

Показано, что связь иона висмута (III) с органическим лигандом осуществляется через атом кислорода, а связь иона железа (III) с изотиоцианат-ионом через атом азота

Автор выражает глубокую благодарность за помощь в проведении РСА к.х.н. Вировцу А.В. и к.х.н. Пересыпкиной Е.В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2001. 360 с.
2. Cambridge Structural Database. Release 2010 (V5.31), Cambridge.
3. Гумбрис Е.Г. Трясунов Б.Г. // Ползуновский вестник. 2006. № 2-1. с.18.с.

4. Sheldrick G.M., SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990-2004.
5. Sheldrick G.M., SHELX-97 Release 97-2/ University of Goettingen, Germany, 1998.
6. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высш. Шк., 1985. – 455 с.
7. Bowmaker G.A., Yfrowfield J.M., Junk P.C., Skelton B.W., White A.H. // Aust.J.Chem. 1998. V.51. P.285
8. Naslund J., Persson I., Sandstrom M. // J. Inorg. Chem. 2000. V. 39. P.4012
9. Shi Wang, Yi-Zhi Li, Jing-Lin Zuo, Cheng-Hui Li, Xiao-Zeng You // J. Acta Crystallogr., Sect. C:Cryst.Struct.Commun. 2004. V.60.
10. Addison A.W., Dutcher R.J., Homonnay Z., Pavlishchuk V.V., Prushan M.J., Thompson L.K. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. P.2404.

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

И.В. Исакова

Синтезирован и исследован новый протонированный комплекс ε-капролактама с тетра(изотиоцианато)диаминхромат(III)-анионом. Соединение изучено методами химического, ИК спектроскопического, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализов.

Ключевые слова: ε-капролактамы, комплексы хрома, ИК спектроскопия, термолиз, дифференциально-термический анализ, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Химия гекса(изотиоцианат)хромат(III)-аниона изучена достаточно хорошо, определены структуры широкого круга комплексных соединений, в том числе комплексов, содержащих в своем составе ε-капролактамы, как лиганд [1,2]. Возможности использования соли Рейнеке $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, как анионного комплекса, в прямом синтезе гетеробиметаллических соединений хрома изучены недостаточно. Ранее сообщалось о соединении состава $[\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{NO}]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$ (I), обладающем обратимым термохромизмом [3]. По данным Кембриджской базы структурных данных комплекс I является в ней единственным представителем, содержащим в своем составе ион ε-капролактама. В связи с этим представляло интерес получение нового комплексного соединения состава $[\text{H}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$. (II).

Целью данной работы являлось – синтез, анализ и физико-химическое исследование тетра(изотиоцианато)диаминхромата(III) ε-капролактама.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

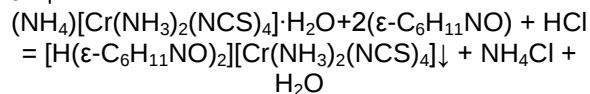
Синтез В 50 см³ воды растворяли 3,52г (0,01 моль) комплексной соли $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и добавляли предварительно подкисленный до pH 3 водный раствор, содержащий 2,26 г (0,02 моль) ε-капролактама. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали на воздухе. Выход составил 76%.

Анализ. Состав соединения установлен химическим анализом на компоненты [4]. Содержание рейнекат-аниона $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ определяли гравиметрически осаждением нитратом серебра [5]. Количество углерода и водорода установлено по стандартной методике сжиганием навески в токе кислорода [6].

	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$	C	H
Найдено, % :	58,00	35,22	5,29
Для $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Cr}$			
$\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_4$ вычислено, % :	58,27	36,45	5,3

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

Таким образом, в системе протекает реакция:



ИК спектроскопическое исследование

ИК спектры сняты на инфракрасном спектрометре с Фурье преобразованием FTIR "Tensor27" фирмы Bruker в матрицах KBr в интервале частот 4000-400 см^{-1} .

Термический анализ комплекса на воздухе проводили на дериватографе Q-1500Д в условиях неизотермического нагрева с эталоном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при скорости нагрева 5 град/мин в интервале температур 20-1000°C; в инертной атмосфере гелия - на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 409 PG/PC LUXX^R при нагревании со скоростью 5 град/мин

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определена структура комплекса. РСА выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apeh, оснащенный двухкоординатным CCD детектором при температуре $T=150.0(2)$ К, поддерживаемой низкотемпературной приставкой KryoFlex, с использованием излучения молибденового анода ($\lambda=0,71073$ Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ - и ω -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta=27,5^\circ$. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [7]. Структура расшифрована прямым методом, и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение II представляет собой негигроскопический мелкокристаллический порошок малинового цвета. Комплекс устойчив при хранении на воздухе, растворим в воде, этиловом спирте, растворе аммиака, ацетонитриле, ацетоне, разлагается минеральными кислотами (H_2SO_4 , HNO_3); нерастворим в четыреххлористом углероде, изопропиловом спирте, толуоле.

