

3. Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С., Трясунов Б.Г. // Журн. неорг. химии, 1988. Т. 33. - № 11. – С. 2772-2774.
4. Черкасова, Т.Г. // Журн. неорг. химии.- 1994. Т. 39, №8.- С. 1316-1319.
5. Вировец А.В. [и др.]. // Журн. неорг. химии.- 2009. Т. 50, №1.- С. 144-155.
6. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С. // Тез. докл. XXV Междунар. Чугаевской конф. по коорд. химии.- 2011.- С. 537
7. Гарновский А. Д. [и др.] Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии / – Ростов Н/Д: Изд. Ростовск. ун-та, 1986. – 272 с.
8. Черкасова Т.Г. // Журн. неорг. химии. - 1992. Т. 37, №1.- С. 132-136.
9. Черкасова Е.В. [и др.] // Журн. неорг. химии. - 2008. Т. 53, №7.- С. 1199-1204.
10. Химия псевдогалогенидов / Под ред. Ф.М. Голуба, Х. Келера, В. Скопенко. -Киев: Вища шк., 1981., 360 с.
11. Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С. // Журн. неорг. химии. - 1993. Т. 38, №2.- С. 310-311.
12. Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н. Теория и практика синтеза координационных соединений - Л.: Наука, 1990., 264 с.
13. Костромина Н.А. Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. - М.: Высш.шк., 1990., 432с.
14. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.:Высш. шк.,1985., 455 с.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ С ТИОЦИАНАТ-АНИОНАМИ ХРОМА (III)

Е.В. Черкасова, И.В. Исакова, Т.Г. Черкасова

Рассмотрены сравнительные термические свойства двойных комплексных солей с анионами $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ и $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$.

Ключевые слова: двойная комплексная соль, изотиоцианатохромат, изотиоцианатодиаминохромат, ϵ -капролактан, термолиз.

ВВЕДЕНИЕ

Двойные комплексные соли (ДКС) с тиоцианатными анионами хрома(III) являются перспективными прекурсорами разнообразных функциональных материалов и наноконструкций. Такие соединения могут быть получены прямым синтезом с применением инертных анионных комплексов $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ и $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ [1-6]. Целью работы являлось получение и термическое исследование ДКС с этими анионами и катионами ϵ -капролактама.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые соединения получены по следующим методикам из водных растворов.

В 50 см³ воды растворяли 5,89 г (0,01 моль) комплексной соли $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ и добавляли предварительно подкисленный до pH 3 водный раствор, содержащий 6,79 г (0,06 моль) ϵ -капролактама (ϵ -C₆H₁₁NO, ϵ -Cpl). Выпавший осадок состава $(HCpl)_2[Cr((NCS)_6)]$ (1) отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали на воздухе. Выход составил 76%.

Тетра(изотиоцианато)диаминохромат(III) ϵ -капролактама $(HCpl)_2[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ (2)

получен из смеси водных растворов 3,1 г (0,01 моль) соли Рейнеке. $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 0,5H_2O$ и 2,26 г (0,02 моль) ϵ -капролактама при pH 2 в виде осадка и высушен на воздухе.

Элементный анализ проводили на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM 6490 LA фирмы JEOL оснащенном EDS-спектрометром JED 2300; на углерод и водород (III) – по стандартной методике сжиганием навески в токе кислорода [7].

Термолиз комплексов на воздухе изучен на дериватографе Q-1500Д в условиях неизотермического нагрева с эталоном α -Al₂O₃ при скорости нагрева 5 град/мин в интервале температур 20-1000°C. Термическое исследование соединений в инертной атмосфере гелия при нагревании со скоростью 5 град/мин проведен на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 409 PG/PC LUXXR.

ИК-спектры продуктов термолиза сняты на инфракрасных Фурье-спектрометрах System 2000 фирмы Perkin-Elmer и FTIR "Tensor27" фирмы Bruker в матрицах KBr в интервале частот 4000-400 см⁻¹. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3М на CuK α -излучении.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ С ТИОЦИАНАТ-АНИОНАМИ ХРОМА (III)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ДКС 1,2 представляют собой устойчивые при хранении на воздухе негигроскопические бледно-сиреневые мелкокристаллические порошки. Результаты химического анализа следующие (найденно/вычислено, ω%):

I: Cr - 4,72/4,80; C - 46,52/46,60; H - 6,34/6,42;

II: Cr - 9,00/9,52; C - 36,99/35,18; H - 5,29/5,31.

Гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия термически устойчивее соли Рейнеке. Он начинает разлагаться при температурах выше 150°C, в то время как соль Рейнеке подвергается термолитизу уже при 70-80°C. Такие же закономерности наблюдаются при сравнении процессов терморазложения соединений 1,2.

