

УДК 54-386:[546.655+546.763]:547-318

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

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНATO)ХРОМАТОВ (III) КОМПЛЕКСОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (III) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ**

Гетеробиметаллические разнолигандные комплексы нашли применение в качестве прекурсоров для получения тугоплавких полифункциональных материалов катализаторов, биологически активных веществ, аналитических реагентов [1]. Вместе с тем, координационные соединения металлов с ϵ -капролактамом очень мало изучены.

Синтез и ИК спектроскопическое исследование комплексных соединений

[Ln(ϵ -C₆H₁₁NO)₈][Cr(NCS)₆] представлены в работе [2], кристаллическая структура комплекса неодима (III) описана в [3]. Целью данной работы явилось изучение физико-химических характеристик соединений.

Установлено, что гекса(изотиоцианато)хроматы (III) комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) с ϵ -капролактамом составов [Ln(ϵ -C₆H₁₁NO)₈][Cr(NCS)₆] устойчивы при хранении на воздухе, плохо растворимы в воде при комнатной температуре, при нагревании растворимость увеличивается. Вещества устойчивы к действию таких органических растворителей, как н-углеводороды, спирты (этиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый, бензиловый), ацетон, хлороформ, четыреххлористый углерод, диэтиловый эфир, бензол, толуол. Все комплексы хорошо растворимы в диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА), разлагаются под действием концентрированных кислот-окислителей (H₂SO₄, HNO₃), при этом наблюдается выделение SO₂ и NO₂ и обугливание веществ.

Электрическая проводимость растворов комплексных соединений является их важной физико-химической характеристикой, зависящей от концентрации и природы присутствующих в растворе заряженных частиц. Измерение электропроводности растворов комплексов позволяет определить тип электролита [4]. Для интерпретации результатов измерений необходимо учитывать не только число ионов, на которые распадается молекула электролита, но и их заряд [5].

Электропроводность веществ измеряли кондуктометрическим методом в растворах ДМФА [6]. Концентрации растворов составляли 10⁻³ моль/дм³. Для определения электропроводности использован кондуктометр RADELKIS OK-102/1 со стеклянной ячейкой с платиновыми электродами, измерения проводились при температуре

298,0±0,5 К.

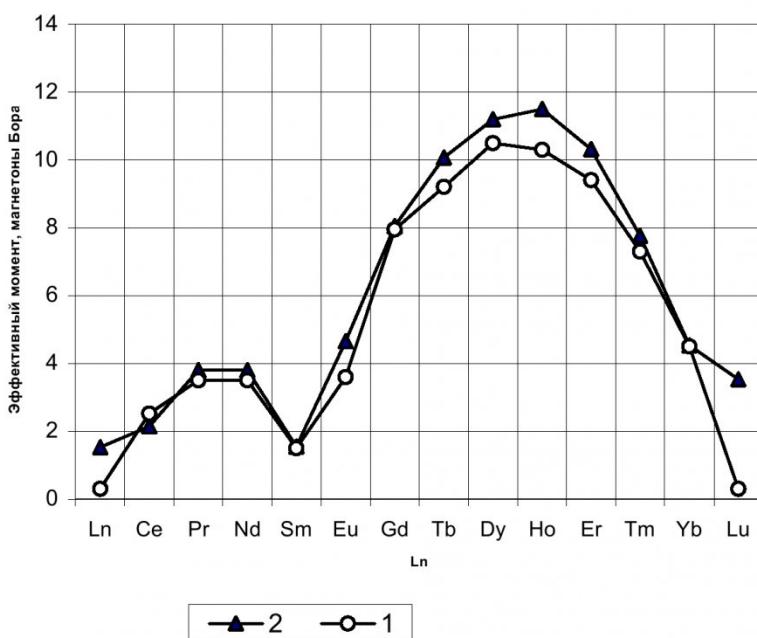
Результаты измерений, приведенные в табл., свидетельствуют о том, что полученные комплексы относятся к соединениям ионного типа и представляют собой симметричные бинарные электролиты типа 3:3.

Плотности веществ, определенные пикнометрическим методом в толуоле [7], представлены в табл.

