1986. - №2. – С. 3-13.

2. *Губин С.П.* О суперкритическом растворении углей Канско-Ачинского бассейна / С.П. Губин, В.М. Кирилец, В.И. Меньшов, Е.М. Рыжков, Е.Я. Плонский // Докл. АН СССР, 1983. – Т. 268. - №5. – С. 1129-1131.

3. *Тарабанько В.Е.* Изучение роли метанола в процессе каталитической гидрогенизации угля / В.Е. Тарабанько, Н.М. Иванченко, Н.Г. Береговцова, Е.Д. Корниец, П.Н. Кузнецов, Б.Н. Кузнецов // Химия твердого топлива, 1986. - №6. – С. 72-76.

4. *Тегай Ф.* Термическое растворение бурых углей в низших алифатических спиртах / Ф. Тегай, В.В. Алиулин, Е.Я. Плопский, В.М. Кирилец // Химия твердого топлива, 1983. - №5. – С. 92-95.

5. *Кирилец В.М.* Суперкритическое растворение бурых углей Канско-Ачинского бассейна / В.М. Кирилец, С.П. Губин, В.И. Меньшов, Е.Я. Плопский // Химия твердого топлива, 1984. - №4. – С. 73-77.

6. *Успенский А.С.* Суперкритическое растворение петрографических составляющих бурого угля / А.С. Успенский, Е.Я. Плопский, В.А. Шпак, Н.В. Тайшина, В.М. Кирилец // Химия твердого топлива, 1987. - №5. – С. 69-74.

7. *Павлуша Е.С.* Лабораторная полупроточная установка высокотемпературной сверхкритической флюидной экстракции твердых горючих ископаемых / Е.С. Павлуша, Ю.Ф. Патраков, Н.И. Федорова // Вестник КузГТУ, 2006.- № 6.2. - С. 118-119.

8. Практикум по технологии переработки нефти / Под ред.. Смидович Е. И., Лукашевич И.П. - М.: Химия, 1978. - 288 с.

9. *Глебовская Е.А.* Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Л. Недра, 1971. 140 с.

10. *Гюльмалиев А.М.* Современное состояние проблемы взаимосвязи структуры и свойств органической массы углей / А.М. Гюльмалиев, С.Г. Гагарин, Т.Г. Гладун, Г.С. Головин // Химия твердого топлива, 2000. - №6. – С. 3-50.

11. *Текай Ф.* Алкилирование в процессе суперкритического растворения бурых углей в низших алифатических спиртах // Ф. Тегай, Е.Д. Корниец, В.И. Меньшов, А.И. Рубайло, и др. // Химия твердого топлива, 1985. - №3. - С. 80-84.

12. *Меньшов В.И.* Изучение взаимодействия бурых углей со спиртами в суперкритическом состоянии методом меченых атомов / В.И. Меньшов, В.М. Кирилец, Н.В. Чернецкая и др. // Химия твердого топлива, 1988. - №2. - С. 109-114.

Авторы статьи:

Федорова
Наталья Ивановна
– канд. хим. наук, с.н.с.(Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН)
Тел. (384-2) 452063

Патраков
Юрий Федорович
– докт. хим. наук, ведущий научный сотрудник (Институт угля СО РАН)
e-mail: yupat@icc.kemsc.ru

Павлуша
Евгений Сергеевич
– аспирант Институт угля СО РАН
Тел. (384-2) 452063

УДК 54-386:[546.11+546.763]:547-318

Т.Г. Черкасова, И.В. Исакова, Е.В.Черкасова

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АНИОННЫХ (ИЗОТИОЦИАНАТО) ХРОМАТНЫХ(III) КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ ε-КАПРОЛАКТАМИЯ

Гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия и тетра(изотиоцианато)диаминхромат(III) аммония (соль Рейнеке) – анионные комплексные соединения – могут рассматриваться как источники металлолигандов, в частности, ионов хрома(III), молекул аммиака и роданидных групп, в прямом синтезе двойных комплексных солей (ДКС), а также служить платформой, обеспечивающей благоприятные условия для формирования трехмерных надмолекулярных структур, в процессах самосборки которых активное участие принимают водородные связи.

Целью данной работы являлось получение и исследование анионных (изотиоцианато)хроматных(III) комплексов с катионами ε-капролактамия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III) ε-капролактамия $[H(\varepsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_2]\text{-}[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ (**I**) получен прямым синтезом из смеси водных растворов 3,10 г (0,01 моль) соли Рейнеке и 2,26 г (0,02 моль) ε-капролактама при pH 2 в виде осадка и высушен на воздухе. Выход 70 %.

