

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТОВ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) С $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМОМ

Развитие новых технологий связано с проведением планомерных фундаментальных исследований новых химических соединений - предшественников [1]. В качестве прекурсоров большие возможности предоставляют двойные комплексные соединения (ДКС), то есть вещества, состоящие из комплексных катионов и комплексных анионов, где центральными атомами являются разные металлы. Для получения полифункциональных материалов интерес представляют гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов (III) с  $\epsilon$ -капролактамом.

Синтезы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с  $\epsilon$ -капролактамом условно можно отнести к «генеалогическим» [2, 3]. Это, прежде всего, 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. Объемный инертный гекса(изотиоцианато)хромат(III)-ион дает возможность из системы лабильных комплексов в растворе выделить в осадок соединения лантаноидов. Для синтеза выбраны хлориды или нитраты РЗЭ, то есть соли с анионами сильных кислот, являющихся слабыми донорами электронов, для устранения их конкуренции за место во внутренней координационной сфере комплексов. В органическом лиганде  $\epsilon$ -капролактаме отрицательный заряд в большой степени локализован на атоме кислорода, являющемся донорным. В то же время семичленный цикл молекулы  $\epsilon$ - $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$  создает определенные стерические препятствия к комплексообразованию и известные комплексы металлов с  $\epsilon$ -капролактамом, несмотря на его доступность как крупнотоннажного продукта химической промышленности, весьма немногочисленны.

Синтезы комплексов лантаноидов выполнены прямым методом при смешивании умеренно концентрированных водных растворов  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\epsilon$ -капролактама в интервале pH 4-6 с последующим добавлением водного раствора хлорида или нитрата лантаноида (III). Полученные бледно-сиреневые мелкокристаллические осадки отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали на воздухе. Выход составил 69-75 %.

Кристаллические структуры веществ изучены методом РСА монокристаллов, полученных при изотермическом испарении на воздухе разбавленных водных растворов порошков комплексов. Установлено, что большинство соединений кристаллизуются в триклинной или моноклинной сингониях, исключением является комплекс европия(III) тетрагональной сингонии [4]. Монокристаллы комплексов  $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  имеют сильную тенденцию к двойникованию с образованием сростков. Комплекс  $[\text{Nd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  образует кристаллы триклинной сингонии, пр. гр.  $P\bar{1}$ . Кристаллы комплекса  $[\text{Er}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  моноклинные, пр. гр.  $C2/c$  [5]. Оба соединения ионного типа, координационное окружение атомов хрома в анионах – слабо искаженные октаэдры, координационными полиэдрами лантаноидов являются квадратные антипризмы.  $\bar{1}$ . Кристаллы комплекса  $\text{Eu}^{3+}$  имеют тетрагональную сингонию, пр. гр.  $I4/m$ . Несмотря на различную симметрию, кристаллические упаковки комплексов подобны  $\text{NaCl}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков, Ю. Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // Успехи химии, 2004. – Т. 73. – С. 900-916.
2. Кукушкин, В. Ю. Теория и практика синтеза координационных соединений. / В. Ю. Кукушкин, Ю. Н. Кукушкин. - Л. : Наука, 1990. - 264 с.
3. Костромина, Н. А. Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. - М. : Высш.шк., 1990. – 432 с.
4. Вировец А.В. Структурные типы гекса(изотиоцианато)-хроматов(III) окта(ε-капролактама) лантаноидов(III). Фазовый переход с обратимым двойникованием// А.В., Вировец, Е.В.Черкасова, Е.В.Пересыпкина, Т.Г. Черкасова, Н.В. Подберезская // Журнал структурной химии.- 2009. – Т. 50. - № 1. – С. 144-155.
5. Cherkasova E.V. Octakis(ε-caprolactam-kO) erbium(III) hexaisothiocyanatochromate(III)// E.V. Cherkasova, A.V. Virovets, E.V. Pere-sypkina, N.V. Podberezskaya, T.G. Cherkasova //Acta Crystallogr. Sect. C.: Cryst. Struct. Comm. -2007. V. 63. -P.m195-m198.