

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ФЕРРАТА (III) ОКТА(ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД) ВИСМУТА (III)

Е.Г. Гумбрис

Получен ионный биметаллический смешаннолигандный комплекс состава $[\text{Bi}(\text{DMCO})_8][\text{Fe}(\text{NCS})_6]$. Кристаллы вещества триклинные, пр. гр. *P*-1, $a=11.2368(4)$, $b=11.4063(4)$, $c=21.0711(9)$ Å, $\alpha=92.9520(10)^\circ$, $\beta=99.9430(10)^\circ$, $\gamma=111.9290(10)^\circ$, $V=2447.69(16)$ Å³, $Z=2$, $d_{\text{выч.}}=1.680$ г/см³. Координационный полиэдр висмута представляет собой искаженную квадратную антипризму с переломленными квадратными гранями. Длины связей Bi–O варьируют в пределах 2.368–2.582 Å. Координационное окружение атома железа – слабо искаженный октаэдр, длины связей Fe–N находятся в интервале 2.058–2.069 Å.

Ключевые слова: комплексное соединение, висмут, железо, диметилсульфоксид, рентгеноструктурный анализ, монокристалл

ВВЕДЕНИЕ

Биметаллические смешаннолигандные комплексы представляет интерес в качестве основы для синтеза лекарственных препаратов, красок, термоиндикаторов [1].

Соединения, в состав которых входит анион $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$, мало изучены. В Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [2] приведены структурные характеристики восьми соединений с анионом $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и органическими катионами, структуры биметаллических соединений не известны.

В данной работе представлена структура нового соединения – гекса(изотиоцианато)феррата (III) окта(диметилсульфоксида) висмута (III) состава $[\text{Bi}(\text{DMCO})_8][\text{Fe}(\text{NCS})_6]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали NaSCN , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.», диметилсульфоксид (ДМСО), ацетон марки «х.ч.».

Синтез комплексного соединения вели при комнатной температуре в несколько стадий. На первой стадии синтеза получали $\text{Na}_3[\text{Bi}(\text{SCN})_6]$ (1) по известной методике [3]. На втором этапе синтеза получали $\text{BiFe}(\text{NCS})_6$ (2) обработкой ацетонового раствора 1 ацетоновым раствором нитрата железа (III) взятых в стехиометрических количествах, осадок NaNO_3 отделяли фильтрованием. На заключительной стадии синтеза навеску 2 растворяли в избытке ДМСО. Из полученного раствора при изотермическом испарении ДМСО были получены монокристаллы соединения $[\text{Bi}(\text{DMCO})_8][\text{Fe}(\text{NCS})_6]$ (3).

Анализ на содержание железа и висмута выполнен на рентгенофлуоресцентном кристалл-дифракционном сканирующем спектрометре «СПЕКТРОСКАН».

Найдено, %: Fe 4.43; Bi 16.69. Для $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{BiN}_6\text{FeO}_8\text{S}_{14}$ вычислено, %: Fe 4.52; Bi 16.88.

ИК спектр соединения снят на инфракрасном Фурье-спектрометре Perkin-Elmer 2000 с фотоакустическим детектором MTEC Model 200 в матрице KBr.

Строение соединения 3 установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехлучевом дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, при температуре 90.0(2)K (для устранения разупорядоченности молекул ДМСО) с использованием излучения молибденового анода ($\lambda=0.71073$ Å) и графитового монохроматора. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [4]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97 [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексное соединение 3 представляет собой кристаллическое вещество красновато-коричневого цвета, устойчивое на воздухе, но разлагающееся при длительном контакте с водой.

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНОАТО)ФЕРРАТА(III)
ОКТА(ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД) ВИСМУТА(III)**

Таблица 1

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента

Формула	$C_{22}H_{48}BiN_6FeO_8S_{14}$
Мол. масса	1238.33
Температура, К	90.0(2)
Излучение (λ , Å)	MoK α (0.71073)
Сингония	триклинная
Пр. гр.	P-1
Z	2
a, Å	11.2368(4)
b, Å	11.4063(4)
c, Å	21.0711(9)
α , град.	92.9520(10)
β , град.	99.9430(10)
γ , град.	111.9290(10)
V, Å ³	2447.69(16)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.680
F(000)	9144
Размер кристалла (мм)	0.16 × 0.093 × 0.069
Область сбора данных по θ , град.	1.94–27.30
Интервалы индексов отражений	-14 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 27
Измерено отражений	24852
Независимых отражений	10930
Отражений с I ≥ 2σ(I)	8088 (R _{int} =0.0491)
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F ²
Число уточняемых параметров	488

Основные частоты полос поглощения в ИК спектре ($\nu(\text{CN})=2066.9$; $\nu(\text{SO})=937.5$; $\nu(\text{CS})=756.3$; $\nu(\text{CS})=706.3$; $\delta(\text{NCS})=475.6 \text{ см}^{-1}$) свидетельствуют о том, что комплекс является изотиоцианатным, а связь молекул ДМСО с комплексообразователем осуществляется через атомы кислорода [6].

Рентгеноструктурные исследования показали, что комплексное соединение **3** ионного типа, состоит из катиона $[\text{Bi}(\text{DMSO})_8]^{3+}$ (рис.1) и аниона $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$. В элементарной ячейке находятся кристаллографически независимые катион и два аниона. Атом висмута в катионе координирован восемью молекулами ДМСО с расстоянием Bi – O в интервале 2.368(2) – 2.582(5) Å. Согласно КБСД [1] в подобных катионах $[\text{Bi}(\text{DMSO})_8]^{3+}$ [7,8] расстояние Bi – O составляет соответственно 2.391 – 2.470 Å и 2.352 – 2.487 Å. Координационный полиэдр висмута можно описать как искаженную квадратную антипризму с переломленными квадратными гранями и расстояниями O...O в интервале 2.762 – 3.397 Å. Анион

$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ имеет октаэдрическое строение. Атом железа в анионе координирован шестью изотиоцианат-ионами с расстоянием Fe – N в интервале 2.059(7) – 2.068(8) Å. Эти расстояния согласно КБСД [1] в подобных анионах $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ [9,10] составляет 2.045 – 2.061 Å и 2.063 Å.

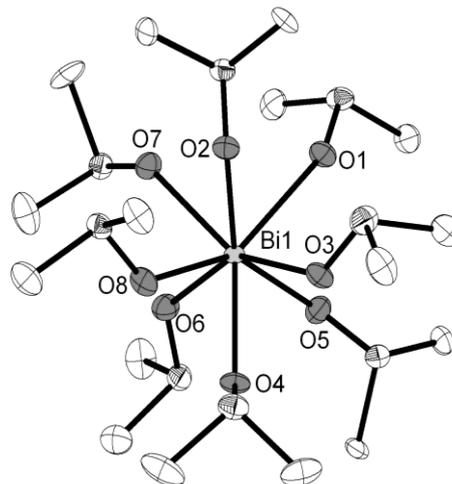


Рисунок 1. Строение катиона $[\text{Bi}(\text{DMSO})_8]^{3+}$

Кристаллическая упаковка соли представлена на рис.2, в упаковке можно выделить слои как одноименных, так и разноименных ионов.

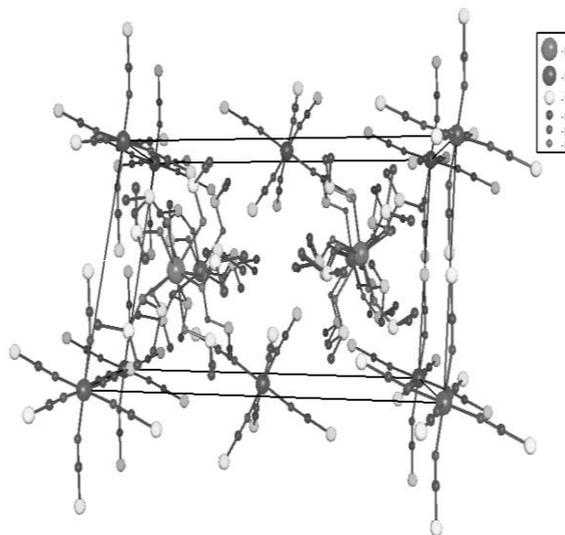


Рисунок 2. Кристаллическая упаковка $[\text{Bi}(\text{DMSO})_8][\text{Fe}(\text{NCS})_6]$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика и получено из раствора комплексное соединение $[\text{Bi}(\text{DMSO})_8][\text{Fe}(\text{NCS})_6]$.

Показано, что связь иона висмута (III) с органическим лигандом осуществляется через атом кислорода, а связь иона железа (III) с изотиоцианат-ионом через атом азота

Автор выражает глубокую благодарность за помощь в проведении РСА к.х.н. Вировцу А.В. и к.х.н. Пересыпкиной Е.В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2001. 360 с.
2. Cambridge Structural Database. Release 2010 (V5.31), Cambridge.
3. Гумбрис Е.Г. Трясунов Б.Г. // Ползуновский вестник. 2006. № 2-1. с.18.с.

4. Sheldrick G.M., SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990-2004.
5. Sheldrick G.M., SHELX-97 Release 97-2/ University of Goettingen, Germany, 1998.
6. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высш. Шк., 1985. – 455 с.
7. Bowmaker G.A., Yfrowfield J.M., Junk P.C., Skelton B.W., White A.H. // Aust.J.Chem. 1998. V.51. P.285
8. Naslund J., Persson I., Sandstrom M. // J. Inorg. Chem. 2000. V. 39. P.4012
9. Shi Wang, Yi-Zhi Li, Jing-Lin Zuo, Cheng-Hui Li, Xiao-Zeng You // J. Acta Crystallogr., Sect. C:Cryst.Struct.Commun. 2004. V.60.
10. Addison A.W., Dutcher R.J., Homonnay Z., Pavlishchuk V.V., Prushan M.J., Thompson L.K. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. P.2404.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ДИАММИНХРОМАТА(III) ε-КАПРОЛАКТАМИЯ

И.В. Исакова

Синтезирован и исследован новый протонированный комплекс ε-капролактама с тетра(изотиоцианато)диамминхромат(III)-анионом. Соединение изучено методами химического, ИК спектроскопического, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализов.

Ключевые слова: ε-капролактама, комплексы хрома, ИК спектроскопия, термолиз, дифференциально-термический анализ, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Химия гекса(изотиоцианат)хромат(III)-аниона изучена достаточно хорошо, определены структуры широкого круга комплексных соединений, в том числе комплексов, содержащих в своем составе ε-капролактама, как лиганд [1,2]. Возможности использования соли Рейнеке $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, как анионного комплекса, в прямом синтезе гетеробиметаллических соединений хрома изучены недостаточно. Ранее сообщалось о соединении состава $[\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{NO}]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$ (I), обладающем обратимым термохромизмом [3]. По данным Кембриджской базы структурных данных комплекс I является в ней единственным представителем, содержащим в своем составе ион ε-капролактама. В связи с этим представляло интерес получение нового комплексного соединения состава $[\text{H}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$. (II).

Целью данной работы являлось – синтез, анализ и физико-химическое исследование тетра(изотиоцианато)диамминхромата(III) ε-капролактама.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез В 50 см³ воды растворяли 3,52г (0,01 моль) комплексной соли $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и добавляли предварительно подкисленный до pH 3 водный раствор, содержащий 2,26 г (0,02 моль) ε-капролактама. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали на воздухе. Выход составил 76%.

Анализ. Состав соединения установлен химическим анализом на компоненты [4]. Содержание рейнекат-аниона $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ определяли гравиметрически осаждением нитратом серебра [5]. Количество углерода и водорода установлено по стандартной методике сжиганием навески в токе кислорода [6].

	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$	C	H
Найдено, % :	58,00	35,22	5,29
Для $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Cr}$			
$\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_4$ вычислено, % :	58,27	36,45	5,3