

4. Костромина Н. А. Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. – М. : Выш. шк., 1990. – 432 с.

□Авторы статьи:

Тихомирова Анастасия Владимировна - аспирант каф. химии и технологии неорганических веществ КузГТУ Тел: 8(3842) 62-16-56	Татаринова Эльза Семёновна – канд. хим. наук, доц. каф. химии и технологии неорганических веществ КузГТУ. Тел. 8(3842) 58-05-76 E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru
--	---

УДК 54-386:[54.669+546.763]:547-318

Е. В. Черкасова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА $[Lu(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

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 смешанно-лигандные 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. Инертный объемный гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анион способен из системы лабильных комплексов в растворе выделить в осадок соединения металлов. Амбидентатность аниона NCS⁻ предполагает разнообразие структурных типов тиоцианатов. Выбор ϵ -капролактама в качестве лиганда определяется его доступностью как крупнотоннажного продукта химической промышленности. Вместе с тем, комплексы металлов, в частности, лантаноидов, с ϵ -капролактамом весьма немногочисленны, структуры из изучены слабо. Причина, по-видимому, заключается в конформационной гибкости семичленного цикла молекулы ϵ -капролактама и, как следствие, тенденции к сильной разупорядоченности в кристалле. Кембриджский Банк структурных данных включает сведения о менее чем тридцати кристаллических структурах, содержащих ϵ -капролактам. Причем только десять из них – комплексы лантаноидов(III), в основном, церевой группы.

Ранее нами описано получение и рентгеноструктурное исследование гексаизотиоцианатохроматов(III) комплексов неодима [1] и эрбия [2] с ϵ -капролактамом, содержащих во внутренней координационной сфере иона лантаноида(III) только молекулы ϵ -капролактама. Цель данной работы заключалась в физико-химическом исследовании

биметаллического разнолигандного комплекса состава $[Lu(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

Вещество получено при смешивании водных растворов 0,589 г (0,01 моль) $K_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 0,905 г (0,08 моль) $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ в интервале pH 4-6 с последующим добавлением 0,469 г (0,001 моль) водного раствора $Lu(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, концентрации веществ подбирались таким образом, чтобы осадок сразу не выпадал. Полученный раствор помешался на два месяца в холодильник при температуре 278 К для замедления испарения с целью получения кристаллов.

Синтезировано вещество бледно-сиреневого цвета, имеющее состав:

Найдено, %: Lu – 15,37; Cr – 4,45; C – 31,70; H – 4,81;

Для $C_{30}\text{H}_{55}\text{CrLuN}_{10}\text{O}_{9,50}\text{S}_6$ вычислено, %: Lu – 15,52; Cr – 4,61; C – 31,96; H – 4,92.

Химический анализ выполнен по следующей методике.

Отделение хрома от лютения проводили в щелочной среде (pH 8), предварительно окислив Cr(III) до Cr(VI). Для этого водный раствор исследуемой соли (0,2 г в 200 мл воды) нагревали до кипения, небольшими порциями добавляли концентрированные растворы аммиака и пероксида водорода и кипятили до перехода окраски из зеленой в желтую. После этого для полного окисления Cr(III) добавляли еще несколько капель растворов аммиака и пероксида водорода и кипятили 20-30 мин.

Образовавшийся осадок $Lu(\text{OH})_3$ отделяли от раствора фильтрованием, растворяли в разбавленной соляной кислоте, раствором аммиака доводили pH до 5, нагревали, осаждали $Lu(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ насыщенным раствором щавелевой кислоты и оставляли на несколько часов для кристаллизации. Затем осадок отфильтровывали, промывали 2%-ным раствором $H_2\text{C}_2\text{O}_4$ и прокаливали при температуре выше 700°C [3]. При этом получали $Lu_2\text{O}_3$.

Содержание хрома(VI) определяли спектрофотометрически с помощью калибровочной кри-

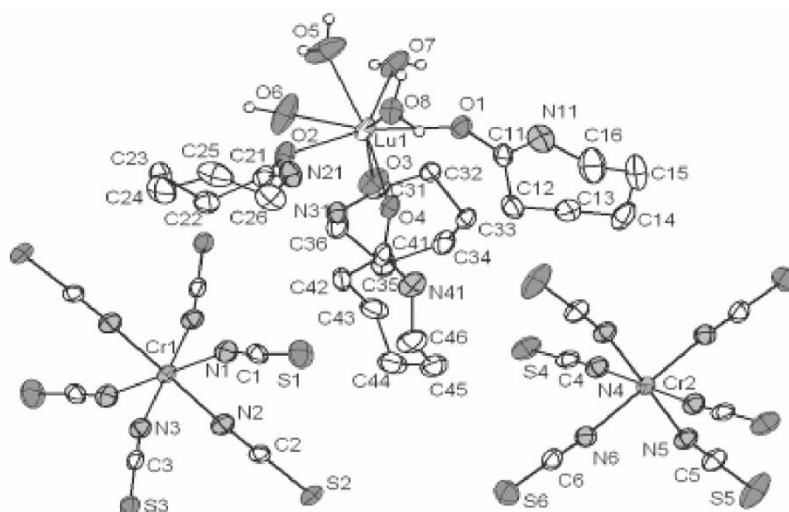


Рис. 1. Фрагмент структуры комплекса $[Lu(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_4(H_2O)_4][Cr(NCS)_6]$

вой, построенной для серии стандартных растворов K₂CrO₄ при $\lambda_{\max}=364$ нм [4]. Измерения проводили на концентрационном фотоэлектрическом колориметре КФК-2.

Содержание углерода и водорода определяли методом пиролитического сжигания навески в быстром токе кислорода в кварцевой трубке при 900°C, в условиях, обеспечивающих достаточно длительный и полный контакт вещества, его паров и продуктов разложения с горячим кислородом. Углерод при этом количественно окисляется до оксида углерода (IV), а водород – до воды. Газообразные CO₂ и H₂O поглощали в U-образных трубках, заполненных поглотителем воды – безводным перхлоратом магния –ангидроном и щелочным поглотителем оксида углерода (IV) – аскаритом, которые затем взвешивали на аналити-

ческих весах [5, 6]. Относительная ошибка определения содержания углерода составляла 0,25%, водорода – 0,4%.

Основные частоты полос поглощения в ИК спектре (инфракрасный Фурье-спектрометр Scimilal FTS 2000, область частот 4000–400 cm^{-1} , таблетки в матрице KBr): $\nu(\text{OH})=3300,2$; $\nu(\text{NH})=3196,2$; $\nu(\text{CN})=2093,3$; $\nu(\text{CO})=1621,2$; $\nu(\text{CS})=827,1$; $\delta(\text{CS})=481,4 \text{ cm}^{-1}$. Приведенные значения характеризуют изотиоцианатный комплекс, содержащий молекулы воды, в котором органические лиганды связаны с комплексообразователем через атомы кислорода карбонильных групп.

Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение $[Lu(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_4(H_2O)_4][Cr(NCS)_6] \cdot 1,5H_2O$ ионного типа, состоит из комплексных катионов $[Lu(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_4(H_2O)_4]^{3+}$ и анионов

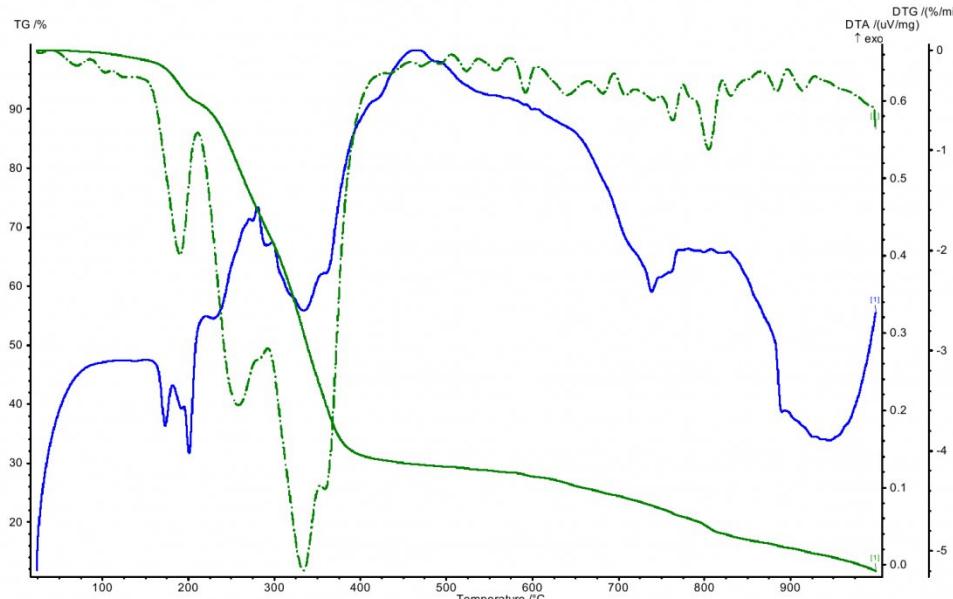


Рис. 2. Кривые нагревания комплекса состава $[Lu(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_4(H_2O)_4][Cr(NCS)_6] \cdot 1,5H_2O$ в токе гелия

$[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ [7]. Установлено, что координационный полиздр атома лютеция представляет собой искаженную квадратную антипризму, в вершинах которой атомы кислорода молекул $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ и воды. Длины связей Lu-O находятся в интервале 2,232-2,396 Å, КЧ(Lu) = 8.

В катионах обнаружены между лигандами слабые внутримолекулярные водородные связи NH...O(H₂), расстояния H...O составляют 2,22 Å, длина связи N...O равна 3,025 Å, угол NH...O = 151°.

Координационное окружение атома хрома – слабо искаженный октаэдр, расстояния Cr-N варьируют в пределах 1,993-2,015 Å.

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. 1.

Соединение состава $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6]\cdot1,5\text{H}_2\text{O}$, в котором в качестве лигандов в катионе наряду с молекулами $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ присутствуют молекулы воды получается, по нашему мнению, благодаря длительным условиям кристаллизации из водного раствора, что приводит к замещению во внутренней координационной сфере катиона четырех молекул ϵ -капролактама на четыре молекулы воды, имеющие меньшие размеры и стерически более приемлемые для иона Lu³⁺ с его сравнительно малыми размерами по отношению к другим ионам лантаноидов(III). Наличие сольватных молекул воды в составе комплекса также объясняется длительной кристаллизацией из водного раствора.

Сесквигидрат 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.

Термический анализ соединения в токе гелия (рис. 2) показал, что он имеет меньшую термическую устойчивость по сравнению с комплексами $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$. Разложение вещества начинается уже при температуре порядка 150-155 °C, при этом теряется 2,38 % массы исходного образца (вычислено 2,40 %), что соответствует отщеплению сольватированных 1,5 молекул H₂O. Затем до температуры 212,5 °C отщепляются координированные молекулы воды, потеря массы составляет 6,40 % (вычислено 6,39 %). При более высоких температурах происходит отщепление и разложение молекулы $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, а затем – аниона $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$. Характер кривых нагревания комплекса лютеция(III) при температурах выше 200 °C сходен с кривыми термического разложения соединений состава $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

Таким образом, при изменении условий синтеза из смеси водных растворов нитрата лютеция(III), гекса(изотиоцианато)хромата(III) калия и ε-капролактама, взятых в определенных мольных соотношениях, помимо соединения $[\text{Lu}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6]\cdot1,5\text{H}_2\text{O}$, представленного в данной работе, 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 H₂O или ε-C₆H₁₁NO, в то время как инертный анион $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ является устойчивым и в условиях синтезов его изменений не происходит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cherkasova E. V. Synthesis and crystal structure of octa(ϵ -caprolactam) neodimium(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.
- Cherkasova E. V. Octakis(ϵ -caprolactam-kO) erbium(III) hexaisothiocyanatechromate(III)/ E. V. Cherkasova, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, N. V. Podberezhskaya, T. G. Cherkasova // Acta Crystallogr. Sect. C.: Cryst. Struct. Comm. - 2007. V. 63. - P. m195-m198.
- Шарло Г. Методы аналитической химии. - М. : Химия, 1965. – 975 с.
- Уильямс У. Дж. Определение анионов. Справочник. - М.: Химия, 1982. -642с.
- Бобранский Б. Количественный анализ органических соединений. - М. : Госхимиздат, 1961. – 270 с.
- Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. - М.: Химия, 1975. - 223с.
- Черкасова Е. В. Сесквигидрат гекса(изотиоцианато)хромат(III) тетрааква(ϵ -капролактам) лютеция(III) / Е. В. Черкасова, А. В. Вировец, Е. В. Пересыпкина, Т. Г. Черкасова // Журн. неорган. химии. - 2009. - Т. 54. - № 2. – С. 315-320.

□ Автор статьи:

Черкасова
Елизавета Викторовна
– канд. хим. наук, доц.
каф. химии и технологии
неорганических веществ КузГТУ
тел. 8(3842) 58-05-76,
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru