

УДК 54-386[546.654-669:546.763]:547-318

Е.В. Черкасова

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СОСТАВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНATO)ХРОМАТОВ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

Технологический прогресс невозможен без создания новых поколений функциональных материалов, получаемых на основе синтезированных химических соединений и их композиций. Большие возможности для получения веществ с разнообразными физико-химическими свойствами представляют гетеробиметаллические смешаннолигандные координационные соединения. Они используются в качестве молекулярных и ионных предшественников, катализаторов, аналитических реагентов, термочувствительных пигментов.

Для получения полифункциональных материалов интерес представляют гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом.

Синтезы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом условно можно отнести к «генеалогическим». В таких синтезах получаются продукты, строение и состав которых связаны со строением и составом исходных веществ [1, 2]. Это, прежде всего, обусловлено использованием в синтезах инертного комплексного иона $[Cr(NCS)_6]^{3-}$, благодаря которому можно проследить генеалогические связи между продуктами реакции и исходными веществами. Вместе с тем, крупные ионы – осадители используются в «равновесных» вариантах синтеза.

Объемный инертный гекса(изотиоцианато)хромат(III)-ион дает возможность из системы лабильных комплексов в растворе выделить в осадок соединения лантаноидов. Для синтеза выбраны хлориды или нитраты РЗЭ, то есть соли с анионами сильных кислот, являющимися слабыми донорами электронов, для устранения их конкуренции за место во внутренней координационной сфере комплексов. В органическом лиганде ϵ -капролактаме отрицательный заряд в большой степени локализован на атоме кислорода, являющемся донорным. В то же время семичленный цикл молекулы ϵ -C₆H₁₁NO создает определенные стericкие препятствия к комплексообразованию и известные комплексы металлов с ϵ -капролактамом, несмотря на его доступность как крупнотоннажного продукта химической промышленности, весьма немногочисленны.

Синтезы комплексов лантаноидов выполнены по следующей методике. При смешивании умеренно концентрированных водных растворов 5,89 г (0,01 моль) соединения K₃[Cr(NCS)₆]·4H₂O

и 9,05 г (0,08 моль) ϵ -капролактама в интервале pH 4-6 с последующим добавлением 0,01 моль водного раствора хлорида или нитрата лантаноида (III) выпадали бледно-сиреневые мелкокристаллические осадки. Полученные осадки отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали на воздухе. Выход составил 69-75%.

Наилучшие кристаллы обнаружены для гекса(изотиоцианато)хромата(III) комплекса неодима (III) с ϵ -капролактамом, который образует кристаллы триклинической сингонии, пространственной группы Р $\bar{1}$ [3]. Кристаллографические характеристики соединения приведены в табл. 1.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры [Nd(ϵ -C₆H₁₁NO)₈][Cr(NCS)₆]

Формула	C ₅₄ H ₈₈ CrN ₁₄ NdO ₈ S ₆
Мол. масса, г/моль	1449,98
Температура, К	90,0(2)
Излучение (λ , Å)	MoK _a (0,71073)
Сингония	триклиническая
Пр. гр.	P $\bar{1}$
Z	2
a, Å	14,2438(6)
b, Å	14,5641(6)
c, Å	17,0308(7)
α , град.	92,5180(10)
β , град.	91,0130(10)
γ , град.	108,6020(10)
V, Å ³	3343,3(2)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,440
μ , мм ⁻¹	1,177
F(000)	1508
Размеры кристалла, мм	0,24 × 0,24 × 0,15

Анион $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ имеет типичное строение с октаэдрической координацией атома хрома. Связь «жесткой» кислоты Cr³⁺ с роданидной группой осуществляется через «жесткий» атом азота. То есть, анион изотиоцианатный, что находится в соответствии с концепцией ЖМКО [4].

Координационный полиэдр иона неодима(III) представляет собой искаженную квадратную антипризму, в которой неодим находится в окружении восьми атомов кислорода полностью упорядоченных ϵ -капролактамовых лигандов. Длины связей Nd-O находятся в пределах 2,37-2,54 Å. Строение катиона [Nd(ϵ -C₆H₁₁NO)₈]³⁺ показано на рис. 1. NH-группы органических лигандов вовлечены в водородные связи.

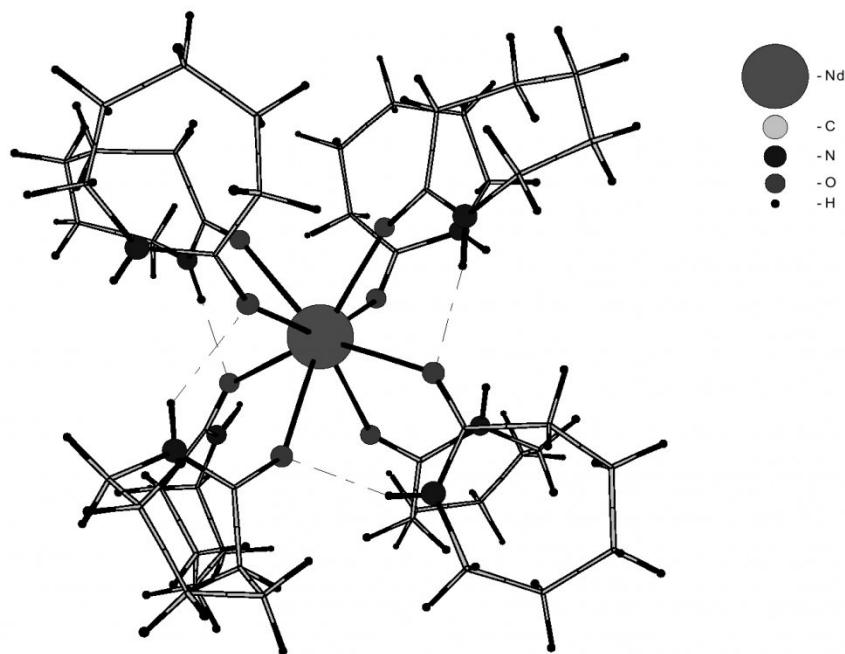


Рис.1. Катион $[Nd(\varepsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8]^{3+}$. Внутримолекулярные водородные связи NH...O показаны пунктиром

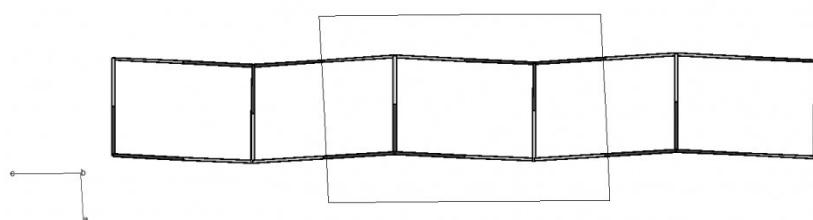


Рис. 2. Топология водородных связей. Точки символизируют центры тяжести катионов и анионов, палочки – водородные связи. Получаются две параллельные "ленты"

