

УДК 54-386: [546.655+546.763]: 547-318

Е.В. Черкасова, Э.С. Татаринова, Т.Г. Черкасова

## СИНТЕЗ И ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНATO)ХРОМАТОВ (III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ (III) С $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМОМ

Лантаноиды или редкоземельные элементы (РЗЭ) и их соединения нашли широкое применение в различных отраслях науки и техники. Координационные соединения РЗЭ многочисленны и широко представлены в литературе, однако комплексы РЗЭ с  $\epsilon$ -капролактамом (КПЛ) практически не изучены, хотя КПЛ является доступным крупнотоннажным продуктом химической промышленности, а комплексы некоторых металлов с КПЛ в качестве лиганда описаны как потенциально биологически активные вещества [1, 2]. Биметаллические комплексы РЗЭ с некоторыми органическими лигандами проявляют термохромные свойства и могут использоваться как термоминдикаторы [3].

Цель настоящей работы заключалась в получении и ИК спектроскопическом исследовании гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с КПЛ.

Исходными веществами для синтеза являлись кристаллогидраты хлоридов и нитратов РЗЭ составов  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марок "хч", гекса(изотиоцианато)хромат (III) калия четырехводный ( $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), полученный по методике [4], и КПЛ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ) квалификации "хч".

Комплексы состава  $[\text{Ln}(\text{КПЛ})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) получены сливанием насыщенных водных растворов  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  и КПЛ с последующим добавлением насыщенного водного раствора соли РЗЭ при pH 6-7. Необходимо соблюдать порядок слияния растворов и pH среды во избежание образования осадка соединения состава  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ . Выпавшие осадки целевых продуктов отфильтровывали и высушивали на воздухе. Полученные мелкокристаллические порошки

использованием фотоакустического детектора МТЕС Model 200, образцы для съемки готовились в виде таблеток с матрицей КBr. Общий вид ИК спектров представлен на рис., частоты основных полос поглощения приведены в табл.2

Отнесение полос поглощения ИК спектров выполнено в соответствии с данными [7-10]. ИК спектроскопический критерий определения донорного центра органического лиганда считается достаточно надежным [11]. На всех спектрах наблюдается понижение частоты валентных колебаний карбонильной группы по сравнению с

Таблица 1  
Результаты химического анализа комплексных соединений

Соединение	Вычислено, %			Найдено, %		
	Ln	Cr	КПЛ	Ln	Cr	КПЛ
$[\text{Sm}(\text{КПЛ})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (I)	9,86	3,41	59,29	9,98	3,26	59,43
$[\text{Er}(\text{КПЛ})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (II)	10,85	3,37	58,64	10,70	3,10	58,38
$[\text{Lu}(\text{КПЛ})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (III)	11,29	3,36	58,35	11,43	3,39	58,00

имеют светло-сиреневую окраску и малорастворимы в воде.

Химический анализ веществ на содержание хрома был выполнен спектрофотометрически [5], на РЗЭ - гравиметрически [6], результаты некоторых определений представлены в табл.1.

ИК спектры поглощения комплексов в области частот 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  получены на инфракрасном Фурье-спектрометре 2000 фирмы Perkin-Elmer с

