

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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам химического анализа состав комплекса соответствует формуле $C_{12}H_{41}Co_2N_6O_7Cl_3$ (I)

Найдено, мас. %:

Co^{3+}	Cl^-
28,00	17,00

Для $C_{12}H_{41}Co_2N_6O_7Cl_3$ вычислено, мас. %:

27,35	16,44
-------	-------

В таблице приведены основные частоты полос поглощения ИК спектров ранее изученного комплекса $[Co_2(OC_2H_4NH_2)_3(OC_2H_4NH_2)_3][CoCl_4] \cdot CH_2O$ (II) и комплекса I, полученного в данной работе.

Таблица

ИК спектроскопические характеристики комплексов кобальта(III) с МЭА

Соединение	Частоты полос поглощения, cm^{-1}								
	$\nu(OH)$	$\nu_{as}(NH)$	$\nu_s(NH)$	$\delta(NH)$	$\delta_{as}(CH)$	$\delta_s(CH)$	$\nu(C-O)$	$\nu(Co-O)$	$\nu(Co-N)$
I	3320	3200	3160	1640 1590	1490	1390	1070	580	470 490
II	3448 3404	3210	3117	1590	1448	1384	1010	546	479

Полосы, наблюдаемые в области 3350 – 3620 cm^{-1} , отнесены к валентным колебаниям гидроксильных групп молекул воды и МЭА. Область поглощения $\nu(CO)$ при 1070 (I) и 1010 (II) cm^{-1} свидетельствует о координации лиганда через атом кислорода. В ИК спектре полученного соединения I наблюдается смещение данной полосы на 30 cm^{-1} , по отношению к спектру МЭА (рисунок 1).

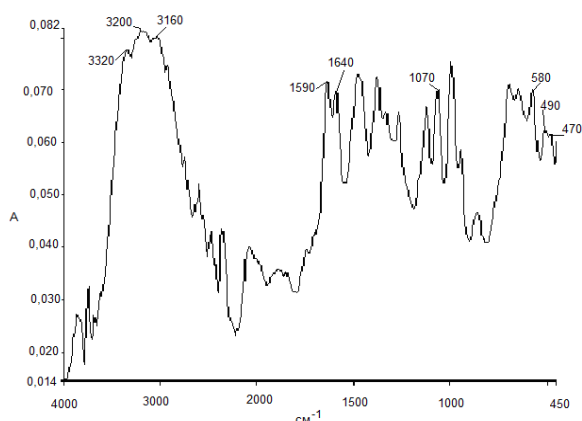


Рисунок 1. ИК спектр комплекса кобальта(III) с МЭА

Полосы, наблюдаемые в области 3280 – 3170 cm^{-1} , отнесены к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям связей $\nu(NH)$. Сложность спектров в этой области не позволила установить участие NH -группы в координации с центральным ионом. В ИК спектре в области антисимметричного колебания $\delta(NH)$ наблюдается две полосы поглощения при 1640 и 1590 cm^{-1} для соединения I и 1590 cm^{-1} – II. В отличие от спектра лиганда, в спектрах соединений появляются полосы в области 450 – 590 cm^{-1} , которые

относятся к полосам валентных колебаний связей $M-O$ и $M-N$ [5].

Полосы поглощения деформационных колебаний $\delta_{as}(CH)$ чувствительны к комплексообразованию [2]. В исследуемых соединениях наблюдается одинаковый характер поглощения этих полос в области их колебаний, что может свидетельствовать о одинаковой координации CH_2 -группы в данных соединениях.

Изучение ИК спектров комплексов показало, что связь МЭА с комплексообразователем осуществляется через атомы азота аминогруппы и кислорода спиртовой группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение соотношения реагентов от 1:10 до 1:6 повлияло на состав образующихся комплексов кобальта(III) с МЭА.

