

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

**«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ»**

Факультет физико-математических и естественных наук

Специальность: Фундаментальная и прикладная химия

Кафедра неорганической химии

## **ОТЧЕТ**

**о прохождении научно-исследовательской практики**

**18.04.2022 – 15.05.2022**

Группа: НХМбд-02-18

Студент: Пекарская М.Г.

Руководитель практики:

к.х.н. доц. кафедры неорганической химии

Сафроненко М.Г.

Оценка \_\_\_\_\_

Москва 2022 г.

Содержание практики (задачи практики, вопросы, подлежащие изучению):

1. Получение мостикового хлоридакомплекса рутения(III) -  $[\text{Ru}_2\text{-}\mu\text{-}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_3\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в различных условиях при разном мольном соотношении исходных реагирующих веществ.
2. Исследование с помощью метода инфракрасной спектроскопии соединений  $[\text{Ru}_2\text{-}\mu\text{-}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_3\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}]_2[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]\cdot \text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с последующей расшифровкой данных.
3. Дополнение экспериментальной части выпускной квалификационной работы

## 1. Получение $[\text{Ru}_2-\mu-\text{((NH}_2)_2\text{CS)}_3\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в различных условиях при разных мольных соотношениях $\text{Ru}:\text{Thio}_2\text{Cl}_2 \text{H}_2\text{O}$

Соединение  $[\text{Ru}_2-\mu-\text{((NH}_2)_2\text{CS)}_3\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  получали, используя различные коммерческие препараты хлорида рутения(III) и различные мольные соотношения исходных реагирующих веществ для оптимизации условий синтеза.

**Осадок 1** получали при помощи « $\text{RuCl}_3$ » (**I**)  $\alpha,\alpha'$ -бис(дитиобисформамидия) хлорида при их мольном соотношении 1:1,5 при нагревании на водяной бане.

Навеску  $\text{RuCl}_3$  (**I**) растворили в 6 мл концентрированной хлороводородной кислоте с концентрацией 10,0 моль/л. Образовался раствор насыщенного красно-оранжевого цвета.

Навеску  $\alpha,\alpha'$ -бис(дитиобисформамидия) хлорида, растворили в 2 мл дистиллированной воды. Образовался белый мутный раствор. В раствор по каплям добавили концентрированную хлороводородную кислоту ( $C_{\text{HCl}}=10,0$  моль/л) до исчезновения мути.

После смешивания солянокислых растворов «хлорида рутения(III)» (**I**) и  $\alpha,\alpha'$ -бис(дитиобисформамидия) хлорида образовался раствор насыщенного красно-оранжевого цвета. Полученный раствор нагревали на водяной бане при  $75^\circ\text{C}$  в течение 7 часов на протяжении двух дней. После этого в объеме раствора обнаружили длинные объемные кристаллы красно-оранжевого цвета предполагаемого соединения (**осадок 1**) (рис.1а). Для «созревания» раствор с **осадком 1** оставили при комнатной температуре на 10 дней, после чего его отфильтровали (фильтр Шотта с  $d_{\text{пор}}=16$  мкм), промыли концентрированной соляной кислотой ( $C_{\text{HCl}}=10,0$  моль/л) и этиловым спиртом. Полученный **осадок 1** представлял собой объемные мелкие кристаллы красно-оранжевого цвета прямоугольной формы (рис.1б).

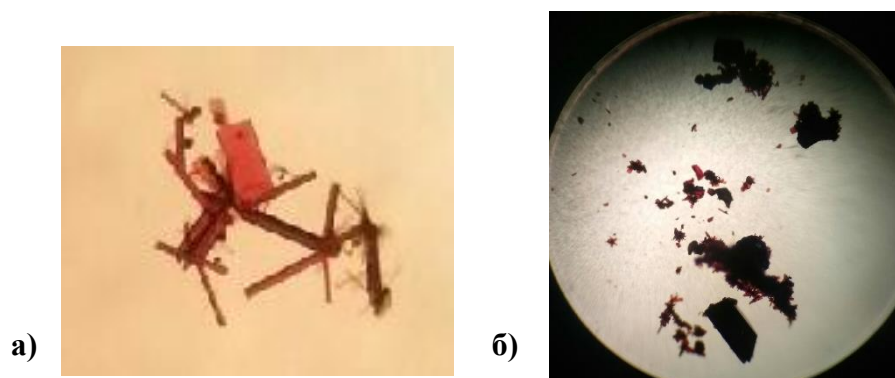


Рис.1 Осадок 1 под микроскопом: (а) в растворе после 7 часов нагрева, (б) после фильтрования