Оба вещества, полученные при низких значениях pH, состоят из органических катионов (CpI-H-CpI)⁺ и анионов [Cr((NCS)₆)³⁻ и [Cr(NH₃)₂(NCS)₄]⁻. В сильно кислой среде происходит частичное протонирование атомов кислорода молекул ε-капролактама с образованием симметричной водородной связи (BC). Расстояния между атомами фрагмента (CpI-H-CpI)⁺ соответствуют сильной ВС [8]. Атом водорода, который удалось объективно локализовать и уточнить из данных рентгеноструктурного эксперимента, находится между двумя атомами кислорода двух независимых молекул ε-капролактама и принадлежит в равной мере обеим молекулам.

Кривые термолитиза комплексов 1 и 2 на воздухе и в инертной атмосфере однотипны (рисунок 1, 2).

На воздухе при нагревании веществ аналогичные процессы протекают при немного более низких температурах, чем в атмосфере гелия.

Вещество 1 на воздухе изменяет окраску из бледно-сиреневой в темно-зеленую при температуре 85°C, этот переход является обратимым и не сопровождается изменением массы образца. Установлено, что соединение 1 обладает термохромизмом, при температуре 85°C обратимо меняя окраску из светло-сиреневой в темно-зеленую. [9]. Обратимое изменение окраски связано со структурными изменениями в кристаллах комплекса при нагревании вследствие сильной тенденции к разупорядочению конформационно гибких семичленных циклов молекул ε-капролактама. Соединение 2 изменяет цвет из светло-сиреневого в темно-зеленый необратимо при 168°C, практически одновременно с этим процессом происходит плавление вещества.

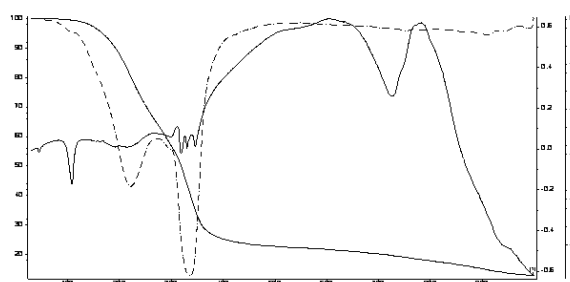


Рисунок 1. Дериватограмма нагревания в инертной атмосфере соединения (H₂CpI₂)[Cr((NCS)₆].

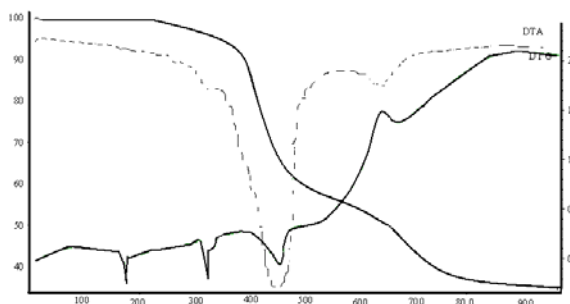


Рисунок 2. Дериватограмма нагревания в инертной атмосфере (H₂CpI₂)[Cr(NH₃)₂(NCS)₄].

Термолитиз комплекса 1 начинается с разложения катионной части - отщепления (на воздухе - выгорания) молекул ε-капролактама. До температуры 360°C теряется около 70% массы образца, что соответствует полному разложению катионов ε-капролактама и частичному разложению изотиоцианатного лиганда (отщепление одного лиганда NCS⁻ соответствует потере массы 5,36%). При температуре 999,1°C остаточная масса образца составляет 12,69%.

При терморазложении вещества 2 вначале отщепляются молекулы аммиака анионной части комплекса, затем процессы протекают по той же схеме, что и в предыдущем случае. Полное разложение образца наблюдается при температурах около 700°C.

Интерпретация процессов термолитиза на воздухе выполнена на основе данных потерь масс образцов с учетом характеристик ИК-спектров продуктов разложения [10-11], исходя из того, что наиболее важной в аналитическом плане для ε-капролактама является полоса поглощения карбонильной группы (1677,7 см⁻¹), координация роданидной группы определяется положением полос ν(CN), ν(CS) и δ(NCS): 2066,3; 744; 468,1 см⁻¹ соответственно.

Рентгенофазовый анализ твердых продуктов термолитиза комплексов 1, 2 показал, что в интервале температур 600-1000°C они представляют собой оксид хрома(III) в соответствии с данными [12]. Кроме того, установлено, что комплекс 1 обладает обрати-

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., Peresyapkina 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., Peresyapkina 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, скнтилляторов 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-