

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ЙОДОМЕРКУРАТОВ(II) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА(III) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Тихомирова А.В., Черкасова Т.Г.

Проведён анализ строения йодомеркуратов(II) комплексов лантана(III) с органическими лигандами – ϵ -капролактамом (ϵ -C₆H₁₁NO) и диметилсульфоксидом (ДМСО). Отмечены особенности строения координационных соединений.

Ключевые слова: йодомеркураты, лантан, ϵ -капролактан, диметилсульфоксид, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая упаковка

ВВЕДЕНИЕ

Двойные комплексные соли (ДКС) находят самое широкое применение в качестве термохромных пигментов [1, 2] или прекурсоров для получения смешанных оксидных соединений. Исследование подобных систем представляется оправданным, как с теоретической, так и с практической точек зрения. Особый интерес представляет выявление взаимодействия центральных атомов комплексов с органическими лигандами и друг с другом на их физико-химическое поведение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сливанием 0,75М водных растворов 2,368 г (0,003 моль) K₂[HgI₄] и 0,905 г (0,008 моль) ϵ -капролактама, с последующим добавлением по каплям 0,433 г (0,001 моль) раствора La(NO₃)₃, в интервале 4,5 < рН < 7,5, в мольном соотношении 6:16:2, соответственно, в результате длительной (12 часов) кристаллизации при комнатной температуре выделены монокристаллы ДКС состава [La(ϵ -C₆H₁₁NO)₈]₂[Hg₂I₆]₃ (1).

Авторами [3, 4] сообщается о синтезе и изучении строения координационных соединений состава [La(ДМСО)₇(NO₃)] [HgI₄] (2) и [La(ДМСО)₈][Hg₄I₁₁] (3). К разбавленному (в случае 2) или концентрированному (для 3) водному раствору La(NO₃)₃ и K₂[HgI₄], взятых в мольном соотношении 1:1, по каплям добавляли, раствор ДМСО. Монокристаллы выделены при изотермическом испарении из водно-спиртовых растворов.

Рентгеноструктурный анализ соединения (1) проведён на четырёхкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Арех, оснащённом двухкоординатным CCD детектором с низкотемпературной приставкой KrioFlex, при температуре –123°C, с использованием излучения молибденового анода ($\lambda=0,71073$ Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких (0,5°) фреймов до

2 θ =55,0°. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [5]. Структуры расшифрованы по программе SIR-2004 [6] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (МНК) в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [7].

РСА координационных соединений (2) и (3) выполнен на автоматическом дифрактометре Broker P4 (MoK α -излучение с графитовым монохроматором, 8/26-сканирование). Структура решена прямым методом и уточнена МНК в анизотропном приближении. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура координационного соединения (1) триклинная, островная, состоящая из сочетаний изолированных ионов [La(ϵ -C₆H₁₁NO)₈]³⁺ и ионов [Hg₂I₆]²⁻ (рисунок 1). Анионы представлены в виде сочлененных по ребру тетраэдров. Расстояния Hg–I с терминальными атомами йода варьируют в пределах 2,68–2,86 Å. Связи Hg–I, отвечающие мостиковым атомам йода, относительно удлинены.

Атом лантана координирует восемь молекул ϵ -капролактама. Молекулы ϵ -капролактама упорядочены. Структура, при описании в терминах плотных упаковок, может трактоваться как искаженная объёмноцентрированная кубическая: катионы располагаются в вершинах куба, а анионы занимают пустоты.

Молекулярная структура (2) ионного типа состоит из катиона [La(ДМСО)₇(NO₃)]²⁺ и аниона [HgI₄]²⁻. Кристаллы моноклинные. В координационной сфере лантана содержатся семь атомов кислорода молекул ДМСО, шесть из которых разупорядочены, и два атома кислорода бидентатного нитрат-аниона. Атом ртути тетраiodомеркурат(II) аниона имеет искажённую тетраэдрическую координацию. Упаковка в кристалле слоистая.

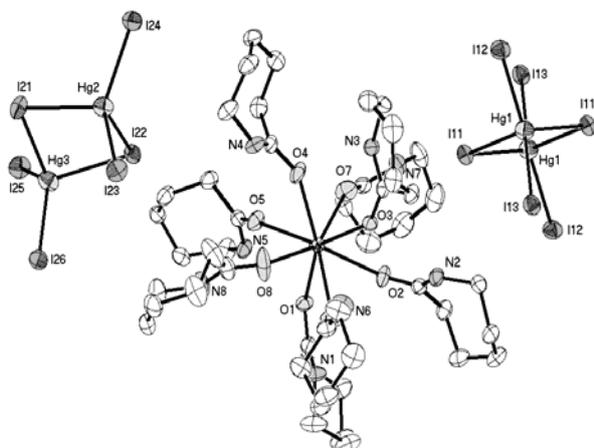


Рисунок 1 – Структура катиона и аниона ДКС $[La(C_6H_{11}NO)_8]_2[Hg_2I_6]_3$.

Структура ДКС (3) ионная состоит из катиона $[La(DMSO)_8]^{3+}$ и аниона $[Hg_4I_{11}]^{2-}$ (рисунок 2). Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии. Как катион, так и анион в кристалле расположены в частных позициях на поворотных осях второго порядка.

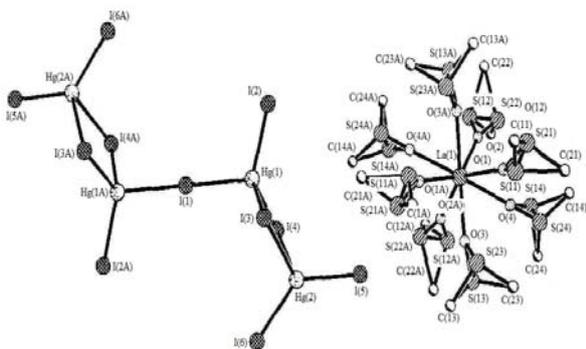


Рисунок 2 – Структура и нумерация атомов в комплексе $[La(DMSO)_8][Hg_4I_{11}]$.

Координационный полиэдр лантана представляет собой искаженную квадратную антипризму, ртуть находится в тетраэдрическом окружении.

Атом лантана в катионе координирован восемью молекулами ДМСО. Молекулы ДМСО в координационной сфере лантана полностью разупорядочены. Упаковка в кри-

сталле характеризуется слоями катионов и анионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, все рассмотренные соединения имеют ионное строение и кристаллизуются в низших сингониях: триклинной в (1) и моноклинной в (2) и (3). Координация лиганда к La^{3+} осуществляется через атом кислорода как в случае ϵ -капролактама, так и в случае ДМСО. В состав катиона ДКС (2) входит, помимо диметилсульфоксида, нитратная группа, которая позволяет выровнять заряд катионной и анионной частей соединения. В ДКС (3) заряд катионной и анионной части также выравнивается, но уже за счёт анионной части комплекса, что объясняется, скорее всего, условиями синтеза.

Анионы имеют искажённое тетраэдрическое строение: искажённый тетраэдр (2), сочленённые по ребру тетраэдры (1, 3). Различный состав анионной части связан со склонностью Hg^{2+} к полимеризации за счёт своей координационной ненасыщенности.

Упаковка катионов и анионов различна, что может быть обусловлено строением катионной части, в частности, лигандным окружением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ketelar J.A.A. // J. Phys. Chem. 1964. V.68. №2. P. 327.
2. Kettelar J.A.A. // Faraday Trans. 1978. V. 7. № 5. P. 874.
3. Черкасова Т.Г., Аносова Ю.В., Шевченко Т.М. // Журн. неорг. химии. 2003. Т. 48. № 12. С. 2039
4. Черкасова Т.Г., Аносова Ю.В., Шевченко Т.М. // Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49. № 1. С. 22.
5. Sheldrick G.M., SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990.
6. Burla M.C. SIR2004/ M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.I. Cascarano, L.De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna// J. Appl. Cryst. - 2005. - V. 38. - P. 381-388.
7. Sheldrick, G. M. // Acta Cryst. - 2008. - V. A64. - P. 112. Цит. по: Cambridge Structural Database System. - 2012. - Version 5.33.