

УДК 54-386:[546.11+546.763]:547-318

Е.В. Черкасова, Э.С. Татаринова, Т.Г. Черкасова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА $(C_6H_{14}NO)_3[Cr(NCS)_6] \cdot 3(C_6H_{13}NO)$

Тиоцианатные комплексы хрома перспективны для создания полифункциональных материалов [1]. В частности, на их основе получены термочувствительные пигменты, пригодные для визуального контроля температур [2,3]. Известно, что инертный объемный гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анион может осаждать органические катионы из растворов при низких значениях pH среды [4]. В связи с этим представлялось интересным изучение возможности взаимодействия ϵ -капролактама (лактама ϵ -аминокапроновой кислоты) с гекса(изотиоцианато)хроматом (III) калия в водных растворах.

Цель работы заключалась в получении и исследовании свойств комплекса гекса(изотиоцианато)хромата(III) капролактами.

Изучение взаимодействия умеренно концентрированных водных растворов комплексной соли $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$, полученной по методике [5], с водным раствором ϵ -капролактама марки «хх» в широком интервале значений pH среды показало, что при $pH \leq 3$ из раствора выпадает бледносиреневый осадок. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали на воздухе. Выход составил 77%. Химический

анализ на компоненты, выполненный по стандартным методикам [6], позволил установить брутто-формулу вещества $C_{42}H_{81}CrN_{12}O_6S_6$.

Исследование изометрического светло-сиреневого монокристалла комплекса очень маленьких размеров ($0,04 \times 0,02 \times 0,02$ мм) методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при температуре 90,0 К показало, что получен трис(ϵ -капролактами)гекса(изотиоцианато)хромата (III) три(капролактам) сольват состава $(C_6H_{14}NO)_3[Cr(NCS)_6] \cdot 3(C_6H_{13}NO)$. Кристаллы комплекса триклинические, пространственная группа $P\bar{1}$, структура соединения относится к ионному островному типу.

Полученный комплекс представляет собой мелкокристаллический порошок светло-сиреневого цвета. Вещество устойчиво при хранении на воздухе, плохо растворимо в воде, хорошо растворимо в диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА), разлагается минеральными кислотами (H_2SO_4 , HNO_3), не растворимо в спирте, бензоле, толуоле, н-углевородах.

Электропроводность $10^{-3}M$ раствора вещества в ДМФА измерена на кондуктометре RADELKIS в стеклянной ячейке с платиновыми электродами.

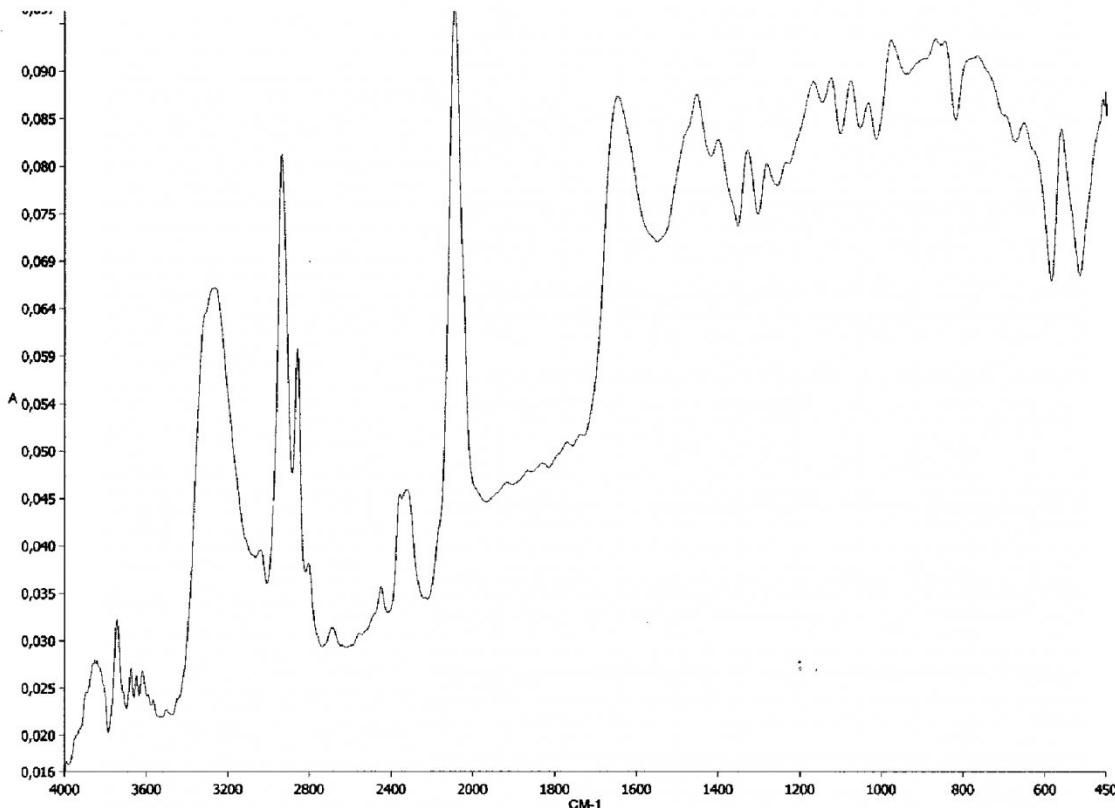


Рис. 1. ИК спектр поглощения комплекса $(C_6H_{14}NO)_3[Cr(NCS)_6] \cdot 3(C_6H_{13}NO)$

Значение молярной электропроводности $192 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ характеризует электролит типа 1:3 [7].

