

УДК 54-386: [546.47.+546.56.+546.73]: 547-826.1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ Cu(II), Co(II), Zn(II) С ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

В.А. Таскаева, студент гр. ХНБ-111, IV курс

Научный руководитель: Э.С. Татарина, к.х.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово.

Координационные соединения металлов с изоникотиновой кислотой (HInic) интенсивно исследуются в связи с разнообразием проявляемых ими свойств: каталитических, люминесцентных, магнитных, а также используются для синтеза наноразмерных оксидов металлов и нанокompозитов при их термическом разложении [1]. Например, в работе [2] описаны структуры, голубая люминесценция и полупроводниковые свойства комплексов меди(I) и серебра(I) с изоникотиновой кислотой.

Синтезированы изоникотинаты металлов состава $M(\text{Inic})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где $M - \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$, где Inic – $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO}^-$. Соединения изучены методами химического, ИК спектроскопического, рентгенофазового и термического анализов. Результаты ИК-спектроскопического анализа приведены ранее [3].

Синтез $\text{Cu}(\text{Inic})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I). После смешения нагретых до кипения водных растворов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1г, 0,0059 моль, 100 мл H_2O) или $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1г, 0,004 моль, 100 мл H_2O) и HInic (2 г в 100 мл H_2O) выпадали голубые кристаллические осадки (Ia и Ib), которые отфильтровали и высушивали на воздухе.

Синтез $\text{Co}(\text{Inic})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II) и $\text{Zn}(\text{Inic})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III) осуществлен при комнатной температуре из карбонатов соответствующих металлов (0,5 г), полученных по [4] и разбавленного раствора HInic (1 г в 175 мл H_2O , pH 4-5). Смесь при перемешивании нагревали на водяной бане. Медленная реакция между компонентами сопровождалась выделением CO_2 , частичным растворением исходных солей и повышением pH до 6,5-7. Через трое суток после удаления нерастворившихся карбонатов кобальта(II) или цинка(II), полученные растворы упаривали примерно до 1/3 первоначального объема и оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся через несколько дней розовые кристаллы соединения II и белые – соединения III отделяли от маточного раствора фильтрованием и сушили на воздухе.

Химический анализ на содержание меди выполнен фотоколориметрическим методом, кобальта и цинка – термическим разложением II и III до соответствующих оксидов, вода – по изменению массы при нагревании образцов до 105°C. Анализ на Cl^- (реакция с Ag^+) и SO_4^{2-} (реакция с Ba^{2+}) соединения I показал отрицательный результат.

Cu H_2O

Найдено, %	17,0	18,0
Для $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
Вычислено, %	16,8	18,9
	Co	H_2O
Найдено, %	14,3	18,6
Для $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
Вычислено, %	15,7	19,1
	Zn	H_2O
Найдено, %	15,9	18,0
Для $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
Вычислено, %	17,0	18,7

Синтезированные соединения плохо растворимы в воде, нерастворимы в ДМСО, ДМФА, ацетоне, спирте, разлагаются в разбавленных и концентрированных кислотах (HCl , H_2SO_4) и концентрированном растворе аммиака.

Кривая термического разложения на воздухе представлена на рисунке. Разложение вещества в интервале температур 120-500°C характеризуется эндотермическими эффектами (с максимумами 143°C, 300°C) и двумя экзотермическими эффектами на кривой ДСК, сопровождающимися резкой потерей массы образца на кривых ТГ и ДТГ. Эндотермический эффект при температуре 143°C характеризует отщепление четырех молекул воды. Потеря массы составляет 18,5% (вычислено 18,0%). Комплекс при такой температуре необратимо изменяет окраску от голубой до темно-синей. Обезвоженный комплекс устойчив до 300°C, выше этой температуры разлагается. Остаточная масса при температуре 1000°C составляет 25% (вычислено для оксида меди(II) 21%) от первоначальной. Соединение II при обезвоживании меняет окраску от розовой до темно-розовой.