Гекса(изотиоцианато)хромат(III) ε-капролактамия $[H(\varepsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_2]_3[Cr(NCS)_6]$ (**II**) выделен в виде осадка смешиванием водных растворов (pH 3) 5,89 г (0,01 моль) комплексной соли

Таблица .Кристаллографические характеристики комплексов **I, II**

Соединение	**I**	**II**
Брутто-формула	$C_{16}H_{29}CrN_8O_2S_4$	$C_{42}H_{69}CrN_{12}O_6S_6$
Мол. масса	545.71	1082,45
Температура, К	150.0(2)	90,0(2)
Излучение (λ, Å)	MoK_α (0.71073)	MoK_α (0.71073)
Сингония	триклинная	триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	1
a, Å	6.4701(4)	11,1784(9)
b, Å	12.5973(9)	11,3196(7)
c, Å	16.5556(12)	12,580(2)
α, град.	108.769(2)	109,347(5)
β, град.	98.543(2)	106,304(5)
γ, град.	90.345(2)	102,025(4)
V, $Å^3$	1261.36(15)	1359,3(2)
$\rho_{выч}$, $г/см^3$	1.437	1,322
Форма кристалла (размеры, мм)	0.46 × 0.12 × 0.10	0.04 × 0.02 × 0.02

$K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$ и 6,79 г (0,06 моль) ε-капролактама. Продукт промыт холодной водой и высушен на воздухе, выход 76%. Элементные химические анализы веществ **I**, **II** выполнены по стандартным методикам [1-3] и на аналитическом сканирующем микроскопе JSM 6490 LA фирмы JEOL.

Строение комплексов I, II установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов, выделенных из водных (**I**) и водно-ацетоновых (**II**) растворов. Измерения проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex. Вследствие конформационной гибкости семичленного цикла молекулы ε-капролактама и, как следствие, сильной тенденции к разупорядочению в кристаллической структуре, эксперименты выполнены при пониженных температурах. Для расшифровки и уточнения структур использован комплекс программ SHELXTL [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованные комплексы представляют собой кристаллические вещества малинового (**I**) и бледно-сиреневого (**II**) цветов, малорастворимые в воде. Так, растворимость вещества II составляет 0,025 моль/$дм^3$.

Кристаллографические характеристики представлены в табл. Структуры соединений относятся к ионному островному типу, состоят из органических катионов $[H(\varepsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_2]^+$и анионов$[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ (**I**) (рис.1) и $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ (**II**).

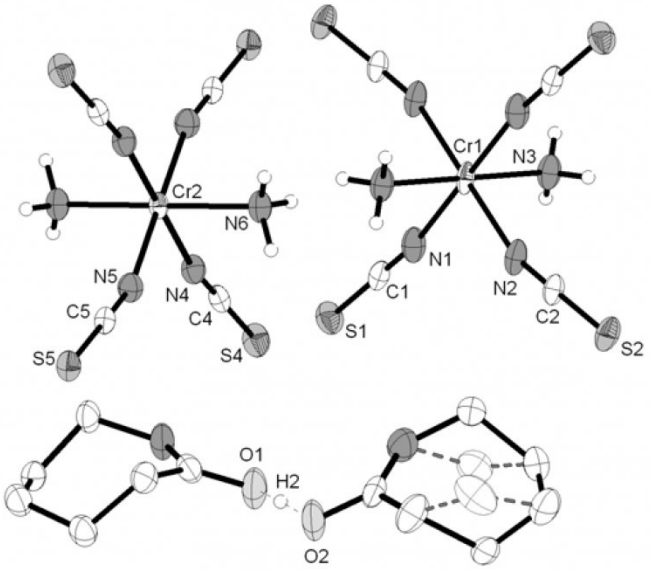

*Рис. 1. Строение катиона $[H(\varepsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_2]^+$ и аниона $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ в соединении **I** (эллипсоиды атомных смещений 50%-вероятности). Атомы водорода CH_2- и NH-групп опущены для ясности, минорные положения разупорядоченных CH_2-групп показаны жирным пунктиром.*

