

УДК 546.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА С УРОТРОПИНОМ

Д.В. Голубев, Е.В. Савинкина[@], А.С.Х. Аль-Хазраджи, М.Н. Давыдова

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: e.savinkina@mail.ru

Взаимодействием хлоридов никеля(II) и кобальта(II) с уротропином (НМТА) получены комплексные соединения состава $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{HMTA} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{HMTA} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{CoCl}_2 \cdot \text{HMTA} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Показано, что соединения **1** и **2** изоструктурны и отвечают ранее описанному $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HMTA}$. На кривой ТГА соединения **1** наблюдается ступенчатое уменьшение массы, связанное с двухстадийной потерей всех молекул воды (до 170°C) и одной молекулы уротропина (до 270°C), далее происходит разложение фрагмента $\text{NiCl}_2 \cdot \text{HMTA}$. На дифрактограмме твердого остатка, полученного после нагревания образца до 800°C, не удалось обнаружить отражений, характерных для металла и его простейших азот-, углерод- и хлорсодержащих соединений. Термическое разложение соединений **2** и **3** протекает аналогично, но вода удаляется в одну стадию. В ИК-спектрах, измеренных при повышенных температурах, вплоть до 220–230°C, имеет место постепенное уменьшение интенсивности полос, отвечающих колебаниям молекул воды. Полосы, отнесенные к колебаниям метиленовых групп уротропина, остаются в указанном интервале температур практически без изменений. В то же время уже при нагревании выше 130°C отмечается сдвиг полос, обусловленных валентными колебаниями связей C–N, от ~1050 и ~1008 cm^{-1} в спектрах свободного уротропина и $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HMTA})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ к 1015–1019 и 984–995 cm^{-1} , соответственно, что свидетельствует о координации атомами никеля и кобальта молекул уротропина вместо удаленных молекул воды. В длинноволновых ИК-спектрах для $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и соединения **1** при комнатной температуре наблюдаются полосы валентных колебаний Ni–O и деформационных колебаний O–Ni–O. После нагревания **1** при 115°C в спектре появляются полосы колебаний Ni–N и Ni–Cl, что свидетельствует о координации атомом никеля молекул уротропина и хлорид-ионов после удаления внешнесферных и внутрисферных молекул воды.

Ключевые слова: комплексные соединения, уротропин, хлорид никеля, хлорид кобальта, термическое разложение, ИК-спектроскопия.

THERMAL DECOMPOSITION OF UROTROPINE COMPLEXES WITH NICKEL AND COBALT CHLORIDES

D.V. Golubev, E.V. Savinkina[@], A. al-Khazraji, M.N. Davydova

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: e.savinkina@mail.ru

Complex compounds $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{HMTA} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{HMTA} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{CoCl}_2 \cdot \text{HMTA} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (**3**) were prepared by the reaction of nickel(II) and cobalt(II) chlorides with urotropine (HMTA). Compounds **1** and **2** are isostructural, their structure corresponds to the earlier studied crystal structure $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HMTA}$. Thermal destruction of the complex compounds

1–3 was studied by TGA and high-temperature IR-spectroscopy. The TGA curve for compound **1** shows stepwise mass loss caused by two-stage loss of all water molecules (up to 170°C) and one urotropine molecule (up to 270°C) followed by decomposition of $\text{NiCl}_2 \cdot \text{HMTA}$. The X-ray diffraction pattern of the resulting solid shows no reflections typical for the metal and its simplest nitrogen-, carbon- and chlorine-containing compounds. Thermal decomposition of compounds **2** and **3** proceed similarly, but water is removed in one stage. IR spectra, which were recorded at high temperature (up to 220–230°C) show gradual decrease of intensity of the bands assigned to vibrations of water molecules. The bands of the methylene groups of urotropine do not change on heating. However, the bands of the C–N vibrations shift from ~1050 and ~1008 cm^{-1} in the spectra of urotropine and $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HMTA})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to 1015–1019 and 984–995 cm^{-1} , respectively, indicating coordination of urotropine molecules instead of the removed water molecules. The long-wave IR spectra for $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and compound **1** at ambient temperature show bands of Ni–O stretching vibrations and O–Ni–O bending vibrations. After heating **1** at 115°C, bands of Ni–N and Ni–Cl appear, which indicates the coordination of urotropine molecules and chloride ions after the removal of outer-sphere and inner-sphere water molecules.

Keywords: urotropine, complex compounds, nickel chloride, cobalt chloride, thermal destruction, IR spectroscopy.

Введение

В последние годы наблюдается повышенный интерес к синтезу полигетероциклических органических соединений и изучению их способности к образованию комплексов с переходными элементами. Полигетероциклические лиганды обладают различной дентатностью и образуют большое количество металлокомплексов. К ним, в частности, относятся соединения, имеющие структуру типа адамантана (например, уротропин, или гексаметилентетрамин, HMTA).

Некоторые комплексы металлов с гетероциклическими лигандами проявляют биологическую активность. Обнаружено ингибирование роста бактерий и грибов в присутствии комплексов ртути, кадмия и серебра с уротропином [1]. Антибактериальные свойства найдены для комплекса кобальта(II) с уротропином и янтарной кислотой [2], а также для комплексов $[\text{Cu}(\text{HMTA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$ [3], $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [4] и $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5].

Комплексы металлов с уротропином нередко используют в качестве прекурсоров для получения перспективных материалов, в том числе наноразмерных. Так, для синтеза $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ использовали действие ультразвуком при повышенных температурах на различные соли никеля в присутствии уротропина [6]. Комплексы цинка и кобальта с уротропином послужили исходными для получения фотоактивных нанодисков оксида цинка, допированного кобальтом [7]. Термическим разложением комплекса состава $[\{\text{Cd}(\text{HMTA})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n]$ синтезировали наночастицы оксида кадмия [8]. Из прекурсоров, полученных смешением нитратов металлов с уротропином, получили наноразмерные ZnO и Co_3O_4 [9, 10]. Из растворов, содержащих нитрат церия(III) и уротропин,

выделили диоксид церия [11]. Прекурсор, содержащий хлорид кобальта(II), уротропин и ацетиленовую сажу, использовали для получения металлического катализатора восстановления кислорода в топливных элементах [12]. Наночастицы кобальта и никеля получали также термическим разложением комплексов $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M = Co, Ni) [13, 14]. При этом в качестве промежуточных соединений идентифицировали аморфные карбиды металлов.

Уротропин имеет четыре атома азота, которые являются потенциальными донорами электронных пар. Комплексы с уротропином исследовали ранее преимущественно спектральными методами [15, 16], которые указывают на возможность координации HMTA через один или несколько атомов азота; при этом уротропин может формировать координационные полимеры [17]. Кроме того, уротропин может удерживаться в кристаллической решетке комплексного соединения за счет межмолекулярных взаимодействий.

В комплексных соединениях $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HMTA})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [18] и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HMTA})_2\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [14] уротропин находится во внешней сфере, образуя водородные связи с аквакатионом (рис. 1). Аналогичное строение имеют соединения $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HMTA})_2\text{X}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где M = Mn, Co, Ni; X = NO_3^- [19], M = Mn, Ni, Zn; X = ClO_4^- [20]. В комплексах редкоземельных элементов уротропин также находится во внешней сфере [21, 22].

В соединении $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{HMTA})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ каждая молекула уротропина координирована через один атом азота [23]. Аналогичное строение предположено для $[\text{Co}(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [3]. Монодентатные молекулы уротропина обнаружены также в комплексных соединениях $[\text{Co}(\text{HMTA})_2\text{Cl}_2]$ (рис. 2) [24], $\text{Ni}(\text{HMTA})_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [25], $(\text{NH}_4)[\text{ZnCl}_3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [26] и $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) [5].

В полимерных $[\text{CdBr}(\text{HMTA})(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]_n$ и $[\text{CdI}(\text{HMTA})(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ уротропин связан с атомом кадмия через один атом азота, а в $[\text{Cd}_2(\text{HMTA})_3(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и

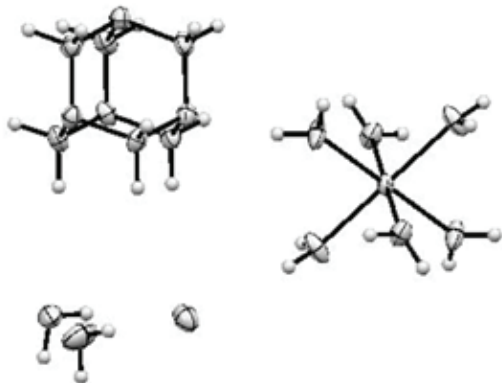


Рис. 1. Строение $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HMTA})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [18].

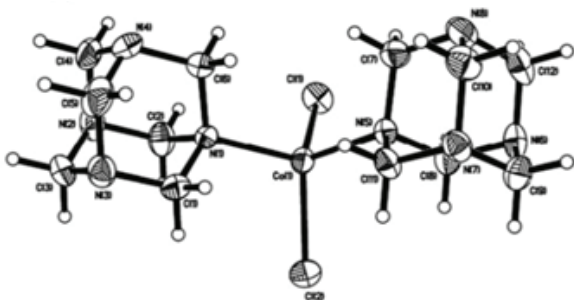


Рис. 2. Строение $[\text{Co}(\text{HMTA})_2\text{Cl}_2]$ [24].

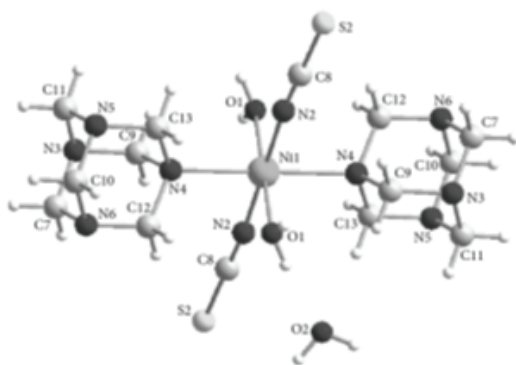


Рис. 3. Строение $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5].

$[\text{Cd}_3\text{Br}_6(\text{HMTA})_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HMTA})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ он координируется через два атома азота и является мостиковым бидентатным лигандом [27]. Бидентатные мостиковые лиганды HMTA обнаружены также в комплексах $[\text{M}_2(\text{HMTA})(\text{iso-Bu}_2\text{PS}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cd}$) [28], $\text{Co}(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [29], $[\text{Co}(\text{NCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})]$ [30]. В соединении $2\text{CdCl}_2 \cdot \text{HMTA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ три атома азота молекулы уротропина образуют связи с тремя атомами кадмия [31]. В полиядерном комплексном соединении кобальта $[\text{Co}_2(\text{N}_3)_4(\text{HMTA})(\text{H}_2\text{O})]_n$ каждая молекула уротропина связывает три разных атома кобальта [32]. Бидентатные и тетрадентатные мостиковые молекулы уротропина обнаружены в $[\text{Co}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_2(\text{HMTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}_4(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_4(\text{HMTA})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, соответственно [33].

Известно, что при нагревании комплексов кобальта и никеля, содержащих уротропин во внешней сфере, они меняют окраску за счет удаления воды из внутренней сферы и превращения октаэдрического окружения центрального атома в тетраэдрическое [34, 35]. Разрушение имеющихся и формирование новых связей отражается в ИК-спектрах.

Цель настоящей работы заключалась в синтезе комплексов хлоридов кобальта и никеля с уротропином и исследовании их термического разложения.

Экспериментальная часть

В качестве исходных соединений для синтеза комплексов служили гексагидрат хлорида никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч, ГОСТ 4038-79) и гексагидрат хлорида кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (чда, ГОСТ 4525-77), а также уротропин (чда, ГОСТ 1381-73).

Синтез $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HMTA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HMTA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2). Гидрат хлорида никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.4 г, 0.01 моль) или кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.4 г, 0.01 моль) растворяли в воде и добавляли раствор уротропина (2.8 г, 0.02 моль) в воде (общий объем около 50 мл), постоянно перемешивая, и нагревали до полного растворения. Через неделю отфильтровывали светло-зеленые кристаллы 1 или светло-розовые кристаллы 2. В случае соединения кобальта одновременно образовывался также темно-розовый порошок, который при хранении на воздухе становился синим – соединение $\text{CoCl}_2 \cdot \text{HMTA} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (3). Кристаллы соединений 2 и 3 разделяли вручную.

Полученные вещества хорошо растворимы в воде и спирте.

Химический анализ. Определение содержания С, Н, N проводили на элементном анализаторе CHNS Flash EA1112 фирмы Thermo Finnigan (Италия) (табл. 1). Относительная ошибка определения не превышала 0.2-0.3%.

Таблица 1. Результаты элементного анализа синтезированных соединений

Соединение 1					
Вычислено, %, для C ₁₂ H ₄₄ N ₈ O ₁₀ Cl ₂ Ni (590.26)			Найдено, %		
C	H	N	C	H	N
24.42	7.45	18.98	24.6	7.68	18.6
Соединение 2					
Вычислено, %, для C ₁₂ H ₄₄ N ₈ O ₁₀ Cl ₂ Co (590.50)			Найдено, %		
C	H	N	C	H	N
24.41	7.45	18.98	24.3	7.57	18.6
Соединение 3					
Вычислено, %, для C ₆ H ₂₁ N ₄ O _{4.5} Cl ₂ Co (350.84)			Найдено, %		
C	H	N	C	H	N
20.52	5.99	15.96	20.7	5.29	15.8

ИК-спектры поглощения регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX 55, «BRUKER» (Германия) в интервале 400–4000 см⁻¹: в среднем ИК-диапазоне (4000–700 см⁻¹) – в виде порошка с бромидом калия с помощью приставки диффузного отражения EasiDiff™ Diffuse Reflectance Accessory фирмы PIKE Technologies, Inc.; в дальнем ИК-диапазоне (700–50 см⁻¹) – в виде суспензии в вазелиновом масле на окнах из полиэтилена высокой плотности. Температурный ИК-эксперимент выполняли с помощью температурной приставки Variable Temperature Cell Controller фирмы Specac в среднем и дальнем ИК-диапазоне. Обработку спектров производили в программе OPUS6.0.