ИК спектр образца в виде таблетки с матрицей KBr зарегистрирован в области частот $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ на инфракрасном Фурье-спектрометре 2000 фирмы Perkin-Elmer с использованием фотоакустического детектора MTEC Model 200. Роданидная группа аниона остается в комплексе изотиоцианатной ($\nu(\text{CN}) = 2090 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{CS}) = 825 \text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{NCS}) = 480 \text{ см}^{-1}$) [8], что находится в полном соответствии с результатами РСА. Полоса валентных колебаний карбонильной группы ϵ -капролактама $\nu(\text{CO}) = 1660 \text{ см}^{-1}$ расщеплена, что свидетельствует о наличии как сольватированного капролактама, так и его протонированной формы в соединении. Водородные связи, судя по отсутствию полос $\nu(\text{OH})$, по-видимому, отсутствуют, хотя они характерны для кристаллической структуры ϵ -капролактама [9] (рис. 1).

Плотность вещества, определенная пикнометрическим методом в толуоле [10], согласуется с рентгеновской, составляющей $1,322 \text{ г/см}^3$. Данные рентгенофазового анализа (РФА) представлены в таблице.

Термический анализ комплекса выполнен на воздухе на дериватографе типа Q-1500D, в условиях неизотермического нагрева со скоростью 5 град/мин с эталоном оксида алюминия (рис. 2). Обнаружено, что вещество обратимо изменяет окраску из бледно-сиреневой в темно-зеленую при 85°C , разложение комплекса происходит при температуре выше 150°C , твердым продуктом термодислокации при 500°C по данным РФА является оксид хрома(III).

Следует отметить, что до настоящего времени комплексы с катионом капролактамия в литературе

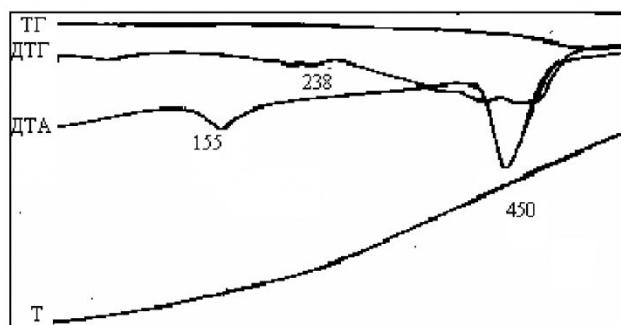


Рис.2. Кривые нагревания на воздухе комплекса соединения $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]\cdot 3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO})$

не были описаны, отсутствует информация о структурных характеристиках протонированного

Результаты рентгенофазового анализа соединения



$d, \text{\AA}$	I/I_0	$d, \text{\AA}$	I/I_0
2,3126	54	0,9364	33
2,2370	100	0,9055	36
2,0275	53	0,8873	50
1,3942	26	0,8767	41
1,2312	15	0,8013	19
1,1765	27	0,7766	13
1,0731	50	0,7524	14
1,0198	57	0,7298	16
0,9828	43	0,6676	9

капролактама. По-видимому, сложности исследования таких соединений физико-химическими методами связаны с конформационной гибкостью молекулы капролактама и сильной тенденцией к разупорядочению в кристаллической структуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Химия псевдогалогенидов / Под ред. А.М. Голуба, Х. Кёлера, В.В. Скопенко. – Киев: Вища шк., 1981. 360 с.
- Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С., Кузнецова О.А., Трясунов Б.Г. // Патент РФ №2097714 от 27.11.1997.
- Черкасова Т.Г., Мезенцев К.В. // Патент РФ №2187081 от 10.08.2002.
- Черкасова Т.Г., Мезенцев К.В. // Журн. неорган. химии. 2002. Т.47. №2. С. 2711-277.
- Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. Т.5. – М.: Мир, 1985. 360 с.
- Шарло Г. Методы аналитической химии. – Л.: Химия, 1965. 976 с.
- Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – Л.: Высш. шк., 1985. 455с.
- Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 2001. 536 с.
- Winkler F.K., Dunitz J. D. //Acta Crystallogr. 1975. B31. P.268-269.
- Кляхин В.А., Бадиков В.В. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т.3. – Новосибирск: Наука, 1965. 317 с.

□ Авторы статьи:

Черкасова
Елизавета Викторовна
– аспирант каф. химии и технологии неорганических веществ

Татаринова
Эльза Семеновна
– канд. хим. наук, доц. каф. химии и технологии неорганических веществ

Черкасова
Татьяна Григорьевна
– докт. хим. наук, проф., зав. каф. химии и технологии неорганических веществ