

ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2020-6-32-39

УДК 54.386.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО РЯДА: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

MOLECULAR COMPLEXES OF THE FIRST TRANSITION METALS: SYNTHESIS AND STRUCTURE

Черкасова Татьяна Григорьевна,
доктор хим. наук, профессор, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru
Tatiana G. Cherkasova, Dr. Sc. in Chemistry, Professor,
Тихомирова Анастасия Владимировна,
канд. хим. наук, доцент, e-mail: tav.htnv@kuzstu.ru
Anastasia V. Tikhomirova, C. Sc. in Chemistry, Associate Professor,
Золотухина Наталья Анатольевна,
канд. хим. наук, доцент, e-mail: zna.htnv@kuzstu.ru
Natalia A. Zolotukhina, C. Sc. in Chemistry, Associate Professor,
Черкасова Елизавета Викторовна,
канд. хим. наук, доцент, e-mail: chev.htnv@kuzstu.ru
Elizaveta V. Cherkasova, C. Sc. in Chemistry, Associate Professor,
Татарина Эльза Семеновна,
канд. хим. наук, доцент, e-mail: tatarinovaes@kuzstu.ru
Elsa S. Tatarinova, C. Sc. in Chemistry, Associate Professor,
Баранцев Денис Александрович,
аспирант, e-mail: rkemche@yandex.ru
Denis A. Barantsev, postgraduate,

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28
T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo,
650000, Russian Federation

Аннотация:

Координационные соединения представляют собой очень обширный и разнообразный класс. Важнейшие процессы жизнедеятельности не обходятся без участия комплексных соединений сложного строения. Примерами могут служить инсулин, гемоглобин, витамин B12 и многие другие. В статье описаны условия синтезов, строение и физико-химические свойства координационных соединений некоторых металлов первого переходного ряда и лантаноидов с различными органическими лигандами: диметилсульфоксидом, диметилфлорамидом, ϵ -капролактамом, а также никотинамидом. Состав, строение и свойства соединений определены с помощью химических и физико-химических, аналитических методов. Для установления состава комплексов проведены химический и рентгенофлуоресцентный анализы. Определены их растворимость и устойчивость в различных растворителях. Строение веществ установлено с помощью методов ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов. Установлена координация лигандов к ионам-комплексобразователям. Вещества кристаллические, часть из них обладает полимерным, а часть – ионным строением. Ряд соединений, которые являются изоструктурными, показывает одинаковую дифракционную картину и закономерный сдвиг межплоскостных расстояний в зависимости от ионных радиусов элементов. Проведен сравнительный анализ зависимости строения биядерных комплексных соединений от электронного строения между металлов-комплексобразователей, а также от строения лигандов.

Ключевые слова: комплексные соединения, d- металлы, лантаноиды, диметилсульфоксид, диметилформамид, никотинамид, ε-капролактан, ЖМКО.

Abstract:

Coordination compounds are a very broad and diverse class. The most important processes of life are not complete without the participation of complex compounds of complex structure. Examples include insulin, hemoglobin, vitamin B12, and many others. The article describes the conditions of synthesis, structure, and physicochemical properties of coordination compounds of some first-transition metals and lanthanoids with various organic ligands: dimethylsulphoxide, dimethylformamide, ε-caprolactam, and nicotinamide. The composition, structure and properties of compounds are determined using chemical, physico-chemical, and analytical methods. Chemical and x-ray fluorescence analyses were performed to determine the composition of the complexes. Their solubility and stability in various solvents were determined. The structure of substances was determined using IR spectroscopy, x-ray diffraction and x-ray phase analysis. The coordination of the ligands to the ion-complexing agents was established. Substances are crystalline, some of them have a polymer structure, and some have an ionic structure. A number of compounds, being isostructural, show the same diffraction pattern and a regular shift of interplane distances depending on the ionic radii of the elements. A comparative analysis of the dependence of the structure of binuclear complex compounds on the electronic structure of complex-forming metals, as well as on the structure of ligands was performed.

Key words: complex compounds, d-metals, lanthanoids, dimethyl-sulfoxide, dimethylformamide, nicotinamide, ε-caprolactam, HSAB.

Выдающийся ученый-химик Константин Борисович Яцимирский говорил: «Комплексообразующие элементы являются организаторами жизни». И действительно, комплексы представляют собой очень обширный и разнообразный класс соединений сложного строения. В живых организмах присутствуют комплексные соединения биогенных металлов с белками, аминокислотами, порфиринами, нуклеиновыми кислотами, углеводами, макроциклическими соединениями. Важнейшие процессы жизнедеятельности протекают с участием комплексных соединений. Некоторые из них (гемоглобин, хлорофилл, гемоцианин, витамин B12 и др.) играют значительную роль в биохимических процессах. Многие лекарственные препараты содержат комплексы металлов. Например, инсулин (комплекс цинка), витамин B12 (комплекс кобальта), платинол (комплекс платины) и т.д. Поэтому изучение строения и свойств координационных соединений является актуальным вопросом [1-4].

Строение координационных соединений отличаются многообразием. Зависимость строения биядерных комплексных соединений от электронного строения металлов-комплексообразователей можно предположить на основе концепции ЖМКО.

Авторами синтезирован ряд координационных соединений:

- $Me(NA)_2Hg(SCN)_4$, где Me = Co(II) - **1**, Ni(II) - **2**, Cu(II) - **3**;
- $Me(L)_2Hg(SCN)_4$, где L = DMFA, DMSO, а Me = Co(II) - **4,5**, Ni(II) - **6,7**, Cu(II) - **8,9**, Fe(II) - **10,11**, Zn(II) - **12,13**, Cd(II) - **14,15**;
- $[Me(\epsilon-Cpl)_6][Hg_2I_6]$, где Me = Co(II) - **16**, Ni(II) - **17**, Mn(II) - **18**;
- $[Me(\epsilon-Cpl)_8]_2[Hg_2I_6]_3$, где Me = La(III) - **19**,

Ce(III) - **20**, Pr(III) - **21**, Nd(III) - **22**, Sm (III) - **23**;
- $[Me(\epsilon-Cpl)_8][Cr(NCS)_6]$, где Me = La(III) - **24**,
Ce(III) - **25**, Pr(III) - **26**, Nd(III) - **27**, Sm (III) - **28**.

Тетратиоцианатомеркураты(II) калия и натрия ($M_2[Hg(SCN)_4]$), тетраиодомеркурат(II) калия ($K_2[HgI_4]$), тетраизотиоцианатохромат (III) калия ($K_3[Cr(NCS)_6]$), используемые при синтезе, получены согласно известным методикам [5]. В качестве органических лигандов применялись диметилсульфоксид (DMSO), диметилформамид (DMFA), ε-капролактан (ε-Cpl), а также никотинамид (NA).

Соединения выделены прямым методом – смешением исходных компонентов в определенной последовательности из растворов с установленной опытным путем концентрацией (таблица 1).

Состав, строение и свойства вышеуказанных соединений определены с помощью химических и физико-химических методов анализа. Данные количественного анализа элементов C, H, N, S, O получены на автоматическом элементном анализаторе «Flash 2000», содержание кобальта и никеля определили гравиметрическим методом по [6]. В соединении **1** ртуть определили взвешиванием в виде металла после восстановления ее хлоридом олова (II) в солянокислом растворе [7]. Количественный анализ на содержание ионов лантаноидов (III) выполнен оксалатным методом [6], хрома – спектрометрическим [6], марганца – методом рентгеновской флуоресценции [7]. В соединении **III** медь и ртуть определили тиоацетамидным методом [8]. Массовая доля ртути в соединениях **16-23** определялась на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 LA, снабженном энергодисперсионным спектрометром (EDS) JED 2300.

Таблица 1. Разработка условий синтеза координационных соединений
 Table 1. Development of conditions for the synthesis of coordination compounds

№	Формула полученного соединения	Мольное соотношение реагентов	Концентрация растворов реагентов	Цвет соединения
1	Co(NA) ₂ Hg(SCN) ₄	1:2:1	0,01M	красный
2	Ni(NA) ₂ Hg(SCN) ₄	1:2:1	0,01M	синий
3	Cu(NA) ₂ Hg(SCN) ₄	1:2:1	0,01M	зеленый
4	Co(DMFA) ₂ Hg(SCN) ₄	1:2:1	умеренная	розовая
5	Co(DMSO) ₂ Hg(SCN) ₄	1:2:1	умеренная	темно-зеленый
6	Ni(DMFA) ₂ Hg(SCN) ₄	1:2:1	умеренная	светло-голубой
7	Ni(DMSO) ₂ Hg(SCN) ₄	1:2:1	умеренная	светло-зеленый
8	Cu(DMFA) ₂ Hg(SCN) ₄	1:2:1	умеренная	темно-зеленый
9	Cu(DMSO) ₂ Hg(SCN) ₄	1:2:1	умеренная	темно-зеленый
10	Fe(DMFA) ₂ Hg(SCN) ₄	1:2:1	умеренная	желтый
11	Fe(DMSO) ₂ Hg(SCN) ₄	1:2:1	умеренная	желтый
12	Zn(DMFA) ₂ Hg(SCN) ₄	1:2:1	умеренная	белый
13	Zn(DMSO) ₂ Hg(SCN) ₄	1:2:1	умеренная	белый
14	Cd(DMFA) ₂ Hg(SCN) ₄	1:2:1	умеренная	белый
15	Cd(DMSO) ₂ Hg(SCN) ₄	1:2:1	умеренная	белый
16	[Co(ε-Cpl) ₆][Hg ₂ I ₆]	1:6:2	1,25M	светло-розовый
17	[Ni(ε-Cpl) ₆][Hg ₂ I ₆]	1:6:2	1,25M	светло-зеленый
18	[Mn(ε-Cpl) ₆][Hg ₂ I ₆]	1:6:2	1,25M	светло-желтый
19	[La(ε-Cpl) ₈] ₂ [Hg ₂ I ₆] ₃	1:8:3	1M	светло-желтый
20	[Ce(ε-Cpl) ₈] ₂ [Hg ₂ I ₆] ₃	1:8:3	1M	светло-желтый
21	[Pr(ε-Cpl) ₈] ₂ [Hg ₂ I ₆] ₃	1:8:3	1M	светло-зеленый
22	[Nd(ε-Cpl) ₈] ₂ [Hg ₂ I ₆] ₃	1:8:3	1M	грязно-желтый
23	[Sm(ε-Cpl) ₈] ₂ [Hg ₂ I ₆] ₃	1:8:3	1M	светло-желтый
24	[La(ε-Cpl) ₈][Cr(NCS) ₆]	1:8:1	умеренная	сиреневый
25	[Ce(ε-Cpl) ₈][Cr(NCS) ₆]	1:8:1	умеренная	сиреневый
26	[Pr(ε-Cpl) ₈][Cr(NCS) ₆]	1:8:1	умеренная	сиреневый
27	[Nd(ε-Cpl) ₈][Cr(NCS) ₆]	1:8:1	умеренная	сиреневый
28	[Sm(ε-Cpl) ₈][Cr(NCS) ₆]	1:8:1	умеренная	сиреневый

Полученные вещества (**1-3**; **24-28**) малорастворимы в воде, соединения **4-15** водой разлагаются, комплексы **16-23** разлагаются большим количеством воды с образованием йодида ртути(II) [9]. Все комплексы хорошо растворимы в DMSO и DMFA, устойчивы к действию органических кислот, ацетона, толуола, ацетонитрила, разлагаются под действием концентрированных соляной, серной и азотной кислот.

Результаты выполненных анализов представлены в таблице 2.

Для установления строения полученных координационных соединений проведен ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры комплексов **1-3** сняты на ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 630 FTIR фирмы Agilent Technologies в интервале 4000-400 см⁻¹. ИК-спектроскопическое исследование соединений **4-15** выполнено на спектрофотометре Srescord-75 IR, ИК-спектры комплексов **16-18** сняты на инфракрасном Фурье-спектрометре Инфралом ФТ 801, ИК-спектры соединений **19-23** регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре Perkin-Elmer 2000, ИК-спектры комплексов **24-28** были сняты на

инфракрасном Фурье-спектрометре System-2000 фирмы Perkin-Elmer с фотоакустическим детектором MTEC Model 200 и на ИК Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 фирмы Digilab в области частот 4000-400 см⁻¹ с использованием методики запрессовывания образцов в таблетки с KBr.

Из анализа ИК-спектров следует, что в полученных веществах **1-3** имеются полосы поглощения, характерные для никотинамида и SCN-группы. Частоты полос валентных колебаний связи ν(CN) (азот пиридинового кольца) смещаются в высокочастотную область на 46 см⁻¹ в **1**, на 48 см⁻¹ в **2**, на 52 см⁻¹ в **3** по сравнению с ν(CN) лиганда, что указывает на смещение электронной плотности в молекуле лиганда к центральному иону металла, обусловленному образованием связи Me-N. Частоты полос валентных колебаний связи ν(CN) аниона имеют обычные значения, равные 2050-2130 см⁻¹. Смещение полос поглощения ИК-спектров свидетельствует о координации никотинамида с катионами металлов через атомы азота пиридинового кольца [10].

Согласно ИК-спектроскопическим

Таблица 2. Результаты химического анализа координационных соединений 1-28
 Table 2. Results of chemical analysis of coordination compounds 1-28

Соединение	Содержание, %	H	C	N	O	S	Me	Hg
1	Найдено	1,80	28,17	14,4	4,30	17,50	7,94	26,80
	Вычислено	1,63	26,10	15,20	4,34	17,40	8,01	27,25
2	Найдено	1,70	26,83	14,20	4,60	16,90	7,85	-
	Вычислено	1,63	26,11	15,22	4,35	17,42	7,97	27,26
3	Найдено	1,70	26,15	14,20	4,50	16,90	8,19	26,67
	Вычислено	1,63	25,92	15,12	4,32	17,28	8,57	27,08
		H	C	DMFA	DMSO			
4	Найдено	2,25	19,26	18,19	-	-	-	-
	Вычислено	2,29	19,67	19,35	-	-	-	-
5	Найдено	-	-	-	-	23,76	-	-
	Вычислено	-	-	-	-	24,08	-	-
6	Найдено	-	-	19,80	-	-	-	-
	Вычислено	-	-	19,35	-	-	-	-
7	Найдено	1,90	14,62	-	-	23,14	-	-
	Вычислено	1,85	14,82	-	-	24,09	-	-
8	Найдено	-	-	23,01	-	-	-	-
	Вычислено	-	-	22,72	-	-	-	-
9	Найдено	-	-	-	-	23,12	-	-
	Вычислено	-	-	-	-	23,92	-	-
10	Найдено	-	-	23,04	-	-	-	-
	Вычислено	-	-	22,09	-	-	-	-
11	Найдено	-	-	-	-	24,14	-	-
	Вычислено	-	-	-	-	24,19	-	-
12	Найдено	-	-	22,95	-	-	-	-
	Вычислено	-	-	22,66	-	-	-	-
13	Найдено	-	-	-	-	23,06	-	-
	Вычислено	-	-	-	-	23,85	-	-
14	Найдено	-	-	21,32	-	-	-	-
	Вычислено	-	-	21,12	-	-	-	-
15	Найдено	-	-	-	-	21,92	-	-
	Вычислено	-	-	-	-	22,25	-	-

характеристикам комплексов **4-15** связь органических лигандов с металлами осуществляется через атомы кислорода, о чем свидетельствует характерное смещение основных полос поглощения DMSO и DMFA. В комплексных соединениях с DMSO наблюдается понижение (на 85-70 см⁻¹) частот валентных колебаний $\nu(\text{SO})$ до 970-985 см⁻¹, $\nu(\text{CS})$ до 730-740 см⁻¹ (на 33-43 см⁻¹). В комплексах с ДМФА связь с металлами через кислород характеризуется понижением частот валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ на 50-33 см⁻¹. Уменьшение частоты валентных колебаний карбонильной группы отражает понижение кратности связи CO, происходящее в результате образования координационной связи металл-кислород. По значению частот $\nu(\text{CN})$ в интервале от 2107 до 2140 см⁻¹ обнаружено, что в

диметилсульфоксидных и диметилформамидных комплексах тиоцианатомеркуратов(II) тяжелых металлов SCN-группа является мостиковой. В соединениях **12** наблюдается раздвоение полосы $\nu(\text{CN})$ (2139, 2067 см⁻¹) характеризующее концевые и мостиковые тиоцианатные группы. Полоса поглощения $\nu(\text{CO})$ ϵ -капролактама в соединениях **16-23** (как и в **24-28**) смещена в область низких частот на 38-41 см⁻¹, что указывает на образование координационной связи лиганда с комплексообразователем через атом кислорода. Частоты валентных и деформационных колебаний других функциональных групп в комплексах **16-23** органического лиганда не претерпевают существенных изменений, а частоты валентных колебаний йодомеркурат(II)-иона в данном диапазоне не проявляются. Способ координации

Продолжение табл. 2

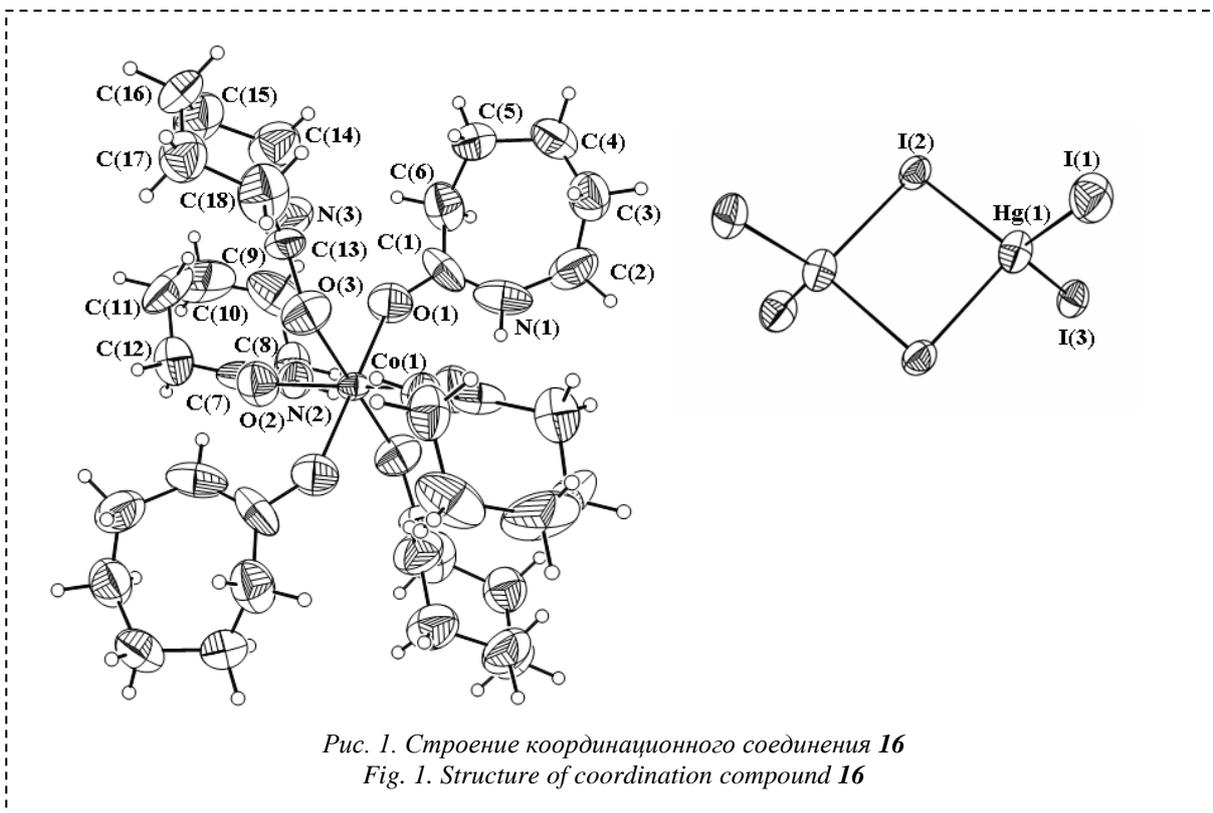
		H	C	N	O	Me	Hg
16	Найдено	3,10	22,34	4,02	4,95	2,65	20,62
	Вычислено	3,48	22,80	4,43	5,07	2,90	21,11
17	Найдено	4,30	23,00	3,40	4,98	3,02	20,92
	Вычислено	4,44	23,46	3,49	5,06	3,11	21,20
18	Найдено	4,32	23,24	3,41	4,95	3,07	20,87
	Вычислено	4,44	23,46	3,49	5,06	3,11	21,20
19	Найдено	3,12	20,30	-	-	4,93	20,43
	Вычислено	3,16	20,65	-	-	4,98	21,58
20	Найдено	3,10	20,28	-	-	4,96	21,03
	Вычислено	3,16	20,65	-	-	5,02	21,57
21	Найдено	3,03	20,32	-	-	4,83	20,14
	Вычислено	3,15	20,64	-	-	5,05	21,56
22	Найдено	3,07	20,24	-	-	5,08	20,46
	Вычислено	3,15	20,64	-	-	5,16	21,54
23	Найдено	3,05	20,37	-	-	5,25	20,07
	Вычислено	3,14	20,58	-	-	5,36	21,50
		H	C	N	O	Me	Cr
24	Найдено	5,68	44,32	-	-	9,48	3,44
	Вычислено	6,13	44,89	-	-	9,62	3,60
25	Найдено	5,70	44,39	-	-	9,52	3,43
	Вычислено	6,13	44,85	-	-	9,69	3,60
26	Найдено	6,05	44,62	-	-	9,68	3,53
	Вычислено	6,13	44,83	-	-	9,74	3,59
27	Найдено	6,08	44,25	-	-	9,86	3,45
	Вычислено	6,12	44,72	-	-	9,95	3,58
28	Найдено	5,73	44,20	-	-	10,21	3,41
	Вычислено	6,09	44,54	-	-	10,33	3,57

роданидной группы определяется положением полос $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ и $\delta(\text{NCS})$. Значение $\nu(\text{CN}) = 2087,1 \text{ см}^{-1}$ подтверждает отсутствие тиоцианатных мостиков. Повышение частоты $\nu(\text{CS})$ до $843,1 \text{ см}^{-1}$ (ион NCS^- имеет значение $\nu(\text{CS}) = 744 \text{ см}^{-1}$) и значение $\delta(\text{NCS}) = 480,8 \text{ см}^{-1}$ характеризуют изотиоцианатную роданидную группу [10-12].

Выполнен рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов. РСА кристаллов **1** и **3** выполнен на дифрактометре Bruker APEX DUO с CCD-детектором (φ - и ω -сканирование) при $150(2) \text{ К}$. Атомы азота и углерода двух роданидных групп в **3** разупорядочены по двум положениям каждый с фиксированным значением фактора заселенности 0,5. Кристаллы комплексов I-III изоструктурны. Атомы серы четырех роданидных групп образуют тетраэдрическое координационное окружение атомов ртути с расстояниями $\text{Hg-S } 2,4911(7) - 2,6479(7)$ и $2,4916(8) - 2,6456(9) \text{ \AA}$ для **1** и **3** соответственно. В связи с тем, что в **3** наблюдается позиционное разупорядочение двух роданидных анионов, октаэдрическое координационное окружение, характерное для соединения

кобальта(II), в случае меди(II) преобразуется в тетрагонально-пирамидальное. Координационная сфера атомов металлов состоит из шести (или пяти) донорных атомов азота двух монодентатно координированных молекул $\text{HA} (\text{Co-N } 2,153(2) \text{ и } 2,145(2) \text{ \AA}, \text{Cu-N } 2,032(3) \text{ и } 2,025(3) \text{ \AA})$ и четырех (или трех) роданид-ионов ($\text{Co-N } 2,087(2) - 2,177(2) \text{ \AA}, \text{Cu-N } 1,924(5) - 2,129(3) \text{ \AA}$). Таким образом, роданидные группы являются мостиковыми и объединяют единицы $\text{M}(\text{NA})_2$ и атомы ртути в 3D-каркас. Рентгенофазовый анализ показал изоструктурность соединений **1** и **2**.

Рентгеноструктурный анализ соединения **7** осуществлен на автоматическом дифрактометре Bruker P4 (MoK α – излучение, графитовый монохроматор). Кристалл относится к моноклинной сингонии, пространственная группа P2_1 . Установлено, что соединение имеет молекулярную структуру, которая представляет собой полимер сетчатого типа, сшитый роданидными группами. Атом никеля, координированный двумя молекулами DMSO и четырьмя тиоцианат-ионами с расстояниями $\text{Ni} -$



O, Ni – N в интервале 2,01(3)-2,12(3) Å и 1,99(2)-2,02(3)Å, находится в октаэдрическом окружении. Атом ртути находится в искаженном плоскоквадратном окружении четырех мостиковых тиоцианатных групп с расстояниями Hg–S–2,484(1)-2,603(1) Å. Рентгенофазовый анализ показал изоструктурность полученных соединений **4-15**.

Таким образом, доказано, что тетраизоцианатомеркураты(II) **1-15** имеют молекулярное полимерное строение [13]. Двойные комплексные соединения (ДКС) переходных металлов и лантаноидов с тетраидомеркурат(II)- и тетраизоцианатохромат(III)-ионами имеют ионное строение.

Результаты РСА подтверждают данные ИК-спектроскопии.

Для установления строения координационных соединений был проведен РСА монокристалла соединения **16**. В отличие от вышеописанных координационных соединений строение ДКС островное. Комплекс представляет собой изолированные $[\text{Co}(\epsilon\text{-Cpl})_6]^{2+}$ и гексаидоидомеркурат-ионы $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ (рис. 1). Вызывает интерес строение аниона – это сочлененные по ребру тетраэдры, то есть полимеризации координационного соединения не произошло, однако произошла димеризация аниона. Анионная часть координационных соединений представляет собой гетероцепной неорганический димер. Расстояния Hg–I с терминальными атомами йода 2,7046(8)-2,7089(7) Å. В катионе ион кобальта(II) координирует шесть молекул ϵ -капролактама.

Координационный полиэдр кобальта представляет собой искаженный октаэдр. Молекулы органического лиганда упорядочены. Интервал длин связей Co–O в катионе составляет 2,068(7)-2,125(6) Å. В структуре реализуются слабые внутримолекулярные водородные связи N(H)...O, длина которых составляет 2,850-2,966 Å. Упаковка катионов и анионов – искаженная гранецентрированная кубическая [14, 15].

В подобных ДКС с ϵ -капролактамом и йодомеркурат-ионом, замена «промежуточной» кислоты Льюиса – иона Co^{2+} на «жесткий» ион La^{3+} – соединение **19** – не повлекла за собой изменения в молекулярном строении координационного соединения.

Монокристалл ДКС **19** выделен индивидуально сливанием 0,75M водных растворов $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и ϵ -капролактама в интервале 4,5<pH<7,5, с последующим добавлением по растворам $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в мольном соотношении 3:8:1 в результате длительной кристаллизации. Рентгеноструктурный анализ монокристалла **19** проводили на четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD детектором с низкотемпературной приставкой KrioFlex при температуре 150K с использованием излучения молибденового анода ($\lambda=0.71073$ Å) и графитового монохроматора. Строение координационного соединения также ионное, островное, анион не претерпевает существенных изменений. Координационный полиэдр лантана представляет собой тригональный додекаэдр с комплексообразователем в центре (КЧ=8) и

упорядоченными молекулами ϵ -капролактама вокруг. Соединения **20-23**, согласно рентгенофазовому анализу, изоструктурны ДКС **19**.

Комплексы **24-28** также являются ионными двойными комплексными соединениями со строением катиона, схожим со строением в катионе в соединениях **19-23**, однако анионная часть в них представлена ионом $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$. Эти вещества имеют в своем составе два «жестких» иона-комплексобразователя в отличие от «жестко-мягкого» взаимодействия между Lp и Hg в **19-23** [16]. Данные ДКС содержат при этом группу NCS^- , как и молекулярные комплексы **1-15**, но имеют островное ионное строение, что находится в соответствии с концепцией ЖМКО для случаев «жестко-жесткого» взаимодействия.

В состав комплексов **1-3**, как и в состав

соединений **16-23**, входят «промежуточные» кислоты Льюиса, и «мягкий» ион Hg^{2+} , однако, в случае 1-3 молекулы образуют единый полимерный каркас, а в случае **16-23** полимеризации (димеризации) подвергается только анион, и то лишь потому, что, скорее всего, «мягкий» комплексобразователь – ион Hg^{2+} , образует типичные для $[\text{HgI}_4]^{2-}$ структуры. Если говорить о соединениях **4-15**, то, исходя из их изоструктурности, все они имеют полимерное строение, хотя, например, в соединениях **14** и **15** реализуется «мягко-мягкое» взаимодействие между Cd^{2+} и Hg^{2+} . Таким образом, приведенные исследования показали, что строение ДКС находится в соответствии с представлениями концепции ЖМКО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хентов, В. Я. Процессы комплексообразования природного и техногенного происхождения/ В. Я. Хентов, В. В. Семченко, Е. Ю., Шачнева – Москва: РУСАЙНС, 2020. – 266 с.
2. Гарновский, А. Д. Прогресс в координационной химии. Стандартная и нестандартная координационная химия [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.ipoc.rsu.ru/ppage/progress.htm>
3. Координационная химия/ В. В. Скопенко [и др.] – Москва: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 487 с.
4. Киселев, Ю.М. Химия координационных соединений/ Ч.1. – Москва: Юрайт, 2019. – 439 с.
5. Горичев, И. Р. Руководство по неорганическому синтезу. // И. Р. Горичев, Б. Е. Зайцев, Г. Г. Ключников М.: Химия, 1997. – 317с.
6. Шарло, Г. Методы аналитической химии. – М., Л.: Химия, 1965. – 976 с.
7. Гиллебранд, В. Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель. – М.: Химия, 1966. – 1112 с.
8. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа / А. П. Крешков [и др.] – М.: Высш. шк., 1979. – 271 с.
9. Тихомирова, А. В. Синтез и физико-химические свойства йодомеркуратов(II) комплексов лантаноидов(III) цериевой группы с ϵ -капролактамом. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Кемеровский государственный университет. Кемерово, 2013. – 117 с.
10. Dilip, C. S. Synthesis, spectroscopic characterisation, biological and DNA cleavage properties of complexes of nicotinamide / Dilip C. S., Thangaraj Vairamuthu, A. Paul Raj. – Arabian Journal of Chemistry July 2011.
11. Jain, S. C. Complexes of group IV halides with mercuric thiocyanate and mercuric cyanide as ligands/ S. C. Jain, R. Rivest – Canadian Journal of Chemistry, 47, 2209, 1969.
12. Socrates, G. Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts / Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2001. – 347.
13. Золотухина, Н. А. Синтез и физико-химическое исследование тетратиоцианатомеркуратов(II) тяжелых металлов с диметилсульфоксидом и диметилформамидом. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Кузбасский государственный технический университет. Кемерово, 2002. – 103с.
14. Синтез и кристаллическая структура гексайододимеркурата(II) комплекса кобальта(II) с ϵ -капролактамом/ А. В. Тихомирова[и др.] - Журн. неорг. хим. 2017. Т. 62. № 2. – С. 193-196.
15. Синтез и кристаллическая структура йодомеркуратов(II) комплексов лантана(III) с ϵ -капролактамом / А. В. Тихомирова[и др.] - Журн. неорг. химии. 2013. Т.58. №5. - С. 607.
16. Черкасова, Е. В. Синтез и физико-химическое исследование гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Кемеровский государственный университет. Кемерово, 2008. – 22с.

REFERENCES

1. Khentov, V. Ya. Processes of complex formation of natural and technogenic origin/ V. Ya. Khentov, V. V. Semchenko, E. Yu. Shachneva – Moscow: RUSAINS, 2020. — 266 p.
2. Garnovskii, A. D., Progress in coordination chemistry. Standard and non-standard coordination chemistry [Electronic resource] – Mode of access: <http://www.ipoc.rsu.ru/ppage/progress.htm>
3. Coordination chemistry/ V. V. Skopenko [and etc.] – Moscow: ICC Akademkniga, 2007, 487 p.
4. Kiselev, Yu. M. Chemistry of coordination compounds/ Part 1. – Moscow: Yurayt, 2019. – 439 p.
5. Gorichev, I. R. Guide to inorganic synthesis. / I. R. Gorichev, B. E. Zaitsev, G. G. Klyuchnikov M.: Chemistry, 1997. – 317с.
6. Charlot, G. Methods of analytical chemistry. – M., L.: Chemistry, 1965. – 976 p.
7. Hillebrand, V. F. Practical guide to inorganic analysis / V. F. Hillebrand, G. E. Lengyel. – M.: Chemistry, 1966. – 1112 p.
8. Sulfur-free methods of qualitative semi-microanalysis / A. P. Kreshkov [and etc.] - M.: Higher school, 1979. – 271 p.
9. Tikhomirova, A.V. Synthesis and physical and chemical properties of iodomercurates (II) complexes of lanthanides (III) of the cerium group with ϵ -caprolactam. The dissertation on competition of a scientific degree of candidate of chemical Sciences. Kemerovo state University, Kemerovo, 2013. – 117 p.
10. Dilip, C.S. Synthesis, spectroscopic characterisation, biological and DNA cleavage properties of complexes of nicotinamide / Dilip C.S., Thangaraj Vairamuthu, A. Paul Raj. – Arabian Journal of Chemistry July 2011.
11. Jain, S.C Complexes of group IV halides with mercuric thiocyanate and mercuric cyanide as ligands/ S.C. Jain, R. Rivest – Canadian Journal of Chemistry, 47, 2209, 1969.
12. Socrates, G. Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts / Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2001. – 347.
13. Zolotukhina, N. A. Synthesis and physical and chemical study of tetrathiocyanatomercurates (II) of heavy metals with dimethylsulfoxide and dimethylformamide. The dissertation on competition of a scientific degree of candidate of chemical Sciences. Kuzbass state technical University, Kemerovo, 2002. – 103 p.
14. Synthesis and crystal structure of hexaiododimercurate(II) of the cobalt(II) complex with ϵ -caprolactam/ A. V. Tikhomirova [and etc.], Journal of neorg. chem. 2017. Vol. 62. No. 2. Pp. 193-196.
15. Synthesis and crystal structure of iodomercurates(II) of lanthanum (III) complexes with ϵ -caprolactam/ A. V. Tikhomirova [and etc.], 2013. Vol. 58. No. 5. – P. 607.
16. Cherkasova, E. V. Synthesis and physical and chemical study of hexa (isothiocyanato)chromates (III) of lanthanide(III) complexes with ϵ -caprolactam. Abstract of the dissertation for the degree of candidate of chemical Sciences / Kemerovo state University. Kemerovo, 2008. – 22 p.

Поступило в редакцию 10.12.2020

Received 10 December 2020