

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. Текай, 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
углемехими и химического материа-
ловедения 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)диамминхромат(III) аммония (соли Рейнеке) – анионные комплексные соединения – могут рассматриваться как источники металлогигандов, 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 (изотиоциана-

то)хроматных(III) комплексов с катионами ϵ -капролактамия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III) ϵ -капролактамия $[H(\epsilon-C_6H_{11}NO)_2]_3[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ (**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 $[H(\epsilon-C_6H_{11}NO)_2]_3[Cr(NCS)_6]$ (**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 ₈ O ₂ S ₄	C ₄₂ H ₆₉ CrN ₁₂ O ₆ S ₆
Мол. масса	545.71	1082,45
Температура, К	150.0(2)	90,0(2)
Излучение (λ , Å)	MoK _a (0.71073)	MoK _a (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)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.437	1,322
Форма кристалла (размеры, мм)	0.46 × 0.12 × 0.10	0.04 × 0.02 × 0.02

K₃[Cr(NCS)₆]·4H₂O и 6,79 г (0,06 моль) ε-капролактама. Продукт промыт холодной водой и высущен 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/дм³.

Кристаллографические характеристики представлены в табл. Структуры соединений относятся к ионному островному типу, состоят из органических катионов [H(ε-C₆H₁₁NO)₂]⁺ и анионов [Cr(NH₃)₂(NCS)₄]⁻ (I) (рис.1) и [Cr(NCS)₆]³⁻ (II).

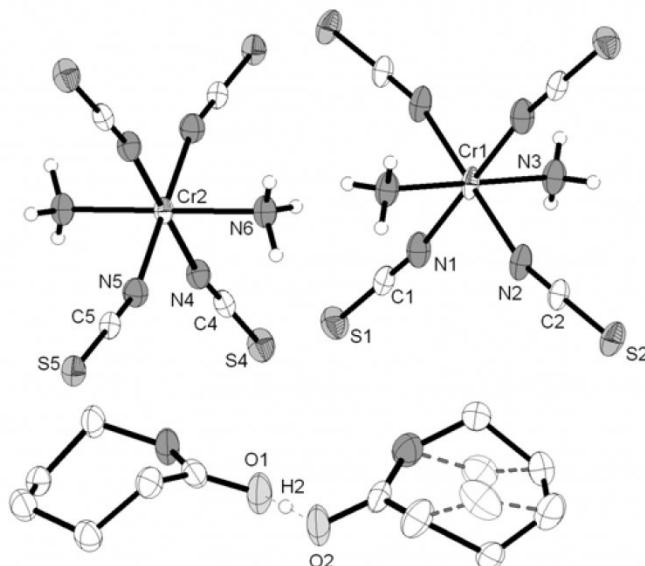


Рис. 1. Строение катиона [H(ε-C₆H₁₁NO)₂]⁺ и аниона [Cr(NH₃)₂(NCS)₄]⁻ в соединении I (эллипсоиды атомных смещений 50%-вероятности). Атомы водорода CH₂- и NH-групп опущены для ясности, межатомные положения разупорядоченных CH₂-групп показаны жирным пунктиром.

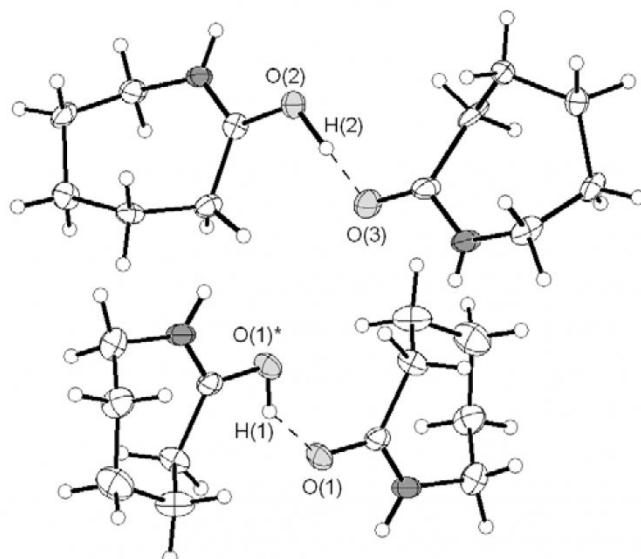


Рис. 2. Симметрично независимые катионы $[H(\varepsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_2]^+$ в соединении II.

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 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ и $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ имеют типичное строение. Окружение иона хрома(III) в соединении I представляет собой искаженный октаэдр, вытянутый вдоль одной из осей. Координационный полигон 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 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ и $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ наблюдалось 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 обуславливает возможности получения функциональных материалов с заданными свойствами.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шарло Г. Методы аналитической химии. - М.: Химия, 1965. - 975с.
- Уильям У.Дж. Определение анионов. Справочник. - М.: Химия, 1982. -642с.
- Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. - М.: Химия, 1975. - 223с.
- Sheldrick G.M.SHELX-97. Program for Crystal Structure Refinement. Germany, 1998.
- Черкасова Т. Г., Горюнова И. П. Кристаллическая структура комплекса тетраизотиоцианатодиамминхромата(III) диметилсульфоксония // Журн. неорган. химии. 2004. - Т. 49.-№ 1 - С. 26-28.
- Черкасова Т. Г., Горюнова И. П. Синтез и кристаллическая структура тетраизотиоцианатодиамминхромата(III) диакватетрадиметилсульфоксидиндия(III) // Журн. неорган. химии. 2003. - Т. 48.- № 4 - С. 611-614.
- Cherkasova E.V. et al. Synthesis and crystal structure of octa(ε -caprolactam)neodymium(III) hexa(isothiocyanate)chromate(III) // Inorg. Chem. Commun. 2006. - V. 9. - № 1. - P. 4-6.
- 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.
- Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., Подберезская Н.В., Черкасова Т. Г. Структурные 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 техно-
логии неорганических
веществ КузГТУ,
Email:isakovaiv@rambler.ru,

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