

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) (молярное 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°С в смеси с оксидом алюминия 1:1. Скорость нагревания 10°С/мин.

Плотность определена пикнометрическим методом в толуоле [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав комплексов установлен химическим анализом на компоненты. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты химического анализа

	Ln	C	H
Найдено, %	5,05	21,63	3,42
Для [La(C ₆ H ₁₁ NO) ₈] ₂ [Hg ₂ I ₆] ₃ вычислено, %	4,98	20,65	3,56
Найдено, %	4,83	20,32	3,03
Для [Pr(C ₆ H ₁₁ NO) ₈] ₂ [Hg ₂ I ₆] ₃ вычислено, %	5,05	20,67	3,18
Найдено, %	5,08	20,24	3,07
Для [Nd(C ₆ H ₁₁ NO) ₈] ₂ [Hg ₂ I ₆] ₃ вычислено, %	5,16	20,64	3,18

Термическое разложение соединений протекает ступенчато в интервале температур 100 – 1000°C в атмосфере воздуха [6]. Картина разложения соединений идентична (рисунок 1.).

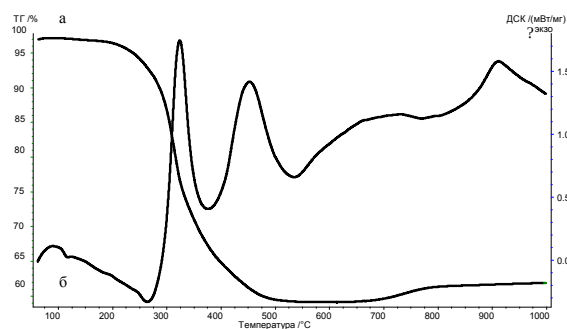


Рисунок 1. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) для [La(C₆H₁₁NO)₈]₂[Hg₂I₆]₃

Еще до начала активной деструкции для всех полученных веществ кривая ДСК фиксирует два эндоэффекта с экстремумами. В случае [La(C₆H₁₁NO)₈]₂[Hg₂I₆]₃ (I) температура первого эффекта составляет 118°C, в случае [Pr(C₆H₁₁NO)₈]₂[Hg₂I₆]₃ (II) – 119°C, для [Nd(C₆H₁₁NO)₈]₂[Hg₂I₆]₃ (III) – 119°C. Второй эндоэффект при температуре порядка 265°C обусловлен плавлением комплексов.

Существенная потеря массы начинается после плавления образцов, на что указывают экзоэффекты 300 – 375°C и 400 – 530°C. По достижении 550°C происходит практически полное разложение координационных соединений, ртуть разлагается вместе с органической составляющей. Далее происходит небольшое увеличение массы, характеризующееся двумя экзоэффектами в районе 675 – 910°C, и соответствующее образованию оксидов лантаноидов(III), о чём свидетельствует остаточная масса образцов.

Результаты термического анализа приведены в таблице. 2.

Таблица 2.

Результаты термического анализа

Комплекс	t _н – t _к экзоэфф., °C	t _{мин} эндо- эфф., °C	Δm, %	Процессы
I		118 264		плавление
	270-375		43	- 16 C ₆ H ₁₁ NO
	400-500			- 3 Hg ₂ I ₆
	675-800 875-950		0,87	окисление остатка
II		119 265		плавление
	280-375		44	- 16 C ₆ H ₁₁ NO
	390-506			- 3 Hg ₂ I ₆
	680-800		0,86	окисление остатка
III		119 265		плавление
	285-385		44	- 16 C ₆ H ₁₁ NO
	395-510			- 3 Hg ₂ I ₆
	680-800		0,86	окисление остатка

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

Комплексы растворимы в ацетоне, ацетонитриле, этиловом спирте, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, нерастворимы в толуоле, разлагаются в минеральных кислотах, в разбавленных водных растворах подвергается гидролизу с выделением HgI_2 .

Плотность в толуоле комплекса (I) составляет $2,43 \text{ г/см}^3$; комплекса (II) – $2,40 \text{ г/см}^3$; комплекса (III) – $2,39 \text{ г/см}^3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые соединения составов $[\text{Me}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]_3$, где $\text{Me}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$. Термическое разложение соединений протекает ступенчато в интервале температур $100 - 1000^\circ\text{C}$. Вначале происходит отщепление молекул ϵ -капролактама и $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ (приблизительно до 550°C), потом окисление остатка. Эти процессы сопровождаются эндотермиче-

скими и экзотермическими эффектами на кривой ДСК и непрерывной потерей массы в интервале указанных температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ketelar J.A.A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 2. P. 327.
2. Ketelar J.A.A. // Faraday Trans. 1978. V. 7. № 5. P. 874.
3. Allen F.N. // Acta Crystallogr. 2010. V.58. P.380.
4. Горичев И.Р., Зайцев Б.Е., Ключников Г.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1997., с. 317.
5. Кляхин В.А. Об определении плотности тяжелых минералов пикнометрическим методом / материалы по генетической и экспериментальной минералогии. – Новосибирск: Наука, 1965., с. 303.
6. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеев. – М.: Высш.шк., 2000., с. 494.

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(III) С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

Ю.А. Михайленко

Методами химического и ИК спектроскопического анализов исследовано комплексное соединение кобальта(III) с моноэтанолламином, образующееся при реакции хлорида кобальта(II) с моноэтанолламином (молярное соотношение 1:6). Установлено, что получено двухядерное соединение состоящее из комплексного катиона $[\text{Co}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]^{3+}$ и хлорид-иона.

Ключевые слова: комплексы, кобальт, моноэтанолламин, ИК спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Изучение литературы по комплексам 3d-металлов с моноэтанолламином (МЭА) показало, что условия синтеза (среда проведения реакций) влияют на тип образующихся комплексов и формирование координационной сферы центральных атомов [1, 2].

Цель нашего исследования – установить, как повлияет изменение соотношения реагентов на состав образующихся комплексов кобальта(III) с МЭА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексного соединения использовали хлорид кобальта(II) и МЭА квалификации "х.ч."

Синтез соединения осуществляли по методике, описанной в работе [3]. Однако использовали другое соотношение хлорида кобальта(II) к МЭА (1:6). Через несколько дней наблюдали выпадение фиолетовых игольчатых кристаллов. Кристаллы отделяли от маточного раствора, промывали спиртом и высушивали над хлоридом кальция.

Синтезированный продукт анализировали на содержание кобальта и иона хлора. Кобальт(III) определяли гравиметрическим методом в виде Co_3O_4 , хлор – в виде AgCl [4].

Инфракрасные спектры образца регистрировались на инфракрасном Фурье - спектрометре System – 2000 фирмы "Perkin-Elmer" с прессованием образца в таблетку с KBr .