

УДК 54-386:546.711:547-318

С. В. Кочнев

СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ИЗОТИОЦИАНАТА МАРГАНЦА (II) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

Химия координационных соединений в последнее время получает все более широкое распространение. Анализ, выделение, разделение и очистка веществ, получение полупроводниковых материалов, термо- и светостабилизаторов, промышленных катализаторов и производство лекарственных препаратов – вот далеко не полный перечень сфер применения координационных соединений.

Развитие координационной химии связано с разработкой новых методов синтеза и исследования координационных соединений, а также с поиском новых лигандов для получения соединений с нужными свойствами.

Особый интерес представляет изучение комплексных солей, содержащих в качестве лигандов группы NCS, которые обращают на себя внимание из-за их ярко выраженной амбидентатности. Комплексы, содержащие в своем составе гесаизотиоцианатохромат – ион, обладают обратимым термохромизмом[1].

ϵ -Капролактam является доступным крупнотоннажным продуктом химической промышленности, но сведения о координационных соединениях металлов с ϵ -капролактamом весьма ограничены.

Целью данной работы являлось получение и физико-химическое исследование нового псевдогалогенидного комплекса изотиоцианата марганца(II) с ϵ -капролактamом.

Синтез комплекса осуществлен в следующей последовательности.

Роданид марганца(II) получен по обменной реакции сульфата марганца(II) с роданидом бария. Навеску роданида марганца и ϵ -капролактam, взя-

тый в соотношении 1:4, растворяли в минимальном объеме воды, полученный раствор оставляли кристаллизоваться на 2-4 дня. Выделившиеся кристаллы комплекса отделяли от маточного раствора вакуумным фильтрованием.

Строение комплекса установлено методом ИК-спектроскопии.

Способ координации роданидной группы определяют по положению частоты $\nu(\text{CS})$, поскольку частоты валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ тиоцианатов и изотиоцианатов, как правило, довольно близки. Согласно литературным данным [2] при координации через серу реализуется резонансная форма $\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}$, что сопровождается понижением частоты $\nu(\text{CS})$ ($630-730 \text{ см}^{-1}$) при одновременном повышении частоты $\nu(\text{CN})$. Для изотиоцианатов кратность связи C-S увеличивается, что приводит к повышению частоты $\nu(\text{CS})$ до $780-850 \text{ см}^{-1}$. Изолированный в матрице CsI ион NCS^- при 27°C имеет значения $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$, и $\delta(\text{NCS})$ соответственно $2066,3$; 744 ; $468,1 \text{ см}^{-1}$, приближенный полуэмпирический анализ колебаний SCN-группы в KNCS даёт значения $\nu(\text{CN})=2046 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{CS})=748 \text{ см}^{-1}$. Частоты деформационных колебаний $\delta(\text{SCN})$ и $\delta(\text{NCS})$ также несколько различаются по величине ($410-460$ и $470-490 \text{ см}^{-1}$) и это является дополнительной информацией при определении способа координации роданидной группы.

На ИК спектре комплекса изотиоцианата марганца (II) с ϵ -капролактamом частота валентных колебаний $\nu(\text{CS})$ имеет значения 822 см^{-1} , таким образом, комплекс является изотиоцианатным (рис.1).

На ИК спектре капролактама выделяются две характерные области. Одна из них, с максимумом