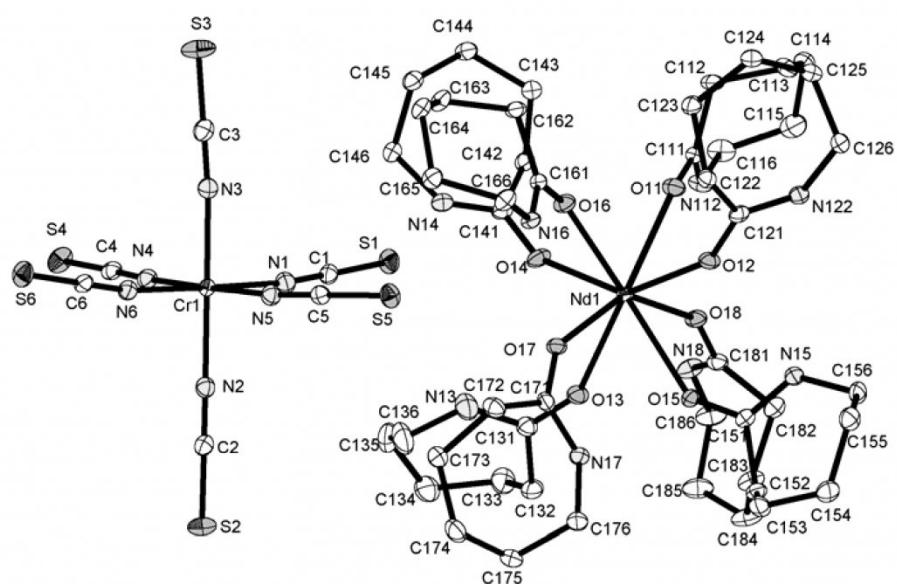


Рис. 3. Строение и нумерация атомов в координационном соединении состава $[Nd(\varepsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$

Таблица 2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $[Er(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$

Формула	$C_{54}H_{88}CrErN_{14}O_8S_6$	$b, \text{\AA}$	22,3406(11)
Мол. масса, г/моль	1473,00	$c, \text{\AA}$	23,7155(10)
Температура, К	90,0(2)	$a, \text{град.}$	90
Излучение ($\lambda, \text{\AA}$)	MoK α (0,71073)	$\beta, \text{град.}$	107,687(2)
Сингония	моноclinная	$\gamma, \text{град.}$	90
Пр. гр.	$C2/c$	$V, \text{\AA}^3$	20002,9(16)
Z	12	$\rho_{\text{выч}}, \text{г}/\text{см}^3$	1,467
$a, \text{\AA}$	39,627(2)	$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,661
F(000)			9144
Размеры кристалла, мм			$0,116 \times 0,100 \times 0,097$
Область сбора данных по θ , град.			1,06–27,50
Интервалы индексов отражений			$-46 \leq h \leq 50, -28 \leq k \leq 29, -30 \leq l \leq 30$
Измерено отражений			83013
Независимых отражений			22829
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$			14450 (Rint=0.0650)
Метод уточнения			полноматричный МНК по F2
Число уточняемых параметров			1139
R1 (I > 2 $\sigma(I)$)			0,0449
wR ² (все отражения)			0,1007
GooF (все отражения)			1,023
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{\AA}^3$			-1,756/2,558

Топология водородных связей представлена на рис.2. Очевидно, что с точки зрения водородных связей структура цепочечная.

Строение и нумерация атомов в комплексе $[Nd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ представлены на рис. 3. Образование ионного комплекса является результатом «жестко-жесткого» взаимодействия Nd^{3+} и Cr^{3+} [5].

Несмотря на то, что метод получения моно-

кристаллов комплекса эрбия(III) тот же, что и для соединений неодима(III) и европия(III), обнаружена другая структура: сингония моноклинная, пространственная группа C2/c (табл. 2) [6].

PCA показал, что соединение ионного типа, состоит из катионов $[Er(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8]^{3+}$ и анионов $[Cr(NCS)_6]^{3-}$. В элементарной ячейке находятся два кристаллографически независимых катиона и аниона.

