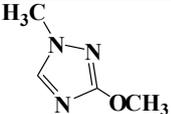


Таблица 1 – Данные ИК-, ЯМР ¹H-, ¹³C- и масс-спектропии 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола

Формула	Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (ютн, %)	Спектр ЯМР ¹ H (400 МГц), ДМСО-d ₆ , δ, м.д.	Спектр ЯМР ¹³ C (100 МГц), ДМСО-d ₆ , δ, м.д.	ИК-спектр, катион NO ₂ , λ, см ⁻¹
	113 [M] ⁺ (94), 112 [M-H] ⁺ (100), 84 [M – CH ₃ – CH ₃ + H] (21), 83 [M – CH ₃ – CH ₃] (11), 58 (3), 43 (53), 43 (53), 42 (45), 29 (4), 28 (8), 27 (5), 15 (17).	8,11 (с., 1H, C ₅ -H) 3,41 (с., 1H, N1-CH ₃) 3,71 (с., 3H, OCH ₃)	168,90(C ₃), 147,49 (C ₅) 56,67(O-CH ₃) 36,30(N-CH ₃)	1208 (C-O-C)

Структура полученного 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола подтверждена комплексом спектральных методов, включая ЯМР ¹H, ¹³C, ИК- и масс-спектропию (таблица 1).

В ЯМР ¹H спектре 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола регистрируются все протоны алкильных заместителей – синглет кольцевого протона при атоме углерода C₅ регистрируется в области 8,11 м.д., протоны метокси-группы у атома углерода C₃ (O-CH₃) регистрируются в виде синглета в области 3,71 м.д., сигналы протонов заместителя у атома азота N1 регистрируются синглетом при 3,41 м.д.

В ЯМР ¹³C-спектре 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола присутствуют характерные полосы поглощения C₅-H и C₃-O-, соответственно при 147,49 и 168,90 м.д. Сигнал метильной группы у атома азота N1-CH₃ регистрируется при 36,30 м.д., сигнал углерода метокси-группы (-OCH₃) регистрируется в области 56,67 м.д.

В ИК-спектре 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола исчезают полосы поглощения нитрогруппы, характерные для исходного 1-

метил-3-нитро-1,2,4-триазола в области 1546, 1310 [3], и регистрируется полоса поглощения C-O-C группы в области 1208 см⁻¹. В масс-спектре 1-метил-3-метокси-1,2,4-триазола (таблица 1) присутствует интенсивный пик основного иона – 113.

Основным процессом фрагментации N-метил-3-метокси-1,2,4-триазола является элиминирование обеих метильных групп, что приводит к появлению в спектре характерных пиков с молекулярными массами 83 (M – CH₃ – CH₃) и 84 (M – CH₃ – CH₃ + H). Кроме того, в спектре присутствуют ряд осколочных ионов гомологических «алкановой» (15, 29, 43, 57) и «алкиленовой» (27, 41, 55) серий, отличающейся на группу CH₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Певзнер М.С., Самаренко В.Я., Багал Л.И. // Химия гетероциклических соединений. – 1970. – № 4. – С. 568-571.
2. Nagao Y., Sano Sh., Ochial M. // Tetrahedron. – 1990. – V. 46, № 9 – P. 3211-3232.
3. Суханов Г.Т., Лукин А.Ю. // Химия гетероциклических соединений. – 2005. – № 7. – С. 1020 – 1025.

УДК 547(045)

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДОМ

А.А. Бобровникова, Э.С. Татарина

Получены и исследованы методами ИК спектроскопического, рентгенофазового, рентгеноструктурного, дифференциального термического анализа тетра(изотиоцианато)диамминхроматы(III) комплексов лантаноидов(III) цериевой группы с гексаметилфосфортриамидом [LnL₄(NO₃)₂][Cr(NH₃)₂(NCS)₄], где Ln = La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺; L = ((CH₃)₂N)₃PO и тетра(гексаметилфосфортриамид)сольват тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония (NH₄)[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]·4((CH₃)₂N)₃PO.

Ключевые слова: редкоземельные элементы (РЗЭ), тетраизотиоцианатодиамминхромат(III) аммония, гексаметилфосфортриамид.

Интерес к химии координационных и металлоорганических соединений обусловлен двумя аспектами – фундаментальным и прикладным. Первый – это перспектива к расширению и углублению знаний о собственно химических и физико-химических свойствах в их взаимосвязи с химическим составом и строением соединений, второй – связан с возможностью их использования в аналитической химии, микроэлектронике, катализе, экстракции и других областях. Эти аспекты дополняют друг друга и являются основой возрастающего количества исследований в области химии различных комплексов металлов с органическими лигандами.

Предпринята попытка синтеза и определения состава твердых комплексных соединений тетра(изотиоцианато)диамминхроматов(III) комплексов лантаноидов(III) цериевой группы с гексаметилфосфортриамидом (НМРА) в качестве лиганда, который слабо изучен относительно образования кристаллических структур с рейнекат-анионом и комплексным катионом – РЗЭ с НМРА.

В качестве исходных веществ для синтеза координационных веществ выбраны нитраты лантаноидов(III) $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ полугидрат тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония (соль Рейнеке) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и НМРА $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$ марок «х.ч.».

Комплексные соединения $[\text{LnL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, где $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$; $\text{L} = ((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$ получали при смешивании водных растворов 3,45 г (0,01 моль) соли Рейнеке и 1,75 мл (0,01 моль) НМРА в интервале pH 4-6 с последующим добавлением (0,01 моль) водного раствора нитрата лантаноида(III). При этом выпадали мелкокристаллические осадки, которые отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

По смещению основных полос поглощения лигандов установили особенности строения комплексов [1,2].

Наличие в органической молекуле фосфора вызывает появление в ИК спектре весьма характерных полос. Обычно валентным колебаниям $\text{P}=\text{O}$ в чистом растворителе НМРА приписывают две полосы 1201 и 1296 cm^{-1} (рисунок 1), из которых наибольший вклад в колебание $\text{P}=\text{O}$ приходится на частоту 1201 cm^{-1} [3-5]. В спектрах полученных соединений эти частоты регистрируются при

1262, 1302 cm^{-1} . Понижение частоты колебаний группы $\text{P} = \text{O}$ приблизительно на 60 cm^{-1} по сравнению со спектром свободного лиганда указывает на смещение электронной плотности в молекуле лиганда к центральному иону лантаноида, что связано с образованием связи $\text{Ln} - \text{O}$.

Способ координации роданидной группы определяется положением полос $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ и $\delta(\text{NCS})$. Значение $\nu(\text{CN}) \approx 2090 \text{ cm}^{-1}$ подтверждает отсутствие тиоцианатных мостиков.

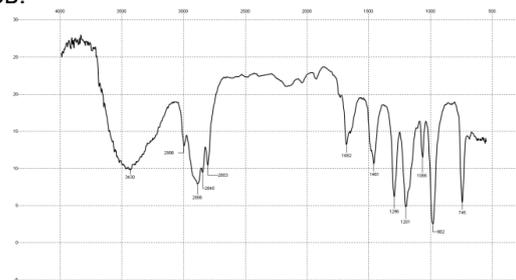


Рисунок 1 - ИК спектр соединения состава $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$

Повышение частоты $\nu(\text{CS})$ до $\approx 833 \text{ cm}^{-1}$ характерно для изотиоцианатной роданидной группы [3-5].

В комплексах имеется по два «жестких» акцептора электронных пар (Ln^{3+} и Cr^{3+}), что предполагает образование ионных изотиоцианатных соединений.

ИК спектры комплексов всех лантаноидов имеют сходный характер, незначительные смещения полос не сказываются на их общем виде. На рисунке 2 представлены ИК спектры тетра(изотиоцианато)диамминхроматов(III) лантана(III) и церия(III) с гексаметилфосфортриамидом.

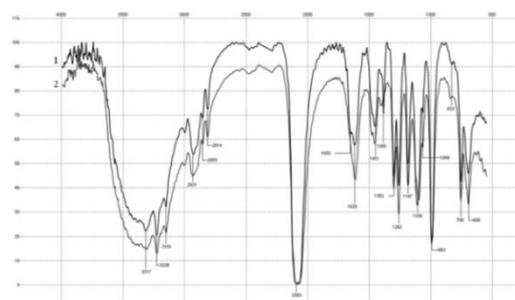


Рисунок 2 - ИК спектры соединений составов $[\text{LnL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, где $\text{L} = ((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$, 1 – La, 2 – Ce.

Данные рентгенофазового анализа соединений показали отсутствие примесей исходных веществ, тем самым подтвердив индивидуальность полученных соединений. На рисунке 3 представлена рентгенограмма $[\text{LnL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$.

Монокристаллы соединения $[\text{LnL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ выделены путем изотермического испарения при комнатной температуре водно-гексаметилфосфортриамидного раствора, содержащего эквимольные количества соли Рейнеке и нитрата лантана(III).

Молекулярная структура соединения построена из комплексных динитратотетра(гексаметилфосфортриамид)лантан(III)-катионов и комплексных тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III) анионов (рисунок 4).

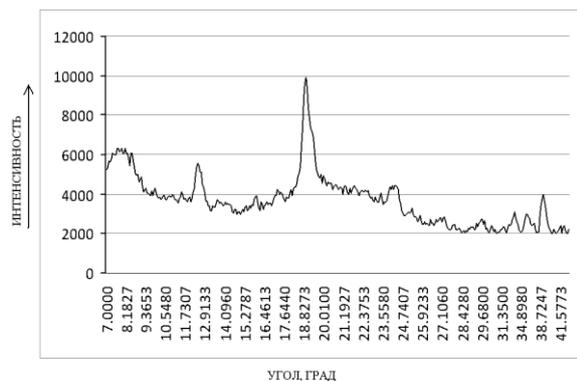


Рисунок 3 - Рентгенограмма соединения $[\text{LnL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, где $\text{L} = ((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$

Ион лантана координирует 8 атомов кислорода - четыре атома от двух NO_3 -групп и четыре атома от четырех монодентатных молекул НМПА.

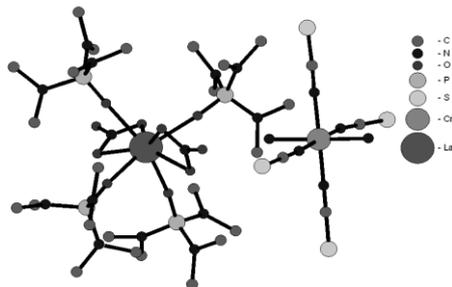


Рисунок 4 - Строение соединения $[\text{LnL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, где $\text{L} = ((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$ Атомы водорода не показаны

Процесс термолитиза $[\text{LnL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ носит сложный характер и включает несколько стадий [6].

Первая стадия термодеструкции протекает в температурном интервале $95-130^\circ\text{C}$ ($\Delta m = 2,65\%$).

Основная потеря массы протекает в диапазоне $130 - 500^\circ\text{C}$ и начинается относительно пологим участком кривой ТГ (рисунок 5) с переходом на круто ниспадающий участок: кривая ДТГ фиксирует максимальную скорость потери массы при $276,9^\circ\text{C}$. На кривой ДСК обсуждаемый диапазон представлен тремя экзоэффектами с экстремумами при $210,7; 277,0; 354,6^\circ\text{C}$, обусловленными термодеструкцией образца и испарением продуктов разложения. Потеря массы на данном этапе ($\Delta m = 22,29\%$) соответствует разложению молекул НМПА и анионных частей комплекса.

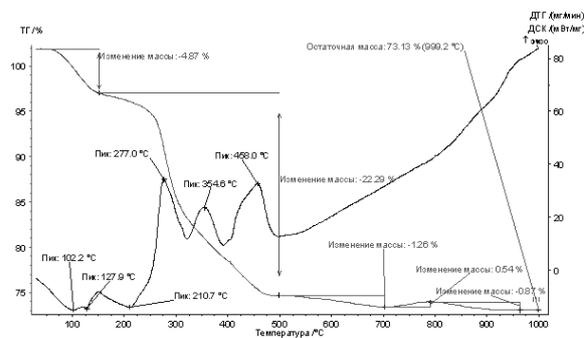


Рисунок 5 - Кривые нагревания на воздухе соединения состава $[\text{LnL}_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, где $\text{L} = ((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$

При температурах свыше 500°C наблюдается медленное окисление продуктов разложения соединения ($\Delta m = 1,26\%$).

Наличие в структуре комплексов органических лигандов и нитрогрупп, обладающих окислительными свойствами, приводит к довольно низкой термической устойчивости комплексов, претерпевающих при нагревании сложные взаимодействия.

Анализ литературных данных показал, что при низких значениях pH возможно образование протонированных форм комплексных соединений. В литературе сообщается о соединениях данного типа с анионом соли Рейнеке с изученными кристаллическими структурами [7]. Представляло интерес получить и исследовать комплексные соединения с протонированной формой НМПА и рейнекатионом.

При взаимодействии тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония с НМРА в водном растворе, подкисленном до pH 2, удалось выделить в твердом виде и исследовать ИК спектроскопическим, дифференциальным термическим, рентгеноструктурным (РСА) методами анализа тетра(гексаметилфосфортриамид)сольват тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония

Атом хрома в тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-ионе (рисунок 6) окружен четырьмя практически линейными NCS-группами и двумя молекулами аммиака в осевых положениях [8]. Длины связей Cr-NCS, равные 2,003 Å, согласуются с данными, которые обычно наблюдаются для (изотиоцианато)диамминхроматов металлов с органическими лигандами [9-11] и в самой соли Рейнеке, в то время как связи Cr-NH₃ (2,053 Å) значительно длиннее [12]. Окружение атома хрома представляет собой искаженный октаэдр, углы NCrN находятся в интервале 88,29(9) – 91,71(9). Структура комплекса островная.

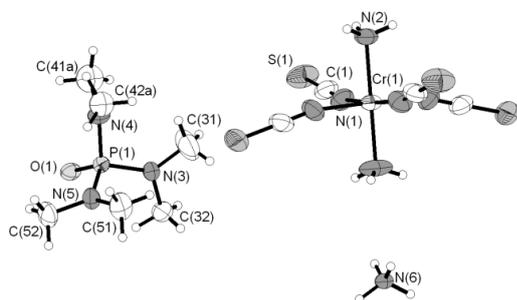


Рисунок. 6 - Схема нумерации атомов в структуре (NH₄)[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]·4((CH₃)₂N)₃PO

Согласно Кембриджской базе структурных данных сольватная молекула НМРА имеет типичную структуру. Длина связи P-O составляет 1,486(2) Å, P-N – находятся в интервале 1,631(3) – 1,651(3) Å [13].

Исследование термических свойств позволило выявить многостадийный процесс термодеструкции: с десорбцией координированной молекулы аммиака на первой стадии, термолизом молекул НМРА и анионных частей комплекса на следующих стадиях и медленное окисление продуктов разложения соединения [14].

Таким образом, на основании полученных данных сделаны следующие выводы:

- разработаны условия синтеза и получены из водных растворов соединения состава:
[LnL₄(NO₃)₂][Cr(NH₃)₂(NCS)₄],
где Ln = La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺;
L = ((CH₃)₂N)₃PO
(NH₄)[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]·4((CH₃)₂N)₃PO
- на основании данных ИК спектроскопии выяснено, что соединения являются кислород-донорными, роданид-ные группы - изотиоцианатные.
- Определены кристаллические структуры координационных соединений:
[LaL₄(NO₃)₂][Cr(NH₃)₂(NCS)₄], где L = ((CH₃)₂N)₃PO – моноклинной сингонии, пр. гр. P2₁/n
(NH₄)[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]·4((CH₃)₂N)₃PO – тетрагональной сингонии, пр. гр. P4₂/c
- методом термогравиметрии изучена термическая устойчивость соединений на воздухе и в инертной атмосфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобровникова А. А. Синтез и ИК-спектроскопический анализ рейнекатов лантаноидов цериевой группы с гексаметилтриамидофосфатом // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 71-73.
2. Бобровникова А. А., Тихомирова А. В. Синтез и ик-спектроскопическое исследование тетра(изотиоцианато)диамминхроматов(III) и дийодомеркуратов(II) комплексов лантаноидов(III) с органическими лигандами // Материалы III международной научно-практической конференции “Достижения молодых ученых в развитии инновационных процессов в экономике, науке, образовании”. – Брянск, 2011 г. – С. 249.
3. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971., с. 264.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений практ. руководство: пер. с англ. Н. Б. Куплетской, Л. М. Эпштейн под ред. А. А. Мальцева. – М.: “Мир”, 1965., с. 216.
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: пер. с англ. А. И. Григорьева, Э. Г. Тетерина под ред. Ю. А. Пентина. – М.: “Мир”, 1966., с. 411.
6. Бобровникова А. А., Черкасова Т. Г. Термический анализ тетра(изотиоцианато)диаминхромата(III) динитратотetra(гексаметилфосфортриамид)лантана(III) // Изв. вузов. Химия и хим. технология (в печати).
7. Исакова И.В. Синтез и физико-химическое исследование тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) ε-капролактамия. // Ползуновский вестник. - 2010. - №3. - С. 86-89 Бобровникова А. А., Пересыпкина Е. В., Вировец А. В., Черкасова Т. Г., Татарина Э. С. Синтез и кристаллическая структура тетра(гексаметилфосфортриамид)сольват тет

8. ра(изотиоцианато)диамминхромата(III) аммония. // Журн. неорган. химии (в печати).
9. Nikitina V. M., Nesterova O. V., Kokozy V. N Novel heterometallic Cu(II)/Cr(III) complex with unique open-chain N-ligand produced in conditions of direct template synthesis. // Inorg. Chim. Commun. – 2009. – № 12. – P. 101.
10. Nikitina V. M., Nesterova O. V., Kokozy V. N Supramolecular diversity and magnetic properties of novel heterometallic Cu(II)/Cr(III) complexes prepared from copper powder, Reineckes salt and ethylenediamine // Inorg. Chim. Acta. – 2009. – V. 362. – P. 2237.
11. Nikitina V. M., Nesterova O. V., Kokozy V. N. etc. *N,N*-Dimethylethylenediamine in direct and direct template syntheses of Cu(II)/Cr(III) complexes. // Polyhedron. – 2009. – V. 28. – P. 1265.
12. Герасимова Е.А., Уткина Т.В., Пересыпкина Е.В. и др. Синтез и кристаллическая структура разнолигандных комплексов $[\text{Cd}(\text{DMSO})_5(\text{NCS})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 3\text{DMSO}$ и $[\text{Mn}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 2 \cdot 6\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54. – №5. – С. 751.
13. S. Petricek Synthesis of lanthanide bromide complexes from oxides. The crystal structures of $[\text{LnBr}_2(\text{diglyme})_2][\text{LnBr}_4(\text{diglyme})]$ (Ln = Sm, Eu) and $[\text{LnBr}_2(\text{HMPA})_4]\text{Br} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Sm) // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2005. – V 631. – P 1947
14. Бобровникова А. А., Черкасова Т. Г. Термический анализ тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) динитратотетра(гексаметилфосфортриамид)лантана(III). // Изв. вузов. Химия и хим. технология (в печати).

УДК 547(045)

ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТЫ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛЮТЕЦИЯ(III) С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

Е.В. Черкасова

Изучена возможность получения двойных комплексных соединений различного состава при взаимодействии водных растворов нитрата лютеция(III), гекса(изотиоцианато)хромата(III) калия $K_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и ϵ -капролактама. Получен и исследован новый комплекс $[\text{LuCpl}_6][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 2\text{Cpl}$.

Ключевые слова: двойные комплексные соединения, лютеций, гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия, ϵ -капролактама.

ВВЕДЕНИЕ

Инертный объемный анион гекса(изотиоцианато)хромата(III) калия $K_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**) удобен для прямого синтеза ионных и полимерных двойных комплексных соединений (ДКС), являющихся, в свою очередь, прекурсорами для получения функциональных материалов, в частности, термоиндикаторов и тонкодисперсных смешанных оксидных порошков [1-4]. Установлено также, что гексароданохроматные(III) комплексы обладают противоопухолевой и комбинированной противоопухолевой и фотосенсибилизирующей активностью [5].

Ранее нами сообщалось о синтезе и физико-химическом исследовании гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом (Cpl), имеющих состав $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_6][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (**2**), где Ln = La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} [6]. Комплексы обладают обратимыми термохромными свойствами, изменяя окраску при нагревании и охлаждении в интервале температур 473-483К. Структуры двойных комплексных соединений (ДКС) островного типа, включают в себя комплексные катионы $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_6]^{3+}$ и комплексные

анионы $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$. Соединения кристаллизуются в одном из трех родственных структурных типов, взаимная упаковка ионов в структуре которых топологически соответствует таковой в структуре NaCl. Возможность реализации трех типов кристаллической упаковки, по-видимому, связана как с лантаноидным сжатием, так и с конформационной гибкостью молекул ϵ -капролактама. Прямым синтезом из водных растворов **1**, нитрата лютеция и Cpl в условиях замедленной кристаллизации получен также комплекс состава $[\text{Lu}((\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_4)][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**3**) [7]. Структура **3** ионная, длительная кристаллизация из водного раствора привела к частичному замещению во внутренней координационной сфере иона лютеция(III) четырех молекул Cpl на молекулы воды, имеющие меньшие размеры и поэтому стерически более приемлемые для Lu^{3+} с его сравнительно меньшими размерами по отношению к другим лантаноидам. При изменении условий синтеза из смеси водных растворов солей лантаноидов(III), гекса(изотиоцианато)хромата(III) калия и ϵ -капролактама, взятых в определенных мольных соотношениях, помимо соединений состава **2** и **3**, по-видимому, могут быть