

Для одновременного расчёта значений констант и энергии активации с использованием всего массива данных использовали дополнительное уравнение, выражающее константу скорости при  $j$ -той температуре через константу скорости при  $i$ -той температуре:

$$\ln k_j = \ln k_i + \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j} \right). \quad (6)$$

Результаты расчёта системы четырёх дифференциальных уравнений приведены в табл.2.

Также, как и в предыдущем случае, определены суммы квадратов отклонений ( $\sigma_p$ ) (табл.2). Из рисунка и данных табл.1 и 2 видно, что для всех температур зачетные кривые достаточно хорошо описывают экспериментальные точки как при традиционном, так и предлагаемом методе расчё-

та. Суммы квадратов отклонений при подстановке полученных из аррениусовой зависимости значений  $k_{ip}$  для обоих методов примерно одинаковы ( $11.0 \times 10^5$  и  $10.5 \times 10^5$ , соответственно), но точность определения энергии активации и предэкспоненциального множителя в случае применения предлагаемого метода существенно выше (табл.1 и 2).

Полученное значение энергии активации реакции (1) хорошо согласуется с известными значениями энергии активации для реакций алкоголяза: адипинового ангидрида циклогексанолом ( $E=56.8$  кДж/моль [7]) и уксусного ангидрида другим вторичным спиртом – 1-фенилэтанолом ( $E=59.3$  кДж/моль [8]).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шмид Р., Сапунов В. Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. - М.: Мир, 1985. 264 с.
- Перкель А. Л., Воронина С. Г., Фрейдин Б. Г. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 9. С. 793–809.
- Perkel A. L., Vinogradova E. I., Voronina S. G. // Oxid. Commun. 2000. V. 23. № 1. P. 12–28.
- Котельникова Т. С., Воронина С. Г., Перкель А. Л. // Журн. прикл. химии. 2006. Т.79. № 3. С. 424–428.
- Вейганд – Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. - М.: Химия, 1968. 273 с.
- Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А. А. Потекина. - Л.: Химия, 1984. 500 с.
- Фрейдин Б. Г., Перкель А. Л. // Журн. прикл. химии. 1980. № 5. С. 861–866.
- Носачева И. М., Ревков О. А., Перкель А. Л. // Вестник КузГТУ. 2004. № 3. С. 78–81.

□ Авторы статьи:

Котельникова Татьяна Сергеевна -аспирант каф. технологии основного органического синтеза	Ревков Олег Анатольевич -аспирант каф. технологии основного органического синтеза	Воронина Светлана Геннадьевна -канд.хим.наук, доцент каф. технологии основного органического синтеза	Перкель Александр Львович -докт. хим. наук, проф., зав. каф. технологии основного органического синтеза
--	---	--	---

УДК 541.49; 546.763 + 547.544.2

В.В. Ченская, Т.Г. Черкасова

## КОМПЛЕКСЫ ТИОЦИАНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Для экстракции лантаноидов применяют растворители диалкилсульфоксидного ряда [1], простейшим представителем которого является диметилсульфоксид (ДМСО). Его молекула обладает большим дипольным моментом (3,65 Д) [2] (это играет большую роль в комплексообразовании с ионами редкоземельных элементов РЗЭ), отличается высокими донорными свойствами ( $N_{\text{SbCl}_3} = 29,8$ ) [3] и угловым строением ( $\angle OSC = 97,4^\circ$ ,  $\angle SCH = 109,5^\circ$ ,  $\angle HCH = 109,1^\circ$ ), что может являться стericеским препятствием для образования комплексов РЗЭ [4]. Тиоцианат-ион, содержащий два донорных атома, также является весьма перспективным лигандом для получения новых коор-

динационных соединений [5].

В ранее изученных тиоцианатных комплексах элементов III В группы с диметилсульфоксидом состава  $[\text{Me}(\text{SCN})_3(\text{DMCO})_3]$ , где Me – Sc, Y, La, установлено, что металл – комплексообразователь координирован органическим лигандом через атом кислорода, а  $\text{SCN}^-$  группой – через атом серы. Координационное число равно 6 [6].

Так как элементы III В группы по своим свойствам во многом схожи с РЗЭ, то представляло интерес синтезировать и изучить свойства комплексов лантаноидов.

Ниже приведены результаты физико-химического исследования тиоцианатных ком-

Таблица  
Результаты химического анализа комплексов  
празеодима и гольмия

		Ме	ДМСО	$\text{SCN}^-$
найдено, %	Pr	24,94 25,68	41,83 42,73	29,94 31,71
	No	27,89 28,78	38,93 40,91	29,87 30,37

плексов РЗЭ с ДМСО.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения соединений в качестве исходных веществ были взяты нитраты лантаноидов, роданид калия, ДМСО. Синтез вели из этанольных растворов по методике, описанной в [6].

Полученные соединения анализировали на содержание ионов металлов и роданид-иона гравиметрическим методом, ДМСО – перманганатометрически [7]. Способ координации лигандов с металлами-комплексообразователями установлен по смещению основных полос поглощения лигандов на спектрофотометре Specord – 75 IR в интервале частот 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Термический анализ проведён на дериватографе типа Q – 1500 D. В водном растворе и диметилформа-

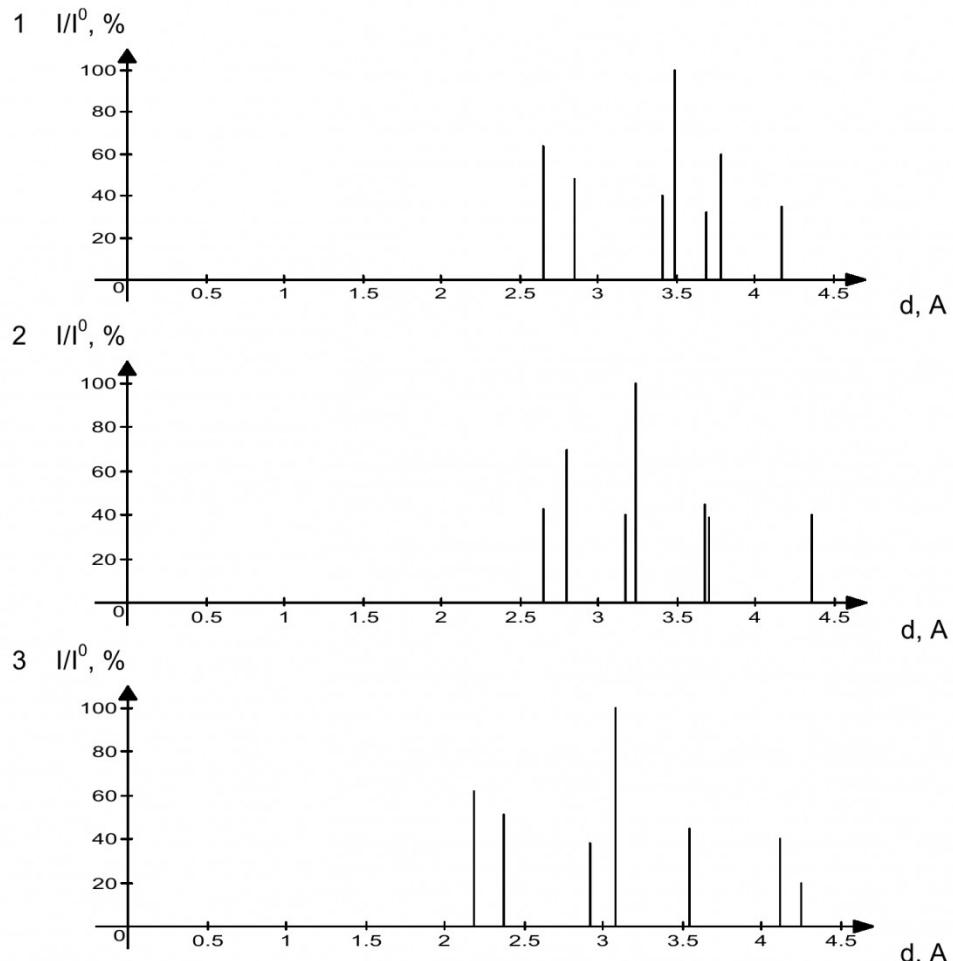
миде (ДМФА) определена электропроводность комплексов на кондуктометре – иономере АНИ-ОН 410 и кондуктометре ОК-102/1 с использованием платинового электрода ОК – 0936 Р. Пикнометрическим методом измерена плотность соединений в толуоле. С целью установления индивидуальности полученных соединений сняты рентгенограммы образцов на дифрактометре ДРОН – 3,0 ( $\text{CuK}_\alpha$  - излучение).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные комплексы представляют собой устойчивые на воздухе мелкокристаллические порошки, окрашенные в цвета ионов соответствующих металлов.

По данным проведённого химического анализа установлено, что соединения имеют состав  $\text{Me}(\text{SCN})_3 \cdot n\text{DMCO}$ , где  $n = 3 - 5$ ; Me – РЗЭ. Результаты химического анализа комплексов празеодима и гольмия представлены в таблице.

Обработка спектров показала, что связь органического лиганда с ионами металлов – комплексообразователей осуществляется через кислород. Так для комплекса гольмия наблюдается понижение частоты валентных колебаний связи S – O на 89  $\text{cm}^{-1}$  и одновременное повышение связи v (CS) на 13  $\text{cm}^{-1}$  по сравнению с некоординированным



Штрихрентгенограммы комплексов: 1 – празеодима; 2 – самария; 3 – иттербия

ДМСО [1]. Положение полосы  $\nu(\text{CN}) = 2040 \text{ см}^{-1}$  указывает на отсутствие тиоцианатных мостиков [8]. ИК спектроскопические данные в области  $800 - 400 \text{ см}^{-1}$  не дают чёткой картины о координации тиоцианат-иона.

Характер термических превращений соединений РЗЭ однотипен как для производных цериевой, так и иттриевой подгрупп. Первые эндотермические эффекты на кривых ДТА, не сопровождающиеся потерей массы образцов, соответствуют процессу плавления. Так, комплекс празеодима плавится при температуре 343 К, что хорошо согласуется с температурой плавления, определённой капиллярным методом. С целью подтверждения данного вывода комплекс празеодима был нагрет до указанной температуры, затем охлаждён и после этого снят ИК спектр. Сравнение полученного спектра со спектром не подвергшегося нагреванию комплекса показало полное соответствие всех характеристических полос, присущих, как органическому, так и неорганическому лигандам. При более высоких температурах (428 – 525 К) наблюдается ступенчатое разложение комплексов. Первые экзоэффекты на кривой ДТА, сопровождающиеся резкой потерей массы (до 45 %), соответствуют отщеплению молекул ДМФА. Дальнейшая потеря массы связана с разрушением роданогруппы. Так, для комплекса празеодима максимальная потеря массы составляет 42 % при температуре 522 К. Результаты термических исследований подтверждаются данными ИК-

спектроскопии (отсутствие полос поглощения лигандов).

Плотность соединений изменяется в соответствии с изменением радиусов ионов РЗЭ, связанных с “лантаноидным сжатием”, например, для комплексов гадолиния и туния она равна  $1,64 \cdot 10^{-3}$  и  $1,41 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{м}^3$  соответственно.

Индивидуальность полученных соединений подтверждена рентгенофазовым анализом порошков. Сравнение рентгенограмм показало изоструктурность соединений, представленных на рисунке.

Сравнивая электропроводность водных растворов полученных комплексов с уже описанными ранее [6], можно предположить, что под действием воды происходит их разрушение, о чём свидетельствует высокое значение молярной электропроводности (выше  $700 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ), в то время как в органическом растворителе (ДМФА) эта величина имеет довольно низкие значения. Так, для комплексов гадолиния и самария  $\mu = 73,4$  и  $71,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ , соответственно. Между тем, данное обстоятельство может служить доказательством координационной формулы исследуемых соединений, т.е. по аналогии с комплексами скандия, иттрия и лантана можно предположить получение нейтральных комплексов лантаноидов с тиоцианат-ионом и диметилсульфоксидом следующего состава  $[\text{Me}(\text{NCS})_3(\text{ДМСО})_n]$ , где  $n = 3 - 5$ ; Me – РЗЭ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. 455 с.
2. Осипов О.А, Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 220 с.
3. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных средах. М.: Мир, 1971. 230 с.
4. Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. Л.: Наука, 1990. 264 с.
5. Химия псевдогалогенидов / Под ред Голуба А.М., Келера Х, Скопенко В.В. – Киев: Вищв шк., 1981. 360с.
6. Chenskaja V.V., Virovets A.V., Gromilov S.A., Podberezska N.V., Cherkasova T.G. // Inorganic Chem. Comm., 2000. V.3 .P. 482-485.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Высш. шк., 1965. 975 с.
8. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.

□ Авторы статьи:

Ченская  
Валентина Васильевна  
- канд. хим. наук, доц. каф.  
химии и технологии неорганических  
веществ

Черкасова  
Татьяна Григорьевна  
- докт. хим. наук, проф., зав. каф.  
химии и технологии неорганических  
веществ