**Осадок 1a** получали при помощи  $K_4[Ru_2OCl_{10}]$  и  $\alpha,\alpha'$ -бис(дитиобисформамидия) хлорида при их мольном соотношении 1:1,5 при нагревании на водяной бане.

Солянокислые растворы  $K_4[Ru_2OCl_{10}]$  и  $\alpha,\alpha'$ -бис(дитиобисформамидия) хлорида готовили аналогично растворам для **осадка 1**.

После смешивания образовавшийся раствор нагревали на водяной бане при  $T=75^\circ C$  в течение 12 часов на протяжении 4 дней. Через 12 дней «созревания» **осадок 1a** отфильтровали (фильтр Шотта с  $d_{пор}=16$  мкм) и промыли концентрированной соляной кислотой ( $C_{HCl}=10,0$  моль/л), небольшим количеством дистиллированной воды и этилового спирта. **Осадок 1a** представлял собой объемные кристаллы прямоугольной формы красного цвета (рис.2).

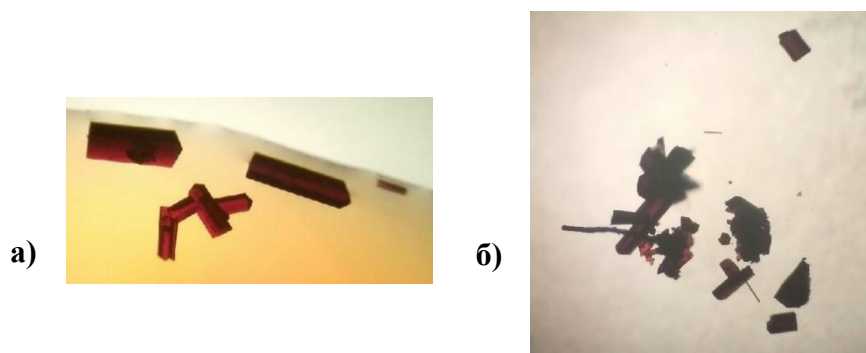


Рис.2 **Осадок 1a** (а) в растворе после 12 часов нагрева и (б) после фильтрации

**Осадок 1b** получали при помощи « $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ » (препарат **III**) и  $\alpha,\alpha'$ -бис(дитиобисформамидия) хлорида при их мольном соотношении 1:2 при нагревании на водяной бане.

Солянокислые растворы « $RuCl_3$ » (**III**) и  $\alpha,\alpha'$ -бис(дитиобисформамидия) хлорида готовили аналогично растворам для **осадка 1**.

После смешивания полученный раствор сначала выдерживали при комнатной температуре до выпадения первых кристаллов, а затем нагревали в течение 7 часов на водяной бане при  $T=75^\circ C$  и 4 часа при  $T=120^\circ C$  до полного растворения уже выпавшего осадка и изменения цвета исходного раствора с красно-оранжевого на красно-коричневый цвет.

После охлаждения раствора при комнатной температуре в течение суток обнаружили **осадок 1b** – мелкие кристаллы красного цвета (рис.3(а)). Спустя 5 дней «созревания» осадок отфильтровали (фильтр Шотта с  $d_{пор}=16$  мкм) и промыли концентрированной соляной кислотой ( $C_{HCl}=10,0$  моль/л) и небольшим количеством дистиллированной воды и этилового спирта. **Осадок**

