

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 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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 -капролактан.

ВВЕДЕНИЕ

Инертный объемный анион гекса(изотиоцианато)хромата(III) калия $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (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 $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ [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

получены и другие комплексы, содержащие Цель настоящей работы заключалась в подтверждении возможности получения новых комплексов из тех же исходных компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При смешивании умеренно концентрированных водных растворов 5,89 г (0,01 моль) соединения **1** и 9,05 г (0,08 моль) CrI в интервале pH 4-6 с последующим добавлением 4,69 г (0,01) моль водного раствора нитрата лютеция (III) выпадал бледно-сиреневый мелкокристаллический осадок. Необходимо соблюдать описанный порядок сливания растворов и кислотность среды, чтобы избежать образования ионных комплексов гекса(изотиоцианато)хромат(III)-аниона с катионом ϵ -капролактамия при более низких значениях pH растворов [8,9]. Полученный осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и полностью высушивали на воздухе. Выход составил около 70 %.

Химический анализ на содержание лютеция выполнен гравиметрическим методом осаждением в виде оксалата, количество хрома определено спектрофотометрически, углерода и водорода - методом пиролитического сжигания навески в быстром токе кислорода в кварцевой трубке при 900°C, в условиях, обеспечивающих достаточно длительный и полный контакт вещества, его паров и продуктов разложения с горячим кислородом.

ИК-спектр комплекса снят на инфракрасном Фурье-спектрометре System-2000 фирмы Perkin-Elmer в области частот 4000-400 см⁻¹, образец для съемки запрессовывался в матрицу KBr.

Строение соединения установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристалла. Для проведения РСА выбран монокристалл размером 0,134x0,050x0,045 мм. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Apex Duo, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, при температуре 90.0(2) К (для устранения конформационной разупорядоченности молекул CrI) с использованием излучения молибденового анода ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора.

эти же фрагменты в своем составе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав полученного соединения в соответствии с результатами химического анализа отвечает эмпирической формуле C₅₄H₈₈CrN₁₄LuO₈S₆.

Таблица 1 - Данные химического анализа ДКС

	Cr	C	H	Lu
Найдено, %:	3,45	43,75	5,92	11,78
Для C ₅₄				
H ₈₈ CrLuN ₁₄ O ₈ S ₆	3,51	43,80	5,99	11,82
вычислено, %:				

Вещество устойчиво при хранении на воздухе, негигроскопично, не подвергается воздействию *n*-углеводородов, спиртов, толуола, разлагается минеральными кислотами, растворимо в диметилсульфоксиде и диметилформамиде.

В комплексе имеется два «жестких» акцептора электронных пар (Lu³⁺ и Cr³⁺), что предполагает образование ионного изотиоцианатного соединения [10]. Смещение полосы валентных колебаний карбонильной группы CrI в область низких частот ($\nu(\text{CO})=1621,2 \text{ см}^{-1}$) отражает понижение кратности связи C=O в результате смещения π -электронов к атому кислорода при образовании координационной связи с ионом лютеция. Кроме того, наблюдаются полосы валентных колебаний $\nu(\text{CO})=1666,7 \text{ см}^{-1}$, характерные для «свободного» CrI, что свидетельствует о наличии внешнесферных органических молекул. Остальные полосы поглощения органических лигандов не претерпевают существенных изменений [11]. Значения частот $\nu(\text{CN})=2092,4$, $\nu(\text{CS})=828,3$ и $\delta(\text{NCS})=482,4 \text{ см}^{-1}$ характеризуют отсутствие тиоцианатных мостиков и образование изотиоцианатных комплексов, то есть связь NCS-группы с ионом Cr³⁺ осуществляется через атом азота [12]. Рентгеноструктурный анализ показал образование комплекса состава [LuCpI₆][Cr(NCS)₆] 2CpI (**4**), состоящего из катиона [LuCpI₆]³⁺ и аниона [Cr(NCS)₆]³⁻ с октаэдрической координацией лигандов вокруг комплексообразователей в катионе и анионе. Вещество кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа P-1.

