

## ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТОВ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

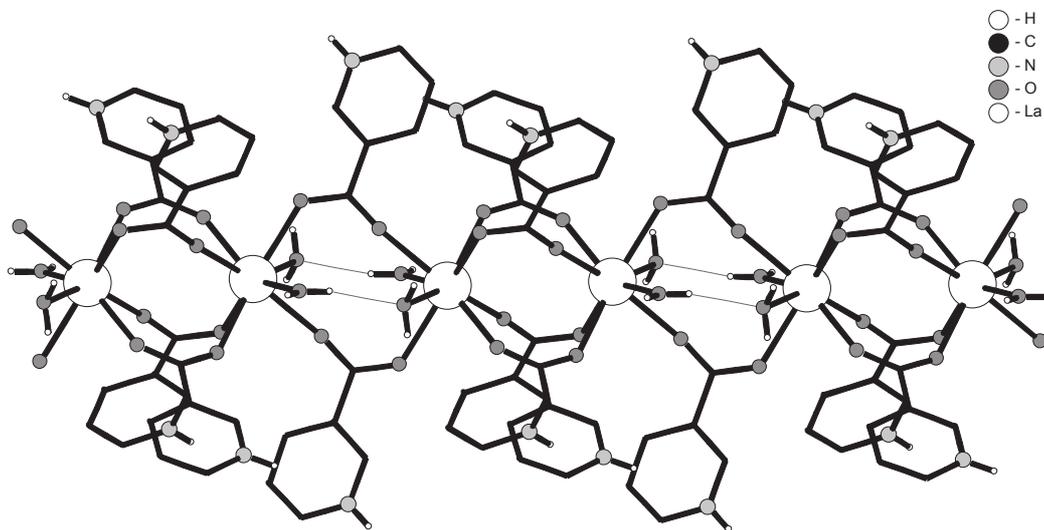
Перспективными прекурсорами для получения новых функциональных материалов являются двойные комплексные соединения (ДКС), являющиеся гибридными неорганическими – органическими веществами, состоящими из комплексных катионов и анионов с неорганическими и органическими лигандами и разными металлами – центральными атомами. ДКС перспективны как предшественники для получения катализаторов, магнитных материалов, различных сенсоров и полиметаллических систем.

Ранее нами сообщалось о получении и исследовании гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов с  $\epsilon$ -капролактамом [10]. В продолжение исследований ДКС синтезированы соединения с лантаноидами(III) цериевой группы состава  $[M(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$ ,  $M=La$  (1),  $n=2$ ;  $Se$  (2),  $n=2$ ;  $Nd$  (3),  $n=1$ ;  $Sm$  (4),  $n=2$ . Комплексы изучены методами химического анализа, ИК-спектроскопии и РСА.

Прямой синтез веществ осуществлен смешиванием умеренно концентрированных водных растворов 0,001 моль комплексной соли  $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$  и 0,003 моль никотиновой кислоты в интервале рН 4-6 с последующим добавлением 0,001 моль гексагидратов нитратов лантаноидов(III) марок «х.ч.». При этом выпадали мелкокристаллические осадки ДКС бледно-сиреневого цвета, которые промывали холодной водой, отфильтровывали и высушивали на воздухе. Химический анализ на содержание ионов лантаноидов (III) выполнен гравиметрически осаждением в виде оксалатов с последующим прокаливанием до оксидов, количество хрома определено фотоколориметрическим методом, элементный C,H,N,S-анализ выполнен на приборе ThermoFlash 2000 фирмы Thermo Scientific. ИК-спектры комплексов сняты на ИК Фурье спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent в интервале 4000-400  $cm^{-1}$  в матрице KBr. Положения частот валентных и деформационных колебаний характеризуют изотиоцианатные комплексы и бидентатность лиганда никотиновой кислоты, координирующейся с металлом-комплексообразователем через кислород карбоксильной группы.

Рентгеноструктурный эксперимент для соединений I - III вы-

полнен на дифрактометре Bruker APEX DUO с 4К CCD детектором с использованием  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирования при температуре 150 К. Соединения I- IV изоструктурны, в кристаллических структурах катионы имеют полимерное цепочечное строение (рисунок)



**Рисунок – Полимерная цепочка в катионе  
[Nd(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NCOO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Cr(NCS)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O**

Координационное окружение атома металла состоит из 8 атомов кислорода, располагающимся в вершинах искаженной квадратной антипризмы. Координированные молекулы воды расположены в одном из двух тетрагональных оснований в транс-положениях друг к другу. Никотиновая кислота присутствует в виде цвиттер-иона. В качестве противоиона выступают изолированные анионы [Cr(NCS)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, в которых координационный полиэдр хрома(III) состоит из атомов азота шести роданид-ионов и близок к правильному октаэдру. Полимерные цепочки упакованы по закону гексагональной укладки, пространство между цепочками заполнено островными комплексными анионами [Cr(NCS)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> и кристаллизационными молекулами воды. В структурах образуются межмолекулярные водородные связи между кристаллизационными молекулами воды и N–H группами координированных лигандов. Различия в содержании кристаллизационной воды, возможно, связаны с разворотом отдельных пиридиновых фрагментов в катионах комплексов, что, в свою очередь, приводит к сокращению всех параметров элементарных ячеек моногидратов и уменьшению их объемов.