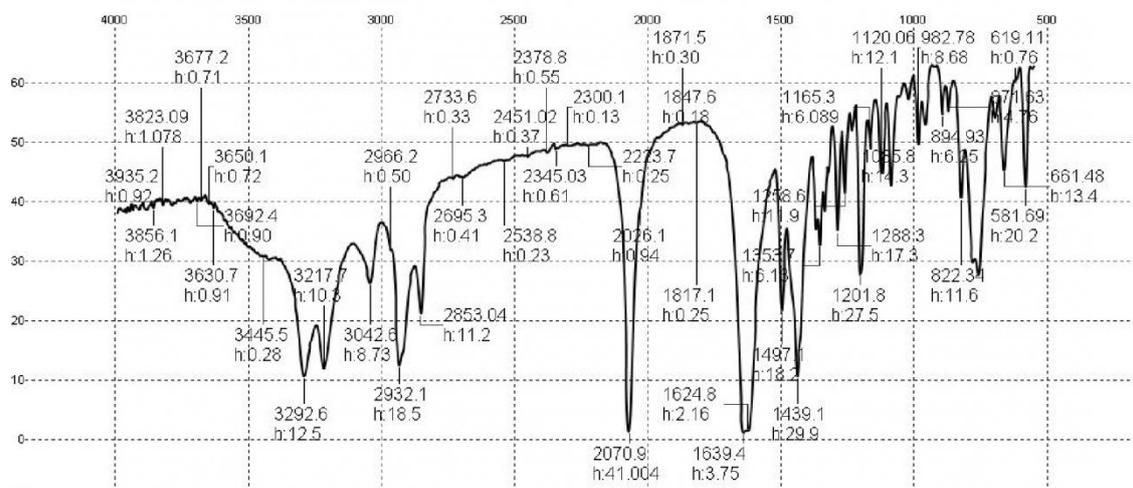


Рис. 1. ИК-спектр комплекса изотиоцианата марганца(II) с ϵ -капролактamом

1660 cm^{-1} , соответствует поглощению карбонильной группы в амидах. Вторая характерная область находится в интервале 3080-3400 cm^{-1} . Полоса 3400 cm^{-1} относится к колебаниям свободной группы NH, а максимумы 3280, 3220 и 3080 cm^{-1} характеризуют NH-колебания, включенные в водородную связь [3]. При рассмотрении ИК-спектра синтезированного комплекса оказалось,

что полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ капролактама смещена в низкочастотную область на 36 cm^{-1} . Понижение кратности связи $\text{C}=\text{O}$ свидетельствует об образовании координационной связи металл-кислород.

По данным рентгеноструктурного анализа состав комплекса соответствует формуле $[\text{Mn}(\text{КПЛ})_4(\text{NCS})_2]$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термохимические индикаторы на основе гетеробиметаллических разнолигандных комплексов / Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина, Н.Н. Чурилова, Т.М. Шевченко, О.А. Кузнецова, В.В. Ченская // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. Докл. Съезда. Москва, 1998. – Т.1. – С. 330-331.
2. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А. М. Голуба, Х. Келера, В. В. Скопенко. – Киев: Вища школа, 1981. – 360с.
3. *Наканиси, К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216с.

□Автор статьи:

Кочнев
Степан Владимирович
- аспирант каф. химии и технологии
неорганических веществ КузГТУ.
E-mail: Stemarko@bk.ru

УДК 541.49: 546.36.763

И. П. Горюнова, Д. В. Попов

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАИЗОТИОЦИАНАТО-ДИАММИНХРОМАТОВ(III) ЭЛЕМЕНТОВ IA ГРУППЫ

Часто необходимо определить температуру труднодоступных или тонкостенных поверхностей технологического оборудования, на которых невозможно установить термометры. Тогда целесообразно использование цветных термоиндикаторов – веществ, обладающих способностью резко изменять свой цвет при определенной температуре, называемой температурой перехода. Целенаправленный синтез термоиндикаторов с заданным набором технических характеристик возможен путем расширения теоретических представлений о сущности происходящих процессов при изменении температуры.

Цель данной работы – получение и физико-химическое исследование новых соединений – тетраизотиоцианатодиаминокхроматов(III) элементов IA группы, обладающих термохромными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения синтеза использовали неорганические соли калия, рубидия, цезия и соль Рейнеке состава $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$. Соль Рейнеке получали при взаимодействии дихромата аммония с расплавленным роданидом аммония по известной методике [1].

Тетраизотиоцианатодиаминокхроматы (III) элементов IA группы были получены в виде мел-

кокристаллических осадков розового цвета при добавлении по каплям насыщенного водного раствора соли Рейнеке к концентрированным растворам неорганических солей калия, рубидия и цезия соответственно. Осадки отделяли от маточных растворов фильтрованием, промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Соединения анализировали на содержание Cr, Cs, H_2O , NCS-группы согласно стандартным методикам:

Cs определяли гравиметрическим методом в виде $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2];

H_2O – гравиметрическим методом, регистрируя уменьшение массы образца при его нагревании;

Cr – фотоколориметрическим методом после перевода Cr^{3+} в CrO_4^{2-} [3];

NCS-группу – гравиметрически в виде AgNCS [4].

Согласно результатам химического анализа состав полученных соединений описывается формулами: $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Rb}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{Cs}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ (III),

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения исследовали различными инструментальными методами анализа. В том числе