

УДК 54.386

Т. Г. Черкасова, директор ИХНТ, профессор, д-р хим. наук (КузГТУ)
Е.В. Черкасова, доцент, канд. хим. наук (КузГТУ)
Э.С. Татаринова, доцент, канд. хим. наук (КузГТУ)

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПРЕКУРСОРОВ-ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

Полиядерные комплексы представляют интерес как прекурсоры для получения функциональных материалов, в частности, термоиндикаторов и тонкодисперсных смешанных оксидных порошков. Инертный объемный гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анион обеспечивает возможности прямого синтеза таких соединений. Для получения полифункциональных материалов интерес представляют гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом и никотиновой кислотой. Интерес к подобным соединениям основан, прежде всего, на многообразии структур, которые можно получить из одних и тех же реагентов прямым синтезом. ϵ -Капролактам является крупнотоннажным продуктом химической промышленности, никотиновая кислота производится как витамин PP(B3), участвующий во многих окислительных реакциях живых клеток, что определяет актуальность изучения материалов, содержащих эти органические вещества, а лантаноиды являются типичными комплексообразователями. С целью расширения фундаментальных представлений о строении и свойствах координационных соединений сложного состава, а также для определения возможностей их использования, получен ряд двойных комплексных соединений (ДКС) с катионами комплексов органических соединений лантаноидов(III) и анионами гекса(изотиоцианато)хромата(III). Хром относится к «жестким» акцепторам электронных пар, что предполагает образование ионных ДКС с ионами лантаноидов.

Синтез гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) осуществляют смешением водных растворов $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ с ϵ - $C_6H_{11}NO$ или никотиновой кислотой ($C_6H_5NO_2$) в интервале pH 4-6 с последующим добавлением водного раствора соли лантаноида(III). При этом выпадают бледно-сиреневые мелкокристаллические осадки (выход 69-75%), состав которых по данным химического анализа соответствует формуле $[Ln(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ и $[Ln(C_6H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$, $Ln = La$, $n=2$; $Ln = Nd$, $n=1$. Различный гидратный состав соединений с никотиновой кислотой, возможно, связан с особенностями межмолекулярных взаимодействий в их структуре.

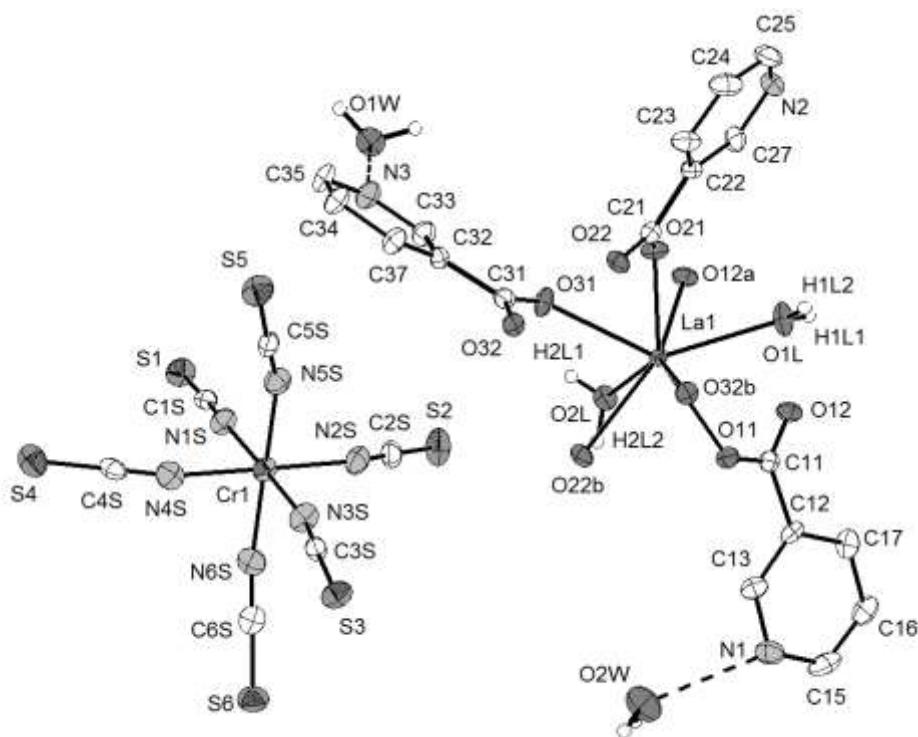


Рис. 1. Независимая часть и схема нумерации в структуре комплексе $[\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (эллипсоиды 50% вероятности). Водородные N-H...O(H_2) связи показаны пунктиром.

