

## ВЫВОДЫ

На основании проведенных экспериментов был предложен предположительный механизм окисления  $\text{FeCO}_3$  в насыщенных карбонат-гидрокарбонатных растворах кислородом воздуха.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия: в 3 т. М.: Мир, 1969. Т. 1-3.
2. Л. М. Зайцев // ЖНХ. 1956. Т. 1. Вып. 10. С. 2425-2427.
3. О. Е. Звягинцев, Ю. С. Лопатто // ЖНХ. 1962. Т. 7. С. 1272-1276
4. V. Dvořák, W. Feitknecht, P. Georges // Helvetica Chimica Acta. 1969. Vol. 52. P. 501-515.
5. V. Dvořák, W. Feitknecht // Helvetica Chimica Acta. 1969. Vol. 52. P. 515-522.
6. М. П. Чернов, В. В. Молчанов, И. С. Мартыненко, Н.О. Шелковенко, М. А. Чайка, А. В. Таупьева // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С.92-94.
7. М.П. Чернов, И.С. Мартыненко, М. А. Чайка, А. В. Таупьева // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С.94-97.
8. Э. Ливер. Электронная спектроскопия: в 2 т. М.: Мир, 1987. Т. 1-2.
9. A.K. Sengupta, A.K. Nandi// Z. anorg. allg. Chem. 1974. T 403, №1. P. 327 – 336.
10. E. Murad, R.M. Taylor// Clay Minerals. 1984. №19. P. 77-83.
11. H.C.B. Hansen // Clay Minerals. 1989. №24. P. 663-669.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТА(III) ОКТА(ε-КАПРОЛАКТАМ)ИТТРИЯ

Е.В. Черкасова

*Рассмотрены условия синтеза, физико-химические свойства, кристаллическая и молекулярная структуры двойной комплексной соли гекса(изотиоцианато)хромата(III)окта(ε-капролактама)иттрия.*

*Ключевые слова : двойная комплексная соль, иттрий, изотиоцианатохромат, ε-капролактама.*

## ВВЕДЕНИЕ

Гетеробиметаллические разнолигандные координационные соединения - двойные комплексные соли (ДКС) - создают большие возможности для получения веществ с разнообразными физико-химическими свойствами. ДКС являются перспективными прекурсорами для получения функциональных материалов, нанокompозитов, катализаторов, аналитических реагентов [1,2]. Данная работа является продолжением исследований ДКС - гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов редкоземельных металлов(III) с ε-капролактамом. Ранее сообщалось о получении, кристаллических структурах и свойствах комплексов лантаноидов (III) [3-6]. Цель настоящей работы - синтез и исследование гекса(изотиоцианато)хромата(III) комплекса иттрия с ε-капролактамом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гекса(изотиоцианато)хромата(III)-окта(ε-капролактама)иттрия осуществлен смешиванием умеренно концентрированных водных растворов 5,89г (0,01моль) соединения и 9,05г (0,08моль) ε-капролактама в интервале pH 4-6 с последующим добавлением 3,83г (0,01моль) водного раствора  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Полученный бледно-сиреневый мелкокристаллический осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали на воздухе. Выход составил около 70%. Содержание иттрия установлено осаждением в виде оксалата с последующим прокаливанием до оксида иттрия [7], количество хрома определено спектрофотометрически [8], углерода и водорода - методом пиролитического сжигания навески в быстром токе кислорода [9].

Растворимость комплекса в воде установлена в изотермических условиях, электропроводность  $10^{-3}$  М раствора в ДМФА определена кондуктометрическим методом в толуо-

ле, магнитная восприимчивость - методом Фарадея [10]. Все характеристики определены при  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . ИК-спектр ДКС получен на спектрофотометре Specord-75 IR в области частот  $4000-400\text{ см}^{-1}$  в матрице KBr, рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре ДРОН-УМ1 на  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении, рентгеноструктурный анализ (РСА) проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с использова-

