

2. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высш. Шк., 1985. – 455 с.

3. Голуб А.М., Келер Х., Скопенко В.В. Химия псевдогалогенидов. – Киев: Вища. шк., 1981. – 360 с.

4. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТЫ(III) КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ

Е.В. Черкасова, Э.С. Татарина, Т.Г. Черкасова

Синтезированы и исследованы методами химического, ИК спектроскопического, кондуктометрического, рентгенофазового анализов новые биядерные координационные соединения – гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов редкоземельных элементов с ϵ -капролактамом. Молекулярные и кристаллические структуры веществ установлены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие неорганической химии обусловлено разработкой прогрессивных технологий, связанных с созданием новых поколений функциональных материалов [1].

Существенный интерес представляют полиядерные биметаллические координационные соединения, обладающие разнообразными физико-химическими свойствами, обусловленными многообразием их кристаллических и молекулярных структур.

Настоящая работа посвящена получению и исследованию гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) с ϵ -капролактамом ($C_6H_{11}NO$). Поиск в КБД [2] показал наличие малого количества структурных данных по соединениям с $C_6H_{11}NO$ в качестве лиганда, что, по-видимому, связано с конформационной гибкостью семичленного цикла молекулы капролактама.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза служили хлориды или нитраты РЗЭ составов $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ и $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ марок «хч», $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$, полученные по методике [3] и ϵ -капролактаму «хч». Соединения составов $C_{54}H_{88}CrN_{14}LnO_8S_6$ получены в виде осадков при сливании умеренно концентрированных водных растворов исходных солей, взятых в мольном соотношении 1:1 при добавлении небольшого избытка водного рас-

твора $C_6H_{11}NO$. Осадки отфильтровывали и высушивали на воздухе.

Химический анализ на компоненты выполнен в соответствии с методиками [4–6]. ИК спектры поглощения веществ (таблетки с матрицей KBr) сняты в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ на инфракрасном Фурье-спектрометре 2000 фирмы Perkin-Elmer с использованием фотоакустического детектора MTEC Model 200.

Электропроводность 10^{-3} М растворов веществ в диметилформамиде (ДФМА) измерена на кондуктометре RADELKIS в стеклянной ячейке с платиновыми электродами.

Рентгенофазовый анализ комплексов выполнен на дифрактометре ДРОН-УМ 1 на $CoK\alpha$ – излучении, рентгеноструктурный анализ – на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apex, оснащенном двухкоординатным ССД детектором при температурах $90,0(2) - 100,0(2)\text{ К}$ с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,711073\text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Монокристаллы веществ получены при медленном изотермическом испарении разбавленных водных растворов смесей исходных реагентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные вещества представляют собой мелкокристаллические порошки сиреневого цвета, слабо растворимые в воде. По результатам химического анализа (табл. 1) комплексы имеют состав $C_{54}H_{88}CrN_{14}LnO_8S_6$.

ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТ(III) КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ϵ - КАПРОЛАКТАМОМ

Таблица 1

Результаты химического анализа комплексных соединений

Брутто-формула	Содержание							
	Вычислено, %				Найдено, %			
	C	H	Ln	Cr	C	H	Ln	Cr
$C_{54}H_{88}CrN_{14}LaO_8S_6$	44,89	6,13	9,62	3,60	44,32	5,68	9,48	3,44
$C_{54}H_{88}CrN_{14}NdO_8S_6$	44,72	6,12	9,95	3,58	44,05	6,08	9,86	3,45
$C_{54}H_{88}CrN_{14}HoO_8S_6$	44,09	6,03	11,21	3,54	43,46	5,80	11,03	3,40
$C_{54}H_{88}CrN_{14}LuO_8S_6$	43,80	5,99	11,82	3,51	43,69	5,84	11,56	3,40

Значение электропроводности растворов комплексов определяет тип электролитов, и поэтому дает возможность высказать суждение о внутренней и внешней сферах соединений [7]. Установленные значения молярных электропроводностей находятся в интервале $103-129 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, что соответствует электролитам типа 1:1.

Способы координации лигандов с комплексообразователями установлены ИК спектроскопически по смещению основных полос поглощения лигандов. Отнесение полос выполнено в соответствии с данными [8-10]. ИК спектр одного из комплексов представлен на рис. 1.

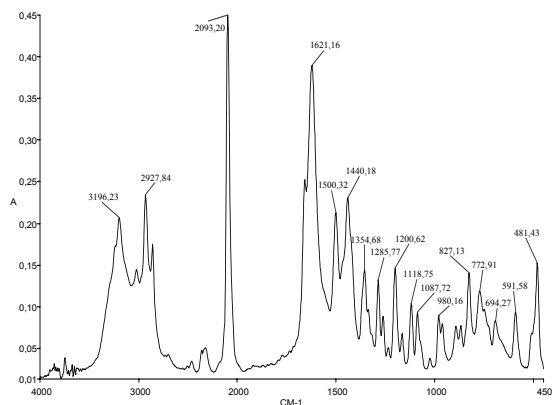


Рисунок 1 – ИК спектр поглощения соединения состава $[Lu(KPL)_8][Cr(NCS)_6]$

Понижение частоты валентных колебаний карбонильной группы на $25-30 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со «свободным» ϵ – капролактамом свидетельствует о связи органического лиганда с комплексообразователем через кислород. Положение полос $\nu(CS) = 824-828 \text{ см}^{-1}$ и $\delta(NCS) = 481-482 \text{ см}^{-1}$ характеризуют изотиоцианатную роданидную группу, что находится в соответствии с концепцией жестко-мягких кислот и оснований (ЖМКО) [11].

Рентгеноструктурный анализ монокристалла гекса(изотиоцианато)хромата(III) показал, что соединение ионное, состоит из ка-

тионов $[Nd(C_6H_{11}NO)_8]^{3+}$ и анионов $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ (рис. 2), связанных помимо ионных взаимодействий водородными связями $NH \dots S$ [12].

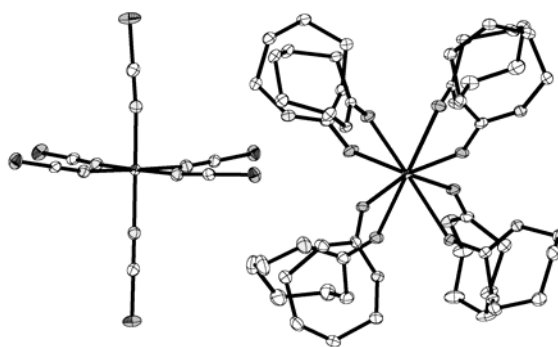


Рисунок 2 – Ионная структура $[Nd(C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$

Кристаллографические данные: сингония триклинная, пр. гр. $P\bar{1}$, $a=14,2438(6)$, $b=14,5641(6)$, $c=17,0308(7) \text{ Å}$, $\alpha=92,5180(10)$, $\beta=91,0130(10)$, $\gamma=108,6020^\circ$, $V=3343,3(2) \text{ Å}^3$, $Z=2$, $D_x=1,440$, $R_1=0,0342$ для 16296 наблюдений из 17927 независимо измеренных F_{hkl} .

Рентгенофазовый анализ подтвердил индивидуальность веществ. Полученные комплексы изоструктурны, наблюдается закономерный сдвиг межплоскостных расстояний в ряду соединений от лантана до лютеция в соответствии с изменениями радиусов ионов лантаноидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что получены новые биядерные биметаллические координационные соединения состава $[Ln(C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$, имеющие ионное строение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю.Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // Успехи химии. – 2004. – Т.73, вып. 9. – С. 899-916.

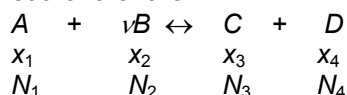
2. Allen F.H. Acta Crystallogr. –2002. – V.58B. P. 380.
3. Руководство по неорганическому синтезу/ Под ред. Г. Брауэра. Т. 5. –М.: Мир, 1985., 360 с.
4. Уильямс У.Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982., 642 с.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. – Л.: Химия, 1965. – 976 с.
6. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 223 с.
7. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – Л.: Высш. шк., 1985., 455 с.
8. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
9. Смит А. Прикладная ИК – спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
10. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. шк., 1971. – 204 с.
11. 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.
12. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Podberezhskaya N.V., Cherkasova T.G. Synthesis and Crystal Structure of Octa(ε – Caaprolactam) neodium(III) hexa(isothiocyanate)chromate(III) //Inorg. Chem. Commun. –2006. –V.9, N1. –P.4-6.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УЧЕТА НЕИДЕАЛЬНОСТИ ЖИДКИХ СИСТЕМ С ХИМИЧЕСКИМ РАВНОВЕСИЕМ

В.С. Смородинов, Н.М. Оскорбин

Проведено определение постоянных параметров предложенной математической модели химического равновесия в шести системах с реакцией этерификации. Установлена корреляция обобщенных параметров равновесия с термодинамическими константами равновесия, выраженными через активности.

Обычно по равновесным данным, полученным при $T = const$ или $p = const$, вычисляют эмпирические константы равновесия K_N , сложным образом зависящие от аналитического состава системы



$K_N = (N_3 \cdot N_4) / (N_1 \cdot N_2^\nu) = K_a / \Pi_\nu = f(x)$, где x_i , N_i – аналитический и равновесный состав, мольные доли; K_a – термодинамическая константа равновесия, выраженная через активности a_i ; K_N – концентрационная часть константы равновесия; Π_ν – произведение рациональных коэффициентов активности.

Из уравнения изотермы химической реакции следует, что переход к стандартной функции Гиббса

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a$$

предполагает гипотетическое неравновесное стандартное состояние, в котором все значения x_i равны по единице. На практике с помощью аналитической экстраполяции опытных данных по K_N могут быть расчётным пу-

тём реализованы только четыре частных стандартные состояния в каждом жидком компоненте как растворителе с предельными константами равновесия K_A , K_B , K_C и K_D , когда мольная доля только одного соответствующего компонента стремится к единице, а остальных компонентов – к нулю.

Целью данной работы является обоснование математического описания концентрационной зависимости эмпирических констант равновесия K_N в системах произвольного состава и определение основных параметров искомой математической модели с помощью математической обработки экспериментальных данных на примере реакции этерификации ($\nu = 1$).

Согласно предложенной модели равновесия в результате необратимой квазихимической реакции образуются молекулярные пары из исходных молекул, а также из продуктов реакции