Порошковые дифрактограммы комплексов снимали на дифрактометре ДРОН-3 (графитовый плоский монохроматор, CuKα-излучение на дифрагированном пучке в непрерывном режиме) в области 2θ от 5° до 57°.

Термогравиметрический анализ проводили на приборе Q500 фирмы Intertech США. Образцы готовили по стандартной методике, помещали их в из-

мерительную камеру и проводили измерения в атмосфере аргона, линейная скорость нагрева и охлаждения составляла 5 град./мин, изотермическая выдержка в заданном температурном интервале составляла 1–1.5 мин. Обработку полученных кривых ТГА выполняли с использованием программного обеспечения Software Universal Analysis. Ошибка определения 0.5–1 град.

Результаты и их обсуждение

По данным элементного анализа наблюдается хорошее соответствие состава комплексов **1** и **2** ранее опубликованным составам NiCl₂·2НМТА·10Н₂O и CoCl₂·2НМТА·10Н₂O, соответственно.

Дифрактограмма соединения **1** практически полностью совпадает с расчетной дифрактограммой соединения [Ni(H₂O)₆]Cl₂·2НМТА·4Н₂O, исследованного методом рентгеноструктурного анализа в работе [18] (табл. 2). Дифрактограммы комплексов хлоридов никеля и кобальта с уротропином сходны между собой, что указывает на близость их структур.

Таблица 2. Результаты индирования дифрактограмм соединений **1** и **2**

[Ni(H ₂ O) ₆]Cl ₂ ·2НМТА·4Н ₂ O [18]				Соединение 1				Соединение 2			
2θ	h	k	l	2θ	h	k	l	2θ	h	k	l
9.875	1	0	0	9.881	1	0	0	9.881	1	0	0
12.911	1	-1	0	12.918	1	-1	0	12.918	1	-1	0
15.268	1	1	-1	15.277	-1	-1	1	15.277	-1	-1	1
16.227	1	0	1	16.236	1	0	1	16.236	1	0	1
18.916	0	1	-2	18.926	0	-1	2	18.926	0	-1	2
19.376	1	-1	-1	19.378	-1	1	1	19.378	-1	1	1
20.088	2	-1	0	20.108	2	-1	0	20.108	2	-1	0
20.686	1	1	-2	20.695	-1	-1	2	20.695	-1	-1	2
22.023	0	2	-2	22.033	0	-2	2	22.033	0	-2	2
23.552	1	-2	2	23.563	1	-2	2	23.563	1	-2	2
24.625	2	0	1	24.631	2	0	1	24.631	2	0	1

В ИК-спектрах комплексов наблюдаются полосы поглощения координированных и некоординированных молекул воды (табл. 3). Полосы поглощения, обусловленные колебаниями молекул уротропина, мало смещаются при образовании комплексов **1** и **2**.

В то же время в спектре **3** отмечается сдвиг полос, обусловленных валентными колебаниями связей C–N, от 1048 и 1007 см⁻¹ в спектре свободного уротропина к 1002 и 926 см⁻¹, соответственно. Это может свидетельствовать о координации молекул НМТА.

Таблица 3. Некоторые полосы поглощения в ИК-спектрах уротропина (НМТА) и соединений **1–3** в области 4000–400 см⁻¹ и их отнесение

НМТА	Соединение 1	Соединение 2	Соединение 3	Отнесение
	3445	3468	3447	$\nu_{as}(\text{OH})$
	3224, 3380	3226		$\nu_s(\text{OH})$
	2890, 3118	2969	2883, 2927, 2952	$\nu(\text{CH})$
	1625, 1671	1616	1545, 1648	$\delta(\text{HOH})$
1238	1239, 1204	1179, 1197	1060, 1233	$\nu(\text{CN})$
1007, 1048	1012, 1241	1045, 1007	926, 1002	$\nu(\text{CN})$
672, 812	509, 693, 805	689, 810	682, 778, 814	$\delta(\text{NCN})$

При нагревании соединения **1** и **2** изменяют окраску на сиреневую и синюю, соответственно, что, очевидно, связано с потерей воды и изменением структуры соединений. Эти процессы были исследованы методами ТГА и высокотемпературной ИК-спектроскопии (рис. 4).

На кривой ТГА соединения **1** (рис. 4а) можно видеть ступенчатое уменьшение массы, связанное с двухстадийной потерей всех молекул воды (до 170°C) и одной молекулы уротропина (до 270°C), что в целом соответствует данным [18]. Предполагаемые процессы приведены в табл. 4. Известно, что уротропин термически довольно устойчив. Он возгорается при 536 К (263°C) (атмосферное давление) с разложением; раз-

ложение протекает в газовой фазе [36]. На дифрактограмме твердого остатка, полученного при нагревании образца до 800°C, не удалось обнаружить отражений, характерных для металла и его простейших азот-, углерод- и хлорсодержащих соединений.

