

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 54-386:[546.654+546.76]:547-32+547-305

И.В. Исакова

### ТЕТРА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ДИАММИНХРОМАТЫ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА(III) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

В настоящее время в химии широко развиваются исследования, связанные с получением различных функциональных материалов из соединений-предшественников -двойных комплексных соединений, состоящих из комплексного катиона и комплексного аниона, где центральными атомами являются разные металлы. Для успешного развития данного направления необходимо иметь фундаментальную информацию о строении, свойствах и реакционной способности комплексов [1]. Возможности использования соли Рейнеке  $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , как анионного комплекса, в прямом синтезе гетеробиметаллических соединений хрома изучены не достаточно. Установлено, что в зависимости от характера системы соль Рейнеке может выступать как в качестве источника металлолигандов, так и источника хрома [2]. Диметилсульфоксид (ДМСО) является исключительным по свойствам апротонным биполярным растворителем, в котором водородная связь отсутствует, и следовательно, сольватация

(I) и ДМФА (II). Исходными веществами для синтеза являлись  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ДМСО и ДМФА.

Комплексы I, II получали по схеме: вначале смешивали водные растворы нитрата лантана (0,125M) и соли Рейнеке (0,125M) в объемном соотношении 1:3 при pH 6, а затем к полученной смеси растворов по каплям добавляли органический лиганд, для I- ДМСО, II-ДМФА до выпадения осадков. Образовавшиеся осадки отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Состав комплексных соединений установлен химическим анализом на компоненты. Содержание лантана определено гравиметрически в виде оксалатов [4],  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$  -иона осаждением нитратом серебра [5]. Определение в составе количества углерода и водорода – по стандартной методике сжиганием навески в токе кислорода [6]. Полученные результаты приведены в таблице. По данным химического анализа соединения имеют

#### Результаты химического анализа комплексов I, II

	La	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$	C	H
Найдено, % :	6,30	45,00	21,27	4,27
Для $\text{C}_{38}\text{H}_{96}\text{Cr}_3\text{La N}_{18}\text{O}_{13}\text{S}_{25}$ вычислено, % :	6,58	45,22	21,61	4,55
Найдено, % :	6,60	46,10	27,93	5,12
Для $\text{C}_{51}\text{H}_{109}\text{Cr}_3\text{La N}_{31}\text{O}_{13}\text{S}_{12}$ вычислено, % :	6,79	46,69	29,95	5,34

анионов сильно ослабляется. Как правило, катионы по своим размерам гораздо меньше анионов, что приводит к более сильному ион-дипольному взаимодействию ДМСО с катионами. Вследствие высокой диэлектрической постоянной ДМСО притяжение катиона к аниону, то есть склонность к ассоциации, весьма мало. Таким образом, ДМСО избирательно сольватируя катион соли, способствует реакциям, в которых активную роль играют анионы [3]. Диметилформамид (ДМФА) относится к другому классу органических соединений, являясь функциональным производным карбоновой муравьиной кислоты, широко применяемым на практике биполярным апротонным растворителем.

Цель данной работы – синтез, изучение строения и свойств новых тетра(изотиоцианато) диамминхроматов(III) комплексов лантана(III) с ДМСО

состав  $[\text{La}(\text{ДМСО})_9][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 4\text{ДМСО}$  (I) и  $[\text{La}(\text{ДМФА})_9][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 4\text{ДМФА}$  (II).

Комплексы устойчивы при хранении на воздухе, растворимы в воде, этиловом спирте, растворе аммиака, ацетонитриле, ацетоне, разлагаются минеральными кислотами ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ), не растворимы в четыреххлористом углероде, изопропиловом спирте, толуоле.

Способы координации лигандов с комплексобразователями установлены ИК-спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения лигандов [7]. ИК-спектры соединений зарегистрированы в области частот 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  на ИК Фурье- спектрометре Инфралюм-ФТ 801, образцы для съемки готовили в виде таблеток с матрицей КВг. ИК-спектры соединений I и II приведен на рис.1,2. В состав полученных соединений входят комплексные катионы, содержащие

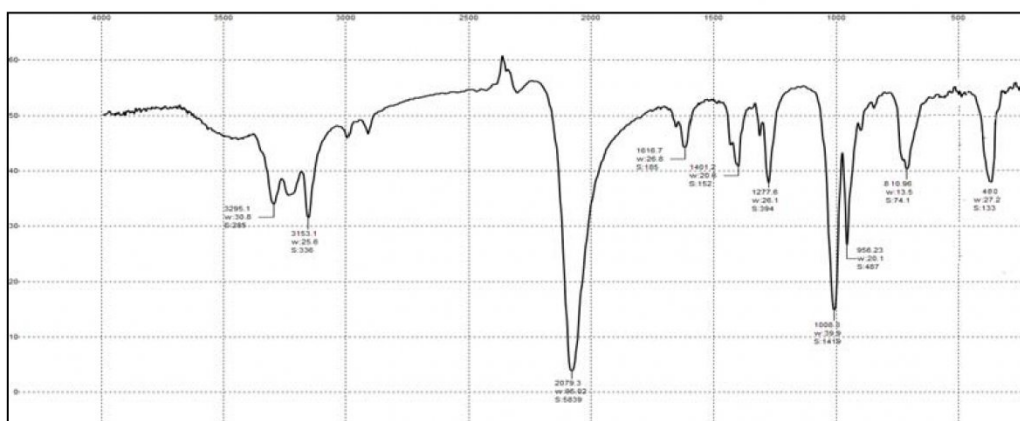


Рис.1. ИК-спектр пропускания комплекса состава  $[La(DMCO)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_3 \cdot 4DMCO$

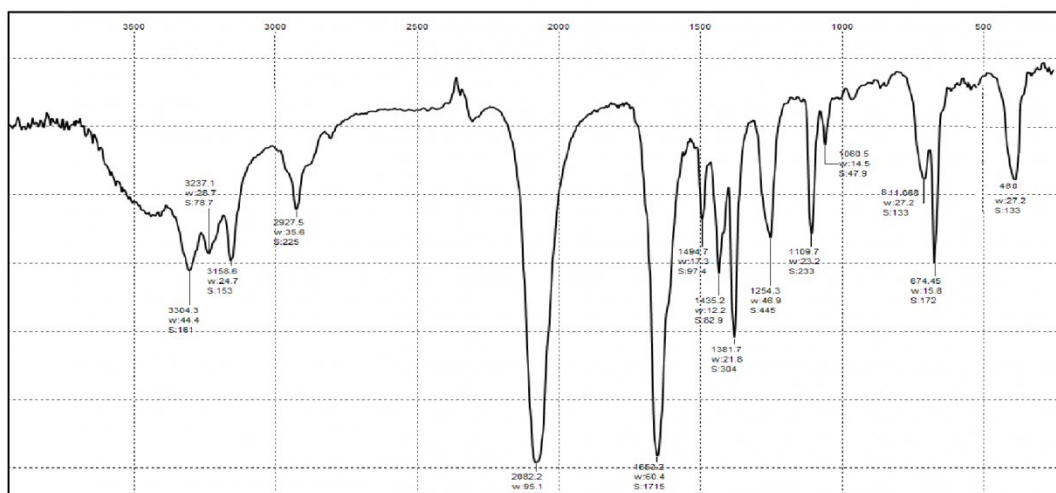


Рис.2. ИК-спектр пропускания комплекса состава  $[La(DMFA)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_3 \cdot 4DMFA$

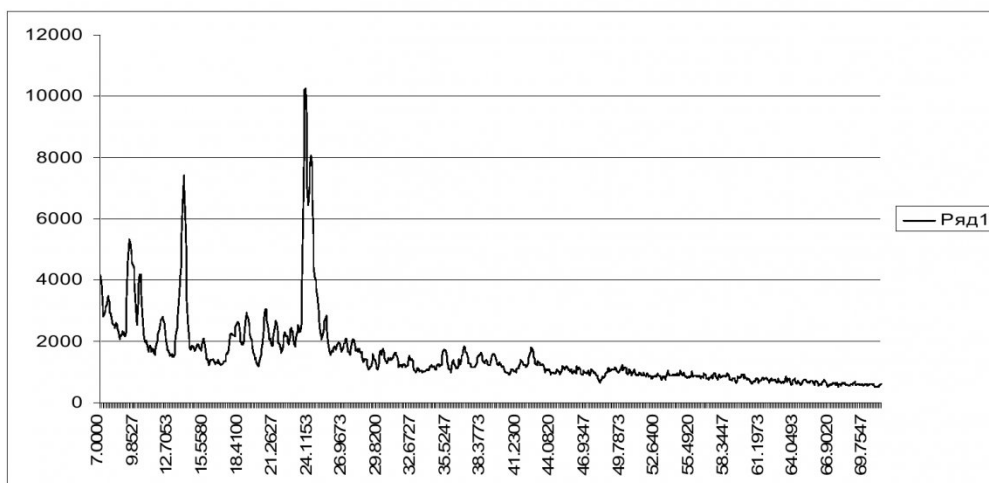


Рис.3. Рентгенограмма комплекса состава  $[La(DMCO)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_3 \cdot 4DMCO$

DMCO и DMFA и комплексные анионы с амбидентантным тиоцианатным лигандом. Наиболее важной в аналитическом плане для DMCO является положение полосы поглощения группы S=O и для DMFA – карбонильной группы. В комплексе I наблюдается смещение полос валентных колебаний группы S=O ( $1062 \text{ см}^{-1}$ ) в низкочастотную область на  $54 \text{ см}^{-1}$ , в комплексе II – валентных колебаний группы C=O ( $1715 \text{ см}^{-1}$ ) в низкочастотную область на  $62 \text{ см}^{-1}$ , что отражает понижение кратности связи S=O и C=O в результате смешения

$\pi$ -электронов к атому кислорода при образовании координационной связи с ионом лантана(III).

Способ координации роданидной группы определяется положением частот  $\nu(CN)$ ,  $\nu(CS)$  и  $\delta(NCS)$  [8]. Значения  $\nu(CN)$  в комплексах находятся в интервале  $2079\text{--}2080 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об отсутствии тиоцианатных мостиков, как это и предполагалось при «жестко-жестком» взаимодействии в соответствии с концепцией Пирсона [8]. Повышение частот  $\nu(CS)$  до  $810 \text{ см}^{-1}$  (ион

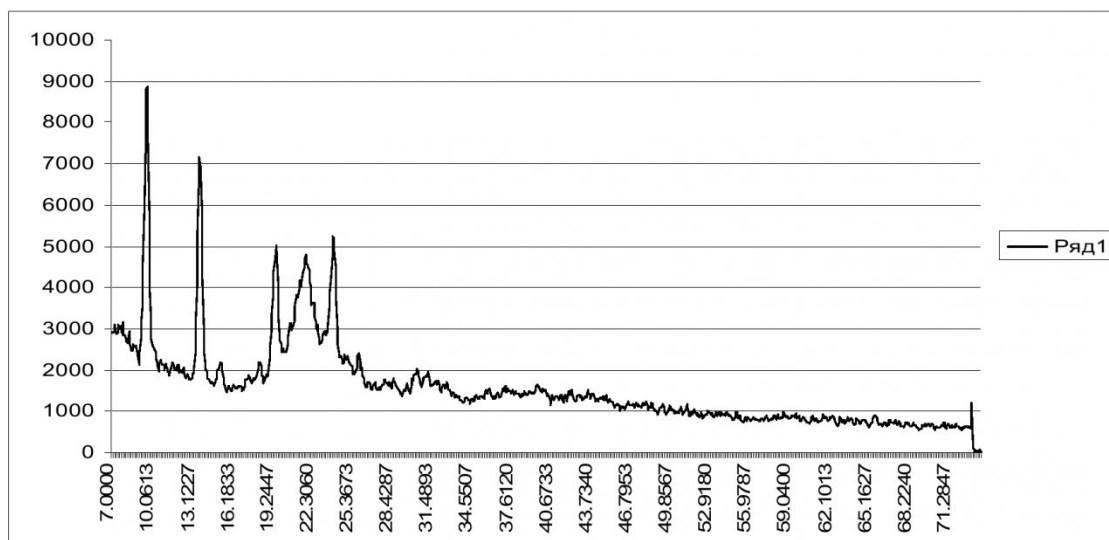


Рис.4. Рентгенограмма комплекса состава  $[La(ДМФА)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 4ДМФА$

$NCS^-$  имеет значение  $\nu(CS) = 744 \text{ см}^{-1}$  [9] характеризует координацию с комплексообразователем через атомы азота. Положение полосы деформационных колебаний  $NCS$ -группы является дополнительной информацией при определении N- или S- координации. В изотиоцианатных соединениях (N-связывание) эта полоса лежит в интервале 470-490  $\text{см}^{-1}$ , а в тиоцианатных (S-связывание) – в пределах 410-460  $\text{см}^{-1}$ . Так как в полученных веществах значения  $\delta(NCS)$  находятся в интервале 480  $\text{см}^{-1}$ , то комплексы относятся к изотиоцианатным, то есть связь  $NCS$ -группы с ионом  $Cr^{3+}$  осуществляется через атом азота.

Для подтверждения индивидуальности полученных соединений проведен их рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН-3М на  $CuK\alpha$ -излучении. Рентгенограммы комплексов **I**, **II** представлены рис. 3 и 4. Выполнен расчет меж-

плоскостных расстояний  $d$  (Å) в соответствии с полученными данными. Анализируя рентгенографические картины полученных комплексов можно отметить, что наиболее интенсивные линии на рентгенограммах комплексов сосредоточены в области малых углов. Большое количество линий и характер их распределения характеризует кристаллы к низшей категории.

Таким образом, ИК-спектроскопическим методом установлено, что комплексы являются изотиоцианатными, а координация органического лиганда с катионами металлов осуществляется через атом кислорода ДМСО и ДМФА. Анализ дифрактометрических характеристик не выявил наличия примесей исходных реагентов, тем самым подтвердил индивидуальность полученных соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2004. Т.73. № 9. С. 899.
2. Семенова В.В., Нестерова О.В., Козкоз В.Н. Соль Рейнке в прямом синтезе гетерометаллических комплексов хрома. // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 156.
3. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. -М.: Высш.шк., 1985. 455с.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. - М.: Химия, 1965. - 975с.
5. Shukla P.R. Characterization of some copper(I) and silver(I) complexes containing tetraisothiocyanato-N-diamminechromate(III)/ P.R. Shukla, V.B.Awasthi// J. Indian Chem. Soc. – 1989.-V.51, №10.- P.898-899.
6. Терентьев А.П. Органический синтез. М.: Изд-во МГУ, 1966. 408 с.
7. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1991. 536с..
8. Гарновский А.Д. и др. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. Ростов н/Д: Изд-во Ростовск.ун-та. 1986. 272с.
9. Химия псевдогалогенидов / Под ред. Голуба А.М., Келера Х.. Киев: Вища шк., 1981.360с

□ Автор статьи:

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