ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 54.061

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕКСАИЗОТИОЦИОНАТОХРОМАТА(III) КАЛИЯ (И СОЛИ РЕЙНЕКЕ) С 4-АМИНОАНТИПИРИНОМ И СОЛЯМИ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА(II)

Ворнаков Алексей Леонидович,
аспирант, e-mail: valex1991@bk.ru
Черкасова Татьяна Григорьевна,
доктор химич. наук, профессор, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

Аннотация

Получение новых ДКС, их исследование, определение свойств веществ в настоящее время играет важную роль в развитии как химической, так и других отраслей промышленности, техники, новых технологий. Целью работы является синтез, ИК спектроскопический анализ, а также определение основных физических и химических свойств веществ. Проведены синтез и ИК спектроскопический анализ твердых продуктов взаимодействия гексаизотиоционатохромата(III) калия (а также параллельно с тетраизотиоционатодиаминохроматом(III) аммония) с 4-аминоантипирином и солями кобальта, никеля, марганца, железа(II). Также определенны растворимость их в органических и неорганических растворителях и неорганических кислотах, а также температуры плавления. В ходе работы были выявлены следующие свойства продуктов: вещества являются двойными координационными соединениями, в которых 4-аминоантипирин является лигандом катиона, координация которого идет через атом азота и атом кислорода одновременно. Также выявлена координация катиона и аниона. Установлены устойчивость твердых продуктов взаимодействия гексаизотиоционатохромата(III) калия (а также параллельно с тетраизотиоционатодиаминохроматом(III) аммония) с 4-аминоантипирином и солями кобальта, никеля, марганца, железа(II) а также их растворимость в органических и неорганических растворителях, и неорганических кислотах. Установлены температуры плавления двух твердых продуктов.

Ключевые слова: *синтез, ИК спектроскопический метод анализа, 4-аминоантипирин, кобальт, никель, марганец, железо(II)*

Химия двойных координационных соединений (ДКС) в настоящее время играет важную роль в развитии как химической, так и других отраслей промышленности, техники, новых технологий. Поэтому получение новых ДКС, их исследование, определение свойств веществ является главной задачей координационной химии. В данной работе проведены синтезы твердых продуктов взаимодействия соли Рейнеке и гексаизотиоционатохромата(III) калия с солями кобальта, никеля, железа(II), марганца с 4-амминоантипирином, определенны температуры плавления, растворимость твердых продуктов, а также проведен ИК – спектроскопический анализ.

Синтез проводили путем сливания водных растворов соли Рейнеке (а также параллельно с гексаизотиоционатохроматом(III) калия) в мольном соотношении 0,005:0,005 с солями металлов, при добавлении лиганда до прекращения выпадения осадка. В качестве солей металлов использовались хлорид кобальта, нитрат никеля, сульфат железа(II), хлорид марганца. В качестве лиганда использовался водный раствор 4-аминоантипина ($C_{11}H_{13}N_3O$). Были поставлены следующие эксперименты по доказательству взаимодействия всех трех реагентов между собой:

$K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O + C_{11}H_{13}N_3O$ = нет осадка

$K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ +соль металлов = нет осадка

$C_{11}H_{13}N_3O$ + соль металлов = нет осадка

$K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O + C_{11}H_{13}N_3O$ + соль металлов = осадок I (Co – Ia, Ni – Iб, Mn – Iв, Fe – Iг)

$NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]\cdot 0{,}5H_2O + C_{11}H_{13}N_3O$ = нет осадка

$NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]\cdot 0{,}5H_2O$ +соль металлов = нет осадка

$C_{11}H_{13}N_3O$ + соль металлов = нет осадка

$NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]\cdot 0{,}5H_2O + C_{11}H_{13}N_3O$ + соль металлов = осадок II (Co – IIa, Ni – IIб, Mn – IIв, Fe – IIг)

В табл. 1 представлены растворимость твердых продуктов I и II, где н.р – нерастворим, р – растворим, разл. – разлагается. Все образцы не растворимы в воде и спирте, но хорошо раствори-

Таблица 1. Растворимость и устойчивость продуктов I и II

Растворитель		вода	аце-тон	ДМФА	ДМСО	ацето-нитрил	Этило-вый спирт	H_2SO_4 (конц.)	H_2SO_4 (разб.)	HCl (15%)
Твердый продукт	Ia	н.р	р	р	р	разл.	н.р	разл.	разл.	разл.
	Iб	н.р	р	р	р	р	н.р	разл.	разл.	разл.
	Iв	н.р	р	р	р	р	н.р	разл.	разл.	разл.
	Iг	н.р	р	р	р	р	н.р	разл.	разл.	разл.
	IIa	н.р	р	р	р	р	н.р	разл.	разл.	разл.
	IIб	н.р	р	р	р	р	н.р	разл.	разл.	разл.
	IIв	н.р	р	р	р	р	н.р	разл.	разл.	разл.
	IIг	н.р	р	р	р	р	н.р	разл.	разл.	разл.

мы в остальных органических растворителях. В неорганических кислотах растворяются с пожелтением, что свидетельствует о разложении органического лиганда. Продукт Ia разлагается в ацетонитриле, раствор зеленеет и остается розовый осадок, при растворении которого в кислоте и при дальнейшем прибавлении щелочи до pH = 11 раствор не зеленеет, что свидетельствует об отсутствии ионов Cr^{3+}.

Определены температуры плавления продуктов Ia и Iв равные 155 ^{0}C для обоих веществ. Остальные твердые продукты при нагревании необратимо меняют цвет, не плавятся, при 200 ^{0}C и выше разлагаются.

На рис. 1-10 представлены ИК спектры продуктов I и II, а также 4-аминоантипирина, соли Рейнеке и гексаизотиоционатохромата(III) калия.

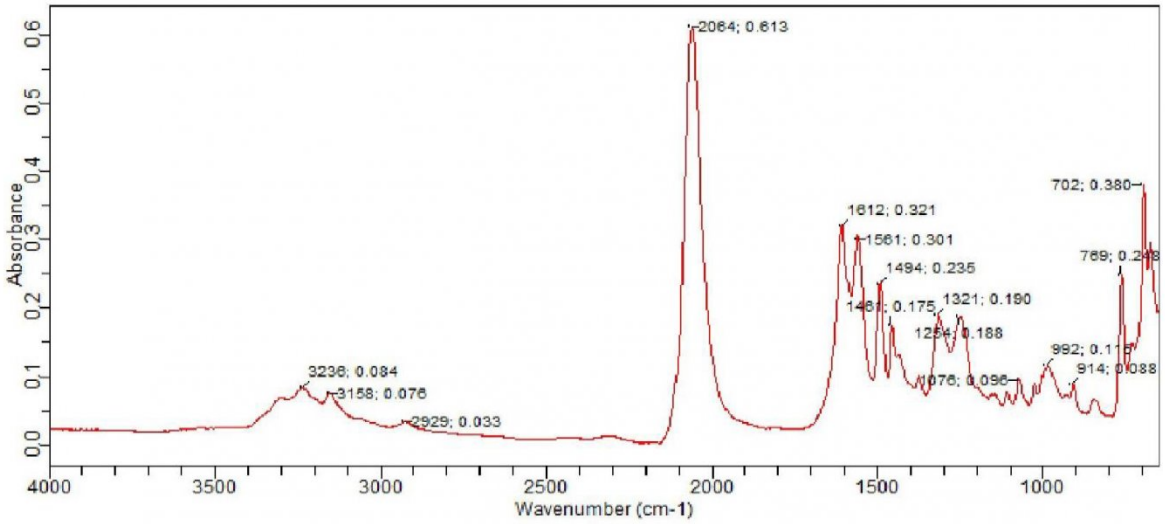

Рис. 1. ИК спектр поглощения продукта IIa

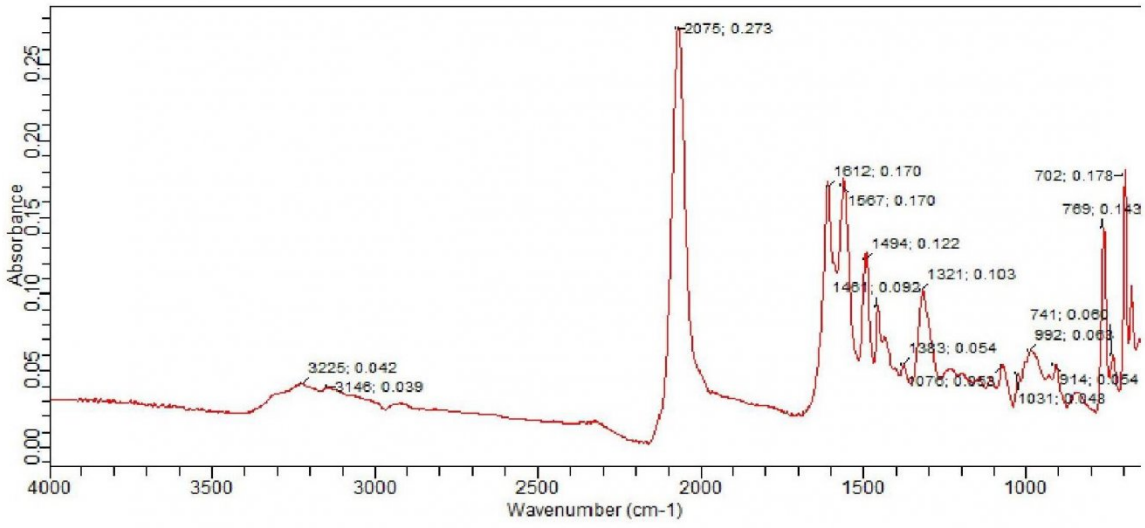

Рис. 2. ИК спектр поглощения продукта Iа

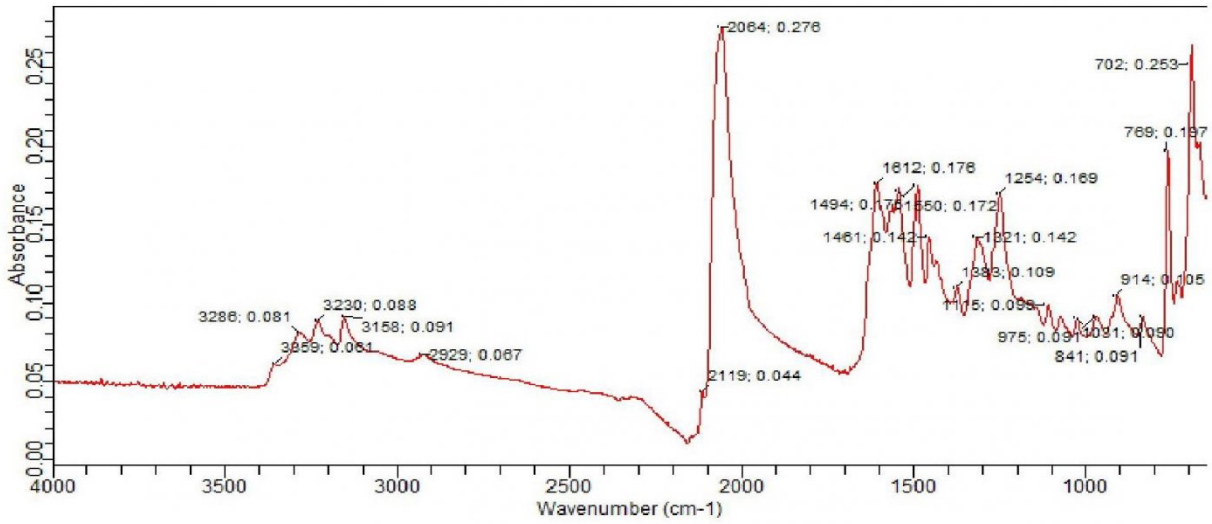

Рис. 3. ИК спектр поглощения продукта IIв

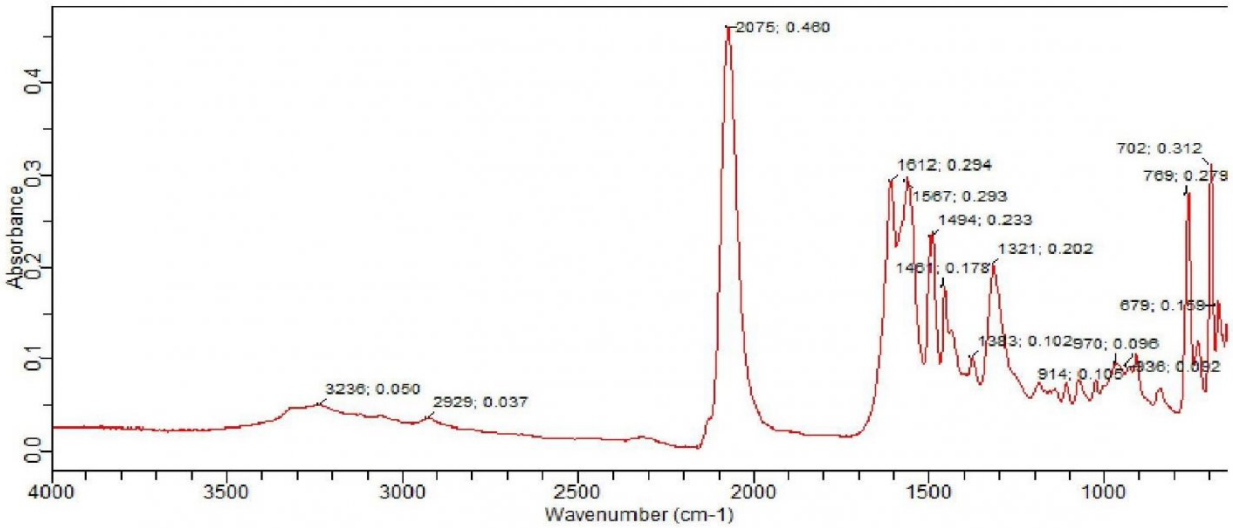

Рис. 4. ИК спектр поглощения продукта Iв

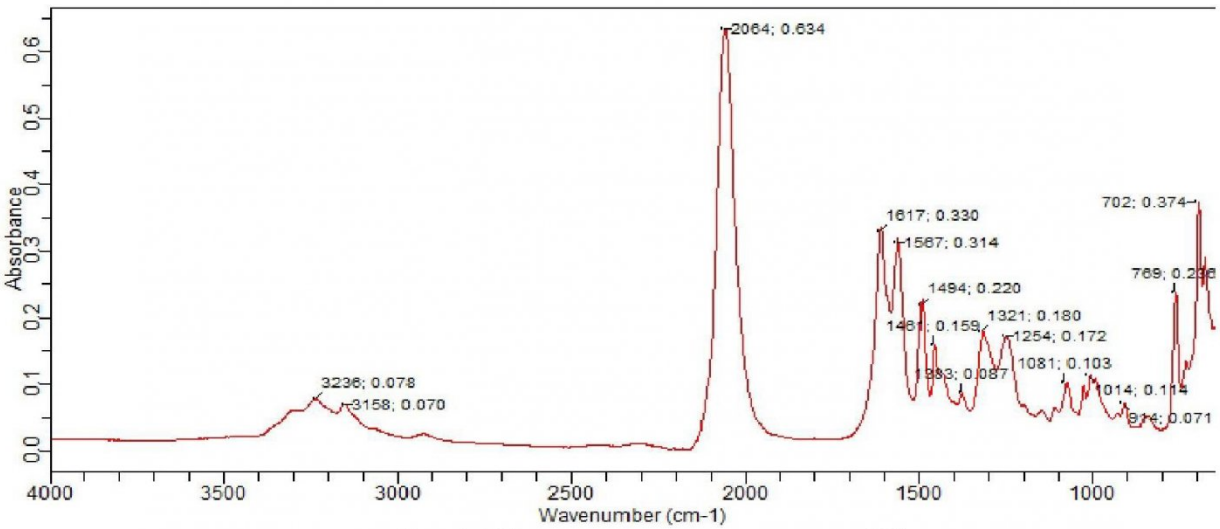

Рис. 5. ИК спектр поглощения продукта IIб

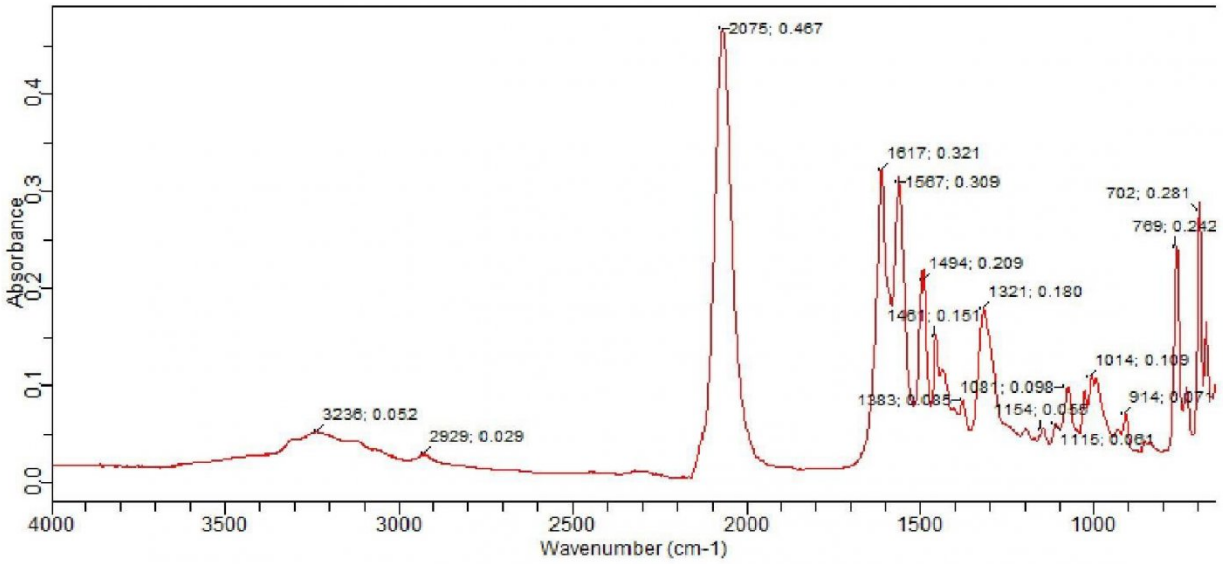

Рис. 6. ИК спектр поглощения продукта Iб

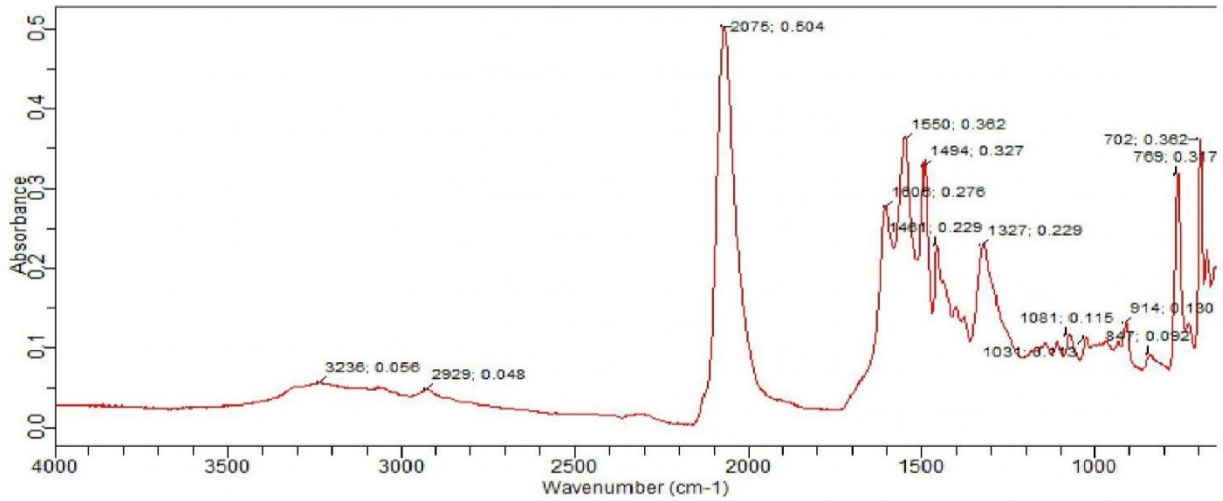

Рис. 7. ИК спектр поглощения продукта Iг

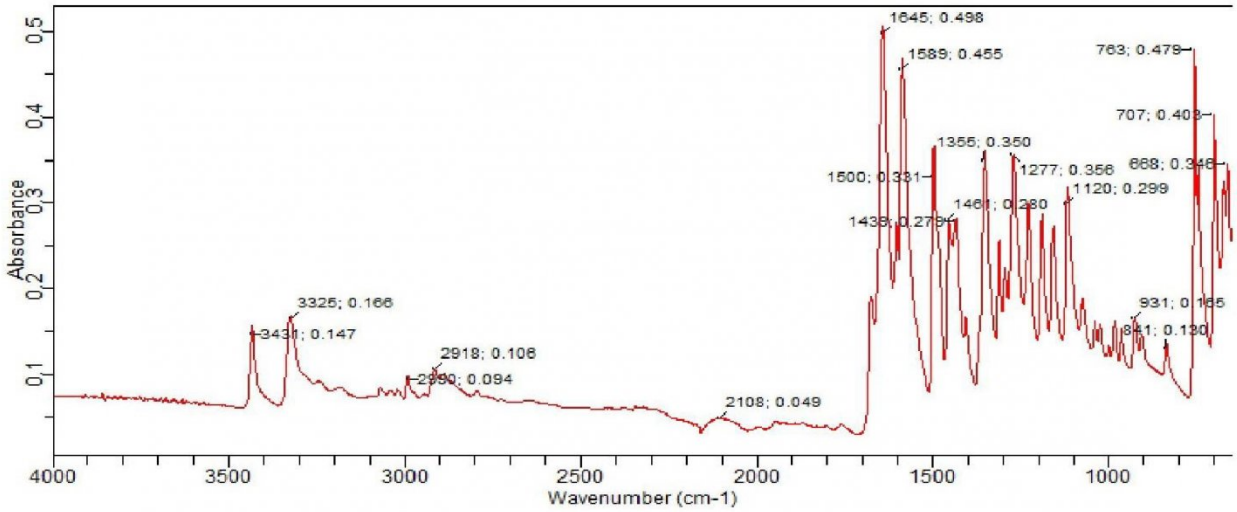

Рис. 8. ИК спектр поглощения 4-аминоантипирина

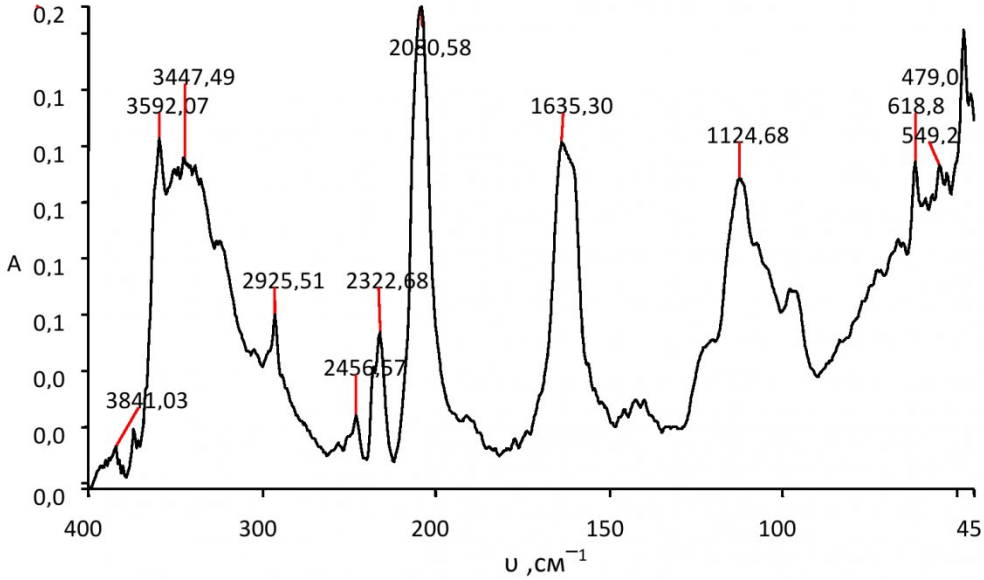

Рис. 9. ИК спектр поглощения $K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$

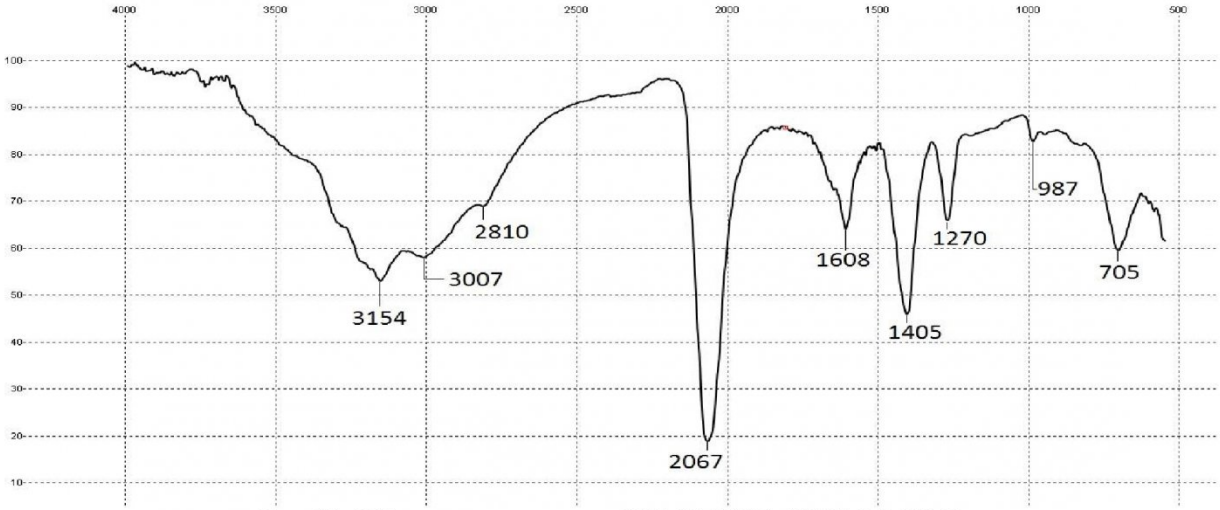

Рис. 10. ИК спектр поглощения $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]\cdot 0{,}5H_2O$