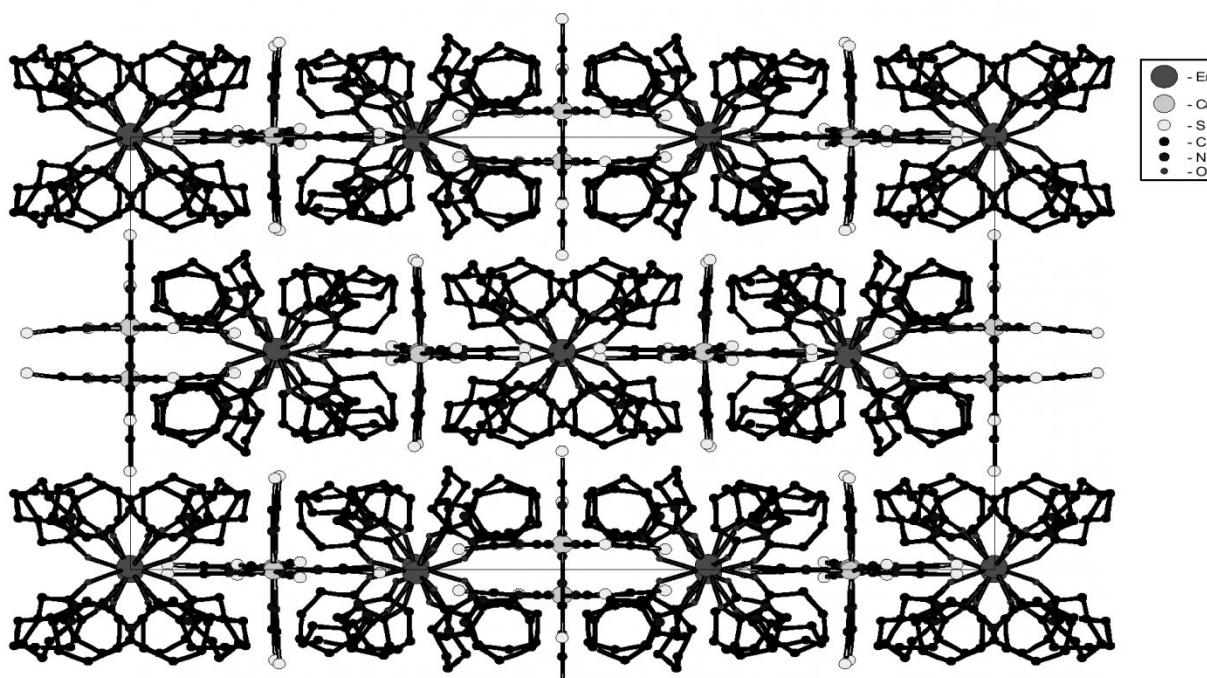


Рис.4. Общий вид структуры $[Er(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$. Атомы водорода не показаны для ясности

Таблица 3. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры
 $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

Формула	$\text{C}_{30}\text{H}_{55}\text{CrLuN}_{10}\text{O}_{9,50}\text{S}_6$	$b, \text{\AA}$	12,3650(3)
Мол. масса	1127,17	$c, \text{\AA}$	18,3506(5)
Температура, К	100,0(2)	$\alpha, \text{град.}$	91,3200(10)
Излучение ($\lambda, \text{\AA}$)	$\text{MoK}_\alpha (0,71073)$	$\beta, \text{град.}$	108,6640(10)
Сингония	триклинная	$\gamma, \text{град.}$	112,4460(10)
Пр. гр.	P\bar{T}	$V, \text{\AA}^3$	2343,45(10)
Z	2	рвич, $\text{г}/\text{см}^3$	1,597
a, \AA	11,9604(3)	$\mu, \text{мм}^{-1}$	2,650
F(000)			1144
Размеры кристалла, мм			$0,25 \times 0,16 \times 0,10$
Область сбора данных по θ , град.			1,19–27,50
Интервалы индексов отражений			$-15 \leq h \leq 15, -11 \leq k \leq 16, -23 \leq l \leq 21$
Измерено отражений			21076
Независимых отражений			10680
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$			9839 (Rint=0,0199)
Метод уточнения			полноматричный МНК по F2
Число уточняемых параметров			559
R1 ($I > 2\sigma(I)$)			0,0299
wR ² (все отражения)			0,0817
GooF (все отражения)			1,051
Остаточная электронная плотность (min/max), $\text{e}/\text{\AA}^3$			-1,256/2,142

Координационным полиэдром Er^{3+} для обоих независимых катионов является квадратная антипризма, образованная восемью атомами кислорода ϵ -капролактамовых лигандов. Общий вид структуры комплекса $[\text{Er}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ представлен на рис. 4.

Несмотря на различную симметрию кристаллов, молекулярные структуры всех комплексов ионного типа.

Для изучения возможности получения других комплексов при взаимодействии тех же самых исходных веществ в водном растворе были изменены условия синтеза гекса(изотиоцианато)хромата(III) комплекса лютеция(III) с ϵ -капролактомом.

Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ионного типа, состоит из комплексных катионов $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ и анионов $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 3.

При изучении кристаллической структуры гидрата гекса(изотиоцианато)хромата(III) тетраакватетра(ϵ -капролактам) лютеция(III) установлено, что координационный полиэдр атома лютеция представляет собой искаженную квадратную антипризму, в вершинах которой атомы кислорода молекул $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ и воды (рис. 5). Длины связей Lu-O находятся в интервале 2,232–2,396 \AA , KЧ(Lu) = 8.

Фрагмент структуры комплекса $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ представлен на рис.

6, упаковка атомов в структуре – на рис. 7. Окружение аниона $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ катионами $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ в структуре комплекса показывает, как две группы из трех изотиоцианат-ионов связаны каждой с тремя комплементарными им аква-лигандами комплексного катиона лютеция(III), образуя «фонарик».

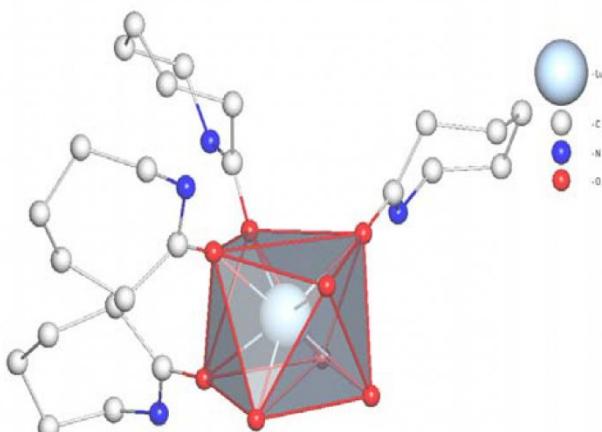


Рис. 5. Координационный полигон атома лютеция. Все ϵ -капролактамовые лиганды упорядочены

Гидрат гекса(изотиоцианато)хромат(III) тетраакватетра(ϵ -капролактам) лютеция(III) имеет физико-химические характеристики, отличные от гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом.

Таким образом, при изменении условий синтеза из смеси водных растворов солей лантаноидов(III), гекса(изотиоцианато)хромата(III) калия и ϵ -капролактама, взятых в определенных мольных соотношениях, помимо соединений состава $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ и $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, представленных в данной работе,

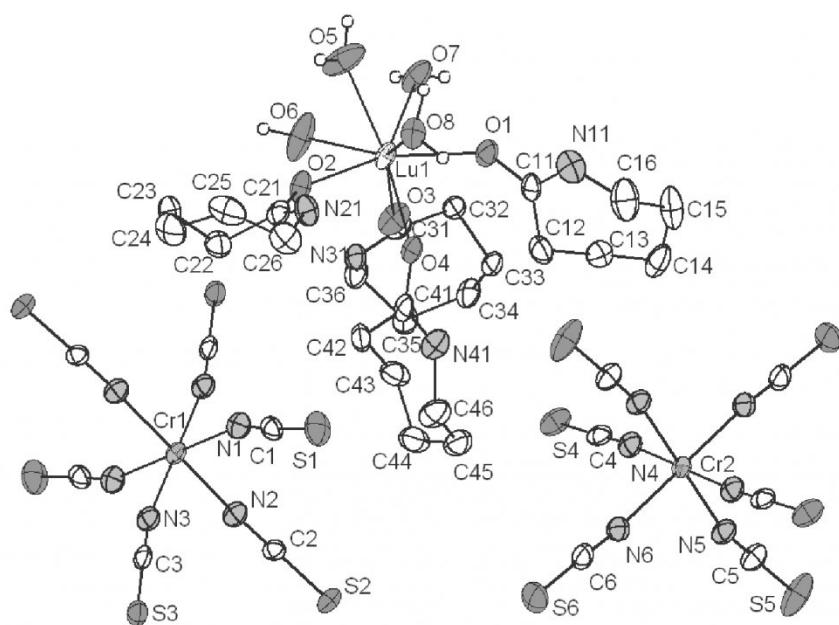


Рис. 6. Фрагмент структуры комплекса $[Lu(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_4(H_2O)_4][Cr(NCS)_6]$.

