

ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОКСИДНЫХ МАТРИЦАХ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

вых катализаторах, нанесённых на оксид гадолиния // Изв. ВолгГТУ. Серия "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов". Вып. 6: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – № 2. – С. 87-90.

9. Образцова И.И., Ефимов О.А., Еременко Н.К., Солодов Г.А., Волхонский М.Г. Способ получения этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты. Пат. 2203885 РФ. Б.И. 10.05.2003. № 13.

10. Образцова И.И., Ефимов О.А., Силенюк Г.Ю., Миньков А.И. Палладиевые трифенилфосфиновые катализаторы гидрирования ароматических нитросоединений // Труды Междунар. научно-практич. конф. «Химия XXI век: новые технологии, новые продукты». – Кемерово, 2000. – С. 62-64.

11. Образцова И.И., Еременко Н.К., Велякина Ю.Н. Кинетика реакции гидрирования нитробензола на палладиевом катализаторе, нанесенном на нанодиамаз // Кинетика и катализ. – 2008. – Т.49. – № 3. – С. 422-428.

12. Магдалинова Н.А., Ключев М.В., Вершинин Н.Н., Ефимов О.Н. Pt- и Pd-содержащие нанодиамазы в гидрировании и гидроаминировании // Сборник тезисов Российского конгресса по катализу «Роскатализ-2011». – Москва, 2011. – Т. 1. – С. 56.

13. Куц С.Д., Куюнко Н.С., Тарасов Б.П. Наночастицы платины на фуллереновой черни как эффективные катализаторы гидрирования // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79. – Вып. 6. – С. 934-941.

14. Беляев С.В., Вайнштейн Э.Ф., Ключев М.В. // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43. – № 2. С. 269-274.

15. Сивохин В.В., Токпаев Р.Р., Аккужиев А.С., Еф-

ремов С.А., Наурызбаев М.К. Получение углерод-палладиевых катализаторов на основе минерального сырья республики Казахстан // Материалы I Международной российско-казахстанской конференции «Химия и химическая технология». – Томск, ТГУ, 2011. – С. 154-157.

16. Комаров А.А. Разработка технологии жидкофазного восстановления нитробензола водородом на высокопористом ячеистом катализаторе. // Дисс... канд. техн. наук, Москва, 2005. – 143 с.

17. Rodriguez P., Simescu-Lazar F., Meille V. etc. Carbon-coated structured supports. Preparation and use for nitrobenzene hydrogenation. // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 427–428. – P. 66–72.

18. Kataoka S., Takeuchi Y., Harada A. etc. Microreactor containing platinum nanoparticles for nitrobenzene hydrogenation. // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 427–428. – P. 119–124.

19. Liu C., Tan R., Yu N., Yin D. Pt-Pd bi-metal nanoparticles captured and stabilized by imine groups in a periodic mesoporous organosilica of SBA-15 for hydrogenation of nitrobenzene. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2010. – V. 131. – P. 162–169.

20. Семиколонов В.А. Нанесенные металлические катализаторы / в книге: Промышленный катализ в лекциях, под ред. А.С. Носкова. – М.:Калвис, 2005. – Т. 2. – С. 79-101.

21. Розанов В.В., Крылов О.В. Спилловер водорода в гетерогенном катализе // Успехи химии. – 1997. – Т.66. – № 2. – С.117-130.

ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТЫ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г.

Синтезированы соединения $[M(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$, $M = La$, $n=2$ (1); $M = Nd$, $n=1$ (2). Комплексы изучены методами химического, ИК-спектроскопического, рентгеноструктурного анализов.

Ключевые слова: двойные комплексные соединения, (изотиоцианато)хроматы(III), лантаноиды, никотиновая кислота

ВВЕДЕНИЕ

Инертный анионный комплекс $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ удобен для прямого синтеза двойных комплексных соединений (ДКС), перспективных в качестве предшественников для получения функциональных материалов. Ранее нами представлены результаты исследования гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов с ϵ -капролактамом [1-9], для получения которых использован

анион $[Cr(NCS)_6]^{3-}$. Цель настоящей работы – синтез и физико-химическое исследование гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов некоторых лантаноидов(III) цериевой группы с никотиновой кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ДКС использованы нитраты лантана(III) и неодима(III) составов $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, никотиновая кислота марок

«х.ч.» и $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$, полученный согласно [10].

При сливании умеренно концентрированных водных растворов 5,89 г (0,01 моль) комплексной соли $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ и 3,69 г (0,03 моль) никотиновой кислоты в интервале рН 4–6 с последующим добавлением 4,32 г (0,01 моль) нитрата лантана(III) или 4,38 г (0,01 моль) нитрата неодима(III) и высушивании сразу же выпавших осадков получены бледно-сиреневые мелкокристаллические порошки. Выход составил 65–66%.

Составы соединений установлены методами химического анализа на компоненты. Химический анализ на содержание ионов лантана(III) и неодима(III) выполнены гравиметрически осаждением в виде оксалатов с последующим прокаливанием до оксидов [11], количество хрома определено фотокolorиметрическим методом [12], углерода и водорода – пиролизическим сжиганием навески в быстром токе кислорода при 900°C [13]. Результаты анализов следующие.

	Nd	Cr	C	H
Найдено, %	14,83	5,29	29,72	2,18
Для $C_{24}H_{21}CrN_9NdO_9S_6$ вычислено, %	14,90	5,37	29,78	2,17

	La	Cr	C	H
Найдено, %	14,37	5,32	29,88	2,15
Для $C_{24}H_{23}CrLaN_9O_{10}S_6$ вычислено, %	14,17	5,30	29,40	2,34

Строение веществ установлено ИК-спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения лигандов (инфракрасный Фурье-спектрометр System-2000 фирмы Perkin-Elmer, интервал 4000–400 cm^{-1} , таблетки в матрице KBr).

Рентгеноструктурный анализ соединений выполнен: для ДКС лантана (**1**) на автоматическом четырехкружном дифрактометре SuperNova (Agilent Technologies) при температуре 123,0 К с использованием фокусированного рентгеновскими зеркалами излучения медного анода (источник Supernova Cu, $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$), для ДКС неодима (**2**) – на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex при температуре 150,0 К с использованием излучения молибденового анода ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мелкокристаллические порошки ДКС **1** и **2** бледно-сиреневого цвета, устойчивы при хранении на воздухе, плохо растворимы в воде, этиловом спирте, ацетоне, толуоле, и

хорошо растворимы в диметилсульфоксиде и диметилформамиде. Вещества имеют состав $[M(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$, $M = La, n=2(1)$; $M = Nd, n=1(2)$.

Частоты полос поглощения комплекса **1** (ν, cm^{-1}): 3435 с., 3076 ср., 2080 с., 1686 ср., 1630 с., 1580 оч.с., 1414 оч.с., 1180 сл., 830 сл., 752 с., 683 сл., 510 сл.; соединения **2** (ν, cm^{-1}): 3438с, 3078ср, 2862сл, 2081оч.с, 1686ср, 1632с, 1579оч.с, 1414оч.с, 1183сл, 1102сл, 1035сл, 830сл, 750с, 685ср, 512сл.

Анализ ИК – спектров показал, что оба комплекса являются изотиоцианатными [14], а координация ионов лантана(III) и неодима(III) осуществляется через атомы кислорода карбонильных групп [15]. При синтезе в растворе никотиновой кислоты вследствие прототропной таутомерии происходит перенос протона карбоксильной группы к атому азота с образованием сопряженной системы. Вследствие имино-аминной таутомерии никотиновой кислоты образуется пиридиный-3-карбоксилат-ион [16,17]. Никотиновая кислота становится бидентатным лигандом, координируясь к комплексообразователям через кислород карбоксильной группы. Это проявляется в ИК-спектрах **1** и **2** группой полос в интервале 1630–1180 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ показал, что кристаллы **1** и **2** моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/n$. Кристаллографические характеристики ДКС **1**: $a=9,66800(10)$, $b=25,7662(2)$, $c=15,4843(2) \text{ \AA}$, $\beta=106,4700(10)^\circ$, $V=3698,99(7) \text{ \AA}^3$, $\rho_{ввч}=1,761г/см^3$, ДКС **2**: $a=9,53120(10)$, $b=25,5166(4)$, $c=15,3843(3) \text{ \AA}$, $\beta=104,9450(10)^\circ$, $V=3614,96(10) \text{ \AA}^3$, $\rho_{ввч}=1,779г/см^3$.

Комплекс **2** отличается от **1** по гидратному составу, что приводит к сокращению всех параметров элементарной ячейки моногидрата и уменьшению ее объема по сравнению со структурой дигидрата.

В кристаллической структуре $[M(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$, $M = La, Nd$, катион имеет полимерное цепочечное строение за счет бидентатно-мостиковой функции молекул никотиновой кислоты. Ионы лантана(III) и неодима(III) находятся в искаженно квадратно-антипризматическом окружении. Координационная сфера атома хрома в анионе октаэдрическая с незначительными отклонениями от идеальной. В цепи происходит чередование звеньев состава $\{M_2(C_5H_5NCOO)_4\}$ и $\{M_2(C_5H_5NCOO)_2(H_2O)_4\}$. Во втором звене координированные молекулы воды участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей. Межмолекулярные водородные связи с участием поли-

ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТЫ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

мерного катиона реализуются за счет пиридиновых атомов водорода молекул никотиновой кислоты. Межмолекулярные контакты объединяют полимерные катионы, анионы $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и сольватные молекулы воды в трехмерную систему.

Синтезы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с никотиновой кислотой условно можно отнести к «генеалогическим» так же, как и синтезы других ДКС с гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анионом. В таких синтезах получают продукты, строение и состав которых связаны со строением и составом исходных веществ. В данном случае это обусловлено использованием в синтезах инертного комплексного иона $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, благодаря которому можно проследить генеалогические связи между продуктами реакции и исходными веществами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следует отметить различия в строении катионов ДКС лантаноидов с ϵ -капролактамом и никотиновой кислотой, обусловленные, прежде всего, дентатностью лигандов. ϵ -Капролактамы во всех изученных гекса(изотиоцианато)хроматах(III) комплексов лантаноидов(III) с этим органическим соединением проявил себя как монодентатный лиганд, связанный с атомами лантаноидов через кислород карбонильной группы, в то время как никотиновая кислота показала себя бидентатным лигандом, что привело к полимерному цепочечному строению катионов в ДКС 1 и 2. Координационное окружение атома хрома(III) во всех изученных ДКС лантаноидов представляет собой слабо искаженный октаэдр, независимо от нейтрального органического лиганда в катионе.

Авторы выражают глубокую благодарность за помощь в проведении и обсуждении результатов РСА сотрудникам ИНХ СО РАН Е.В. Пересыпкиной и А.В. Вировцу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cherkasova E. V., Virovets A. V., Peresyppkina E. V., Podberezskaya N. V., Cherkasova T. G. Synthesis and crystal structure of octa(ϵ -caprolactam) neodymium(III) hexa(isothiocyanate)chromate(III) // *Inorganic Chem. Communications.* - 2006. - V.9, №1. - P. 4-6.
2. Cherkasova E. V., Peresyppkina E. V., Virovets A. V., Podberezskaya N. V., Cherkasova T. G. Octakis(ϵ -

caprolactam-kO) erbium(III) hexaisothiocyanatochromate(III) // *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Comm.* - 2007. - V. 63, P. 195-198.

3. Вировец А. В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Подберезская Н.В. Структурные типы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) окта(ϵ -капролактама) лантаноидов(III). Фазовый переход с обратимым двойникованием // *Журн. неорг. химии.* - 2009. - Т. 50, №1. - С. 144-155.

4. Черкасова Е.В., Татарнинова Э.С., Черкасова Т.Г., Трясунов Б.Г. Гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов цериевой группы с ϵ -капролактамом // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* - 2006. - Т.49, №5. - С.11-13.

5. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татарнинова Э.С. Физико-химические свойства двойных комплексных солей гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) иттриевой группы с ϵ -капролактамом // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* - 2011. - Т.54, №1. - С.21-23.

6. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г. Сесквигидрат гекса(изотиоцианато)хромат(III) тетраакватетра(ϵ -капролактама) лютеция(III) // *Журн. неорг. химии.* - 2009. - Т.54, № 2. - С.315-320.

7. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г., Подберезская Н.В. Синтез и кристаллическая структура гекса(изотиоцианато)хромата(III) окта(ϵ -капролактама) эрбия (III) // *Журн. неорг. химии.* - 2008. - Т. 53, №7. - С. 1199-1204.

8. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г., Подберезская Н.В. Синтез и кристаллическая структура гекса(изотиоцианато)хромата(III) окта(ϵ -капролактама) эрбия (III) // *Журн. неорг. химии.* - 2008. - Т. 53, №7. - С. 1199-1204.

9. Черкасова Е.В. Получение и свойства гекса(изотиоцианато)хромата(III) окта(ϵ -капролактама)-иттрия // *Ползуновский вестник.* - 2010. - №3. - С.27-29.

10. Брауэр Г., Руководство по неорганическому синтезу. - М: Мир, 1985., Т.5, С.1617.

11. Шарло Г., Методы аналитической химии. - М.: Химия, 1965. - 975 с.

12. Уильямс У.Дж., Определение анионов. - М.: Химия, 1982. - 642 с.

13. Климова В.А., Основные микрометоды анализа органических соединений. - М.: Химия, 1975. - 223 с.

14. Химия псевдогалогенидов / Под ред. Ф.М. Голуба, Х. Келера, В. Скопенко. - Киев: Вища шк., 1981. - 360 с.

15. Смит А., Прикладная ИК-спектроскопия. - М.: Мир, 1982. - 328 с.

16. Денисов В.Я., Мурышкин Д.Л., Чуйкова Т.В. Органическая химия. - М.: Высш. шк., 2009. - 544 с.

17. Боровлев И.В. Органическая химия: термины и основные реакции. М.: БИНОМ. Лаб.знаний, 2010. 359 с.