

мым термохромизмом [13-15] с изменением окраски из бледно-сиреневой в темно-зеленую, при этом вещество выдерживает множество обратимых циклов нагревания ↔ охлаждения без изменения физико-химических характеристик. Для получения термочувствительных материалов вещество может быть запрессовано в полимерные или порошковые матрицы или нанесено на подложки в виде тонких пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение физико-химических характеристик новых ДКС показало, что соединение 1 перспективно в качестве прекурсора для создания обратимых термохромных материалов. Кроме того, при термоллизе соединений 1 и 2 при сравнительно невысокой температуре может быть получен тонкодисперсный оксид хрома(III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черкасова Т.Г. // Тез. докл. Менделеевского съезда по общей и прикл. химии. – 2007. – Т.2. – С.599.
2. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresykina E.V., Podbereskaya N.V., Cherkasova T.G. // Inorg. Chem. Commun. – 2006. – V.9, N1. – P.4-6.
3. Черкасова Е.В., Татарина Э.С., Черкасова Т.Г., Трясунов Б.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2006. – Т.49, №5. – С.11-13.

4. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresykina E.V., Podbereskaya N.V., Cherkasova T.G. // Acta Crystallogr. Sect. C.: Cryst. Struct. Comm. – 2007. – V.63. – P. m195-m198.
5. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., Подберезская Н.В., Черкасова Т.Г. // Журн. структурной химии. – 2009. – Т.50, №1. – С.144-155.
6. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. // Тез. докл. XXV Междунар. Чугаевской конф. по коорд. химии. – 2011. – С. 537.
7. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975., 223 с.
8. Steiner T. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. V.- 41.- P. 48- 51.
9. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. // Патент 2290648 РФ. Оpubл.27.12.2006. Бюл.№36.
10. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение, М.: Мир, 1982. 327с.
11. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. – М.: Высш. шк., 1990., 432 с.
12. Пакет прикладных программ для РФА. Версия JCPDS (International Centre for Diffraction Data). Программа Ident. – 1997. – V.1.30.
13. Абрамович Б.Г. Картавец В.Ф. Цветовые индикаторы температуры. – М.: Энергия, 1978., 216с.
14. Кукушкин Ю.Н. Соединения высшего порядка. – Л.: Химия, 1991., 112 с.
15. Paruta L., Boldijar A. // Rev. chim. – 1987. – V.38. – No. 1. – P. 26-29.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗОТИОЦИАНАТОВ МАРГАНЦА(II) КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

С.В. Кочнев, Т.Г Черкасова.

Разработаны методики синтеза новых координационных соединений состава $[M(KPL)_4(NCS)_2]$, где $M=Mn(I)$, $Co(II)$ и $Ni(III)$, $KPL=\epsilon$ -капролактam, их химический состав и структура установлены методами химического, рентгенофлуоресцентного, рентгеноструктурного, рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов.

Ключевые слова: марганец, кобальт, никель, ϵ -капролактam, координационные соединения.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез разнолигандных координационных соединений переходных металлов представляет собой одно из динамично развивающихся направлений современной координационной химии. Это обусловлено тем, что многие комплексные соединения подобного типа служат основой для создания перспек-

тивных конструкционных материалов, медицинских препаратов, катализаторов, скинтилляторов и защитных покрытий.

Среди амбидентатных лигандов тиоцианатные группы NCS^- привлекают внимание возможностью координации как жесткими так и мягкими кислотами по концепции Пирсона [1]. Интерес к комплексам, полученным на их основе, связан с высокой биологической ак-

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗОТИОЦИАНАТОВ МАРГАНЦА(II) КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

тивностью соединений, включающих в себя данные группы [2,3]. Кроме того, можно предположить возможность создания на основе таких комплексов более сложных полиядерных соединений.

Выбор ϵ -капролактама в качестве лиганда обусловлен его доступностью, низкой токсичностью, а так же возможностью координации к металлу как через атом кислорода, так и через атом азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Роданиды металлов были получены по обменной реакции их сульфатов с роданидом бария. Навески роданида соответствующего металла и ϵ -капролактама, взятые в мольном соотношении 1:4, растворяли в минимальном объеме воды, полученный раствор оставляли кристаллизоваться на 2-4 дня. При достижении концентрации 0,2М из раствора начинали выделяться кристаллы, которые затем были отделены вакуумным фильтрованием.

ИК-спектры полученных соединений сняты на инфракрасном Фурье-спектрометре Perkin-Elmer 2000 для образцов в виде таблеток с матрицей KBr. Результаты ИК-спектроскопии приведены в табл.1.

Таблица 1

Соединение	$\nu(\text{CS}), \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{CN}), \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$
$[\text{Mn}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$	822	2071	1639
$[\text{Co}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$	823	2085	1637
$[\text{Ni}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$	823	2095	1637

Для соединения $[\text{Mn}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$ выполнен рентгенофлуоресцентный анализ на спектрометре «Спектроскан Макс GF2E».

По данным химического и рентгенофлуоресцентного анализов, полученные соединения имеют состав $[\text{Me}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$, где Me - Mn(II), Co(II), Ni(II), КПЛ – $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$.

Для подтверждения индивидуальности полученных соединений и их чистоты был проведен рентгенофазовый анализ. Анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

Удельная магнитная восприимчивость определена методом Фарадея (эталон – соль Мора) [6], результаты измерения представлены в таблице 2.