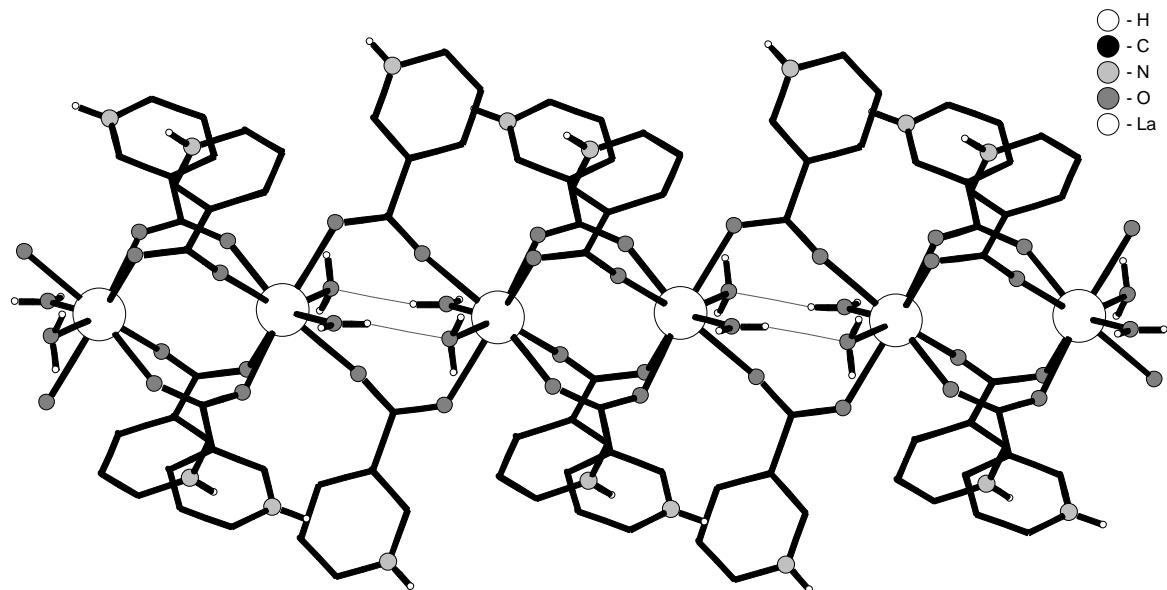


Рис. 2. Строение полимерной цепи в координационном соединении состава $[\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

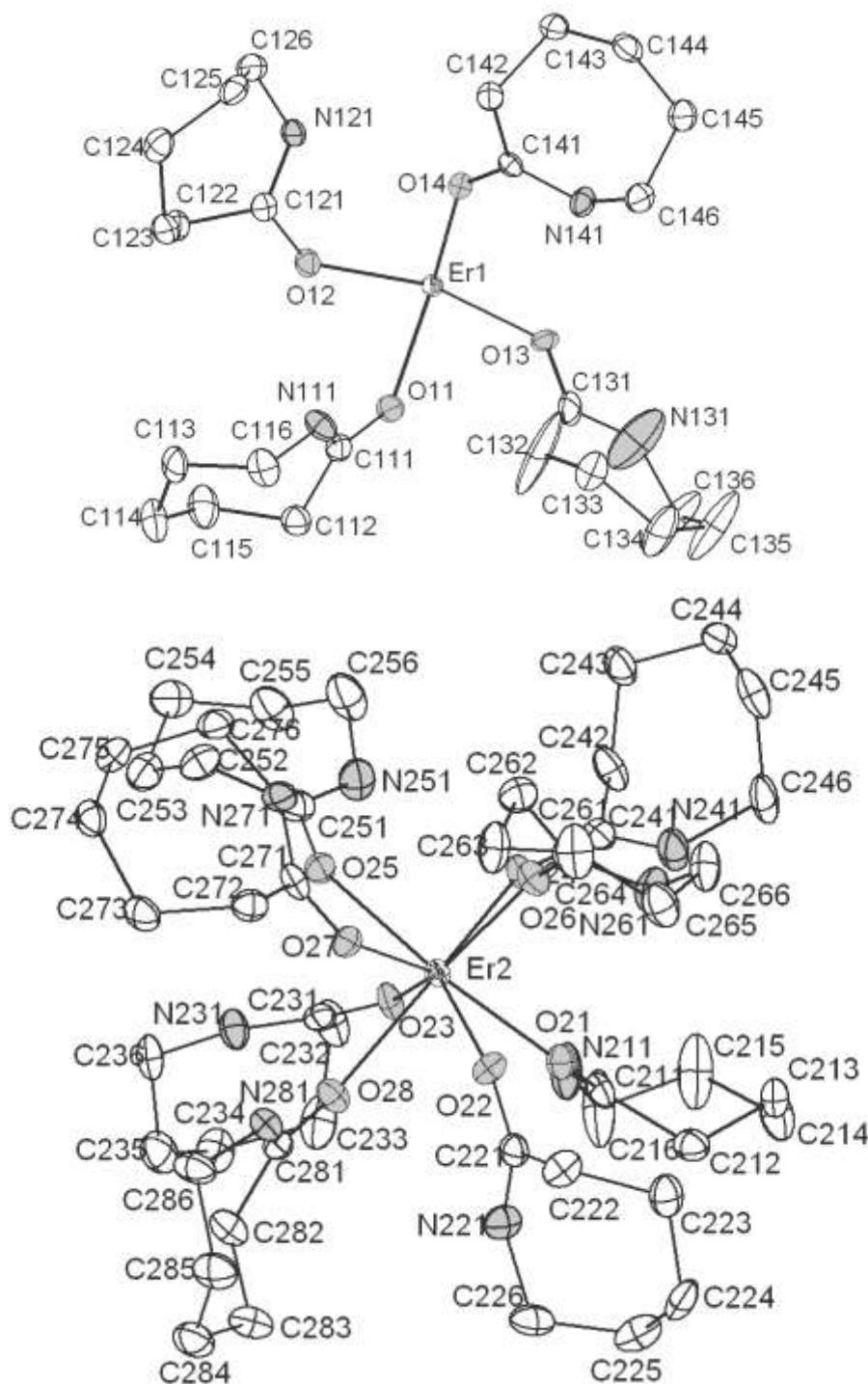


Рис. 3. Кристаллографически независимые катионы в структуре $[Er(\epsilon\text{-}C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$.

В ДКС с никотиновой кислотой межмолекулярные контакты объединяют полимерные катионы, анионы $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ и сольватные молекулы воды в трехмерную систему, ДКС с капролактамом имеют ионное строение. Все представленные комплексы обладают обратимыми термохромными свойствами и могут быть рекомендованы к применению в термоиндикаторных устройствах.