В целом, значения плотностей незначительно возрастают в соответствии с уменьшением радиусов ионов лантаноидов (III). Исключением является плотность комплекса европия (III), что, по-видимому, связано с отличием кристаллической структуры вещества (тетрагональная сингония, пр. гр. I4/m) от кристаллических структур комплексов других лантаноидов цериевой группы (триклиновая сингония, пр. гр. P $\bar{1}$). Экспериментально полученные значе-

Таблица
Свойства координационных соединений состава
[Ln(ϵ -C₆H₁₁NO)₈][Cr(NCS)₆]

Соединение Ln	Плотности, кг/м ³		$\mu_{\text{эфф.}}$, М.Б.	Молярная электро- проводность, См·см ² ·моль ⁻¹
	(d±0,03) $\cdot 10^{-3}$	$\rho_{\text{выч.}} \cdot 10^{-3}$		
La	1,31		1,53	86
Ce	1,36		2,14	84
Pr	1,38	1,435	3,80	102
Nd	1,39	1,440	3,80	95
Sm	1,40		1,55	105
Eu	1,38	1,402	4,65	83
Gd	1,42	1,463	8,04	85
Tb	1,44		10,07	84
Dy	1,45		11,20	92
Ho	1,46		11,50	87
Er	1,46	1,467	10,32	85
Tm	1,51		7,76	77
Yb	1,54		4,53	88
Lu	1,56		3,53	82



Эффективные магнитные моменты в зависимости от числа 4f-электронов:

1 - для трехзарядных ионов Ln^{3+} по теории Ван-Флека[9];
2 - соединений состава $[Ln(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$

ния плотностей веществ хорошо рентгеновскими величинами согласуются с вычисленными (табл.).

Значения эффективных магнитных моментов комплексов (табл.), установленные методом Фарадея с эталоном – солью Мора - при 298К [8], характеризуют сильные пары магнитные свойства веществ, обусловленные параметризмом ионов лантаноидов(III), связанный с частично заполненным 4f-подуровнем, а также наличием трех неспаренных 3d-электронов иона хрома(III).

Изменения эффективных магнитных моментов комплексов по ряду РЗЭ (рис.) имеют тот же характер, что и для трехзарядных ионов лантаноидов, но значения магнитных моментов соединений, в целом, выше, чем ионов лантаноидов и не равны сумме магнитных моментов ионов РЗЭ(III) и хрома(III), видимо, вследствие спин-орбитального взаимодействия электронов в системах и отсутствия магнитного упорядочения в структурах низкой сингонии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов// Успехи химии. 2004. Т.73. №9. С.899-916.
2. Черкасова Е.В., Татаринова Э.С., Черкасова Т.Г. Синтез и ИК спектроскопическое исследование гекса(изотиоцианato)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с ε-капролактамом// Вестн.КузГТУ. 2006. №3. С.105-107.
3. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresypkina E.V., Poberezhskaya N.V., Cherkasova T.G. Syntesis and crystal structure of octa(ε-caprolactam)neodymium(III) hexa(isothiocyanate)chromate(III) // Inorg. Chem. Commun. 2006. V.9. P.4-6.
4. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высш. школа. 1985. 455 с.
5. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. –М.-Л.: Химия. 1966. 632с.
6. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы исследования в неорганической химии. –М.: Высш. школа. 1988. 271с.
7. Кияхин В.А., Бадиков В.В. В сб. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т.3. Новосибирск: Наука. 1965. С. 303-313.
8. Костромина Н.А., Кумок, В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. –М.: Высш. школа. 1990. 432 с.
9. Селвуд П. Магнетохимия. –М.: Изд-во ИЛ. 1958. 407 с.

□ Авторы статьи:

Черкасова
Елизавета Викторовна –
аспирант каф. химии и
технологии неорганиче-
ских веществ

Чурилова
Нина Николаевна
– канд.хим.наук, доц. каф.
химии и технологии неор-
ганических веществ

Татаринова
Эльза Семеновна
– канд.хим.наук, доц. каф.
химии и технологии неор-
ганических веществ

Черкасова
Татьяна Григорьевна
– докт.хим.наук, проф.,
зав. каф. химии и техноло-
гии неорганических ве-
ществ