Термическое разложение соединения **2** протекает аналогично, но вода удаляется в одну стадию (рис. 4б, табл. 5). Расчет показывает, что при нагревании соединения **3** от комнатной температуры до 240°C (рис. 4в, табл. 6) происходит удаление 4.5 моль воды на моль комплекса, что полностью соответствует данным элементного анализа. При температуре выше 240°C образуется $\text{CoCl}_2 \cdot \text{НМТА}$, который далее разлагается аналогично продукту разложения комплекса **2**.

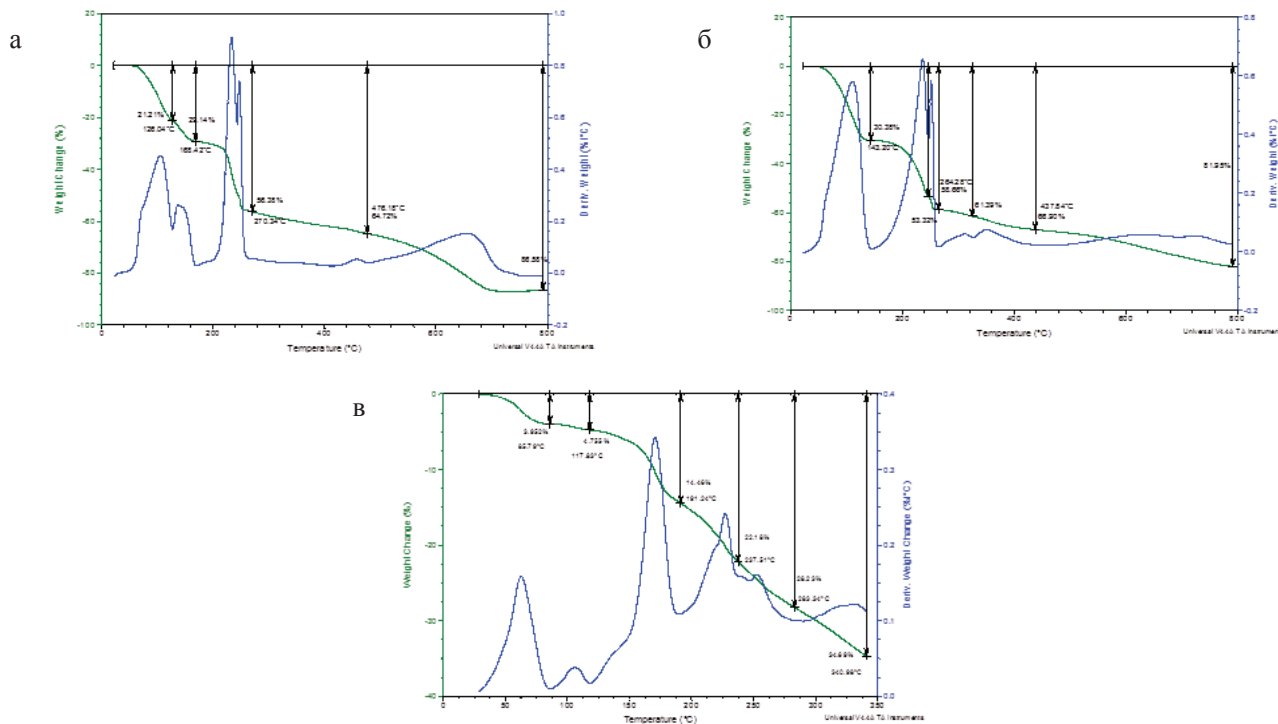


Рис. 4. ТГА соединений **1** (а), **2** (б) и **3** (в).

Таблица 4. Термическое разложение соединения $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HMТА})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1)

Температура, °С	Потеря массы, %	Предполагаемый процесс
126	21	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HMТА})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{HMТА} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
168	29	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{HMТА} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{HMТА}$
270	56	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{HMТА} \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot \text{HMТА}$
476	65	$\text{NiCl}_2 \cdot \text{HMТА} \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 0.5\text{HMТА}$

Таблица 5. Термическое разложение соединения $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HMТА})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)

Температура, °С	Потеря массы, %	Предполагаемый процесс
142	30	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HMТА})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{HMТА}$
264	57	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{HMТА} \rightarrow \text{CoCl}_2 \cdot \text{HMТА}$
438	67	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{HMТА} \rightarrow \text{CoCl}_2 \cdot 0.5\text{HMТА}$

Таблица 6. Термическое разложение соединения $\text{CoCl}_2 \cdot \text{HMТА} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (3)

Температура, °С	Потеря массы, %	Предполагаемый процесс
118	17	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{HMТА} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoCl}_2 \cdot \text{HMТА} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$
191	34	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{HMТА} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoCl}_2 \cdot \text{HMТА} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
238	27	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{HMТА} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoCl}_2 \cdot \text{HMТА}$

