

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕКСАТИОЦИАНАТОВИСМУТАТА (III) ЖЕЛЕЗА (III) С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Е.Г. Гумбрис, Б.Г. Трясунов

При взаимодействии $\text{Fe}[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ с диметилсульфоксидом и диметилформамидом получены соединения состава $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{BiN}_6\text{FeO}_6\text{S}_{12}$ и $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{BiN}_{12}\text{FeO}_{12}\text{S}_6$. Синтезированные соединения исследованы методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового, термического, ИК-спектроскопического и элементного анализов. Установлено, что органические лиганды в составе комплексных соединений координируются посредством связи металл-кислород. Выявлено наличие термохромных свойств в синтезированных комплексах.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие химии координационных соединений обусловлено научно техническим прогрессом и необходимостью создания новых полифункциональных материалов. Поэтому, осуществление синтеза, исследование физико-химических свойств, установление состава, характера химической связи, условий совместимости и взаимного влияния лигандов, их способа координации, а также определение устойчивости биметаллических разнолигандных комплексов являются достаточно актуальными направлениями химической науки.

В качестве комплексообразователей использованы железо и висмут.

Висмут – непреходный элемент, вследствие чего он не относится к числу типичных комплексообразователей. В то же время наличие свободных 5f- и 6d-орбиталей позволяет ему образовывать различные комплексные соединения с галоген-, серу-, азот- и кислородсодержащими лигандами. Висмут, согласно концепции Пирсона, относится к классу «пограничных» кислот и занимает промежуточное положение между «жесткими» и «мягкими» кислотами. При образовании комплексов висмута обычно реализуется координационное число 6 [1].

Железо – переходный элемент, вследствие чего он является хорошим комплексообразователем. Железо, согласно концепции Пирсона, относится к числу «пограничных» кислот [2].

В качестве нейтральных органических лигандов были выбраны диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФА). Органические лиганды (ДМСО, ДМФА), имея в своем составе по два донорных атома являются амбидентатными лигандами, способствуют образованию разнообразных, в том чис-

ле и полимерных структур. ДМСО и ДМФА обладают ценными экстракционными свойствами и способностью растворять различные органические и неорганические вещества.

Цель работы заключалась в получении и исследовании координационных соединений типа $[\text{FeL}_6][\text{Bi}(\text{SCN})_6]$, где L – нейтральный органический лиганд (ДМСО, ДМФА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза биядерных комплексных соединений являлся $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ квалификации «чда»; ДМСО и ДМФА марок «хч» и синтезированный $\text{Na}_3[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$. Гексатиоцианатовисмутат (III) натрия получали при взаимодействии ацетонных растворов NaSCN и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в мольном соотношении 6 : 1. В результате взаимодействия выпадал белый осадок NaNO_3 , который затем отфильтровывали. Полученный ацетоновый раствор $\text{Na}_3[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ упаривали до выпадения темно-оранжевых кристаллов. На следующем этапе синтеза получали $\text{Fe}[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ обработкой ацетонового раствора $\text{Na}_3[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ ацетоновым раствором нитрата железа взятым в стехиометрическом количестве, осадок NaNO_3 отделяли фильтрованием. На заключительном этапе синтеза навеску $\text{Fe}[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ растворяли в ацетоне и к ацетоновому раствору по каплям добавляли стехиометрическое количество нейтрального органического лиганда (ДМСО, ДМФА).

Полученные соединения состава $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{BiN}_6\text{FeO}_6\text{S}_{12}$ (I) и $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{BiN}_{12}\text{FeO}_{12}\text{S}_6$ (II) представляют собой мелкокристаллические порошки коричневого (I) и темно-коричневого цветов. Синтезированные комплексы устойчивы на воздухе при стандартных условиях, разрушаются при действии кислот-окислителей и водой при продолжительном

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕКСАТИОЦИАНАТОВИСМУТАТА (III) ЖЕЛЕЗА (III) С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

контакте. Хорошо растворимы в изопропиловом, бутиловом и изобутиловом спиртах, ацетоне, ДМСО и ДМФА.

Содержание висмута и железа в комплексах определено с помощью рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного сканирующего спектрометра «СПЕКТРОСКАН».

По данным рентгенофлуоресцентного анализа (РФСА), содержание металлов в полученных комплексных соединениях следующие:

Для $C_{18}H_{36}BiN_6FeO_6S_{12}$ найдено, %: Bi – $19,18 \pm 0,01$; Fe – $5,11 \pm 0,01$ и вычислено, %: Bi – $19,31$; Fe – $5,16$.

Для $C_{24}H_{42}BiN_{12}FeO_{12}S_6$ найдено, %: Bi – $18,14 \pm 0,01$; Fe – $4,77 \pm 0,01$ и вычислено, %: Bi – $18,21$; Fe – $4,86$.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-УН1 на CoK_{α} -излучении. При сопоставлении рентгенограмм исходных и полученных веществ подтверждается индивидуальность комплексов. Соединения имеют достаточно сформированную кристаллическую структуру.

ИК-спектры поглощения соединений сняты на приборе Perkin-Elmer 2000 с использованием фотоакустического детектора MTEC Model 200 в матрице KBr. В ИК-спектре (I) обнаружены колебания: $\nu(CN) = 2064,7 \text{ см}^{-1}$; $\nu(SO) = 955,9 \text{ см}^{-1}$; $\nu(CS) = 756,1 \text{ см}^{-1}$; $\nu(CS) = 707 \text{ см}^{-1}$; $\delta(NCS) = 474,1 \text{ см}^{-1}$. ИК-спектр соединения (I) представлен на рис. 1. В ИК-спектре (II) обнаружены колебания: $\nu(CN) =$

$2069,5 \text{ см}^{-1}$; $\nu(CO) = 1648,2 \text{ см}^{-1}$; $\nu(CN) = 1366,7 \text{ см}^{-1}$; $\nu(CS) = 758,3 \text{ см}^{-1}$; $\delta(NCS) = 470 \text{ см}^{-1}$.

В молекуле некоординированного ДМСО для $\nu(SO)$ и $\nu(CS)$ характерны следующие величины частот валентных колебаний 1055 см^{-1} и 698 см^{-1} . Из выше приведенных данных видно, что произошло понижение частоты $\nu(SO)$ ДМСО в комплексном соединении (I), что указывает на связь молекул ДМСО с металлами комплексообразователями через кислород.

В молекуле некоординированного ДМФА частота валентных колебаний для $\nu(CO)$ составляет 1680 см^{-1} . Из выше приведенных данных видно, что произошло понижение частоты $\nu(CO)$ ДМФА в комплексном соединении (II), что указывает на образование координационной связи металл-кислород в комплексе (II). Частоты валентных колебаний $\nu(CN)$ и $\nu(CS)$ и деформационных колебаний $\delta(NCS)$ для комплексов (I) и (II) близки к частотам колебания исходных $Fe[Bi(SCN)_6]$ и $Na_3[Bi(SCN)_6]$. Значения частот валентных колебаний $\nu(CS)$ позволяют отнести комплексы к изотиоцианатным т.е. роданидная группа образует координационную связь через атом азота [3, 4].

Изучение термических свойств соединений показало наличие термохромных свойств в комплексах (I) и (II) и возможность создания на их основе термочувствительных материалов.