Отнесение полос поглощения ИК спектра комплекса II дает начальное представление о строении. С целью получения достоверных характеристик были сняты ИК спектры органического лиганда (ϵ -капролактама) и соли Рейнеке для сравнения их с ИК спектром комплекса.

Положение полосы поглощения карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ является наиболее важ-

ным в аналитическом плане. В ИК спектре комплекса (рисунок 1) наблюдается смещение полосы валентных колебаний карбонильной группы ϵ -капролактама ($1666,7 \text{ см}^{-1}$) в низкочастотную область до $1642,0 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu(\text{CO}) = \nu_{\text{своб.}} - \nu_{\text{связ.}} = 24,7 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о координации органического лиганда с комплексообразователем через атом кислорода [9,10]. Способ координации роданидной группы определяется положением полос $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ и $\delta(\text{NCS})$. Значение $\nu(\text{CN}) = 2087,0 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 1) подтверждает отсутствие тиоцианатных мостиков. Повышение частоты $\nu(\text{CS})$ до $839,1 \text{ см}^{-1}$ (изолированный в матрице CsI ион NCS^- имеет значение $\nu(\text{CS}) = 744,0 \text{ см}^{-1}$) и значение $\delta(\text{NCS}) = 487,0 \text{ см}^{-1}$ характеризуют изотиоцианатную роданидную группу [11].

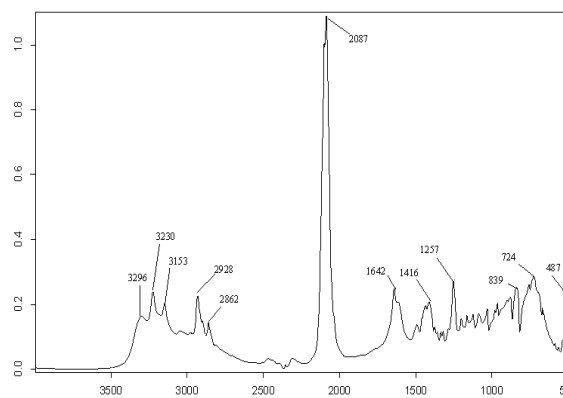
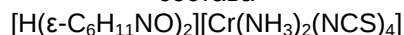


Рисунок 1. ИК спектр поглощения соединения состава



Кривые нагревания соединения II на воздухе (рисунок 2) и в инертной атмосфере имеют сходный характер.

Для интерпретации процессов термолиза комплекса II на воздухе сняты кривые термического разложения ϵ -капролактама $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ и $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. При нагревании $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ 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.

Тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III) аммония (соль Рейнеке) разлагается при низких температурах. В интервале температур $67\text{-}80^\circ\text{C}$ происходит постепенное отщепление одной молекулы воды и катиона аммония, потеря массы образца составляет 10,10%. Далее начинается разложение анионной части комплекса (потеря массы образца при

максимальной скорости составляет 43,55%). На кривой ДТА зафиксированы три эндоэффекта при 188,7°C, 270,5°C, 308,8°C, что соответствует удалению двух молекул аммиака и двух изотиоцианатных лигандов. Одновременно с процессами термодеструкции протекают реакции взаимодействия продуктов термолитиза, характеризующиеся экзотермическим эффектом при 553°C, при этом продолжается потеря массы вещества. Конечная потеря массы образца – 78,55% при 900°C.

Вещество II плавится при 168°C, на кривой ДТА при данной температуре имеется эндотермический эффект без изменения массы. Измерение температуры плавления независимым методом показало, что данный эндоэффект связан с плавлением вещества. Сопоставляя термограммы исходных веществ, комплекса II (рисунок 1) и ИК спектра продукта разложения вещества II при 320°C (рисунок 3), можно сделать вывод о том, что эндоэффект при 320°C относится к отщеплению двух молекул аммиака, потеря массы при этом составляет 6,2%. На ИК спектре

