область низких частот на 39 cm^{-1} , что указывает на образование координационной связи лиганда с комплексообразователем через атом кислорода, это согласуется с литературными данными для координационных соединений переходных металлов с ϵ -капролактамом [11, 12]. Частоты валентных и деформационных колебаний других функциональных групп органического лиганда не претерпевают существенных изменений. Частоты валентных колебаний йодомеркурат(II)-иона в данном диапазоне не проявляются [13].

В ИК-спектре координационного соединения (**2**) отсутствует полоса валентного колебания гидроксильной группы МДЭА (рисунок 2), полоса валентного колебания связи $\nu(\text{CO})$ смещается на 20 cm^{-1} в коротковолновую область по сравнению со спектром свободного лиганда. Все это свидетельствует о координации лиганда через атом кислорода. Полосы, наблюдаемые в области 3000–2900 cm^{-1} , отнесены к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям группы CH_3 . Полосы, наблюдаемые при 1411, 1240, 1060, 908 и 886 cm^{-1} , отнесены к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям связей $\nu(\text{C}-\text{C})$. Сложность спектров в этой области можно объяснить гошконформацией связи CH_2-CH_2 . Полоса валентного колебания $\nu(\text{C}-\text{N})$ смещается в коротковолновую область на 35 cm^{-1} следовательно, происходит координация и через атом азота. МДЭА ведет себя как бидентантный лиганд, образуя нейтральный комплекс.

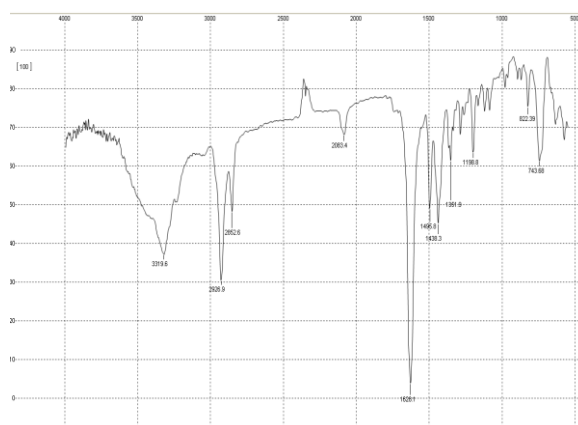


Рисунок 1 – ИК-спектр пропускания соединения **1**

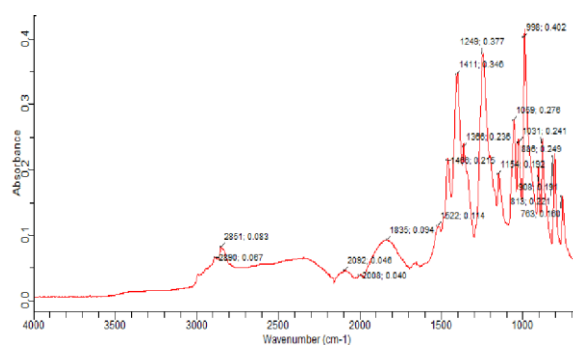


Рисунок 2 – ИК-спектр поглощения соединения **2**

Координация металлов к органическому лиганду в соединениях **3–6** осуществляется через атом кислорода. Тиоцианатные анионы координируются к металлу посредством образования мостиковой связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружены необратимые термохромные эффекты для соединений **1** при 190 °С окраска изменяется с розовой на зеленую, **2** – при 160 °С наблюдается изменение окраски с белой на фиолетовую, при 230 °С соединение разлагается без плавления, **3** – при 120 °С с малиновой на синюю, **4** – 119 °С со светло-зелёной на светло-синюю. Соединения **5** и **6** не проявляют термохромных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhilyaeva E. I., Torunova S. A., Lyubovskaya R. N., Konovalikhin S. V., Dyachenko O. A., Shilov G. V., Lyubovskii R. B. // *Synthetic Metals*. – 1996. – № 79. – P. 189.
- Zhilyaeva E. I., Kovalevskii A. Yu., Torunova S. A., Mousdisc G. A., Lyubovskii R. B., Papavas-

silioc G. C., Coppensi P., Lyubovskaya R. N. // *Synthetic Metals*. – 2005. – № 150. – P. 245.

3. Zhilyaeva E. I., Flakina A. M., Yudanov E. I., Lyubovskaya R. N., Fedyanin I. V., Lyssenko K. A., Yamada J. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2007. – № 468. – P. 151/[503].

4. Богданова, О. А. Дис. ... канд. хим. наук. – Черноголовка : Институт химической физики, 2009. – 158 с.

5. Ketelar, J. A. A. // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68, № 2. – P. 327.

6. Kettelar, J. A. A. // *Faraday Trans.* – 1978. – V. 7, № 5. – P. 874.

7. Коренев, С. В. // *Журн. структ. химии*. – 2003. – Т. 44, № 1. – С. 58–73.

8. Хворов, М. М. // *Укр. хим. журн.* – 1984. – Т. 50, № 9. – С. 924–928.

9. Золотухина, Н. А. Дис. ... канд. хим. наук. – Кемерово : Кузбасский государственный технический университет, 2002. – 103 с.

10. Ченская, В. В. Дис. ... канд. хим. наук. – Кемерово : Кузбасский государственный технический университет, 2001. – 105 с.

11. Черкасова Т. Г., Зубов К. С. // *Журн. неорг. химии*. – 2004. – Т. 49, № 12. – С. 1834.

12. Кочнев С. В., Вировец А. В., Пересыпкина Е. В., Черкасова Т. Г. // *Журн. неорг. химии*. – 2012. – Т. 57, № 8. – С.1143.

13. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1991. – 536 с.

Золотухина Наталья Анатольевна, к.х.н., доцент, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева.

Михайленко Юлия Александровна, к.х.н., доцент, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, тел. 89095165087, e-mail: michalenko-ja@mail.ru.

Тихомирова Анастасия Владимировна, к.х.н., Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, тел. 89049610268, e-mail: squirrel_mink@mail.ru.

Трясунов Борис Григорьевич, д.х.н., профессор, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева.

Ченская Валентина Васильевна, к.х.н., доцент, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева.