

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА [La(OS(CH₃)₂)₉][Cr(NH₃)₂(NCS)₄]·4(OS(CH₃)₂)

Д.В. Харитохин

Исследованы основные параметры синтеза тетраизотиоцианатодиаминокрома (III) лантана с диметилсульфоксидом и методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов впервые получена кристаллическая структура данного соединения.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большее значение в современной координационной химии уделяется гетеробиметаллическим комплексам. Соединения такого типа могут быть широко использованы для разделения многокомпонентных систем, получения термочувствительных материалов и для синтеза полифункциональных соединений с различными свойствами.

В литературе отсутствуют данные о процессе синтеза тетраизотиоцианатодиаминокрома (III) лантана с диметилсульфоксидом. Таким образом нами впервые, было получено комплексное соединение [La(OS(CH₃)₂)₉][Cr(NH₃)₂(NCS)₄]·4(OS(CH₃)₂) (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Синтез тетраизотиоцианатодиаминокромов (III) комплексов лантана (III) с ДМСО осуществляли путем смешения 30 % водного раствора соли Рейнеке с ДМСО, в мольном соотношении реагирующих компонентов 1:1, с последующим добавлением навески соли лантана. При этом pH среды поддерживается близкой к нейтральной, чтобы не допустить образования чтобы не допустить образования комплекса с ионом диметилсульфоксония.[1]

В качестве исходных реагентов были взяты: соль Рейнеке, нитрат соли лантана (III) и ДМСО. Соль Рейнеке представляет собой блестящие рубиново-красные пластинки чувствительные к действию света, кристаллы хорошо растворимы в воде, спирте, ацетоне, а так же в этилацетате, не растворяются в бензоле, а в кипящей воде соль Рейнеке разлагается. Соль Рейнеке содержит стабильный анион хрома – тетраизотиоцианатодиаминокромат (III) - ион [Cr(NH₃)₂(NCS)₄]. Сведения о соединениях содержащих данный анион достаточно ограничены, не смотря на то что тетраизотиоцианатодиаминокроматные комплексы могут обладать рядом специфических свойств.

Нитрат лантана – порошок белого цвета, хорошо растворимый в воде.

В качестве органического лиганда используется ДМСО, содержащий два донорных атома, является амбидентатным, что способствует образованию разнообразных, в том числе и полимерных структур.

Полученные соединения представляют собой мелкокристаллические порошки светло-сиреневого цвета, которые отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Образовавшиеся комплексы устойчивы на воздухе хорошо растворимы в воде, ацетоне, ДМСО, в этиловом и бутиловом спиртах, в ацетонитриле и плохо растворимые в хлороформе.

Строение соединения I установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. На рисунке 1 изображен фрагмент структуры соединения I.

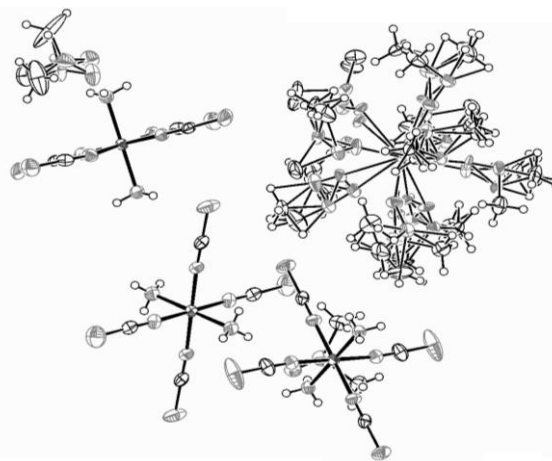


Рисунок 1. Фрагмент структуры I

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в таблице 1. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8A_{rex}, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, при температуре 150.0(2) с использованием излучения молиб-

денового анода ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ω - и φ -сканирования узких (0.5°) фреймов до $2\theta=50.0^\circ$. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [1]. Структура I расшифрована прямым методом при помощи программы SIR2004 [2] и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента

Параметры	Значения для соединения I
Формула	$C_{38}H_{84}Cr_3LaN_{18}O_{13}S_{25}$
Мол. масса	2097.64
Температура, К	150.0(2)
Излучение (λ , \AA)	MoK $_{\alpha}$ (0.71073)
Сингония	моноклинная
Пр. гр.	C2/c
Z	4
a, \AA	14.5219(5)
b, \AA	25.8316(11)
c, \AA	25.5068(9)
α , град.	90
β , град.	96.482(2)
γ , град.	90
V, \AA^3	9507.0(6)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см 3	1.466

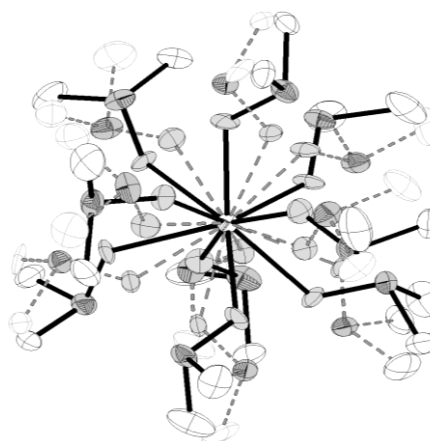


Рисунок 2. Катион $[La(OS(CH_3)_2)_9]^{3+}$, разупорядоченность молекул ДМСО, одно из положений ДМСО показано тонкими и пунктирными линиями

Некоторые молекулы диметилсульфоксида разупорядочены по двум позициям. Разупорядоченность молекул ДМСО показана на рисунке 2. Атомы водорода координированных и сольватированных молекул ДМСО уточнены в геометрически рассчитанных позициях. Атомы водорода NH_3 групп рейнекатионов найдены из разностного синтеза электронной плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны основные условия синтеза соединения $[La(OS(CH_3)_2)_9][Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 4(OS(CH_3)_2)$
2. Впервые была получена кристаллическая структура тетраизотиоцианатодиаминохромат (III) ланатана с диметилсульфоксидом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голуб А.М., Келер Х., Скопенко В.В. Химия псевдогалогенидов. – Киев: Вища. шк., 1981.
2. G.M. Sheldrick, SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990-2004.
3. Burla M.C., Caliendo R., Camalli M. et al. // J. Appl. Cryst. – 2005. –38, –P. 381.