В ИК-спектрах, измеренных при повышенных температурах (вплоть до 220–230°С), наблюдается постепенное уменьшение интенсивности полос, отвечающих колебаниям молекул воды. Полосы, отнесенные к колебаниям метиленовых групп молекул уротропина, в указанном интервале температур остаются практически без изменений. В то же время при нагревании свыше 130°С отмечается сдвиг полос, отнесенных к валентным колебаниям связей С–N, от ~1050 и ~1008 см⁻¹ в спектрах свободного уротропина

и $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HMТА})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ к 1015–1019 и 984–995 см⁻¹, соответственно. Это может свидетельствовать о координации атомами никеля и кобальта молекул уротропина вместо удаленных молекул воды.

Длинноволновые ИК-спектры наиболее информативны для определения характера связей атома металла с лигандами. Отнесение полос в этой области для $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и соединения **1** при комнатной температуре и после нагревания при 115°С приведены в табл. 7.

Таблица 7. Полосы поглощения в ИК-спектрах $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и соединения **1** при комнатной температуре и после нагревания (115°С) в области 700–50 см⁻¹ и их отнесения

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		1 до нагревания		1 после нагревания	
ν , см ⁻¹	Отнесение	ν , см ⁻¹	Отнесение	ν , см ⁻¹	Отнесение
124	кр. реш.	62	кр. реш.	67 82 98	кр. реш.
163 181	кр. реш. $\delta(\text{ONiO})$	146	$\delta(\text{ONiO})$	118	$\delta(\text{ONiO}) + \text{Ni-Cl}$
232	кр. реш. $\delta(\text{ONiO})$	172	$\delta(\text{ONiO})$	129	$\delta(\text{ONiO}) + \delta(\text{NNiO}) + \text{Ni-Cl}$ $\delta(\text{ONiO}) + \delta(\text{NNiO}) + \text{Ni-Cl}$
283	кр. реш. $\delta(\text{ONiO})$	262	$\nu_s(\text{NiO})$	160	
369	$\nu_s(\text{NiO})$	373	$\nu_{as}(\text{NiO}) + \pi(\text{NCN})$	185	$\delta(\text{ONiO})$
447	$\nu_{as}(\text{NiO})$	420	$\rho_t(\text{aq}) + \pi(\text{NCN})$	234	
521 589	$\rho_t(\text{aq})$	508	$\delta(\text{NCN})$	284	$\delta(\text{ONiO}) + \text{Ni-Cl}$
656	$\rho_t(\text{aq})$	565	$\rho_o(\text{aq})$	337	$\nu_{as}(\text{NiO})$
				379	$\pi(\text{NCN})$
				500	$\nu(\text{NiN}) + \rho_t(\text{aq}) + \delta(\text{NCN})$
				524	$\rho_t(\text{aq})$
				648	$\delta(\text{NCN})$
				660 670 675	$\delta(\text{NCN}) + \nu(\text{NiN}) + \rho_t(\text{aq})$

Заключение

В результате выполнения настоящей работы показано, что термическое разложение комплекса **1** хлорида никеля с уротропином сопровождается удалением 7 молекул воды на первой стадии, что приводит к возникновению связей никель–азот и никель–хлор и, как следствие, к координации молекул уротропина и хлорид-ионов атомом никеля. Возможно, структура образовавшегося комплексного соединения близка к структуре

Список литературы / References:

1. Mohammed S.F., Refat M.S., El-Metwaly N.M. Synthesis a new series of methenamine complexes with some different metal ions: Spectral, thermal and biological investigations // *J. Life Sci.* 2012. V. 9. № 2. P. 1243–1253.

2. Mbonu I.J., Okpalaezinne N.P. Synthesis, characterization and biological activity of mixed ligands complex of Co(II) ions with succinic acid and hexamethylenetetramine // *J. Chem. Mater. Res.* 2015. V. 7. № 2. P. 52–55.

3. Degagsa B., Faye G., Fernandez N. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of hexamethylenetetramine copper(II) complex // *World J. Pharm. Pharm. Sci.* 2013. V. 2. № 6. P. 6391–6404.

4. Agwara M.O., Yufanyi M.D., Foba-Tendo J.N., Atamba M.A., Ndinteh D.T. Synthesis, characterization and biological activities of Mn(II), Co(II) and Ni(II) complexes of hexamethylenetetramine // *J. Chem. Pharm. Res.* 2011. V. 3. № 3. P. 196–204.

5. Tabong C.D., Yufanyi D.M., Paboudam A.G., Nono K.N., Eni D.B., Agwara M.O. Synthesis, Crystal structure, and antimicrobial properties of [diaquabis(hexamethylenetetramine)diisothiocyanato-κn] nickel(II) complex // *Adv. Chem.* 2016. V. 2016. Article ID 5049718. 8 p.

