

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 54-386:[546.494.654-659.763.]:547.18

Т.Г.Черкасова, А.В. Тихомирова, Е.В.Черкасова

ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ С КАТИОНАМИ ОКТА(ε-КАПРОЛАКТАМ)ЛАНТАНОИДОВ(III) ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ

Новые поколения функциональных материалов получают на основе синтезированных химических соединений и их композиций. Для получения полифункциональных материалов интерес представляют гекса(изотиоцианато)хроматы(III) и йодомеркураты(II) комплексов лантаноидов(III) с ε-капролактамом. Интерес к подобным соединениям основан, прежде всего, на многообразии структур, которые можно получить из одних и тех же реагентов прямым синтезом [1-3]. Вещества используются в качестве молекулярных и ионных предшественников, катализаторов, аналитических реагентов, термочувствительных пигментов. ε-Капролактамы являются крупнотоннажным продуктом, что определяет актуальность изучения содержащих его материалов, а лантаноиды являются типичными комплексообразователями. С целью расширения фундаментальных представлений о строении и свойствах координационных соединений сложного состава, а также для определения возможностей их использования, получен ряд двойных комплексных соединений (ДКС) с катио-

нами окта(ε-капролактама)лантаноидов(III) цериевой группы (La, Ce, Nd, Pr, Sm) и анионами гекса(изотиоцианато)хромата(III) и йодомеркурата(II). Хром относится к «жестким» акцепторам электронных пар, что предполагает образование ионных ДКС с ионами лантаноидов, в то время как ртуть является «мягкой» кислотой Льюиса и способна образовывать с лантаноидами тиоцианатные или мостиковые структуры.

Синтез гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) осуществляют смешиванием водных растворов $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ с ε- $C_6H_{11}NO$ в интервале pH 4-6 с последующим добавлением водного раствора соли лантаноида(III). При этом выпадают бледно-сиреневые мелкокристаллические осадки (выход 69-75%), состав которых по данным химического анализа соответствует формуле $[Ln(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ (Ln= La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}). ДКС состава $[Ln(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8]_2[Hg_2I_6]_3$, где Ln = La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}) получены сливанием 1,25М водных раство-

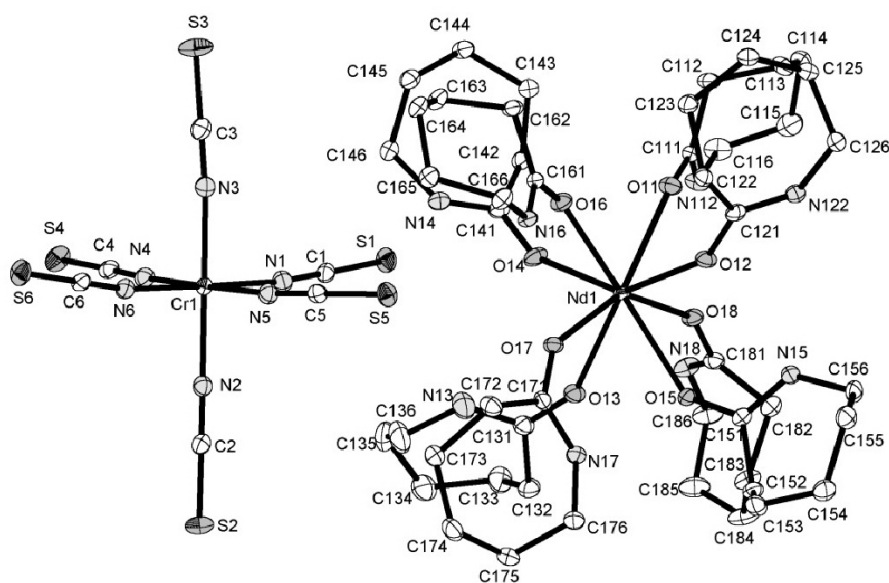


Рис.1. Структура и нумерация атомов в координационном соединении состава $[Nd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$

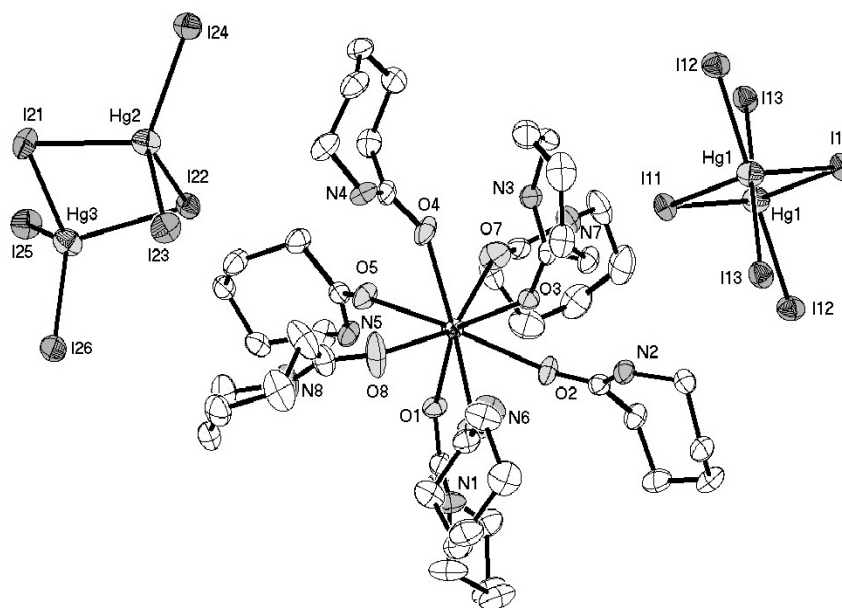


Рис. 2. Структура катиона и аниона в комплексе $[La(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8]_2[Hg_2I_6]_3$

ров 2,368 г (0,003 моль) $K_2[HgI_4]$ и 0,905 г (0,008 моль) ϵ -капролактама с последующим добавлением по каплям растворов 0,001 моль нитратов или хлоридов лантаноидов(III) в интервале $4,5 < pH < 7,5$ в мольном соотношении 6 : 16 : 2. Вещества были выделены в виде мелкокристаллических осадков, выход 60-65 %.

Кристаллические структуры веществ изучены методом РСА монокристаллов, полученных при изотермическом испарении на воздухе разбавленных водных растворов порошков комплексов. Вследствие конформационной гибкости молекулы ϵ -капролактама и, соответственно, сильной тенденции к разупорядочению в кристаллической структуре, в основном, дифракционные эксперименты проведены при низких температурах.

Монокристаллы комплексов $[Ln(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ имеют сильную тенденцию к двойникованию с образованием сростков. Среди комплексов лантаноидов цериевой группы лучшие кристаллы обнаружены для соединения неодима(III). Комплекс $[Nd(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ (1) образует кристаллы триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$.

Анион $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ имеет типичное строение с октаэдрической координацией атома хрома. Координационный полиэдр иона неодима(III) представляет собой искаженную квадратную антипризму. Неодим находится в окружении восьми атомов кислорода ϵ -капролактамовых лигандов, которые полностью упорядочены. Длины связей Nd-O находятся в пределах 2,37-2,54 Å. Четыре из восьми NH-групп катионов участвуют во внутримолекулярных водородных связях NH...O, а три из четырех оставшихся – в связях NH...S с тремя анионами, и, наоборот, каждый анион окружен тремя катионами. Водородные связи формируют цепочную структуру (рис.1).

Структура координационного соединения

$[Ln(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8]_2[Hg_2I_6]_3$ (2) островная, состоящая из сочетаний изолированных катионов $[La(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8]^{3+}$ и анионов $[Hg_2I_6]^{2-}$. Анионы представляют собой сочлененные по ребру тетраэдры (рис.2). Расстояния Hg-I с терминальными атомами йода варьируют в пределах 2,68-2,86 Å. Атом лантана координирует восемь молекул ϵ -капролактама. Молекулы ϵ -капролактама упорядочены. Координационный полиэдр лантана представляет собой тригональный додекаэдр. Структура основана на искаженной объемноцентрированной кубической упаковке катионов, в которых анионы занимают пустоты. Координированные молекулы капролактама образуют внутримолекулярные N-H...O=C и межмолекулярные N-H...I водородные связи.

Таким образом, по данным РСА оба комплекса являются ионными, что для соединения 1 является ожидаемым при «жестко-жестком» взаимодействии в соответствии с концепцией жестко-мягких кислот и оснований (ЖМКО) [5,6], но неожиданным для комплекса 2 с «мягким» комплексообразователем в катионе, то-есть при «жестко-мягком» взаимодействии. Катионы имеют одинаковый химический состав и лигандное окружение, но разное геометрическое строение: искаженная квадратная антипризма в веществе 1 и тригональный додекаэдр в комплексе 2. Строение анионов ДКС существенно отличается. Инертный анион $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ соединения (1), в котором комплексообразователем является «жесткий» атом хрома(III), имеет типичное строение с октаэдрическим окружением атома хрома, такое же, как и в исходном комплексе $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$. Анион исходного соединения $K_2[HgI_4]$, содержащий «мягкий» ион ртути(II), полимеризуется при образовании ДКС(2) в ион $[Hg_2I_6]^{2-}$.

Различное строение анионов в ДКС существенно влияет на термочувствительные свойства

веществ. Обратимый термохромный эффект характерен для гекса(изотиоцианато) хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом составов $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, где $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ [7,8]. Вещества обратимо изменяют бледно-сиреневую окраску в темно-зеленую при нагревании в интервале температур 200-210°C (рис.3).

Комплексы не плавятся, выдерживают множество циклов нагревания \leftrightarrow охлаждения. Обратимое изменение окраски объясняется структурными изменениями в соединениях при нагревании вследствие сильной тенденции к разупорядоченности ϵ -капролактамовых лигандов. При нагревании веществ водородные связи и межионные контакты ослабляются настолько, что становится возможной переориентация комплексных катионов и анионов в соединениях. Возрастание энтропии в системе характеризуется перераспределением электронной плотности между атомами, приводящему к структурным искажениям, следствием которых является изменение окраски. Температура термохромного перехода хотя и является функцией скорости нагревания, но для одного и того же вещества изменяется незначительно. Такие ДКС являются перспективными в практическом плане, так как обладают ярким изменением окраски термперехода, устойчивостью на воздухе и термической стабильностью в условиях эксплуатации, растворимостью в органических растворителях и индифферентностью к наиболее часто применяемым наполнителям и связующим. Компоненты их несложны в получении, вещества

легко наносятся на подложки в виде тонких термохромных пленок и термо-чувствительных покрытий, обладающих долговечностью. Все это позволяет использовать их в качестве термохими-



Рис.3. Изменение окраски комплексов $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ при нагревании

ческих индикаторов.

Подобный термохромизм у дийодомеркуратов(II) комплексов лантаноидов(III) цериевой группы с ϵ -капролактамом выявлено не было [9], что связано, по-видимому, с димеризацией анионной части комплексов, приводящей к насыщению валентных возможностей комплексообразователя и стабилизации структуры аниона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., Подберезская Н.В., Черкасова Т.Г.// Журн. структ. химии. 2009. Т.50. №1. С.144-155.
2. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г.//Журн. неорганической химии. 2009. Т.54. №2. С.315-320.
3. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С.//Журн. неорганической химии. 2006. Т.51. №4. С.609-614.
4. Тихомирова А.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г.//Журн. неорганической химии. 2013. Т.58. №5. С.607-615.
5. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. - М.: Высш. шк., 1985. 455с.
6. Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии -Ростов Н/Д: Изд-во Ростовск. ун-та, 1986. 272 с.
7. Черкасова Е.В., Платраков Ю.Ф., Трясунов Б.Г., Черкасова Т.Г.//Журн. неорганической химии. 2009. Т.54. №10. С.1700-1704.
8. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С.//Ползуновский вестник. 2009. №3. С.88-90.
9. Тихомирова А.В., Черкасова Т.Г.// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т.55. №5. С.18-20.

□ Авторы: статьи:

Черкасова
Татьяна Григорьевна,
докт. хим. наук, профессор, директор
Института химических и нефтегазовых
технологий КузГТУ,
Тел. (384-2)39-69-85.

Тихомирова
Анастасия Владимировна,
ст. преподаватель каф. химии, техно-
логии неорганических веществ и
наноматериалов КузГТУ.
Тел. (384-2)-58-07-06

Черкасова
Елизавета Викторовна,
канд. хим. наук, доцент каф. химии,
технологии неорганических веществ
и наноматериалов КузГТУ.
Тел. (384-2)-58-05-76