На спектрах продуктов I и II заметны полосы 2075 $см^{-1}$ и 2064 $см^{-1}$ соответственно, характерные для полосы NCS. Переход из высокочастотной области в низкочастотную, со смещением полос на 5 $см^{-1}$ и 3 $см^{-1}$ свидетельствует о координации атома азота с центральным атомом аниона, и координации атома серы с центральным атомом катиона, а также подтверждает отсутствие тиоцианатных мостиков[2]. Также заметно смещение полосы NH_3 в веществах II из высокочастотной области 1375 $см^{-1}$ в низкочастотную область 1321 $см^{-1}$ со смещением полосы в 54 $см^{-1}$, что также свидетельствует о координации аниона и катиона[2,4]. Аминная и карбонильная группы 4-аминоантипирина с частотами колебаний 1589 $см^{-1}$, 763 $см^{-1}$, 707 $см^{-1}$ и 1645 $см^{-1}$ соответственно также претерпели смещение полос как из высокочастотной области в низкочастотную, так и наоборот на 33 – 28 $см^{-1}$, 6 $см^{-1}$ и 5 $см^{-1}$ для аминной группы, и 39-22 $см^{-1}$ для карбонильной группы, что свидетельствует о координации этих групп лиганда с центральным атомом катиона как через азот, так и через кислород одновременно[1,2,3,4,5].

Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод, что твердые продукты I и II являются координационными соединениями, в которых 4-аминоантипирин является лигандом центрального атома катиона(центральными атомами являются ионы Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}), координация с которыми идет как через атом азота, так и через атом кислорода одновременно, а также образование связи между катионом и анионом, о чем свидетельствует смещение полос роданидной и аминной групп. Определенны устойчивость соединений I и II в органических и неорганических растворителях, и неорганических кислотах. Все соединения не растворимы в воде и спирте, разлага-

ются в концентрированных и разбавленных неорганических кислотах, растворимы в органических растворителях. Соединение Iа разлагается в ацетонитриле. Установлены температуры плавления продуктов Iа и Iв равные 155 ^{0}C для обоих веществ[1- 15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *К. Наканиси*. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: издательство «МИР», 1965г.– 219с.
2. *К. Накамото*. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: издательство «МИР», 1966г.– 412с.
3. *Л.А. Казицина, Н.Б.* Куплетская Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971г.– 204с.
4. *А. Смит*. Прикладная ИК спектроскопия. – М.: издательство «МИР», 1982г.– 328с.
5. *Л. Белами*. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. – М.: издательство «МИР», 1971г.– 318с.
6. *А.В. Вировец* . Структурные типы гекса(изотиоцианатохроматов)(III) окта(ε-капролактам) лантаноидов(III). Фазовый переход с обратимым двойникованием / А.В. Вировец, Е.В. Пересыпкина, Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова, Н.В. Подберезская // Журн. структ. химии - 2009. - Т.50. - №1. - С. 144-155..
7. *Ю.Р. Гиниятуллина*. Синтез и исследование физико-химических свойств комплекса [{Cd(ε-C6H11NO)5}2Cr(NCS)6][Cd((ε-C6H11NO)4 Cr(NCS)6] / Ю.Р. Гиниятуллина, Е.В. Пересыпкина, А.В. Вировец, Т. Г. Черкасова, Э.С. Татаринова // Журн. неорг. химии - 2012. - Т.57. - №6. - С. 881-884.К.
8. *Е.В. Черкасова*. Синтез и кристаллическая структура трис(ε-капролактамия)гекса(изотиоцианато)хромата(III) три(капролактам)сольвата (C6N14NO)3[CR(NCS)6]·3(C6H13NO) / Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С. // Журн. неорг. химии - 2006. - Т.51. - №4. - С. 609-614.
9. *Е.В. Черкасова*. Прямой синтез и строение анионных (изотиоциа-нато)хроматных(III) комплексов с катионами ε-капролактамия / Черкасова Е. В., Исакова И. В., Черкасова Т. Г., Татаринова Э. С. // Вестник Кузбасс. госуд. техн. ун-та.- 2011.- №3.- С.107-109.
10. *В.Ю. Кукушкин*. Теория и практика синтеза координационных соединений/ В.Ю. Кукушкин, Ю.Н. Кукушкин. - Л.: Наука, 1990. - 264 с.
11. *Н.А. Костромина Н.А.* Химия координационных соединений / Н.А. Костромина, В.Н. Кумок, Н.А. Скорик. - М.: Высш.шк., 1990. - 432.с.
12. *Е.В. Черкасова*. Сесквигидрат гекса(изотиоцианато)хромат(III) тетрааква(ε-капролактам) лютеция(III) / Е. В.Черкасова, А.В. Вировец, Е.В. Пересыпкина, Т.Г.Черкасова // Журн. неорг. хим. - 2009. - Т. 54. - №2. - С. 315-320.
13. *А.Д. Гарновский*. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии/ А.Д. Гарновский, А.П. Садименко, О.А. Осипов, Г.В. Цинцадзе. Ростов Н/Д: Изд-во Ростовск. ун-та, 1986. - 272 с.
14. *Б.Д. Степин*. Техника лабораторного эксперимента в химии: Учеб. пособие для вузов. - М.: Химия, 1999. - 600 с.
15. Краткий справочник по химии/ Под ред О.Д. Куриленко. - Киев: Наукова Думка, 1974. - 321 с.

Поступило в редакцию 15.05.2015

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF SOLID PRODUCTS OF REACTION HEXAISOTHIOCIANATOCHROMATE(III) POTASSIUM (AND SALT REINECKE) WITH A 4-AMINOANTIPYRINE AND SALTS OF COBALT, NICKEL, MANGANESE AND IRON(II)

Vornakov Alexey L.,
post graduate student, e-mail: valex1991@bk.ru
Cherkasova Tatyana G.,
Dr. Sc.in chemistry, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Abstract:

The getting new DCC, examination, determination of properties of substances currently plays an important role in the development of both chemical and other industries, machinery and new technologies. The aim of this work is the synthesis, IR spectroscopic analysis, and identify basic physical and chemical properties of substances. The synthesis and IR spectroscopic analysis of the solid products of interaction hexaisothiocianatochromate (III) potassium (and also in parallel with tetraisothiocianatodiaminechromate (III) ammonium) with a 4-aminoantipyrine and salts of cobalt, nickel, manganese, iron (II). Defined and their solubility in organic and inorganic solvents and inorganic acids, as well as the melting temperature. In the course of work identied the following properties of products: the substances are double coordination compounds in which the 4-aminoantipyrine is a ligand of the cation, the coordination of which goes through the nitrogen atom and the oxygen atom at the same time. Also identified coordination of the cation and anion. Established stability of the solid products of the interaction hexaisothiocianatochromate (III) potassium (and also in parallel with tetraisothiocianatodiaminechromate (III) ammonium) with a 4-aminoantipyrine and salts of cobalt, nickel, manganese, iron (II) and their solubility in organic and inorganic solvents, and inorganic acids. Installed the melting temperature of the two solids.