6. Ertaş F.S., Saraç F.E., Ünal U., Birer Ö. Ultrasound-assisted hexamethylenetetramine decomposition for the synthesis of alpha nickel hydroxide intercalated with different anions // *J. Solid State Electrochem.* 2015. V. 19. № 10. P. 3067–3077.

7. Kuriakose S., Satpati B., Mohapatra S. Facile synthesis of Co doped ZnO nanodisks for highly efficient photocatalytic degradation of methyl orange // *Adv. Mater. Lett.* 2015. V. 6. P. 217–223.

8. Yufanyi D.M., Tendo J.F., Ondoh A.M., Mbadcam J.K. CdO nanoparticles by thermal decomposition of a cadmium-hexamethylenetetramine complex // *J. Mater. Sci. Res.* 2014. V. 3. № 3. P. 1–11.

9. Prabhu Y.T., Rao K.V., Kumar V.S.S., Kumari B.S. Synthesis of ZnO nanoparticles by a novel surfactant assisted amine combustion method // *Adv. Nanopart.* 2013. V. 2. P. 45–50.

10. Tabong C.D., Ondoh A.M., Yufanyi D.M.,

соединения $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, имеющего аналогичный состав [5]. Дальнейшее нагревание приводит к полной потере воды и образованию безводного комплекса, имеющего, по нашему мнению, предположительно тетраэдрическое или квадратное строение. Потеря воды при термическом разложении комплексов кобальта **2** и **3** протекает непрерывно в одну стадию. Состав и строение образующихся при этом промежуточных соединений требуют дальнейшего исследования.

Foba J. Cobalt(II) and zinc(II) complexes of hexamethylenetetramine as single source precursors for their metal oxide nanoparticles // *J. Mater. Sci. Res.* 2015. V. 4. № 4. P. 70–81.

11. Polezhaeva O.S., Yaroshinskaya N.V., Ivanov V.K. Formation mechanism of nanocrystalline ceria in aqueous solutions of cerium(III) nitrate and hexamethylenetetramine // *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. № 1. P. 51–57.

12. Si Y., Xiong Z., Liu X., Li M. A highly active nitrogen-containing non-precious metal catalyst CoHMTA/C for oxygen reduction reaction // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. V. 10. P. 5212–5221.

13. Chernavskii P.A., Afanas'ev P.V., Pankina G.V., Perov N.S. Formation of Co nanoparticles in the process of thermal decomposition of the cobalt complex with hexamethylenetetramine $(\text{NO}_3)_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HMTA})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ // *J. Phys. Chem.* 2008. V. 82. № 13. P. 2176–2181.

14. Afanasiev P., Chouzier S., Czeri T., Pilet G., Pichon C., Roy M., Vrinat M. Cobalt hexamethylenetetramine complexes $(\text{NO}_3)_2\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HMTA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Me = Co^{2+} , Ni^{2+}): New molecular precursors for the preparation of metal // *J. Inorg. Chem.* 2008. V. 47. № 7. P. 2303–2311.

15. Paboudam A.G., Gérard C., Mohamadou A., Agwara M.O., Conde M.A. Physicochemical studies of some hexamethylenetetramine metal(II) complexes // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2004. V. 18. № 2. P. 143–148.

16. Agwara M.O., Ndifon P.T., Ndikontar M.K., Ndifon P.T. Solution studies on Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes of hexamethylenetetramine in aqueous and non-aqueous solvents // *Int. J. Inorg. Chem.* 2014. Article ID 397132. 9 p.

17. Kirillov A.M. Hexamethylenetetramine: An old new building block for design of coordination polymers // *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. № 15-16. P. 1603–1622.

18. Agwara M.O., Ndifon P.T., Yufanyi M.D., Foba Tendo J.N., Atamba M.A., Awawou P.G., Galindo A., Álvarez E. Synthesis, characterization and crystal structure of a three-dimensional network of an H-bonded Ni(II) hexamethylenetetramine complex // *Rasayan J. Chem.* 2010. V. 3. P. 207–213.

19. Hu M.-L., Fang L.-P., Cheng Y.-Q., Jin Z.-M. Crystal structure of hexa-aqua cobalt(II) dibromide bis(hexamethylenetetramine tetrahydrate), $[(\text{H}_2\text{O})_6\text{Co}]\text{Br}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Z. Kristallogr.* 2002.

V. 217. P. 121–122.

20. Singh G., Baranwal B.P., Kapoor P.S., Fröhlich R. Preparation, X-ray crystallography, and thermal decomposition of some transition metal perchlorate complexes of hexamethylenetetramine // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 111. № 50. P. 12972–12976.

