

## ИОННЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ТИОЦИАНАТНЫМИ АНИОНАМИ ХРОМА (III)

сида в водном растворе // Журн. неорган. химии.- 2012.-Т.57, №9.-С.1303-1308.

9. Брауэр Г., Руководство по неорганическому синтезу.-М: Мир,1985., Т.5,С.1617.

10. Черкасова Т.Г., Татарина Э.С., Черкасова Е.В., Исакова И.В., Мезенцев К.В., Горюнова И.П. Водородные связи в органических катионах комплексов с изотиоцианатохроматными(III)-анионами

// Вестник Кузбас. гос. техн. ун-та,-2012.-№1.- С.114-119.

11. Гиниятуллина Ю.Р., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. Синтез и исследование физико-химических свойств комплекса  $[\{Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_5\}_2Cr(NCS)_6][Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_4Cr(NCS)_6]$  // Журн. неорган. химии.- 2012.-Т.57, №6.-С.881-884.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ КАДМИЯ(II) С $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМОМ И ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТ(III)-ИОНОМ

Гиниятуллина Ю.Р.

*Исследовано комплексообразование солей кадмия(II) с  $\epsilon$ -капролактамом и гекса(изотиоцианато)хромат(III)-ионом. Подтверждена идентичность соединений с гекса(изотиоцианато)хромат(III)-ионом, полученных из разных солей кадмия(II).*

*Ключевые слова: кадмий,  $\epsilon$ -капролактан, изотиоцианатохромат(III)-ион, ИК-спектроскопический, рентгенофазовый*

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время стали привлекать большое внимание супрамолекулярные соединения и, особенно, координационные полимеры. Эта тенденция связана с широкими возможностями их химического дизайна и применения. Координационные полимеры используются в области микроэлектроники, нелинейной оптики, ионного обмена, катализа, хранения газов, разделения и люминесценции. Использование кадмия в качестве комплексообразователя обусловлено его особой способностью к образованию таких соединений. Кроме того, координационные полимеры, содержащие ионы металлов с  $d^{10}$ -конфигурацией, такие как Zn(II), Cd(II) и Hg(II) являются потенциальными материалами, обладающими флуоресцентными и нелинейно-оптическими свойствами [1, 2].

На протяжении многих лет нами проводятся систематические исследования координационных соединений, в которых в качестве органического лиганда используется  $\epsilon$ -капролактан ( $\epsilon$ -Cpl) [3 - 7]. Целью данной работы является исследование координационных полимеров Cd(II) с  $\epsilon$ -Cpl.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** Координационные соединения кадмия(II) с  $\epsilon$ -капролактамом синтезировали при смешивании водных растворов 2 г.

$CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$  и 0,99 г., 1,98 г.  $\epsilon$ -капролактама,  $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$  и  $\epsilon$ -капролактан брали в мольных соотношениях 1:1, 1:2. По данным рентгенофазового анализа получены индивидуальные соединения I и II. Координационное соединение кадмия(II) с  $\epsilon$ -капролактамом состава  $[\{Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_5\}_2Cr(NCS)_6][Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_4Cr(NCS)_6]$  (III) получили смешением разбавленных водных растворов  $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ ,  $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ ,  $\epsilon$ -капролактама (A) и  $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ ,  $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ ,  $\epsilon$ -капролактама (B). Полученные соединения имеют идентичный состав, что подтверждено сравнением данных ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов. При синтезе комплекса III необходимо соблюдать условия, приведенные в [8].

Рентгенофазовый анализ соединений проводили на дифрактометре ДРОН-3М на  $CuK\alpha$ -излучении в диапазоне углов  $2\theta$  от  $7^\circ$  до  $70^\circ$ . Ток накала – 25 мА, скорость съемки – 4 град./мин.

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

Соединения I, II и III представляют собой устойчивые на воздухе мелкокристаллические порошки белого цвета (I и II) и сиреневые-

го цвета (III), хорошо растворимые в диметилсульфоксиде, этиловом спирте, нерастворимые в толуоле. Соединение I не растворимо в ацетонитриле, II разлагается с образованием белого осадка, а III растворяется.