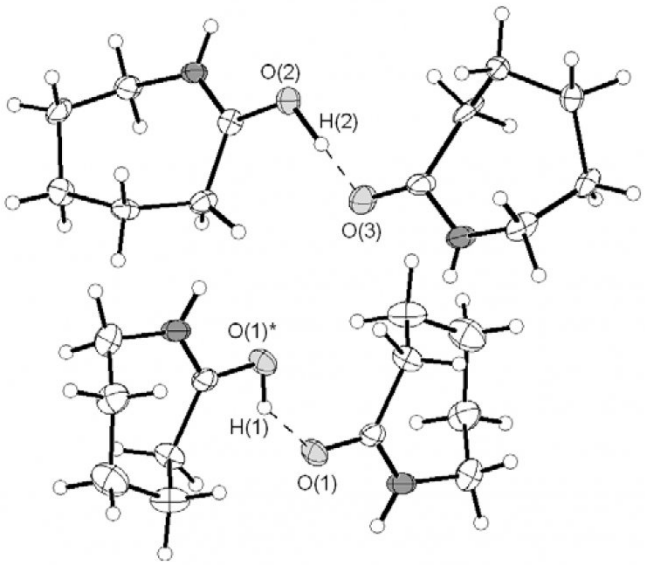

Рис. 2. Симметрично независимые катионы $[H(\varepsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_2]^+$ в соединении ***II*****.**

Катионы обоих комплексов имеют одинаковый состав (рис. 2). В каждом соединении атом водорода находится на практически равном расстоянии между атомами кислорода двух независимых молекул ε-капролактама

Анионы $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ и $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ имеют типичное строение. Окружение иона хрома(III) в соединении **I** представляет собой искаженный октаэдр, вытянутый вдоль одной из осей. Координационный полиэдр иона Cr^{3+} в комплексе **II** представляет практически идеальный октаэдр.

Таким образом, инертные комплексные анионы в соединениях **I**, **II** практически не претерпевают заметных трансформаций при синтезах, благодаря им прослеживаются генеалогические связи между продуктами реакций и исходными веществами. Такое же протекание реакций с участием анионов $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ и $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ наблюдались нами ранее [5-9]. Эти исследования позволяют сделать заключение, что анионные роданидные комплексы хрома (III) могут служить платформой для формирования различных структур гетерометаллических комплексов. Процессы осуществляются прямым синтезом из относительно простых и доступных предшественников, что обусловливает возможности получения функциональных материалов с заданными свойствами.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении РСА А,В. Вировцу и Е.В. Пересыпкиной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. - М.: Химия, 1965. - 975с.
2. *Уильямс У.Дж*. Определение анионов. Справочник. - М.: Химия, 1982. -642с.
3. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. - М.: Химия, 1975. - 223с.
4. Sheldrick G.M.SHELX-97. Program for Crystal Structure Refinement. Germany, 1998.
5. *Черкасова* Т. Г., Горюнова И. П. Кристаллическая структура комплекса тетраизотиоцианатодиамминхромата(III) диметилсульфоксония // Журн. неорган. химии. 2004. - Т. 49.-№ 1 - С. 26-28.
6. *Черкасова Т. Г., Горюнова И. П.* Синтез и кристаллическая структура тетраизотиоцианатодиамминхромата(III) диакватетрадиметилсуль-фоксидиндия(III) // Журн. неорган. химии. 2003. - Т. 48.- № 4 - С. 611-614.
7. *Cherkasova E.V. et al.* Synthesis and crystal structure of octa(ε-caprolaktam)neodymium(III) hexa(isothiocyanate)chromate(III) // Inorg. Chem. Commun. 2006. - V. 9. - № 1. - P. 4-6.
8. *Cherkasova E.V. et al.* Oktakis(ε-caprolactam-kO)erbium (III) hexaisothiocyanatochromate (III) // Acta Crystallogr. Sect. C.: Cryst. Struct. Comm. -2007. V. 63. -P.m195-m198.
9. *Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., Подберезская Н.В., Черкасова Т. Г.* Структур-ные типы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) окта(ε-капролактам)лан-таноидов. Фазовый переход с обратимым двойникованием //Журн. структ. химии.2009. - Т. 50. - № 1. - С.144-155.

Авторы статьи :

Черкасова
Татьяна Григорьевна
- докт.хим.наук, профессор,
декан ХТФ КузГТУ,
Email: htnv@kuzstu.ru

Исакова
Ирина Валериевна
- старший преп. каф. химии и технологии неорганических
веществ КузГТУ,
Email:Isakovaiv@rambler.ru,

Черкасова
Елизавета Викторовна
- доцент каф. химии и технологии
неорганических веществКузГТУ.
Email: cherkasovaliza@mail.ru