21. Trzesowska A., Kruszynski R. The synthesis, crystal structure and thermal studies of a mixed-ligand 1,10-phenanthroline and hexamethylenetetramine complex of lanthanum nitrate. Insight into coordination sphere geometry changes of lanthanide(III) 1,10-phenanthroline complexes // J. Transition Met. Chem. 2007. V. 32. P. 625–633.

22. Nibha, Baranwal B.P., Singh G., Singh C.P., Daniliuc C.G., Soni P.K., Nath Y. Kinetics of thermolysis of lanthanum nitrate with hexamethylenetetramine: Crystal structure, TG–DSC, impact and friction sensitivity studies, Part-96 // J. Mol. Struct. 2014. V. 1076. № 5. P. 539–545.

23. Zhang Y., Li J., Xu H., Hou H., Nishiura M., Imamoto T. Structural and spectroscopic properties of hexamethylenetetramine cobalt(II) complex: $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{hmt})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ // J. Mol. Struct. 1999. V. 510. № 1-3. P. 191–196.

24. Małeckı J.G., Bałanda M., Gron T., Kruszynski R. Molecular, spectroscopic, and magnetic properties of cobalt(II) complexes with heteroaromatic N(O)-donor ligands // J. Struct. Chem. 2012. V. 23. P. 1219–1232.

25. Gao S.-M., Xu Z.-H., Ye L.-W., Su G.-B., Zhuang X.-X. Synthesis, crystal structure and properties of a coordination compound: $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Chin. J. Struct. Chem. 2015. V. 34. № 11. P. 1682–1688.

26. Cheng Y.-Q., Lv L.-P., Xie J.-W., Wang H.-B., Jin Z.-M. Ammonium trichloro(hexamethylenetetramine)zincate(II) sesquihydrate // J. Acta Cryst. 2006. V. 62. P. 3591–3593.

27. Banerjee A., Maiti P., Chattopadhyay T., Banu K.S., Ghosh M., Suresh E., Zangrando E., Das D. Syntheses and crystal structures of cadmium(II) X_2 -hexamethylenetetramine ($\text{X} = \text{Br}^-/\text{I}^-/\text{SCN}^-$) coordination polymers having different dimensionality // J. Polyhedron. 2010. V. 29. № 3. P. 951–958.

28. Kokina T.E., Klevtsova R.F., Glinskaya L.A., Larionov S.V. Synthesis and crystal structures of binuclear complexes of cobalt(II) and cadmium(II) diisobutylidithiophosphinates with hexamethylenetetramine // Rus. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 1. P. 56–60.

29. Ndifon P.T., Agwara M.O., Paboudam A.G., Yufanyi M., Ngoune J., Galindo A., Alvarez E., Mohamadou A. Synthesis, characterization and crystal structure of a cobalt(II)-hexamethylenetetramine coordination polymer // J. Trans. Met. Chem. 2009. V. 34. № 7. P. 745–750.

30. Goher M.A.S., Saber M.R., Mohamed R.G., Hafez A.K., Mautner F.A. Synthesis, spectra, crystal structure and thermal properties of a polymeric 1-D cobalt(II) cyanato complex with hexamethylenetetramine // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. № 2. P. 234–241.

31. Lai T.-F., Mak T.S.W. Metal complexes of polycyclic tertiary amines. II. Crystal structure of hexamethylenetetramine-cadmium chloride-water (1/2/5) // Z. Kristallogr. 1983. V. 165. P. 105–115.

32. Mautner F.A., Öhrström L., Sodin B., Vicente R. New topology in azide-bridged cobalt(II) complexes: the Weak ferromagnet $[\text{Co}_2(\text{N}_3)_4(\text{hexamethylenetetramine})(\text{H}_2\text{O})_n]$ // J. Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 13. P. 6280–6286.

33. Konar S., Mukherjee P.S., Drew M.G.B., Ribas J., Chaudhuri N.R. Syntheses of two new 1D and 3D networks of Cu(II) and Co(II) using malonate and urotropine as bridging ligands: Crystal structures and magnetic studies // J. Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 8. P. 2545–2552.

34. Bartecki A., Burgess J., Kurzak K. Colour of metal compounds. CRC Press, 2000. 100 p.

35. Nagase K., Yokobayashi H., Sone K. Color and structural changes of bis(hexamethylenetetramine) cobalt(II) and nickel(II) complexes in the course of thermal dehydration in solid state // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1976. V. 49. P. 1563–1567.

36. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Krasovskaya L.I. Investigation of urotropine thermal decomposition reaction in self-generated atmosphere by means of thermal analysis method // Thermochim. Acta. 1985. V. 93. P. 21–24.

Об авторах:

Голубев Денис Вадимович, кандидат химических наук, главный специалист Центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Савинкина Елена Владимировна, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Аль-Хараджи Ахмед Сухди Хали, студент Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Давыдова Маргарита Николаевна, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).