продукта разложения комплекса при температуре 320°C (рисунок 3) остаются основные полосы поглощения изотиоцианатных групп ($\nu(\text{CN})=2087$, $\nu(\text{CS})=739$, $\delta(\text{NCS})=487 \text{ см}^{-1}$) и карбонильных групп связанных молекул ϵ -капролактама ($\nu(\text{CO})=1614 \text{ см}^{-1}$), в то время как полосы поглощения валентных колебаний NH-групп аммиака ($\nu(\text{NH})=3296$, 3230, 3153 см^{-1}) отсутствуют. При эндоэффекте 454°C зафиксирована максимальная скорость потери массы. Отщепление одного изотиоцианатного лиганда хрома(III) соответствует потере массы 10,60%. Последующее разрушение комплексного катиона ϵ -капролактама и окисление продуктов термолитиза (экзоэффект при 660°C) приводит к конечной потере массы

Состав продуктов разложения комплекса II на воздухе определен методом РФА. Остаток, полученный после прокаливании соединения при 1000°C, представляют собой темно-зеленый порошок оксида хрома(III) [12].

Вещество необратимо изменяет окраску (малиновая $\rightarrow$ зеленая) при 320°C.

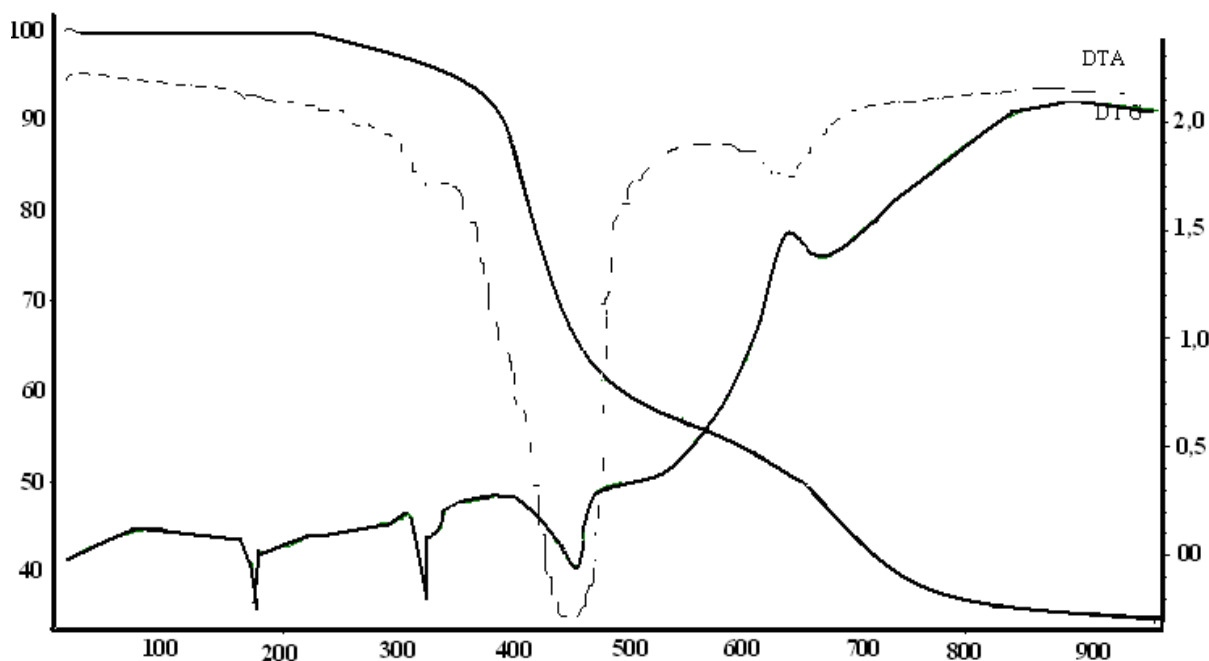


Рисунок 2. Кривые нагревания на воздухе комплекса состава $[\text{H}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$

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

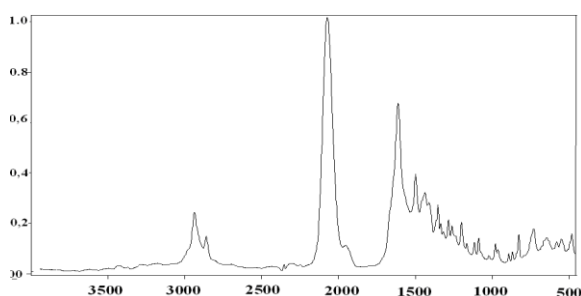


Рисунок 3. ИК спектр продукта разложения при 320°C комплекса состава $[H(\epsilon-C_6H_{11}NO)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$

Для PCA при медленной кристаллизации выделен монокристалл размером $0.462 \times 0.116 \times 0.096$ 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 -капролактамы, 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-