

УДК 546.74+547.821.411.2

СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ И КАДМИЯ С 2-МЕТИЛПИРИДИНОМ

Шурдова А.Е., студент гр. ХТб-211, III курс, Гиниятуллина Ю. Р., к.х.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачёва
г. Кемерово

2-Метилпиридин (2-пиколин, альфа-пиколин) является подходящим лигандом для получения кристаллических комплексов с переходными металлами. Наличие у атома азота пиридинового ядра неподеленной sp^2 -гибридизованной электронной пары определяет возможность реализации координационной связи с ионами d-металлов, имеющими вакантные орбитали, с образованием координационных центров. Тиоцианат-ион является амбидентатным, что позволяет использовать анионы, содержащие NCS-группы, для получения в том числе полимерных соединений.

Целью работы являлся синтез и ИК-спектроскопическое исследование получившихся продуктов взаимодействия солей никеля и кадмия с тетратиоцианатомеркуратом(II) калия и 2-метилпиридином.

Перед началом работы было необходимо синтезировать тетратиоцианатомеркурат(II) калия по следующей схеме:



В 100 мл воды растворяли 20 г KSCN и доводили раствор до кипения. В кипящем растворе растворяли 31,7 г $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. Выделяющийся при охлаждении сульфид HgS отфильтровывали, а оставшийся фильтрат упаривали на водяной бане до начала кристаллизации. В дальнейшем осадок отделяли и высушивали в эксикаторе над CaCl_2 . $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ получали в соответствии с методикой, описанной в [1].

Также в качестве исходных веществ использовали $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ марок ч.д.а. и 2-пиколин марки ч.

Синтез проводили путем смешения водных растворов $\text{MeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me} = \text{Ni}$ (I), Cd (II)) и $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ концентрацией 0,01 и 0,01 M соответственно в мольном соотношении 1:1 и последующем добавлении в полученный раствор 2-метилпиридинина. При постепенном добавлении 2-метилпиридинина наблюдали в I – помутнение раствора, образование бледно-зеленого осадка, в II – помутнение раствора, образование осадка молочно-белого цвета.

При дальнейшем добавлении 2-метилпиридина наблюдали в I и II растворение осадка и через пять-семь минут повторное помутнение раствора и образование осадка бледно-зеленого и белого цвета соответственно.

Полученные мелкокристаллические порошки отфильтровывали и после полного высыхания проводили спектральный анализ синтезированных соединений.

ИК-спектроскопическое исследование соединений I и II проводили на ИК-Фурье-спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале 4000-650 cm^{-1} . ИК-спектры полученных продуктов взаимодействия приведены на рис 1, 2.

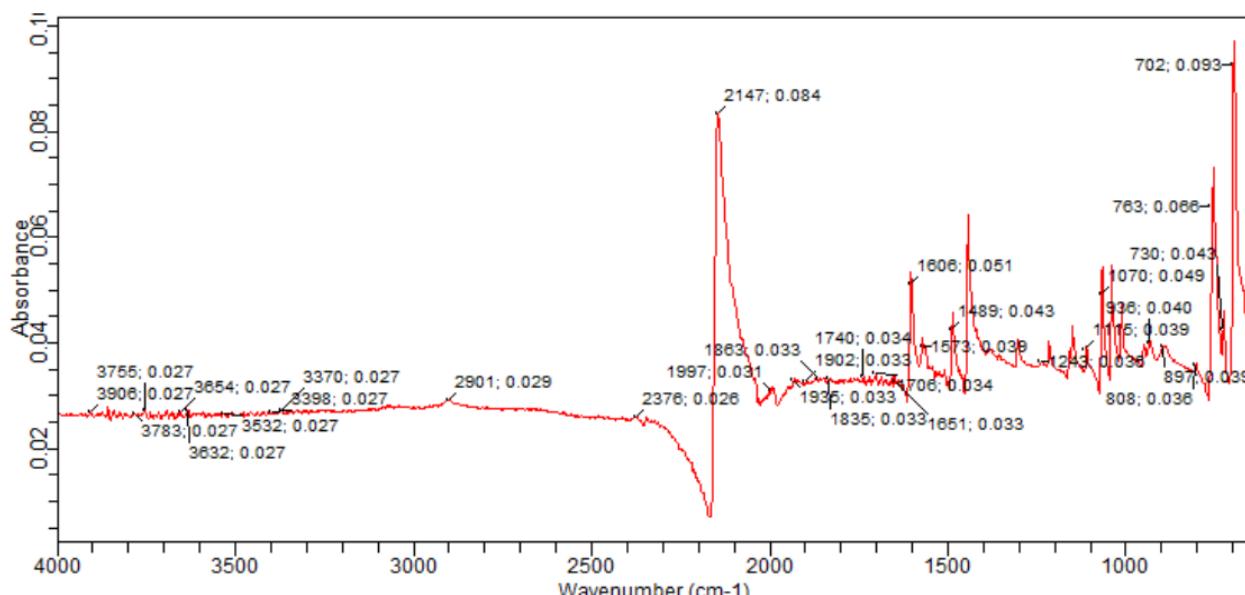


Рис. 1. ИК-спектр кристаллического продукта взаимодействия $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и 2-пиколина