Соединения I, II, III имеют кристаллическое строение. Межплоскостные расстояния для соединения I, II, III в зависимости от угла θ приведены в таблицах 1,2,3.

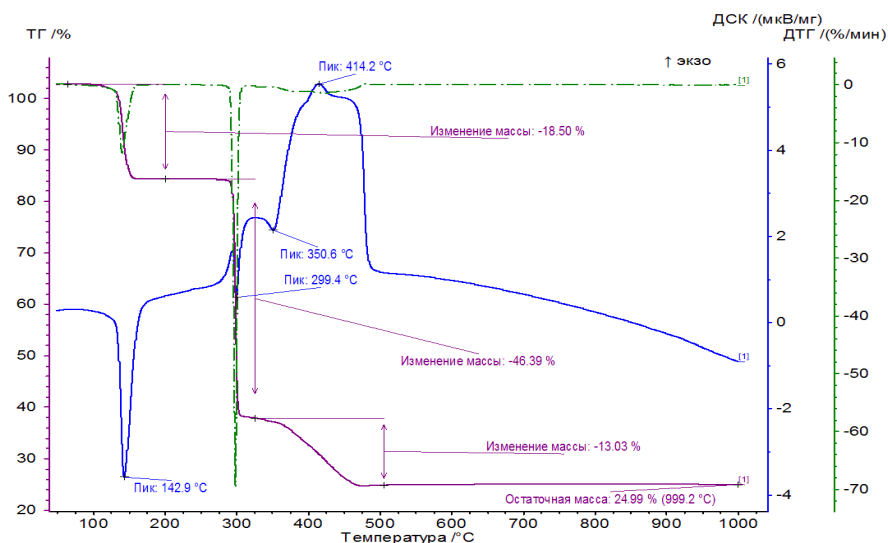


Рис. Кривая термического разложения $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1. Межплоскостные расстояния в структуре соединения I в зависимости от угла θ для медного излучения:

2θ	I/I_0	d
15,65	100,00	5,66
26,14	29,50	3,41
28,06	62,50	3,18
32,71	16,01	2,74
37,06	38,20	2,43
50,71	34,98	1,80

Таблица 2. Межплоскостные расстояния в структуре соединения II в зависимости от угла θ для медного излучения:

2θ	I/I_0	d
15,72	100,00	5,64
26,01	86,50	3,42
28,00	55,31	3,19
32,84	17,80	2,73
36,15	14,20	2,48
50,57	22,20	1,80

Таблица 3. Межплоскостные расстояния в структуре соединения III в зависимости от угла θ для медного излучения:

2θ	I/I_0	d
15,86	100,00	5,59
26,09	35,30	3,42
28,20	44,70	3,16
32,84	64,35	2,72
36,09	43,70	2,49
50,30	8,70	1,81

Выводы.

1. Разработаны условия синтеза и получены кристаллические соединения состава $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III).

2. Соединение $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ устойчиво до 115°C при нагревании на воздухе. Обнаружено необратимое изменение окраски соединений I и II при обезвоживании. Свойства веществ позволяет рекомендовать их к использованию в качестве термopигментов.

Список литературы:

1. Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства координационных полимеров на основе изоникотинатов кадмия / М.С. Завахина [и др] // Коорд. химия. – 2013. – №10. – С.211 – 217.
2. Liu, B. Two novel linear arrangement d^{10} hexamers with isonicotinic acid: Structures, blue luminescent and semiconducting properties / B. Liu, Q. Yuan. // Inorg. Chem. Commun. – 2005. – №11. – С.1022 – 1024.
3. Таскаева, В. А. Синтез металло-органических координационных соединений с изоникотиновой кислотой / В. А. Таскаева, Е. А. Черепанова, Е. О. Жарикова // Матер. VI Всеросс., 59-й научно-практ. конф. молодых ученых с международным участием «Россия Молодая». – Кемерово. – 2014. – С. 2 – 3.
4. Руководство по неорганическому синтезу: в 6т. Т.4 / под ред. Брауэр. – М.: Мир – 1985. – 447с.