**1b** - это плоский мелкокристаллический осадок красного цвета, не имеющий четко выраженной формы (рис.3(б)).

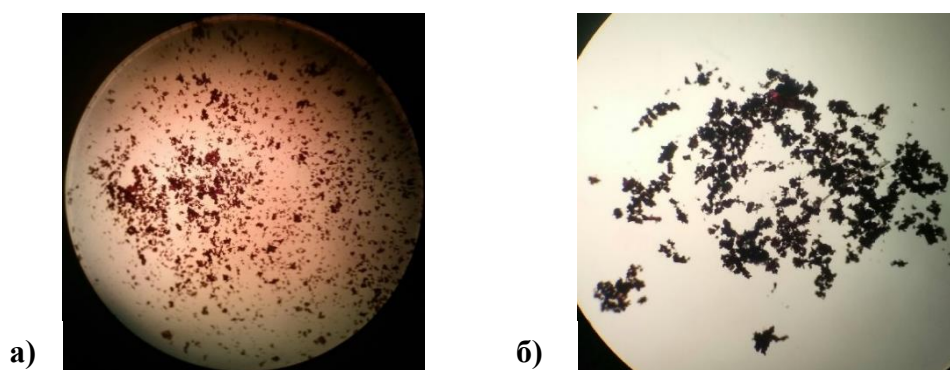


Рис.3 Осадок **1b** (а) после нагревания при 75°C и 120°C и (б) после фильтрования

Проверка растворимости осадков **1**, **1a** и **1b** показала, что полученные соединения хорошо растворяются в диметилсульфоксиде (ДМСО) (рис.4) и диметилформамиде (ДМФА) с образованием растворов ярко-желтого цвета; не растворяются в воде, разбавленной и концентрированной соляной кислотах, в органических растворителях, таких как спирт и ацетон.

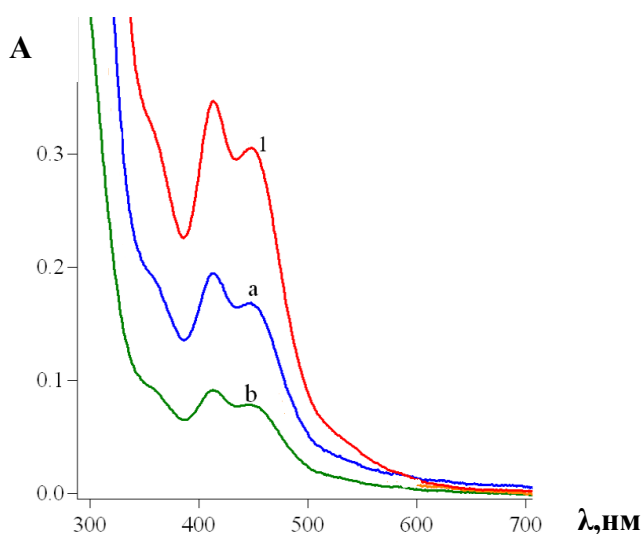


Рис.4 ЭСП осадков **1** (1), **1a** (a) и **1b** (b) в ДМСО

Несмотря на получение идентичных соединений (**осадки 1, 1a, 1b**) из различных исходных соединений рутения наиболее удачными для получения  $[\text{Ru}_2\text{-}\mu\text{-}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_3\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  являются именно препараты «хлорида рутения(III)» **I** и **III** (**осадки 1** и **1b**), так как при использовании в качестве исходного соединения  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$  выход  $[\text{Ru}_2\text{-}\mu\text{-}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_3\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не превышает 10% (**осадок 1a**).

Мольное соотношение реагирующих веществ «хлорида рутения(III)» или  $K_4[Ru_2OCl_{10}]$  и  $\alpha, \alpha'$ -бис(дитиобисформамидния) хлорида 1:1,5 (**осадок 1**) является наиболее удачным, так как при мольном соотношении 1:2 (**осадок 1b**) в растворе помимо необходимого соединения  $[Ru_2-\mu-((NH_2)_2CS)_3Cl_6] \cdot 2H_2O$  выпадет большое количество непрореагировавшего  $\alpha, \alpha'$ -бис(дитиобисформамидния) хлорида.