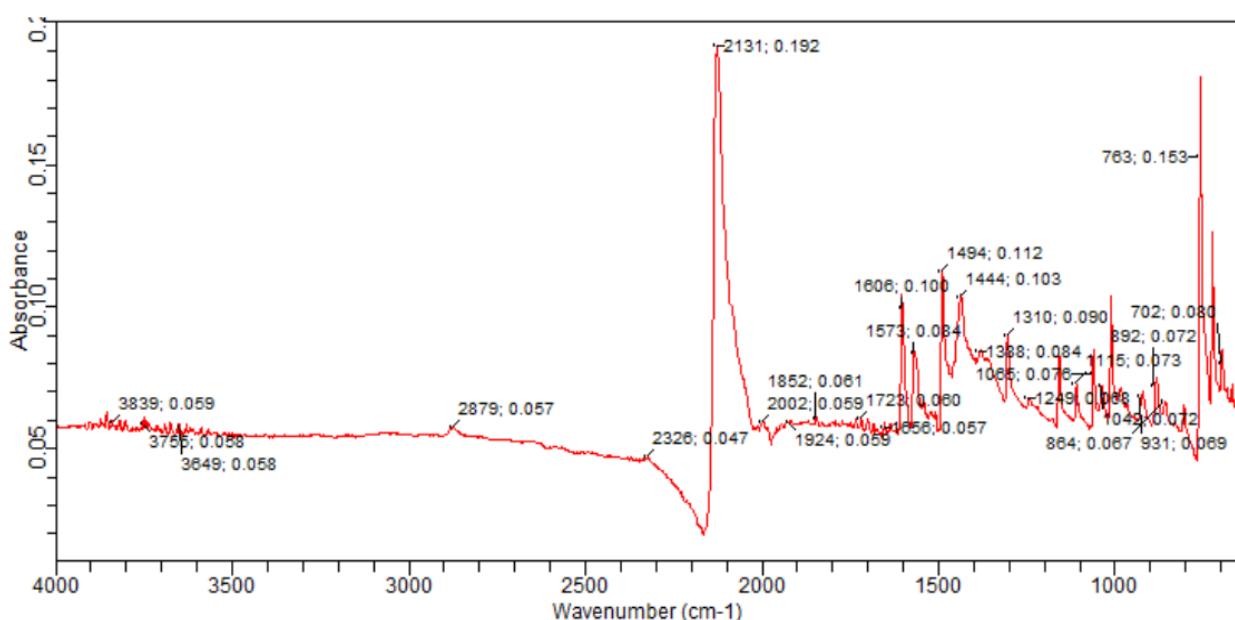


Рис. 2. ИК-спектр кристаллического продукта взаимодействия $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и 2-пиколина

Анализ ИК-спектров указывает на образование координационной связи N→Me. Полоса поглощения, ответственная за валентные и скелетные колебания непротонированной формы пиридинового ядра (1598 см^{-1}) смещается в коротковолновую область на 8 см^{-1} . Величина смещения зависит от энергии координационной связи N→Me, чем больше энергия, тем больше смещение этой полосы [2, 3].

Значения $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ и $\delta(\text{NCS})$ характеризуют тип координации NCS-группы. Смещение полосы валентных колебаний группы CN до 2147 см^{-1} и 2130 см^{-1} для соединений I и II соответственно позволяет говорить о наличии тиоцианатных мостиков [4, 5].

В результате можно сделать вывод, что в полученных образцах связь комплексообразователя с 2-метилпиридином осуществляется через атом азота пиридинового кольца, а никель и кадмий связаны с ртутью посредством мостиковой NCS-группы.

Список литературы

1. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. / под ред. Г. Брауэра; пер. с нем. Н. А. Добрыниной [и др.] Т. 4 – М. : Мир, 1985. – 447 с.
2. Бычковская, Г. И. ИК спектральное исследование природы сорбции ионов переходных металлов волокнистым хемосорбентом ВИОН АН-1 / Г. И. Бычковская, Н. Н. Роева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 3. – С. 487-491.
3. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / пер. с англ. В. М. Акимова и др. ; под ред. Ю. А. Пентина. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1963. – 590 с.
4. Накамото, Кацую ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / пер. с англ. Л. В. Христенко; под ред. Ю. А. Пентина. – М. : Мир, 1991. – 535 с.
5. Преч, Эрне Определение строения органических соединений: таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер ; пер. с англ. Б. Н. Тарасевича. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 438 с.