нием излучения молибденового анода и графитового монохроматора. Термический анализ вещества выполнен на воздухе (дериватограф типа Q-1500D) и в инертной атмосфере гелия (синхронный термоанализатор NETZSCH STA 409 PG/PC Luxx<sup>R</sup> в условиях неизотермического нагрева со скоростью 5 град/мин в интервале температур  $25-1000^\circ\text{C}$  с эталоном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

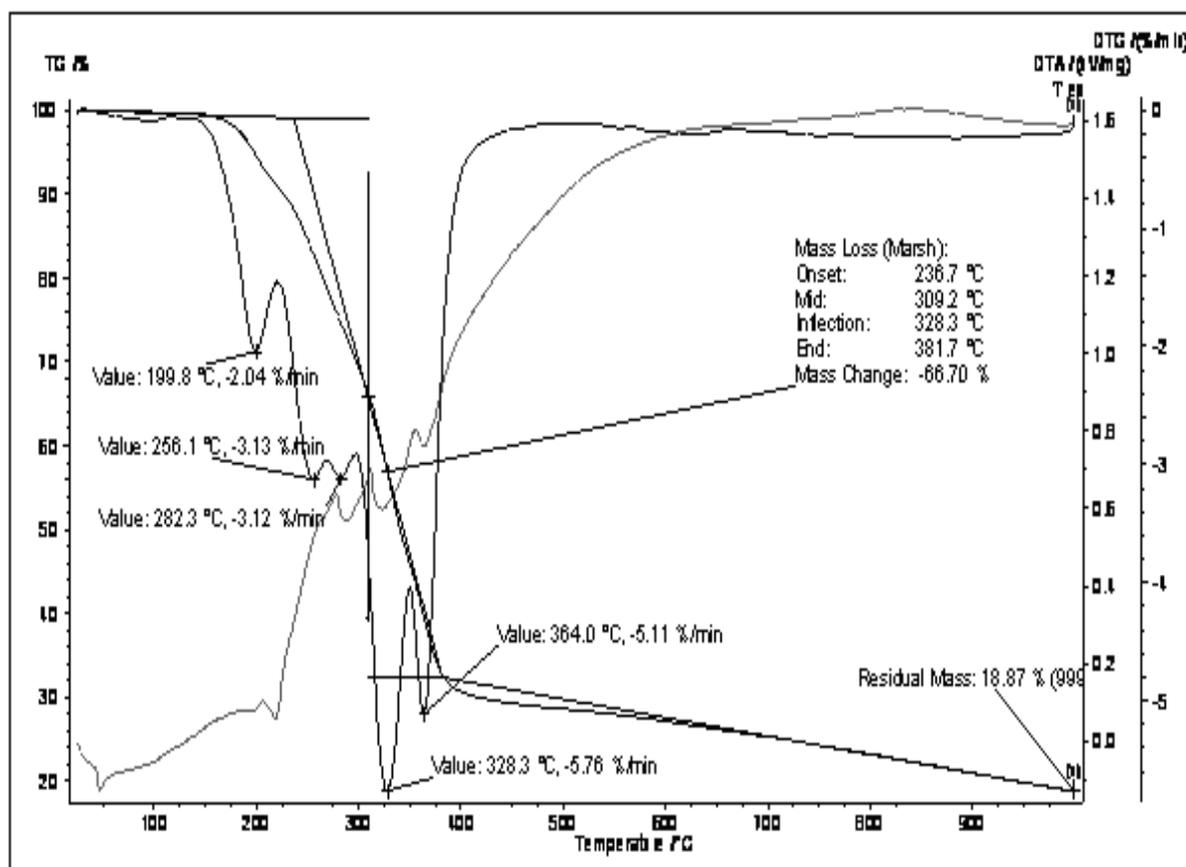


Рисунок 1. Кривые нагревания в атмосфере гелия соединения  $[\text{Y}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ДКС состава  $[\text{Y}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  (1) представляет собой устойчивый при хранении на воздухе негигроскопический бледно-сиреневый мелкокристаллический порошок. Результаты химического анализа следующие (найдено/вычислено,  $\omega\%$ ): Y - 6,28/6,37; Cr - 3,67/3,73; C - 47,22/46,53; H - 6,06/6,31. Растворимость в воде составляет  $13,50 \cdot 10^{-3}$  моль/дм. Комплекс 1 хорошо растворяется в ДМСО, нерастворим в *n*-углеводородах, разлагается под действием концентрированных минеральных кислот-окислителей.

ИК-спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения лигандов установлено, что молекулы  $\epsilon$ -капролактама связаны с ионами иттрия(III) через атомы кислорода, о чем свидетельствует положение  $\nu(\text{CO})=1615,0\text{ см}^{-1}$  в комплексе 1, в то время как для  $\epsilon$ -капролактама полоса валентных колебаний карбонильной группы  $\nu(\text{CO})=1666,7\text{ см}^{-1}$ . Роданидные группы в анионе ДКС являются изотиоцианатными в соответствии со значениями  $\nu(\text{CN})=2092,2\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CS})=825,4\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta(\text{NCS})=481,8\text{ см}^{-1}$ .

По результатам измерения магнитной восприимчивости комплекс 1 относится к парамагнитным веществам ( $\mu_{\text{эфф}}=1,82\text{ М.Б.}$ ), что

обусловлено наличием трех неспаренных электронов на 3d-подуровне ионов хрома(III). Экспериментально полученное значение плотности, составляющее  $1,37\text{г/см}^3$ , хорошо согласуется с расчетной величиной  $1,390\text{г/см}^3$ .

По данным PCA монокристалла комплекс 1 кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа C2/c. Соединение ионного типа, состоит из комплексного катиона  $[Y(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_6]^{3+}$  и комплексного аниона  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ . Координационный полиэдр катиона представляет собой искаженную квадратную антипризму, ион хрома(III) находится в октаэдрическом окружении.

Кривые термолиза комплекса 1 на воздухе и в инертной атмосфере однотипны (рисунки 1).

Процессы термолиза протекают в той же последовательности, что и в ранее описанных ДКС лантаноидов [11]. Комплекс 1 не плавится, в инертной атмосфере полное отщепление молекул ε-капролактама происходит в интервале  $200\text{-}350^\circ\text{C}$ , разложение аниона при температурах  $320\text{-}350^\circ\text{C}$ . На воздухе при нагревании вещества эти же процессы протекают при немного более низких температурах. Рентгенофазовый анализ твердых продуктов термолиза показал, что в интервале температур  $600\text{-}1000^\circ\text{C}$  они представляют собой смеси оксидов иттрия(III) и хрома(III). Кроме того, установлено, что комплекс 1 обладает обратимым термохромизмом с изменением окраски из бледно-сиреневой в темно-зеленую, при этом вещество выдерживает множество обратимых циклов нагревания ↔ охлаждения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение физико-химических характеристик новой двойной комплексной соли показало, что соединение перспективно в качестве прекурсора для создания обратимых термохромных материалов и разработки низкотемпературной технологии получения биметаллического тонкодисперсного оксидного наноматериала.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. // Российск. хим. журнал. – 2009. – Т.53, Вып. 1. – С.140-151.
2. Черкасова Т.Г. Биметаллические тиоцианатные комплексы – основа для получения полифункциональных материалов// Тез. докл. Менделеевского съезда по общей и прикл. химии. – 2007. – Т.2. – С.599.
3. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyapkina E.V., Podberezhskaya N.V., Cherkasova T.G. // Inorg. Chem. Commun. – 2006. – V.9, N1. – P.4-6.
4. Черкасова Е.В., Татарина Э.С., Черкасова Т.Г., Трясунов Б.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2006. – Т.49, №5. – С.11-13.
5. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyapkina E.V., Podberezhskaya N.V., Cherkasova T.G. // Acta Crystallogr. Sect. C.: Cryst. Struct. Comm.. – 2007. – V.63. – P.m195-m198.
6. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., Подберезская Н.В., Черкасова Т.Г. // Журн. структурной химии. – 2009. –Т.50, №1. – С.144-155.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.: Химия, 1965., 975 с.
8. Уильямс У. Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982., 642 с.
9. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975., 223 с.
10. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. – М.: Высш. шк., 1990., 432 с.
11. 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.