

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОДОМЕРКУРАТОВ(II) КОМПЛЕКСОВ ЦЕРИЯ(III) И САМАРИЯ(III) С $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМОМ

А.В. Тихомирова

Получены комплексы  $[Ln(C_6H_{11}NO)_8]_2[Hg_2I_6]_3$  ( $Ln - Ce^{3+}, Sm^{3+}$ ). Состав установлен посредством химического анализа. Координационные соединения исследованы с помощью ИК-спектроскопического, рентгенофазового и термического анализов.

Ключевые слова:  $\epsilon$ -капролактан, йодомеркурат, церий, самарий, ИК-спектр, рентгенограмма, термолиз.

## ВВЕДЕНИЕ

Йодомеркураты(II) комплексов металлов с органическими лигандами образуют различные структуры, главным образом, благодаря образованию полимерных цепей. Также известно, что на основе координационных соединений ртути возможно получить полифункциональные, в частности, термочувствительные материалы [1, 2].

В Кембриджском банке структурных данных (КБСД) наиболее часто упоминаются соединения, содержащие анионы  $[HgI_4]^{2-}$ ,  $[Hg_2I_6]^{2-}$  и  $[HgI_3]^-$  [3], однако есть данные и о других йодомеркуратах полимерного строения [4–6].

$\epsilon$ -Капролактан ( $C_6H_{11}NO$ ) выбран как лиганд циклического строения, обладающий гибкостью.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Координационные соединения выделены в виде бледно-жёлтых мелкокристаллических порошков при смешении 1,25 М водных растворов тетрайоодомеркурата(II) калия и  $\epsilon$ -капролактама в интервале рН 5-7 с последующим добавлением растворов соответствующих солей лантаноидов(III) (мольное соотношение компонентов  $Ln^{3+}:[HgI_4]^{2-}:C_6H_{11}NO=1:3:8$ ).

Состав комплексов установлен химическим анализом на компоненты. Содержание лантаноидов определено осаждением в виде оксалатов, углерода и водорода – сжиганием навески в токе кислорода.

ИК-спектры сняты на инфракрасном Фурье-спектрометре Perkin-Elmer 2000 для образцов в виде таблеток с матрицей KBr. Рентгенофазовый анализ проведён на дифрактометре ДРОН-УМ1 на  $SiK\alpha$ -излучении. Дифрактограммы полученных соединений сняты на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter в интервале температур 25 – 1000°C в смеси с оксидом алюминия 1:1. Скорость нагревания 10°C/мин.

Плотность определена пикнометрическим методом в толуоле [7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

Таблица 1

Результаты химического анализа и плотности  $[Ln(C_6H_{11}NO)_8]_2[Hg_2I_6]_3$

Соединение		Ce	Sm
Ln, %	найдено	4,96	5,25
	вычислено	5,02	5,36
C, %	найдено	20,28	20,37
	вычислено	20,65	20,58
H, %	найдено	3,1	3,05
	вычислено	3,16	3,14
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>		2,43	2,48

В ИК-спектрах комплексов наблюдается смещение  $\nu(CO)$   $\epsilon$ -капролактама в низкочастотную область на 40 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о координации органического лиганда с комплексообразователями через атом кислорода [8].

Анализ дифрактометрических данных координационных соединений не выявил наличия примесей исходных компонентов. Данные, приведённые в табл.2 также свидетельствуют об изоструктурности комплексов церия(III) и самария(III), что согласуется с данными по исследованию йодомеркуратов(II) других лантаноидов(III) цериевой группы, которое было проведено в рамках этой работы ранее [9].

Термическое разложение соединений протекает ступенчато в интервале температур 100 – 1000°C в атмосфере воздуха [10]. Картина разложения соединений идентична (рисунок 1.).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОДОМЕРКУРАТОВ(II) КОМПЛЕКСОВ ЦЕРИЯ(III) И САМАРИЯ(III) С  $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМОМ

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа координационных соединений

$\epsilon$ -капролактама		Ce		Sm	
d/n, Å	I/I <sub>0</sub>	d/n, Å	I/I <sub>0</sub>	d/n, Å	I/I <sub>0</sub>
		5,77	65,11	5,81	55,23
		5,29	75,16	5,31	77,17
4,46	80,84	4,15	100	4,08	100
3,09	10,60	3,81	62,60	3,98	63,45
3,04	24,41	3,74	53,17	3,87	55,33
2,62	38,98				
2,44	100				
2,09	16,30	2,10	68,72	2,08	65,19
2,07	27,93	2,09	63,48	2,07	62,28
2,00	29,82				

Эндоэффекты до начала потери массы связаны с плавлением образцов.

При плавлении цвет соединений меняется с жёлтого на чёрный.

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

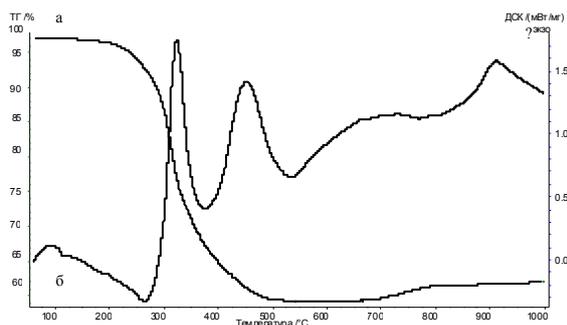


Рисунок 1. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) для  $[\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8]_2[\text{Hg}_2\text{I}_6]_3$ .

Для выявления процессов, происходящих во время термического разложения, бы-

ли сняты ИК спектры координационных соединений, нагретых в интервале температур каждого эндо и экзоэффекта.

Координационные соединения растворимы в ацетоне, ацетонитриле, этиловом спирте, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, нерастворимы в толуоле, разлагаются в минеральных кислотах, в разбавленных водных растворах подвергается гидролизу с выделением осадка  $\text{HgI}_2$ .

## 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  $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Ce}, \text{Sm}$ . Координация органических лигандов с комплексообразователями происходит через атом кислорода. По данным рентгенофазового анализа примесей исходных веществ не обнаружено, координационные соединения изоструктурные. Термическое разложение протекает ступенчато в интервале температур 100 – 1000°C. Вначале происходит отщепление молекул  $\epsilon$ -капролактама и  $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$  (приблизительно до 550°C), потом окисление остатка.

## 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. Geselle M., Paulus H., Pabst I. // Z. Kristallogr. 1993. V. 208. P. 305.
5. Svensson P.H., Kloo L. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 3390.
6. Черкасова Т.Г., Аносова Ю.В., Шевченко Т.М. // Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49. № 1. С. 22.
7. Кляхин В.А. Об определении плотности тяжелых минералов пикнометрическим методом / Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. – Новосибирск: Наука, 1965., с. 303.
8. Winkler F. K. // Acta Cris. 1975. V.31. № 1. P. 268.
9. Тихомирова А.В. // Ползуновский вестник 2010. №3. С. 91.
10. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеев. – М.: Высш.шк., 2000., с. 494.
11. Пакет прикладных программ для РФА. Версия JCPDS (International Centre for Diffraction Data). Программа Ident. -1997. - V.1.30.