Таблица 2

Соединение	Молярная магнитная восприимчивость образца (Моль ⁻¹)
$[\text{Mn}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$	$1,057 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Co}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$	$7,54 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ni}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$	$1,53 \cdot 10^{-2}$

Строение полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Все измерения проведены при пониженной температуре для устранения конформационной разупорядоченности молекул ϵ -капролактама по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apex.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Повышение частоты $\nu(\text{CS})$ в ИК спектрах комплексов свидетельствует о координации роданидной группы к металлу через атом азота [4]. Понижение частоты $\nu(\text{CO})$ характеризует образование координационной связи металл-кислород [5]. Таким образом, спектроскопические данные хорошо согласуются с данными РСА, согласно которым атом переходного металла координирован к четырем молекулам ϵ -капролактама через атомы кислорода и к двум роданогруппам через атомы азота (рисунок 1).

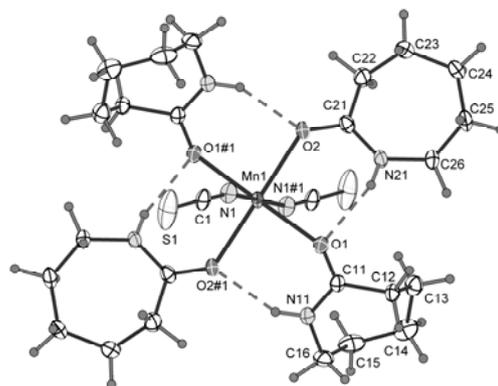


Рисунок 1. Строение и нумерация атомов ионов в комплексе.

Сопоставление полученных рентгенограмм с рентгенограммами исходных веществ подтвердило, что соединения индивидуальны и не содержат возможных примесей.

Комплексы роданидов металлов представляют собой кристаллы, устойчивые на воздухе, парамагнетики; хорошо растворимы в воде, этиловом спирте, ацетоне, диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pearson R.J. // J.Amer. Chem. Soc. 1963. V.85. P.3533.
- Moskwa P., Lorentzen D., Excoffon K.J. et al. // Am. J. Respir. Crit. Care Med. 2007 V.175 (2): P. 174.

3. Xu Y., Szép S., Lu Z. // Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 2009. V. 106. P. 20515.
4. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А. М. Голуба, Х. Келера, В. В. Скопенко. Киев: Вища шк., 1981. 360с.
5. Winkler F. K., Dunitz J.D. // Acta Cryst.. 1975. V.31. № 1. P. 268.
6. Селвуд П. Магнетохимия. - М.: ИЛ, 1958. 458 с.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][\{\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6\}]$

Ю.Р. Гиниятуллина

Изучены процессы термолиза на воздухе и в инертной атмосфере комплекса $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][\{\text{Cd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6\}]$ термогравиметрическим методом.

Ключевые слова: термический анализ, кадмий, ϵ -капролактан, изотиоцианатохромат(III)-ион.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения, одновременно содержащие в своем составе несколько металлов, являются одними из возможных предшественников для получения полиметаллических систем. Комплексные соединения кадмия с амидами и тиоамидами являются прекурсорами для получения наноразмерных частиц металлов, их оксидов и сульфидов. Таким образом, расширение ассортимента соединений-прекурсоров является важной задачей.

Ранее были исследованы гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов с ϵ -капролактаном ($\epsilon\text{-Cpl}$) [1]. В продолжение этих исследований синтезировано новое комплексное соединение состава $[\{\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_5\}_2\text{Cr}(\text{NCS})_6][\{\text{Cd}(\epsilon\text{-Cpl})_4\text{Cr}(\text{NCS})_6\}]$ (I) и определена его кристаллическая структура. Полученное вещество исследовано методами химического и ИК спектроскопического анализов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза были использованы кристаллические $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, ϵ -капролактан марок "хч", а также $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученный по методике [2]. Комплексное соединение кадмия(II) с ϵ -капролактаном состава I получили путем смешения разбавленных водных растворов исходных веществ. При синтезе комплекса необходимо соблюдать кислотность среды ($\text{pH} > 4$) во избежание образования комплекса гексаизотиоцианатохромат(III)-иона с катионом ϵ -капролактанамия при более низких значениях pH растворов [3] и концентрацию исходных растворов ($0.125\text{M} < \text{C} < 0.5\text{M}$) во избежание образования комплекса состава $\text{Cd}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4] при концентрации

более 0.5M. При концентрациях ниже 0.125M осадок не выпадает в течение 40 мин., далее наблюдения не велись. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход составил 60%.

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

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании ϵ -капролактама 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 [5].

Процессы термолиза $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия характеризуются рядом эффектов на кривых ДТА, ДТГ и ТГ. Вначале происходит ступенчатое отщепление молекул воды. При 200 °C потеря массы составляет 9.64 %, что соответствует удалению 3.16 молекул воды. При температуре 269.9 °C потеря массы составляет 15 %. Полному удалению воды соответствует потеря массы 12.22 %. Одновременно с полным обезвоживанием начинается разложение анионной части комплекса, которое носит ступенчатый характер. Вместе с процессами термодеструкции протекают реакции взаимодействия продуктов