Наиболее важной в аналитическом плане для  $\epsilon$ -капролактама является полоса поглощения карбонильной группы. Так, например, в соединениях гексаизотиоцианатохроматов(III) и йодомеркуратов(II) комплексов лантаноидов цериевой группы с  $\epsilon$ -капролактамом наблюдается смещение полосы валентных колебаний в низкочастотную область на 30 – 39  $\text{см}^{-1}$  [9, 10]. По данным ИК-спектроскопии органический лиганд связан с кадмием через атом кислорода, о чем свидетельствует смещение полосы валентных колебаний карбонильной группы  $\epsilon$ -капролактама в низкочастотную область в соединении I на 42  $\text{см}^{-1}$ , II – 18  $\text{см}^{-1}$ , в соединениях, полученных из A и B на 41 и 40  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Значения основных частот, по которым определяется способ координации роданидной группы, приведены в табл. 2.

Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа соединений, полученных из A и B

соединение III, полученное из A		соединение III, полученное из B	
d/n, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d/n, Å	I/I <sub>0</sub> , %
10,44	100	10,44	100
7,86	36,61	7,86	43,69
6,92	29,76	6,89	32,38
5,90	29,26	5,90	35,72
5,31	25,49	5,27	38,49
4,66	77,80	4,64	76,43
4,01	29,50	4,01	45,55
3,43	28,05	3,44	34,08
2,89	26,68	2,89	34,47

Таблица 2 – ИК спектроскопические характеристики соединения III

III, из	Частоты полос поглощения, $\text{см}^{-1}$				
	$\epsilon$ -Cpl		(NCS) <sup>-</sup>		
	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS})$	$\delta(\text{NCS})$
A	3313	1624	2080, 2121	869	482
B	3313	1625	2080, 2124	869	482

ИК-спектроскопические данные свидетельствуют о наличии как концевых, так и мостиковых NCS-групп и подтверждают координацию с ионом  $\text{Cr}^{3+}$  через атом азота в соединении III. Кроме того, одинаковое положение основных полос поглощения лигандов в ИК спектрах (рис. 1) соединений, полученных из A и B подтверждает их идентичность.

Для дополнительного подтверждения идентичности состава соединений, получен-

ных из A и B, были сняты дифрактограммы этих соединений.

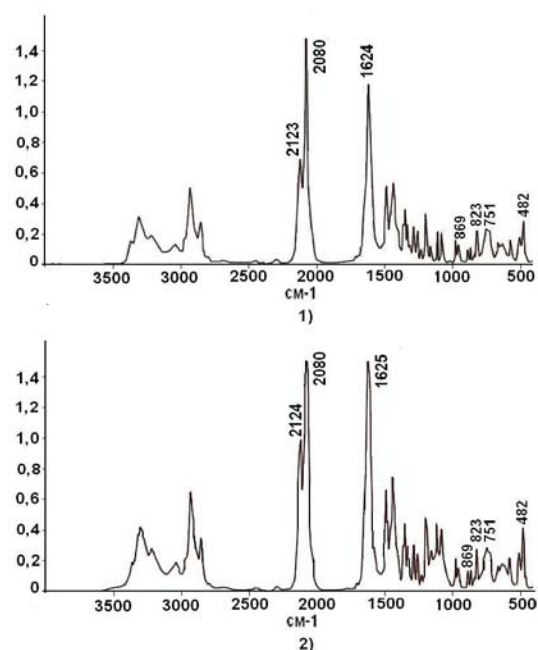


Рисунок 1 – ИК спектр соединения III, полученного из: 1) A; 2) B.

Путем сравнения дифрактометрических данных, представленных в табл. 1. установлено, что для них характерен одинаковый набор межплоскостных расстояний, что подтверждает их идентичный состав.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждена идентичность соединений, полученных из  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\epsilon$ -Cpl и  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\epsilon$ -Cpl с помощью ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов. Установлено, что  $\epsilon$ -Cpl координирован через атом кислорода карбонильной группы, как и в ранее изученных комплексах [3 – 7].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Payehghadr M., Morsali A. Thermolysis preparation of cadmium(II) oxide nanoparticles from a new three-dimensional cadmium(II) supramolecular compound // Журн. структ. химии. – 2013. – Т. 54. – № 4. – С. 741 – 745.
2. Liu G.X., Liu Z.Q. Two  $d^{10}$ -metal coordination polymers constructed from flexible ligands: syntheses, crystal structures, and luminescent properties // Коорд. химия. – 2013. – Т. 39. – № 5. – С. 292 – 297.
3. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Подберезская Н.В. Структурные типы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) окта( $\epsilon$ -капролактама)лантаноидов(III). Фазовый переход с обратимым двойникованием // Журн. структ. химии. – 2009. – Т. 50 – № 1. – С. 144 – 155.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ Cd(II) С $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМОМ И ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТ(III)-ИОНОМ

4. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г. Сесквигидрат гекса(изотиоцианато)хромат(III) тетраакватетра( $\epsilon$ -капролактан)лютеция(III) // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54 – № 2. – С. 315 – 320.
5. Kochnev S.V., Cherkasova T.G., Peresyupkina E.V., Virovets A.V. Synthesis and crystal structure of complexes of manganese(II), cobalt(II), and nickel(II) isothiocyanates with  $\epsilon$ -caprolactam // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – V. 57. – № 8. – P. 1067 – 1072.
6. Tikhomirova A.V., Cherkasova T.G., Peresyupkina E.V., Virovets A.V. Synthesis and crystal structure of lanthanum(III) iodoaurate(II) complexes with  $\epsilon$ -caprolactam // Russ. J. Inorg. Chem. – 2013. – V. 58. – № 5. – P. 534 – 542.
7. Cherkasova T.G., Zubov K.S. Synthesis and crystal structure of hexa( $\epsilon$ -caprolactam)cobalt(II) tetra-chlorocobaltate(II) // Russ. J. Inorg. Chem. – 2004. – V. 49. – № 12. – P. 1834 – 1839.
8. Giniyatullina Y.R., Cherkasova T.G., Tatarinova E.S., Peresyupkina E.V., Virovets A.V. Synthesis and physicochemical properties of  $[\{Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_5\}_2Cr(NCS)_6][Cd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_4Cr(NCS)_6]$  // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – V. 57. – № 6. – P. 811 – 814.
9. Черкасова Е.В., Татарнинова Э.С., Черкасова Т.Г. Гексаизотиоцианатохроматы(III) комплексов лантаноидов цериевой группы с  $\epsilon$ -капролактаном // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2006. – Т. 49. – № 5. – С. 11 – 13.
10. Тихомирова, А.В. Йодомеркураты(II) координационных соединений лантаноидов(III) цериевой группы с  $\epsilon$ -капролактаном / А.В. Тихомирова, Т.Г. Черкасова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2012. – Т. 55. – №5. – С.18-20.

УДК 039.672

## СИНТЕЗ АММОНИЙНЫХ ГИДРОКСОКАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПРОТЯЖЁННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Куликов А.С., Ишкова А.А., Чернов М.П., Винокуров В.М.

*Исследован синтез комплексной аммонийной соли гидроксокарбоната железа (III)  $NH_4)_2Fe_2(OH)_4(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ . С помощью физико-химических методов анализа установлено, что соль получается в виде протяжённых кристаллов, которые могут использоваться для синтеза оксидов железа в форме наноструктурированных протяжённых объектов*

*Ключевые слова: термическое разложение, оксид железа (III).*

### ВВЕДЕНИЕ

Для получения ультрадисперсных неорганических материалов, перспективным является метод синтеза из гидроксокарбонатных комплексов. Свойства и природа этих материалов определяется свойствами комплексобразователей. На стадии осаждения и образовании гидроксокомплексов формируются структура этих соединений, которая будет необходима для получения определённых свойств получаемых материалов. Через аммонийные гидроксокарбонаты переходных металлов можно синтезировать неорганические соединения с новыми функциональными свойствами [1].

В последнее время ведутся работы по поиску эффективных методов синтеза оксидов переходных металлов, в частности оксидов железа, в виде протяжённых наноразмерных объектов – вискерсов, проволок, волокон, трубок, стержней. Эффективными спосо-

бами синтеза таких оксидов являются прекурсорные методы. Термолиз гидроксокарбонатов кристаллы, которых имеют протяжённое строение, часто проходит с передачей морфологии этих кристаллов частицам образующихся оксидов. Поэтому главным критерием выбора прекурсора является протяжённая форма его кристаллов, которая может передаваться продуктам термообработки [2].

На наш взгляд, аммонийные гидроксокарбонатные комплексы железа (III) являются перспективными предшественниками для синтеза протяжённых наноструктурированных оксидов железа, которые обладают уникальными химическими и каталитическими свойствами [3].

Настоящая работа была предпринята с целью синтеза аммонийных гидроксокарбонатных комплексов железа (III) путём взаимодействия хлоридов и сульфатов железа (II) с концентрированными растворами карбоната аммония в присутствии воздуха и дальнейше-