Keywords: *synthesis, IR spectroscopic analysis method, 4-aminoantipyrine, cobalt, nickel, manganese, iron(II)*

REFERENCES

1. K. Nakanisi. Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskih soedinenij. – M.: izdatel'stvo «MIR», 1965g.– 219s.
2. K. Nakamoto. Infrakrasnye spektry neorganicheskih i koordinacionnyh soedinenij. – M.: izdatel'stvo «MIR», 1966g.– 412s.
3. L.A. Kazicina, N.B. Kupletskaja Primenenie UF-, IK- i JaMR- spektroskopii v organicheskoj himii. – M.: Vysshaja shkola, 1971g.– 204s.
4. A. Smit. Prikladnaja IK spektroskopija. – M.: izdatel'stvo «MIR», 1982g.– 328s.
5. L. Belami. Novye dannye po IK spektram slozhnyh molekul. – M.: izdatel'stvo «MIR», 1971g.– 318s.
6. A.V. Virovec . Strukturnye tipy geksa(izotiocianatohromatov)(III) okta(ε-kaprolaktam) lantanoidov(III). Fazovyj perehod s obratimym dvojnikovaniem / A.V. Virovec, E.V. Peresypkina, E.V. Cherkasova, T.G. Cherkasova, N.V. Podberezskaja // Zhurn. strukt. himii - 2009. - T.50. - №1. - S. 144-155..
7. Ju.R. Ginijatullina. Sintez i issledovanie fiziko-himicheskih svojstv kompleksa [{Cd(ε-C6H11NO)5}2Cr(NCS)6][Cd((ε-C6H11NO)4 Cr(NCS)6] / Ju.R. Ginijatullina, E.V. Peresypkina, A.V. Virovec, T. G. Cherkasova, Je.S. Tatarinova // Zhurn. neorg. himii - 2012. - T.57. - №6. - S. 881-884.K.
8. E.V. Cherkasova. Sintez i kristallicheskaja struktura tris(ε-kaprolaktamija)geksa (izotiocianato)hromata(III) tri(kaprolaktam)sol'vata (C6N14NO)3[CR(NCS)6]· 3(C6H13NO) / Cherkasova E.V., Virovec A.V., Peresypkina E.V., Cherkasova T.G., Tatarinova Je.S. // Zhurn. neorg. himii - 2006. - T.51. - №4. - S. 609-614.
9. E.V. Cherkasova. Prjamoj sintez i stroenie anionnyh (izotiocia-nato)hromatnyh(III) kompleksov s kationami ε-kaprolaktamija / Cherkasova E. V., Isakova I. V., Cherkasova T. G., Tatarinova Je. S. // Vestnik Kuzbass. gosud. tehn. un-ta.- 2011.- №3.- S.107-109.
10. V.Ju. Kukushkin. Teorija i praktika sinteza koordinacionnyh soedinenij/ V.Ju. Kukushkin, Ju.N. Kukushkin. - L.: Nauka, 1990. - 264 s.
11. N.A. Kostromina N.A. Himija koordinacionnyh soedinenij / N.A. Kostromina, V.N. Kumok, N.A. Skorik. - M.: Vyssh.shk., 1990. - 432.s.
12. E.V. Cherkasova. Seskvigidrat geksa(izotiocianato)hromat(III) tetraakva(ε-kaprolaktam) ljute-cija(III) / E. V.Cherkasova, A.V. Virovec, E.V. Peresypkina, T.G.Cherkasova // Zhurn. neorg. him. - 2009. - T. 54. - №2. - S. 315-320.
13. A.D. Garnovskij. Zhestko-mjagkie vzaimodejstvija v koordinacionnoj himii/ A.D. Garnovskij, A.P. Sadimenko, O.A. Osipov, G.V. Cincadze. Rostov N/D: Izd-vo Rostovsk. un-ta, 1986. - 272 s.
14. B.D. Stepin. Tehnika laboratornogo jeksperimenta v himii: Ucheb. posobie dlja vuzov. - M.: Hi-mija, 1999. - 600 s.
15. Kratkij spravochnik po himii/ Pod red O.D. Kurilenko. - Kiev: Naukova Dumka, 1974. - 321 s.

Received 15.05.2015