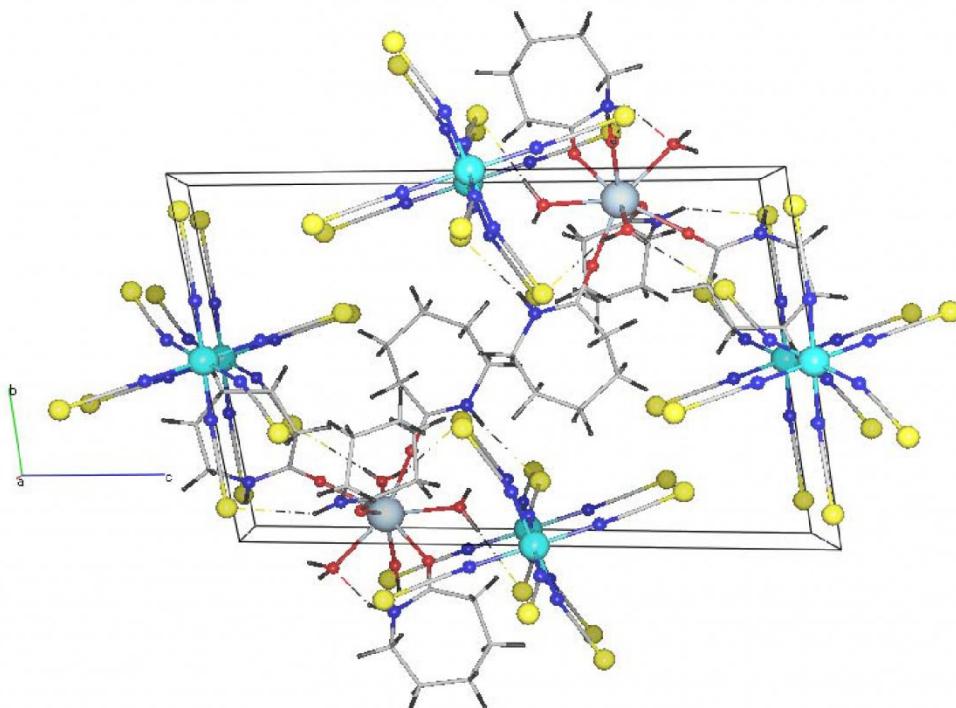


Рис. 7. Упаковка атомов в структуре комплекса $[Lu(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_4(H_2O)_4][Cr(NCS)_6]$, вид вдоль оси a . Водородные связи показаны пунктиром. Каждый катион связан с 5 анионами, каждый анион – с 4 катионами

по-видимому, могут быть получены и другие комплексы, содержащие эти же фрагменты в своем составе, причем возможны изменения в составе катиона и количества сольватных молекул H_2O или $\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO$,

в то время как инертный анион $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ является устойчивым и в условиях синтезов его изменений не происходит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кукушкин, В. Ю. Теория и практика синтеза координационных соединений. / В. Ю. Кукушкин, Ю. Н. Кукушкин. - Л. : Наука, 1990. - 264 с.