Реакция хлорида кобальта(II) с МЭА (при мольном соотношении 1:10) дает комплекс со структурой ионного типа, содержащий в своем составе катион $[Co_2(OC_2H_4NH_2)_3(OC_2H_4NH_2)_3]^{3+}$ и анионы $[CoCl_4]^{2-}$, Cl^- [3]. Основываясь на данных химического и ИК спектроскопического анализов, можно предположить, что (при мольном соотношении 1:6) получен полиядерный комплекс кобальта(III) с МЭА состоящий из комплексного катиона $[Co_2(OC_2H_4NH_2)_3(OC_2H_4NH_2)_3]^{3+}$ и хлорид-иона Cl^- .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Капанадзе Т.Ш., Элрдашвили М.А., Гуля А.П., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, вып. 5. – С. 1212-1216.

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(III) С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

2. Степаненко О.Н., Трачевский В.В., Качоровская О.П. // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, вып. 3. – С. 193-197.

3. Михайленко Ю.А., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г. // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, вып. 4. – С. 623-626.

4. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия, 1965., с. 976.

5. Самусь Н.М., Цапков В.И. // Изв. АН МССР. Сер. биол. и хим. наук. – 1987. – вып. 2. – С. 65-68.

ТЕРМОЛИЗ ТЕТРА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ДИАММИНХРОМАТОВ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА(III) С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

И.В. Исакова

Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и инфракрасной спектроскопии изучены процессы термолитиза комплексов состава $[La(dmsO)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 4dmsO$ и $[La(dmf)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 4dmf$, в интервале температур 25-1000°C на воздухе и в инертной атмосфере аргона. Обнаружено необратимое изменение окраски веществ при 150-160°C.

Ключевые слова: лантан, комплексы хрома(III), ИК спектроскопия, термолитиз, дифференциально-термический анализ

ВВЕДЕНИЕ

Исследование новых комплексных соединений представляет интерес в связи с перспективой их использования в различных отраслях промышленности и с возможностью получения на их основе материалов, обладающих ценными физико-химическими свойствами [1]. В настоящее время в химии интенсивно развивается направление, связанное с получением различных материалов из соединений-прекурсоров. Такими прекурсорами для получения катализаторов [2] и гомогенных биметаллических порошков могут [3] быть двойные комплексные соли. Термическое разложение этих соединений позволяет получать гомогенные смеси оксидов металлов на наноуровне [4].

Цель данной работы – изучение процессов термолитиза координационных соединений состава $[La(dmsO)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 4dmsO$ (I) и $[La(dmf)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 4dmf$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термические свойства соединений I и II изучали методом совмещенного термического анализа, включающего одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA 449 C JUPITER (фирма NETZSCH) в условиях программируемого не-

изотермического нагрева с эталоном $\alpha-Al_2O_3$ при скорости нагревания 10 град/мин в интервале температур 25-1000°C, в тиглях из $\alpha-Al_2O_3$ под крышкой с отверстием, обеспечивающем давление паров при термическом разложении образца в 1 атм, в инертной атмосфере аргона и на воздухе. Точность измерения температуры $\pm 1^\circ C$, изменения массы $\pm \times 10^{-2}$ мг.

Для выяснения механизмов происходящих процессов выделены промежуточные продукты, соответствующие различным стадиям термолитиза. ИК спектры продуктов термолитиза сняты на ИК Фурье - спектрометре Инфракюм-ФТ 801 в области частот 400-4000 cm^{-1} , образцы для съемки готовили в виде таблеток с матрицей KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы состава $[La(L)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 4L$, L- dmsO, dmF, представляют собой устойчивые на воздухе мелкокристаллические порошки малинового цвета. Соединения ионного типа, состоят из комплексных катионов $[La(L)_9]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ - анионов и сольватированных молекул лиганда, связанных ионными и водородными связями.

Кривые нагревания комплексов I и II на воздухе и в инертной атмосфере аргона однотипны. Разложение соединений происходит без плавления. Соединение I (рисунок 1) на-