## 2. Исследование с помощью метода инфракрасной спектроскопии соединений $[Ru_2-\mu-((NH_2)_2CS)_3Cl_6] \cdot 2H_2O$ и $(H_3O)_2[(H_2N)_2CS]_2[Ru_2OCl_{10}] \cdot Cl_2 \cdot 4H_2O$ с последующей расшифровкой данных

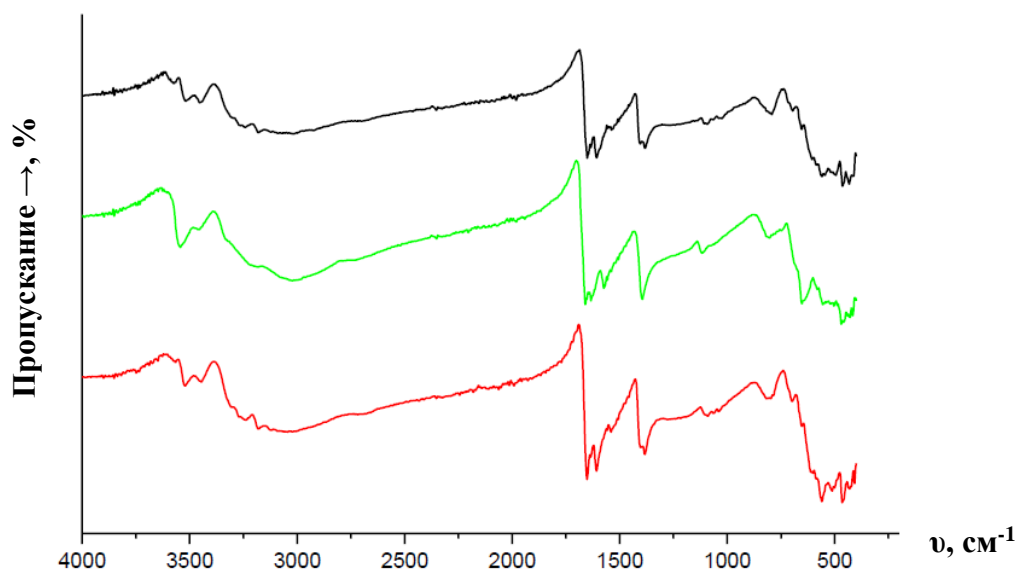


Рис.5 ИК спектры **осадков 1** (зеленая линия), **1a** (черная линия) и **1b** (красная линия)

Для соединений **1** (**осадок 1**, **1a** и **1b**) характерны колебания в области  $3500-3250 \text{ cm}^{-1}$ , которые могут относиться как к валентным колебаниям воды, так и к валентным колебаниям группы  $NH_2$ , связанных водородной связью. Деформационные колебания группы  $NH_2$  имеют уширенную полосу поглощения в области  $1700-1550 \text{ cm}^{-1}$  с многочисленными расщеплениями. В средней области ИК-спектра частоты валентных колебаний группы  $CS$  смещаются в сторону  $1300-1000 \text{ cm}^{-1}$  и становятся менее интенсивными.

Волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах  
для осадков **1**, **1a** и **1b**

осадок 1, $\text{см}^{-1}$	осадок 1a, $\text{см}^{-1}$	осадок 1b, $\text{см}^{-1}$	отнесение [1,2]
3566	3573	-	-
-	3519	3520	-
-	3453	3416	-
3323	-	-	-
-	-	3238	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$
3022	3181; 3010	3181; 3044	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$
2352	-	-	-
1660	1651	1652	$\delta(\text{NH}_2)$
1633	-	-	
-	1607	1608	
1574	-	-	$\delta(\text{NH}_2), \nu_{\text{as}}(\text{CN})$
1557	-	1540	
1505	-	-	-
-	1404	1402	$\nu_{\text{s}}(\text{CN}), \nu(\text{CS}), \rho(\text{NH}_2)$
1394	1382	1383	
1117	-	-	
-	1092	1090	
-	-	817	-
804	-	-	-
-	792	-	-
-	695	698	-
653	654	653	$\nu_{\text{g}}(\text{CN}), \nu(\text{CS}), \delta(\text{CN}_2)$
555; 503	559	559; 512	$\beta(\text{SCN})$ или $\nu(\text{CS})$
-	495	-	-
470	464	465	$\delta(\text{CN}_2)$

429	433	430	-
416	-	407	$\rho(\text{SCN}), \rho(\text{NH}_2)$

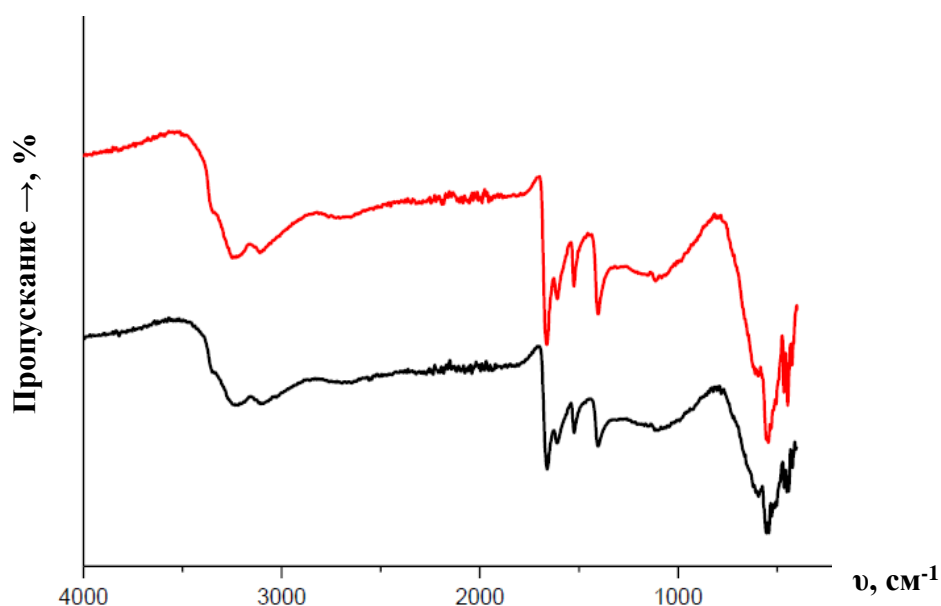


Рис.6 ИК спектры осадка 2а (черная линия) и осадка 2 (красная линия)

Соединения **2** (осадок **2** и **2а**) -  $(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}]_2[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}] \cdot \text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - имеют уширенную полосу поглощения валентного колебания группы NH, связанной водородной связью, в области  $3200\text{-}3100\text{ см}^{-1}$ ; валентные колебания группы CN смещены и обладают очень малой интенсивностью (практически исчезают). Частоты деформационных колебаний связи Н-Н-Н и валентных колебаний связи CS совпадают с частотами этих же связей в молекуле свободного  $\alpha, \alpha'$ -бис(дитиобисформамидния) хлорида.

Таблица №2

Волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах для осадков **2** и **2а**

осадок 2, $\text{см}^{-1}$	осадок 2а, $\text{см}^{-1}$	отнесение [1-3]
3248	3219	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$
3110	3106	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}), \delta(\text{NH}_2)$
1662	1660	$\delta(\text{NH}_2)$
1609	1609	
1526	1524	$\nu_{\text{as}}(\text{C-N-C}), \tau(\text{NH}_2)$
1403	1404	$\nu(\text{CS}), \nu_{\text{s}}(\text{CN}), \rho(\text{NH}_2)$



1113	1117	$\nu(\text{CN}), \delta(\text{N-C-S}), \nu_s(\text{CN}), \rho(\text{NH}_2)$
611	-	$\beta(\text{SCN})$ или $\nu(\text{CS})$
595	594	
545	554, 542	-
506	-	$\beta(\text{SCN})$ или $\nu(\text{CS})$
-	527	
-	511	
-	501	-
466	465	$\delta(\text{Ru-O-Ru}), \delta(\text{CN}_2)$
447	450	-
425	442	-

Как видно из рисунка 7 для соединений **2** (**осадок 2** и **2а**) отсутствуют колебания в области  $3500\text{-}3400\text{ см}^{-1}$ , что может быть связано с локализацией заряда в тиокарбамидном фрагменте молекулы катиона соединений **2** [4] и отсутствием «полноценного» валентного колебания группы  $\text{NH}_2$ ; колебания в диапазоне  $1600\text{-}1400\text{ см}^{-1}$  обладают значительно меньшей интенсивностью. Также отсутствуют полосы колебаний в области  $800\text{-}700\text{ см}^{-1}$ . Существенно отличаются колебания области «отпечатков пальцев».

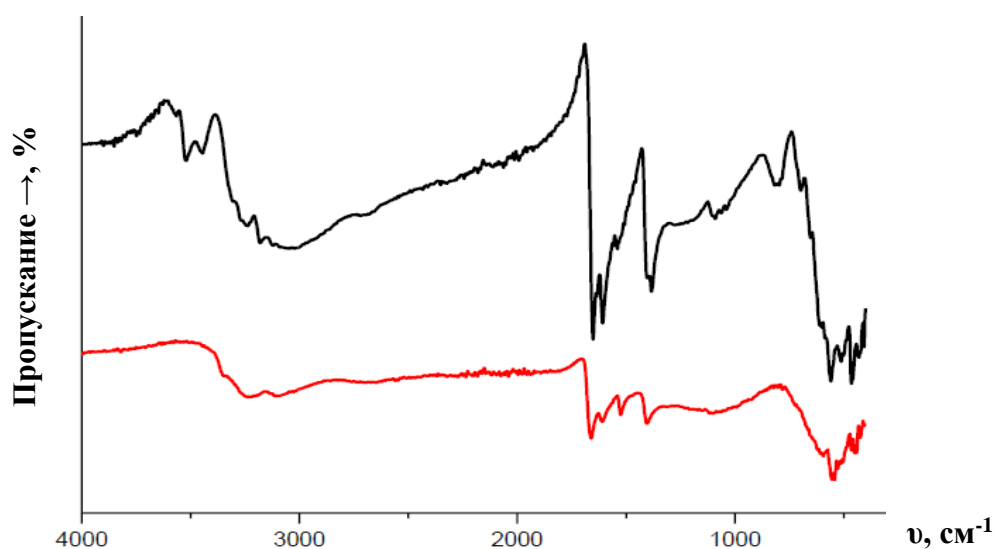


Рис.7 ИК спектры **осадка 2b** (красная линия) и **осадка 1b** (черная линия)

По данным ИК спектроскопии для **осадков 1, 1a** и **1b** можно сделать вывод, что полученные соединения не являются соединениями **2 (осадок 2, 2a)** (рис.7).

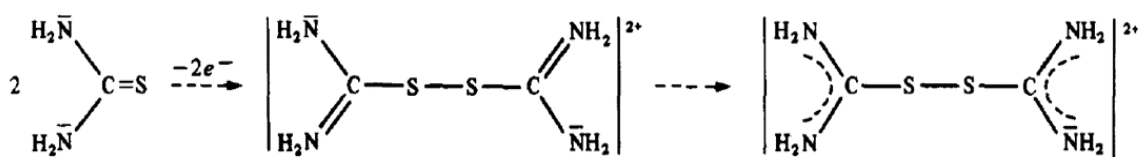


Рис.8 Локализацией заряда в катионе  $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}]_2^{2+}$  [4]

### Список литературы:

1. Исаков Х., Аскарлов И.Р., Усманов С. ИК-спектроскопические исследования соединений тиомочевино-формальдегидных олигомеров. // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн., 2018, №12 (57). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6746>
2. Giorgio Peyronel, Wanda Malavasi, Anna Pignedoli. Infrared investigations on the dithioformamidinium dihalides. // Spectrochimica Acta, 1983, Vol. 39A, №7, 617-620.
3. By Jeremy R. Campbell, Robin J.H. Clark. Resonance Raman, Infrared and Electronic Spectral Studies of the  $\mu$ -Oxo-decahalogenodimetallate Species  $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ ,  $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{3-}$ ,  $[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ ,  $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ ,  $[\text{W}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$  and  $[\text{W}_2\text{OBr}_{10}]^{4-}$ . // J.C.S. Faraday II, 1980, 76, 1103-1118.
4. Hu Ying, Feng JiaMin, Li YanWei, Sun YanYan, Xu Li, Zhao YueMin, Gao QingYu. Kinetic study on hydrolysis and oxidation of formamidine disulfide in acidic solutions. // Sci China Chem., 2012, Vol. 55, №2, 235-241.