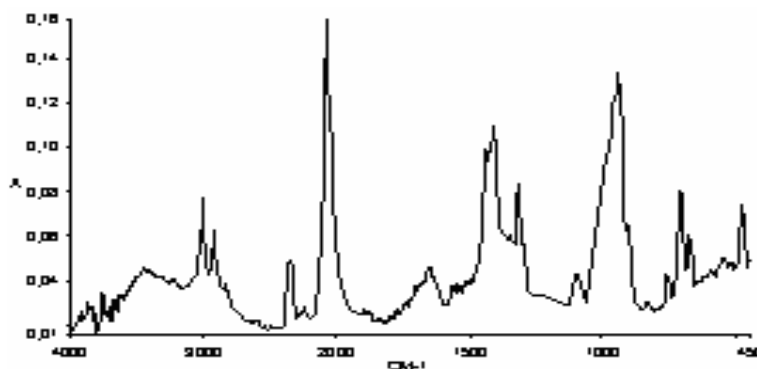


Рисунок 1 – ИК-спектр соединения $C_{18}H_{36}BiN_6FeO_6S_{12}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики и получены из растворов комплексные соединения $C_{18}H_{36}BiN_6FeO_6S_{12}$ и $C_{24}H_{42}BiN_{12}FeO_{12}S_6$.

2. Показано, что связь ионов металлов с органическими лигандами осуществляется через атом кислорода.

3. Установлено, что полученные комплексы проявляют термохромные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 360 с.

2. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высш. Шк., 1985. – 455 с.

3. Голуб А.М., Келер Х., Скопенко В.В. Химия псевдогалогенидов. – Киев: Вища. шк., 1981. – 360 с.

4. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТЫ(III) КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

Е.В. Черкасова, Э.С. Татарина, Т.Г. Черкасова

Синтезированы и исследованы методами химического, ИК спектроскопического, кондуктометрического, рентгенофазового анализов новые биядерные координационные соединения – гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов редкоземельных элементов с ϵ -капролактамом. Молекулярные и кристаллические структуры веществ установлены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие неорганической химии обусловлено разработкой прогрессивных технологий, связанных с созданием новых поколений функциональных материалов [1].

Существенный интерес представляют полиядерные биметаллические координационные соединения, обладающие разнообразными физико-химическими свойствами, обусловленными многообразием их кристаллических и молекулярных структур.

Настоящая работа посвящена получению и исследованию гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) с ϵ -капролактамом ($C_6H_{11}NO$). Поиск в КБД [2] показал наличие малого количества структурных данных по соединениям с $C_6H_{11}NO$ в качестве лиганда, что, по-видимому, связано с конформационной гибкостью семичленного цикла молекулы капролактама.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза служили хлориды или нитраты РЗЭ составов $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ и $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ марок «хч», $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$, полученные по методике [3] и ϵ -капролактаму «хч». Соединения составов $C_{54}H_{88}CrN_{14}LnO_8S_6$ получены в виде осадков при сливании умеренно концентрированных водных растворов исходных солей, взятых в мольном соотношении 1:1 при добавлении небольшого избытка водного рас-

твора $C_6H_{11}NO$. Осадки отфильтровывали и высушивали на воздухе.

Химический анализ на компоненты выполнен в соответствии с методиками [4–6]. ИК спектры поглощения веществ (таблетки с матрицей KBr) сняты в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ на инфракрасном Фурье-спектрометре 2000 фирмы Perkin-Elmer с использованием фотоакустического детектора MTEC Model 200.

Электропроводность 10^{-3} М растворов веществ в диметилформамиде (ДФМА) измерена на кондуктометре RADELKIS в стеклянной ячейке с платиновыми электродами.

Рентгенофазовый анализ комплексов выполнен на дифрактометре ДРОН-УМ 1 на $CoK\alpha$ – излучении, рентгеноструктурный анализ – на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apex, оснащенном двухкоординатным ССД детектором при температурах $90,0(2) - 100,0(2)\text{ К}$ с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,711073\text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Монокристаллы веществ получены при медленном изотермическом испарении разбавленных водных растворов смесей исходных реагентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные вещества представляют собой мелкокристаллические порошки сиреневого цвета, слабо растворимые в воде. По результатам химического анализа (табл. 1) комплексы имеют состав $C_{54}H_{88}CrN_{14}LnO_8S_6$.