Таким образом, установлена возможность получения комплексов различного состава из смеси водных растворов солей лантаноидов(III), гекса(изотиоцианато)хромата(III) калия и ϵ -капролактама, взятых в одинаковых мольных соотношениях при изменении условий кристаллизации.

ДКС **2, 3, 4** ионного типа. Инертный комплексный анион $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ во всех соединениях сохраняет форму слабо искаженного октаэдра. Поэтому различия в структурных типах комплексов обусловлены изменениями форм комплексных катионов, связанных с конформационной гибкостью и стерической затрудненностью семичленных циклов молекул CrI . «Низкое» координационное число лютеция (III), можно объяснить стерическим фактором, так как вследствие «лантаноидного сжатия» лютеций, как последний член ряда лантаноидов, имеет наименьший радиус из всех 4f-элементов.

Синтезы ДКС **2, 3, 4** условно можно отнести к «генеалогическим». В таких синтезах получают продукты, строение и состав которых связаны со строением и составом исходных веществ [14,15]. Это, прежде всего, обусловлено использованием в синтезах инертного объемного комплексного иона $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, способного из системы лабильных комплексов в водном растворе выделить в осадок соединения металлов и благодаря которому можно проследить генеалогические связи между продуктами реакции и исходными веществами.

В состав комплексов **2, 3, 4** входят органические лиганды CrI , связанные с «жестким» ионом лютеция(III) и роданидные лиганды, координированные к «жесткому» иону хрома(III). Как следствие «жестко-жесткого» взаимодействия в соответствии с концепцией ЖМКО [15], как и следовало ожидать, образуются изотиоцианатные ионные соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что с изменением условий кристаллизации при одном и том же мольном соотношении исходных компонентов (соль лютеция(III), гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия, CrI) в водном растворе могут быть получены ДКС различного состава. В соответствии с кон-

цепцией ЖМКО все полученные соединения островного типа, состоящие из комплексных катионов и анионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 2011.- Т.54, №1.- С.21-23.
2. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Исакова И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 2011.-Т.54, №6.- С.35-38.
3. Черкасова Е.В., Патраков Ю.Ф., Трясунов Б.Г., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С.// Журн. неорган. химии.- 2009.- Т.54, №10.- С.1700-1704;
4. Патент 2301974, РФ, МПК⁵¹ G01R 11/12. Обратимые биметаллические термоиндикаторы /Кузбас. гос. техн.ун-т; Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. Оpubл. в Б.И., 2007.-№18.
5. Шевченко Ю.Н., Писарев Е.А., Гамалея Н.Ф., Михалкин И.А. А.с.1646265, СССР.
6. 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.
7. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г.//Журн. неорган. химии.- 2009.-Т.54, № 2.-С.315-320.
8. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. // Журн. неорган. химии.- 2006.- Т. 51, №4.-С. 609-614.
9. Исакова И.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г.// Журн. неорган. химии.- 2012. -Т. 57, № 5.-С. 752-759.
10. Черкасова Т.Г., Татарина Э.С., Мезенцев К.В., Горюнова И.П., Черкасова Е.В., Цалко Е.В. // Вестник ЗСО РАЕН.- 2005, № 7.- С. 83-86.
11. Черкасова Е.В., Татарина Э.С., Черкасова Т.Г. // Вестник Кузбасс.гос. техн. ун-та.- 2006, №3.- С. 105-107.
12. Химия псевдогалогенидов/ Под ред. Ф.М. Голуба, Х. Келера, В. Скопенко. - Киев: Вища шк., 1981. - 360 с.
13. Кукушкин В.Ю., Кукушкин Ю.Н. Теория и практика синтеза координационных соединений - Л.: Наука, 1990. - 264 с.
14. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений.- М.: Высш.шк., 1990. - 432с.
15. 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.