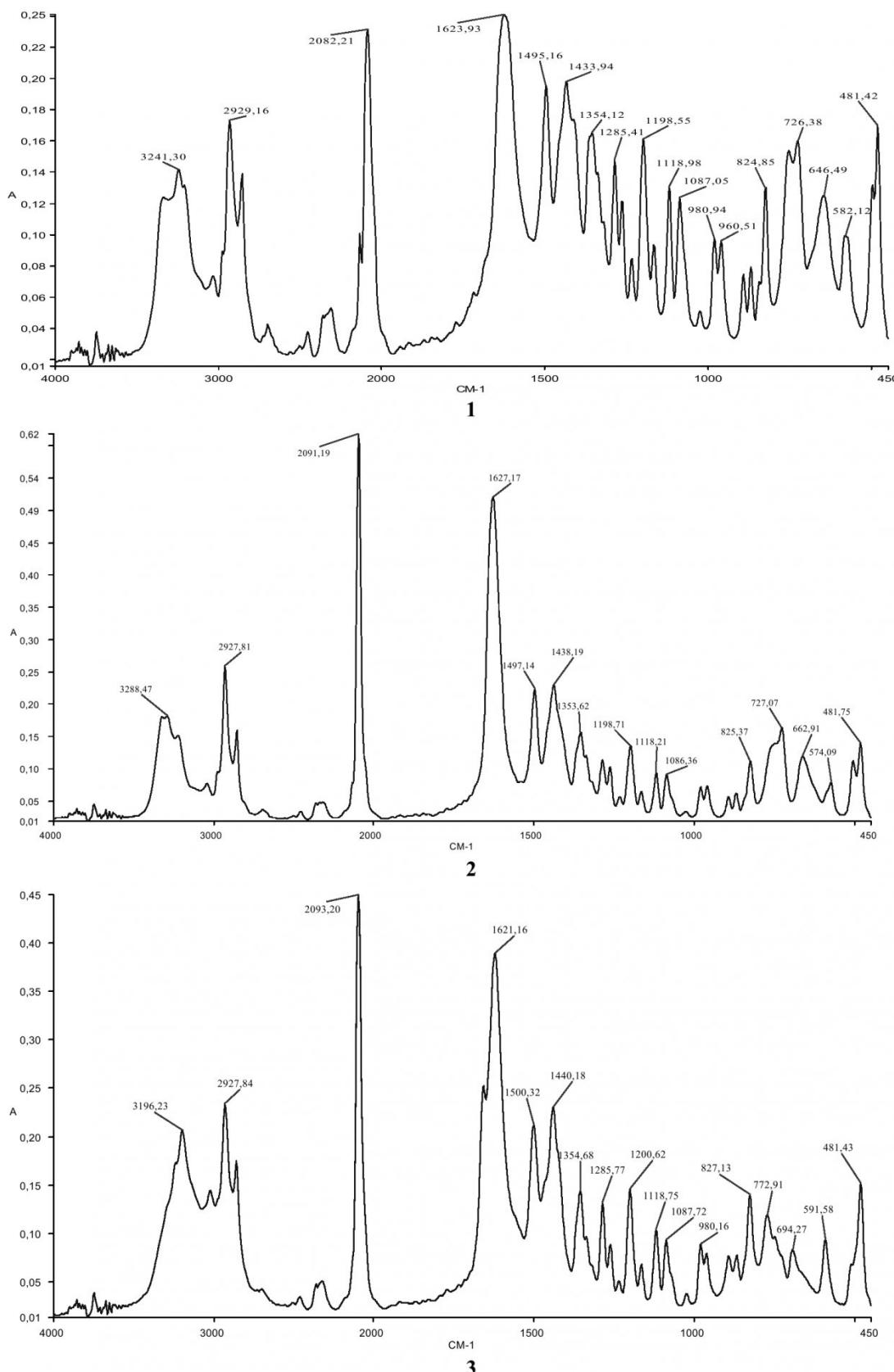
$v(\text{CO}) = 1652\text{cm}^{-1}$  "свободного" КПЛ ( $\Delta v(\text{CO}) = v_{\text{своб}} - v_{\text{связ}} = 25-31\text{cm}^{-1}$ ), что свидетельствует о связях органических лигандов с комплексообразователями через кислород карбонильной группы. Остальные полосы поглощения органических лигандов не претерпели существенных изменений.

Роданидные группы в анионе  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$  являются изотиоцианатными, о чем свидетельствуют положения полос

Характеристические частоты полос поглощения комплексных соединений

Соединение	Частоты полос поглощения, $\text{cm}^{-1}$							
	$[\text{Ln}(\text{КПЛ})_8]^{3+}$				$[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$			
	$v(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$v(\text{CO})$	$v(\text{CH}_2\text{CO})$	$v(\text{CN})$	$v(\text{CS})$	$\delta(\text{NCS})$	
I	3241,3	1495,2	1623,9	1433,9	2082,2	824,5	481,4	
II	3288,5	1497,1	1627,2	1438,2	2091,2	825,4	481,8	
III	3196,2	1500,3	1621,2	1440,2	2093,2	827,1	481,4	

Таблица 2



ИК спектры поглощения комплексов:

1-[ $Sm(KПЛ)_8/[Cr(NCS)_6]$ ; 2-[ $Er(KПЛ)_8/[Cr(NCS)_6]$ ; 3-[ $Lu(KПЛ)_8/[Cr(NCS)_6]$ ]

$\nu(CS)$  и  $\delta(NCS)$  [10]. При координации через азот кратность

связи  $\nu(CS)$  увеличивается, что приводит к повышению частот

$\nu(CS)$  от 827 до 824  $cm^{-1}$  по сравнению с  $\nu(CS) = 744 cm^{-1}$  в

изолированном ионе SCN<sup>-</sup> [11]. Положение частот деформационных колебаний δ(NCS) ≈ 481 см<sup>-1</sup> служат дополнительной информацией о координации роданидных групп с хромом (III) через атомы азота.

Отсутствие мостиковых роданидных групп ( $\nu(CN) < 2100 \text{ см}^{-1}$ ) находится в соответствии с концепцией Пирсона [12], так как ионы Ln<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup> являются "жесткими" акцепторами электронных пар лигандов.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) моноокристаллов [13] подтвердил заключения о строении комплексов, сделанные на основании ИК спектроскопических данных.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хрусталев В.А., Ванина Г.Е., Венсковский Н.У. // Журн. неорган. химии. 20003. Т.48. №7. С. 1130-1133.
2. Шестакова С.И., Петрова В.С., Уланова Т.А. // Журн. Всесоюзн. хим. об-ва. 1987. Т.32. №3. С. 351.
3. Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С., Кузнецова О.А., Трясунов Б.Г. Патент РФ №2097714 от 27.11.1997.
4. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. Т.5. -М.: Мир, 1985. 360 с.
5. Уильямс У.Дж. Определение анионов. -М.: Химия, 1982. 642с.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. -Л.: Химия, 1965. 976 с.
7. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. 536 с.
8. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. шк., 1971. 204с.
9. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. -М.: Мир, 1982. 328 с.
10. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А.М. Голуба, Х. Келера, В.В. Скопенко.- Киев: Вища шк., 1981. 360 с.
11. Gordon D.Y., Smith D.F. // Spectrochim. Acta. 1974/V. A30. P. 1953.
12. Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии.- Ростов н/Д.: Изд-во Ростовск. ун-та, 1986. 272 с.
13. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresypkina E.V., Podberezhskaya N.V., Cherkasova T.G. // Inorg. Chem. Commun. 2006. V. 9. №1. P. 4-6.

□ Авторы статьи:

Черкасова  
Елизавета Викторовна  
– аспирант каф. химии и технологии  
неорганических веществ

Татаринова  
Эльза Семеновна  
– канд. хим. наук, доц. каф. химии и  
технологии неорганических веществ

Черкасова  
Татьяна Григорьевна  
– докт. хим. наук, проф., зав. каф.  
химии и технологии неорганических  
веществ

## УДК 622.648.24

**А.В. Папин, Г.А. Солодов, А.Н. Заостровский, А.И. Гудков**

## ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОРФОВ И БУРЫХ УГЛЕЙ С ОТХОДАМИ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ

Неокисленные бурые угли в основном используются как энергетическое топливо, а окисленные угли, составляющие около 4-6% общих запасов угля, рассматриваются как отходы угледобывающей промышленности и зачастую оставляются в пластах или выбрасываются с пустой породой в отвал [1].

Среди перспективных направлений переработки бурых и окисленных углей с получением нетопливной продукции важное

место занимает получение гуминовых веществ, имеющих широкий спектр применения в различных отраслях народного хозяйства.

Весьма интересным является применение гуматов – солей гуминовых кислот, в технологии производства водоугольных топлив. Гуматы (гумат натрия, кальция и т.п.) является универсальными регентами-пластификаторами, со стабилизирующим и "разжижающим"

действием, способствующие получению высококонцентрированных суспензий (более 60 % твердой фазы). Более того, использование гумата натрия в технологии водоугольных суспензий выгодно и с экологической точки зрения, так как при наличии в топливе натриевых, кальциевых или магниевых солей гуминовых кислот, в начальный период горения происходит распад гуматов с образованием окисей металлов, ко-