2. Костромина, Н. А. Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. - М. : Высш.шк., 1990. – 432 с.
3. Cherkasova, E. V. Synthesis and crystal structure of octa(ϵ -caprolactam)neodymium(III) hexa(isothiocyanate)chromate(III) / E. V. Cherkasova, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, N. V. Podberezhskaya, T. G. Cherkasova // Inorg. Chem. Commun., 2006. - V. 9. - № 1. - P. 4-6.
4. Голуба, Ф. М. Химия псевдогалогенидов / Под ред. Ф. М. Голуба, Х. Келера, В. Скопенко. - Киев: Вища шк., 1981. - 360 с.
5. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии / А. Д. Гарновский, А. П. Садименко, О. А. Осипов, Г. В. Цинцадзе. - Ростов Н/Д: Изд-во Ростовск. ун-та, 1986. - 272 с.
6. Oktakis(ϵ -caprolactam-kO)erbium (III) hexaisothiocyanatochromate (III) / E. V. Cherkasova, T. V. Peresypkina, A. V. Virovets, N. V. Podberezhskaya, T. G. Cherkasova // Acta Crystallogr. Sect. C.: Cryst. Struct. Comm., 2007. - V. 63. - P.m195-m198.
7. Кукушкин, Ю. Н. Химия координационных соединений. - М.: Высш. шк., 1985. - 455 с.

□ Авторы статьи:

Черкасова
Елизавета Викторовна
- канд.хим.наук, доц. каф. химии и
технологии неорганических веществ
КузГТУ
, e-mail: chev.htrv@kuzstu.ru

УДК 54-386:546.494.654:547.318

А.В. Тихомирова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татаринова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАЙОДОМЕРКУРАТА(II) КОМПЛЕКСА ЛАНТАНА(III) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

Интерес к тетрайодомеркуратам комплексов металлов с органическими лигандами основан, прежде всего, на многообразии структур, которые возможно получить из одних и тех же реагентов, а также на том, что некоторые координационные соединения ртути проявляют термохромные свойства [1, 2]. Выбор ϵ -капролактама в качестве лиганда обусловливается его доступностью как крупнотоннажного продукта химической промышленности. Вместе с тем, согласно Кембриджской базе структурных данных (**КБСД**), комплексы металлов с ϵ -капролактамом весьма немногочисленны [3].

Цель данной работы – получение, изучение строения и свойств тетрайодомеркурата(II) комплекса лантана(III) с ϵ -капролактамом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использованы гексагидрат нитрата лантана(III), ϵ -капролактам марок «х.ч.» и тетрайодомеркурат(II) калия, синтезированный по методике [4].

Комплекс выделен в виде бледно-жёлтого мелкокристаллического порошка при смешении 1,25M водных растворов тетрайодомеркурата(II) калия и ϵ -капролактама в интервале pH 5–7 с последующим добавлением раствора нитрата лантана(III). Мольное соотношение компонентов $\text{La}^{3+}:[\text{HgI}_4]^{2-}:\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}=1:3:8$. Необходимо соблюдать данный интервал pH и описанный порядок сливания, чтобы избежать образования ионных комплексов тетрайодомеркурат-иона с катионом

капролактамия при более низких значениях кислотности среды.

Состав комплекса установлен химическим анализом на компоненты. Содержание лантана определено гравиметрически, осаждением в виде оксалата, углерода и водорода – сжиганием навески в токе кислорода, ртути – взвешиванием в виде йодида ртути(II).

Для решения вопроса координации органического лиганда в комплексе был использован ИК-спектроскопический метод. ИК спектр соединения снят на инфракрасном Фурье-спектрометре Perkin-Elmer 2000 для образцов в виде таблеток с матрицей КВг.

Для подтверждения индивидуальности полученного соединения проведён рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН-УМ1 на CuK α -излучении. Плотность определена пикнометрическим методом в толуоле [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным гравиметрического исследования:

	La	C	H	Hg
найдено, %	5,05;	21,63;	3,42;	20,93;
Для $[\text{La}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8]_2[\text{HgI}_6]_3$				
вычислено, %	4,98;	20,65;	3,56;	21,58.

В ИК-спектре комплекса (рис.1) наблюдается смещение $\nu(\text{CO})$ ϵ -капролактама (1667 cm^{-1}) в низкочастотную область (1629 cm^{-1}), что свидетельствует о координации органического лиганда с комплексообразователем через атом кислорода [5].